

DOI: 10.18372/2310-5461.59.17951

УДК 661.961

**K. В. Сімейко**, д-р техн. наук  
Інститут проблем безпеки АЕС НАН України,

Інститут газу НАН України

orcid.org/0000-0002-1590-6281

e-mail: k.simeiko@ispnpp.kiev.ua;

**I. Л. Трофімов** канд. техн. наук., доц.

Національний авіаційний університет,

orcid.org/0000-0001-5539-1166

e-mail: troffi@ukr.net;

**O. А. Загребельний**, аспірант

Інститут газу НАН України,

orcid.org/0009-0006-3639-2458

e-mail: lesha\_83@meta.ua;

**O. В. Шульга** канд. юр. наук,

Акціонерне товариство «Київоблгаз»,

orcid.org/0009-0007-8748-566X

e-mail: ross\_gross@bigmir.net;

**O. П. Кожан** канд.техн.наук

Інститут газу НАН України,

orcid.org/0009-0003-1912-8418

e-mail: kozhan39@gmail.com

## ТЕХНОЛОГІЇ ТА РОЗРОБКИ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ (ОГЛЯД)

### Вступ

Водень завдяки своїм хімічним і фізичним властивостям є енергетично вигідним і екологічно чистим енергоносієм, тому, важливою однією зі складових сучасних енергетичних проектів має перспективи у найближчому майбутньому стати воднева енергетика. Водень також знаходить застосування у багатьох галузях, наприклад, у термічній обробці металів, в нафтопереробці, у хімічному синтезі, у виробництві рослинних масел, в скляній промисловості, у металургії, в транспортних технологіях, у системах охолодження в енергетиці і тощо.

У Європейській Комісії є дві стратегії в сфері енергетики. У першому випадку передбачається впровадження чистих і поновлюваних джерел енергії на основі водневих енергетичних технологій. Дані стратегії передбачає поєднання різних носіїв енергії, енергетичної інфраструктури та сектора споживання з метою оптимізації витрат і підвищення ефективності цієї галузі. Ця стратегія передбачає значне скорочення споживання вуглецевих носіїв енергії та охоплює близько 40 інноваційних напрямків. При цьому Європейська Комісія пропонує ряд фінансових

стимулів, щоб заохотити побутових і промислових споживачів використовувати відновлювані та екологічно чисті джерела енергії. Друга воднева стратегія передбачає зниження споживання вуглецю у транспорті, промисловості, при виробництві електроенергії енергії та при її побутовому використанні. До 2024 року ЄС планує створити станції електролізного одержання водню потужністю  $\geq 6$  гігават, що дозволить виробляти до одного мільйона тонн водню. У період 2025–2030 років водень повинен стати головною складовою інтегрованої енергетичної системи, при цьому потужність станцій розкладення води для одержання водню має зрости до 40 ГВт з можливістю виробництва до 10 мільйонів тонн чистого водню. У наступний період 2030–2050 водень має перетворитися в Європейському союзі в один з головних енергетичних ресурсів і замістити вуглецеві носії в секторах економіки, які практично не піддаються процесам зменшення споживання вуглецю. Для досягнення таких амбітних цілей Європейська Комісія оголосила про створення Європейського альянсу чистого водню, який об'єднує представників органів державної та регіональної влади, громадянського суспільства, приватного сектора а також промисло-

вості. Необхідну фінансову підтримку має забезпечити Європейський інвестиційний банк [1].

Близько 50 європейських міст підписали меморандум про взаєморозуміння стосовно інтеграції водневих паливних елементів як один з шлязів до майбутньої декарбонізації [2]. У Великобританії запущена схема фінансової підтримки транспорту на водневих паливних елементах, що дозволяє місцевим органам влади, поліції, пожежних підрозділів, органам охорони здоров'я та приватних компаній подавати запити на фінансування, щоб додати технологію FCEV до їх транспортного парку [3]. Загальноєвропейський проект H2ME2 додав близько 20 водневих автозаправних станцій та 1230 FCEV до європейської мережі. Міністерство торгівлі та промисловості Японії оголосило про план, що передбачає, 200 000 FCEV до 2025 року та 800 000 до 2030 року; 320 водневих станцій до 2025 року; а також фінансування досліджень та розробок для зменшення витрат на виготовлення паливних елементів. Також план також закликає уряд послабити положення про дозвіл на самообслуговування водневих станцій, що дозволить операторам станцій одержаувати більші прибутки. Уряд Південної Кореї оголосив про мету експортувати 10 000 одиниць водневих транспортних засобів призначених для автобусів і таксі. У 2016 році комунальному секторі в Кореї замовили більше 120 МВт систем паливних елементів. У 2016 році в усьому світі (Австралії, Швейцарії, Данії, Південній Кореї, Німеччині, Бельгії, Японії, Швеції та Великобританії) було відкрито більше 40 водневих станцій. Оголошені плани про будівництво понад 160 нових водневих станцій. Ці станції будуть розташовані в Франції, Японії, США, Норвегії, Латвії, Швеції та Великобританії [2].

Світові виробники автомобільного транспорту, саме Hyundai, Honda, Toyota вже виробляють автомобілі на водневому паливі. Audi and Volkswagen на the North American International Auto Show 2016 у м. Детройт (США) презентували V покоління технологій водневих паливних елементів. Nissan, Kia, а також та General motors проводять розробки автотранспорту з використанням водню у якості палива [4].

### **Постановка проблеми**

Відомі технологічні процеси, перш за все в металургії і машинобудуванні, для реалізації яких необхідне застосування водню при температурах порядку від 700 до 1700 °C. До цих процесів відносяться технології ліття керамічних і металевих виробів з дрібнодисперсних порошкових композицій з полімерними сполучниками

для виробництва керамічних і металевих деталей. Це вироби складного профілю з досить високими вимогами по точності виготовлення, безвідходного виробництва і без подальшої механічної обробки. Такі процеси отримали широкий розвиток у кінці 90-х років – це так звані MIM (Metal Injection Moulding) та CIM (Ceramic Injection Moulding) технології. Це також широкий спектр таких процесів, як металізація, гартування, випал кераміки, спікання і видалення сполучного матеріалу в атмосфері водню. Зазначені процеси здійснюються в високотемпературних печах в атмосфері чистого водню при температурах від 1200 °C до 1800 °C.

Сполучені Штати виробляють близько 10 мільйонів тон водню в рік, у першу чергу для використання на нафтопереробних заводах і для виробництва метанолу та аміаку. Слід зазначити, що є великий клас можливостей для використання водню в майбутньому, наприклад, у виробництві електроенергії, транспортній галузі та нових хімічних процесах. Споживання водню в транспортному секторі вже стало стрімко рости, і в 2016 році у всьому світі було відвантажено 500 мегаватт паливних елементів The U.S. Department of Energy's (DOE) Fuel Cell Technologies Office (FCTO) in the Office of Energy Efficiency and Renewable Energy опінтується на застосовані наукових досліджень, інновацій та розробок одержання водню та виробництві паливних елементів. Національні лабораторії США: Argonne National Laboratory (ANL), Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL), National Energy Technology Laboratory (NETL), Los Alamos National Laboratory (LANL), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), National Renewable Energy Laboratory (NREL), Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Sandia National Laboratories (SNL) та Savannah River National Laboratory (SRNL) працюють над створенням нових та удосконаленням існуючих технологій одержання та транспортування водню [5].

5 січня 2020 року у Міністерстві екології та енергетики України (нині Міністерство енергетики України) відбулася нарада з обговорення потенціалу розвитку водневої енергетики в Україні. Одним із пунктів порядку денного було створення секції Науково-технічної ради «Воднева енергетика» при даному Міністерстві. Актуальність створення секції обумовлена прийняттям “New Green Deal” Європейською комісією, що є світовим трендом на декарбонізацію енергетики та наявним в Україні потенціалом впровадження сучасних енергетичних технологій [6]. ДП НАЕК «Енергоатом» та НАК «Нафтогаз України»

підписали меморандум про взаєморозуміння та співпрацю у сфері водневої енергетики. Відповідно до меморандума ДП «НАЕК «Енергоатом» та НАК «Нафтогаз України» домовилися про спільне впровадження принципів сталого розвитку й спільну проектну діяльність задля забезпечення переходу України до кліматично нейтральної циркулярної водневої економіки до 2050 року. Щоб досягти цієї мети компанії планують спільно працювати над оптимальними рішеннями задля інтеграції енергетичного сектора України з європейським ринком, декарбонізації енергетичної системи, підвищення її енергоефективності й розкриття потенціалу національної водневої енергетики України [7].

Основні технічні та, як наслідок, економічні проблеми виникають при отриманні водню, тому що водень в чистому вигляді на Землі відсутній. Дану речовину потрібно синтезувати з води чи вуглеводнів. Враховуючи вищезгадане, для реалізації привабливої ідеї водневої енергетики водень слід одержати, тобто витратити енергію. Причому одержати водень економічно виправданим способом, для того щоб вартість енергетичного еквівалента даного енергоносія могла зрівнятися з вартістю традиційних енергоносіїв.

**Метою статті** є аналіз промислових технологій та наукових досліджень направлених на одержання водню для визначення оптимальних способів його одержання.

**Об'єкт дослідження** – процес одержання водню.

**Предмет дослідження** – методи та сучасні технології одержання водню.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій**

*Промислові технології виробництва водню.*

Основним процесом виробництва водню є парова каталітична конверсія вуглеводнів (природний газ, легкі нафтові фракції, газовий конденсат, тощо). Дані процеси здійснюються у заповнених каталізатором (з активним компонентом на основі сполук нікелю) трубчастих реакторах із зовнішнім підведенням теплоти для обігріву поверхні реакційних труб. Реалізація даних процесів вимагає значних витрат палива для обігріву реакційних труб. Реакційні труби є досить дорогими, виготовляються методом відцентрового ліття з хромонікелевої сталі (найчастіше марки X23H20C2), гранична температура стінки якої  $\leq 1040$  °C. Термін експлуатації даних труб близько 80 ...100 тисяч годин, перегрівання їх призводить до зниження терміну експлуатації, і як наслідок, до значних матеріальних витрат. Таким чином, широко вживані у промисловості процеси виробництва водню, як каталітична конверсія вуглеводневої сировини, має обмеження з точки зору його застосування у високотемпе-

ратурних процесах, де необхідно використовувати воденьвмісний газ з температурою  $\geq 900$  °C. Генерацію пари можна віднести до додаткових енергетичних витрат даного процесу.

При одержанні водню електролізом води з використанням традиційних джерел енергії, витрачається більше енергії, ніж буде одержано при спалюванні отриманого водню [8]. Високотемпературний електроліз заснований на технології високотемпературних паливних осередків. Електричної енергії, яку необхідно витратити для процесу поділу води при 1000 °C, значно менше ніж при 100 °C. Однією з типових технологій високотемпературного електролізу є твердооксидна електролізна комірка (SOEC). Цей електролізер заснований на твердооксидних паливних комірці, з режимом роботи при температурах 700 ...1000 °C [9]. Даний процес електролізу, в основному, намагається вдосконалити у бік збільшення ККД процесу та/або реактору [10-11], використанні різних джерел вихідної води [12], а також розроблення нових типів кatalізаторів [13-15].

Згідно [16] більшість водню, який виробляється у США, проводиться шляхом риформінгу водяної пари – метану, в якому високотемпературна пара (700 ...1000 °C) використовується для одержання водню з природного газу. У процесі риформінгу у присутності каталізатора метан реагує з парою під тиском від 0,25 до 0,3 МПа. Далі монооксид вуглецю і пару піддають взаємодії у присуїнності каталізатора для одержання двоокису вуглецю та водню у більшій кількості. На кінцевому етапі процесу CO<sub>2</sub> та інші домішки видаляються з газового потоку, залишаючи чистий водень. Одними з недоліків даного процесу є те, що його основними побічними продуктами є CO, CO<sub>2</sub> та інші парникові гази, а також порівняно високі енерговитрати. Наприклад, при отриманні 100 кг водню при застосуванні парового каталітичного риформінгу утворюється 1080 кгуглекислого газу.

Найстарішим способом одержання водню є газифікація вугілля. У даному процесі вугілля спочатку нагрівають до температур 800 ...1300 °C без доступу повітря, а на наступній стадії відбувається розділення суміші з виділенням чистого водню. Для другої стадії використовуються такі методи, як фракціонування або низькотемпературна конденсація. Також відділити водень з газової суміші можливо адсорбційним виділенням за допомогою застосування молекулярних сит чи за допомогою рідких розчинників [18]. Описаний метод має високі енерго- та ресурсовитрати.

Також моливе промислове виробництво водню з високою ефективністю при створенні ядер-

ного енергоджерела з температурою нагріву теплоносія від 950 до 1000 °C [19]. Однак, для впровадження даних атомних технологій в Україні необхідно на законодавчому рівні затвердити тип ядерної установки, також пройти цілий ряд бюрократичних і громадських процедур.

#### *Перспективні розробки одержання водню.*

У літературному джерелі [20] для стійкого виробництва водню, окрім електролітичного розщеплення води є 11 варіантів, з яких наступні п'ять альтернатив можуть мати потенціал, оськільки інші все ще потребують значних подальших досліджень та розробок:

- 1) Піроліз і газифікація біомаси.
- 2) Ферментація потоків біомаси в біогаз у поєднанні з біогазовим перетворенням.
- 3) Термохімічне розщеплення води.
- 4) Фотокаталіз (з використанням фотоелектрохімічних комірок (PECs).
- 5) Надкритична газифікація води біомасою.

Біомаса є джерелом енергії для трьох варіантів, де водень утворюється частково з біомаси і частково з води. У світлі дискусій щодо наявності стійкої біомаси та багатьох альтернативних видів використання біомаси для застосувань, які потребують стійкого одержання водню, а також утворення вуглецю який має бути нейтральним для клімату, сумнівним є те, що довгостроковою метою має бути використання біомаси тільки для виробництва водню.

Інші два варіанти використовують сонячну енергію, причому весь водень виробляється з води. Термохімічні шляхи вимагають високотемпературного нагрівання від концентрованого сонячного світла (за допомогою концентрованої сонячної енергії або CSP). CSP неможлива у багатьох місцях, але високотемпературне тепло від CSP може бути імпортоване. Альтернативою може бути використання тепла з ядерних реакторів. Останній варіант тягне за собою виробництво водню з використанням фотоелектрохімічних комірок (PECs). Дано технологія цікава, оськільки вона поєднує в собі функціональність сонячних батарей з електролізом, по суті це є тип сонячних елементів які занурені у воду. Вхідне світло викликає реакції на поверхні, які безпосередньо генерують водень. Проте, ще не розроблені матеріали, які поєднують ефективність,

довговічність і економічну ефективність на рівні, достатньому для забезпечення життєздатної системи. До того, актуальним питанням є як ці системи перевершуватимуть комбінацію окремих сонячно-фотоелектрических та електролізних систем. Дано комбінована система може бути розгорнута для перетворення сонячної енергії в електроенергію або у водень.

Перелічені варіанти виробництва водню мають TRL 3 для фотокatalізу, 7 – для надкритичної газифікації води і 8 для перетворення біогазу 11 [20]. Витрати на виробництво у 2030 р. для різних варіантів були оцінені з використанням практичних даних і математичного моделювання. У випадку малого виробництва на місці (0,2–4,0 т на добу H<sub>2</sub>) витрати на ферментацію в поєднанні з перетворенням були оцінені як найнижчі, на рівні 3,5–5,5 євро за кілограм водню. Інші варіанти використання біомаси становлять 4,5–6,5 євро/кг.

У випадку великомасштабного централізованого виробництва (більше 20 тонн H<sub>2</sub> на добу) витрати на газифікацію біомаси, фотокаталіз та виробництво за допомогою термохімічних циклів відповідно становлять 3,0–3,5 євро за кілограм, 4,50–5,0 євро за кілограм і 6,0–6,5 євро за кілограм. Оскільки більшість варіантів все ще потребують великих науково-дослідних зусиль, витрати мають дуже приблизні значення.

Природний водень зустрічається нечасто та його використання пов’язане з певними складнощами. За даними вчених Університету Рейк’явіка та Наукового інституту Сігфуссон (Ісландія) у зонах тектонічного розширення плит і вулканічної активності газоподібний водень пробивається на поверхню та виділяється в атмосферу в технічно видобувній концентрації і кількості. Очищення газоподібного водню має першорядне значення для подальшого використання водню в паливних елементах. Дослідники зазначають, що це досить складне завдання, враховуючи існуючу технологію очищення газу. В Україні наразі відсутня інформація щодо наявності джерел природного водню в обсягах, придатних для промислового використання, що не виключає знаходження таких родовищ в майбутньому. В таблиці наведено прогнозні значення техніко-економічних показників виробництва «зеленого» водню.

Таблиця

#### **Прогнозні значення техніко-економічних показників виробництва «зеленого» водню**

Виробництво водню електролізера	Капітальні затрати (євро/кВт)	Операційні затрати/рік, %	Ефективність системи	Ціна електроенергії (євро/МВт·год)	Вартість водню (євро/кг)
2020 ... 2025	300 ... 600	1,5 %	75 ... 80 %	25 ... 50	1,5 ... 3,0
2025 ... 2030	250 ... 500	1 %	80 ... 82 %	15 ... 30	1,0 ... 2,0
До 2050	< 200	< 1%	> 82 %	10 ... 30	0,7 ... 1,5

Далі коротко розглянути інші способи видобування водню, які можуть бути застосовані в Україні в перехідний період до широкомасштабного використання «Зеленого» водню

**Видобування водню з надр Землі.** Вчені Національної академії наук водневим технологіям при Мінекоенерго підтверджують наявність на території України природного водню в земних надрах і працюють над способом його видобування. Про це Опублікував повідомлення академік-секретар Відділення наук про Землю НАН України Олександр Пономаренко. Українські вчені займаються розробками на основі теорії про те, що в центральній частині Землі є водень, який виділяється на поверхню через розломи в результаті тектонічних процесів. Він підтверджує, що в Відділенні наук про Землю НАН України вивчають питання процесів утворення такого водню і експериментально підтверджують цю теорію. За даними вченого, в світі вже є свердловини, які в такий спосіб видобувають водень, який має чистоту 98 % об.. Зокрема, в Малі. В Україні, а саме в Рівненській області є природні асоціації порід, аналогічні з малійськими, і по віку, і по складу. Такі зони вже знайдені. Тепер треба бурити свердловини (для довідки – вартість 1 км свердловини становить 1 млн. доларів США). Є звернення до Міністерства природних ресурсів і Мінекоенерго допомогти з документальним оформленням свердловин і в, найближчий час, існує можливість отримати Український водень по низькій собівартості. Цей напрямок видобування водню для України є надзвичайно перспективним.

**Вилучення водню з нафтових родовищ.** Канадські хіміки розробили спосіб вилучати водень з нафтових родовищ без вивільнення парниковых газів. При спалюванні водню не виділяються шкідливі викиди. Але виробництво самого водню складно назвати екологічним: як правило, його отримують при спалюванні природного газу. Побічний продукт цього процесу – метан, парниковий ефект від якого сильніший, чим від CO<sub>2</sub>. Канадські вчені опанували спосіб, як отримувати водень дешево і безпечно. Вони запропонували наповнювати нафтові родовища або резервуари з нафтоносним піском киснем, щоб він підвищував температуру всередині і вивільнював суміш газів, з якої легко виділяється водень за допомогою спеціальних фільтрів. Метод, який для України є дуже перспективним, дозволяє залишати вуглецевий газ і метан в землі. При цьому можливо використовувати не тільки працюючі родовища нафти, але і вже закинуті, де нафта не видобувається. Нова технологія дозволить здешевити виробництво

водню до \$ 0,10–0,50 за кілограм (теперішні виробничі витрати складають більше \$ 2 за кілограм). Крім цього, приблизно 5 % виробленого водню призводять в дію установку по виробництву кисню, тому система може швидко окупити себе.

Інститутом геохімії оточуючого середовища НАН і МНС України вивчена проблема вилучення сірководню з глибинних вод Чорного моря. Вивчений розподіл форм знаходження двовалентної сірки в сірководневій зоні Чорного моря методом термодинамічного моделювання. Критично розглядались методи виділення сірководню з глибинної води. Сірководень глибоко-водного рівня Чорного моря привертає увагу вчених з моменту його виявлення в 1890 г. В останні десятиріччя він розглядався як загроза екологічної ситуації – з одного боку і як практично невичерпана сировина для виробництва енергії і сірки – з другого боку. По експериментальним даним сірководень в водах Чорного моря виявляється починаючи з 150–200 м. Концентрація H<sub>2</sub>S зростає з глибиною до 13–14 мл/л.. Утилізація газоподібного сірководню може бути реалізована одним з методів:

- спалювання газоподібного сірководню з отриманням теплової енергії,
- розкладання газоподібного сірководню на водень і сірку, але широко поширений електролітичний метод на сьогодні є високо енергоефективним. Уваги заслуговує плазмохімічна мембранина технологія переробки сірководню. Витрати на отримання водню складають 1 кВтгод на 1 м<sup>3</sup> водню плюс 1,4 кг сірки. Для піднімання вод з глибин на поверхню без витрати додаткової енергії можливо використовувати метод, в якому сила, що може піднімати воду з глибини, базується на властивостях сполучених судин. Для цього приймальний пристрій глибоководного трубопроводу обладнується на рівні днища плавучого засобу. В цьому випадку в трубі утворюється тиск, еквівалентний різниці рівня між ватерлінією і приймальним пристроєм, чим і забезпечується надходження води з глибини до технологічного обладнання, яке вже розкладає сірководень, який, знаходиться в глибинній воді, на сірку і водень. І сірка, і водень є цінною сировиною.

**Плазмова, пароплазмова переробка вуглеводнів.** Плазмова газифікація дає можливість розклади високомолекулярні сполуки (в т. ч. техногенні і токсичні відходи) на прості хімічні з'єднання і отримати синтез-газ (або, як його ще називають – водяний, генераторний газ). Отриманий в плазмових газифікаторах синтез-газ містить в своєму складі до 90 % горючих компонентів (CO і H<sub>2</sub>)

і є високоякісною сировиною для потреб теплоенергетики і хімічного виробництва (теплота спалювання складає 12600–16800 кДж/кг). При підвищенні температури зростає вміст оксиду вуглецю, при підвищенні тиску – водню і метану. Синтез-газ проходить очистку від сірководню і діоксиду вуглецю за допомогою селективних розчинників. Співвідношення між CO і H<sub>2</sub> міняють конверсією оксиду вуглецю водяною парою. Існує більш технологічно спрощений спосіб отримання газу, який можливо віднести до класу синтез-газу. В склад такого газу входять CO і H<sub>2</sub> в співвідношенні 50 на 50 %. Його можливо отримувати перероблюючи тверді побутові відходи (ТПВ), отримуючи RDF/SRF і далі за допомогою плазми отримувати CO і H<sub>2</sub>. Основними сферами використання синтез-газу є виробництво електричної і теплової енергії, отримання оксиду вуглецю та водню.

Авторами парці [21, с. 17–23] досліджено перспективи створення промислових технологій синтезу біоводню при мікробному зброджуванні багатокомпонентних харчових відходів. Отримання біоводню з багатокомпонентних харчових відходів шляхом темнової ферментації вважається одним з найбільш перспективних напрямків, оскільки вирішує одночасно кілька проблем. До них відносяться отримання екологічно чистого поновлюваного енергоносія – H<sub>2</sub>, вирішення проблеми накопичення екологічно небезпечних харчових відходів, зниження емісії вуглекислого газу. Харчові відходи постійно утворюються у великих обсягах в кожній країні в незалежності від кліматичних факторів та економічних умов. Використання харчових відходів для отримання водню виглядає економічно вигідним, тому що вони є універсальною, доступною і дешевою сировиною. Також харчові відходи – це субстрат, багатий доступними для біологічної деструкції вуглеводами [22], що передбачає більш високу швидкість синтезу водню в порівнянні з лігнін-целюлозною сировиною. Авторами праці [23] досліджено використання водень-синтезуючих гетеротрофних мікроорганізмів, які здійснюють темнову ферментацію (бродіння), також вважається перспективним для промислового застосування. Гетеротрофні мікроорганізми у по рівнянні з фототрофними менш вибагливі до умов культивування і забезпечують більш високу швидкість синтезу водню за рахунок руйнування органічного субстрату [24]. Незважаючи на всі вище перераховані переваги, досі не розроблений економічно вигідний процес отримання водню з харчових відходів. У першу чергу це пов’язано з особливостями процесу темнової ферментації і підходу до його використання.

Темнова ферментація характеризується високою швидкістю розвитку H<sub>2</sub>-синтезуючих мікроорганізмів, проте – низьким виходом водню (в середньому близько 25 %об.) [25].

Загальновідомо, що максимальний вихід водню при зброджуванні органічного субстрату становить 4 молі H<sub>2</sub> з 1 моля глюкози. Рентабельними вважаються значення, близькі до теоретичного максимуму. При використанні харчових відходів як субстрату, вихід водню становить 0,7–2,3 молю H<sub>2</sub>/моль глюкози, що не є достатньо рентабельним для створення промислового процесу [26, 27].

Авторами парці [21, с. 24–30] досліджено процес одержання водню з твердих органічних відходів, що на сьогодні є дуже актуальну проблемою, вирішення якої дозволить знизити викиди шкідливих речовин та парникових газів у навколошне середовище, збільшити енергоефективність процесів конверсії твердих органічних відходів в якіні та цінні продукти. Дослідниками розроблено принципову схему пілотної установки одержання водню та висококалорійного вугілля з твердих органічних відходів. Результати проведених експериментальних досліджень використано під час створення в Індійському інституті нафти експериментальної та пілотної установок карбонізації твердих органічних відходів.

Створенням нових процесів та катализаторів конверсії смол твердих органічних відходів займаються на сьогодні такі корпорації та фірми: BASF, Haldor Topsoe, United Catalysts, ICI, Engelhard, Sbd Chemie, RTI Int., VTT, UMSICHT, BTG, Hügands AB та ін. [28–31].

Конкурентоздатність новітніх технологій конверсії твердих органічних відходів забезпечується завдяки низькій вартості відходів та комплексному виробництві у різних цінних продуктів (водню, вугілля, електричної енергії, рідинних сполук, замінників природного газу та ін.). Вихід водню, який може бути отриманий з біомаси за низької температури (до 700 °C) під час нагрівання, є відносно низьким (приблизно 5–12 мас. % у перерахунку на суху біомасу) [32]. З метою збільшення виходу водню до біомаси додають полімерні відходи. Такий комплексний підхід дозволяє задіяти в процесі виробництва різні види відходів. Поліпропілен, полістирол та поліетилен є трьома основними полімерними відходами, які містяться в твердих побутових відходах. Додавання цих відходів до біомаси призводить до збільшення виходу газу та водню, оскільки додатковим джерелом водню є поліолефінові пластмаси. Крім того, ці матеріали також можуть бути дуже корисними для селек-

тивного виробництва продукції з більш високою доданою вартістю, та-кою як легкі олефіни. Роботи зі спільної конверсії природних та синтетичних полімерів [33] свідчать про синергетичну взаємодію між проміжними продуктами, отриманими з пластику і біомаси під час спільного піролізу або спільної газифікації, таким чином покращуючи властивості і якість кінцевої продукції.

У публікації [21, с. 33–47] описано одержання водню шляхом парового риформінгу біоетанолу на нанорозмірних феритах шпінельної структури. На нашу думку результати цієї праці також заслуговують високої уваги, оскільки риформінг одержаного з біомаси етанолу (біоетанолу) є важливим та актуальним напрямком досліджень для одержання водню в Україні. Відомий факт, що біоетанол є перспективною вихідною сировиною, оскільки він доступний, має низьку токсичність, легко зберігається та транспортується. На додаток біоетанол має важливі переваги з екологічної точки зору, оскільки не містить металів та не виділяє забруднюючих газів (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> та ін.).

Процеси комбінованого риформінгу природного газу (метану та його гомологів C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) є базовими для синтезу екологічно чистих палив і хімічних речовин; вважаються перспективними для глибокої переробки природного газу, одержання синтез-газу із регульованим співвідношенням CO/H<sub>2</sub> з подальшим використанням для промислового виробництва диметилового ефіру, спиртів, компонентів моторного палива [34–36]. Переваги зріджених легких вуглеводнів (пропан-бутан, сумарний вміст в зрідженому нафтovому газі C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> та C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> складає 95 %) і спиртів щодо застосування в мобільних джерелах енергії обумовлено факторами безпеки.

Комбінований риформінг (поєднання ендотермічної парової конверсії та екзотермічного парціального окиснення) викликає інтерес також як спосіб окиснювальної конверсії алканів за умов, близьких до енергозаощаджуючого автотермічного режиму [37, 38].

У публікації [21, с. 48–54] описано одержання водню шляхом комбінованого риформінгу природного газу та метанолу на структурованих катализаторах. Авторами проведено експериментальні дослідження стосовно оптимізації складу металоксидних катализаторів на керамічних структурованих носіях і параметрів здійснення процесів комбінованого риформінгу C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> алканів та метанолу, особливо за умов автотермічного режиму, що забезпечує досягнення вищих показників виходу водню і реалізацію новітніх високопродуктивних процесів і технологій водневої енергетики в промислових масштабах.

Праці [39–41], що були проведені в ІКХХВ НАН України, присвячені дослідженням ефективності використання електробаромембраниого методу для очищення стічних вод і одночасного отримання водню. Дослідники досягли значних результатів, використовуючи титанові трубчасті мембрани як катоди. При катодній поляризації пористої металевої трубки у воді, що містила іони Fe<sup>3+</sup> і Zn<sup>2+</sup>, в результаті її електролізу на поверхні катоду відбувалося осадження гідроксидів цих іонів з відводом лужного фільтрату.

У праці [21, с. 64–68] дослідниками розглянуто отримання водню та лугу при очищенні води від іонів важких металів електробаромембраним методом. Дослідження проведені на лабораторній електробаромембранній установці, яка працювала в проточно-рециркуляційному режимі і складалася з ємності для вихідного розчину, насоса, манометра, регулювальних вентилів, водопровідних полімерних трубок, комірки з органічного скла із металевою мемброю, що є катодом, і джерела постійного електричного струму “Power Supple 60U15A”. Спіралеподібний анод із платини розташований всередині комірки зовні трубки-катода і відділений від неї капроновою сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпуса комірки, а виводили – із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася всередину трубки та виводилася із неї з торцевої сторони фільтра. У разі накладання постійного електричного струму за рахунок електролізу води та виділення лугу в прикатодному просторі титанової мембрани утворювалися гідроксосполуки іонів важких металів, стосовно яких мембра проявляла більшу селективність, ніж до самих іонів. При цьому на мембрани-катоді виділявся водень, який під дією тиску разом з лужним фільтратом проходив крізь мембрани. Одержані водень збирали в ємність з водяним затвором. Розділення водню і фільтрату дозволяло одночасно одержувати паливо та очищено від іонів металів воду (лужний розчин).

Аналіз результатів досліджень в області одержання водню з твердих видів палива показав, що в світі за останні два роки збільшилась кількість робіт з оцінювання новітніх водневих технологій для використання на транспорті, в енергетиці, нафтохімії та металургії [42–44].

В Інституті вугільних енерготехнологій НАН України (ІВЕ НАНУ) проведено комплекс науково-дослідних робіт з конверсії бурого та кам'яного видів вугілля, кінцевою метою яких

було одержання газу з підвищеним вмістом водню. Авторами праці [21, с. 91–97] Створено та перевірено нову методику для аналізу процесів взаємодії продуктів повітряної газифікації твердих палив з водяною парою на комерційному газифікаторі ВАТ “Наша енергія”. Завдяки додатковій високотемпературній паровій конверсії продуктів повітряної газифікації збільшено вихід водню з паливним газом в 1,5–2,1 рази. Проведено вуглезагачення ЛВ кам’яного вугілля та бурого Кіровоградської області України видів українського вугілля у водному розчині хлориду цинку та чотирихлористому вуглеці. Визначено вплив зниження вмісту золи на збільшення реакційної здатності отриманих коксів ЛВ кам’яного та бурого вугілля КО під час реагування з водяною парою. Розраховано та виготовлено основні вузли блочної пілотної установки для роботи на повітряному та парокисневому дутті для одержання газу з підвищеним вмістом водню для вироблення водню, електроенергії в паливних елементах та рідинних продуктів по методу Фішера-Тропша.

У публікації [21, с. 98–105] наведено цікаві результати щодо отримання водню з застосуванням вітроелектричних установок. Головним аргументом для застосування вітро-водневих систем в Україні є наявність високого, але мало використовуваного вітроенергетичного потенціалу. Для отримання водню використовуються в основному дефіцитні енергоресурси – природний газ, нафтопродукти, вугілля. Лише незначна частка водню виробляється електролізом. Мінімальна конфігурація автономної системи “вітроводень” передбачає наявність вітроелектричної установки (ВЕУ) для виробництва електроенергії, та електролізера (ЕЛ) для виробництва водню за рахунок використання отриманої від ВЕУ електричної енергії. Авторами цієї публікації показано, що ефективність такої системи буде незначною внаслідок тривалих простотів чи неповному завантаженні обладнання при неналежній кількості вітрової енергії. Покращення економічних показників можливе за рахунок доповнення системи елементами, що дозволяють повніше утилізувати вітрову енергію та використати можливості обладнання. Зокрема, це забезпечення можливості накопичення чи побічного використання зайвої електроенергії у випадку, коли поточна потужність ВЕУ перевищує допустиму споживану потужність ЕЛ, та додаткові джерела енергії (акумульованої чи взятої з електромережі) в протилежному випадку. Проведені науковцями розрахунки свідчать, що при відповідних цінових показниках та вітровому потенціалі можливо сформувати систему з

вітроелектричних установок та електролізерів, для якої співвідношення потужностей зазначеного обладнання забезпечить мінімальну собівартість водню як кінцевої продукції. Зрозуміло, за інших вартостей, умов експлуатації та тарифної політики ці співвідношення будуть змінюватися, але існування оптимуму підтверджується математичною моделлю системи.

#### *Одержання водню піролізом або конверсією вуглеводневих газів*

При одержанні 100 кг водню згідно з рівнем техніки сягають близько викиди CO<sub>2</sub> складають 11 кг на 1 кг H<sub>2</sub>, у той же час при піролізі природного газу викиди можуть становити 5 кг CO<sub>2</sub> на 1 кг H<sub>2</sub>.

Частина досліджень присвячена киснево-водяній та каталітичній конверсії метану для одержання синтез-газу, наприклад: [45–47]. Однак, недостатньо вивченою є повітряна конверсія метану без каталізатора та повітряна конверсія пропан-бутанової суміші. У контексті виробництва водню з метану піролізом в енергетичному масштабі важливо визнати, що обсяги спільно виробленого вуглецю будуть дуже великими. Наприклад, кількість водню, необхідне для виробництва 293 млн. МВт·год енергії, буде пов’язано з більш ніж 22 мільйонами тонн спільно виробленого вуглецю.

У публікації [48] описане введення одержаного в коксуvalльній печі, ще гарячого коксу в шахтову піч. Крізь кокс, який пропускають через шахтову піч як рухомий шар у напрямку згорі вниз, зустрічним потоком направляють газову суміш, утворену з метану та азоту, причому метан нагрівається до температури розкладу і в результаті ендотермічної реакції розкладається на водень і вуглець. Утворюваний вуглець відкладається на застосовуваному коксі і поліпшує його структуру, завдяки чому забезпечується можливість ефективного використання коксу в доменній печі. Потрібну для ендотермічного розкладу метану енергію відбирають у гарячого коксу, який внаслідок цього охолоджується. Охолоджений кокс, який виводять у напрямку вниз із шахтової печі, замінюють гарячим коксом, який вводять у верхню зону шахтової печі.

У [49] описаний крекінг вуглеводнів у реакторі з ПШ. У зовнішній камері горіння здійснюють часткове спалювання вивантаженого вуглецю і рідкого палива, а гарячі частинки вуглецю повертають у реакційну камеру як теплоносій. У реакційній камері будь-яке інше джерело тепла не передбачене. Кількість вуглецю, яка може бути одержана шляхом попереднього нагрівання сипкого матеріалу (на кожну одиницю кількості коксу) і осаджена, визначається насамперед

необхідною для розкладу метану ефективною енергією гарячого коксу. Оскільки ефективну енергію не можна збільшувати довільно, наприклад шляхом підвищення робочої температури коксу/сипкого матеріалу, осадження довільної кількості вуглецю є неможливим.

У патенті [50] описано розщеплення важких вуглеводнів на легкі вуглеводні, водень і вуглець у ПШ вуглецю. Описано електричне теплозабезпечення процесу розщеплення із застосуванням псевдозрідженого шару як резистивного нагрівального елемента. Крім цього, описано повернення коксовых агломератів і теплообмін із зустрічним потоком газоподібного продукту над реакційною зоною. Під реакційною зоною відбувається теплообмін між утворюваними вуглецевими агломератами і підведенним газом. Забезпечується можливість інтеграції тепла як із застосуванням газових потоків, так і шляхом теплообміну між зустрічно напрямленими потоками газу і твердого матеріалу.

У [51] вуглеводні піддають термічному розкладу на вуглець і водень в присутності високо-вуглецевого грануляту, а частину термічної енергії, необхідної для розкладу вуглеводнів, одержують за допомогою одного або кількох газоподібних теплоносій, причому термічну енергію утворюють поза реакційним об'ємом, а потім нагріті таким чином газоподібні теплоносії подають у реакційний об'єм, причому або газоподібний теплоносій є інертним у рамках реакції розкладу вуглеводнів та/або є продуктом цієї реакції розкладу вуглеводнів. Газоподібний теплоносій, інертний в рамках реакції розкладу вуглеводнів, та/або теплоносій, що є продуктом цієї реакції розкладу вуглеводнів, нагрівають гарячим газом, який одержують шляхом окиснення або часткового окиснення вуглеводнів, та/або водню, для чого як окиснювальний засіб використовують повітря, та/або насычене киснем повітря, та/або технічно чистий кисень. Вуглецевмісний гранулят як рухомий або ПШ безперервно направляють крізь реакційний об'єм. Даний спосіб має низьку термічну ефективність через втрати теплоти при передачі теплоносія у зону термічного розкладу. Крім того, спосіб має високі ресурсозатрати через одержання теплоносія шляхом окиснення або часткового окиснення вуглеводнів та/або водню. Вищеперечислені недоліки згідно з описаним рівнем техніки досі не дозволяли розробити промисловий спосіб одержання водню і вуглецю як побічного продукту на основі процесу піролізу вуглеводневих газів.

В Інституті газу НАН України проводяться дослідження з одержання водню піролізом вуглеводневих газів у реакторах з електротермічним

псевдозрідженим шаром. Визначено оптимальну температуру (1500 °C) та конструкцію реактору для виходу 98 % об. водню під час реакції піролізу метану [52]. Застосування техніки електротермічного псевдозрідженого шару дозволяє одержати високотемпературний (800 ... 1500 °C) воденьвмісний газ. Результати досліджень з одержання високотемпературних водневмісних газів у ЕТПШ можуть бути використані при створенні виробництва водню [41] для спецметалургії, хімічної промисловості та інших галузей, де необхідний водень (у т.ч. з високою температурою).

## Висновки

Зростання попиту на водень як екологічне та енергетично вигідне паливо, а також широка сфера його використання (у т.ч. високотемпературного водню) робить дослідження у напрямку створення енергоефективної технології одержання водню, зокрема високотемпературного воденьвмісного газу актуальними.

Серед розробок та технологій які стимулюватимуть ширше використання водню як в енергетиці так і в інших галузях та виглядають перспективними для промислового впровадження можна виділити наступні: високотемпературний піроліз природного газу, піроліз і газифікація біомаси, ферментація потоків біомаси в біогаз у поєднанні з біогазовим перетворенням, термохімічне розщеплення води, фотокаталіз (з використанням фотоелектрохімічних комірок (PECs), надкритична газифікація води біомасою, елек-троліз з використанням надлишкової електроенергії.

Стаття підготовлена в рамках гранту для підтримки проектів науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Розробка методів та обладнання для одержання високотемпературного воденьвмісного газу за технологією електротермічного псевдозрідженого шару для використання в безвуглецевій енергетиці та спецметалургії», № держреєстрації: 0121U112035.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1] ЄК оголосила про початок «водневої революції» в енергетиці URL: <https://mind.ua/news/20213033-ek-ogolosila-pro-pochatok-vodnevoyi-revolyuciyi-v-energetici> (дата звернення 10/07/2022)
- [2] Dolan, Connor, Gangi, Jennifer, Homann, Quailan, Fink, Victoria, and Kopasz, John. (2019) Fuel Cell Technologies Market Report. United States. p.77, 2020. doi:10.2172/1814929.
- [3] “Government launches £2 million competition to promote roll-out of hydrogen-fuelled fleet vehicles” (2016) / Department for Transport of United Kingdom. URL: <https://www.gov.uk/government/>

- news/government-launches-2-million-competition-to-promote-roll-out-of-hydrogen-fuelled-fleet-vehicles (access data 22/07/2023)
- [4] Hydrogen Cars Now. n.d. "BMW Series 5 GT Hydrogen." Hydrogen Cars Now website, accessed June 19, 2019. URL: <https://www.hydrogen-carsnow.com/index.php/bmw-series-5-gt-hydrogen>.
- [5] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office> (access data 22/07/2023)
- [6] Щодо розбудови в Україні водневої енергетики URL: <https://www.ntseu.net.ua/stories/549-hydrogen-energy> (дата звернення 22/07/2023)
- [7] «Енергоатом» і «Нафтогаз» домовилися про співпрацю у сфері водневої енергетики URL: <https://mind.ua/news/20216209-energoatom-i-naftogaz-domovilisya-pro-spivpracyu-u-sferi-vodnevoyi-energetiki> (дата звернення 22/07/2023)
- [8] Karp I.M. Hydrogen in electric and transport power engineering. *Tekhnichna elektrodynamika*, No 1, 2020. P. 64–70. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2020.01.064>
- [9] Hydrogen production and storage R&D priorities and gaps. *OECD/IEA*, 2005. – 36 p.
- [10] V. V. Solovey, A. A. Shevchenko, M. M. Zipunnikov, A. L. Kotenko, Nguyen Tien Khiem, Bui Dinh Tri, Tran Thanh Hai Development of high pressure membraneless alkaline electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 47, Issue 11, 2022, P.P. 6975–6985, URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.209>.
- [11] Пат. України 35677 Спосіб підвищення ефективності електролізу МПК: C25B 1/00 / С.А. Русаков; заявник і патентовласник: ВАТ «Хартрон». – № 201807114; заявл. 22.05.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18. – 2 с.
- [12] Hydrogen Production: Electrolysis. Department of Energy, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (access data 21/08/2023)
- [13] Ramato Ashu Tufaa, Jaromír Hnáta, Michal Němečka, Roman Kodýma, Efrem Curciobc, Karel Bouzeka Hydrogen production from industrial wastewaters: An integrated reverse electrodialysis - Water electrolysis energy system. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Volume 203. P. 418-426. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.08.269](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.269)
- [14] New Catalyst Efficiently Produces Hydrogen from Seawater. ScienceDaily, 11 Nov. 2019, [www.sciencedaily.com/releases/2019/11/191111180111.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2019/11/191111180111.htm).
- [15] Haotian Wang, Hyun-Wook Lee, Yong Deng, Zhiyi Lu, Po-Chun Hsu, Yayuan Liu, Dingchang Lin & Yi Cui Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. *Nature communications*. 2015. Macmillan Publishers Limited. <https://doi.org/10.1038/ncomms8261>. – 8 p.
- [16] Hy.GEN HYDROGEN GENERATORS URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> (access data 21/08/2023)
- [17] Yaser Khojasteh, Salkuyeh Bradley A. Saville Heather L. MacLean Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Issue 30. P. 18894–18909. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.219>
- [18] Gary J. Stiegela, Massood Ramezanb Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future *International Journal of Coal Geology*. 2006. Vol. 65, Issues 3–4. P. 173–190.
- [19] Xing L. Yan, Ryutaro Hino Nuclear Hydrogen Production Handbook. Taylor and Francis Group LLC. 2011. 433 p.
- [20] Проект Дорожньої карти для виробництва та використання водню в Україні / СЕК ООН, 2021 р. 99с.
- [21] Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях/ за ред. В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. К.: «KIM», 2015. 294 с. ISBN 978-617-628-045-3.
- [22] Yakovlieva A., Boichenko, S., Kale, U., Nagy A. Holistic approaches and advanced technologies in aviation product recycling, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 2021, Vol. 93. No. 8, p. 1302–1312 <https://doi.org/10.1108/AEAT-03-2021-0068>.
- [23] A.Ghimire, L. Frunzo, F. Pirozzi, Er.Trably, R. Escudie, P.N.L. Lens, G. Esposito A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass : Process parameters and use of by-products. *Applied Energy*. 2015. 144. P. 73–95. DOI:[10.1016/j.apenergy.2015.01.045](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.045)
- [24] Shamanskyi S., Boichenko S., Khrutba V., Barabash O., Yakovlieva A., Shkilniuk I., Topilnyckyi P., Pavliukh, L. Improving the photobioreactor operation efficiency in the technological scheme of wastewater treatment, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021, Vol. 6, No. 10 (114), p. 6–15, <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.248746>.
- [25] Patrick C. Hallenbeck, Mona Abo-Hashesh, Dipankar Ghosh Strategies for improving biological hydrogen production. *Bioresource Technology*. 2012. 110. P. 1–9.
- [26] Venkata Mohan, S. Waste To renewable energy: A sustainable and green approach towards production of biohydrogen by acidogenic fermentation. *Sustainable Biotechnology*; Springer: 2012. P.129– 164.
- [27] Kuppam Chandrasekhar, Yong-Jik Lee and Dong-Woo Lee Biohydrogen Production: Strategies to Improve Process Efficiency through Microbial Routes. *Int. J. Mol. Sci.* 2015. 16 P. 8266–8293. DOI:[10.3390/ijms16048266](https://doi.org/10.3390/ijms16048266)
- [28] Dayton D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report. Golden (USA): NREL. 2002. 33 p.

- [29] Singh R. N., Singh S. P., Balwanshi J. B. Tar removal from Producer Gas: A Review. *Research Journal of Engineering Sciences*. 2014. 3, No 10. P. 16–22.
- [30] Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. 43, No 22. P. 6911–6919.
- [31] Yung M. M., Jablonski W. S., and Magrini-Bair K. A. Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*. 2009. 23. P. 1874–1887.
- [32] Demirbas A. Yields of hydrogen of gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*. 2001. 80, No 13. P. 1885–1891.
- [33] Artetxe M., Lopez G., Amutio M., Elordi G., Bilbao J., Olazar M. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chemical Engineering Journal*. 2012. 207 208. P. 27–34. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.105
- [34] Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO<sub>2</sub>-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO<sub>2</sub>. *Fuel*. 2006. 85. P. 323–332.
- [35] Sago F., Fukuda S., Sato K., et al. Catalytic behavior of Ni/ZrxTi1-xO<sub>2</sub> and the effect of SiO<sub>2</sub> doping in oxidative steam reforming of n-butane. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. 34. P. 8046–8052.
- [36] Boichenko, S., Danilin, O., Shkilniuk, I., Yakovlieva, A., Khotian, A., Pavlovskiy, M., Lysak, R., Shamanskyi, S., Kryuchkov, A., & Tarasiuk, O. (2023). Substantiating the expediency of using hydrogen fuel cells in electricity generation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(8 (123)), 17–29. <https://doi.org/10.15587/1729-061.2023.280046>.
- [37] Lim S.-S. S., Lee H.-J. J., Moon D.-J. J., et al. Autothermal reforming of propane over Ce modified Ni/LaAlO<sub>3</sub> perovskite-type catalysts. *Chem. Eng. J.* 2009. 152. P. 220–226.
- [38] Sato K., Nagaoka K., Nishiguchi H., Takita Y. n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> autothermal reforming over MgO-supported base metal catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. 34. P. 333–342.
- [39] Кучерук Д. Д., Дульнєва Т. Ю., Редькович В. І. Електробаромембранне очищення води від іонів Zn<sup>2+</sup> із супутнім виділенням водню та лугу. Вісник НТУУ “КПІ”. Серія “Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження”. 2012. № 2 (10). С. 74–78.
- [40] Пат. № 80088 Україна, МПК 8C02 F 1/46 (2006.01), B01D 39/20 (2006.01). Пристрій для очищення води від важких металів / Гончарук В. В., Дульнєва Т. Ю., Кучерук Д. Д., Редькович В. І. № U 2012 13958; заявл. 07.12.2012; опубл. 13.05.2013, Бюл. № 9.
- [41] B. Stepasiuk, T. Haievská, O. Spaska, Yu. Bilokopytov, S. Boichenko, Yakovlieva A. Catalytic processing of organochlorine wastes into valuable monomers. Кatalіз та нафтохімія. 2021. № 31. С. 41–47. [https://kataliz.org.ua/arhiv/31/31\\_2021\\_en.html](https://kataliz.org.ua/arhiv/31/31_2021_en.html).
- [42] Liu Z., Green W.H. Analysis of adsorbent-based warm CO<sub>2</sub> capture technology for integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. – 53, No 27. P. 11145–11158.
- [43] I. Л. Трофімов, С. В. Бойченко, І. О. Ландарь. Огляд сучасного стану і перспектив використання ракетних палив. *Наукові технології*. 2020. № 4. С. 521–533. (<https://doi.org/10.18372/2310-5461.48.15092>).
- [44] Brau J.-F., Morandin M. Biomass-based hydrogen for oil refining: Integration and performances of two gasification concepts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. 39, No 6. – P. 2531–2542.
- [45] Paunovic V., Zichittella G., Moser M., Amrute A. P., Perez-Ramirez J., Catalyst design for natural-gas upgrading through oxybromination chemistry, *Nat. Chem.* 2016. № 8. P 803–809. DOI:10.1038/nchem.2522
- [46] Gur T.M., Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas, *Prog. Energ. Combust.* № 54. 2016. P. 1–64. DOI:10.1016/j.pecs.2015.10.004
- [47] O. Staples, J. S. Mohar, D. Mindiola High-Throughput Experimentation for Resource-Efficient Discovery of Methane Functionalization Catalysts. *The Power of High-Throughput Experimentation: Case Studies from Drug Discovery, Drug Development, and Catalyst Discovery (Volume 2)*. 2022. – P. 123–145. DOI:10.1021/bk-2022-1420.ch008
- [48] Pat. US № 5,486,216 C10L 5/32 Coke having its pore surfaces coated with carbon and method of coating/ Y. Shigeno, J.W. Evans. Applicant and patent holder: The Regents of the University of California, Oakland, Calif. Appl. № 370, 215. Appl. date: 4.06.1992; Publ. date: 6.01.1995.
- [49] Pat. US № 6,670,058 B01J 19/24 (20060101); B01J 8/38 (20060101); B01J 8/24 (20060101) Thermocatalytic process for CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen and carbon from hydrocarbons / Muradov, Z. Nazim. Applicant and patent holder: University of Central Florida Appl. № 09/824,437. Appl. date: 2.04.2001; Publ. date: 30.12.2003.
- [50] 50. Пат. України № 112778, МПК C01B 3/28 (2006.01), C01B 31/02 (2006.01) C01B 3/30 (2006.01) / X-Юр. Maac, Ф. Гьоке, От. Маххаммер, М. Гуцманн Маркус, К. Шнайдер, В. Хортмут, Ан. Боде, Д. Клінгер, М. Керн, Г. Коліос. Заявник та власник: Лінде Акціонезельшафт, БАСФ СЕ. Заявл. 05.07.2012, опубл. 25.10.2016. № заявки: а 2014 01039. Бюл. № 20.
- [51] Пат. 134616 Україна, МПК (2019.01) C01B 3/00, C01B 2/06 (2006.01). Спосіб одержання водню /

К. В. Сімейко, Б. І. Бондаренко, О. П. Кожан, В. М. Дмітрієв, В. С. Рябчук, М. А. Сидоренко, Я. О. Івачкін, О. В. Марасін; заявник і патенто-власник: Інститут газу НАН України. № 2018 12786. заявл. 22.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 10.

[52] K. V. Simeiko, B. K. Ilienko, M. A. Sidorenko Electrothermal fluidized bed technique using for realization of high-temperature technological processes (review). Energy Technologies & Resource Saving, 2019. №1, P. 35–44. DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2019.03>

## **Сімейко К. В., Трофімов І. Л., Загребельний О. В., Шульга О. В., Кожан О. П. ТЕХНОЛОГІЇ ТА РОЗРОБКИ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ (ОГЛЯД)**

У статті розглянуто питання сучасних технологій одержання водню та розробки технологій його отримання. Основною метою роботи був аналіз промислових технологій та наукових досліджень направлених на одержання водню для визначення найбільш оптимальних способів його одержання. У статті наведено опис технологічних процесів, основні переваги та недоліки технологій та розробок одержання водню і водневмісного газу. Також в статті розглянуто потреби використання водню як промисловістю так і населенням. Завдяки тому, що при спалюванні водню утворюється вода він є енергетично вигідним і екологічно чистим енергоносцем. Також водень знаходить застосування в багатьох галузях, а саме: у хімічному синтезі, нафтопереробці, термічній обробці металів, у виробництві рослинних масел, скляній промисловості, в системах охолодження в енергетиці, транспорти та інших галузях. Вибір найбільш економічно вигідного та екологічно безпекенного способу одержання водню дозволить у подальшому розвинути його більш ширше використання в енергетиці, транспорти та металургії на заміщення технологій з високими викидами вуглекслого газу. Основним промисловим процесом виробництва водню і водневмісних газів є парова каталітична конверсія вуглеводневої сировини (природний газ, газовий конденсат, легкі нафтovі фракції). На думку авторів наступні сім альтернатив одержання водню можуть мати потенціал промислового впровадження: високотемпературний піроліз природного газу, піроліз і газифікація біомаси, ферментація потоків біомаси в біогаз у поєданні з біогазовим перетворенням, термохімічне розщеплення води, фотокatalіз (з використанням фотоелектрохімічних комірок (PECs), надkritична газифікація води біомасою, електроліз з використанням надлишкової електроенергії. Результати досліджень можуть бути застосовані в енергетичній галузі, транспортній галузі, зокрема при експлуатації космічних апаратів. Результати статті можуть бути застосовані в практиці енергетиками, експертами хіммотологами, а також науковцями, що займаються розробкою новітніх технологій отримання водню.

**Ключові слова:** водень, водневмісний газ, воднева енергетика, технології, екологічна безпека.

## **Simeiko K., Trofimov Ig., Zagrebelnyi O., Shulga O. Kozhan O. TECHNOLOGIES AND DEVELOPMENTS FOR HYDROGEN PRODUCTION (REVIEW)**

The article considers the issues of modern technologies for hydrogen production and development of technologies for its production. The main purpose of the work was the analysis of industrial technologies and scientific research aimed at obtaining hydrogen to determine the most optimal ways to produce it. The article describes technological processes, main advantages and disadvantages of technologies and developments for the production of hydrogen and hydrogen-containing gas. The article also considers the needs of hydrogen use by both industry and the population. Due to the fact that the combustion of hydrogen produces water, it is an energy-efficient and environmentally friendly energy carrier. Also, hydrogen is used in many industries, namely: in chemical synthesis, oil refining, heat treatment of metals, in the production of vegetable oils, glass industry, in cooling systems in energy, transport and other industries. The choice of the most cost-effective and environmentally friendly method of hydrogen production will further develop its wider use in energy, transport and metallurgy to replace technologies with high carbon dioxide emissions. The main industrial process for the production of hydrogen and hydrogen-containing gases is steam catalytic conversion of hydrocarbons (natural gas, gas condensate, light oil fractions). According to the authors, the following seven alternatives to hydrogen production may have the potential for industrial implementation: high-temperature pyrolysis of natural gas, pyrolysis and gasification of biomass, fermentation of biomass flows into biogas combined with biogas conversion, thermochemical splitting of water, photocatalysis (using photoelectrochemical cells (PECs), supercritical gasification of water by biomass, electrolysis using excess electricity. The research results can be applied in the energy industry, the transport industry, in particular in the operation of spacecraft. The results of the article can be applied in practice by power engineers, expert chemmotologists, as well as scientists involved in the development of new technologies for hydrogen production.

**Keywords:** hydrogen, hydrogen-containing gas, hydrogen energy, technologies, environmental safety.

Стаття надійшла до редакції 12.07.2023 р.

Прийнято до друку 11.10.2023 р.