

В. А. СОБЯНИН, В. А. КИРИЛЛОВ

НА ПОРОГЕ ВОДОРОДНОЙ ЭРЫ

— Какое топливо заменит уголь?
— Вода, — ответил инженер.
— Вода? — переспросил Пенкроф. — Вода будет гореть в топках пароходов, локомотивов, вода будет нагревать воду?
— Да, но вода, разложенная на составные части, — пояснил Сайрес Смит. — Без сомнения, это будет делаться при помощи электричества, которое в руках человека станет могучей силой, ибо все великие открытия — таков непостижимый закон — следуют друг за другом и как бы дополняют друг друга.

Да, я уверен, что наступит день, и вода заменит топливо: водород и кислород, из которых она состоит, будут применяться и раздельно; они окажутся неисчерпаемым и таким мощным источником тепла и света, что углю до них далеко! Наступит день, друзья мои, и в трюмы пароходов, в тендеры паровозов станут грузить не уголь, а баллоны с двумя этими сжатыми газами, и они будут сгорать с огромнейшей тепловой отдачей.

Ж. Верн,
«Таинственный остров»



СОБЯНИН Владимир Александрович — доктор химических наук, зав. лабораторией каталитических процессов в топливных элементах, зам. директора Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск). Проректор Новосибирского государственного университета. Имеет 13 патентов



КИРИЛЛОВ Валерий Александрович — доктор технических наук, зав. лабораторией математического моделирования многофазных процессов Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск). Имеет более 30 патентов, в том числе на каталитический реактор для получения синтез-газа

От водорода — к топливным элементам

И все-таки — почему именно водород? До сих пор основными источниками энергии служили ископаемые углеродсодержащие топлива (уголь, нефть, газ). При их сжигании углерод окисляется кислородом воздуха, образуя всем известный углекислый газ (CO_2). Многие считают, что именно он наравне с другими так называемыми парниковыми газами несет ответственность за потепление климата в последние десятилетия, грозящее нам экологическими катастрофами.

А что, кроме энергии, получается при соединении кислорода и водо-

рода? Правильно — обыкновенная вода! Представьте себе автомобиль на водородном топливе — что может быть чище и безопаснее для окружающей среды? Единственное, но существеннейшее препятствие для использования водорода в качестве энергоносителя заключается в том, что в свободном состоянии его в природе практически НЕТ. Поэтому для создания водородной энергетики в первую очередь необходимы технологии, позволяющие наладить крупномасштабное производство водорода, а также его хранение и транспортировку. Второе, но не менее важное условие — создание промышленных энергоустановок нового поколения, в которых в качестве топлива будет использоваться водород.

Есть серьезные основания считать, что в XXI веке произойдет постепенное вытеснение ископаемых углеродсодержащих энергоносителей (уголь, нефть, газ) новым, экологически чистым — водородом. Впервые о водороде как энергоносителе и, тем самым, о водородной энергетике речь зашла в романе Жюль Верна «Таинственный остров». В ходе неторопливой беседы его основных действующих лиц великий француз уже в 1874 г. высказал смелую мысль, что в будущем человечество будет получать энергию из воды, разлагая ее на водород и кислород, а затем сжигая водород.

Как бы фантастически эта идея ни звучала, она не является столь безумной, как может показаться на первый взгляд. Давайте попытаемся в меру собственных сил и способностей продолжить беседу Смита и Пенкрофа, а именно — рассмотреть (конечно, не во всех аспектах — объять необъятное невозможно) состояние дел по водородной энергетике и топливным элементам как ее важнейшей составляющей

Но вернемся к водороду. Нелишне заметить, что водород и водородсодержащий газ (так называемый *синтез-газ*) традиционно широко применяются в различных отраслях экономики: химической, нефтеперерабатывающей, металлургической, радиоэлектронной, даже в пищевой промышленности (например, гидроированием растительных масел получают твердые жиры, маргарины).

Что же касается новых применений водорода, то при добавлении водорода или синтез-газа к обычным топливам можно получить немалый выигрыш даже при использовании их в обычных двигателях внутреннего сгорания или в газовых турбинах. В результате такого «облагораживания» топлива увеличивается КПД работы энергоустановок и улучшается состав выбросов.

Один из отцов водородной энергетики, президент Международной ассоциации по водородной энергетике Т. Н. Везирогли (США) даже утверждал, что спустя несколько десятилетий мы будем называться «водородной цивилизацией». И для такого утверждения есть все основания. Так, в 2000 г. общее производство водорода составило примерно 50 Мт, а оптимистические прогнозы на 2100 г. дают цифры примерно в 20 раз больше! В этом месте вдумчивый читатель должен уже впасть в недоумение и спросить: откуда и каким образом эти мегатонны должны появиться, если практически весь водород на планете находится в связанном виде? Прежде чем дать ответ на этот вопрос, познакомимся с тем, что скрывается за понятием *топливный элемент*.

Предполагается, что в ближайшем будущем доля водорода как источника энергии в конечном потреблении будет неуклонно возрастать (по: Baretto et al., 2002)

Топливные элементы: «за» и «против»

Топливным элементом называют электрохимическое устройство, позволяющее превращать химическую энергию топлива в электроэнергию непосредственно, минуя процесс горения и механические преобразования типа сжатия и расширения. Помимо электричества топливный элемент, конечно, генерирует тепло.

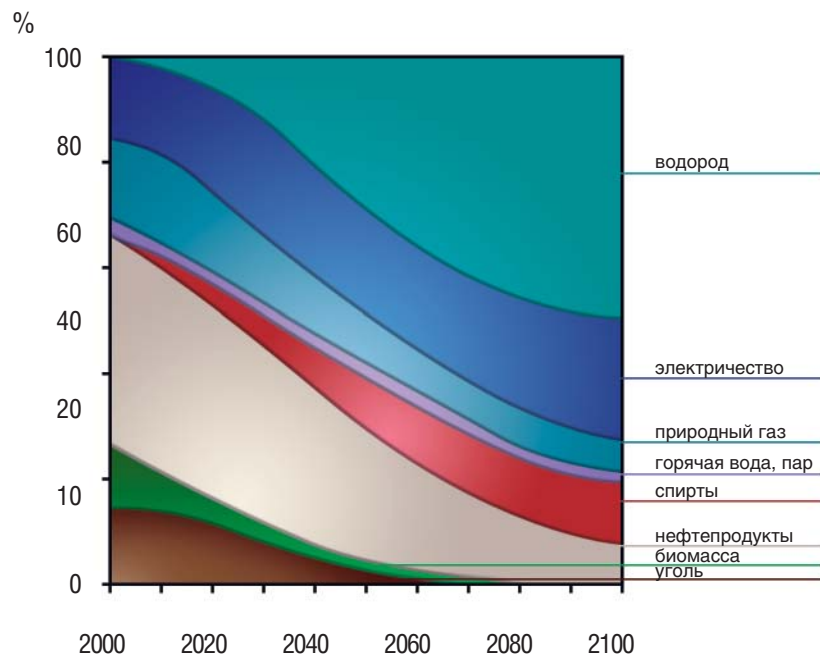
Все типы топливных элементов устроены практически одинаково. Они представляют собой гальванические ячейки, в которых соответственно есть *электролит* и *электроды* — *анод* и *катод*. Электроэнергия вырабатывается в результате окислительно-восстановительных превращений реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне.

Если на анод топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом подавать топливо (например, водород), а на катод — воздух или кислород, то на аноде будет протекать реакция разложения водорода на протоны и электроны. Протоны переносятся через электролит к катоду, где соединяются с кислородом, образуя воду, которая в виде пара выбрасывается наружу. Электроны же двигаются от анода к катоду по внешней цепи и, естественно, генерируют электрическую энергию.

Достоинств у топливных элементов много: высокий КПД (по сравнению с обычными источниками электроэнергии), низкая токсичность выбросов, бесшумность, модульная конструкция. Недостаток на сегодня один, но существенный: высокая стоимость.

КПД топливных элементов рассчитывается как отношение величины полученной электрической энергии к теплу, которое выделяется при сжигании топлива. И теоретически для некоторых окислительно-восстановительных реакций, протекающих в топливном элементе, он может быть больше единицы, хотя реально это никогда не достигается.

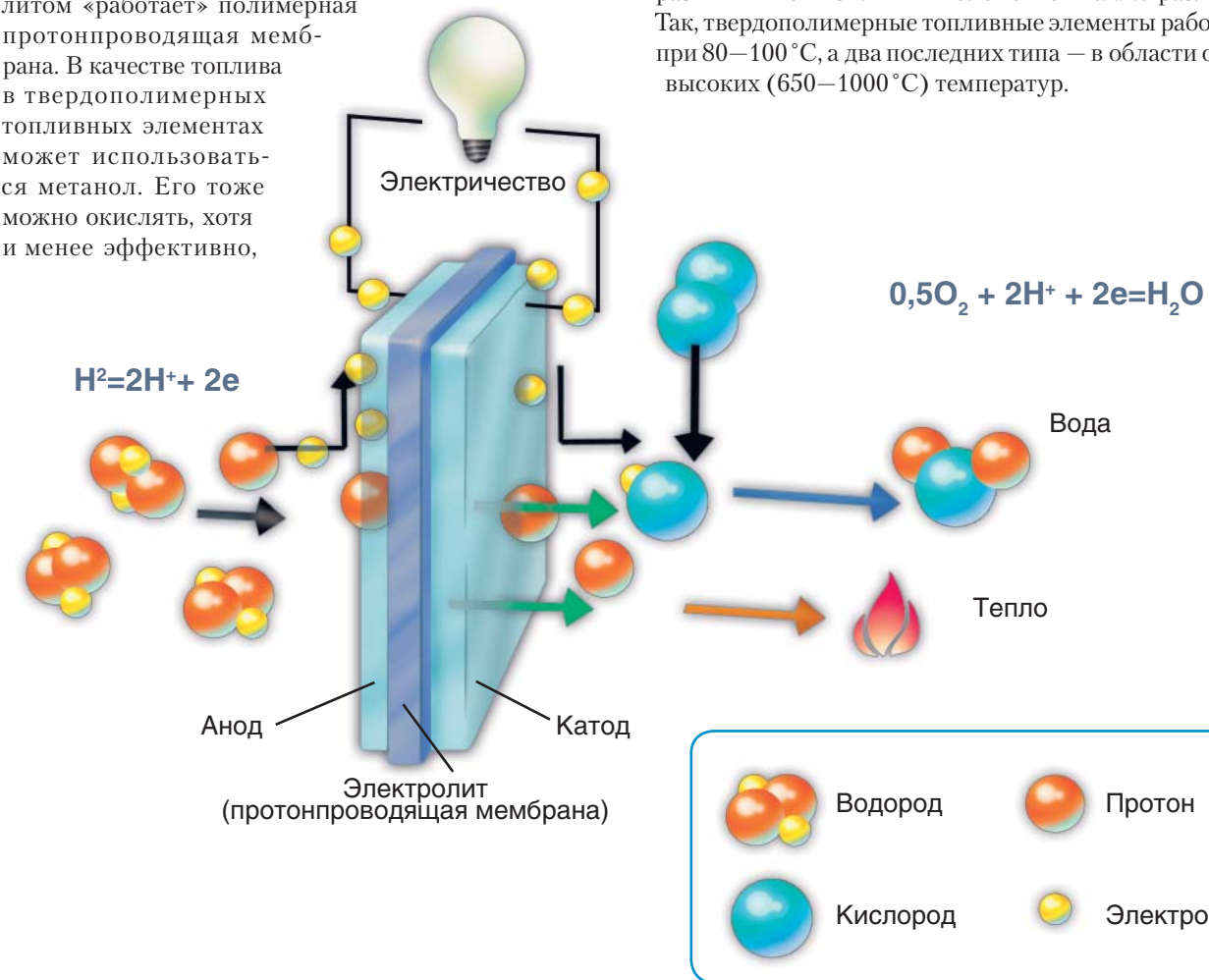
Почему же два понятия — водород и топливные элементы — постоянно встречаются рядом? Ответ прост: именно водород является для последних лучшим, к тому же — экологически чистым топливом. Все остальное преобразуется в них менее эффективно. Так что водородное топливо и топливные элементы представляют собой «неразлучную пару» с большим будущим. И с позиций энергетики выигрыш здесь очевиден, поскольку того же ископа-



емого топлива в «водородном виде» на производство энергии в энергоустановках на топливных элементах будет расходоваться существенно меньше, чем в традиционных.

Заправь ноутбук метанолом

Топливные элементы классифицируются по природе электролита. Например, щелочные, где электролитом является раствор щелочи, или твердополимерные, в которых электролитом «работает» полимерная протонпроводящая мембрана. В качестве топлива в твердополимерных топливных элементах может использоваться метанол. Его тоже можно окислять, хотя и менее эффективно,



Принципиальная схема ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

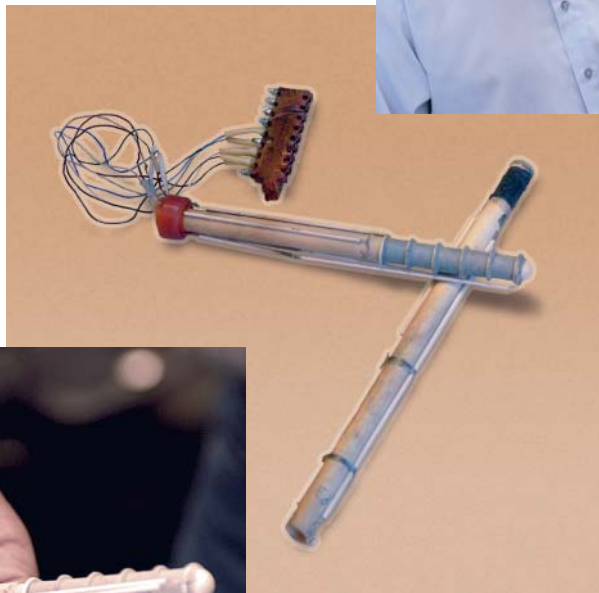
Топливный элемент является гальванической ячейкой, в которой химическая энергия топлива непосредственно превращается в электрическую благодаря окислительно-восстановительным превращениям реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне. В простейшем топливном элементе (например, с протонпроводящим полимерным электролитом) используются чистые водород и кислород. На аноде происходит разложение водорода на положительно заряженные ионы и электроны. Ионы водорода H^+ переносятся через электролит к катоду, где соединяются с кислородом, образуя воду, которая в виде нагретого пара выбрасывается наружу. Электроны же переносятся от анода к катоду по внешней цепи, генерируя электрический ток

Особенность всех типов топливных элементов заключается в небольшой величине напряжения, которое снимается с единичного элемента — обычно меньше одного вольта. Чтобы получить нужное напряжение, элементы соединяют в *батарею*. Однако даже батарея топливных элементов не является устройством, которое можно использовать в промышленности или в быту для получения электроэнергии. Сделать это можно только с помощью *электрохимического генератора*, представляющего собой батарею топливных элементов вместе с системами, обеспечивающими ее работу: управления, поддержания тепла, подготовки топлива (т.е. перевода любого топлива в водородсодержащий газ) и др.

КПД современных топливных элементов составляет 40–60%, причем максимум, как уже говорилось, достигнут в устройствах на водороде. Если в качестве первичного топлива используется метан, КПД падает — из-за того, что часть энергии тратится на конвертирование метана в водородсодержащий газ. Кстати сказать, если в системе предусмотрена *рекуперация* (возвращение) тепла, то суммарный КПД, естественно, возрастает на 20–30%.

В итоге уже реально получен КПД около 70% — не правда ли, впечатляюще? При сравнении КПД топливных элементов и других современных энергоустано-

вок (микротурбин, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, ТЭЦ, дизелей и т.д.) убеждаешься, что в области низких мощностей конкурировать с топливными элементами ничто не может. Это — идеальный вариант в случае рассредоточенной или автономной энергетики, идея которой становится все более и более популярной в обществе — особенно после ката-



трофических системных энергетических аварий последнего времени.

Где взять водород?

Убедившись в достоинствах топливных элементов, снова возвращаемся к водороду как лучшему для них энергоносителю. Поскольку в природе свободного водорода нет, его

надо каким-то образом получать. Принцип получения в целом прост: берете водородсодержащее вещество, прикладываете к нему энергию (в идеале — из возобновляемых источников) и — пожалуйста! Источников и путей получения водорода существует несколько. В первую очередь, это ископаемые и синтетические топлива. Примерно 50% водорода сегодня получают



Батареи твердооксидных топливных элементов с кислородпроводящим электролитом (изготовленным в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН) в руках к.х.н. В.Д. Беляева и к.х.н. П.В. Снытникова, сотрудников лаборатории каталитических превращений в топливных элементах ИК СО РАН

из природного газа, около 30% — из нефти. А еще есть уголь, биомасса, вода, в конце концов.

Но вот на следующем этапе появляется одно немаловажное *но*: существуют немалые трудности с хранением, аккумулярованием полученного водорода и перезаправкой им энергетических устройств. Одно из решений этой проблемы состоит в получении водорода непосредственно рядом с энергоустановкой в устройстве, названном *топливный процессор*.

Вопрос о стоимости водорода сегодня непростой, поскольку он не является биржевым продуктом, да и процесс его получения пока еще слишком материалоемким и энергозатратным. Соответственно цена водорода на сегодняшний день договорная и высокая. Согласно оценкам Министерства энергетики США, к 2010 г. цена за водород будет составлять от 1,5 до 2,9 доллара за килограмм. Для сравнения: теплотворная способность 1 кг водорода равна примерно таковой 1 галлона (около 4 л) бензина. Поэтому для развития водородной энергетики крайне важно в ближайшее время научиться эффективно получать водород и синтез-газ из наиболее дешевого и доступного сырья — природного газа. (К слову: наша страна обладает примерно 40% его потенциальных мировых запасов.)

На примере природного газа можно рассмотреть и общую схему подготовки углеводородного топлива для использования в топливных элементах. Первая стадия осуществляется при высокой температуре. Это

каталитические реакции частичного окисления либо паровой и автотермической конверсии природного газа. В результате получается *синтез-газ* — смесь водорода и оксида углерода (СО). Этот газ уже можно использовать в качестве топлива для высокотемпературных топливных элементов, поскольку оксид углерода и водород при высоких температурах окисляются с высокой скоростью.

Для более низкотемпературных фосфорнокислотных топливных элементов синтез-газ уже надо очищать от СО, доводя его концентрацию до 1 объемного процента. В противном случае топливный элемент просто не работает: оксид углерода блокирует анод. Для еще более низкотемпературных (твердополимерных) топливных элементов требования к чистоте водорода очень жесткие: на 1 млн молекул водорода должно приходиться не более 10 молекул СО. Для столь глубокой очистки водородсодержащего газа используется каталитическая реакция селективного окисления СО в присутствии водорода, в результате чего образуется углекислый газ (СО₂), который в этом случае не мешает.

Таким образом, подготовка углеводородного сырья наиболее проста для высокотемпературных топливных элементов. А поскольку они имеют самый высокий КПД, да к тому же для их производства не требуются драгоценные металлы, очевидно, что именно за этим типом топливных элементов будущее автономной стационарной энергетики.



«Сибирский» катализ

Наш внимательный читатель мог заметить, что в статье наконец-то прозвучало слово *каталитический*. Произошло это неслучайно, поскольку действительно высокоэффективные технологии получения водорода и синтез-газа из природного углеводородного сырья во всем мире разрабатываются на основе и исключительно благодаря катализаторам.

Хочется отметить, что хотя целенаправленные работы в этой области начались в нашей стране на 10–15 лет позже, чем за рубежом, отечественная наука в этом плане является, безусловно, конкурентоспособной. Так, в новосибирском *Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН* разработаны высокоэффективные структурированные катализаторы для реакции парциального окисления метана в виде лент или блоков из термостойких металлических сплавов и керамики. На их основе созданы компактные реакторы для воздушной конверсии природного газа, обеспечивающие переработку около 4 м³ метана в час на 1 л реактора.

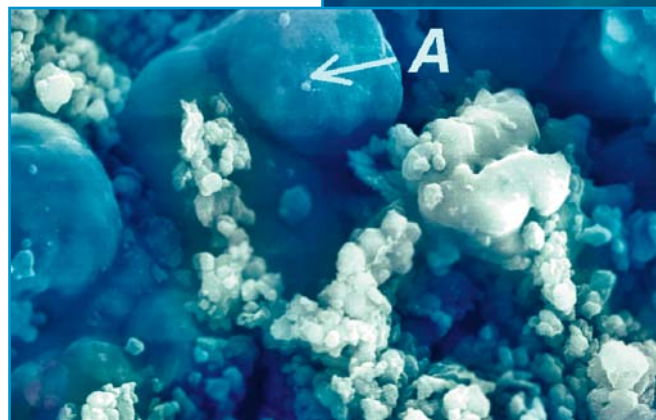
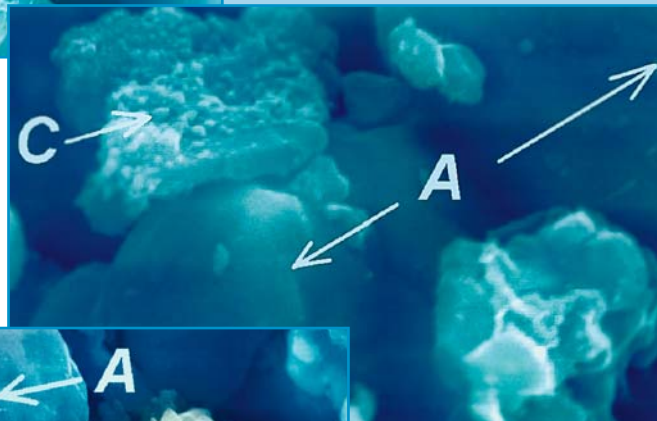
Еще одна интересная разработка связана с реакцией паровой конверсии метана. Этот эндотермический процесс протекает при высоких температурах, поэтому часто лимитируется подводом тепла. Для решения проблемы была предложена «хитрая» система: с одной стороны металлической пластинки-катализатора идет реакция окисления метана с выделением тепла, с другой стороны – паровая конверсия. Тепло легко передается через пластинку, благодаря чему производительность реактора возрастает. На этом принципе при финансовой поддержке *ОАО ГМК «Норильский никель»* совместными усилиями специалистов Института катализа и *Российского федерального ядерного центра ВНИИ экспериментальной*

физики (г. Саров) был создан первый топливный процессор для питания высокотемпературных топливных элементов.

Для портативных топливных элементов перспективным топливом считается боргидрид натрия. Реакция получения из него водорода – каталитическая. В том же Институте катализа разработаны блочные и гранулированные катализаторы, не уступающие лучшим мировым образцам, на основе которых совместно с московским *Государственным научным центром РФ ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений* уже созданы первые картриджи для питания портативных



Микроструктура теплопроводного катализатора конверсии природного газа в синтез-газ:
А — матрица из крупных частиц никеля,
С — частицы активного компонента



топливных элементов.

Как уже говорилось, для низкотемпературных топливных элементов требуется чистый водород, свободный как от оксида углерода, так и углекислого газа. Суть метода, предложенного сибирскими учеными, проста: если есть адсорбент, который будет поглощать в ходе паровой конверсии углеводородного топлива CO₂ и СО, то, естественно, на выходе будет получаться чистый водород. Ясно, что если один адсорбер-реактор будет работать на поглощение, а другой на регенерацию, можно организовать непрерывный процесс. Идея эта

уже реализована: действительно, удается получать водород чистотой 99%!

У института много и других перспективных разработок. Например, катализаторы для пиролиза метана с получением водорода без выбросов CO₂; мембранные реакторы, в которых природный газ окисляется кислородом, поступающим через специальную мембрану непосредственно из воздуха, и т.п. — упомянуть обо всех просто невозможно!

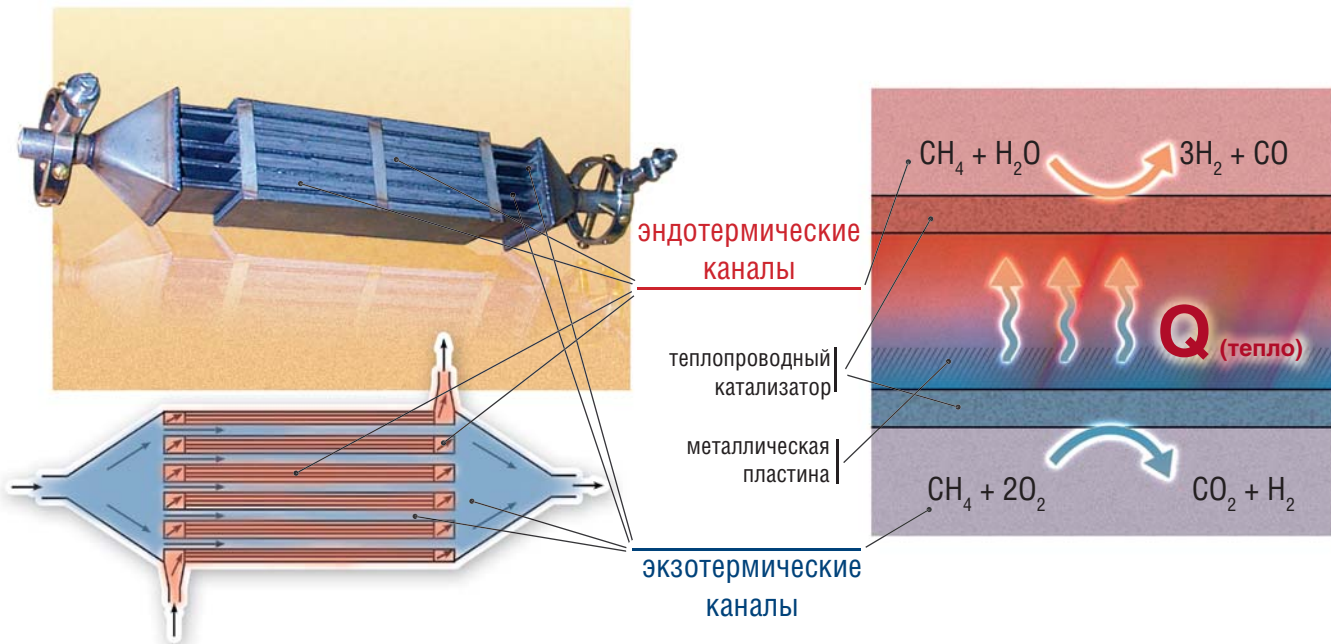
Как можно заметить, многие подобные разработки проводятся совместно с различными производственными компаниями, научными организаци-

Реактор для окисления метана в синтез-газ на блочном катализаторе.
Объем реактора — 300 мл, расход смеси «метан + воздух» — 4 м³/час, рабочая температура — до 1200°C



Реактор для окисления метана в синтез-газ на ленточном катализаторе.
Объем реактора — 4 л, расход смеси «метан + воздух» — 55 м³/час, рабочая температура — до 850°C

ями и учреждениями, в том числе сибирскими. Роль Сибирского отделения РАН во многих областях, связанных с созданием водородной энергетики, может быть действительно велика. Это относится как к разработке новых технологий получения водорода и производства электрохимических устройств, так и к научному сопровождению промышленных технологий водородной энергетики, к участию в разработке прогнозов и программ российской энергетики. И, без сомнения, — к подготовке высококвалифицированных специалистов на базе Новосибирского государственного университета. Хочется думать, что и в дальнейшем российское энергетическое могущество будет прирастать Сибирью...



Общий вид и принципиальная схема реактора с сопряженными экзотермическими и эндотермическими каналами для производства синтез-газа из метана.

Через металлическую пластинку с высокотеплопроводным металлопористым катализатором тепло, образующееся при окислении топлива (метана) в экзотермических каналах, передается в эндотермические каналы. В последних происходит высокотемпературная паровая конверсия метана

Не пароходы, но подводные лодки!

Подводя итог, можно констатировать, что водородная энергетика и топливные элементы как ее важнейшая часть весьма настойчиво стучатся в наши уже приоткрытые двери. Не исключено, что развитие водородной энергетика на базе топливных элементов будет одним из приоритетов мировой экономики в наступившем веке.

Многое для этого уже сделано, но предстоит еще больше. Смена энергоносителя — тернистый, длительный и капиталоемкий путь, на котором могут быть ошибки, но не должно быть «синдромов». Вспомним, как долго и трудно завоевывает место под солнцем атомная энергетика, доля которой в балансе топливно-энергетического комплекса до сих пор не превышает 7%. Для достижения успеха на «водородном» пути нужны усилия химиков, физиков, математиков, материаловедов, энергетиков, экономистов — в конечном итоге всех земель!

Что уже сейчас есть в мире? Пока примерно 50 МВт — это вся установленная мощность реально существующих электрохимических генераторов. В демонстрационных испытаниях участвует не менее 100 компаний, но готового коммерческого продукта на этом рынке до сих пор нет.

Потребности же в энергетических установках на водороде неуклонно растут. Например, уже сейчас фактически нет ни одной автомобильной компании, которая не занималась бы разработкой автомобиля на топливных элементах. Уже созданы не только автобусы, ноутбуки, сотовые телефоны, но даже подводная лодка, использующая водородное топливо. Вот таким образом в XXI веке претворилась в жизнь мечта Жюль Верна!

Поток информации по водородной энергетике и топливным элементам сейчас нарастает лавинообразно — даже специалистам порой трудно следить за всеми новинками: более 10 периодических специализированных научных журналов, более 5 представительных ежегодных конференций, выставки, многочисленные веб-сайты. Читайте, анализируйте, делайте выводы, а время покажет, насколько пророческой оказалась мысль великого «технократического» романтика.

Мини-завод для производства водородсодержащего газа на основе реакции паровой конверсии метана. Рабочая температура — 750–950 °С; производительность по синтез-газу — до 5 м³/ч; удельная производительность по синтез-газу — до 0,13 м³/ч·л

Фотографии из архива ИК СО РАН



Испытательный стенд