**ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ**

УДК 621.355

Ю.И. Фокин, В.С. Янченко, В.В. Журавлёв

**ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА ПЕРВИЧНОГО ГОРЮЧЕГО**

**ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ**

Проанализированы возможности применения основных видов горючего для работы топливных элементов на транспортных средствах. Сравнены варианты риформинга первичного топлива для получения водорода. Рассмотрены трудности удаления непрореагировавших газов в процессе риформинга.

Ключевые слова: топливные элементы, топливо, риформинг, конверсия, катализ, пиролиз.

Большинство транспортных энергоустановок в настоящее время работают на природном ископаемом топливе. Энергия в них преобразуется по достаточно сложной схеме: химическая энергия окисления топлива – тепловая энергия – механическая энергия. При всем техническом совершенстве отдельных звеньев этой цепи на каждом этапе превращения одного вида энергии в другой возникают потери. В связи с этим общий КПД тепловых транспортных энергоустановок не превышает 45 %.

Наиболее перспективными устройствами, обеспечивающими прямое преобразование химической энергии в электрическую, являются топливные элементы (ТЭ), в которых проходит окислительно-восстановительная реакция [1; 2]. ТЭ состоит из помещенных в электролит и разделенных пористой перегородкой анода и катода. К аноду подается топливо, а к катоду – окислитель. В растворе происходит движение ионов от катода к аноду, а во внешней цепи – движение электронов от анода к катоду, в результате чего в цепи генерируется постоянный электрический ток. Простой принцип действия ТЭ привлекает специалистов разных видов транспорта – автомобилистов, судомехаников, работников железнодорожного транспорта – к использованию электрохимических генераторов в качестве основных энергоустановок [3-6].

Самым эффективным топливом для ТЭ является водород, так как единственным продуктом реакции становится вода. Реализация такой схемы использования водорода на транспортных средствах зависит от успехов в создании экономичной и дешевой системы хранения водорода.

В настоящее время единого подхода к выбору способа хранения водорода нет. Среди способов аккумулирования чистого водорода целесообразно рассматривать газобаллонный (в баллонах высокого давления), криогенный (в жидком виде) и металлогидридный.

Объем баллона для хранения газообразного водорода должен обеспечивать размещение 5 кг этого газа при давлении 40 МПа, что соответствует пробегу автомобиля без дозаправки 300 км. Основными материалами для изготовления баков при таком давлении являются сталь, титановые и алюминиевые сплавы, а также конструкционные композиционные материалы. Масса сферических баков для хранения 5 кг газообразного водорода при 40 МПа составляет: стального – 300 кг, титанового – 210 кг, алюминиевого – 190 кг, из композиционных материалов – 40 кг. С точки зрения стоимости предпочтительными являются алюминий и композит.

Создание небольших баков для хранения жидкого водорода на борту транспортных средств, а также систем их заправки и эксплуатации является достаточно сложной технической задачей. В рамках лунной программы в Центре Келдыша были изготовлены малогабаритные сосуды объемом 80 л для хранения 5 кг жидкого водорода при рабочем давлении 0,5…0,8 МПа. Масса сосуда составляла 30 кг, т.е. содержание водорода составляет – 15 % от массы бака. Стоимость такого бака при массовом производстве составляет около 900 $.

Использование гидридов имеет определенные преимущества в отношении техники безопасности, так как в баке постоянно находится малое количество газообразного водорода при небольшом давлении. Еще одно достоинство такой системы хранения – высокая компактность: в металлическом гидриде плотность водорода больше плотности жидкого водорода. Основным недостатком гидридной системы является низкое содержание водорода по массе. Для хранения 5 кг водорода требуется контейнер массой около 500 кг [7; 8].

Сравнение массовых, объемных и стоимостных удельных характеристик рассмотренных газобаллонной, криогенной и гидридной систем хранения водорода показывает, что для реализации в ближайшей перспективе может быть рекомендована система хранения водорода в баллонах высокого давления из композиционных материалов с содержанием водорода около 10 % от массы баллона. Это очень низкий показатель. В частности, в емкости, в которой перевозится 2400 кг природного газа, можно транспортировать только 288 кг водорода (если они находятся при одном давлении).

Один бензовоз заправит в 15 раз больше транспорта, чем один автомобиль с водородным топливом. В жидком состоянии водород занимает в три раза больший объем, чем бензин, но для того, чтобы превратить его в жидкость, требуется сложное оборудование и большие затраты энергии [9].

Такие рассуждения приводят к постановке ключевой задачи технологии ТЭ для транспортных средств: выяснить вопрос о том, какой химический процесс и какое первичное горючее наиболее перспективны для получения водорода. При этом желательно, чтобы риформинг водородсодержащего сырья осуществлялся при атмосферном давлении и возможно более низких температурах (300…4000С); обогрев риформера не должен обеспечиваться за счет внешних источников энергии; необходима тщательная очистка водорода от монооксида углерода.

В качестве горючего для ТЭ, кроме газов и жидкостей, могут использоваться металлы. Еще в 60-е гг. прошлого века был разработан амальгамный натриево-кислородный ТЭ, состоящий из жидкого натриевого амальгамного анода, катода в виде пористого углерода и электролита из водного раствора гидроокиси натрия. Весьма сложным в этом ТЭ был процесс получения амальгамы при соединении хранящегося в жидком состоянии при температуре 1200С натрия с ртутью. Рабочий диапазон функционирования амальгамы – 25…800С. При более низкой температуре перекись натрия осаждается в порах катода. Верхний предел диапазона определяется тем, что увеличивается скорость проникновения раствора электролита в угольные электроды [1].

Амальгамный натриево-кислородный ТЭ отличают следующие преимущества по сравнению с водородно-кислородным:

1. высокие плотность тока (1,075 А/см2) и напряжение элемента (1,55 В);
2. отсутствие взрывоопасности и необходимости хранения анодного реагента при глубоком охлаждении или под высоким давлением.

Весьма существенны и недостатки такого элемента:

1. высокая стоимость натрия;
2. использование токсичной ртути;
3. сложность вспомогательного оборудования.

Проведенный авторами патентный поиск показал невысокую динамику патентования первичного горючего для ТЭ, в том числе металлов. В частности, в качестве горючего предложено использовать магний, хром, алюминий [10-12].

В исследовательских центрах Военно-морских сил США создается ТЭ с окислением металлов, например алюминия, в кислороде воздуха. Такой ТЭ включает металлический анод, воздушный катод и необычную мембрану в твердом состоянии с высокой ионной проводимостью даже при комнатной температуре. Прототип такого ТЭ показал удельную энергоемкость 500 Вт∙ч/кг.

Прошли испытания ТЭ с окислением цинка кислородом воздуха, показавшие одинаково высокие результаты. Побочные продукты окисления – безвредные оксиды – могут использоваться в различных областях промышленности или восстанавливаться до базового продукта для повторного использования в ТЭ.

Однако в большинстве случаев первичным горючим для ТЭ мобильной техники являются газообразные и жидкие виды топлива. В частности, фирма «Тойота» на своих автомобилях осуществляет риформинг бензина и метанола, «Хюндай» – бензина, а в одном из университетов США в риформере разлагают аммиак для ТЭ. Вот основные преимущества применения аммиака как горючего для ТЭ. Аммиак содержит только азот и водород, поэтому побочными продуктами окисления не являются углекислый и угарный газы. Кроме того, аммиак сжижается при относительно низком давлении, образуя топливо с высокой энергоемкостью при стоимости, близкой к цене бензина.

Проводятся исследования по применению в качестве первичного горючего для ТЭ нетрадиционных жидких видов топлива (этиленгликоля, смеси эфиров с кислотами), а также серосодержащих видов топлива – отработанных и смывочных масел [13; 14].

Рассмотрим возможности и ограничения методов получения и каталитической очистки водорода применительно к транспортным средствам на основе ТЭ.

Около 90 % водорода, полученного в промышленности, производится в результате пароводяной конверсии углеводородов, например метана:

> 937 k

СН4 + Н2О СО + 3Н2;

> 937 k

СН4 + 2Н2О СО2 + 4Н2,

причем полученная газовая композиция включает также непрореагировавшие метан и воду.

Такой процесс интересен лишь в случае, когда речь идет о стационарных системах получения водорода, так как конверсию метана проводят при весьма высокой температуре – 7000С (из-за этого в настоящее время не существует емких и компактных бортовых систем хранения метана). Гомологи метана – пропан и бутан – легко сжижаются, и их риформинг происходит при более низких температурах – около 4500С [15]. Пароводяной риформинг бензиновых фракций происходит в присутствии платинового катализатора при температуре 600…7500С, т.е. при тех же температурных условиях, что и в случае метана. Пароводяной риформинг метанола протекает при температурах 205…3000С по эндотермической реакции:

СН3ОН + Н2О СО2 + 3Н2.

Примерно при такой же температуре происходит пароводяная конверсия диметилового эфира (также по эндотермической реакции) [15]:

0,5(СН3)2О + 1,5Н2О СО2 + 3Н2.

А вот проведение пароводяной конверсии этанола затруднено в связи с быстрым закоксовыванием катализатора и образованием нежелательных промежуточных продуктов.

Патентные исследования последних лет показали, что интерес к термическому разложению гидридов металлов практически утрачен. За последние пять лет из 1500 патентов по ТЭ, опубликованных в США, лишь два относятся к гидридам металлов [15]. В бортовых системах пиролиз водородсодержащих соединений возможен только для тех веществ, диссоциация которых происходит при умеренных (до 4000С) температурах. В этом случае предметом рассмотрения могут быть аммиак, гидразин и метанол.

Главным преимуществом аммиака как источника водорода является простота технологической схемы. Однако высокая температура каталитического разложения (около 7000С) аммиака и его высокая токсичность при аварийном разрушении бортовой двигательной системы делают применение этого горючего для ТЭ проблематичным. Аналогичное заключение может быть сделано и в отношении гидразина.

Каталитический пиролиз метанола проходит в интервале температур 200…3500С в присутствии палладиевого катализатора:

СН3ОН СО2 + 2Н2О.

Однако образующаяся газовая смесь имеет высокое содержание монооксида углерода, удаление которого усложняет аппаратурное устройство процесса.

Выбор первичного топлива для бортового генератора водорода является компромиссом, учитывающим энергетическую ценность топлива, температурные условия пароводяной конверсии, спектр образующихся при риформинге газов и, главное, его стоимость.

Стоимостной критерий однозначно свидетельствует в пользу метана. Однако отсутствие компактных систем хранения этого газа на мобильной технике и неприемлемо высокие температуры конверсии делают невозможным использование его в качестве первичного топлива.

По совокупности признаков в настоящее время метанол является наилучшим сырьевым материалом для получения водорода на транспортных средствах на основе ТЭ с протонобменными полимерными мембранами.

Созданию бортовых генераторов водорода уделяется повышенное внимание [16; 17]. Базовой технической проблемой при этом является создание системы очистки получаемого водорода от примесей оксида углерода [18-20]. В химической технологии эта задача не является новой. Такие же требования предъявляются к водороду при синтезе аммиака.

Существует три пути снижения концентрации оксида углерода: фильтрация водорода через палладиевые мембраны, химическое связывание по реакции метанирования, а также селективное каталитическое окисление кислородом воздуха.

Мембранная технология сразу отпадает в связи с высокой стоимостью и дефицитом палладия. Химические методы менее эффективны. Процесс метанирования прост и безопасен, однако при его использовании снижается содержание водорода, потребляемого на образование метана и воды. Селективное каталитическое окисление имеет тот недостаток, что при значительной концентрации оксида углерода в газовом потоке необходимо создавать систему нейтрализации сбрасываемого в атмосферу метана. Это усложняет технологическую схему [21].

В настоящее время более перспективной является двухступенчатая схема удаления оксида углерода, включающая первоначальное его взаимодействие с парами воды и последующее селективное окисление кислородом в присутствии катализаторов платиновой группы и золота.

Конструктивное оформление реакторов каталитической очистки может быть различным. Предлагаются, например, скрученная гофрированная металлическая фольга, каталитические слои с сотовой, пенометаллической, пенокерамической и металловолоконной структурой. Если исходить из стандарта, принятого для каталитического нейтрализатора современного бензинового автомобиля, то продолжительность эксплуатации бортовой системы очистки водорода должна составлять не менее 8000 ч. Нет оснований сомневаться в реальности выполнения этих требований на транспортных средствах на основе ТЭ, включающих полимерные протонобменные мембраны.

Проблема нейтрализации газовых выбросов бензиновых автомобилей была успешно решена благодаря созданию системы непрерывного контроля и электронного регулирования остаточного содержания кислорода в газовом потоке на выходе из двигателя с помощью датчика проводимости на основе диоксида циркония (λ – зонда).

Применительно к системам с ТЭ приходится решать более сложную задачу. Контролирующие датчики должны давать информацию о температуре газового потока и содержании СО после риформера и после конвертера окисления кислородом. Если уровень остаточного содержания СО превысит заданные пределы, то электронные управляющие системы должны обеспечить инжекцию паров воды и кислорода в соответствующие каталитические реакторы. Отсутствие реакции системы на такое воздействие будет означать либо потерю активности катализаторов, либо нарушение температурного режима эксплуатации узлов каталитической очистки. В настоящее время такие системы находятся в стадии разработки.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Создание электрогенерирующих установок на основе топливных элементов для дорожно-строительной, автомобильной и других ви­дов техники является актуальной задачей. Проведенные патентные исследования также доказывают высокий уровень патентования в области топливных элементов.

2. Что касается выбора первичного горючего для топливных элементов, то по своим химическим свойствам таким топливом является водород. Однако отсутствие развитой инфраструктуры по заправке водородом и трудности хранения водорода на транспорт­ных средствах приводят к необходимости использования риформеров для разложения дешевых видов топлива. Использование метал­лов в качестве горючего на транспорте не целесообразно в связи с трудностью перезаряжения топлива. Также маловероятно, что на транспортных средствах могут быть использованы высокотемпера­турные топливные элементы, требующие повышенных габаритов и расхода топлива.

3. Анализ альтернативных видов горючего для топливных эле­ментов – бензина, пропана, бутана, этанола, аммиака, метанола, смесей эфира, отработанных масел – показал, что в качестве пер­вичного топлива следует использовать метанол, который должен подвергаться пароводяному риформингу в бортовом агрегате, а по­лучаемый водород – проходить очистку от окиси углерода путем се­лективного каталитического окисления.

4. Наиболее приемлемы для передвижных и бортовых электро­химических генераторов топливные элементы с твердополимерным электролитом (с протонобменными полимерными мембранами). Весьма перспективны электрохимические генераторы, в которых полезно используется не только электроэнергия, но и выделяемое в процессе работы тепло. Применять их следует в случаях, когда весогабаритные показатели установки не критичны.

5. Большая часть проблем по созданию системы глубокой очистки получаемого при риформинге водорода от примесей оксида углерода уже решены или близки к решению.

Список литературы

* 1. Топливные элементы / Г.Д. Янг; пер. с англ. под ред. В.С. Болоцкого. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.–216 с.
  2. Топливные элементы / В. Митчелл; пер. с англ. под ред. А. А. Азовцева. – Л.: Судостроение, 1966.–376 с.
  3. Николаева, И. Н. Альтернативные источники энергии для автомобилей / И.Н. Николаева // Автомобильный транспорт. – 2002.–№3.–С. 43 - 47.
  4. Анисимов, В.М. Топливные элементы и перспективы применения их на железнодорожном транспорте / В.М. Анисимов. – М.: Транспорт, 1971.–72 с.
  5. Баранов, А.П. Судовые системы электродвижения с генераторами прямого преобразования теплоты / А.П. Баранов – Л.: Судостроение, 1990.–232 с.
  6. Локомотивные энергетические установки: учеб. для вузов / под ред. А. И. Володина. – М: Желдориздат, 2002.–718 с.
  7. Коротеев, А.С. Водородное топливо, или Новая автомобильная революция / А.С. Коротеев, В.А. Смоляров // Мир транспорта. – 2003.–№4.–С. 32-43.
  8. Емельянов, В.Е. Автомобильный бензин и другие виды топлива: свойства, ассортимент, применение / В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов. – М.: Астрель: АСТ: Профиздат, 2005.–207 с.
  9. Вельд, М. Экономичность водородного топлива / М. Вельд // В мире науки. – 2004.–№8.–С. 38-45.
  10. Пат. 2 136 080 РФ, НО1М 8/02. Матрица топливного элемента.
  11. Пат. 2 172 543 РФ, НО1М 8/12. Высокотемпературный топливный элемент на основе твердого оксида.
  12. Пат. 2 260 880 РФ, НО1М 8/04. Способ хранения водорода гидролизом алюминия для автомобильных энергетических установок с электрохимическими генераторами.
  13. Пат. 2 262 161 РФ, НО1М 8/10. Новые виды топлива в ТЭ.
  14. Пат. 2 280 297 РФ, НО1М 8/10. Способ эксплуатации термоэлектрохимических генераторов для получения водорода при ионизационном облучении.
  15. Вишняков, А.В. Возможности и ограничения методов получения и каталитической очистки водорода для тепловых элементов автомобилей. Ч.I. Термодинамические и кинетические аспекты получения водорода в бортовых системах / А.В. Вишняков [и др.] // Химическая технология. – 2002.–№1.–С. 3-9.
  16. Пат. 2 175 799 РФ, НО1М 8/06. Риформинг для топливных элементов.
  17. Пат. 2 180 978 РФ, НО1М 8/24. Энергетическая система с электрохимическим конвертером, система с электрохимическим конвертером и устройство для использования с резервуаром высокого давления.
  18. Пат. 2 118 633 РФ, НО1М 8/10. Удаление газов из топливных элементов.
  19. Пат. 2 191 449 РФ, НО1М 8/04. Удаление газов из топливных элементов.
  20. Пат. 2 249 887 РФ, НО1М 8/06. Устройство для удаления побочных продуктов и топливный элемент, соединенный с модулем для выработки электроэнергии.
  21. Вишняков, А.В. Возможности и ограничения методов получения и каталитической очистки водорода для тепловых элементов автомобилей. Ч.II. Удаление СО из газовых смесей / А.В. Вишняков [и др.] // Химическая технология. – 2002.–№2.–С. 2-10.

Материал поступил в редколлегию 08.12.08.