Дисциплина ***Промышленные каталитические процессы***

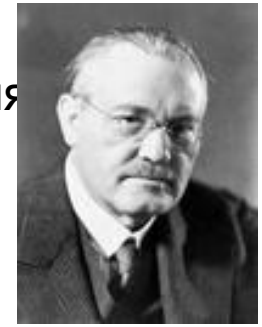
Тема №1.
Производство водорода

- **Историческая справка**
- **Общие сведения об областях применения H_2**
- **Водород как источник энергии**
- **Способы получения H_2**

Водород: история и перспективы

- **Генри КАВЕНДИШ (1731 г. –1810)** Показал, что существуют разные типы воздуха «негорючий воздух» - CO_2 и «горючий воздух» - водород. Кавендиш получал водород в реакции цинка с хлорной кислотой. Показал, что водород намного легче воздуха, первый получил воду из водорода и кислорода в электрической искре (1775).
- **Жак Александр Чарльз** 1783 Первый воздушный шарик, наполненный водородом, «Чарльер» поднялся на высоту 3 км
- **1800 – 1950** «городской газ» 50% H2+ 30% CH4 + 6% CO широко использовался для освещения улиц и энергоснабжения
- **В 1960-х** годах вытеснен природным газом.
- **1890-е Константин Циолковский** предложил использовать водород как топливо для космических кораблей

- **1911 – Карл Бош (Bosch)** разработал процесс получения NH3 и аммиачных удобрений, организовал производство синтетических удобрений.



- 1950 Акира Митсуи – производство водорода с помощью микроорганизмов
- 1959 Френсис Бэкон – первый практический водородно – воздушный топливный элемент мощностью 5 кВт для питания сварочного аппарата.
- 1960-е Предложено использовать солнечную энергию для разложения воды с последующим использованием водорода и кислорода в ТЭ
- В течении 20-го века использование водорода расширялось: производство аммиака, метанола, удобрений, стекла, очистки металлов, витаминов, косметики, полупроводников, мыла, арахисового масла и ракетного топлива.
- Начало 1970-х – появился термин «водородная экономика»
- Конец 20-го – начало 21 века: быстрое увеличение производства водорода, разработка водородных автомобилей, ТЭ. Исландия заявила, что к 2030 г. Перейдет к водородной экономике.
- 1990 – первая в мире установка по производству водорода с помощью солнечной энергии
- 1994 Даймлер Бенц –первый NECA I (New Electric CAR) – первый автомобиль с ТЭ
- 1999 – первые в Европе станции заправки водородом (Гамбург)
- 2000 Ballard Power systems - первый готовый к производству ТЭ для автомобилей
- 2004 – первая подводная лодка на ТЭ.

Применение водорода

Водород использовался для воздушных полетов до 1937г,когда в воздухе сгорел крупнейший в мире нем.дирижабль «Гинденбург»

Водород-топливо будущего

50%водорода используется для получения аммиака,идущего на производство азотной кислоты,удобрений, красителей,взрывчатых веществ

Водород используют для получения маргарина из жидких растительных масел

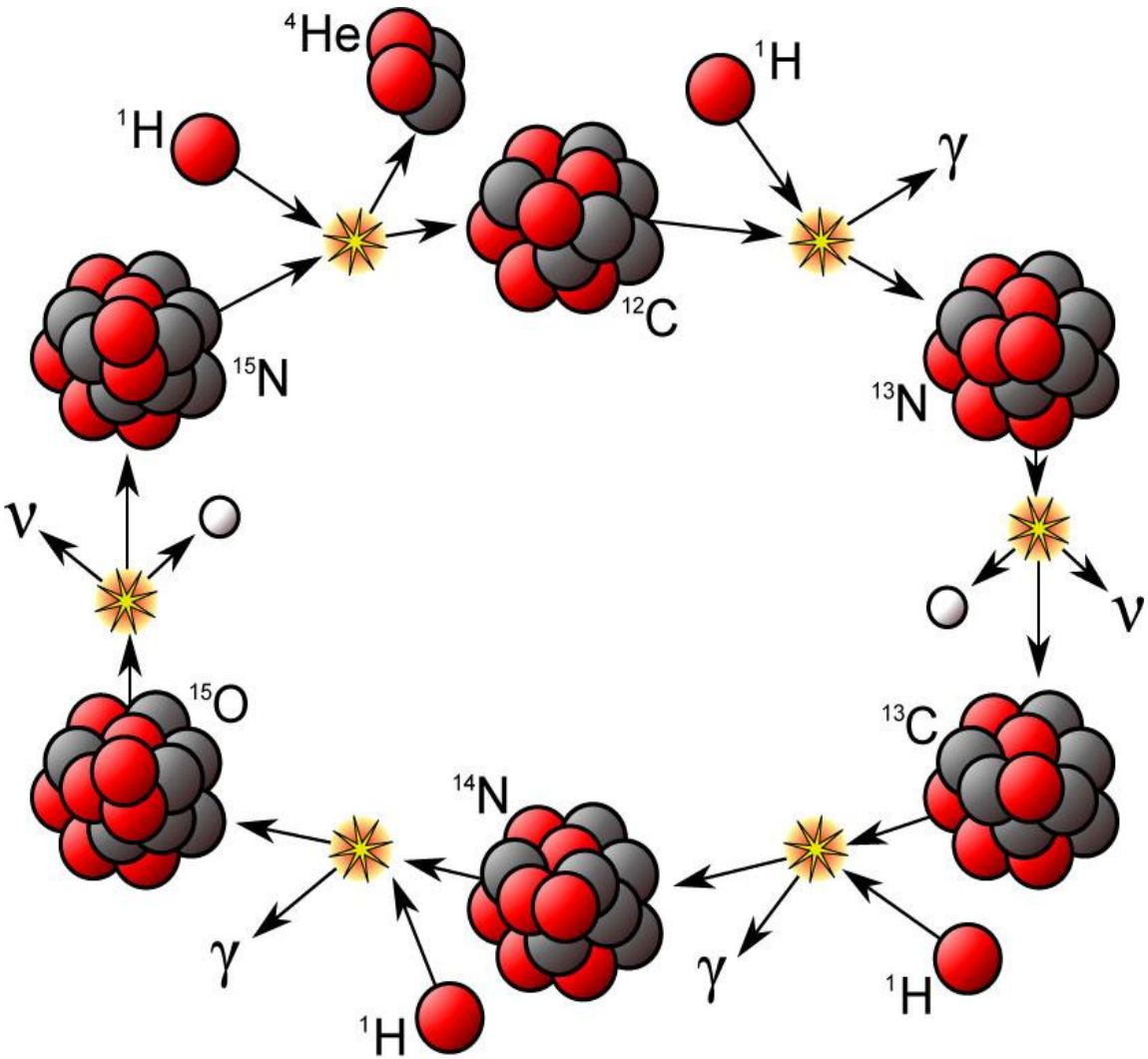
Водород служит для удаления соединений серы из нефти и нефтепродуктов

Водородную горелку используют для резки и сварки металлов

Водород служит горючим в жидком ракетном топливе(окислитель -кислород)

Одна из важнейших задач водорода -

Углеродный цикл водорода на Солнце



$^{12}C + p \rightarrow {}^{13}N + \gamma$

$^{13}N \rightarrow {}^{13}C + e^+ + \nu$

$^{13}C + p \rightarrow {}^{14}N + \gamma$

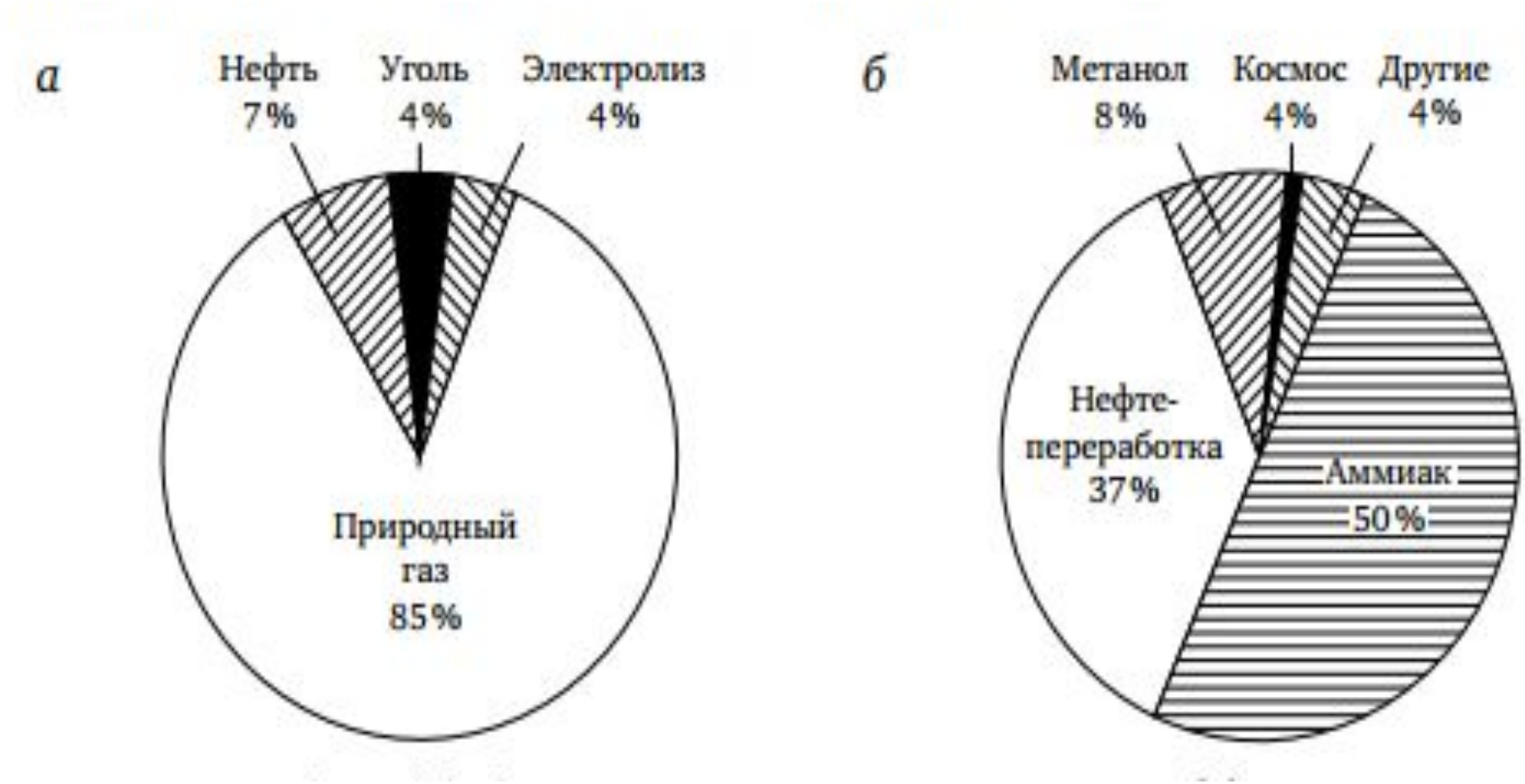
$^{14}N + p \rightarrow {}^{15}O + \gamma$

$^{15}O \rightarrow {}^{15}N + e^+ + \nu$

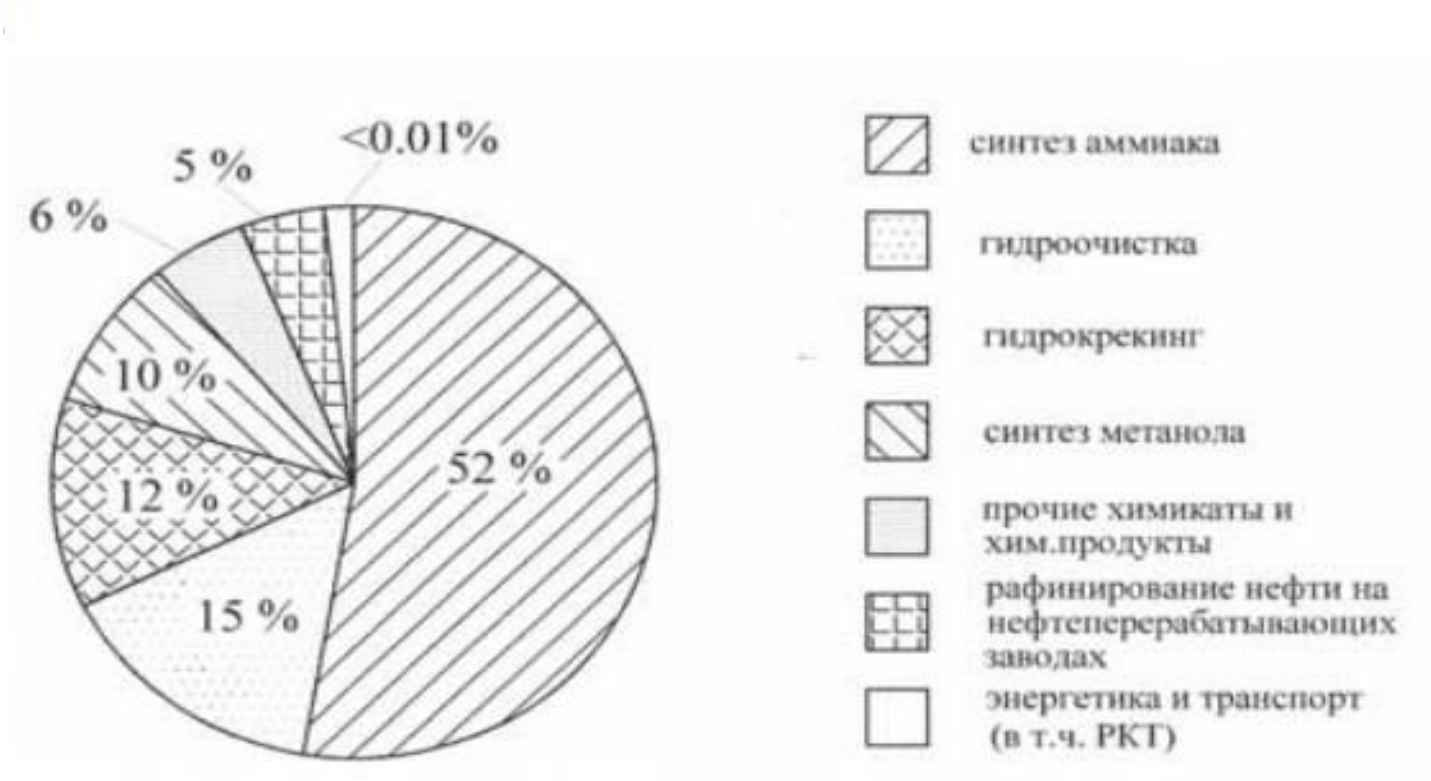
$^{15}N + p \rightarrow {}^{12}C + {}^4He$

H
Большой Взрыв и горение H
He
Горение He
p
Горение C, O
Горение Si
Группа железа
Горение H
s
N=50
r
s
(быстрый (r) и медленный (s) захват нейтрона)
N=82
r
s
N=126
r
s
l
Li-Be-B
Логарифм относительной распространенности (Si=10⁶)
10
8
6
4
2
0
-2
50
100
150
200
Массовое число, A

Структура мирового производства (а) и потребления Н2 (б)



Применение водорода в химической промышленности



Состояние дел с производством водорода:

• из природного газа	48%	$5,6 за ГДж
•Из нефти	30%	
•Из угля	18%	$10,3 за ГДж
•Электролиз	4%	$ 20 за ГДж

Применение H2 в ТЭ требует увеличения производства и создания удобных портативных генераторов H2, в т.ч. для получения H2 непосредственно в месте использования

Потенциальное сырье

•Возобновляемые источники (биомасса, этанол и т.д.)

•Не возобновляемые (УВ, уголь и т.д.)

Возможные способы производства водорода

1. Водород из природных ископаемых и УВ
   - 1.1 Газификация угля
   - 1.2 Паровая конверсия УВ
   - 1.3 Парокислородная конверсия
   - 1.4 В процессах нефтепереработки
2. Железопаровой способ
3. Конверсия водяного газа
4. Электролитическое производство водорода
5. Производство водорода из биомассы

1.1 Производство H_2 газификацией угля

История вопроса

•**Мэрдок в 1792** г. получил горючий газ из угля как попутный продукт при производстве "светильного масла".

•К 50-м годам XIX в. в крупных и средних городах Европы и Северной Америки действовали газовые заводы для производства отопительного, бытового и светильного газа.

• В 1920-1940 гг. в Германии была реализована программа углепереработки с производством моторных топлив, металлургического топлива, газов различного назначения и широкого спектра продуктов углехимии, включая пищевые продукты. Во время второй мировой войны с использованием жидких продуктов пиролиза, прямого и непрямого ожижения угля производилось до 5,5 млн. т в год моторного топлива.

•Начиная с 50-х годов XIX в., все более серьезную конкуренцию углю начинает оказывать нефть, а затем природный газ.

Основные виды природного и искусственного топлива:

Топливо	Агрегатное состояние		
	твердое	жидкое	газообразное
Природное	Дрова, торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы	Нефть	Природный газ
Искусственное	древесный уголь, полукокс, кокс, брикеты угольные и торфяные	мазут, керосин, бензин, соляровое масло, газойль, печное топливо	нефтяной газ, коксовый газ, генераторные газы, доменные газы, газ подземной газификации

Характеристики состава твердого и жидкого топлива

Характеристики состава твердого и жидкого топлива

Индекс массы	Составные части топлива						
	C	H	O	N	S	Балласт	
						A	W
о	Органическая масса						
г	Условно горючая масса						
с	Сухая масса						
р	Рабочая масса						

$$\left.\begin{aligned} C^р &= C^г \frac{100 - Б}{100}; \\ H^р &= H^г \frac{100 - Б}{100}; \\ O^р &= O^г \frac{100 - Б}{100}; \\ N^р &= N^г \frac{100 - Б}{100}; \\ S^р &= S^г \frac{100 - Б}{100}, \end{aligned}\right\} \quad \text{где } Б = \%A^р + \%W^р.$$

Состав твердого топлива:

Топливо	Состав органической части, %			Содержание, %				Высшая теплота сгорания, кДж/кг
	C	H	N+O	S	W	A	Летучие	
Древесина	50	6	44	—	30—40	0,4	до 70	19000
Торф	59	6	35	0,4	25	4,5	до 70	24000
Бурый уголь	75	5	25	2—3	до 50	4,0	45—55	26000
Каменный уголь	82	5	13	2—6	3—5	6,0	8—50	34000
Антрацит	95	2	3	1—2	1—1,5	6,0	до 8	34000
Нефть	87	13	0,3	0,1—5	—	0,1—0,5	—	40000
Природный газ	75	25	—	—	—	—	—	40000

В зависимости от содержания смол : смолистые (битуминозные)
безсмольные (небитуминозные)

в зависимости от содержания золы: малозольные (золы до 4%)
многозольные (золы более 4%).

Преимущества:

- Около 96% H_2 производится из ископаемых УВ (газ – 48%, нефть – 38%, уголь – 18%)
- 4% - электролизом воды
- Чистота H_2 из УГ – 98%, но можно очистить до 99,99%
- Проще и дешевле производить из метана в процессе **паровой конверсии**

В зависимости от способа подвода теплоты процесс газификации делится на:

Автотермический

Теплота, необходимая для проведения реакций, получается в процессе сжигания части исходного топлива внутри аппарата

АЛЛОтермический

Теплота, необходимая для проведения эндотермического процесса, подается внутрь газогенератора или через поверхность стенок, или путем подачи нагретого газового теплоносителя

Газификация угля

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (эндотермическая)

$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ (экзотермическая)

На практике разложение H_2O углеродом не являются обратимыми, вследствие чего затраты углерода на получение водорода возрастают по следующим причинам:

1. Реакция $C + 2H_20 \leftrightarrow 2H_2 + C0_2$ (1)- эндотермическая и для ее проведения к системе нужно подводить теплоту (дополнительно сжечь уголь). Можно подвести аллотермически(через стенку реактора) или автотермически (добавив кислород в реактор). Будем рассматривать **аллотермический** процесс.

Стандартный тепловой эффект реакции (1) (если вода подана в виде пара): $\Delta H°_{298} = +90\ 170$ кДж/кмоль С и от Т не зависит. Если эта теплота подводить за счет сжигания С в O_2по реакции: $C+0_2=C0_2$, (2) то (с учетом $\Delta H°_{298}$ —393,7 кДж/моль) , на 1 моль С, участвующий в реакции (1), нужно сжечь до $C0_2$ дополнительно 0,23 моля С в реакции (2).

Т.е., на получение 2 кмолей H_2 (4 кг водорода) надо затратить 1,23 моля С, или 14,76 кг углерода (3,69 кг С на 1 кг H_2). КПД этого процесса, рассчитанный по низшей теплоте сгорания водорода, должен составлять 100%.

Но этим затраты С не исчерпываются. В соответствии с реакцией (1) H_2 получается в смеси с $C0_2$, а равновесные концентрации H_2 и $C0_2$ будут являться функциями температуры. Минимальная работа разделения этой газовой смеси составляет 739,3 кДж/моль H_2. Если считать, что эта работа будет получена преобразованием теплоты, получаемой при сжигании углерода, с КПД 33%, то понадобится затратить 0,01 кмоля С на 1 кмоль H_2, -или 0,06 кг С на 1 кг H_2.

Суммарные затраты С в лучшем случае составят 3,75 кг С на 1 кг H_2 и максимальный КПД, рассчитанный по низшей теплоте сгорания, будет равен 98%.

В реальности, из-за высоких температур реакции, аллотермический принцип обеспечить сложно. Поэтому обычно автотермичность процесса достигается одновременным воздействием на углерод водяного пара и кислорода (паро-кислородная конверсия).

$$C+O_2=C0_2;$$

$$C+2H_20 = C0_2+2H_2;$$

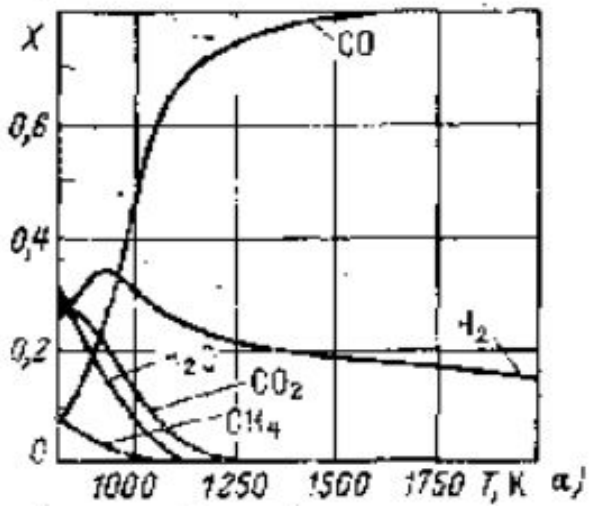
$$C+H_20=CO_2+ H_2;$$

$$C+C0_2=2CO.$$

Термодинамические характеристики парокислородной газификации угля

Реакция	ΔH^0_{298}, кДж·кмоль$^{-1}$	ΔG^0_{298}, кДж·кмоль$^{-1}$	Δs^0_{298}, кДж·кмоль$^{-1}$·К$^{-1}$
$C+O_2=CO_2$	—393 701	—394 568	2,89
$C+2H_2O^*=CO_2+2H_2$	+90 170	+62 860	91,59
$C+H_2O^*=CO+H_2$	+131 360	+91 510	133,66
$C+CO_2=2CO$	+172 550	+120 150	175,73

* В этой таблице H_2O принято в газообразном состоянии при p=0,1 МПа, T=298 К



Равновесные концентрации всех основных реагентов парокислородной газификации (при условии автотермичности реакции) при P=0,1 МПа.

Равновесные концентрации 0_2 и H_20 в продуктах газификации при всех представляющих интерес для практики температурах пренебрежимо малы. Т.е., продукты парокислородной газификации представляют собой смесь $C0_2$, **CO** и H_2.

Т.к. еще не весь углерод полностью окислен, CO можно окислить до CO_2, в реакции сдвига

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Термодинамические характеристики реакции

$\Delta H^0_{298} = -41\,190$ кДж·кмоль$^{-1}$;

$\Delta G^0_{298} = -28\,650$ кДж·кмоль$^{-1}$;

$\Delta s^0_{298} = -10{,}05$ энтропийной единицы.

Прежде чем осуществлять реакцию сдвига, от смеси C02, CO и H2 нужно отделить C02. На это должна быть затрачена работа разделения (опять сжечь немного C).

Без учета работы разделения, теоретический КПД процесса, рассчитанный по низшей теплоте сгорания водорода, должен составлять 100%, т. е. на получение 1 кг H2 в смеси реагентов выходящих из реактора, должно затрачиваться **3,69 кг C**.

Схема последовательной газификации:

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO \longrightarrow CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Термодинамические характеристики реакции:

$\Delta H^0_{298} = -110\,577$ кДж·кмоль$^{-1}$;

$\Delta G^0_{298} = -137\,209$ кДж·кмоль$^{-1}$.

$\Delta H^0_{298} = -41\,190$ кДж·кмоль$^{-1}$;

$\Delta G^0_{298} = -28\,650$ кДж·кмоль$^{-1}$;

$\Delta S^0_{298} = -10{,}05$ энтропийной единицы.

Однако, в реальности :

$$C + O_2 = CO_2 \longrightarrow CO_2 + C = 2\,CO$$

Предполагалось, что окислителем С для производства недостающего количества теплоты является О2. На практике обычно применяют воздух. При аллотермическом осуществлении процесса принципиального различия между использованием чистого кислорода или воздуха нет. При автотермическом осуществлении процесса применение воздуха приводит к тому, что в продуктах реакции оказывается азот, удаление которого требует затрат работы или теплоты.

Классификация процессов газификации угля:

1. по состоянию угля, подаваемого в газификатор. Есть газификаторы с неподвижным слоем угля, газификаторы с кипящим слоем угля, пыле-угольные газификаторы, газификаторы, в которые уголь подается в виде водоугольной суспензии или в виде пасты, представляющей собой смесь угольной пыли с каким-либо минеральным маслом;
2. по характеру подвода теплоты в газификатор. Чаще применяется автотермическое ведение газификации, но существуют схемы и с аллотермическими процессами;
3. по типу применяемого окислителя. Здесь применяются воздух, кислород, водяной пар и двуокись углерода и различные их комбинации;
4. газификаторы с жидким и твердым шлакоудалением, что, зависит от уровня температуры в газификаторе;
5. давление в газификаторе. Различают газификаторы атмосферного и повышенного давления.

Для различных видов горючего были разработаны газогенераторы типов:
— газогенераторы прямого процесса газификации;
— газогенераторы обращенного (оборотного процесса газификации;
— газогенераторы поперечного (горизонтального) процесса газификации

Технология и особенности процесса газификации углей, а также состав газа варьируются в зависимости от:

- ***Особенностей взаимодействия топлива и окислителя***
- ***Организации процесса***

Наприме
р

Газификация

При использовании воздушного или паровоздушного дутья **при атмосферном давлении** → низкокалорийный газ (до 7 МДж/м3)

При использовании паровой или парокислородного дутья **при повышенном давлении** → среднекалорийный газ (до 17 МДж/м3)

CH_4

высококалорийный — от 30 – 35 МДж/м3 приближен к CH4

Низкокалорийный газ

Воздушный газ :

$2C + O_2 + 3{,}76N_2 \rightarrow 2CO + 3{,}76\ N_2$

Водяной газ :

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Полуводяной газ получают на паровоздушном дутье:

$3{,}65C + O_2 + 3{,}76N_2 + 1{,}65\ H_2O \rightarrow 3{,}65CO + 1{,}65\ H_2 + 3{,}76\ N_2$

Такой газ характеризуется ↑**балласта** — N2 [до 40—50% (об.)], что обусловливает ↓ теплоту сгорания.

Область применения — сжигание в топках промышленных печей. Кроме того, после конверсии содержащегося в них CO и CO2 получают АВС → **NH_3**

Среднекалорийный газ

- По составу они представляют собой смеси оксидов углерода и водорода с небольшими количествами метана и других углеводородов:
- **30-35% (об.) CO_2**
- **38—40% (об.) H_2**
- **10—13% (об.) CO**
- **10—12% (об.) CH_4**
- **0,5— 1,5% (об.) C_nH_{2n}**

Используют главным образом как химическое сырье, а также начинают применять в металлургии в качестве газов-восстановителей.

Наиболее современные газогенераторы

- Лурги
- Винклера
- Копперс-Тотцека
- Велман-Галуши

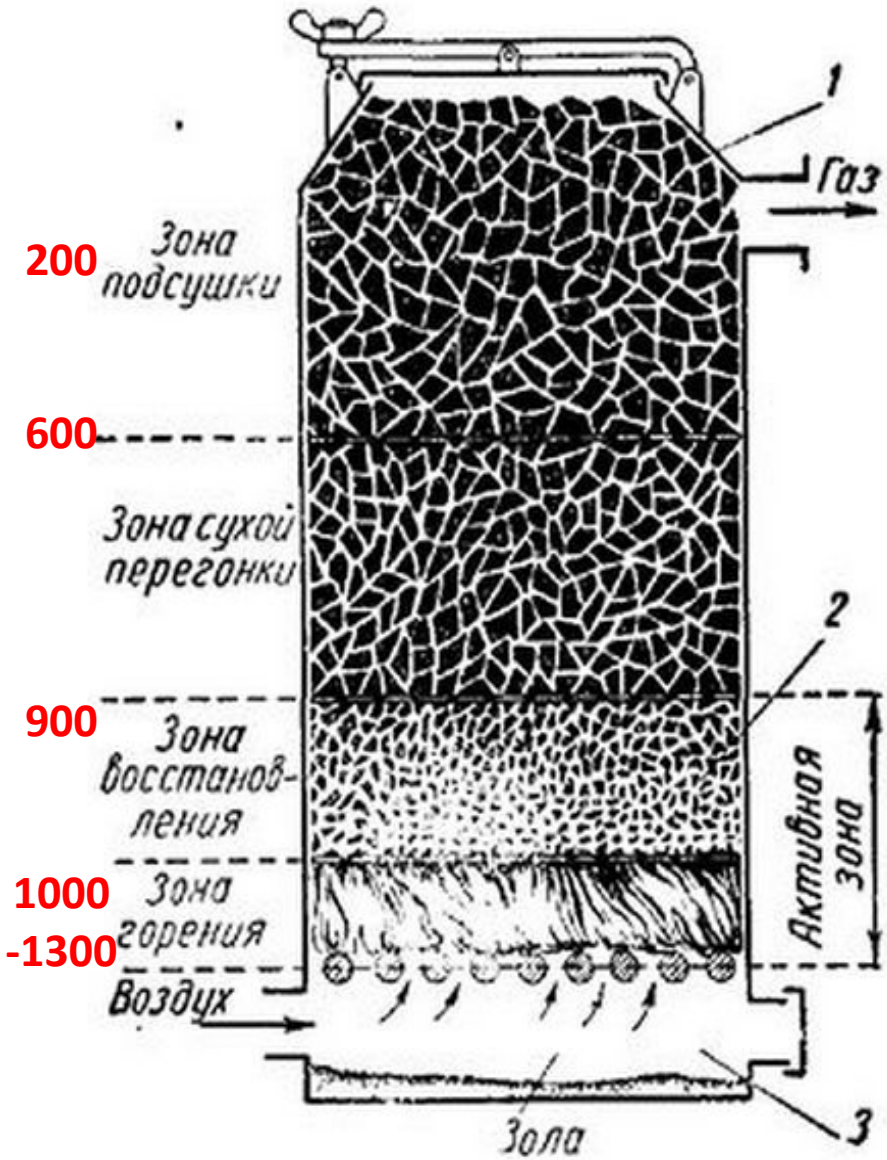
История создания газогенераторов:

- 1. Создание Фрицем Винклером (концерн BASF) в 1926 г. газогенератора с кипящим слоем. Технология послужила основой для современных процессов HTW (Hoch-Temperatur Winkler) и KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse)
- 2. Разработка фирмой "Лурги" в 1932 г. газогенератора, работающего под давлением 3 МПадля интенсификации процесса .
- 3. Разработка Генрихом Копперсом и Фридрихом Тотцеком в 1944-45гг. (промышленный аппарат в 1952 г. в Финляндии) пылеугольного газогенератора с жидким шлакоудалением.

- ***Пылеугольный принцип газификации с жидким шлакоудалением реализован в промышленных аппаратах Destec, Shell, Prenflo, разработанных на основе газогенератора Копперса-Тотцека.***
- ***Удаление шлака в жидком виде реализовано в слоевом газогенераторе BGL (British Gas– Lurgy).***

- 4. Разработка фирмой Texaco в 1950-е годы газификаторов для переработки тяжелых нефтяных остатков. В 1970-е годы была разработана модификация аппарата Texaco для газификации водо-угольной суспензии.

Схема прямого газогенератора Лурги



$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ + 203,7 МДж/кмоль, (8) $CH_4 = C + 2H_2$ – 71,1 МДж/кмоль. (9)

Зона пиролиза (выделения летучих)= зона полукоксования. Выходящие газы подогревают уголь в зоне сушки.

II-ая восстановительная зона (зона прогрева топлива)

*$CO_2 + C = 2CO$ – **175,6 МДж/кмоль, (5)***

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ **+ 43,1 МДж/кмоль. (6)**

I-ая восстановительная зона (зона теплопоглощения)

$C + H_2O = CO + H_2$ **– 132,6 МДж/кмоль, (3)**

$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ **– 89,5 МДж/кмоль (4)**

Окислительная зона:

$2C + O_2 = 2CO$ **+ 218,8 МДж/кмоль, (1)**

$C + O_2 = CO_2$ **+ 394,4 МДж/кмоль. (2)**

Характеристики продуктов термического разложения (коксования) углей

Технологические параметры продуктов	Полу-коксова-ние	Средне-темпер. коксова-ние	Высоко-темпер. коксова-ние
Выход твёрдого остатка, % от массы угля	80-82	75-77	70-72
Температура воспламенения, °С	450	490	700
Выход газа, нм^3/т угля	120	200	320
Содержание в газе, (%): - водорода H_2 - метана CH_4	 31 55	 45 38	 55 25
Теплота сгорания газа, МДж/нм^3	31	25	19
Выход от массы угля, %: - смолы - легких масел	 9-10 1	 6-7 1	 3,5 1

Минусы процесса

1. необходимость использования сортированного угля — всю мелочь приходится использовать в других процессах.
2. наряду с газификацией происходит пиролиз угля, продукты которого (смола, пирогенетическая влага и другие) уносятся с газом, что требует более сложной его очистки.
3. в процессе с твердым шлакоудалением степень использования водяного пара невысока (30—40%). Это увеличивает как затраты энергии на газификацию, так и количество воды, требующей очистки перед выбросом из установки.

Усовершенствование процесса Лурги идет по пути увеличения температуры в зоне горения и газификации. При этом степень конверсии водяного пара возрастает, а удаление шлака осуществляется в жидком виде.

Состав типичных газов в процессе газификации

Наименование процесса	Состав конечного газа, % объемный				
	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2
Автотермические процессы	19,0	38,0	40,0	2,0	1,0
Газификация мелкозернистого топлива в «кипящем» слое (газогенератор Винклера, парокислородный процесс)					
Газификация пылевидного топлива в аэрозольном потоке (газогенератор Копперса-Тотцека, парокислородный процесс)	12,0	56,0	29,4	0,6	2,0
Аллотермические процессы	0,9	4,3	62,9	31,9	-
Газификация с использованием атомного тепла(гелиевый теплоноситель, гидрирующая газификация)					
Газификация пылевидного топлива в плазме водяного пара	1,5	41,8	64,6	0,1	2,0

Параметры методов газификации угля

Название метода	T, K	p, МПа	Состав синтез-газа, %					Преимущества/ недостатки
			H_2	CO	CO_2	CH_4	др.	
Лурги	1300–1500	3	26	58	6	9	1	Использование сортированного угля, сложная очистка синтез-газа
Копперс-Тотцека	1800	0,1	31	57	10	1	1	Низкая производительность
Винклера	1300	0,1	35	48	14	2	1	Высокая степень газификации углерода 90%

1.2 Конверсия низших и высших УВ

В процессе конверсии метан окисляется по следующим основным реакциям:

- $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 206{,}4$ кДж/моль (1)
- $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 248{,}3$ кДж/моль (2)
- $CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 35{,}6$ кДж/моль (3)
- $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 41{,}0$ кДж/моль(4)

В настоящее время конверсия метана и его гомологов является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для:

- синтеза аммиака,
- спиртов,
- моторных топлив и др.

Если требуется получить технически чистый H2, проводят р-цию (1) или (3) с последующей конверсией CO по реакции (4).

Для получения азотоводородной смеси для синтеза NH3 необходимое количество азота вводят с воздухом на стадии конверсии углеводородных газов либо при промывке конвертированного газа жидким азотом для удаления остатков CO.

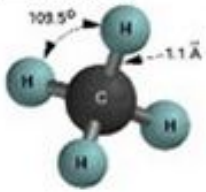
При получении смесей H_2-CO для синтеза спиртов комбинируют реакции (1), (2) и (3)

Основные направления химической переработки природного газа

1. Природный газ

Обычно содержит 75- 95% метана (CH_4) + этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), азот, сероводород H_2S, воду, CO_2.

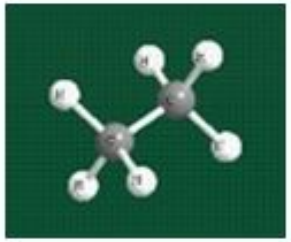
По причинам безопасности одорируется сильно пахнущими сероорганическими соединениями

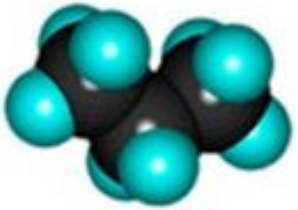


2. Сжиженный (бытовой газ)

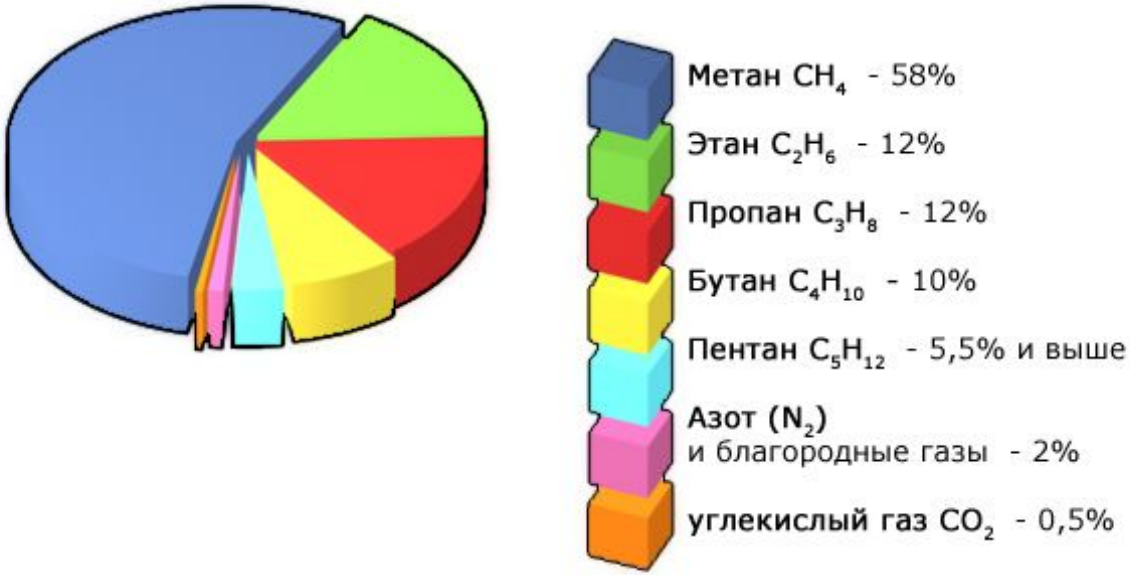
В основном –(90-95%) пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}),

Легко сжижается (5 – 10 Атм.), высокая плотность энергии (46,5 МДж/кг), менее токсичный чем бензин

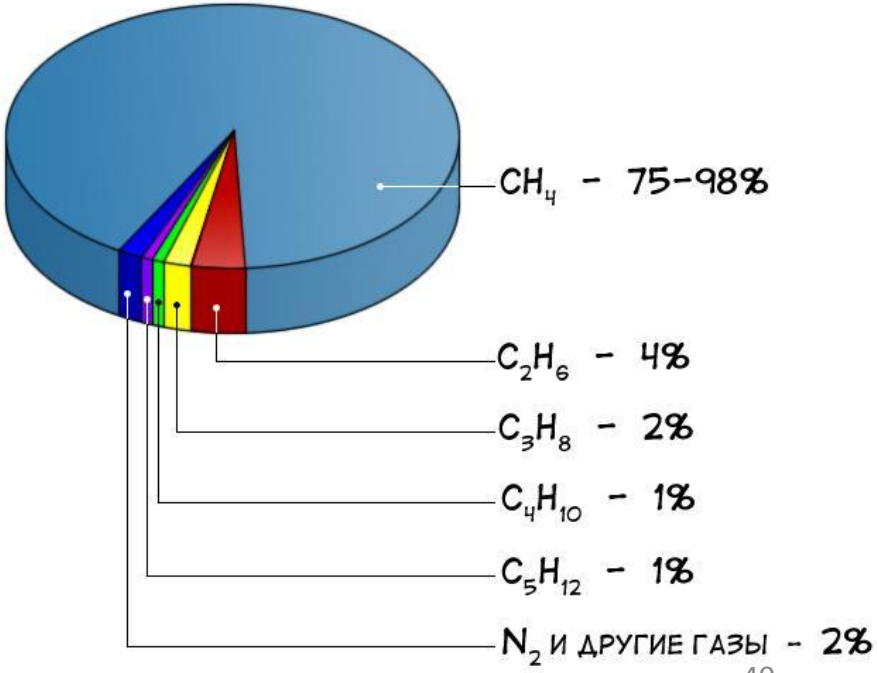




Состав попутного газа



Состав природного газа



Жидкие УВ: бензин и дизельное топливо

Преимущества:

- существует развитая инфраструктура распределения
- Если сделать автомобиль с ТЭ, работающим на бензине, или ДТ, то их легче использовать
- Высокая плотность энергии: ~40 МДж/кг (у метанола 19 МДж/кг)

Недостатки:

- Высокая температура конверсии
- Состав бензина C_4 – C_{10}
- Состав ДТ – C_{10}-C_{22}
- Много примесей сложных УВ, серы, азота и т.д.

Технологические стадии переработки УВ топлива в H_2

Производство водорода

паровая конверсия $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$

углекислотная конверсия $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$

паро-кислородная конверсия

$$CH_4 + (1-2\alpha)H_2O + \alpha O_2 = CO + (3-2\alpha)H_2$$

парциальное окисление $CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$

пиролиз $CH_4 = C + 2H_2$

Главная проблема при конверсии углеводородов в водород - <u>кинетические ограничения</u>

Паровая конверсия УВ (паровой риформинг)

Константы равновесия реакций (1) и (2)

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 - 206{,}4 \text{ кДж};$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 41{,}0 \text{ кДж}.$$

$$K_1 = \frac{p_{CO} p^3_{H_2}}{p_{CH_4} p_{H_2O}};$$

$$K_2 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}},$$

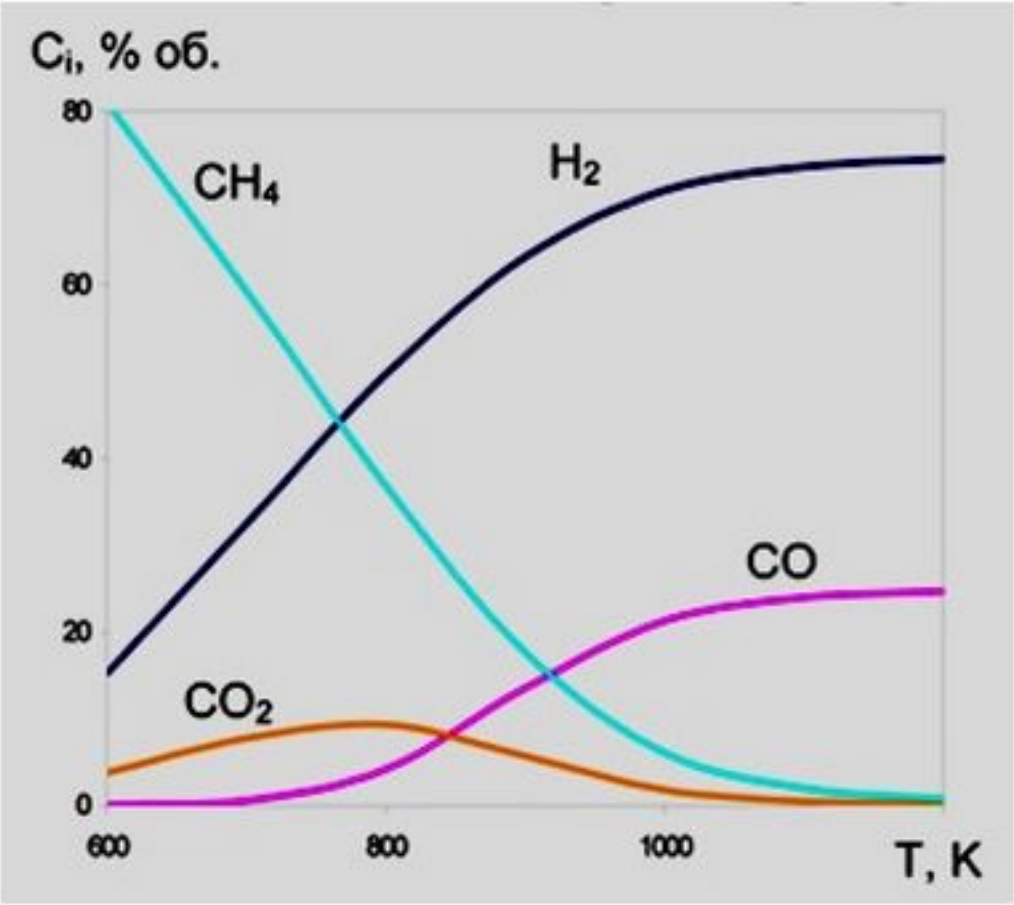
Осуществляется в трубчатых реакторах при давлениях 2-4 МПа и температурах выше 820°С. Катализаторы – оксиды Ni-Al-(Ca, Mg)

В качестве активаторов в них могут содержаться оксиды Ca, Ti, Mg, Cr. Внутренняя поверхность катализаторов 50 **м2/г**. Восстановление нанесенного **NiO** до Ni происходит в загруженном конверторе водородом или метаном.

Для конверсии легких фракций нефти (нафты) используют щелочные калийсодержащие катализаторы. Использование таких катализаторов дает возможность проводить конверсию нафты при низких соотношениях **пар : углерод (3: 1)** без выделения сажи.

Проведение процесса при повышенных давлениях снижает расходы на компрессию полученного синтез-газа, затраты на изготовление аппаратуры, улучшает условия теплопередачи.
Развитие процесса ограничивается **прочностью металла реакционных труб, работающих в жестких условиях высоких температур.**

Влияние температуры на выход основных продуктов реакции ПКК



Паровая конверсия с непрерывными выводом H2 через палладиевую мембрану

•сдвигает равновесие реакции (1) в сторону продуктов реакции.

•при давлении 2 МПа, отношении компонентов пар — метан, равном 3:1, и парциальном давлении водорода в остаточном газе 0,16 МПа степень конверсии метана достигает 1 при выводе водорода уже при 823 К, а без вывода водорода степень конверсии 0,9 может быть достигнута только при 1153 К.

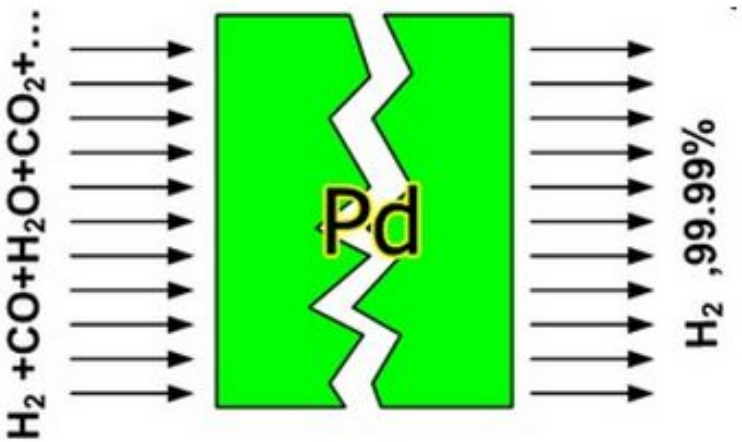
•Количество чистого водорода, получаемого за мембраной, определяется также парциальным давлением водорода в газе на выходе из реактора. С повышением температуры растет парциальное давление водорода в газе, что интенсифицирует диффузию водорода через мембрану.

Мембранная сепарация водорода

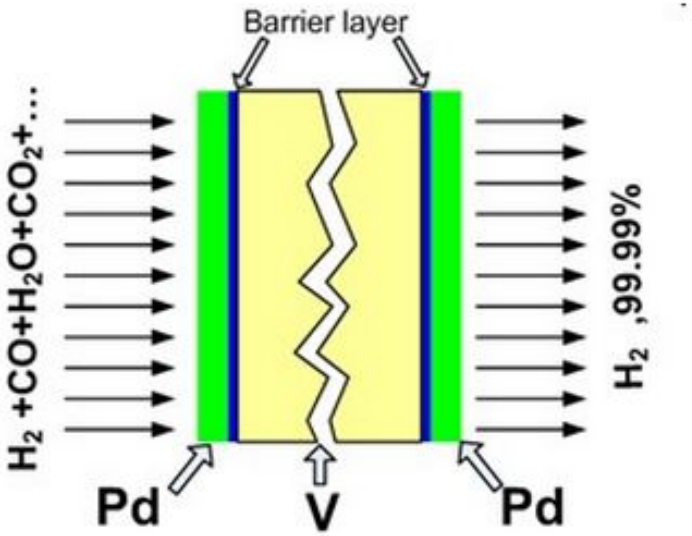
- Существует развитая технология очистки H_2, основанная на его способности проникать через тонкие мембраны Pd и Pt.
- Мембрана проницаема только для H_2, удаляется не только CO а также CO_2, N_2, и т.д., что позволяет увеличить парциальное давление H_2 на аноде.
- Для снижения цены, мембраны делают на пористой несущей основе различными методами. Можно использовать Pt, Pd/Ag
- CO препятствует проникновению H_2 из-за адсорбции на поверхность мембраны при температурах ниже 300 C.
- Недостатки: высокая цена мембран, необходимость создания перепада давлений.
- Основное применение найдет в компактных риформерах.

Мембранная сепарация

Палладиевые мембраны



Композитные мембраны



Авторами проекта найдено:

(1) Транспорт водорода сквозь решётку металлов 5 группы (V, Nb, Ta) - на порядки быстрее, чем через Pd.

(2) (2) Надо покрыть поверхность мембран из металлов 5 группы тонким слоем Pd, который

(А) обеспечит каталитическую абсорбцию молекул H_2,

(Б) защитит мембрану от коррозии в химически активных газовых смесях.

Паровая конверсия метана

- энергия активации разложения газовых гидратов метана составляет 333 кДж/моль
- Однако наряду с этой реакцией при высоких температурах возможно протекание побочной реакции (крекинга) метана:

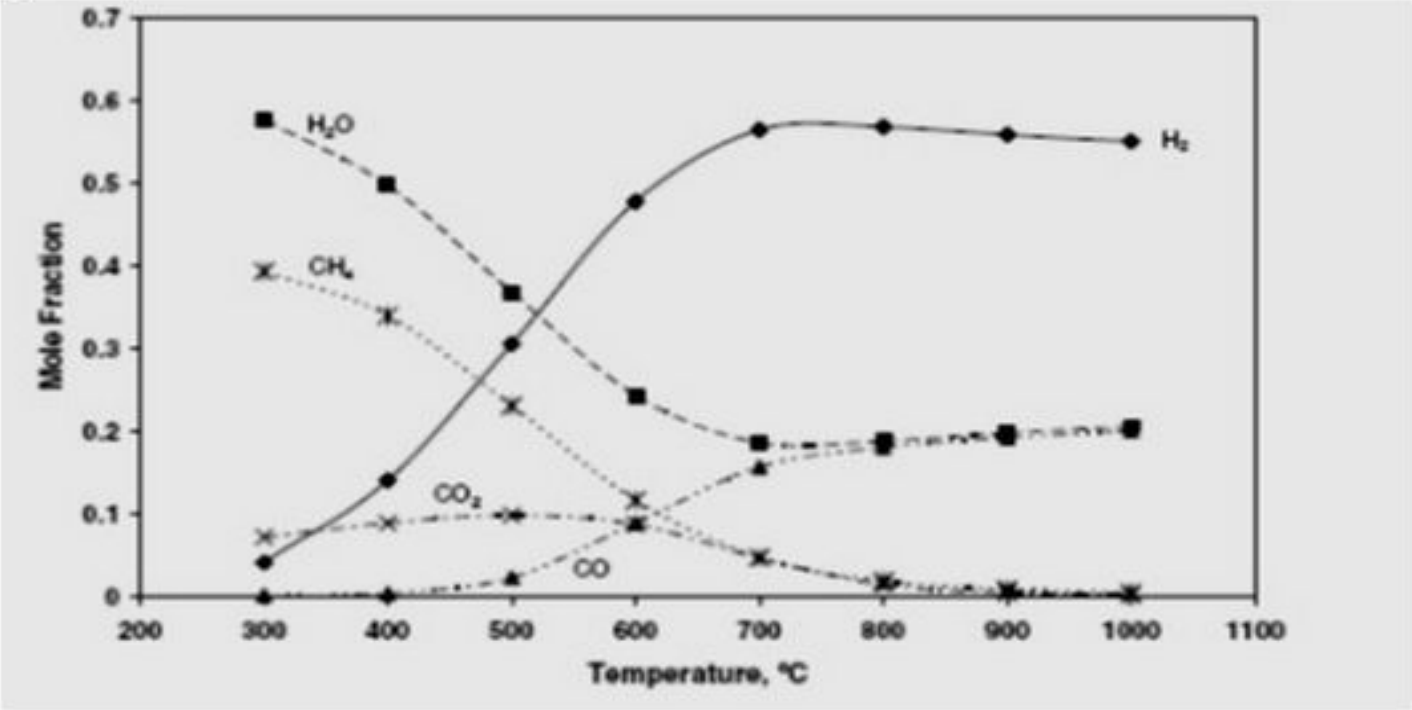
$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad (\Delta H = +75{,}6 \text{ кДж})$$

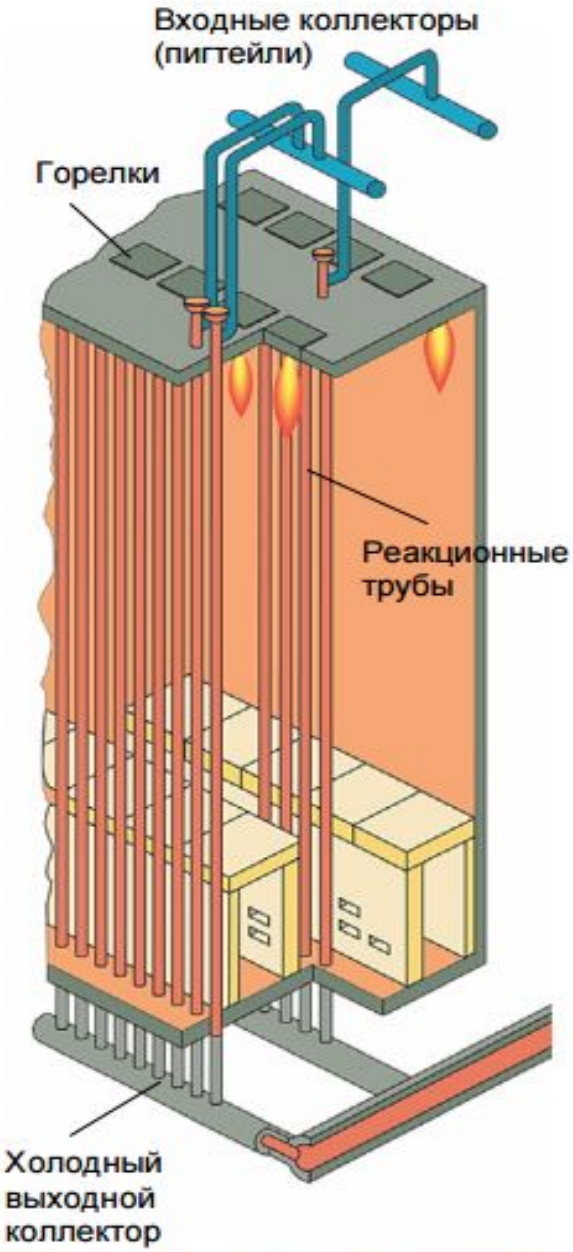
Т.к. E реакции разложения >> E основной реакции , то и U разложения в большей степени ↑ с увеличением температуры

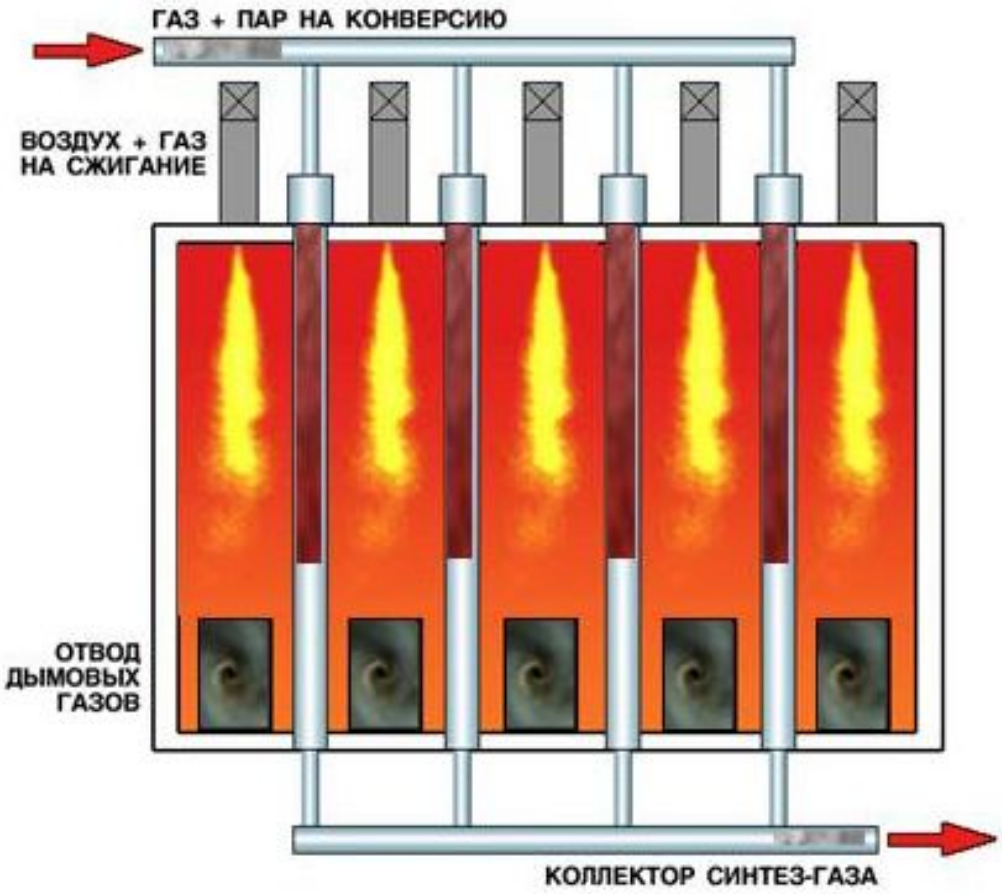
Паровая конверсия высших УВ (C_{2+})

$$C_nH_m + n\,H_2O = n\,CO + (n+m)/2\,H_2 - Q$$

- Представляет интерес для портативных ТЭ
- Равновесный состав продуктов паровой конверсии гексадекана (С16, синтетическое ДТ) при соотношении пар/углерод 2:1




Входные коллекторы
(пигтейли)
Горелки
Реакционные
трубы
Холодный
выходной
коллектор


ГАЗ + ПАР НА КОНВЕРСИЮ
ВОЗДУХ + ГАЗ
НА СЖИГАНИЕ
ОТВОД
ДЫМОВЫХ
ГАЗОВ
КОЛЛЕКТОР СИНТЕЗ-ГАЗА

На входе в реактор при 700 К конверсия еще не идет, поэтому на участке протяженностью от 1 до 3 м процессы окисления преобладают, и этот участок реактора работает практически только как подогреватель углеводородов и пара.

ПКК позволяет получить H2 с чистотой 95—98 %. Стехиометрический расход пара 2:1, однако, при таком соотношении реакция имеет малый выход. Поэтому обычно на 1 м^3 метана при низком давлении (около I МПа) подводят не менее 3 м^3 пара, а при давлении около 2 МПа необходимый расход пара возрастает до 4—5 м^3.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad (2)$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \quad (3)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2 \quad (5)$$

Особенности восстановления и работы катализатора

- В свежем катализаторе никель находится в виде оксидов. Катализатором же ускоряющим реакции конверсии метана, является металлический никель.
- → необходимо восстановить газом, содержащим водород **NiO + H2 = Ni + H2O**.
- Катализатор восстанавливается H2 полностью при температуре 300 — 400°С в течение 2—4 **ч**.
- При отсутствии водорода катализатор восстанавливают рабочей смесью (метан и водяной пар или метан, водяной пар и кислород) при 750 — 850°С.

- Если Ni находится в виде соединении с Al_2O_3 (шпинели), то для его восстановления требуется более высокая температура (800 — 900°C). Никель-алюминиевая шпинель (голубовато-зеленоватого цвета) образуется при нагревании катализатора до температуры выше 600°C в среде, не содержащей восстановителей (**H_2** и **CO**). В этом случае процесс восстановления протекает медленнее.
- В промышленных условиях катализатор конверсии метана работает в интервале объемных скоростей 250 — 400 **ч-1** при 600—1000°C.
- Активность никелевого катализатора может снижаться вследствие присутствия в газе соединений серы: **H_2S**, **CS_2** и**COS.**
- Процесс отравления катализатора **H_2S** протекает по схеме **Ni + H_2S=NiS + H_2.**

два существенных недостатка

1. высокое содержание водорода в синтез-газе, что затрудняет его использование, например, в синтезе углеводородов и метанола
2. большие энергозатраты.

- **комбинированные методы**

Преимущества - компенсация тепловых эффектов реакций ПКМ и ПОМ, а также в возможности получения синтез-газа с мольным отношением CO/H2, близким к 2.

Высокотемпературная конверсия CH_4/ Кислородная конверсия (парциальное окисление)

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 = CO + 2\ H_2 + 71{,}2$$

кДж/моль

Происходит процесс парциального окисления метана чистым кислородом в гомогенных проточных трубчатых реакторах при температурах 1200–1400 °С и давлениях 2–4 МПа

ПО: окисление топлива при содержании кислорода меньше стехиометрического.

Достоинства:

- возможность конверсии тяжелых УВ без катализатора
- Высокие температуры в реакторе позволяют обойтись без стадии гидродесульфуризации (но H_2S удалять все равно нужно)
- Скорости реакции выше, чем в паровой конверсии, что важно для быстрого старта
- Нет воды – не нужно парогенератора

два механизма парциального окисления метана:

- **1) последовательный механизм** — глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O кислородом катализатора (решеточным или адсорбированным) на первой стадии **$CH_4 + 4O_{кат.} = CO_2 + 2H_2O$**

и последующая паровая и углекислотная конверсия метана

2) прямой механизм — полная диссоциация метана и кислорода на поверхности:

- **CH_4 = C + 4Надс.**

(через стадии $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$) **$O_2$ = 2Оадс.**

и взаимодействие адсорбированных частиц:

- **C + Оадс. = CO**
- **2Надс. = H_2**

Парокислородная конверсия (автотермический риформинг)

$CH_4 + 1,5\ O_2 = CO + 2\ H_2O$ +519 кДж/моль
$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$ -206 кДж/моль

Эндотермичная реакция паровой конверсии метана компенсируется теплом, выделяющимся при окислении кислородом – процесс ведут автотермически.

Чаще всего: паровая и парокислородная конверсия – используются в производстве аммиака и метанола

$CH_4 + 0,5\ O_2 = CO + 2\ H_2$ -35.6 кДж/моль
$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$ -802 кДж/моль
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ -41,2 кДж/моль

<u>Управление процессом</u> $CH_4 : O_2 : H_2O$
T= 700- 1000 С, катализаторы на основе драгМе : Pt, Pd, Ru

Углекислотная конверсия

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 248{,}4\ кДж$$

- Синтез-газ с низким содержанием водорода (H2:CO = 1:1) – не подходит для синтеза метанола и производства водородсодержащего газа;
- Высока вероятность закоксовывания катализатора;

Однако,

- выход углерода выше чем из метана из-за наличия CO2;
- Существуют новые высокостабильные катализаторы;
- Синтез-газ подходит для производства ДМЭ;

Однако!!

Катализатор чаще всего Ni/Al_2O_3 проявляет высокую активность в начальный период работы
Снижение углеотложения достигается путем пассивации S
Наибольшая активность катализаторов , где Ni нанесен на основные подложки (с высокой основностью по Л)+ MgO, CaO, MnO, ZrO_2 или Me I группы

Пароуглекислотная конверсия

В общем виде основная реакция конверсии углеводородного сырья водяным паром выражается уравнением:

$C_nH_{n+2} + n\,H_2O \Leftrightarrow nCO + (2n+1)H_2;\ -Q$

При конверсии метана протекают следующие реакции:

1. $CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$; - 206 кДж/моль
2. $CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$; + 41 кДж/моль
3. $CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2$; - 248,3 кДж/моль

$CO + 2\,H_2 = CH_3OH$

$2CO + 4H_2 = CH_3OCH_3 + H_2O$

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$

$3CO + 3H_2 = CH_3OCH_3 + CO_2$

Задачи риформинга:

• Выделение углерода в побочных реакциях – коксование катализатора – блокирование пор катализатора – снижение площади поверхности – снижение скорости реакции.

•Для предотвращения коксования можно увеличить поток пара существенно выше стехиометрического – но это потребует нагрева дополнительного количества пара – снижение экономических показателей

• Проблема коксования при риформинге жидких УВ выше, т.к. в сырье уже имеются С-С связи и есть примеси ароматических соединений.

• Проблема спекания металлических частиц катализатора – уменьшение активной поверхности.

Реакция сдвига – паровая конверсия CO водяным паром

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 41{,}0 \text{ кДж.}$$

Обратимая, экзотермическая

В результате конверсии окиси углерода водяным паром по реакции сдвига получается дополнительное количество водорода, эквивалентное содержанию в газе CO. Реакция протекает без изменения общего объема реагентов, сопровождается выделением теплоты. С понижением температуры равновесие смещается в сторону образования водорода и двуокиси углерода.

С целью повышения производительности процесса конверсию окиси углерода проводят в две стадии: на первой при температурах 623—673 К применяют высокотемпературный железохромовый катализатор,

на второй при 493—523 К — низкотемпературный медный.

После двух стадий конверсии можно получить концентрацию CO 0,5% . Но

Методы удаления CO

- Селективное окисление
- Метанизация
- Мембранная сепарация

Анодный катализатор дезактивируется из-за адсорбции CO кPt при низких и средних температурах. Но CO будет селективно окисляться до CO_2 при добавку небольшого количества воздуха в топливо на входе в ТЭ.

$$CO + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -283\ kJ/mol$$

$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -242\ kJ/mol$$

- Применяются добавки $[O_2]/[CO] = 1,5 - 2$. При больших концентрациях CO нужно использовать несколько стадий, что усложняет систему.
- ~100 ppm это максимальный уровень CO, который можно удалить таким методом при 80°C.

Метанизация: реакция обратная паровой конверсии

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -206\ kJ/mol$$

Удобно, т.к. не нужно добавлять реагенты.

Недостаток – потребляется водород, но если конц. CO невысока, то можно на это пойти.

Метан – не яд, а разбавитель.

При повышенных концентрациях CO_2 начинает работать реакция:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -165\ kJ/mol$$

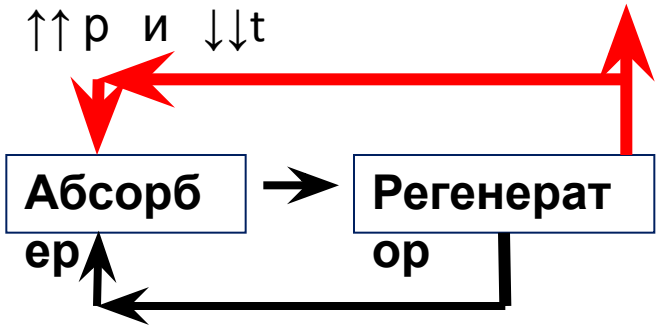
Например, на катализаторе Ni и Ni/Al_2O_3 скорость метанизации выше для CO_2 чем для CO, даже если они присутствуют в одинаковых концентрациях.

Способы очистки от примесей

<u>аБсорбционный</u>

Сопровождается химической реакцией, тк физическая сопровождается образованием слабых ϒ.

↑↑ p и ↓↓t



<u>аДсорбционный</u>

Sel поглощение поглотителями ϒ с химическим состоянием поверхности сорбента, свойств примеси, t,p

Физическая адс ↓t

Химическая адс

Применяются при ↓ конц примемей

<u>Каталитический</u>

$CS_2 + 4H_2 \leftrightarrow 2\,H_2S + CH_4$

$COS + H_2 \leftrightarrow H_2S + CO$

$RSH + H_2 \leftrightarrow H_2S + RH$

- Очистка природных газов от соединений серы. Углеводордные газы различных месторождений, кроме сероводорода H_2S, могут содержать сероуглерод CS_2, серооксид углерода COS, и меркаптаны RSH. Общее количество сернистых прмесей колеблется от 0 до 1000 мг/нм3 (в пересчете на серу). При отсутствии или незначительном содержании соединений серы природные газы одорируют, т.е. вводят в них при транспортировке пахнущие прмеси. Обычно одорантом служит смесь 95% этилмеркаптана C_2H_5SH и 5% дисульфида $(C_2H_5S)_2$, суммарное содержание которых не превышает 16 мг/нм3. При каталитической переработке природного газа возникает необходимость тонкой очистки его от соединений сееры. Допустимое содержание серы в газе, направляемом на каталитическую конверсию углеводородов, составляет 2-3 мг/нм3. Еще более жесткие требования предъявляются к конвертированному газу, поступающему на низкотемпературный катализатор конверсии оксида углерода (2). Содержание серы в таком газе допускается не более 0.1 мг/нм3. Очистка природных газов от сероводорода, меркаптанов и сероуглерода не представляет больших трудностей, так при повышенных температурах (520-6900С) эти примеси хорошо адсорбируются на твердых поглотителях, полученных на основе оксида углерода. Выделение сераорганических соединений осуществляется труднее и для тонкой очистки процесс следут проводить в несколько стадий. Известно множество различных методов очистки газов от органической серы. К ним относятся: хемосорбция оксидом цинка с предварительным гидрированием на кобалт-молибденовом катализаторах; адсорбция на синтетических цеолитах; абсорбция жидкими поглотителями. Очистку по первому методу ведут при повышенной температуре, по второму и третьему – при темпеаратуре окружающей среды. Присутсвующие в очищаемом газообразном углеводороде примеси органической серы в виде COS, CS_2 или меркаптанов могут поглощаться активированнм углем или оксидом цинка с высокоразвитой удельной поверхностью. Однако при этом можно получить очищенный газ с содержанием серы 0.5 мг/нм3. Поэтому сернистые соединения, находящиеся в природном газе в виде меркаптанов, сульфидов, тиофенов и т.п., перед хемосорбционным поглощением необходимо подвергать каталитическому гидрированию по реакциям: $CS_2 + 4H_2 \leftrightarrow 2H_2S + CH_4$ (1) $COS + H_2 \leftrightarrow H_2S + CO$ (2) $RSH + H_2 \leftrightarrow H_2S + RH$ (3) Каталитичексие реакции гидрирования сернистых примесей проводят с целью образования сероводорода и органических соединений, которые не содержат серы и могут в дальнейшей переработке использоваться как углеводородное сырье. Термодинамический анализ основных реакций гидрирования показывает, что они протекают на 100% в широком интервале температур. Наиболее затруднее образование сероводорода при гидрировании тиофенов. Процесс гидрирования сераорганических примесей осуществляется при добавлении в природный газ водорода или азото-водородной смеси в количестве 3-10%. Наиболее эффективными являются кобальт-молибденовые и никель- молибденовые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия. Второй стадией очистки природных газов является адсорбция примесей неорганических сернистых соединений, в первую очередь сероводорода на твердых поглотителях. Процеес хемосорбции сернистых примесей протекает на сорбентах, содержащих оксид цинка, где основные реакции протекают по следующей схеме: $ZnO + H_2S \leftrightarrow ZnS + H_2O$ (4) $ZnO + COS \leftrightarrow ZnS + CO_2$ (5) Взаимодействие сернистых соединений с оксидом цинка практически необратимо, а поэтому существует возможность полной очистки газа от этих примесей. Образующийся сульфид цинка, как и оксид, в востановительной среде стабилен, при температуре до 1070 К термическая диссоциация и восстановление их не наблюдается.

Очистка от сернистых соединений

Серосодержащие соединения: H_2S, COS, CS_2
$C_nH_{2n-1}SH$
тиофен C4H4S
сульфиды R-S-R
дисульфиды R-SS-R

- Наиболее активный ↑коррозионная активность и агрессивность $\cancel{H_2O}$
- Аналог спиртов **O← S, R-SS-R>> R-S-R**
- **COS→ CO + CS_2+CO_2 + S (T, C)**
- **RSH + MeOH →RSMe + H_2O +ΔH**

- Степень превращения меркаптана в меркаптид не превышает 80-85% даже при применении 40%-ного водного раствора КОН и U реакции ~ невелика. Равновесная степень превращения достигается:
- ***за 15 мин при соотношении КОН:RH = 1:3,***
- ***за 70 мин при соотношении КОН:RH = 1:6.***
- Повышение эффективности очистки от меркаптанов может быть достигнуто введением в систему полярных растворителей (амины и амиды), которые ↑ растворимость меркаптанов в щелочах, оказывают большое влияние на равновесие за счет изменения активности реагирующих веществ.

Влияние амидов на степень извлечения меркаптановой серы

(60 мл RH+10 мл 40%-ной KOH+4 мл растворителя)

Сорастворитель	Остаточная меркаптановая сера			
	τ=5 мин		τ=15 мин	
	% вес.	% отн.	% вес.	% отн.
Сорастворитель отсутствует	—	—	0,00302	8,11
Диметилформамид	0,00170	3,34	0,00102	2,91
Диметилацетамид	0,00150	4,43	0,00134	3,83
Моноэтаноламин (МЭА)	0,00065	1,85	0,00063	1,80
Диэтаноламин (ДЭА)	0,00085	2,44	—	—
Триэтаноламин (ТЭА)	0,00152	4,29	—	—

Каталитический способ нейтрализации

Газ подвергают очистке от сернистых соединений следующим образом: в реакторе на алюмокобальтмолибденовом катализаторе проводится гидрирование сераорганических соединений до сероводорода,

$C_2H_5SH + H_2 = H_2S + C_2H_6$ (t – 350-400 °C, p – 2-4 МПа)
$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$

а затем в адсорбере сероводород поглощается сорбентом на основе оксида цинка.

$H_2S + ZnO = H_2O + ZnS$ (t – 390-400 °C)

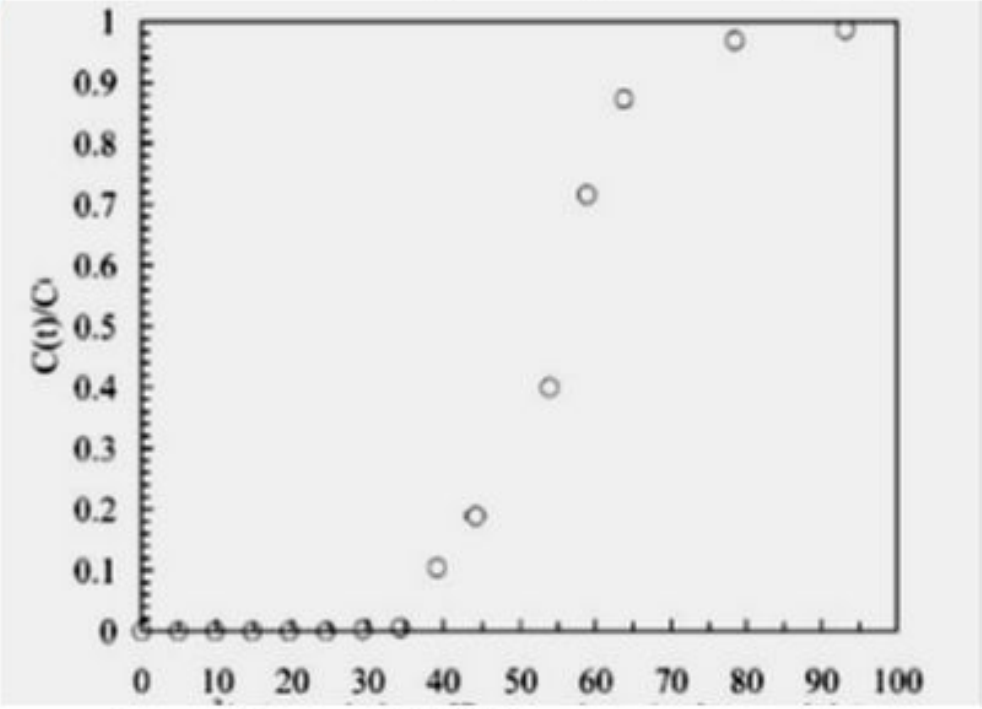
Отработанный адсорбент регенерируют с получением товарной серы.
Аппараты – реактор и адсорбер – полочные адиабатические.
Адсорберов, как правило, 2 шт., они работают параллельно.
Максимально допустимое содержание серы после очистки 0,5-3 мг/м^3.

Удаление серы адсорбционными методами

Принцип – селективная адсорбция при пропускании топлива через твердый сорбент, селективно поглощающий серосодержащие в-ва.

Достоинства: низкие температуры, в отличие от ГДС не используется водород, легче достичь глубокой очистки.

Проблемы: нужно разработать легко регенерируемые адсорбенты, найти высокоселективные сорбенты (особенно для ароматических S-содержащих УВ)



Насыщение сорбента при пропускании ССУВ

см³/г – объем ССУВ на вес сорбента

- **Реакции серосодержащих соединений.** Сероводород окисляется с образованием элементарной серы и сернистого ангидрида:

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + H_2SO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$
$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

- Сера растворяется в очищаемом продукте и затем может вступать в реакцию с углеводородами, вновь образуя сероводород. Поэтому перед кислотной очисткой сероводород из очищаемого продукта следует удалить.
- Реакция меркаптанов с серной кислотой протекает в три стадии; продуктами реакции являются дисульфиды, которые легко растворяются в серной кислоте, и сернистый ангидрид:
-
- При действии концентрированной серной кислоты на тиофен образуются тиофенсульфокислоты и оксид серы.

$$RSH + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2O$$

$$RSH + \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>SO_2 \longrightarrow RSSR + SO_2$$

$$2RSH + H_2SO_4 \longrightarrow RSSR + SO_2 + 2H_2O.$$

Помимо реакций образования меркаптидов в присутствии кислорода воздуха происходит окисление меркаптанов с получением дисульфидов:

$$2RSH + O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O_2$$
$$2RSH + H_2O_2 \longrightarrow RSSR + 2H_2O.$$
$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O,$$

Широко распространен процесс каталитической демеркаптанизации сжиженных газов и нефтяных фракций. Меркаптаны превращаются в нейтральные дисульфидные соединения путем окисления воздухом на специальном катализаторе в щелочной среде:

$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O.$$

Получение водорода из H_2S

Прямое термическое разложение сероводорода на водород и серу по реакции:

$$H_2S \xrightarrow{1000^\circ C} S + H_2 - Q$$

является сильно эндотермическим процессом и может с заметной скоростью протекать лишь при температурах 850 - 1600°С. В присутствии катализаторов эта реакция может проходить при более низких температурах, а применение хемосорбционно-каталитического материала - сульфида кобальта позволяет проводить выделение водорода при Т=-5°С.

Железопаровой способ получения H_2

Основная реакция метода:

T =650-800 C

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2.$$

$$3FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2.$$

Водородный аэростат и газгольдеры
СПб 1941-1945 годы

Аналогичный метод получения 1941-1945

- $Si+2NaOH+H_20=Na_2SiO_3+2H_2$.
- За час этим способом можно было получить до 400 кубических метров водорода, но способ был чрезвычайно неэкономичным. Чтобы получить кубометр (90 г) водорода, нужно было израсходовать 2, 5 кг химикатов плюс бензин.

Основная реакция метода:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2.$$

$$3FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2.$$

T =650-800 C

Образующая магнитная смесь восстанавливается г восстановителями:

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3FeO + CO_2;$$

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2;$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightleftarrows 3FeO + H_2O;$$

$$FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O.$$

Сравнение состава синтез-газа, получаемого различными методами

Название метода	T, K	p, МПа	Состав синтез-газа, %					Преимущества/ недостатки
			H_2	CO	CO_2	CH_4	др.	
Лурги	1300–1500	3	26	58	6	9	1	Использование сортированного угля, сложная очистка синтез-газа
Копперс-Тотцека	1800	0,1	31	57	10	1	1	Низкая производительность
Винклера	1300	0,1	35	48	14	2	1	Высокая степень газификации углерода 90%
Железо-паровой	1200	7–10	23	7	7	28	35	Высокий КПД-63%

Получение водорода электролитическим методом

Электролиз имеет ряд преимуществ перед другими методами получения водорода:

1. Высокая чистота продукта - до 99.9%
2. Простота и непрерывность технологического процесса, возможность автоматизации, отсутствие подвижных частей в электролизере
3. Получение ценных отходов - кислорода и тяжелой воды
4. Дешевое сырье – вода
5. Продолжительный срок эксплуатации электролизеров (минимум 10 лет)

- **Установки получения водорода м-дом Электролиза применяют:**
- В пищевой промышленности в основном для гидрогенизации жиров.
- В металлургии: а) для получения металлов методом прямого восстановления руды)
- б) для получения твердых сплавов.
- В энергетике -для охлаждения турбогенераторов, благодаря его высокой теплопроводности и коэффициенту диффузии, а также нетоксичности.
- В стекольной промышленности.

- Производство технического водорода электролизом воды, предназначенное для выпуска продукции марки “Б” по **ГОСТ 3022-80**, включает в себя следующие стадии: электролитическое разложение воды;

1. **каталитическая очистка полученного водорода от O2;**
2. **сжатие в поршневых компрессорах;**
3. **адсорбционная осушка;**
4. **заполнение в баллоны или контейнеры.**

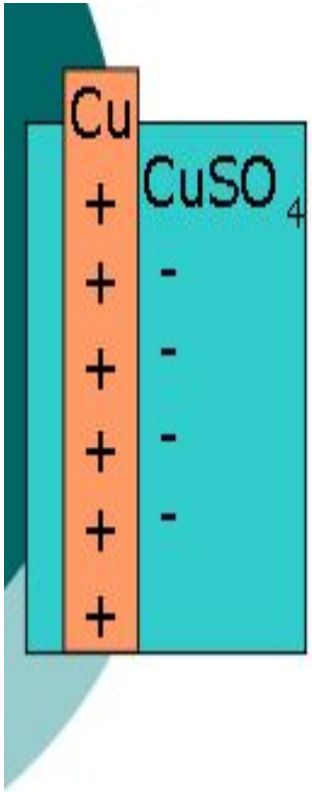
- В соответствии с **ГОСТ** объемная доля продукта в пересчете на сухой газ в таком H2 должна быть не менее 99,95%. Т.о., допустимым является значение суммарной объемной доли кислорода и азота 0,05%. При этом массовая концентрация водяных паров при 20°С и 101,3 кПа может составлять 0,2г/м^3, что соответствует объемной доле влаги 0,027%.

В процессе ЭХАВ происходят четыре основных процесса:

- 1) Электролитическое разложение воды (электролиз) за счет окислительно-восстановительных реакций на электродах, обусловленных внешним постоянным электрическим полем
- 2) Электрофорез – движение в электрическом поле положительно заряженных частиц и ионов к катоду, а отрицательно заряженных частиц и ионов к аноду
- 3) Электрофлотация – образование газовых флокул и агрегатов, состоящих из мелкодисперстных пузырьков газа (водорода на катоде и кислорода на аноде) и грубодисперстных примесей воды
- 4) Электрокоагуляция – образование коллоидных агрегатов частиц осаждаемой дисперсной фазы за счет процесса анодного растворения металла и образования катионов металлов Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} под воздействием постоянного электрического поля
- **Чистую воду подвергать электролизу нецелесообразно вследствие ее малой удельной проводимости** (зависит от температуры, характера ионов и их концентрации)

- Чистая вода имеет удельную электрическую проводимость 0,055 микроОм при 25°С, дистиллированная вода — от 0,5 до 5, дождевая — от 5 до 30,
- подземная вода— от 30 до 2000, океаническая — от 45 000 до 55 000, рассолы нефтяных месторождений — более 100 000 микроОм.

Физико-химические основы процесса



•Электрод: - электронный проводник, погруженный в ионный проводник (раствор электролита, расплав) или соприкасающийся с ним.

•На межфазной границе раздела электрод — раствор протекают электродные процессы, и устанавливается разность потенциалов — электродный потенциал, значение которого зависит от природы протекающей на поверхности электрода электрохимической реакции.

•Непосредственно измерить можно только разность электродных потенциалов нескольких электродов. Практическое значение имеют относительные электродные потенциалы, представляющие собой разность электродного потенциала рассматриваемого электрода и электрода сравнения, электродный потенциал которого условно принят равным нулю.

•Равновесный электродный потенциал: напряжение ячейки, составленной из этого электрода и электрода сравнения, при условии, что на всех фазовых границах ячейки установилось равновесие.

$$E = -\frac{\Delta G}{zF},$$

z — число электронов, участвующих в электрохимическом равновесии; F—число Фарадея: $F=N_A e$

Значение электродного потенциала зависит от концентрации **c** или активности a_{Me} веществ, участвующих в электрохимическом равновесии. Для металлических электродов (3):

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}$$

R—универсальная газовая постоянная; T — температура; E_0 — нормальный электродный потенциал, соответствующий электродному потенциалу системы, в которой активность находящихся в электрохимическом равновесии веществ равна единице.

Таким образом:

Обратимое выделение или поглощение теплоты в электрохимической ячейке определяется величиной (6):

$$-T\Delta S = -\Delta H + \Delta G,$$

где ΔH — изменение энтальпии в полной реакции или ее тепловой эффект.

Если ΔH <ΔG, то энергия, освобождаемая при реакции, оказывается больше той, которая может быть превращена во внешнюю работу, и ячейка разогревается. Если, Δ H >ΔG, то в работу превращается больше энергии, чем освобождается при реакции, и ячейка охлаждается. Т.е., выделение или поглощение теплоты при обратимой работе ячейки определяется соотношением (7):

$$W = \Delta G - \Delta H = -T\Delta S = -zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

С учетом уравнения Гиббса — Гельмгольца (8):

$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

и 1, 5, зависимость для энтальпии (теплового эффекта реакции) (9):

$$\Delta H = -zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right].$$

- **Постановление Госгортехнадзора РФ от 06.06.2003 N 75 "Об утверждении Правил безопасности при производстве водорода методом электролиза воды" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 19.06.2003 N 4780)**

Удельные энергозатраты

Затраты электроэнергии на единицу продукции при электролизе зависят от плотности тока. С увеличением I возрастают перенапряжения на аноде и катоде, омические потери, утечки тока и другие потери энергии, что приводит к росту затрат электроэнергии на единицу продукции.

Характеристики электролизера ФВ -500

Плотность тока, кА-м$^{-2}$	Напряжение на ячейке, В	Производительность по водороду, м^3-ч$^{-1}$	Расход энергии постоянного тока, кВт-м$^{-3}$ H_2
0,5	1,77	100,8	4,31
1	1,89	201 ,6	4,61
1,5	2,00	302,4	4,86
2	2,09	403,2	5,10
2,5	2,18	503,4	5,31
3	2,28	604,8	5,57
3,5	2,33	705,6	5,76

Под КПД электролизера $\eta_э$ принимают отношение низшей теплоты сгорания 1 м^3 водорода к количеству электроэнергии, которую нужно затратить для его получения при той же температуре.

Основные электродные процессы при электролизе

- Выделение H2 на катоде и O2 на аноде по суммарной реакции $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Основные реакции

- в щелочной среде:

на катоде $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

на аноде $2OH^- - 2e \rightarrow H_2O + 0{,}5O_2$

- в кислой среде:

на аноде $H_2O - 2e \rightarrow 2H^+ + O_2$

на катоде $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

В нейтральной и кислой среде

на аноде происходит поляризация и разряд молекул воды с выделением O_2 и образование ионов гидроксония H_3O^+:

$$3\ H_2O - 2\ e^- \Rightarrow 1/2\ O_2 + 2\ H_3O^+$$

На катоде протекает электрохимическая реакция восстановления ионов гидроксония с выделением газообразного H_2 и образованием молекул H_2O :

H_3O^+ деполяризуется на поверхности катода с образованием атомарного водорода $H^{\cdot}$:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H + H_2O$$

$$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^-$$

- Реакционно-способные атомы H адсорбируются на поверхностях катодов и после рекомбинации образуют молекулярный водород H_2 , выделяющийся из воды в газообразном виде:

- $H + H \rightarrow H_2$

$$2\ H_3O^+ + 2\ e^- \Rightarrow H_2 + 2\ H_2O$$

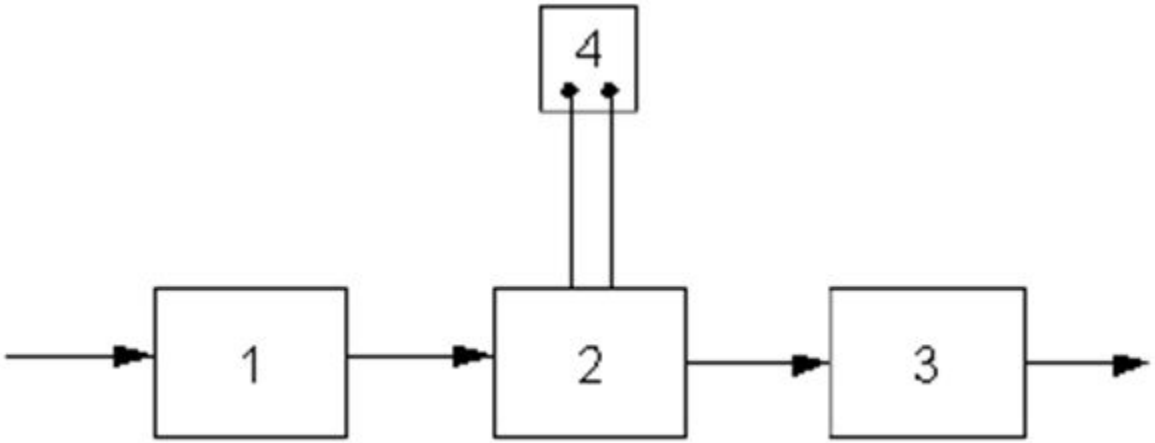


Схема установки для электрохимической обработки воды:

1 – блок подготовки воды;

2 – электролизер;

3 – блок доочистки;

4 –выпрямитель электрического тока

Количество вещества, прореагировавшего на электродах при пропускании постоянного электрического тока **по закону Фарадея**, прямо пропорционально силе тока и времени обработки:

$$G = A*I*t$$

- где *A* – электрохимический эквивалент элемента, г/А ч;
- *I* – сила тока, А; *t* – время обработки, ч.

Электрохимический эквивалент элемента определяется по формуле:

$$A=M/(26.7*z)$$

- где *M* – атомная масса элемента, г; *z* – его валентность.

Сила токаI – величина, определяемая в зависимости от требуемой производительности по генерируемому продукту, А, определяется:

$$I=G/(A*t*n)$$

n - коэффициент использования тока.

Плотность тока – его сила, отнесенная к единице площади электрода, А/м^2, например анода, определяется из выражения:

$$i=I/F$$

- где F_{an} – площадь анода, м^2.

Потребляемая мощность, Вт, электролизера определяется по зависимости:

$N_{потр} = \eta_э I U_э$

где $\eta_э$ – коэффициент полезного действия электролизера, $\eta_э$= 0,7–0,8;

I– сила тока,А $U_э$ – напряжение на электролизере, В.

Продолжительность пребывания воды в межэлектродном пространстве электролизера

Скорость движения воды в межэлектродом пространстве

Производительность вентиляционных установок для электролизеров непрерывного действия, $м^3$/ч рассчитывается по формуле:

Q>=0.1*I*(273+T)/273

В случаях, когда применяется открытый электролизер и генерируемый водород поступает непосредственно в помещение, **кратность воздухообмена,** 1/ч, рассчитывается: Kr= Q/Vпом

где Vпом – объем помещения, $м^3$.

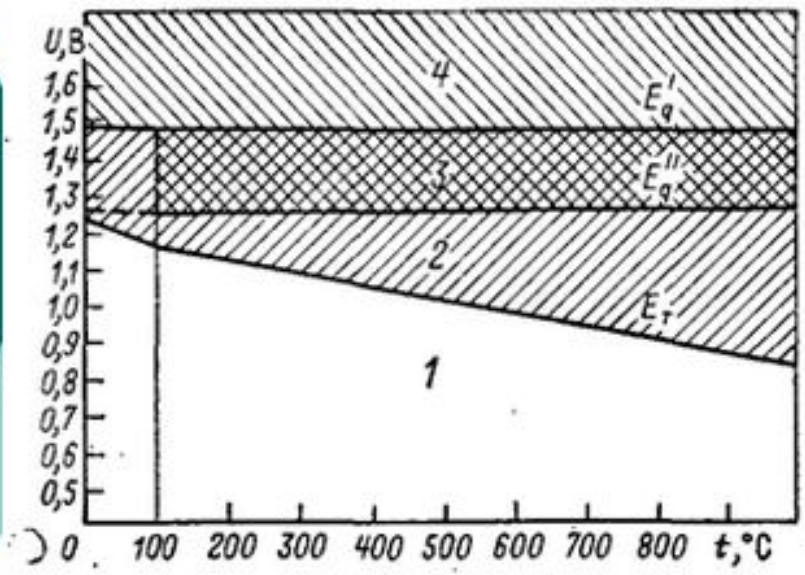


Рис. 3.1. Условия реализации электролиза

При напряжении ячейки $U<E_т$ (обл1) получение водорода из воды электролизом невозможно. При $Eт<U<Eq$ теплота поглощается из внешней среды, разложение воды осуществляется не только за счет электроэнергии, но и за счет подводимой теплоты (области 2 и 3) в количестве $Q=(Eq—U)zF$, кВт-ч-моль$^{-1}$, где $Eq=E'q$ при электролизе воды и $Eq= —E''q$ при электролизе водяного пара.

В области (2) $Eт\leq U\leq E''q$ при электролизе пара подводимая извне теплота затрачивается непосредственно на разложение молекулы воды, а при электролизе жидкой воды— как на испарение, так и на разложение воды.

В области (3) $E''q \leq U\leq E'q$ при электролизе воды подводимая извне теплота затрачивается на испарение воды, при электролизе пара, выделяющаяся теплота, отдается во внешнюю среду.

В области 2 затраты электроэнергии на электролиз меньше низшей теплоты сгорания водорода в кислороде, в области 3 — больше низшей, но меньше высшей.

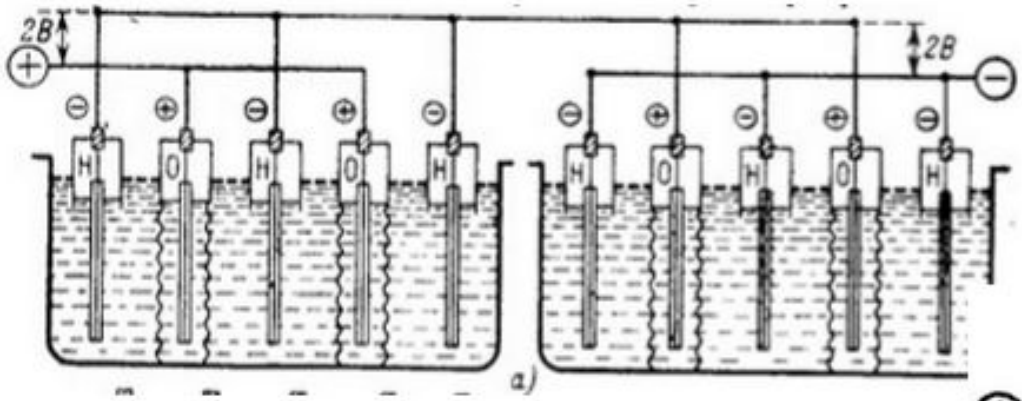
При $U>E'q$ выделяющаяся в ячейке теплота отдается во внешнюю среду и затраты электроэнергии на производство водорода превышают высшую теплоту сгорания получаемой топливно-окислительной композиции (область 4).

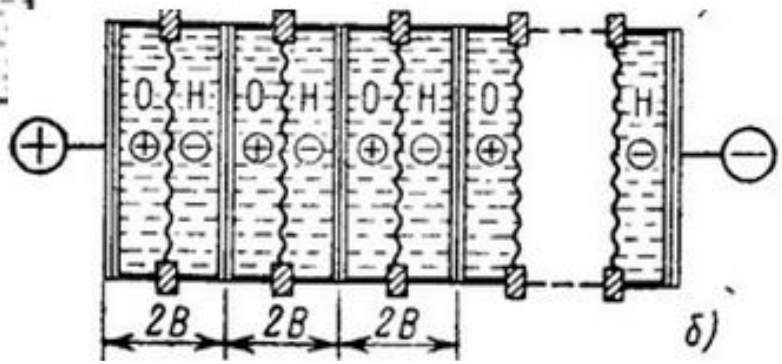
Термодинамически более выгодно вести процесс электролиза при высоких температурах и значениях (U, близких к Ет, с подводом теплоты от внешнего источника.

Основные типы электролизеров и их характеристики

•По конструкции и схеме включения в цепь электродов все электролизеры можно подразделить на два типа —с монополярными и биполярными электродами. Электролизеры с монополярными электродами изготовляют обычно ящичного (баночного), а с биполярными — фильтр-прессного типов. В них анод (катод) каждой ячейки соединен электрически с катодом (анодом) соседней ячейки, т. е. ячейки соединены последовательно.

• По виду электролита: с водным щелочным электролитом (рабочая температура — до 500 К); с катионообменной мембраной (рабочая температура— до 423 К); с твердым окисным электролитом (рабочая температура 1100—1300 К.)





Электролизеры со щелочным электролитом

Обычно фильтр-прессного типа. Применяются два типа конструкций электролизных ячеек. В ячейке на рис.а, каталитический слой 2 нанесен непосредственно на плоскую биполярную металлическую пластину 3 и генерация газа происходит на наружной поверхности каталитического слоя; пористая диафрагма-сепаратор 1 укреплена на распорках 4 в зазоре, заполненном электролитом. Омические потери складываются из потерь в диафрагме и в объеме электролита, содержащем газовую фазу,

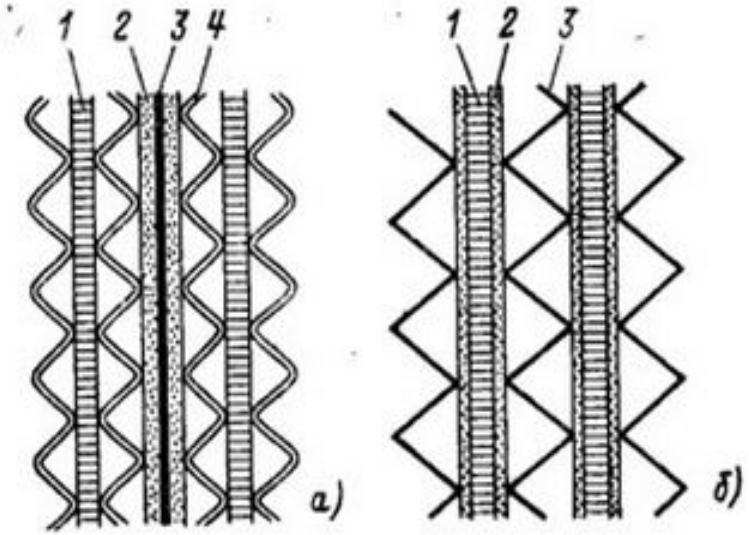
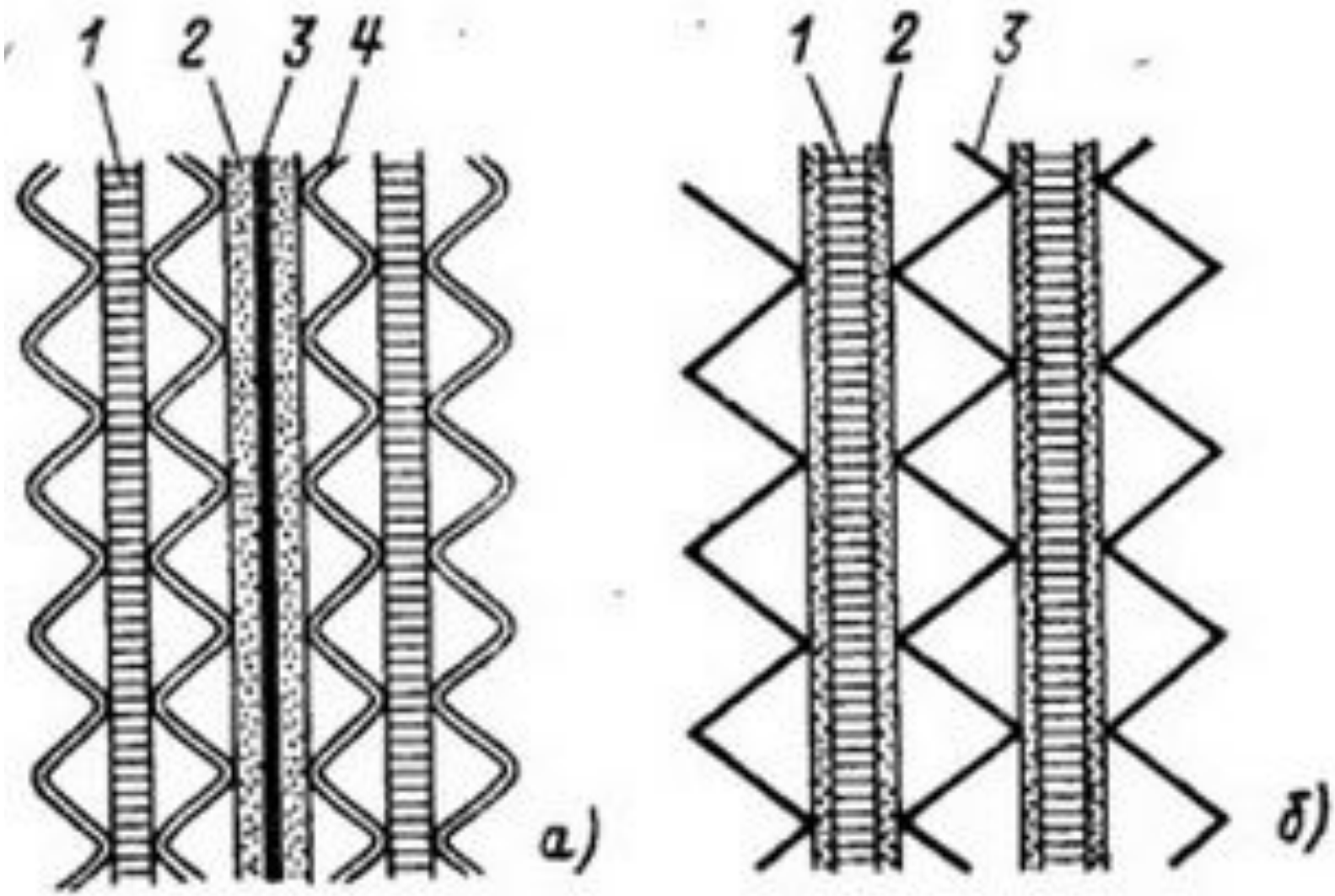


Рис. 3.4. Конструкции электролизных ячеек

В ячейке на рис. б каталитический слой 2 нанесен непосредственно на заполненную электролитом пористую диафрагму-сепаратор 1, генерация газа происходит на внутренней поверхности каталитического слоя; контактирующая с каталитическими слоями биполярная металл. пластина 3 разделяет две соседние ячейки и, обеспечивает сепарацию продуктов электролиза.

Омические потери складываются из потерь в диафрагме и на контактном сопротивлении между электродами и биполярной пластиной.

Конструкции типовых электролитных ячеек



Электродные реакции в щелочном электролизере :

На катоде:

$$e^- + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-;$$

На аноде:

$$OH^- \rightarrow \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e^-.$$

Наиболее существенны поляризационные потери на электродах и омические потери в электролите. Снижение поляризации электродов достигается увеличением тока обмена электродных реакций, развитием удельной поверхности катализаторов и повышением эффективности ее использования.

Ток обмена реакций зависит от материала (каталитичности) электродов и в соответствии с законом Аррениуса увеличивается с ростом температуры. Наиболее активными катализаторами катодного процесса выделения водорода являются металлы Ni, Pd, Pt, хорошо адсорбирующие водород. С точки зрения экономики целесообразно использовать неплатиновые катализаторы.

Для никелевых катодов, при температурах 298—373 К энергия активации процесса выделения водорода при I=1 А-см$^{-2}$ составляет около 41 кДж-моль$^{-1}$ H_2, при увеличении температуры от 298 до 363 К ток обмена возрастает от 10^{-7} до $2*10^{-5}$ А-см$^{-2}$.

Основные характеристики мощных щелочных электролизеров для работы под давлением

Плотность тока, кА-м$^{-2}$	1—2
Напряжение на ячейке, В	1,75—1,9
Затраты энергии на производство водорода, кВт-ч-м$^{-3}$	4,2—4,7
Рабочая температура, К	380—400
Рабочее давление, МПа	3—4
Тип электролита	25—30 % КОН
Производительность единичного агрегата по водороду, м3-ч$^{-1}$	100—750

Проблемы при использовании разного типа диафрагм

•Металлокерамические диафрагмы - хорошая коррозионная стойкость при повышенных температурах и относительно низкое сопротивление. В никелевых пористых дифрагмах с пористостью около 50%, размерами пор от 2 до 30 мкм и толщиной от 0,4 до 0,7 мм потери напряжения в 30 % КОН при T=353 К и I~2 А-см$^{-2}$ составляют от 0,1 до 0,25 В.

•Пористые диафрагмы, не обладающие электронной проводимостью: уменьшается опасность коротких замыканий и увеличивается надежность работы электролизера. Наиболее распространенным материалом для таких диафрагм сегодня является асбестовая ткань или асбокартон, который, однако, недостаточно стабилен и подвержен коррозии при температурах T> 350 К. Одной из важнейших задач является разработка коррозионно-стойких при повышенных температурах и прочных пористых материалов, не обладающих электронной проводимостью, для диафрагм щелочных электролизеров. В качестве таких исходных материалов в последнее время активно исследуются сульфонированный тетрафторэтилен, титанат бария, гексатитанат калия. Перспективным материалом для диафрагм может оказаться пористый окисленный никель.

Полимерная мембрана – кислота, - нужно использовать коррозионно – стойкие материалы. (электроды).

- Катодные материалы: Pt Pd
- Анодные материалы: Ir, IrO2, Rh, Pt, Rh-Pt, Pt-Ru
- Биполярные пластины – графит

- Удобно соединять ячейки последовательно – можно использовать более дешевые ИП
- Обычные параметры: T= 80-150°C, давление до 30 Атм., плотность тока до 2 А/см^2, напряжение на ячейке 1.4 - 2 В
- Устойчивы к изменениям питания, поэтому хорошо сочетаются с солнечными элементами.

- Дорогие, т.к. используются драгметаллы.
- Нужна чистая вода
- Нужно контролировать перепад давлений на мембране.

Стоимость водорода, получаемого электролизом воды

Современные электролизные установки имеют производительность~ 480 кг/день, или 20 кг/час.

Достаточно для заправки 120 автомобилей (по 4 кг).

Общая эффективность электролизной установки: 63.5% (HTC), включая все паразитные нагрузки кроме компрессора.

Электролизер работает при давлении 10 атм. Автомобили заправляются при 400 атм. На сжатие нужно 2.3 кВт/кг/час: нужно примерно на 5% увеличить потребление электричества.

Стоимость водорода определяется ценой электричества на электролиз и капитальными затратами.

Капитальные затраты на такую установку: 1000 US$/kW входной мощности.

Полная стоимость системы: 2.5 млн. US$.

При сроке окупаемости 7 лет, стоимости 0,07 $/kWh: стоимость H2 **$6.50/kg**

Хранение газообразного водорода

- газовые баллоны

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода при температурах от –50 до +60 ^{0}С используют стальные бесшовные баллоны малой ёмкости до 12 дм^3 и средней ёмкости 20 – 50 дм^3 с рабочим давлением до 20 Мпа.

Для хранения 2 кг H_2 требуются болоны массой 33 кг.

- стационарные массивные системы хранения, включая подземные резервуары

Газгольдеры, естественные подземные резервуары (водоносные породы, выработанные месторождения нефти и газа), хранилища, созданные подземными атомными взрывами.

-

- стеклянные микросферы

Металлогидриды

Обратимая реакция водорода и палладия

$Pd + H_2 \leftrightarrow PdH_x$

Гидрид палладия – не стехиометрическое химическое соединение, а метал, в котором H2 растворен в металле, атомы H находятся в пространстве между атомами Pd.

Обратимая абсорбция H2 обнаружена и в других металлах и сплавах: 1 об. Cu – 0,6 об. H2.

Другие найденные системы: Ni, Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt,Rh, Pd–Pt, Pd–Rh, Mo–Fe, Ag–Cu, Au–Cu, Cu–Ni, Cu–Pt, Cu–Sn,

Нет абсорбции: Ag, Au, Cd, Pb, Sn, Zn

Интерметаллические соединения (ИМС)

$ZrNiH_3$ – 1956 первый гидрид ИМС в исследованиях по водородному охрупчиванию материалов для атомных реакторов.

Классические металлогидридные накопители AB_5
1966 г. Исследования по созданию сильных магнитов РЗМSm–Co
Сплав $SmCo_5$: показана обратимость реакции насыщения-выделения H2 при умеренных температурах и давлениях

$$SmCo_5 + 1.25H_2 \leftrightarrow SmCo_5H_{2.5}$$

1970 Гидрид Лантана-никеля $LaNi_5$ – первый гидрид, в котором одна формульная единица содержит более 6 атомов H. Обратимое насыщение – десорбция идут при комнатных температурах.

$$LaNi_5 + 3.35H_2 \leftrightarrow LaNi_5H_{6.7}$$

2000 Гидриды РЗМ типа *AB_5 –использованы lzk металлогидридных батарей: анод – гидридный электрод, катод – никель.*

$$AB_5H_x + xOH^- \leftrightarrow AB_5 + xH_2O + xe^-$$

$$NiOOH + H_2O + e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

МГ

Обратимая реакция образования МГ м.б. осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла, или ИМС с газообразным водородом или электрохимичнски с водой:

$$M(тв.) + H_2(г.) \leftrightarrow MH_x(тв.) + Q.$$

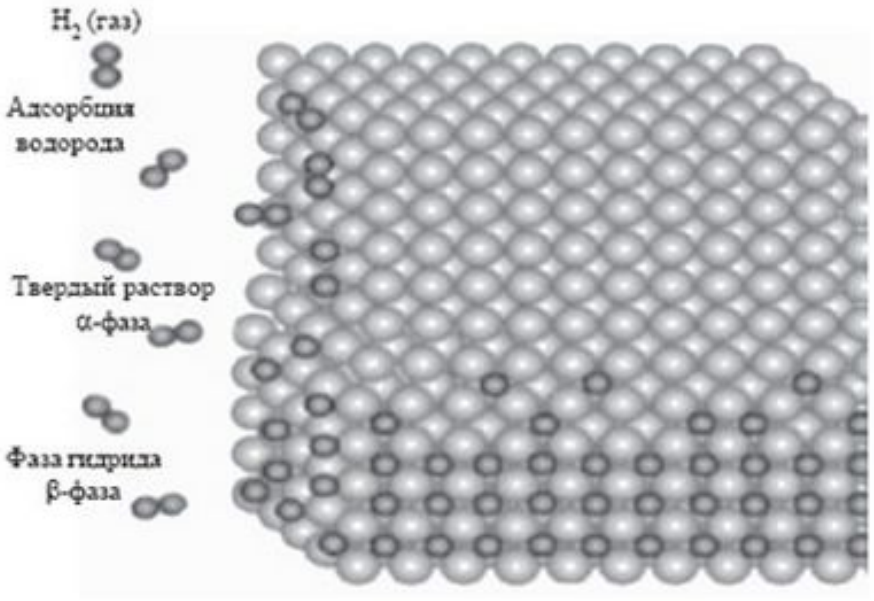
$$M(тв.) + H_2O(ж.) + e^- \leftrightarrow MH_x(тв.) + OH^-(ж.)^*.$$

Стадии абсорбции водорода:

1. Транспорт молекул H2 к поверхности металла и физическая адсорбция
2. Диссоциация молекул и переход атомов в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α-фаза)
3. Образование гидрида (β-фаза)

Концентарция H в α-фазе – мала, атомы статистически распределены по междоузлиям КР, увеличение объема – 2-5 %.

β – гидрид – высокое содержание H (H/M~1)



Классификация гидридов по типу химической связи

Ионные

Ковалентные

Металлические

Ионные гидриды: соединения с ионным типом связи, в которых H в виде иона H^-, а металл – в виде катиона M^+. Представители: гидриды щелочных и ЩЗМ (KH, CaH_2), тригидриды РЗМ (RH_3). Синтезируются при взаимодействии металла с H2 при высоких T (>100 C) и P (до 100 атм).

Стабильны при высоких T.

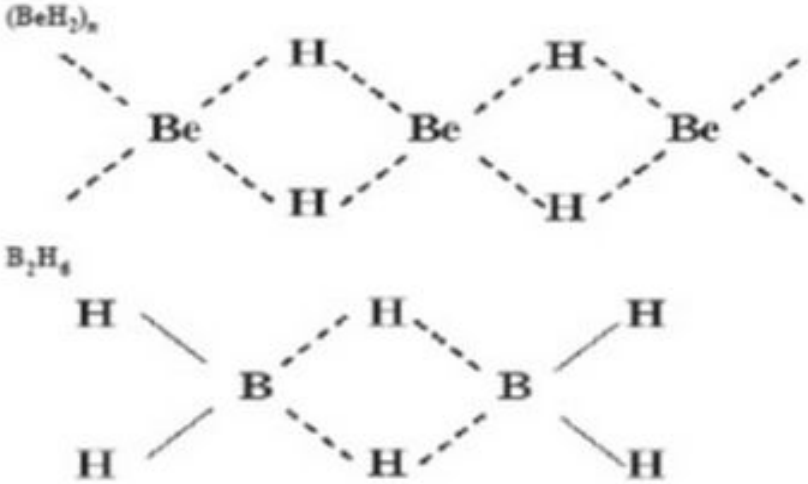
Плотность упаковки атомов M – в гидриде выше, чем в исходном металле

Ковалентные гидриды:

Атомы М и Н связаны ковалентной связью. При взаимодействии М и Н не образуются (за исключением AlH_3)/ Получаются методами «мокрой» химии. Гидрид бериллия: при взаимодействии диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира

$$Be(CH_3)_2 + 2LiAlH_4 \rightarrow BeH_2 + 2LiAlH_3CH_3.$$

Обычно это нестабильные соединения, склонные к полимеризации с образованием «мостиковых» связей



Металлические гидриды :

Н отдает свой электрон в зону проводимости металла – образуется металлический тип связи. МГ можно рассматривать как сплавы металлического водорода. МГ имеют высокую тепло- и электропроводность.

МГ образуют почти все переходные металлы.

Состав МГ нестехиометричен.

Стабильность меняется в широких пределах.

Т разложения ~ 1000 С при Р=1 атм

Для гидридов 3d и 4d элементов – равновесные давления диссоциации - ~100 атм. При Т комн.

В реальных гидридах м.б. смешанный тип связи, например ионно – ковалентный в гидриде магния.

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС)

Общая формула гидридов ИМС: $A_mB_nH_x$, где A_mB_n – соединение двух и более металлов (интерметталид), по крайней мере один из которых (А) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (В) в обычных условиях с Н не взаимодействуют.

Гидридообразующие ИМС классифицируют по соотношению m/n. Практическое значение имеют: AB_5 ($CaCu_5$), AB_2 (фазы Лавеса), AB (CsCl), A_2B (B_2Al).

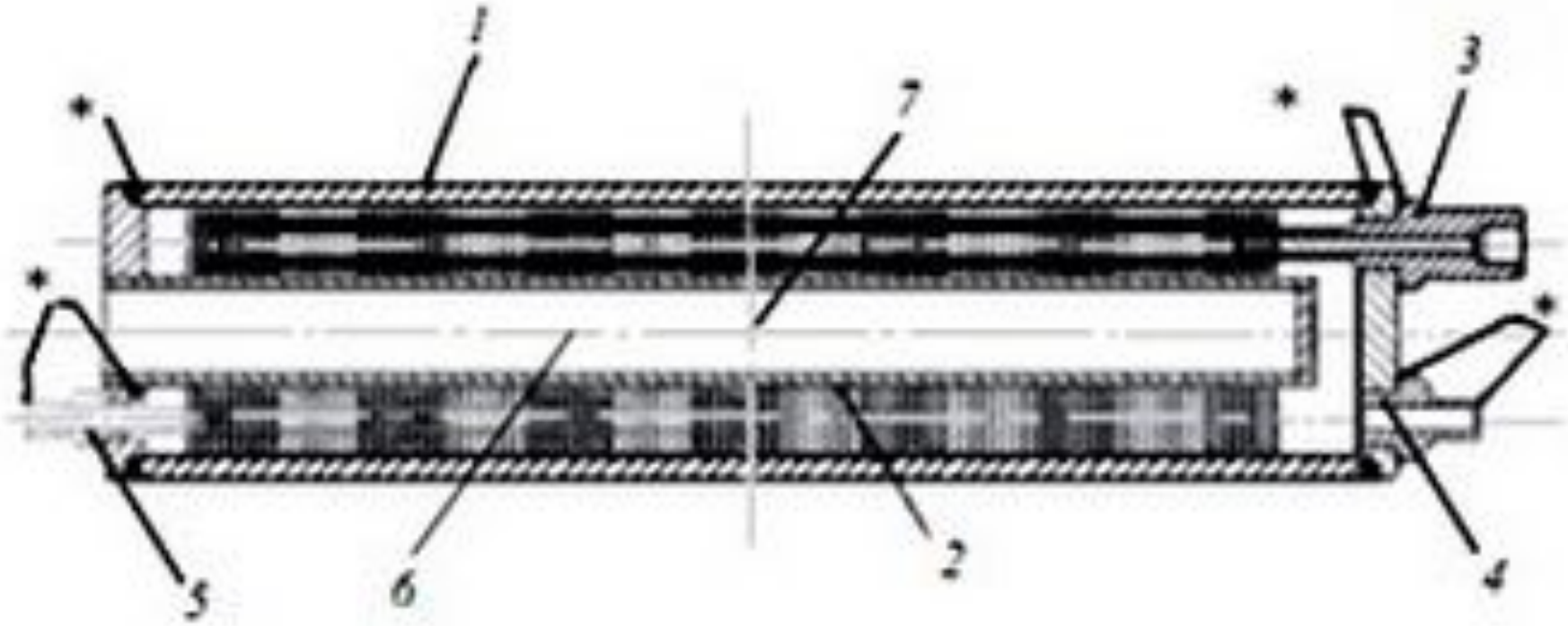
В соединениях AB_5 А – РЗМ и Са, в АВ2 и АВ – элементы подгруппы титана, с соединениях А2В – магний. Компонент В – переходные металлы (Fe, Co, Ni, Mn, Cr…)

В зависимости от температуры, при которой равновесное давление разложения гидридной фазы составляет приблизительно 1 атм, гидриды ИМС подразделяются, с точки зрения их практического применения, на низкотемпературные 250—370 К и высокотемпературные > 370 К.

К первой группе относятся интерметаллические соединения и сплавы типа AB_5, AB_2 (A=Ti) и FeTi. Ко второй группе относятся сплавы магния, AB_2 (A=Zr).

Для практического использования бинарные интерметаллические соединения не всегда пригодны для целей аккумулирования водорода, т.к. значения равновесного давления поглощения или выделения водорода не удовлетворяют условиям конкретной технической задачи.

Получение соединений с необходимыми свойствами достигается при использовании тройных и более сложных составов, т. е. путем замены одного или нескольких компонентов другими металлами. Такая замена в пределах одного структурного типа интерметаллида позволяет плавно изменять равновесное давление, не меняя сорбционную емкость.

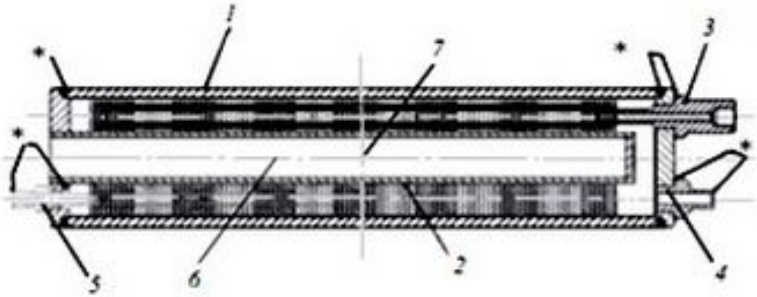


1- корпус
2- контейнер
3 – штуцер для приема и выдачи H_2
4-порошок МГ
5 – датчик температуры слоя гидрида
6 – полость для нагрева
7- разделительная мембрана

Устройство МГ накопителя водорода

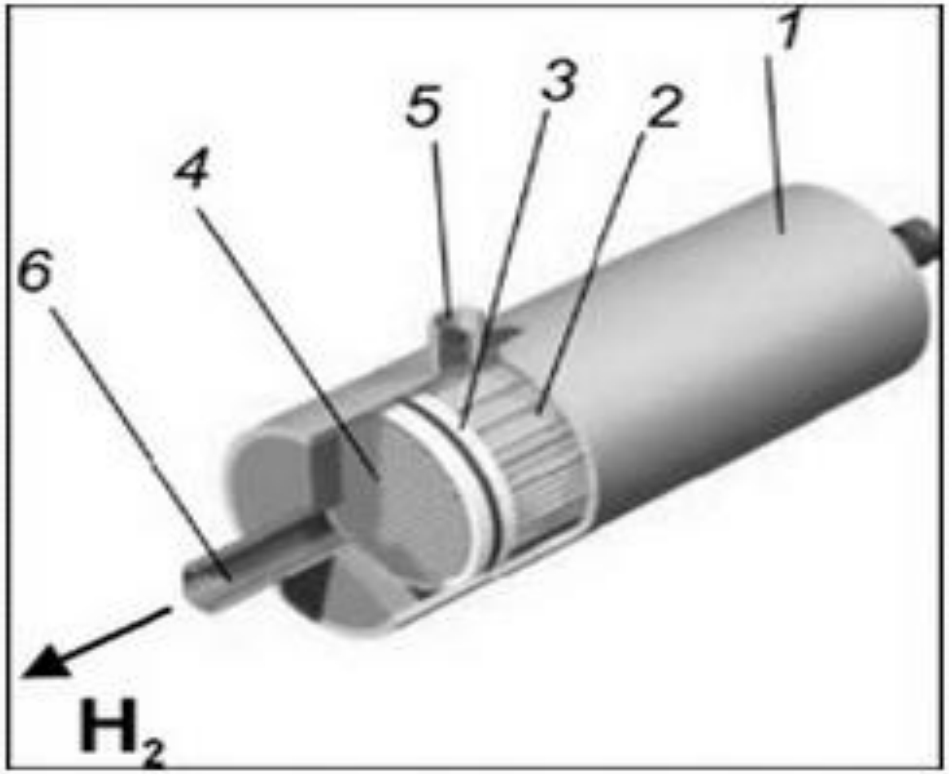
Порошкообразные слои МГматериалов имеют низкий коэффициент теплопроводности (до 1-2Вт.м/К), и теплоперенос является основным фактором, лимитирующим динамику абсорбции/десорбции водорода.

Для увеличения скорости процессов (характерное время менее 10-15 мин) полость для засыпки порошка металлогидрида должна иметь размер (расстояние теплопереноса) не более 5-6 мм. При больших размерах слоя гидрида обычно используют пористые матрицы из высокотеплопроводного металла, внутренние теплообменники либо комбинации. Увеличение эффективной теплопроводности слоя может быть достигнуто также созданием композиционных металлогидридных материалов путем их компактирования с высокотеплопроводным связующим.



Один из торцевых фланцев контейнера имеет штуцеры для приема и выдачи H2 3, а также для загрузки порошка металлогидрида 4. Штуцер выполнен как одно целое с трубчатым фильтрующим элементом на основе пористой нержавеющей стали (размер ячейки менее 5 мкм). В противоположном торцевом фланце предусмотрен ввод датчика температуры слоя гидрида 5, а также полость для нагрева 6. Для нагрева используют трубчатый электронагреватель; охлаждение -обдувом корпуса потоком воздуха.

Плотность засыпки порошка МГ - 35-50 % истинной плотности не содержащего H2 материала. При более высоких плотностях засыпки увеличение объема материала при образовании гидрида может вызвать деформацию и разрушение корпуса контейнера.



1 — корпус; 2 — капилляры с водородом; 3 — нагреватель; 4 — коллектор подачи-выпуска водорода; 5 — патрубок для предохранительного клапа на; 6 — патрубок подачи-выпуска водорода

При давлении водорода 10 МПа в баллоне с наполнителем содержится 49г/л или 13,8 вес% водорода.

Хранение жидкого водорода

Жидкий водород: стационарные и транспортные криогенные контейнеры

Водород в жидком состоянии находится в узком интервале температур: от точки кипения 20К до точки замерзания 17К, когда он переходит в твёрдое состояние.

В криогенных системах хранения жидкого водорода на 1 кг водорода приходится 6 – 8 кг массы криогенного сосуда, а по объёмным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 Мпа.

Железнодорожная цистерна для перевозки жидкого водорода. Вместимость 7350 кг.

Химическое хранения водорода

- метанол

Метанол жидкость при нормальных условиях с плотностью 791 кг/м^3. Водород из метанола обычно получают каталитическим разложением или конверсией.

$$CH_3OH \xrightarrow{ZnO} 2H_2 + CO - 90\hat{e}\ddot{A}\text{œ}$$

$$H_2O + CH_3OH \xrightarrow{Zn,Cr} CO_2 + 3H_2 - 49\hat{e}\ddot{A}\text{œ}$$

Химическое хранения водорода

- аммиак

Аммиак при нормальных температурных условиях и давлении более 1 МПа находится в жидком виде. Для получения одного кг водорода затрачивается 5,65 кг аммиака, который в сжиженном виде занимает объем всего 8,3 литра. Разложение аммиака проводят при температуре 1173 – 1073 К с применением железного катализатора.

$$2NH_3 \xrightarrow{Fe} N_2 + 3H_2 - 92\hat{e}\ddot{A}\text{æ}$$

- http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/12_2005tarasov.pdf

МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Б. П. Тарасов[1], *В. В. Бурнашева*[1], *М. В. Лотоцкий*[2,3], *В. А. Яртысь*[3]

Member of International Editorial Advisory Board

[1] Институт проблем химической физики Российской Академии наук
г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
Тел.: +7-496-5221743; факс: +7-496-5155420; e-mail: btarasov@icp.ac.ru

[2] Институт проблем материаловедения Национальной Академии наук Украины
ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев, Украина
Тел.: +38-044-4240081; факс: +38-044-4240381; e-mail: mvlot@inbox.ru

[3] Институт энерготехнологии (Institute for Energy Technology)
POB 40, N–2027, Kjeller, Norway
Тел.: +47-63806453; факс: +47-63812905; e-mail: volodymyr.yartys@ife.no

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

Benefits and drawbacks of current methods for hydrogen storage have been considered. Special attention is paid to metallohydride technique based on the capability of metals, intermetallic compounds, and alloys interact reversibly with hydrogen. It is noted that the main advantages of the metallic hydrides are considered to be substantially higher volume density of hydrogen atoms as compared to liquid hydrogen, operation safety, process adaptability, and low energy consumption costs of hydrogen adsorption and extraction.

Введение

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики и технологии, является организация технически и экономически эффективного хранения и

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов: газобаллонного и криогенного. Другие методы имеют статус перспективных, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного промышленного производства.