

Получаване и съхранение на водород

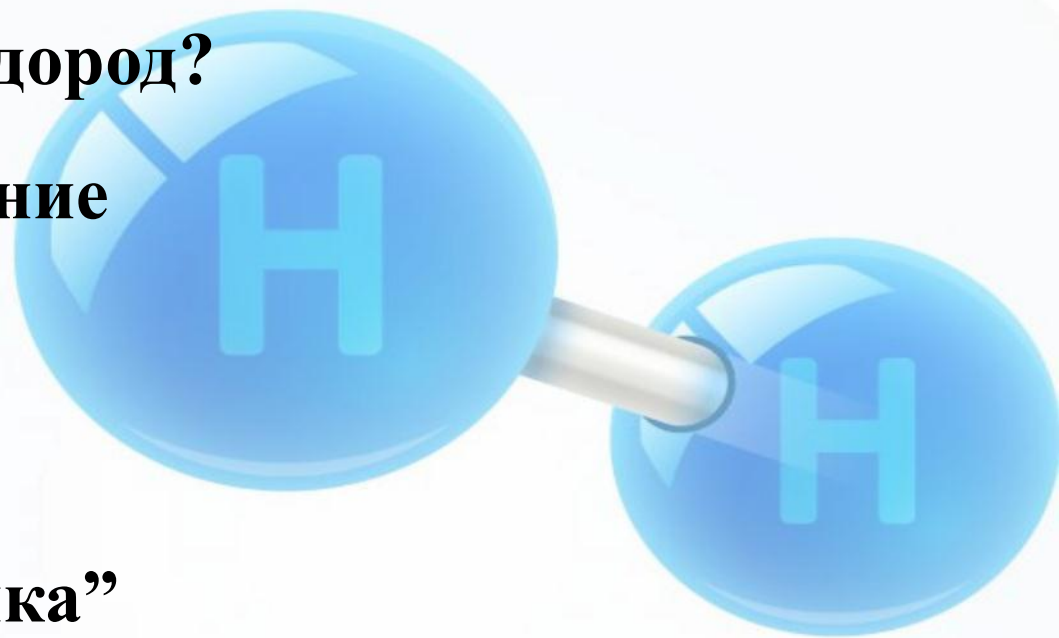
—
Hydrogen
—



д-р Радостина Иванова
Институт по органична химия с Център по
фитохимия, лаб. “ОРММ”

Съдържание:

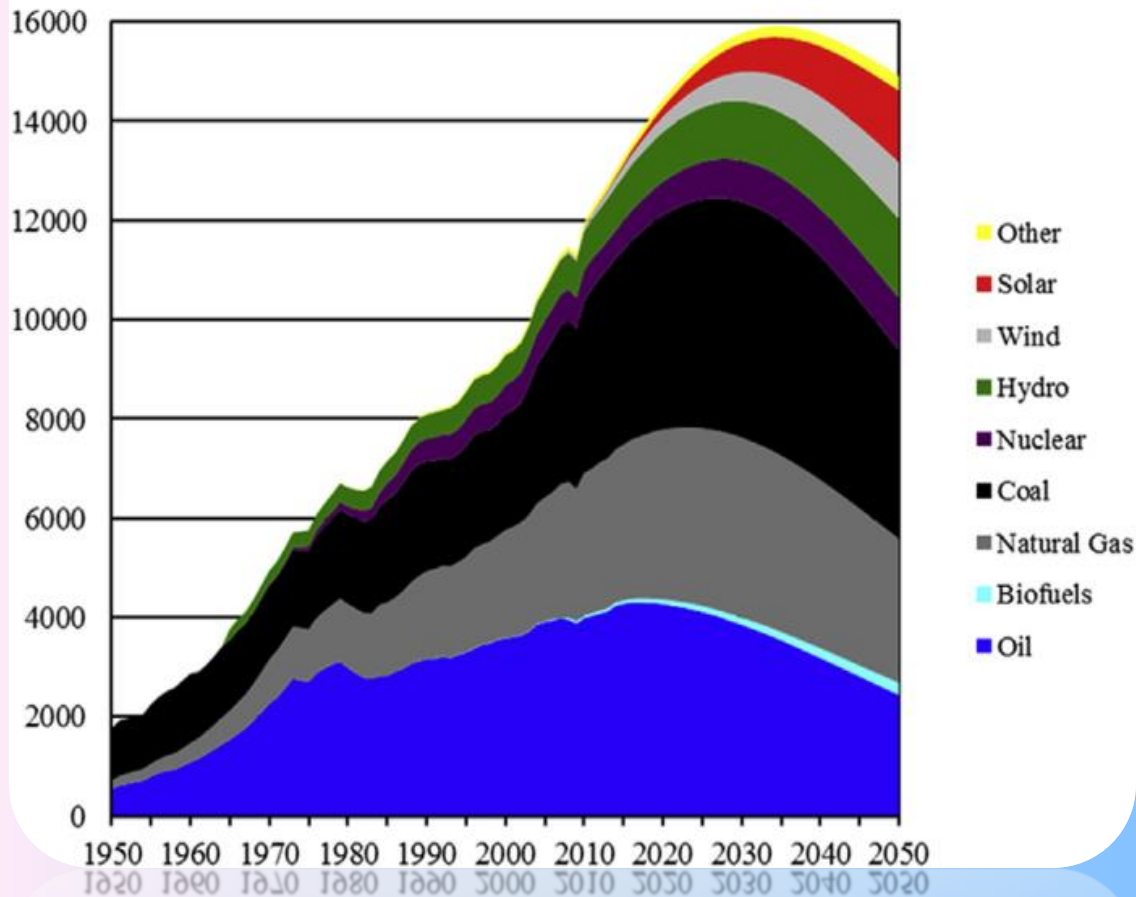
- **Въведение – защо водород?**
- **Свойства и приложение**
- **Получаване**
- **Съхранение**
- **“Водородна икономика”**
- **Перспективи за бъдеща работа**



Hydrogen

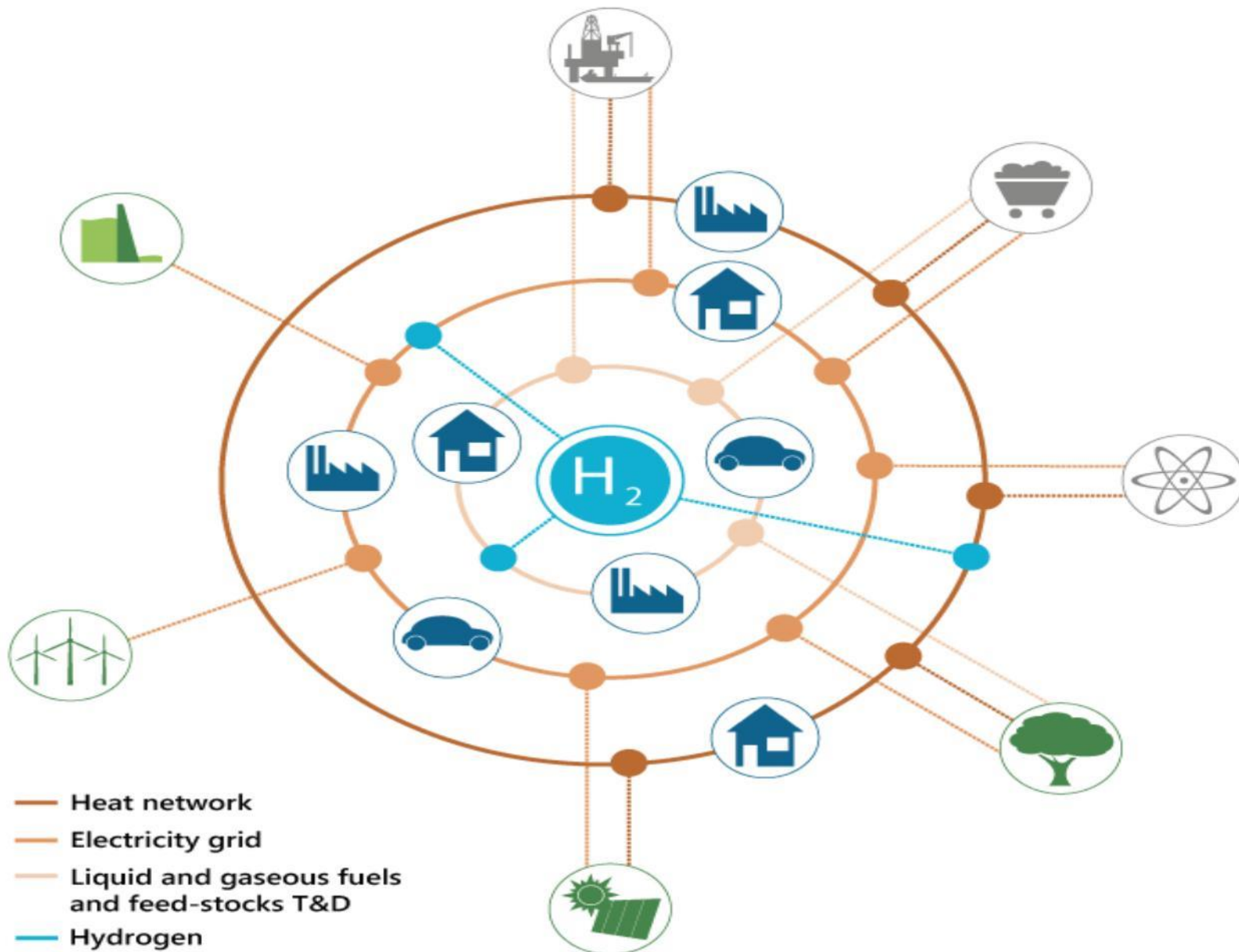


World Primary Energy Consumption
(Million Metric Tons of Oil Equivalent, 1950-2050)



Увеличаващото се световно население и стандарт на живот довеждат до бързо нарастващо търсене на енергия от 1950 г. и се очаква да достигне своя връх през 2035 г.

Защо Водород?

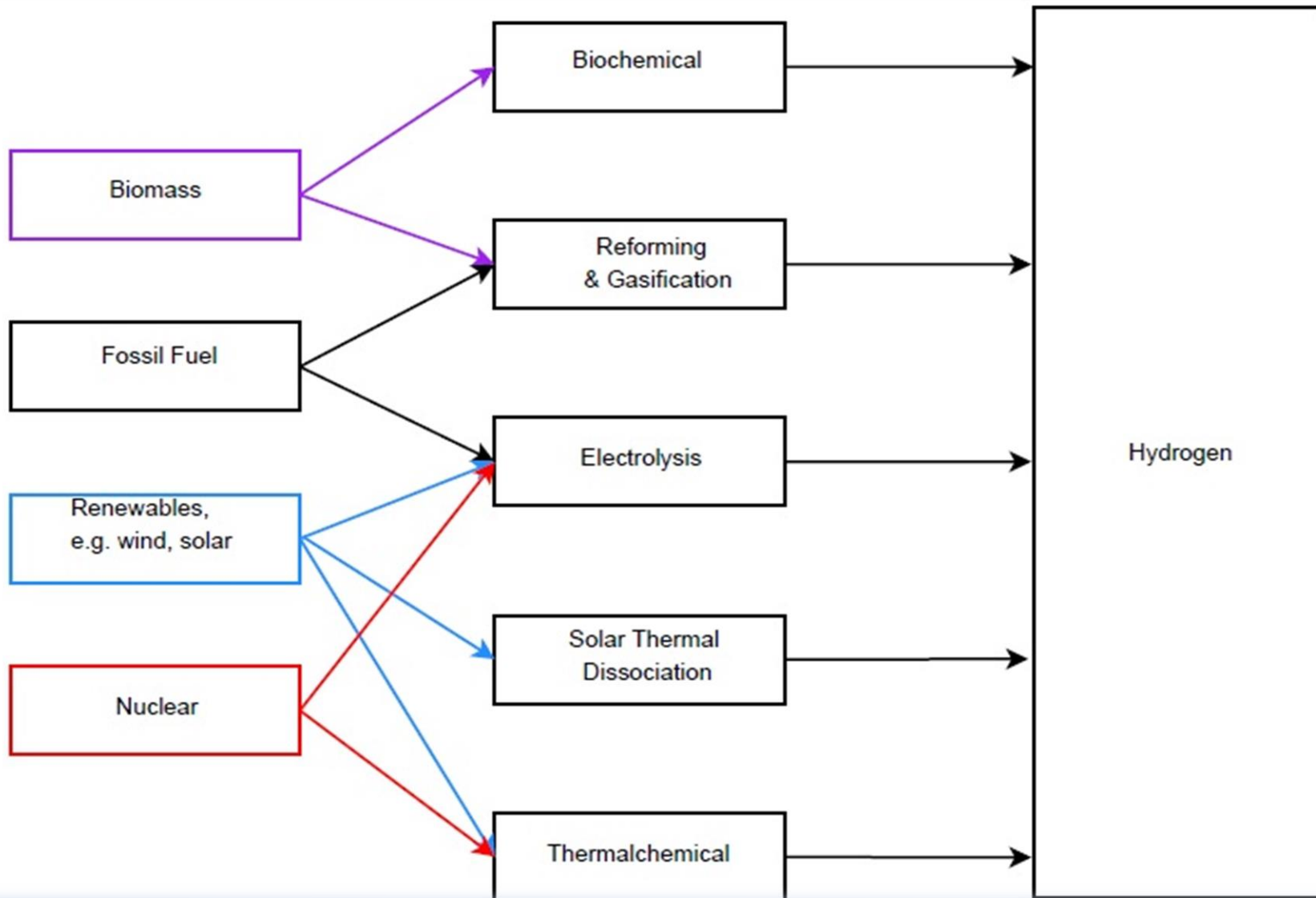


Свойства и приложение

- ❑ Чисто, силно изобилно и нетоксично възобновяемо гориво
- ❑ Важен индустриален материал, водородът се използва широко в хранително-вкусовата промишленост, рафинирането на нефт, производството на амоняк, както и рафиниране на метали
- ❑ По-високата ефективност на водорода (60%) в сравнение с бензина (22%) или дизела (45%) подобрява ефективността за бъдещо потребление на енергията

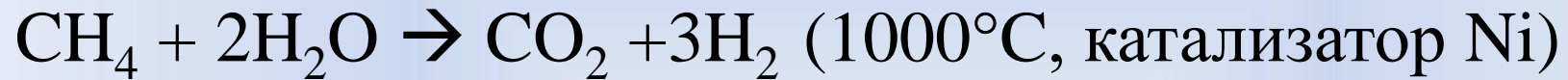


Получаване

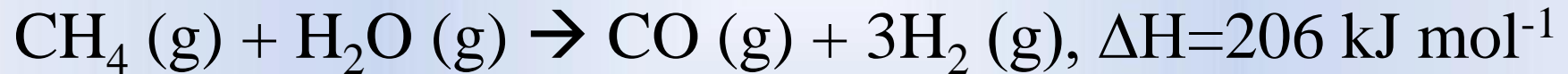


Паров риформинг на метан (SMR)

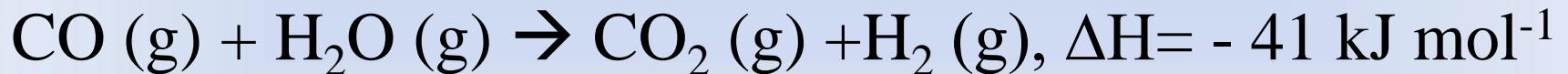
□ Обща реакция:



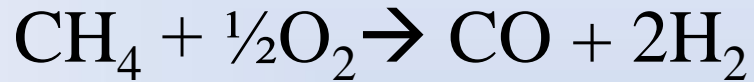
➤ Първи етап:



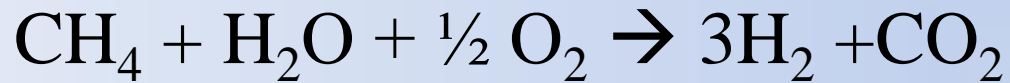
➤ Water-gas shift reaction



Частично окисление и газификация



PO_x е екзотермичен процес, което означава, че не се изисква външен източник на топлина, тъй като топлината се осигурява чрез контролирано горене.



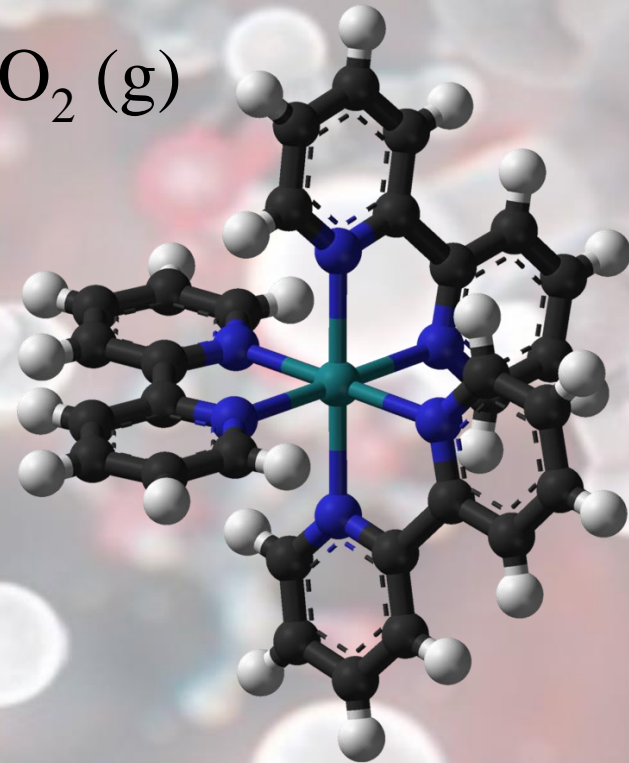
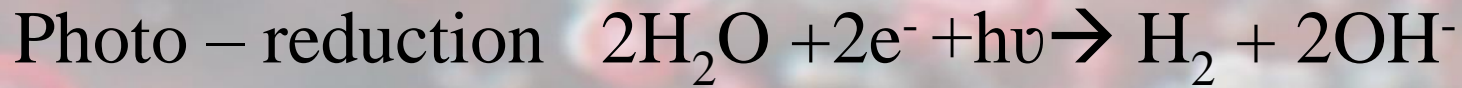
В зависимост от това как се осигурява топлината за процеса на газификация, тя може да бъде отнесена като автотермичен или изцяло термичен процес.

Термокаталитичен крекинг



Този процес е известен също като пиролиза, където въглеводородът се разлага до H_2 и C без формиране на въглеродни оксиди поради отсъствието на вода или кислород в реактора. При този подход се избягва използването на „water-gas shift“ и отстраняване на CO_2 , както е при процесите на SMR и PO_x , освен това получава ценен чист въглерод като страничен продукт, който може да се използва от промишлеността за производство на въглеродни влакна и наноматериали.

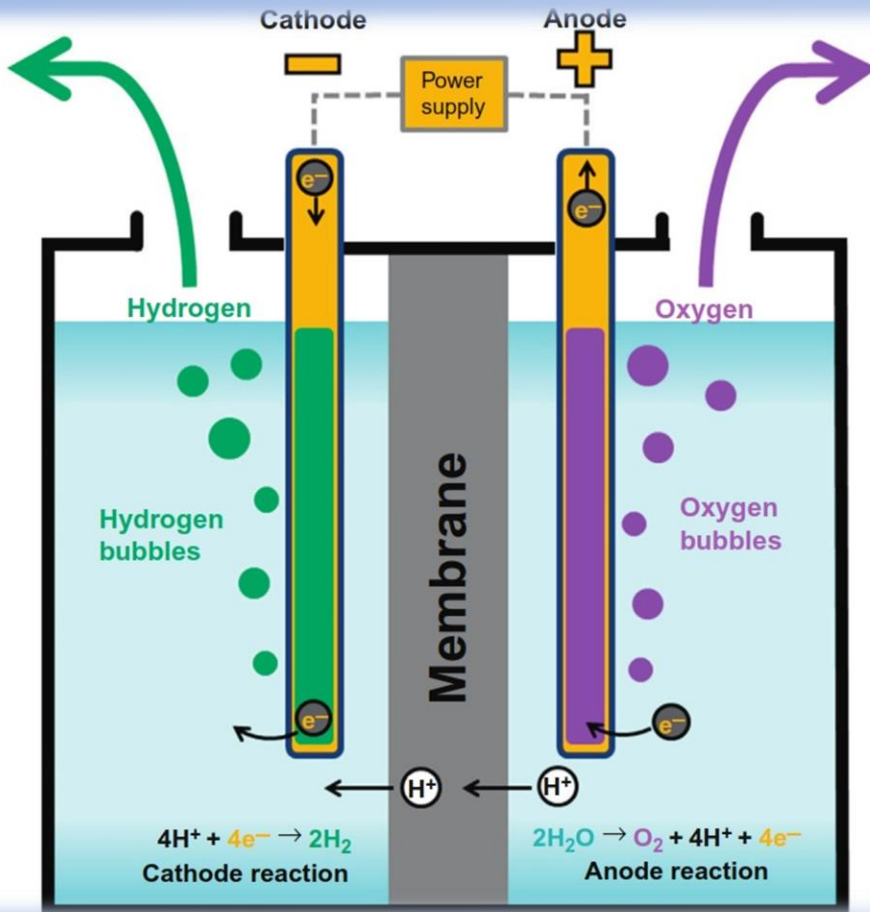
Фотокаталитично разделяне на вода



Zhang et.al., *International journal of hydrogen energy*, **41** (2016), 14535

Saba Niaz, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **50** (2015), 457

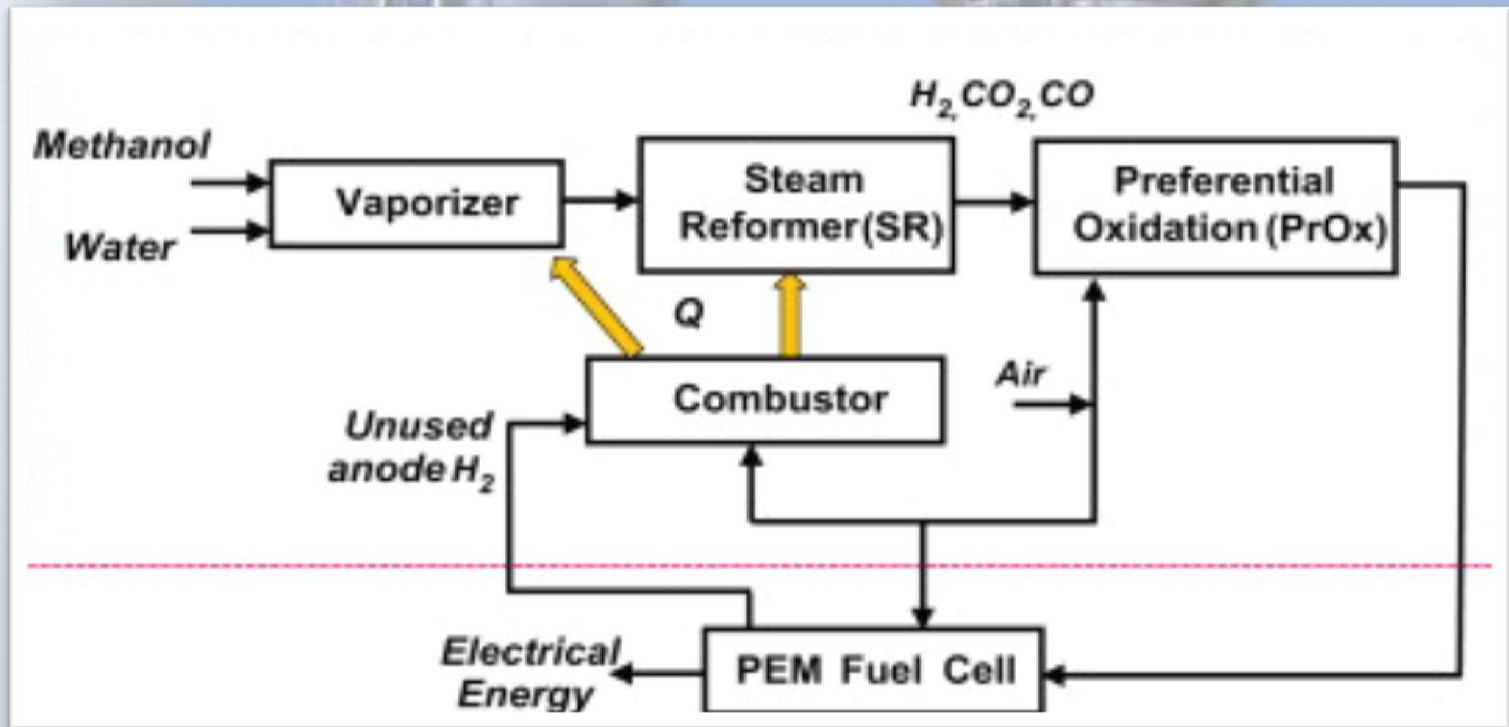
Електролиза на вода



В практиката се използват следните видове електролизатори:

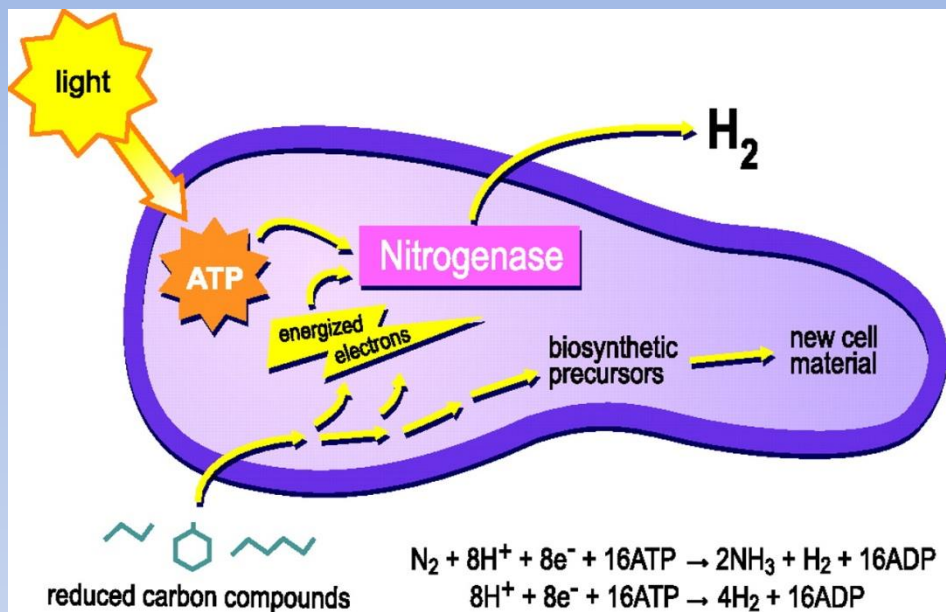
- *Алкални електролизатори*
- *Електролизатори с полимерна електролитна мембрана (PEM)*
- *Електролизатори с твърди оксиди (SOEs)*
- *Хлор-алкален процес*

Метанол



Процесът на разпадане на метанол предлага сериозни перспективи, поради високият капацитет на получаване на водород. Необходимостта от внасяне на малко количество топлина за протичане на реакцията и отсъствието на окислителни или поток от пара са сред основните предимства на процеса.

Биологични методи

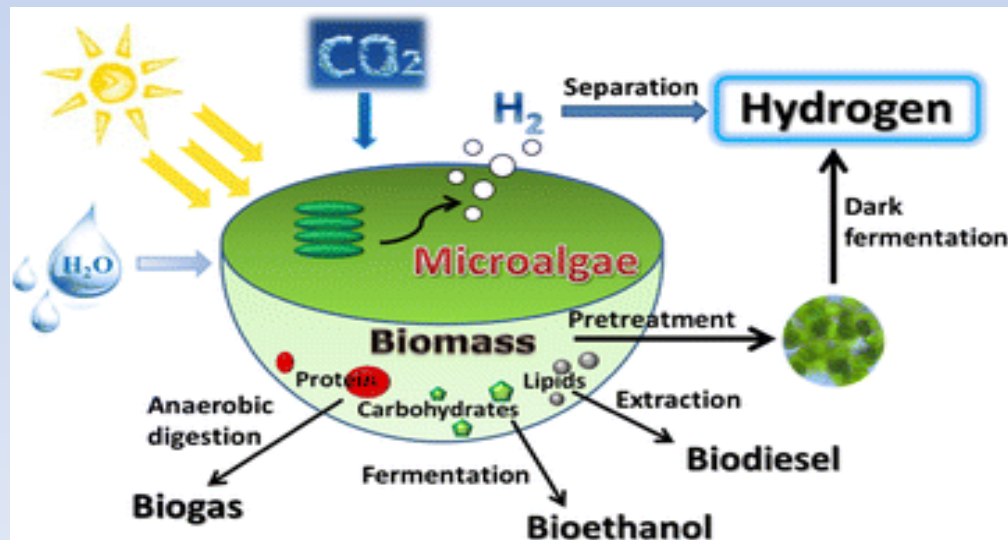


Предимства:

- Ниска степен на замърсяване
- Висока ефективност
- Малко енергия
- Възобновяеми материали

Недостатъци:

- Ниска ефективност на фотолиза и фотоферментация
- Скъпи биореактори

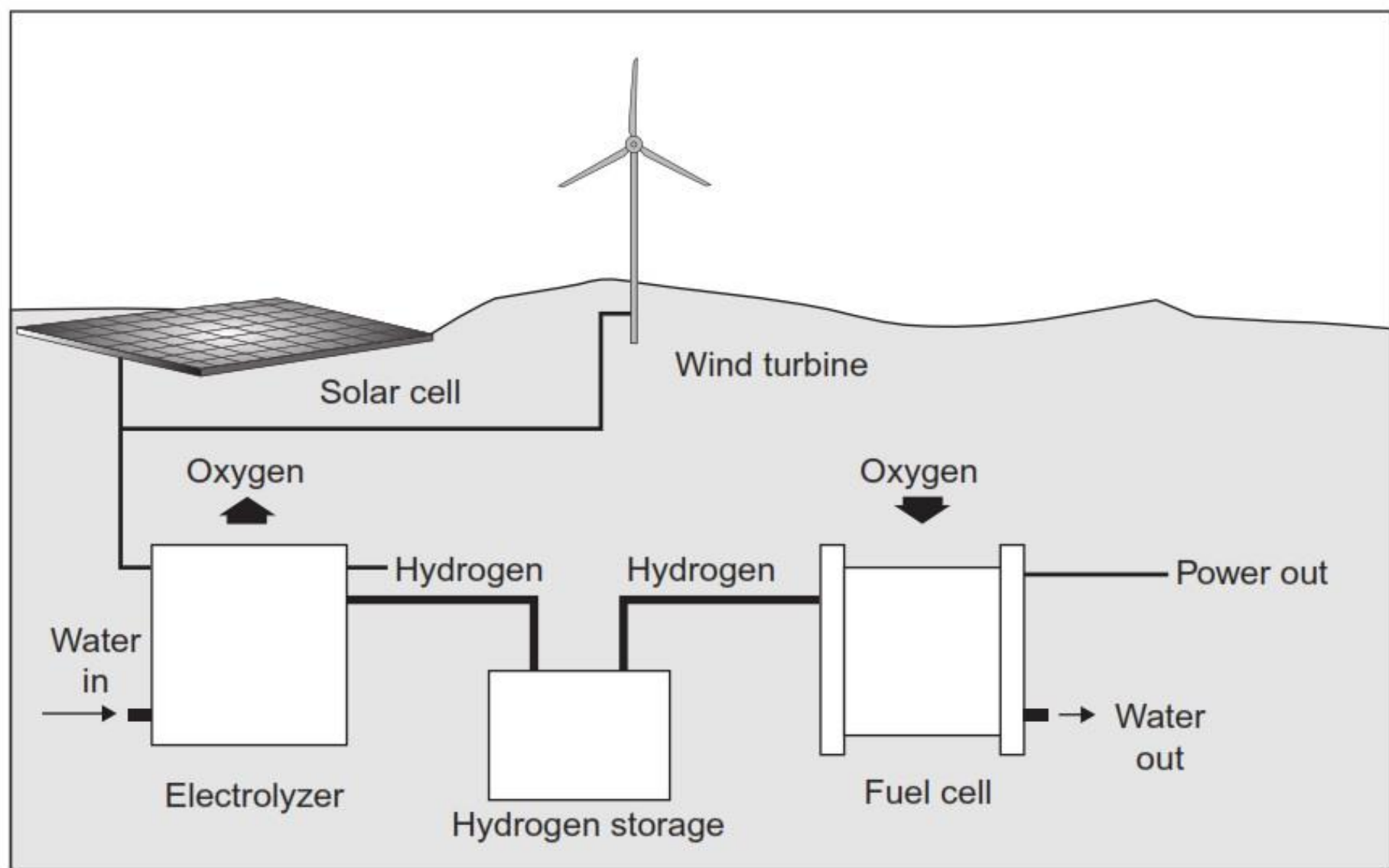


Нови методи

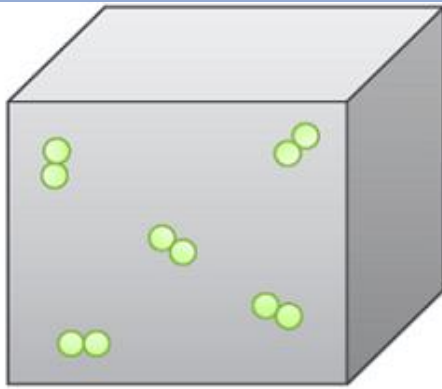
- *Високотемпературна парна електролиза (HTSE)*
- *Термохимично разделяне на вода с помощта на слънчева енергия*



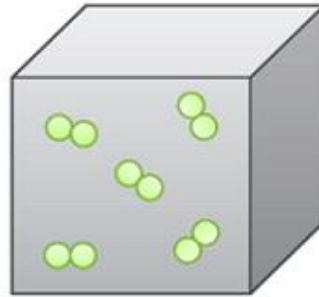
Съхранение



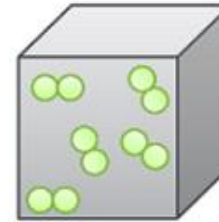
Physical Storage



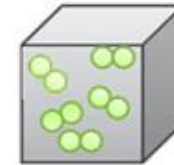
1 bar
normal
0.3 g/L



150 bar
lab cylinders
10 g/L



350 bar
Gen 1 vehicles
28 g/L

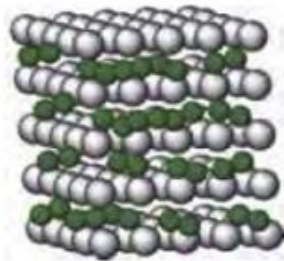


700 bar
Gen 2 vehicles
40g/L

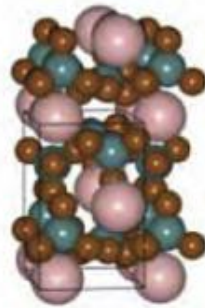


liquid H₂
71 g H₂/L
@ 20 K

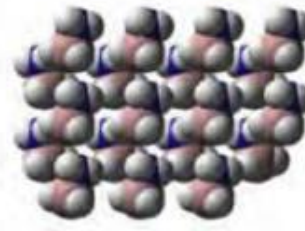
Materials-based Storage



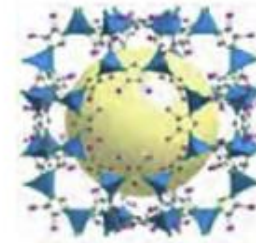
interstitial hydrides
~100-150 g H₂/L



complex hydrides
~70-150 g H₂/L



chemical storage
~70-150 g H₂/L



sorbents
≤ 70 g H₂/L

Reference



water
111 g H₂/L

Съхранение на водород в стъстена форма и в материали

Подходи за съхранение на водород

□ *Съхранение под формата на сгъстен газ*

- Стационарно - станции за зареждане с водород
- Транспортно - за автомобилни приложения
- Обемно-транспортно - за превоз на обемни товари, които разпределят водорода от производителя до крайните потребители

□ *Втечен водород*

□ *Съхранение в материали*

- Хемосорбция (абсорбция) - водородните молекули се дисоциират във водородни атоми и се интегрират в решетката на материалите.
- Физисорбция (адсорбция) - водородни атоми или молекули са прикрепени към повърхността на материалите.

Хемосорбция

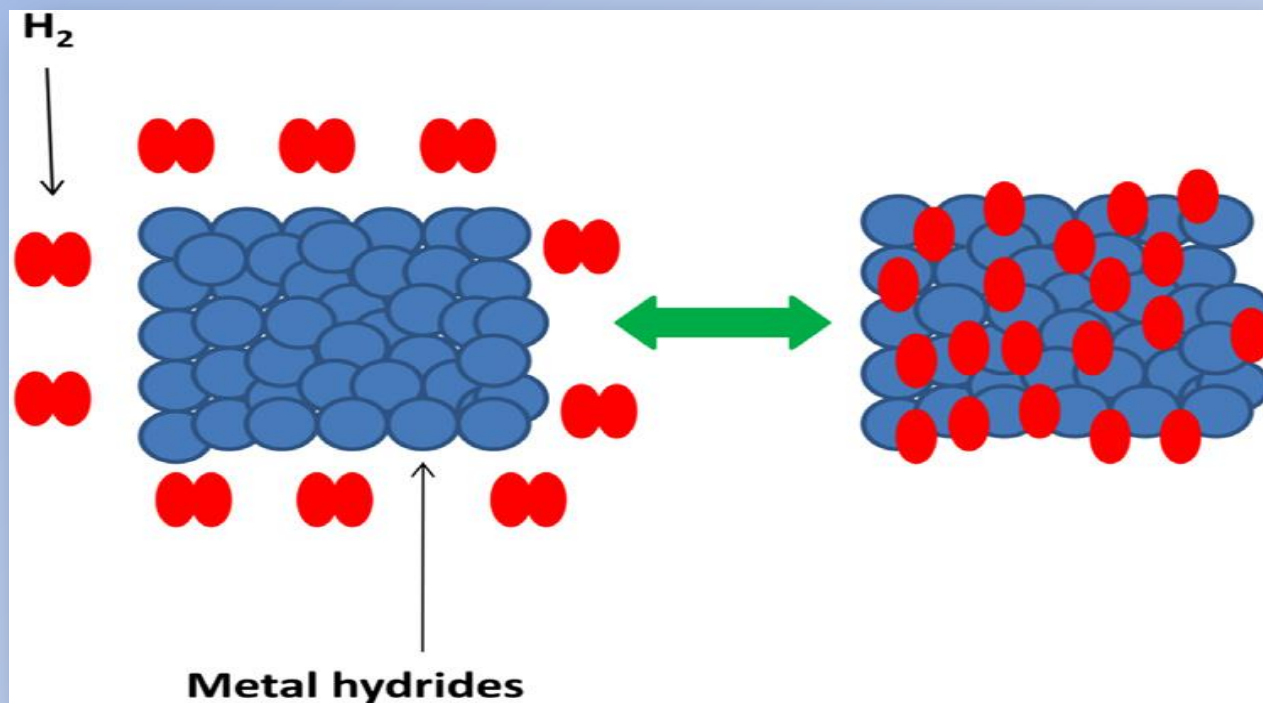
• *Амоняк*

- + добре развита инфраструктура
- + висока плътност на съхранение на водород
- + без образуване на емисии от CO₂
- токсичен газ при нормална температура и налягане
- силен мирис
- следи от амоняк остават във водорода

• *Въглехидрати*

- + възобновяеми биоресурси
- + висока плътност на съхранение на водород

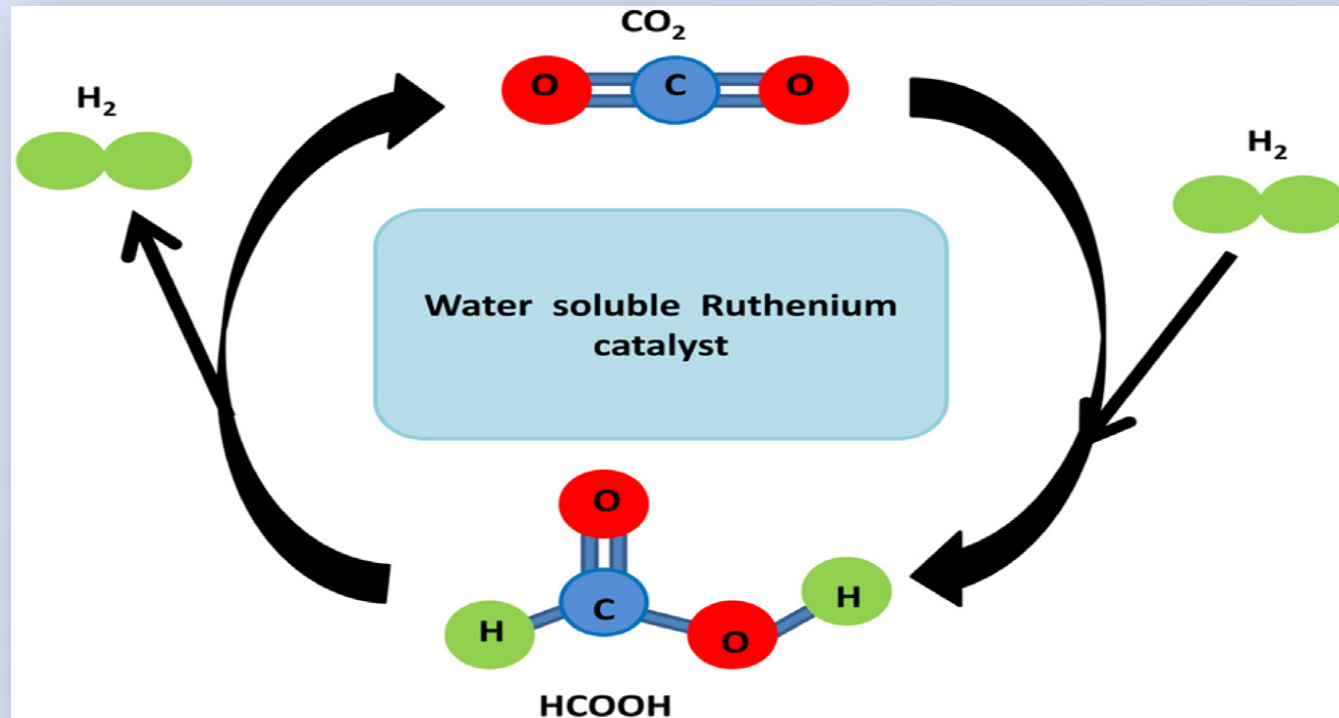
• *Метални хидриди*



Схематично представяне на съхранение на водород в метални хидриди.

$NaAlH_4$, AlH_3 , $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$, амониев боран (NH_3BH_3), амидни/имидни системи, Li_2NH , Li_3NH , $LiAlH_4$, и $NaBH_4$

• Мравчена киселина

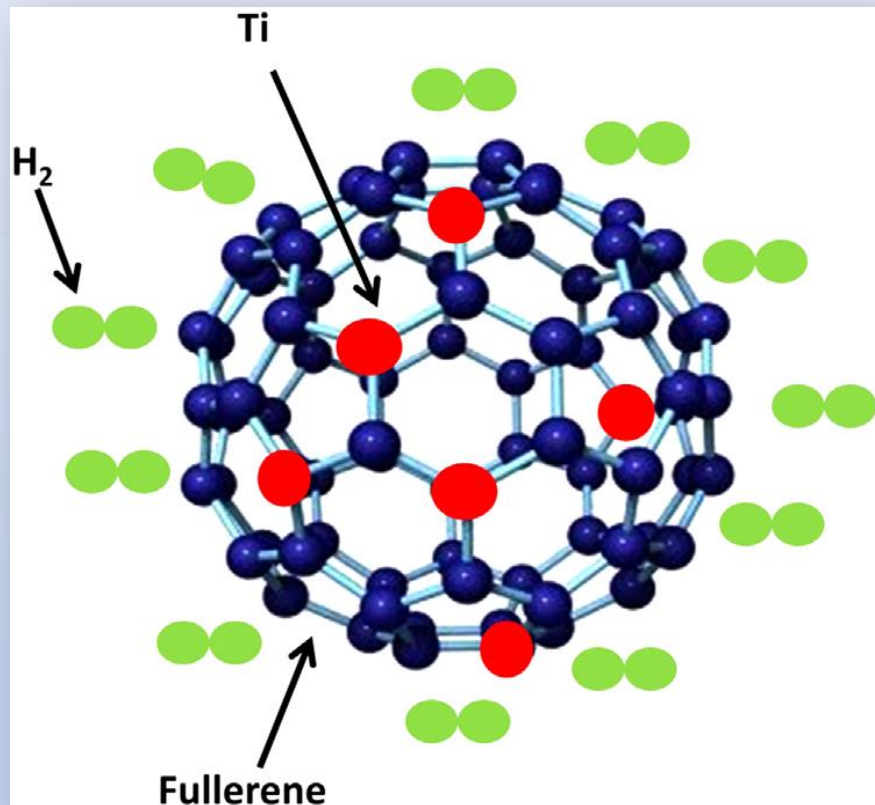


Схематично представяне на хомогенна каталитична система на базата на водоразтворим рутениев катализатор, която селективно разлага HCOOH в H_2 и CO_2 във воден разтвор.

Физисорбция

- Фулерени

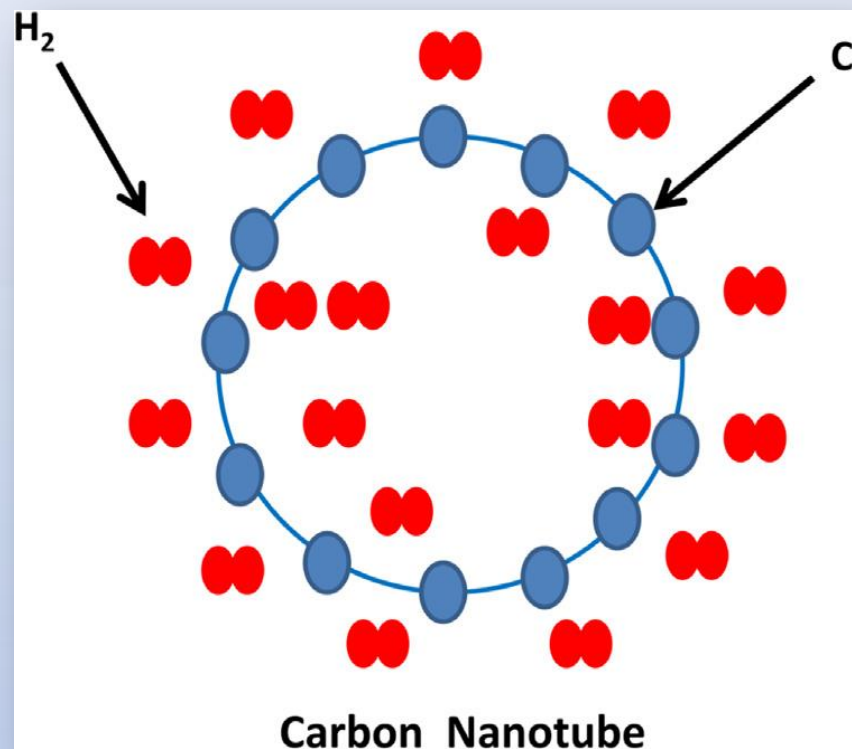
В случай на нанасяне на метален атом върху въглероден фулерен, голямата електроотрицателност на C₆₀ улеснява прехвърлянето на електрони от металния атом към C₆₀, което води до формиране на метален катион. Следователно, H₂ се улавя от металния йон чрез поляризация на заряда



Схематично представяне на съхранението на водород във фулерен, дотиран с титан.

- *Нанотръби*

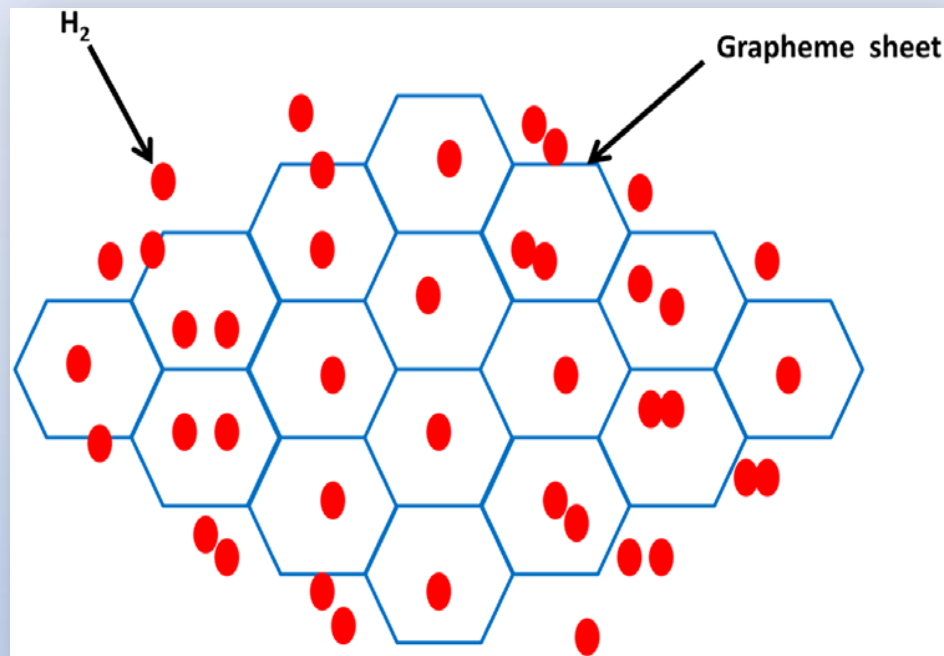
Нанотръбите имат единична или многостепенна структура, многобройни места за адсорбция, плътна опаковка и притежават приблизителен капацитет около 6 wt.%. Имат ограничена употреба, поради променливи и несигурни резултати и температури на освобождаване, ниска синтетична чистота, формиране на метални кластери и нестабилност.



Схематично представяне на съхранението на водород върху въглеродни нанотръби (CNTs).

• Графен

Методът включва съхранение на водород между слоевете от графит и позволявайки освобождаването му само когато температурата достигне около 450°C . Този подход е по-ефективен от въглеродните нанотръби, тъй като е не само евтин, но и безопасен и лесен за изпълнение.



Схематично представяне на съхранението на водород върху графен.

- *Зеолити* - молекулите на H_2 се движат в кухините на молекулното сито, чиито пори са с различна структура и състав при повишени температури и налягане.
- *Metal–organic frameworks (MOFs)* - притежават добра стабилност, голям обем на порите, добре дефинирани пори с еднакъв размер, голяма повърхност, регулируем размер на порите, контролируем свойства и термична стабилност.
- *Covalent organic frameworks (COFs)* – те са сорбционни материали са проектирани така, че да имат размери на порите, сравними с дължината на молекулния диаметър на H_2 . Те са леки и се състоят от отворени канали на основата на ароматен въглерод.
- *Микропорести метални координационни материали* - техните вътрешни повърхности могат лесно да бъдат модифицирани, за да се промени вида на каналите им, като по този начин се подобрят взаимодействията, свързани с адсорбция на H_2 .

“Водородна икономика”



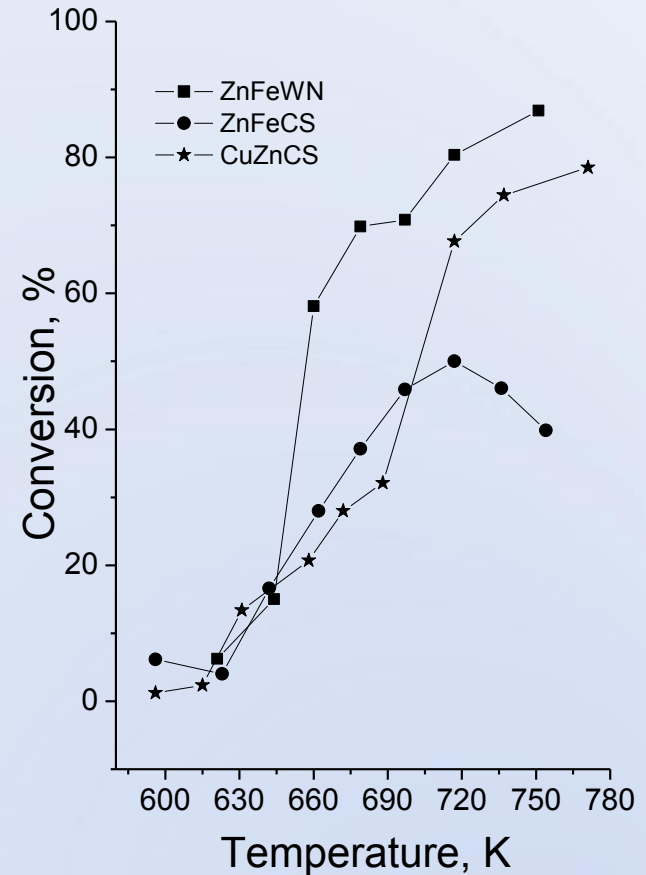
Перспективи за бъдеща работа:

Получаване на нови наноструктурирани материали с потенциално приложение в различни области:

1) Материали за съхранение на водород на основата на метал-въглеродни композити.

2) Високоэффективни нанокompозитни материали с комплексна активност за разграждане на токсични органофосфати и органични разтворители с цел опазване на околната среда и човешкото здраве.

3) Нови наноструктурирани мултикомпонентни катализатори на основата на CeO_2 , Mn_xO_y и TiO_2 , промотирани с оксиди на Cu, Fe и Co за пречистване на атмосферата от органични замърсители, емитирани от индустрията, транспорта, селското стопанство и ежедневната дейност на хората.



Перспективи за бъдеща работа:

4) Разработване на нови катализатори на основата на наноструктурирани $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ материали с вариране на състава в широки граници и използването им като носители за нанасяне на манган- и кобалтови ферити.

5) Активно участие в провеждане на ученически практики в ИОХЦФ, БАН по програма Хоризонт 2020 RIS-EIT “Raw Materials Students Internships in East South East Europe (RAISESEE-17167)”.

Основни дейности:

- 1) Синтез на наноструктурирани материали
- 2) Физикохимично характеризиране на получените материали (XRD, UV-Vis, FTIR, N_2 , XPS, TPR)
- 3) Каталитични тестове в реакции на пълно окисление на етилацетат и разпадане на метанол
- 4) Изясняване на природата на каталитично активните центрове и механизма на каталитичния процес.



**БЛАГОДАРЯ ЗА
ВНИМАНИЕТО !**

