



АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПРАВКА-ОТЧЕТ

о технологиях получения водорода
как альтернативы замены углеводородов и перспективах
его дальнейшей потребности как энергоносителя

1. Актуальность вопроса применения водорода

К 2050 году Евросоюз планирует достичь нулевых нетто-выбросов CO₂ согласно «Водородной стратегии для климатически нейтральной Европы».

Приоритетом является разработка возобновляемого водорода (renewable hydrogen), производимого в основном с использованием энергии ветра и солнца (ВИЭ). В ЕС придерживаются точки зрения, что конечная желанная цель — получение «возобновляемого», или «зеленого» водорода, производимого электролизом на основе ВИЭ.

Однако эту цель невозможно достичь к 2050 году без параллельного производства и использования водорода, получаемого из природного газа, причем технология пиролиза в ЕС обычно не рассматривается.

В мае 2020 года Еврокомиссия представила план восстановления экономики после кризиса, и нем отмечается, что водородная энергетика может стать одной из основных сфер финансирования. Общий объем финансирования водородного направления составит около € 2 млрд, из которых часть будет направлена на развитие «чистого» железнодорожного транспорта и дополнительно более € 20 млрд — на развитие «чистого» общественного -транспорта.

В период 2020-2024 в Евросоюзе планируется установка как минимум 6 ГВт электролизёров, для производства до одного миллиона тонн возобновляемого водорода.

Заявленная Евросоюзом цель создает возможности для взаимодействия России и ЕС, далеко выходящего за рамки традиционных поставок российского газа в Европу. Оно могло бы включать сотрудничество сторон на новом технологическом уровне — в производстве и использовании чистого водорода, получаемого из российского природного газа практически без выбросов CO₂.

В России задача по развитию водородной энергетики закреплена в ключевом отраслевом документе стратегического планирования – актуализированной Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года.

Распоряжением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 г. № 2634-р утвержден план мероприятий («дорожная карта») по развитию водородной энергетики в

Российской Федерации до 2024 года, направленный на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту.

Для реализации имеющегося в стране потенциала и достижения заложенных в Энергетической стратегии целей планом мероприятий («дорожной картой») по развитию водородной энергетики предусмотрены следующие основные направления работ:

- разработка отечественных низкоуглеродных технологий производства водорода методами конверсии, пиролиза метана, электролиза и других технологий, в том числе с возможностью локализации зарубежных технологий;
- увеличение масштабов производства водорода из природного газа, а также с использованием возобновляемых источников энергии (ВИЭ), атомной энергии;
- обеспечение законодательной поддержки производства водорода;
- разработка и реализация мер государственной поддержки создания инфраструктуры транспортировки и потребления водорода и энергетических смесей на его основе;
- стимулирование спроса на внутреннем рынке на топливные элементы на водороде в российском транспорте, а также на использование водорода и энергетических смесей на его основе в качестве накопителей и преобразователей энергии для повышения эффективности централизованных систем энергоснабжения;
- создание нормативной базы в области безопасности водородной энергетики; интенсификация международного сотрудничества в области развития водородной энергетики и выход на зарубежные рынки.

В соответствии с «дорожной картой» к 2024 году предусмотрена реализация ряда пилотных проектов в области водородной энергетики, направленных, в том числе, на создание, производство и применение пилотных установок производства водорода без выбросов углекислого газа, разработку, изготовление и проведение испытаний газовых турбин на метано-водородном топливе, создание опытного образца железнодорожного транспорта на водороде и опытных полигонов низкоуглеродного производства водорода на объектах переработки углеводородного сырья или объектах добычи природного газа, производство водорода с использованием атомных электрических станций.

Первоочередные мероприятия на 2020-2021 гг. в рамках реализации плана мероприятий:

- разработка Концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации;
- подготовка предложений по организации проектного офиса для реализации Концепции развития водородной энергетики;
- формирование межведомственной рабочей группы по развитию в Российской Федерации водородной энергетики.

2. Виды водорода

Водородный светофор.

Выделяют серый, голубой, желтый и зеленый водород.

Наиболее «грязным», с высоким углеродным следом, считается серый водород, произведенный традиционными способами: его углеродный след превышает 36,4 грамма CO₂ на мегаджоуль (или 4,4 кг CO₂ на 1 кг водорода).

Голубой водород — это водород, произведенный с помощью паровой конверсии метана или газификации угля, но только в том случае, если дополнительно применены технологии улавливания, захоронения или утилизации CO₂.

Бирюзовый водород — это водород, генерируемый из природного газа, но с использованием пиролиза, когда газ пропускают через расплавленный металл, образуя твердый углерод в качестве побочного продукта с полезными применениями.

Желтый водород — это водород, полученный путем электролиза воды с использованием электроэнергии, произведенной на АЭС.

Наиболее чистым, **зеленым водородом** принято называть водород, который также произведен с помощью технологии электролиза, но с применением электроэнергии, полученной на возобновляемых источниках энергии (ВИЭ).

3. **Международный производители, лицензиары водорода**

- Air Liquide (Франция)
- Air Products (США)
- Haldor Topsoe (Дания)
- Mahler AGS (Германия)
- Linde (Германия)
- BOC Group (Великобритания)
- Iwatani International (Япония)

Компании, которые имеют проекты по выработке водорода:

- BP
- Royal Dutch Shell
- Chevron
- Statoil
- H2Gen
- Hydro
- Hydrogenics
- HyRadix

4. Российские компании по производству водорода

Российские компании отстают от глобального тренда. Инициатива Правительства РФ (план развития водородной энергетики до 2024 года), безусловно, актуальна, но нефтегазовые гиганты Запада начали этот процесс несколько раньше. У ряда таких компаний уже есть проекты, готовые реализации, а Saudi Aramco, например, уже поставляет водород в Японию. Одна из ключевых проблем состоит в том, что пока неясно, когда будет готово отечественное оборудование для производства «голубого» или «желтого» водорода массового использования и по привлекательной для рынков ЕС и Японии цене.

5. Технологии производства водорода

В мире существуют три промышленных технологии получения водорода:

- паровая конверсия;
- газификация;
- электролиз.

Наиболее освоенная, доступная и экономически оправданная технология — это паровая конверсия метана. Главные ее недостатки — высокая эмиссия CO₂ и серьезные энергозатраты. Но она самая дешевая.

На втором месте — газификация угля. Данная технология также хорошо известна и освоена, но при ней выбросы на порядок выше, чем в случае паровой конверсии метана.

Когда к этим технологиям добавляется система улавливания углекислого газа, они становятся намного менее «грязными», но сильно дорожают: стоимость выходящего водорода увеличивается на 70%.

Наиболее экологически чистая технология сегодня — электролиз. Стоимость водорода, получаемого с применением этой технологии, оказывается наиболее высокой среди всех рассмотренных.

6. Производство и потребление водорода сегодня

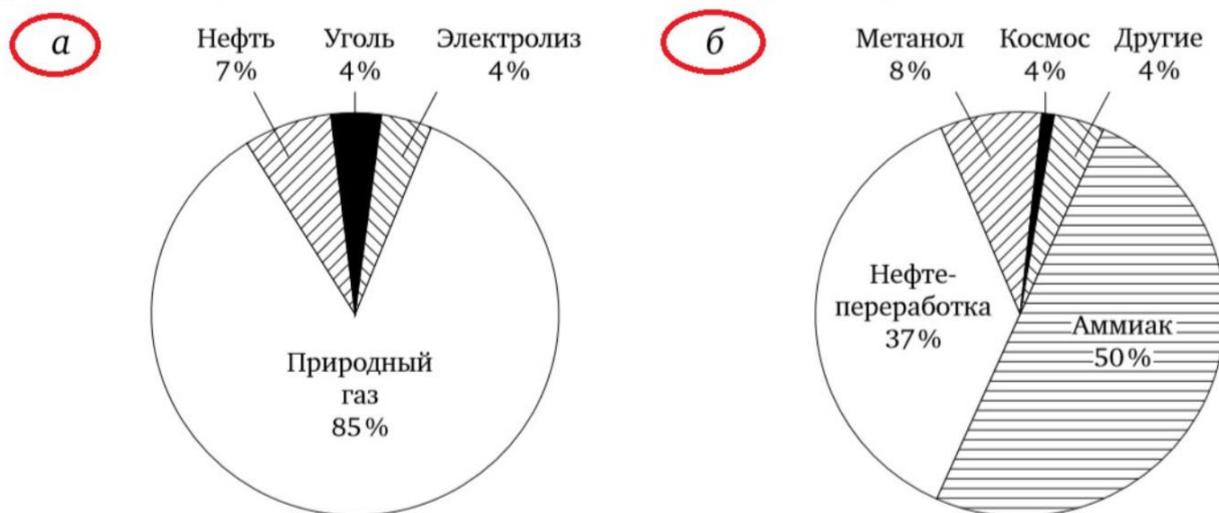
Человечество неоднократно возвращалось к водородной теме, но каждый раз эта тема ставилась на паузу, и сегодня использование водорода в энергетике — всего лишь 1%.

В мире крупнейшими потребителями водорода выступают нефтепереработка (37% совокупного спроса), производства аммиака (50%) и метанола (8%).

Сегодня мировой спрос на водород составляет около 116 млн тонн. При этом на чистый водород приходится 74 млн тонн в год, и еще около 42 млн тонн водорода используется в смеси с другими газами.

В России 90% водорода потребляется в сфере химии и нефтехимии, основные способы его производства — паровая конверсия, а также электролиз на электростанции.

Структура мирового производства (а) и потребления H₂ (б)



К сожалению, доля возобновляемых источников энергии — менее 1%, поэтому производства **зеленого водорода** в нашей стране практически нет.

Расширение областей применения водорода связано с его использованием как энергоносителя, и это наиболее перспективное направление развития водородной энергетики. Можно получать из водорода тепловую, электрическую энергию для промышленности, энергетики, транспорта и других экономических сфер.

7. Перспективы применения технологий в Европе

В настоящее время в Европе рассматривают три основные технологические схемы производства водорода, которые находятся на различных этапах развития (жизненного цикла):

Первая — это электролиз воды («зеленый» водород, по терминологии ЕС).

Этот способ рассматривается в ЕС как самый перспективный для зависимых от импорта энергоресурсов стран Евросоюза, хотя он и наиболее дорогой, в первую очередь потому, что наиболее энергоемкий. Однако ЕС делает ставку на «зеленый» водород, производимый именно по этой схеме. Для сокращения издержек производства водорода методом электролиза предполагается использовать «избыточную» электроэнергию ВИЭ по нулевым или отрицательным ценам, чтобы уменьшить (сократить до нуля) энергетическую компоненту издержек. Для этого ставится задача освоить производство и использование промышленных электролизеров в ЕС с сегодняшних уровней единичных мощностей, измеряемых киловаттами, до уровней, измеряемых сначала мегаваттами, а затем и гигаваттами.

Вторая технологическая схема — паровой риформинг метана (MSR) и (или) автотермический риформинг (ATR), представляющий собой наиболее продвинутой сегодня технологию получения

водорода, которая значительно дешевле технологии «зеленого» водорода. Однако этот процесс сопровождается выбросами CO₂ и поэтому требует использования технологий улавливания и захоронения CO₂ (CCS), что добавляет по меньшей мере 20–40% к себестоимости водорода, производимого методом MSR (MSR+CCS — это «голубой» водород, согласно терминологии ЕС).

Третья схема — это набор технических решений для получения водорода из метана без доступа кислорода (пиролиз) и, следовательно, практически без выбросов CO₂. Это означает, что при прочих равных условиях пиролиз метана (и иные аналогичные технологии производства чистого водорода из природного газа, то есть сразу без выбросов CO₂) будет дешевле, в расчете на единицу произведенного водорода, по сравнению как с электролизом (в 2,5–10 раз менее энергоёмкие) так и с паровым/автотермическим риформингом метана (нет нужды в дорогостоящей технологии улавливания и захоронения CO₂).

8. Перспективы применения технологий в России

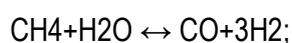
Наиболее перспективными в России считаются следующие технологии:

1. Паровая конверсия (риформинг) метана с системой улавливания углекислого газа.
2. Газификация угля с применением аналогичной технологии улавливания углекислого газа.
3. Электролиз с помощью электроэнергии на атомных реакторах.
4. Пиролиз метана
5. Каталитического крекинг аммиака

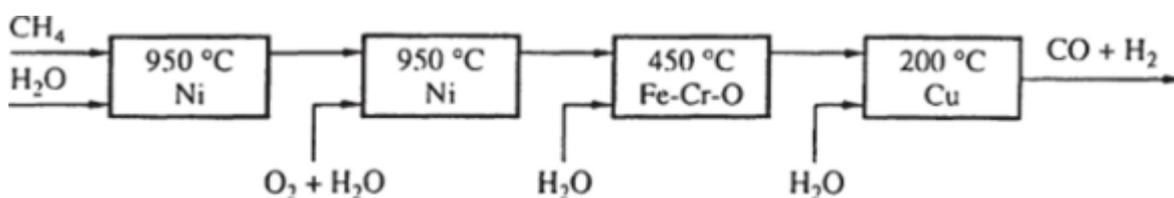
1) В промышленности используется метод паровой конверсии

Метан — основной компонент природного газа, его концентрация в нём достигает от 77 до 99%. Высокое содержание метана и в попутных нефтяных газах — от 31 до 91%.

Процесс отделения водорода от углеродной основы в метане протекает в трубчатых печах (химических паровых реформерах) с внешним подводом теплоты при температурах 750–850 градусов Цельсия через стенку трубы на каталитических поверхностях (никель, корунд и др.):



Реакцию проводят на нанесенном Ni-катализаторе при высокой температуре (700–900 °C).



далее с монооксидом углерода, или попросту «угарным газом», идёт реакция:

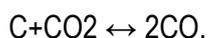
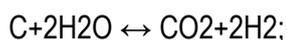
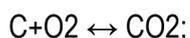


Это самый дешёвый и рентабельный способ получения водорода. Себестоимость процесса — от 2 до 5 долларов за 1 кг водорода.

2) Самый старейшим способом получения водорода является газификация угля. Получение водорода из угля связано с термическим разложением воды, а сам уголь непосредственно используется в качестве энергоресурса и химического реагента. В угле много углерода, который и будет реагировать с кислородом, водой и угарным газом.

Воздействуя на уголь одновременно водяным паром и кислородом, получаем парокислородную конверсию.

Основные реакции процесса газификации угля:



Существует большое количество способов газификации угля. Они отличаются термодинамическими параметрами, размером и принципом подачи угля в газогенератор, а также способом удаления шлака.

3) Технология электролиза воды выглядит привлекательно в связи с экологической чистотой получения и возможности создания установок с широким диапазоном производительности (от нескольких литров до сотен кубометров водорода в час).

Методы разложения воды для выделения водовода:

- электрохимический;
- термический;
- термохимический;
- биохимический;
- фотохимический;
- электролитический.

Разумеется, наиболее проработанный и изученный метод – электролитический. Он позволяет производить водород с КПД до 90%.

Существуют три промышленных способа реализации электролизной технологии производства водорода. Они отличаются типом используемого электролита и условиями проведения электролиза.

Тип электролизёра	Энергозатраты, H_2 м ³ /кВт·ч	Температура, К	Производительность, H_2 м ³ /ч	Давление, МПа	КПД, %
щелочной	4,5–5,5	320–370	до 500	0,1–5	50–70
с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)	3,5–4,5	350–370	до 100	0,1–15	80–90
с твердым оксидным электролитом	2,5–4	1070–1270	—	0,1–3	≥85

Наиболее практической технологией является щелочной электролиз с помощью электроэнергии на атомных реакторах

Щелочной электролиз — процесс прохождения электрического тока через раствор электролита от анода к катоду, вследствие чего на них образуются газы - соответственно, водород и кислород:

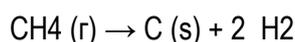
1. на аноде: $2\text{OH}^- \rightarrow 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (выделение кислорода);

2. на катоде : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (выделение водорода);

3. суммарная реакция: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$.

4) Одна из потенциально перспективных технологий получения водорода — пиролиз метана — его термическое разложение на углерод и водород; эта технология позволяет в процессе производства водорода избежать высоких выбросов CO_2 . Углеродный след в таком случае будет на уровне 2–5 кг CO_2 на 1 кг водорода. Данная технология в перспективе обещает достаточно низкую стоимость водорода.

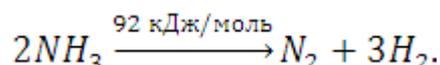
Пиролиз метана (природного газа) с отделением водорода через поток через расплавленный металлический катализатор в «барботажной колонне» - это подход «без парникового газа», который сейчас тестируется в масштабах для производства водорода. Процесс проводится при более высоких температурах (1340 К, 1065 ° С или 1950 ° F).



Твердый углерод промышленного качества может быть продан как сырье для производства или захоронен.

5) Также одной из потенциально перспективных технологий получения водорода является технология каталитического крекинга аммиака, необходимая для хранения и транспортирования водорода в виде жидкого аммиака. Это дешевле, чем хранить водород в сжатом или сжиженном состоянии.

При нагревании аммиак разлагается по реакции:



Процесс протекает на никелевом или железном катализаторе при 1170-1270 К.

Из 1 т аммиака получают смесь, содержащую 2110 м³ водорода и 685 м³ азота. Азот из процесса удаляют адсорбцией на активном угле, силикагеле или методом глубокого охлаждения.

Метод сможет стать перспективным в именно в промышленности только в случае подбора эффективного катализатора. К ним предъявляются серьезные требования: срок службы не менее 5-7 лет при рабочих температурах 600- 950 0С, содержание остаточного аммиака для большинства процессов не более 0,1 %.

Первыми промышленными производителями водорода как топлива станут «Газпром» и «Росатом». Компании должны запустить пилотные водородные установки в 2024 году — на атомных электростанциях, объектах добычи газа и предприятиях по переработке сырья.

К сожалению, сегодня электролиз на базе энергии ветряных и солнечных станций (ВИЭ) в России очень дорог. Однако, по прогнозам ряда аналитиков, стоимость электролиза в ближайшие 30 лет снизится примерно в 10 раз.

9. Барьеры, стоящие на пути развития водородной энергетики

Первый — высокая стоимость низкоуглеродного водорода и как следствие — низкая конкурентоспособность водорода по сравнению с традиционными энергоносителями.

Второй — недостаточные готовность и коммерциализованность технологий производства голубого и зеленого водорода. Оборудование, необходимое для его производства, стоит дорого.

Третий — отсутствие необходимой инфраструктуры для хранения и транспортировки водорода; высокие энергозатратность и стоимость транспортировки (в первую очередь, в части сжижения водорода для его перевозки).

Четвертый — ограниченность правовой базы. Требуется отдельный подход и решение вопросов в области охраны окружающей среды, здравоохранения, промышленной безопасности.

10. Одна из основных проблем водородной энергетики – безопасное хранение и транспортировка водорода

Обычно водородное аккумулирование энергии рассматривается в виде цепочки, связывающей первичный источник энергии, производство водорода, систему хранения водорода и водородную энергоустановку. Относительно применения с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) эта цепочка сводится как правило к получению водорода путем электролиза, хранению водорода в сжатом или твердофазном связанном виде и получению электрической энергии с использованием электрохимических генераторов (топливных элементов) или водородосжигающих установок (включая двигатели внутреннего сгорания).

Водород можно хранить либо в чистом виде, либо в виде химических соединений с высоким содержанием водорода, из которых, при необходимости, он может быть легко получен в одном из следующих процессов:

Изменение параметров или агрегатного состояния водорода:

- сжатие газа или комбинированный процесс сжатия и охлаждения;
- ожижение водорода. Водород, обладающий низкой критической температурой, необходимо охлаждать до температуры ниже 20 К, чтобы сохранять его в жидком состоянии в сосудах без избыточного давления.

Соединение водорода с другими веществами:

- адсорбция газообразного водорода некоторым подходящим адсорбентом, например, активированным углем;
- образование соединений с высоким содержанием водорода.

Таковыми соединениями могут быть:

- соединения с сильной водородной связью, требующие реализации относительно сложных химических процессов для получения водорода. К таким соединениям можно отнести, например, метанол, этанол, аммиак, а также воду, которую можно рассматривать как «носитель» водорода;

– соединения, которые могут быть обратимо преобразованы в другие вещества с более высоким (или низким) содержанием водорода;

– гидриды металлов, то есть соединения «металл»-«водород», обладающие свойством обратимо абсорбировать и десорбировать водород при изменении температуры.

10.1 Методы хранения водорода

Водород является одним из самых энергоемких, экологически чистых и технологически гибких энергоносителей, но при обычных условиях это газ с чрезвычайно низкой плотностью (~0.09 кг/м³ при комнатной температуре и атмосферном давлении). На практике это выражается в том, что для обеспечения 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах, работающих на водороде, необходимо иметь на борту порядка 33 м³ этого газа.

Чтобы увеличить плотность водорода, необходимо либо применить механическую работу для его компримирования до высоких давлений, либо охладить его ниже критической температуры (-239.8°C), или же уменьшить силы отталкивания между его молекулами путем взаимодействия водорода с другим материалом.

Первые два подхода реализуются в ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДАХ (сжатый газ или криогенная жидкость). Третий подход (ХИМИЧЕСКИЕ ИЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ) - хранение водорода в связанном состоянии - основан на взаимодействии водорода (молекулярного или атомарного) с материалом среды хранения (адсорбция, абсорбция, химическая реакция).

Существующие методы хранения водорода

ФИЗИЧЕСКИЕ	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ	ХИМИЧЕСКИЕ
<u>Молекулярный H₂</u> : <i>отсутствие взаимодействия с материалом хранения</i>	<u>Связанная молекула H₂</u> : <i>слабое взаимодействие с материалом хранения</i>	<u>Атомарный H</u> : <i>сильное взаимодействие с материалом хранения</i>
<u>Сжатие</u> : - газовые баллоны; - стационарные системы хранения, включая подземные; - стеклянные микросферы. <u>Сжижение</u> : - стационарные или мобильные криогенные танки	<u>Адсорбция</u> : - цеолиты; - металл-органические каркасы (МОФ); - активированный уголь; - углеродные наноматериалы	<u>Химическая реакция</u> : - гидриды металлов; - аланаты; - гидрофуллерены; - углеводороды; - аммиак и метанол; - H ₂ O + Al, Si, Mg

Широкомасштабная промышленная реализация к настоящему времени освоена для физических методов: ГАЗОБАЛЛОННОГО и КРИОГЕННОГО.

Другие методы сейчас имеют статус перспективных, в основном, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного промышленного производства.

10.2 Физические методы хранения водорода

10.2.1 Хранение ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

Хранение **ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА** в больших количествах при давлениях 1-1.5 МПа не слишком отличается от хранения природного газа. На практике для этого применяют газгольдеры, естественные и искусственные подземные резервуары и т.д. Общая емкость таких систем может достигать нескольких миллионов кубометров H₂, так что они остаются единственной альтернативой для хранения больших количеств водорода с продолжительным циклом заправки хранилища и отбора из него водорода.

Газообразный водород обычно хранят и перевозят под давлением до 15-35 МПа в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких тысяч кубических метров.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15-20 МПа. Весовая плотность хранения водорода в таких баллонах не превышает 1.2-1.5 масс. %, а объемная – 10-12 кг Н/м³. Прогресс в материаловедении обусловил разработку нового поколения газовых баллонов, состоящих из тонкой алюминиевой или пластиковой оболочки, покрытой снаружи композитным пластиком, армированным стеклянным либо углеродным волокном. Такие баллоны позволяют хранить водород под давлением до 35-69 МПа, что соответствует весовой плотности свыше 6 масс. % Н и объемной - до 30 кг Н/м³.

Композитные баллоны на давление 35-50 МПа выпускаются фирмами Dynetec (Канада - Германия), Quantum (США), ВОС (Великобритания).

Основными преимуществами газобаллонного хранения водорода являются простота работы потребителя и отсутствие энергозатрат на выдачу газа.

Компримирование водорода характеризуется довольно высокими энергозатратами (10-15% от теплотворной способности водорода), но при росте давления энергопотребление растет нерезко.

Низкая объемная плотность и проблемы безопасности (взрывоопасный газ под высоким давлением) являются существенными недостатками хранения водорода в газообразном состоянии. Кроме этого, компримирование водорода до высоких давлений является довольно сложной инженерной проблемой, связанной с возможными утечками газа через подвижные уплотнения, а также с водородной коррозией нагруженных конструкционных материалов.

10.2.2 Хранение ЖИДКОГО ВОДОРОДА

Системы хранения **ЖИДКОГО ВОДОРОДА** представляют значительный интерес в силу высоких объемной и весовой плотностей водорода в таких системах. Жидкий водород хранится в специальных резервуарах с двойными стенками (сосуды Дьюара). Водород в виде криогенной жидкости существует в узком интервале температур - от точки кипения -252.77 С до точки замерзания -259.19 С .

Жидкий водород из-за низкой критической температуры (-240оС) можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных контейнерах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более 0.2-0.3 МПа. В противном случае давление в закрытой системе хранения при комнатной температуре

может возрасти до ~104 атм. По этой же причине систему хранения жидкого водорода никогда не заполняют полностью, оставляя не менее 5% объема резервуара для создания газовой "подушки".

Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения. Использование специальных систем теплоизоляции и дополнительного охлаждения позволяет снизить потери водорода и в достаточно малых криогенных танках. Так, жидководородный автомобильный бак, разработанный фирмой Linde, позволяет обеспечить хранение водорода без существенных потерь при неработающем двигателе в течение ~12 суток.

Одной из проблем длительного хранения жидкого водорода является необходимость проведения его **ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ**, поскольку спонтанное превращение ортомодификации, доля которой в равновесном (нормальном) газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в параводород (стабильный при криогенных температурах) сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающим теплоту испарения жидкого водорода (921 Дж/моль). Так, при криогенном хранении жидкого водорода нормального **орто-пара состава** потери на испарение за **7 суток составляют 50%**, в то время как при тех же условиях и за этот же период **жидкий водород, содержащий 92% пара-модификации, испаряется только на 8%**.

В настоящее время технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии являются хорошо отработанными. В результате недавних разработок были созданы высокоэффективные криогенные резервуары, инфраструктура для их заправки, улучшены меры безопасности.

Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимальной, по сравнению с альтернативными методами, весовой плотности хранения водорода - более 15-20 масс. % для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении размера системы хранения этот показатель значительно возрастает, достигая 86 масс. % в крупных криогенных баках для аэрокосмических систем.

Основным недостатком криогенного метода хранения жидкого водорода являются высокие затраты энергии на его реализацию.

10.2.2.1 ЖИДКИЙ ПАРА-ВОДОРОД ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ

КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОРТО-ВОДОРОДА В ПАРА-ВОДОРОД
(ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА – ОСТАТКИ СССР)



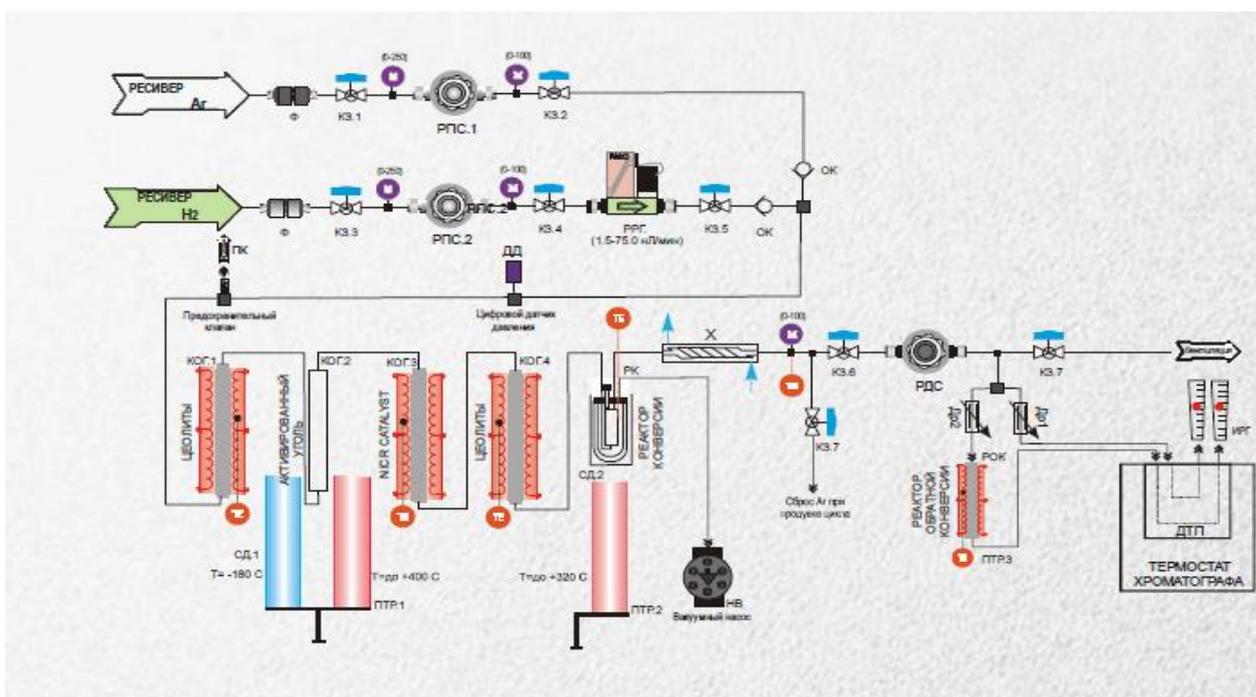
При ожижении водорода его состав соответствует равновесному при н.у. – 75% Орто-Н₂ и 25% Пара-Н₂. Равновесное содержание Пара-Н₂ при 20К соответствует 99,82%. Это приводит к самопроизвольному медленному (~1%/час) переходу жидкого Орто-Н₂ в Пара-Н₂ с выделением тепла (1,4 кДж/моль). Это вызывает разогрев и испарение жидкого водорода. Потери составляют ~ 20% в сутки. Для хранения необходим жидкий Пара-водород. Для этого процесс ожижения водорода совмещают с каталитическим процессом его Орто-Пара конверсии на гетерогенных катализаторах, которые ускоряют Орто-Пара конверсию. Процесс конверсии при низких температурах идет по магнитному механизму, без распада молекулы водорода, путем переориентации ядерных спинов в магнитном поле катализаторов. Активны катализаторы, содержащие Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cd, W, C, PЗЭ, Ag, Rb, др.

Получение жидкого пара-водорода с использованием разработанных в СССР катализаторов ИК-5-1, ИК-5-2, ИК-5-3 и ИК-5-4 было реализовано в промышленном масштабе в г. Чирчик, УзССР. После распада СССР и в связи с развитием водородной энергетики встала задача восстановления технологических компетенций в России, в том числе, и по катализаторам Орто-Пара конверсии Н₂.

В 2015-2017гг в России в Институте катализа были разработаны усовершенствованные технологии получения (без стадий осаждения) наиболее активных катализаторов Орто-Пара конверсии Н₂ ИК-5-1М и ИК-5-4М.



10.2.2.2 ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ПАРА-Н₂





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

В России наработана опытно-промышленная партия катализатор ИК-5-1М (1 т) и передана в Норникель для реализации процесса получения жидкого Пара-водорода производительностью 180 кг/час.

10.2.3 МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА, РЕАЛИЗОВАННЫХ НА УРОВНЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК

10.2.3.1 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В МИКРОКАПСУЛИРОВАННОМ ВИДЕ

Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35-65 МПа), где роль "баллонов" выполняют стеклянные микросферы диаметром 5-500 мкм и толщиной стенки порядка 1 мкм. При повышенной температуре (200-400 С) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет проводить заправку системы хранения водородом и выдачу его потребителю. Метод характеризуется весовой плотностью хранимого водорода до 10 масс. % и объемной плотностью до 20 кг Н/м³. Метод требует дополнительных затрат энергии на нагрев микросфер при заправке хранилища и отборе из него водорода, к тому же возможны высокие потери водорода за счет разрушения стеклянных микросфер при транспортировке.

10.2.3.2 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В КРИОГЕННЫХ СОСУДАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Сущность метода заключается в использовании стандартных композитных баллонов высокого давления (алюминиевая гильза, покрытая армированным пластиком), размещаемых в криогенной теплоизолирующей оболочке. Такие баллоны могут заполняться либо жидким водородом, либо газообразным при пониженной температуре. В последнем случае достигаются более высокие объемные и весовые плотности водорода, чем в газовых баллонах, работающих при комнатной температуре.

Физические методы хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа в большинстве случаев оказываются недостаточно экономически эффективными, удобными и безопасными. Особую проблему составляет эффект водородного охрупчивания металлических составляющих систем хранения водорода, что требует применения дорогих высоколегированных материалов, гарантии правильной сварки, защиты от электрохимической коррозии, применения ингибиторов и покрытий и пр.

Разработка конкурентоспособной, максимально компактной и безопасной технологии хранения в условиях, близких к условиям окружающей среды, позволит водороду более эффективно конкурировать с используемыми в настоящее время природными и синтетическими видами топлива. Реализация такой технологии возможна путем использования физико-химических и химических методов, когда водород хранится в связанном виде.

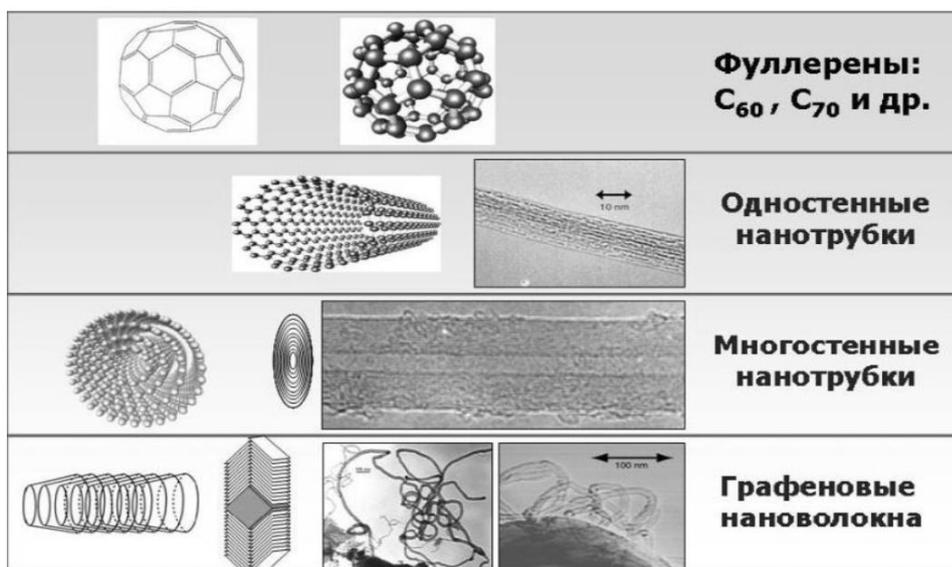
10.3 Адсорбционные методы хранения водорода

Современные методы хранения водорода в связанном состоянии

Сорбенты водорода	Обратимые гидриды, соединения, композиты	Необратимые гидриды и соединения	Водореагирующие металлы и гидриды
Активированная сажа, углеродные нанотрубки и нановолокна, металл-органические каркасные структуры, цеолиты, клатраты,	Металлы, интерметаллические соединения, сплавы, органические соединения, нанокомпозиты: гидриды, МН -MNH ₂ , МН - углерод, МН - «органика»	AlH ₃ , NH ₃ BH ₃ , LiAlH ₄ , LiBH ₄ , LiNH ₂ , H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ OCH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₄ ,	Al, Mg, MgH ₂ , Ca, CaH ₂ , LiAlH ₄ , NaBH ₄ , NaH, LiH, Al + LiH, Si + LiH,

10.3.1 СОРБЦИЯ ВОДОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Огромное число исследовательских работ посвящено сорбции водорода углеродными наноструктурами (фуллеренами, нанотрубками и нановолокнами).



Однако в последнее время опровергаются данные о чрезвычайно высокой водородсорбционной емкости углеродных наноматериалов. Большинство исследователей полагают, что эта величина прямо пропорциональна удельной поверхности и существенно не зависит от типа углеродной наноструктуры. Увеличение водородсорбционной емкости возможно лишь путем создания металлгидрид-углеродных композитов.

10.3.1.1 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ НАНОМАТЕРИАЛОВ (СПГУ Горный Университет – создатель и держатель «дорожной карты» – водородная энергетика в России, Тихоокеанской Северо-западной Национальной Лаборатории (Pacific Northwest National Laboratory))

Среди множества предложенных абсорбирующих водород материалов – углеродные наноструктуры обладают одним из наиболее высоких сорбционных показателей (см. таблицу 1).

Наибольший интерес в данном случае представляют углеродные нанотрубки (УНТ), которые наряду с металлами и жидкостями могут заполняться газообразными веществами и связывать большое его количество.

Указанная способность нанотрубок имеет большое практическое значение, так как открывает возможность безопасного хранения H_2 с целью его дальнейшего использования в качестве экологически чистого топлива в силовых установках на топливных элементах (согласно требованиям Международного энергетического агентства системы хранения должны содержать не менее 5 масс. % водорода и выделять его при температуре не выше 373 К)



Модель адсорбции газов нанотрубкой

Компания Nanomix получила патент США в сфере хранения водорода. Патент описывает низкотемпературный способ хранения водорода с использованием наноструктурированных материалов, в т. ч. легких элементов. Новый способ позволяет химически не связано хранить водород при низком давлении. Традиционно водород хранится при температуре 20 К. Технология Nanomix делает возможным хранение при температурах больших, чем температура сжижения азота – 77 К. По заявлениям разработчиков, новая технология позволит значительно снизить издержки хранения водородного топлива.

В системе хранения водорода Nanomix используется комбинация тепловой изоляции бака с управляемым распределением водорода в емкости. Установка не имеет ограничений по сроку хранения водорода (в традиционных емкостях происходит неизбежное испарение H_2 при хранении) и имеет малую массу (по сравнению с системами газообразного хранения водорода под давлением).

10.3.1.2 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ ЦЕОЛИТОВ

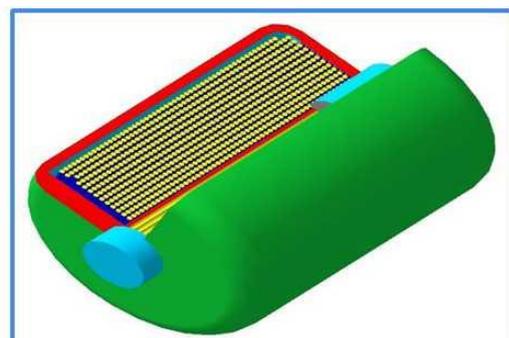
Одним из классов материалов-адсорбентов водорода являются цеолиты - природные и синтетические алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрическими фрагментами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами размером 0.2-1.5 нм

10.3.1.3 ТЕХНОЛОГИЯ CNT ТЕХНОЛОГИЯ НАНОКАПИЛЛЯРНОГО ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА

Водородные аккумуляторы CNT на основе капиллярных и поликапиллярных структур. Исключительный интерес для создания пористой микроструктуры представляют материалы с высокими прочностными характеристиками и низкой плотностью. Это прежде всего композитные углеродные материалы и полимерные материалы. Например, материалы, изготовленные на основе полифенилтерефталата и других аналогичных ароматических полимеров - арамидов (Армос, Терлон, Русар, Кевлар), которые по плотности в 5,5 раз меньше стальных, но прочностные характеристики выше в 6-10 раз. Например, прочность на растяжение хром-никелевой стали может достигать 550 МПа, а прочность на растяжение Армоса достигает $\sigma_{\text{HTK}} = 5500$ МПа.



VS



Композитный баллон TYPE 4

Аккумулятор CNT

Тип баллона	Масса баллона, (кг)	Рабочее давление, (бар)	Геометрический объем, (л)	Масса Водорода, (кг)	Потери в день, (%)	Стоимость, (\$)
TYPE 4	85	700	104	4,1	1-3	>1550
CNT	5,6	>1000		>5,1	-	=500

Материал	ρ , г/см ³	σ limit, МПа
Хром-никелевая	7,8	550
Полиамид	1,4	80
Армос	1,45	5500
СВМ	1,45	4200
Терлон	1,45	3100
Кварц	2,65	>7500
Стекло с МдО	2,3	4200

10.3.1.4 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ВИДЕ ГИДРАТОВ ИЛИ КЛАТРАТОВ

Соединениям включения клатратного типа, которые получают при определенных термобарических условиях из воды и газа и каркас которых образован молекулами воды, а в качестве "гостя" выступают молекулы газов или легколетучих жидкостей. Долгое время считалось, что малые молекулы, такие как водород, не могут скоординировать вокруг себя воду и образовать гидратную структуру. Лишь в 1993 году гидратное соединение водорода было получено экспериментально с

использованием сверхвысоких давлений. Содержание водорода в этом соединении составило около 10 масс. %, что вызвало к нему особый интерес как к потенциальному экологически чистому материалу для хранения водорода. В результате дальнейших исследований удалось снизить барический диапазон существования гидратов водорода, однако в двойной системе H_2-H_2O нижним пределом устойчивости клатратных фаз является давление 80-100 МПа, что существенно ограничивает перспективы их практического использования [25-29]. Можно повысить стабильность водородсодержащих гидратных соединений путем введения второго компонента-гостя - например тетрагидрофурана, способного формировать устойчивый при условиях, близких к нормальным, водный каркас с заполнением части его пустот.

10.4 Химические методы хранения водорода

Водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющиеся средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на две группы.

К первой относятся вещества, имеющие в своем составе химически связанный водород и способные в определенных условиях (повышенная температура и действие катализатора) выделять его. Примерами являются каталитические реакции разложения аммиака при $T = 800-900^\circ C$ и обратимое гидрирование ненасыщенных углеводородов.

Ко второй группе относятся так называемые "водород-генерирующие вещества", способные выделять его в процессе гидролиза. Классическим примером является губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при $550-600^\circ C$. Другими примерами энергоаккумулирующих веществ являются алюминий, кремний и ряд других элементов, гидролиз которых в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях - вплоть до комнатной температуры. Наиболее перспективными являются сплавы на основе таких элементов, содержащие небольшие добавки металла-активатора (например Al-Ga).

Также возможен гидролиз соединений, содержащих в своем составе химически связанный водород. Генерирование водорода из ковалентных соединений имеет место при повышенных температурах ($\sim 400^\circ C$) в присутствии катализатора аналогично материалам первой группы.

Основные преимущества хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии - например в форме аммиака, метанола, этанола - состоят в высокой плотности объемного содержания водорода ($\sim 100 \text{ кг/м}^3$).

Весовая плотность хранения также является достаточно высокой: например для получения 1 кг водорода затрачивается 5.65 кг аммиака (17.7 масс. % H). Экономичность такого хранения и транспортировки достигается не только возможностью использования аммиачного трубопровода (вместо водородного, что в два раза дешевле), но и меньшими энергетическими затратами. При КПД компрессора 75% (для обоих случаев) компрессор для сжатия водорода требует в 20-25 раз меньшей установочной мощности, чем компрессор для сжатия аммиака. Тем не менее, выигрыш в стоимости передачи аммиака

появляется только при транспортировке на дальние расстояния. Использование метанола в качестве сырья для получения водорода и восстановительных газов позволяет сократить расходы на транспортировку и хранение водорода. Затраты на получение водорода из метанола на 20% ниже, чем из природного газа.

Основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии - трудность многократного использования среды хранения водорода.

Исключением являются ненасыщенные углеводороды, для которых можно реализовать обратимые процессы каталитического гидрирования/дегидрирования. Близким к данному методу хранения водорода ("органические гидриды") также является каталитическое гидрирование/дегидрирование двойных C=C связей.

10.5 Металлогидридный способ аккумулирования водорода (ИПХФ РАН)

Альтернативой вышеописанным методам хранения и транспортировки водорода является металлогидридный способ, т.е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений

Наиболее перспективные для аккумулирования водорода металлические материалы

- металлы, интерметаллические соединения и сплавы

Материал	Состав	Рабочий интервал		H в гидриде, масс.%
		T, °C	P, атм	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 2 00	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Интерметаллические соединения	AB ₆ (A - La, Mm, Ca; B-Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1-150	1.2-1.5
	AB ₂ (A - Ti, Zr; B-Cr, Mn, Fe)	-70-150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A ₂ B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

Среди разрабатываемых новых технологий и устройств хранения водорода наиболее экономически приемлемыми и безопасными могут стать устройства и системы, основанные на использовании обратимых металлогидридов – интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород. При этом основная масса водорода в системе находится в связанном твердофазном состоянии, что обеспечивает повышенную безопасность при эксплуатации.

Металлогидридный способ хранения – наиболее компактный и безопасный.

Компактность – из-за плотной упаковки атомов H в гидриде, безопасность – из-за низкого давления H₂. Гидриды интерметаллических соединений имеют наибольшее прикладное значение для создания систем хранения водорода.

Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью вариации их состава позволяет использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, создания термохимических тепловых насосов и водородных компрессоров

Достоинствами металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия являются высокое объемное содержание, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода, компактность и безопасность. Они удобны для хранения, очистки, компримирования и транспортировки небольших количеств водорода, в качестве источника водорода в препаративной и каталитической химии, для обеспечения питанием топливных элементов и в автономных системах энергообеспечения.

Металлогидридные термокомпрессоры имеют существенные преимущества перед механическими компрессорами из-за отсутствия движущихся частей и смазывающих материалов: проще конструкция, выше надежность и безопасность, отсутствие дополнительных примесей в сжатом водороде, меньше вероятность утечек водорода, низкий уровень шума и вибрации.

На основании изученных особенностей технологии металлгидридного хранения и очистки водорода можно выделить следующие перспективные сферы их применения: в качестве систем хранения водорода для энергоустановок резервного питания различных объектов в сочетании с ТЭ или ДВС; в качестве систем аккумулирования энергии для автономных энергоустановок на основе солнечной и ветровой энергии]; в качестве систем очистки водорода различного происхождения, например биоводорода, в автономных системах энергообеспечения или когенерационных (производство электроэнергии, тепла и водорода); в качестве источника водорода для аналитических систем, требующих соблюдения условий безопасности хранения водорода в помещении, например в хроматографии; в качестве портативных источников питания для военных применений.

11. Преимущества у России для развития водородной энергетики

Обширные ресурсы для производства водорода: ископаемое топливо, дешевая электроэнергия, гидро- и атомная энергетика, развитая газотранспортная структура, высокий технологический уровень.

Все это позволяет стать России активным игроком на рынке водородной энергетики.

Мешают этому пока высокая затратность, низкий внутренний спрос на водород и недостаточная конкурентоспособность технологий.

В России ситуация с использованием водорода в качестве топлива пока неоднозначная, так как присуща высокая доля углеводородов в энергосистеме, а переход к безуглеродной энергетике пока не сделан.

Рассматривается Россия пока как основной поставщик водорода, который будет является одним из альтернатив традиционным энергоносителем, в основные страны Европы.

12. Концепция участия МЭП в реализации программы развития водородной энергетики

Основная цель – участие в инновационных проектах государственной корпорации Росатом и основной энергетической компании ПАО «Газпром» для разработки технологий хранения и транспортировки водорода, а также оборудования его получения, хранения и транспортировки и «типовых» проектов размещения оборудования в местах производства и потребления.

Основные функциональные направления:

- взаимодействие с компаниями и организациями, занимающимися технологиями производства водорода, включая: Германия — BASF, Wintershall Dea, Linde, Uniper; Россия — Санкт-Петербургский горный университет (ответственный соисполнитель дорожной карты по развитию водородной энергетики до 2024 года), Томский политехнический университет, Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, Linde, ПАО «Газпром», научно-проектные институты ГК Росатом, научно-производственные предприятия ГК Роскосмос;
- координация взаимодействия с предприятиями и научными организациями, имеющими необходимые компетенции в области водородной энергетики;
- обеспечение участия в приоритетных проектах и программах по развитию водородной энергетики;
- взаимодействие с регионами РФ по вопросам реализации пилотных проектов;
- мониторинг международного рынка водородной энергетики (инициативы, проекты, регулирование, технологии, форумы и др.);
- мониторинг конкурентного окружения на российском рынке.

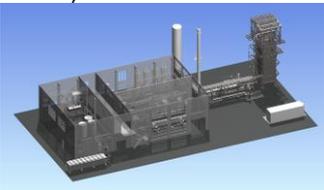
13. Основные выводы

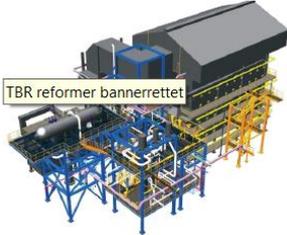
- 13.1 В настоящее время глобальный рынок водорода как энергоносителя или топлива отсутствует.
- 13.2 Прогнозы развития мировой водородной энергетики и глобального рынка водорода в настоящее время имеют высокую степень неопределенности и широкий диапазон оценок.
- 13.3 Одним из ключевых факторов, который будет способствовать глобальному внедрению водородной энергетики, станет развитие технологий применения водородных энергоносителей в различных секторах экономики, обеспечивающих в первую очередь расширение применения **ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**.
- 13.4 В России водород как топливо пока не рассматривается, и в основном потребляется в сфере химии и нефтехимии, основной способ его производства - риформинг метана.
- 13.5 В Европе принята концепция водородной энергетики - использования технологии электролиза воды на ВИЭ (на базе энергии ветряных и солнечных станций) и риформинг метана с системой улавливания углекислого газа. Причем технология пиролиза не рассматривается.
- 13.6 В России электролиз на ВИЭ рассматривается в долгосрочной перспективе и не включается в общую перспективную тенденцию развития оборудования для получения водорода, так как имеются другие обширные ресурсы для производства водорода: ископаемое топливо, дешевая электроэнергия, гидро- и атомная энергетика, развитая газотранспортная структура, высокий технологический уровень.
- 13.7 До наращивания в Европе мощностей по производству зеленого водорода (2050 г), который будет является одним из альтернатив традиционным энергоносителям, Россия рассматривается как основной поставщик водорода в основные ее страны.
- 13.8 Основным критерием оценки технологий водородной энергетики с точки зрения воздействия на климат является объем выбросов парниковых газов на протяжении жизненного цикла водородных энергоносителей (**углеродный след**).
- 13.9 В настоящее время наиболее экономически эффективным способом получения водорода с низким углеродным следом является централизованное производство низкоуглеродного водорода на базе технологий **паровой конверсии метана** и **газификации угля** с обеспечением улавливания углекислого газа, а также производство безуглеродного водорода методом **электролиза воды** на базе электроэнергии АЭС.
- 13.10 Основные зарубежные компании по производству оборудования получения технических газов имеют запатентованные методы и оборудование получения водорода по существующим технологиям.

13.11 Паровая конверсия метана является наиболее широко используемым процессом для получения водорода. Это в значительной степени связано с его экономической эффективностью при получении водорода высокой степени чистоты. Водород, полученный из природного газа конверсией, может быть использован в промышленных процессах (в частности, производстве аммиака) и топливных элементах. Риформинг обычно осуществляется в многотрубчатых реакторах с неподвижной стационарной фазой, вставляемых в крупные газовые печные установки для обеспечения необходимой энергией. Процесс работает под высоким давлением на поверхности коммерческого катализатора на основе никеля с временем контакта более одной секунды.

Природный газ реагирует с паром на никелевом катализаторе при температуре 1200 К и общем давлении 20-30 атмосфер. Учитывая, что природный газ содержит сернистые примеси, во избежание деградации катализатора необходима предварительная очистка. Чистый поток метана затем поступает в реактор, загруженный никелевым катализатором. Образующийся газ отличается высоким содержанием водорода, но содержит часть окиси углерода, которая, в свою очередь, преобразуется во втором или третьем реакторе для получения дополнительного водорода в результате реакции с водяным паром. Получаемый газ в основном состоит из водорода, но содержит также двуокись углерода и небольшое количество неконвертированного метана, а также следы окиси углерода (обычно 1% по объему). Действующие установки производства водорода включают установки компрессии/абсорбции/десорбции, позволяющие получать водород высокой чистоты (99.999% по объему).

Основные лицензиары по производству оборудования для получения водорода методом паровой конверсии метана (steam methane reforming – SMR)

Лицензиар	Официальный партнёр	Примечание
Mahler AGS установки серии HYDROFORM-C (>200 Нм ³ /ч) 	Компания "ЭкоГазСистем" +7 (495) 780 22 52	-водород из метанола установки серии HYDROFORM-M -чистый водород из различных водородсодержащих газов установки серии HYDROSWING -азотно-водородная смесь установки HN/HNX
Air Liquide SMR-установки	Air Liquide Global E&C Solutions Moscow OOO +7 495 641 28 94	-водород без попутного производства пара установки серии SMR-X™
Linde SMR-установки	Linde Gas Россия	
Air Products Генераторы PRISM	ООО Эйр продактс газ	Инжиниринг осуществляет компания Technip

Chengdu Tcwy New Energy Technology Co., Ltd. 	нет	Собственный инжиниринг
Haldor Topsoe A/S (HQ) Установки риформинга ТПСЕ НТСР 	ООО «Хальдор Топсе» +7 495 956 32 74	Установки поставлялись на ТАНЕКО, Московский НПЗ, Роснефть-КНПЗ Самара
Компания Uhde Uhde High Pressure Technologies GmbH 	нет	Германия +49 2331 967-0
Iwatani International	нет	Япония http://www.iwatani.co.jp/eng/index.html

Основные предприятия России по производству оборудования для получения водорода методом паровой конверсии метана (steam methane reforming – SMR)

ООО "ФАСТ Инжиниринг" (г. Москва) FAST ENGINEERING Ltd	http://www.fe1.ru/ +7 (495) 718-8196
АО "НПП "Машпром" (г. Екатеринбург) .	https://mashprom.ru/company/geo/ +7 (343) 247-81-32
ООО "Газохим Инжиниринг"(г. Уфа)	https://hydrofuel.ru/hydrogen.html + 7 (347) 294-02-46

13.12 Наиболее экологичный способ производства водорода **электролизом воды** на базе электроэнергии ВИЭ.

13.13 В качестве приоритетных новых технологий производства водорода в первую очередь рассматриваются:

- пиролиз углеводородного сырья,
- получение водорода различными способами на базе энергии высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (далее – ВТГР),
- термохимические способы производства водорода.

13.14 В России пока не имеется организации (завода-производителя), предлагающей запатентованные комплекты решения и оборудование для получения водорода в промышленном масштабе в качестве топлива.

13.15 Развитие водородной энергетики в России планируется в три этапа.

I этап (2021-2024 годы)

предполагает создание водородных кластеров и пилотных проектов для достижения производства и экспорта водорода не менее 0,2 млн тонн к 2024 году.

На первом этапе предполагается разработка отечественных технологий водородной энергетики, в том числе:

- а) **паровой конверсии метана** (и/или автотермического риформинга, парциального окисления), а также **производства водорода из угля** с обеспечением их готовности к применению в промышленности;
- б) **электролиза воды**, в том числе щелочных и твердополимерных электролизеров;
- в) крупнотоннажного хранения и транспортировки в жидком виде, в том числе на дальние расстояния морским транспортом;
- г) применения водородных энергоносителей, в первую очередь в топливных элементах.

Основные российские научно-исследовательские организации, участвующие в работах по водородной энергетике и топливным элементам

1	СПГУ Горный Университет	<p>Головная научная организация по водородной энергетике в России</p> <p><u>Добычи и производство водорода, метана и метанола с низким углеродным следом</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -технологии получения зеленого – электролиз, синего – риформинг метана и угля+ CCS&CCU, а также бирюзового пиролизного водорода; -GTC-процессы получения метанола и прочей продукции из попутного нефтяного газа; -процессы получения ароматических углеводородов и азота, как носителей для транспорта водорода. <p><u>Хранения и транспорта водорода</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - коррозия и охрупчивание конструкционных материалов и сварных швов; компримирование и сжижение водорода; - оценка возможности использования существующих газопроводов для транспортировки компримированного и сжиженного водорода; - адаптация существующих газотранспортных и газораспределительных систем, а также оборудования к условиям перехода на метано-водородную смесь и чистый водород; - исследование растворимости водорода в различных конденсированных средах (жидкостях, на твёрдом носителе, в том числе саже, а также
---	----------------------------	--

	<p>образования гидридных соединений) с целью решения вопроса более эффективного хранения и транспорта водорода.</p> <p><u>Развитие зеленых источников энергии</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - использование потенциала Арктики в области ветряной и солнечной энергетики для энергообеспечения автономных локальных объектов и технологических процессов на линейных трубопроводах; - потенциал гидроэнергетики для производства зеленого и бирюзового водорода, а также продукции с низким углеродным следом; - использование тепла Земли для производства электричества, в том числе оценка потенциала существующих нефтяных и газовых месторождений на различных стадиях разработки, как источника геотермальной энергии. <p><u>Захват, транспорт, переработка или захоронение углекислого газа CCS&CCU</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -анализ существующих и разработка новых технических решений, направленных на утилизацию двуокиси углерода в технологических процессах металлургии, химической технологии и смежных отраслях производства; -захват и сбор CO₂ на крупных объектах его генерации; -транспорт и хранение CO₂, материалы трубопроводов, стойкие в CO₂ при повышенных температурах; -долгосрочное связывание или закачка CO₂ под землю; -переработка CO₂ в востребованную продукцию <p><u>Проектирование технологических цепочек и конструирование оборудования для получения, транспорта и использования водорода</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -моделирование технологических цепочек процессов в HYSYS; -CFD-моделирование в AnSYS; -проектирование КИПиА; -разработка базового проекта, эскизной и рабочей конструкторской документации на опытно-промышленные технологические комплексы; -вопросы безопасности добычи, транспорта и хранения водорода и метанола. <p><u>металлургия и химическая технология</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -сокращение углеродного следа при добыче сырья и его переработке в металлургической и химико-технологической отраслях промышленности; -исследование возможностей использования водорода и электроэнергии вместо кокса или
--	--

		<p>иногo углеводородного сырья для реализации процессов выплавки металлов, других технологических процессов, связанных с термической обработкой сырья</p> <p><u>Материаловедение</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -исследование взаимодействия компримированного и сжиженного водорода с конструкционными материалами и другими веществами; -создание новых материалов, в том числе вопросы разработки специальных сталей и сплавов, устойчивых к действию низких температур, в том числе легированных РЗМ; -анализ текущего состояния баланса производства и потребления РЗМ (скандия, иттрия и лантаноидов) в РФ, развитие производственной базы редких и редкоземельных металлов для нужд развития возобновляемой энергетики; -технологии полезного использования сажи, а также получение углеродных наноструктурированных материалов и их применение в различных отраслях. <p>Использование водорода и метанола для получения электроэнергии на топливных элементах</p> <ul style="list-style-type: none"> -щелочные топливные элементы; -топливные элементы с протонно-обменной мембраной; -метанольные топливные элементы; -топливные элементы на основе ортофосфорной кислоты; -твердотельные оксидные топливные элементы; -воздушно-алюминиевый электрохимические генераторы и т.д.
2	<p>КОНСОРЦИУМ по развитию водородных технологий «ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ВОДОРОДНАЯ ДОЛИНА»</p>	<p>Томский политехнический университет, Институт катализа СО РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт нефтехимического синтеза РАН, Самарский государственный технический университет, Сахалинский государственный университет</p>
3	<p>Комплексная программа «Водородная энергетика и топливные элементы»</p>	<p>Норильский никель:</p> <ul style="list-style-type: none"> -Томский политехнический университет -ИБТЭ Институте высокотемпературной электрохимии УО РАН -ИХТТ Институт химии твердого тела УО РАН
4	<p>ОИВТ Объединенный институт высоких температур</p>	<p>Лаборатория Водородных энергетических технологий:</p> <ul style="list-style-type: none"> -водородо-кислородные парогенераторы мегаваттного класса мощности; -очистка водорода методом продувки через металлгидрид; -водородно-воздушная газотурбинная система

		аккумуляции энергии
5	Институт проблем химической физики РАН ИПХФ РАН	<p><u>Получение водорода:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -Матричная конверсия природных и попутных газов в водородсодержащий газ на основе матричных горелок; -Получение водорода в комбинированном процессе некаталитической матричной и паровой конверсии углеводородных газов; -Паровая конверсия углеводородов в мембранном реакторе для получения водорода высокой чистоты; <p><u>Хранение водорода</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -Разработка водород аккумулялирующих материалов и компактных и безопасных систем хранения водорода на их основе. -Разработка металлгидридных систем компримирования электролизного водорода; -Разработка водород генерирующих материалов и систем получения и компримирования водорода; -Разработка водородных систем резервного электроснабжения на основе металлгидридных аккумуляторов топливных элементов; -Разработка водородных систем аккумулялирования электроэнергии
6	Институт катализа им.Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН	Твердо-оксидные ТЭ, катализаторы, топливные процессы -устройства риформинга углеводородных топлив
7	Институт высокотемпературной электрохимии УО РАН	Высокотемпературные твердо-оксидные топливные элементы и устройства на их основе
8	Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН	Производство и очистка водорода
9	Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН	Технология получения многослойных пористых кремниевых мембран для ТЭ и кремниевых каталитических подложек для риформинга углеводородного топлива и получения водорода
10	Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова РАН	Исследование и разработка опытно-промышленных образцов высокотемпературных ТЭ на основе конденсатных полимеров
11	Институт машиноведения Уральского отделения РАН	Интегрированные системы получения, аккумулялирования, хранения и снабжения водородом
12	ФГУП Уральский электрохимический комбинат	Электрохимические генераторы на базе щелочных и протон-обменных ТЭ

13	Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИэкспериментальной физики (ФГУП РФЯЦ —ВНИИЭФ)	Энергетические установки на основе ТЭ с протон-обменными Мембранами Энергетические установки на основе твердо-оксидных ТЭ
14	Российский научный центр «Курчатовский институт»	Производство, аккумулирование, хранение и снабжение водородом. Твердо-полимерные ТЭ
15	Государственный научный центр РФ Физико-энергетический институт имени А.И.Лейпунского	Твердо-оксидные ТЭ и энергетические устройства на их основе
16	ОАО «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им.С.П.Королева»	Энергетические устройства на базе ТЭ для автотранспорта и бытовых нужд
17	ОАО «Специальное конструкторское бюро котлостроения»	Энергетические устройства на базе ТЭ
18	ООО «Флагман Гео»	Распределенные системы контроля на их основе для всего цикла приложений водородной энергетики. Организация серийного производства. Разработка серийных систем мониторинга выбросов парниковых газов в производственной цепочке для различных схем производства, транспортировки и использования водорода
29	ВНИИАЭС	Атомно-водородная энергетика для крупномасштабного производства и потребления водорода Создание стендового испытательного комплекса производства, хранения, упаковки и транспортировки водорода в районе расположения Кольской АЭС
20	Научные центры Министерства обороны и предприятия по программе Гособоронзаказа	Создание портативного водородного электрогенератора Создание водородного двигателя для подводных аппаратов

II этап (2025-2035 годы)

предполагает запуск первых коммерческих проектов производства водорода с достижением объемов экспорта не менее 2,0 млн тонн в 2035 году (оптимистичная цель – 7,0 млн тонн).

На втором этапе планируется серийное и массовое применение водородных технологий, создание промышленных производств оборудования для получения водорода из ископаемого сырья, электролизеров, оборудования для хранения и транспортировки водорода, топливных элементов с обеспечением возможности экспорта отечественных технологий водородной энергетики.

III этап (2036-2050 годы)

предполагает широкомасштабное развитие мирового рынка водородной энергетики. Объемы поставок водорода на мировой рынок могут достигнуть 8,0 млн тонн к 2050 году (оптимистичная цель – 30,0 млн тонн). Стоимость производства водорода на базе ВИЭ приблизится к стоимости производства водорода из ископаемого сырья, что позволит начать реализацию крупных проектов по производству и экспорту низкоуглеродного водорода, произведенного на базе ВИЭ.

На третьем этапе Российская Федерация может стать крупным экспортером водорода в страны Азиатско-Тихоокеанского региона и Европейского союза. Кроме того, Российская Федерация может стать поставщиком технологий водородной энергетики на мировой рынок.

На внутреннем рынке Российской Федерации будет начато коммерческое применение водородных технологий на транспорте, в энергетике и промышленности.

13.16 Технологии хранения и транспортировки водорода являются одним из наиболее значимых СДЕРЖИВАЮЩИХ ФАКТОРОВ для развития водородной энергетики. В настоящее время имеется технология хранения и транспортирования водорода в как газа в твердом состоянии упакованного в ТГКЭЛ.

13.17 Широкомасштабная промышленная реализация хранения и транспортировки водорода к настоящему времени освоена для физических методов: ГАЗОБАЛЛОННОГО и КРИОГЕННОГО. Внедряется промышленный способ отверждения.

13.18 Перспективными методами хранения и транспортировки водорода являются:

-отверждение водорода;

-орто-пара конверсия жидкого водорода;

-хранение водорода с помощью наноматериалов, в том числе нанокапиллярное хранение водорода;

-хранение водорода в химически связанном состоянии - в форме аммиака, метанола, этанола;

-металлогидридный способ хранения.

Основные российские научно-исследовательские организации, участвующие в работах по созданию перспективных методов хранения и транспортировки водорода:

1	СПГУ Горный Университет
2	ТПУ Томский политехнический университет
3	ИК Институт катализа СО РАН
4	ИПХФ РАН Институт проблем химической физики РАН
6	ИМАШ РАН Институт машиноведения Уральского отделения РАН
7	Российский научный центр «Курчатовский институт»
8	Предприятия по программе Гособоронзаказа

13.19 В рамках стимулирования научных исследований и конструкторских разработок (далее – НИОКР) в области водородной энергетики в России предполагается использовать меры государственной поддержки, в том числе компенсации части затрат на НИОКР, применения повышающего коэффициента к расходам на НИОКР, уменьшающим налогооблагаемую прибыль организаций, гранты на разработку водородных технологий, формирование целевых фондов из бюджетных и внебюджетных источников.

13.20 Существующие проблемы по высокой энергозатратности, стоимости хранения и транспортировки водорода (в первую очередь, в части сжижения водорода для его перевозки) должны решаться по внедрению технологий, прежде всего, получения, упаковки и транспортировки водорода в третьем состоянии (твердый газ), а также в виде жидкого и твердого аммиака, с возможностью использования закрытых элементов, готовых к применению в инфраструктуре страны для которой транспортируется/получается водород.

Приложение А –

Эффективность производства водорода при объемах производства 100 т H₂ в сутки (4170 кг/ч)

Паровая конверсия углеводородов

Полная конверсия проходит в две стадии: первая (частичная конверсия) - конверсия гомологов метана преимущественно в метан на начальном участке реакционной зоны и вторая - конверсия метана с получением водорода и окислов углерода.

При паровой конверсии природного газа (ПКМ) получается синтез-газ, богатый водородом (70-75% по сухой массе) вместе с СО (7-10%), СО₂ (6-14%) и с небольшим количеством метана (2-6%). Основной процесс ПКМ является эндотермическим, т.е. требует дополнительного подвода тепла, которое обеспечивается за счет сжигания некоторого количества природного газа. На последующих стадиях организуются дополнительные процессы, направленные на увеличение выхода водорода и очистку его от примесей. В результате может быть получен водород высокой степени чистоты (99+%).

При объемах производства 100 т H₂ в сутки (4170 кг/ч) эффективность производства водорода может достигать 70-80%.

На рис. А1 показана упрощенная схема паровой конверсии метана с выходом продукта (водорода) в виде сжатого газа.

Параметры паровой конверсии для случая получения сжиженного водорода приведены на рис. А2.¹

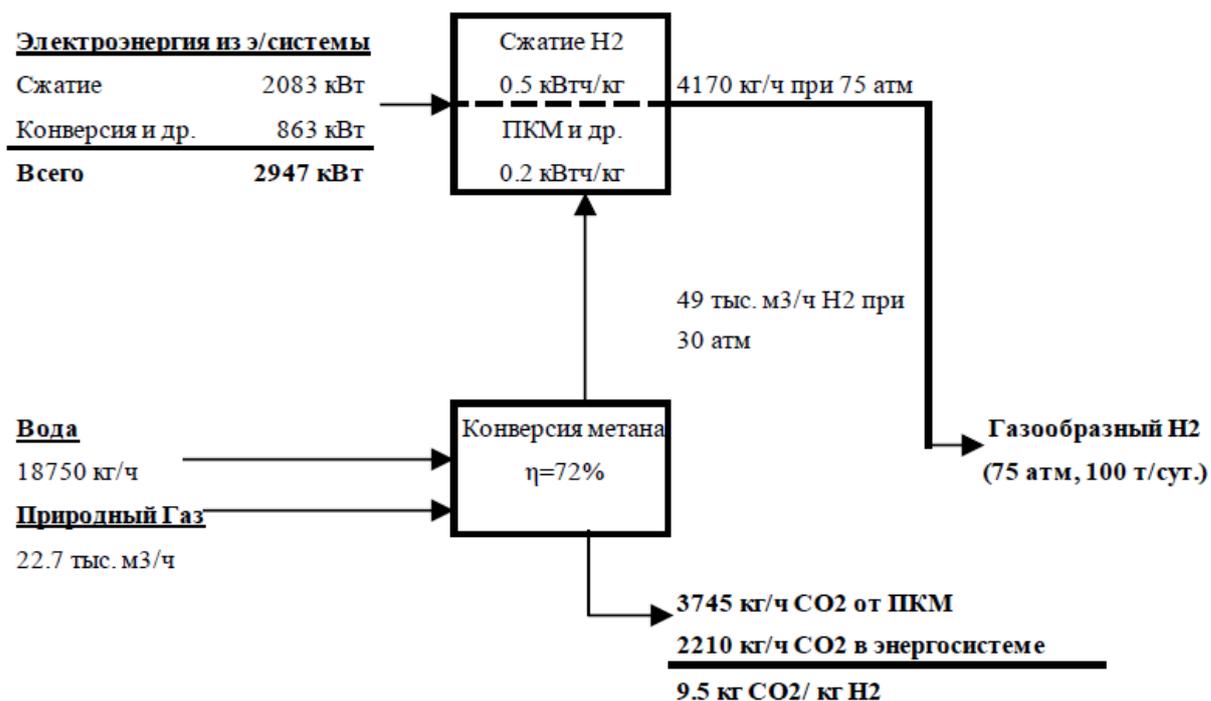


Рисунок А1 - Модель производства сжатого водорода из природного газа

¹ При описании других схем производства водорода опускается производство сжиженного водорода, т.к. этот модуль во всех схемах принят одинаковым

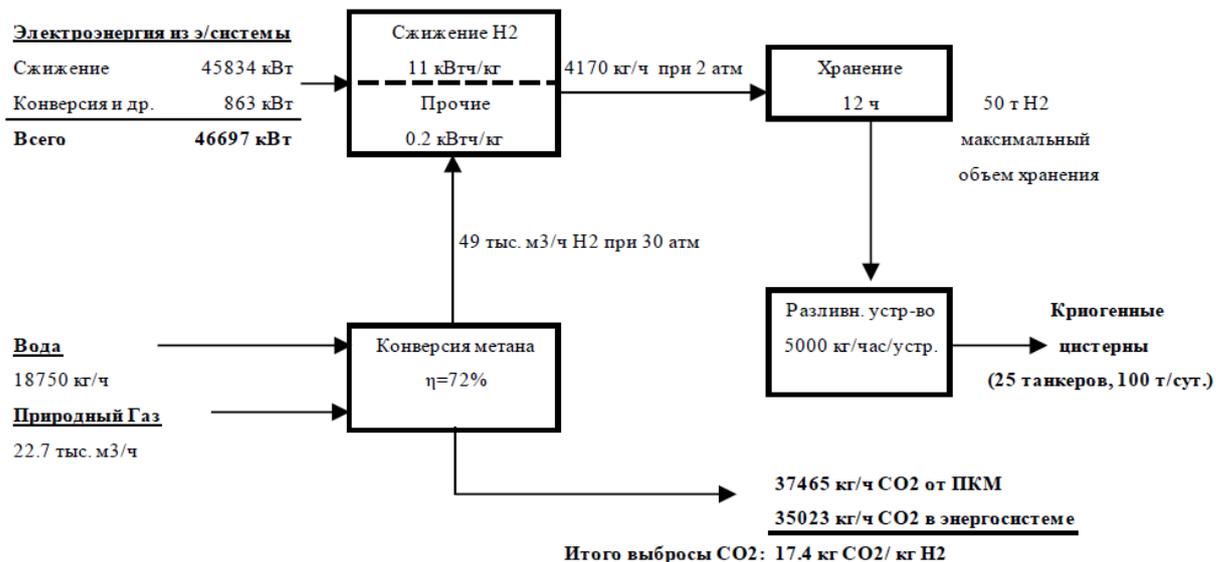


Рисунок А2 - Модель производства сжиженного водорода из природного газа

В технологии производства сжатого водорода паровой конверсией метана удельные расходы на 1 кг Н₂ составляют: природного газа - 5,0-5,5 м³; воды - 4-4,5 кг; электроэнергии - 0,7-0,9 кВтч. Выбросы CO₂ с учетом потерь природного газа при магистральном транспорте и выработке электроэнергии в энергосистеме достигают 9,5 кг/кг Н₂.

Метод не является экологически абсолютно чистым, т.к. ему сопутствуют выбросы CO₂ и других парниковых газов, которые образуются как в самом процессе ПКМ, так и за его пределами в системе транспорта газа и генерирования электроэнергии, вырабатываемой в энергосистеме, где в течение длительного времени еще будут преобладать тепловые электростанции, сжигающие органические топлива.

Газификация твердых топлив

Процесс газификации угля осуществляется в несколько стадий. Итоговая реакция процесса газификации угля является эндотермической и для ее реального осуществления необходимо подводить к системе теплоту (900-1200°C). Эта теплота в конечном итоге может быть получена за счет дополнительного сжигания некоторого количества угля (автотермический процесс). Подвод теплоты для осуществления реакций окисления углерода может быть организован также через стенку реактора или непосредственным добавлением кислорода и водяного пара в реакционный объем (аллотермический процесс). Продукты парокислородной газификации представляют собой смесь CO₂, CO и Н₂. На первой стадии обычно не весь углерод оказывается полностью окисленным, что требует организации последующего доокисления окиси углерода до CO₂ с целью получения дополнительного количества водорода.

На рисунке А3 показана схема производства газообразного водорода по методу газификации угля. По этой технологии удельный расход угля равен 7,0-7,5 кг/кг Н₂; воды - 9 кг; электроэнергии - 0,7-0,8 кВтч. Выбросы CO₂ составляют 21,8 кг. Как видно, в процессе газификации угля при одинаковом выходе водорода выбросы CO₂ оказываются в 2,3 раза больше, чем при получении газообразного водорода по методу ПКМ.

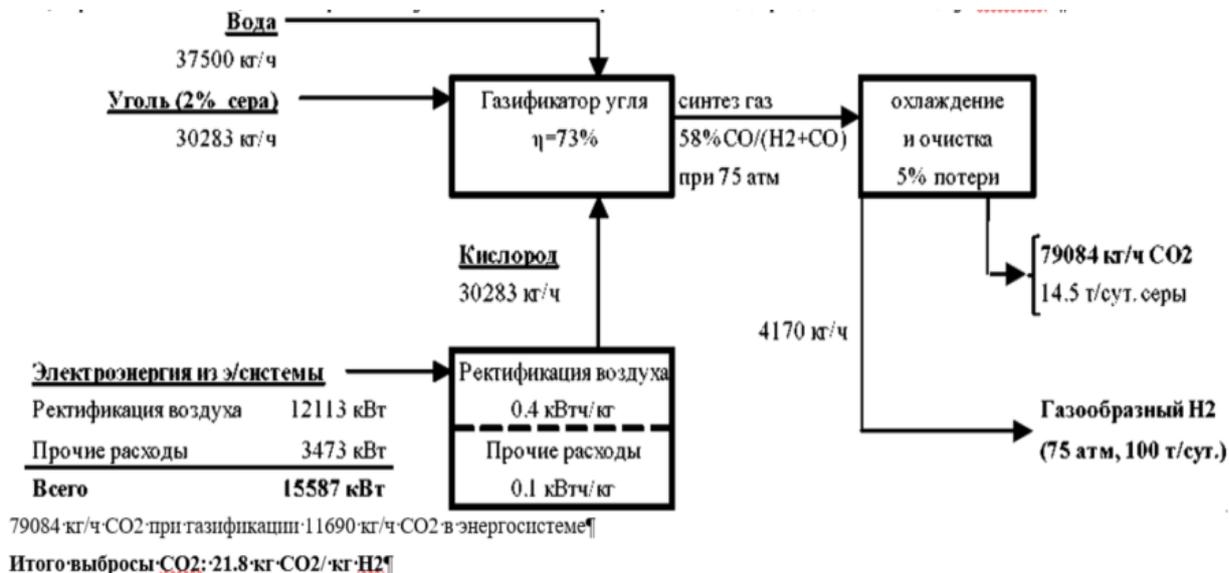


Рисунок А3 - Модель производства сжатого водорода путем газификации угля

Термохимическое разложение воды при использовании энергии высокотемпературного ядерного реактора (ВТЯР)

В основе термохимического производства водорода лежит йодно-серный процесс (S-I процесс). Название данный химический цикл получил за счет промежуточных продуктов реакции йода и термически разлагаемой серной кислоты. В целом же S-I процесс состоит из трех химических реакций, реагентом в которых выступает вода, а конечными продуктами водород и кислород. Прохождение двух из трех реакций проходит при температуре 800-1000°C с поглощением теплоты, для подвода которой служит тепло от ВТЯР. Электроэнергия для остальных процессов (сжатие или сжижение водорода и др.) поступает от энергосистемы. Эффективность производства водорода в таком процессе может достигать 40-60%.

Вид и параметры модели производства водорода путем термохимического разложения воды на базе ВТЯР представлены на рис. 5. По данной технологии удельный расход теплоты равен 60-65 кВтч (т)/кг H₂; воды - 9-20 кг; электроэнергии - 2,0-2,5 кВтч. Выход кислорода достигает 8 кг; выбросы CO₂ - 1,7 кг.

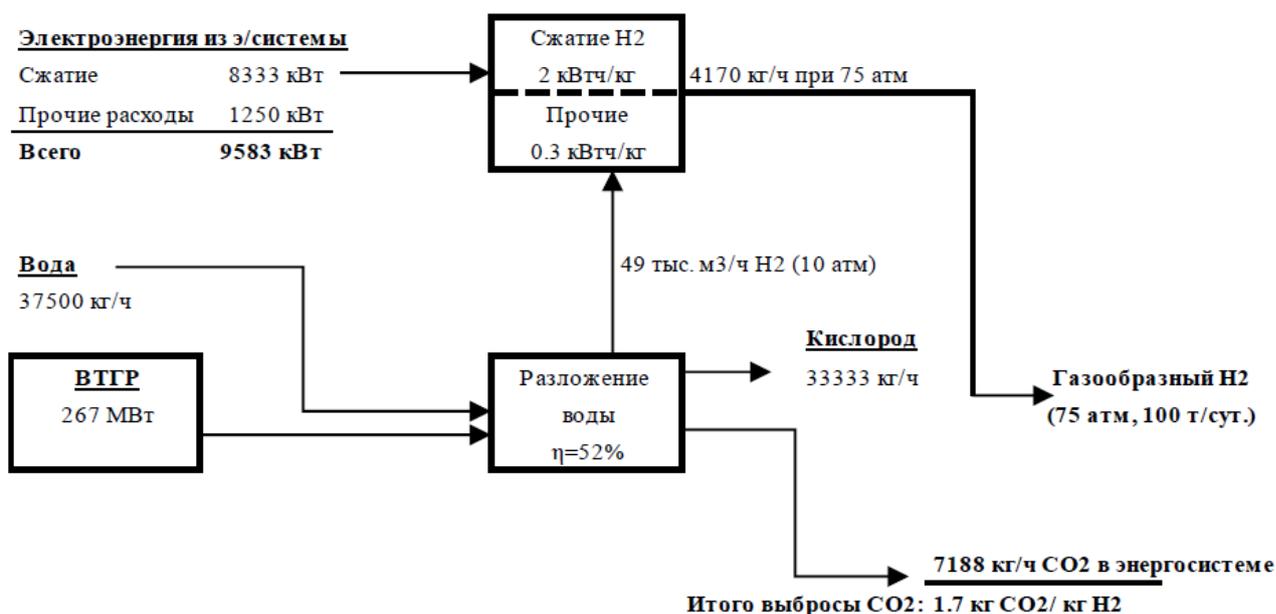


Рисунок А4 - Модель производства сжатого водорода на базе ВТЯР путем термического разложения воды

Электролиз воды

Наиболее широко используемая технология электролиза основана на применении щелочных электролитов. Усовершенствованные щелочные электролизеры могут быть использованы для крупномасштабного производства водорода из воды с относительно высокой суммарной эффективностью преобразования первичной энергии, равной 2836% с учетом КПД электростанции на уровне 35-40%.

Между тем, перспективы электролиза связаны с применением твердо-полимерных электролизеров (ТПЭ) с платиновыми катализаторами, обеспечивающих более высокий выход водорода. ТПЭ электролизеры характеризуются значительно большими удельными капитальными затратами, чем щелочные, но эти затраты уменьшаются при переходе к большим объемам производства. ТПЭ электролизеры имеют преимущества при эксплуатации, чем щелочные, и способны работать в обратном направлении, как топливные элементы для производства электричества из водорода.

Еще один тип электролизеров - высокотемпературные электролизеры. Высокотемпературный электролиз водяного пара происходит при температурах 800 - 1000°C. Требования к электродным материалам при таких условиях очень высоки. Материалы должны обладать высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью.

В качестве источника электроэнергии для электролиза целесообразно рассматривать несколько вариантов: энергоснабжение от энергосистемы и выработка электроэнергии на месте на базе возобновляемых источников энергии, например, солнечной или ветровой энергии.

Электролиз на электроэнергии от энергосистемы.

На рис. А5 показана схема электролиза воды на электроэнергии от энергосистемы. Основные недостатки этого метода заключаются в количестве используемой энергии и сопутствующих выбросах парниковых газов при производстве электроэнергии.

По данной технологии удельный расход составляет: электроэнергии - 55-60 кВтч/кг H₂; воды - 9 кг. Выход кислорода равен 8 кг/кг H₂; выбросы CO₂ - 41.1 кг/кг H₂.

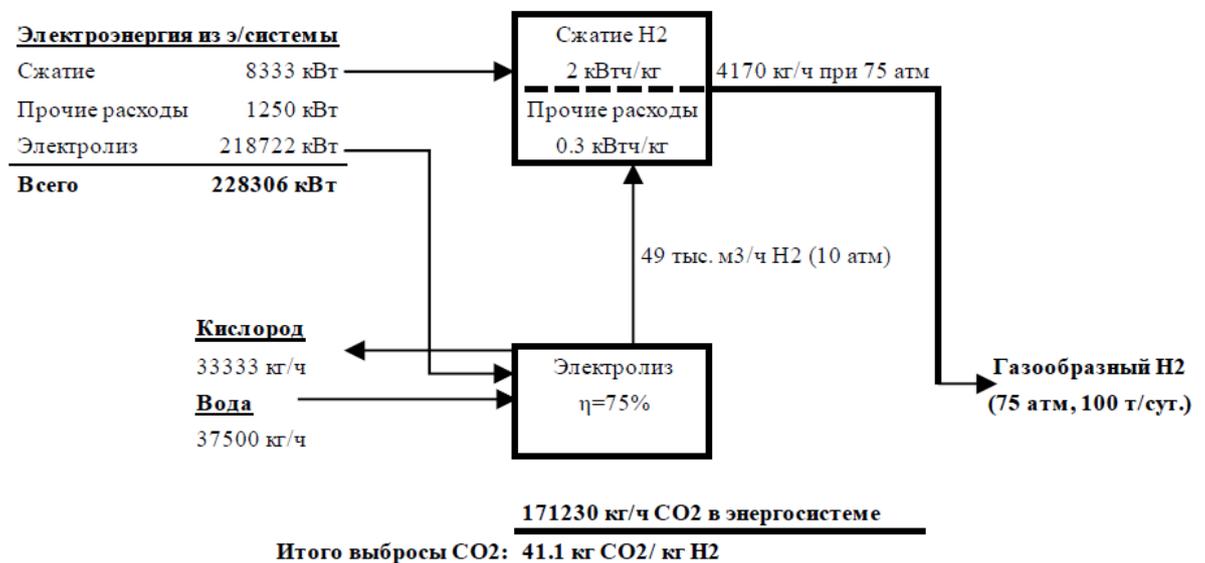


Рисунок А5 - Модель производства сжатого водорода электролизом воды при использовании электроэнергии от энергосистемы

Электролиз на базе солнечной энергии.

В этом случае источником электроэнергии являются фотоэлектрические преобразователи. Стоимость электролизеров и солнечных батарей остается основной проблемой при выборе этой технологии. Важными особенностями солнечной инсоляции, как энергоисточника, являются относительно низкий поток энергии солнечного излучения в умеренных широтах (около нескольких сотен ватт на квадратный метр в условиях России) и

большие суточные и сезонные колебания интенсивности излучения. Это ведет к низкому значению коэффициента использования установленной мощности источника, не превышающие 20-40 %) в средних широтах. Это обстоятельство является серьезным препятствием для использования солнечной энергии в производстве электроэнергии и, соответственно, водорода.

При использовании энергии СЭС и ВЭС основные показатели технологий совпадают с аналогичными величинами модели на базе энергосистемы; выбросы же CO₂ отсутствуют.

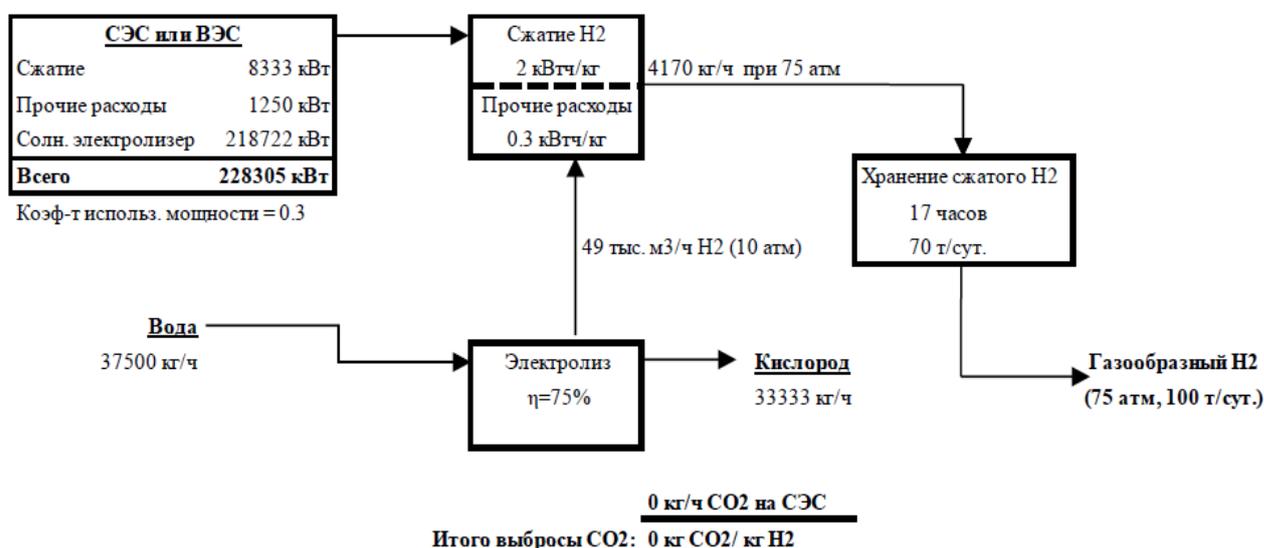


Рисунок А6 - Модель производства сжатого водорода электролизом воды при использовании солнечной и ветровой энергии

Электролиз на базе энергии ветра).

При использовании энергии ветра имеют место те же расходные характеристики, что и при получении водорода на базе солнечной энергии. Обе технологии применимы для производительности по водороду не более 10 т/сут., что соответствует мощности ВЭС или СЭС 20-25 МВт (э).