

Received: 05.05.2025

Revised: 20.06.2025

Accepted: 27.06.2025

DOI: 10.17804/2410-9908.2025.3.058-099

THE MAIN STAGES IN THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MATHEMATICAL SIMULATION FOR THE ANALYSIS OF THE PARAMETERS AND OPERATING CONDITIONS OF MEMBRANE-CATALYTIC DEVICES PRODUCING HIGH PURITY HYDROGEN FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK

A. B. Vandyshev

*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russia*

 <https://orcid.org/0000-0001-5497-9830>  vandyshev@imach.uran.ru

Email: vandyshev@imach.uran.ru

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russia

Tel.: +7 (343) 374-5330

The paper discusses the main stages in the development and application of mathematical simulation to analyzing the parameters and operating conditions of promising membrane-catalytic devices designed for the production of high purity hydrogen from hydrocarbon feedstock.

Keywords: membrane-catalytic devices, mathematical simulation, high purity hydrogen, hydrocarbon feedstock

References

1. Arutyunov, V.S. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gaza* [Oxidative Conversion of Natural Gas]. Krasand Publ., Moscow, 2011, 640 p. (In Russian).
2. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Energy and resource efficiency in industrial systems for production and use of high-purity hydrogen. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2017, 53, 166–170. DOI: 10.1007/s10556-017-0315-9.
3. Klyshnikov, S.T., Kukuy, B.G., Vaisblat, P.M., Maksimov, I.S., and Kotelnikov, A.B. A plant for producing hydrogen from natural gas and water vapor. *Stal*, 2010, 3, 114–115. (In Russian).
4. Pismen, M.K. *Proizvodstvo vodoroda v neftepererabatyvayushchey promyshlennosti* [Production of Hydrogen in the Oil Refining Industry]. Khimiya Publ., Moscow, 1976, 208 p. (In Russian).
5. Oertel, M., Schmitz, J., Weirich, W., Jendrysek-Neumann, D., and Schulten, R. Steam reforming of natural gas with integrated hydrogen separation for hydrogen production. *Chemical Engineering Technology*, 1987, 10 (1), 248–255. DOI: 10.1002/ceat.270100130.
6. Dittmar, B., Behrens, A., Schödel, N., Rüttinger, M., Franco, Th., Straczewski, G., and Dittmeyer, R. Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (21), 8759–8771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
7. Tereshchenko, G.F., Orekhova, N.V., and Ermilova, M.M. Metal-containing membrane reactors. *Kriticheskie Tekhnologii. Membrany*, 2007, 1, 4–20. (In Russian).
8. Basile, A., Gallucci, F., and Iulianelli, A. Research activities on hydrogen production using membrane reactors at the ITM-CNR. *Kriticheskie Tekhnologii. Membrany*, 2007, 2, 3–21. (In Russian).

9. Uemiya, S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. *Topics in Catalysis*, 2004, 29 (1), 79–84. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000024930.45680.c7.
10. Shirasaki, Y., Tsuneki, T., Ota, Y., Yasuda, I., Tachibana, S., Nakajima, H., and Kobayashi, K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (10), 4482–4487. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
11. Vandyshev, A.B., Makarov, V.M., Muravyev, L.L., Tabachnik, E.B., and Nikishin, S.N. Modeling of high-temperature membrane apparatuses for the production of ultrapure hydrogen. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1996, 30 (5), 506–508.
12. Vandyshev, A.B., Kulikov, V.A., Kirnos, I.V., and Nikishin, S.N. High-temperature membrane apparatuses in systems for repeated utilization of hydrogen. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2006, 42 (11), 640–644. DOI: 10.1007/S10556-006-0155-5.
13. Vandyshev, A.B., Kulikov, V.A., and Nikishin, S.N. Analysis of flow-rate characteristics of high-output membrane equipment for the production of ultra-pure hydrogen. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2010, 46, 72–78. DOI: 10.1007/s10556-010-9294-9.
14. Broers, G.H.J. and Treijtel, B.W. Carbon deposition boundaries and other constant parameter curves, in the triangular representation of C-H-O equilibria, with applications to fuel cells. *Advanced Energy Conversion*, 1965, 5 (4), 365–382. DOI: 10.1016/0365-1789(65)90024-X.
15. Vandyshev, A.B. About the equilibrium composition monitoring of the technological gaseous mediums in the C-H-O system under high temperatures. *Rasplavy*, 2000, 3, 54–63. (In Russian).
16. Muravyev, L.L., Vandyshev, A.B., and Makarov, V.M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1999, 33 (3), 258–263.
17. Vandyshev, A.B. Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2016, 4, 6–45. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. Available at: http://dream-journal.org/issues/2016-4/2016-4_87.html
18. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Evaluation of efficiency of special-purity hydrogen production from products of steam conversion of methane and its close homologs in high-temperature converter–membrane equipment system using methane or carbon monoxide conversion catalyst. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2013, 48, 566–575. DOI: 10.1007/s10556-013-9659-y.
19. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Estimate of high-purity hydrogen production efficiency in membrane-catalytic-systems from reforming products of gasoline, kerosene, and diesel oil. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2017, 53 (9–10), 592–597. DOI: 10.1007/s10556-018-0386-2.
20. Lukyanov, B.N. Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, 20 (3), 251–263.
21. Burkhanov, G.S., Gorina, N.B., Kolchugina, N.B., and Roshan, N.R. Palladium alloys for hydrogen energy. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2006, 50 (4), 36–40. (In Russian).
22. Sakamoto, Y., Chen, F.L., Furukawa, M., and Noguchi, M. Permeability and diffusivity of hydrogen of in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 185 (2), 191–205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.
23. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Comparison of calculated and experimental flow data for a membrane reformer for special-purity hydrogen production from natural gas. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2014, 49, 660–667. DOI: 10.1007/s10556-014-9815-z.

24. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Effect of high-purity hydrogen removal system on performance of membrane-catalytic devices. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2023, 59, 469–476. DOI: 10.1007/s10556-024-01264-2.
25. Shigarov, A.B., Kirillov, V.A., Amosov, Yu.I., Brayko, A.S., Avakov, V.B., Landgraf, I.K., Urusov, A.R., Jivulko, S.A., and Izmaylovich, V.V. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: experimental demonstration and modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (10), 6713–6726. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
26. Kirillov, V.A., Shigarov, A.B., Amosov, Yu.I., Belyaev, V.D., and Gerasimov, E.Yu. Production of pure hydrogen from diesel fuel by steam pre-reforming and subsequent conversion in a membrane reactor. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58 (2), 103–113. DOI: 10.1134/S0965544118020020.
27. Zhivulko, S.A., Avakov, V.B., Landgraft, I.K., and Urusov, A.R. Experience of practical implementation of hydrocarbon fuel conversion technology with hydrogen extraction from the reaction zone. In: *Trudy V Sserossiyskoy konferentsii "Toplivnye elementy i energoustanovki na ikh osnove"* [The 5th All-Russian Conference "Fuel Elements and Power Installation Based on Them", Suzdal, June 17–21, 2018: Abstracts]. IFTT Publ., Chernogolovka, 2018, pp. 62–64. (In Russian).
28. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Analysis of the results of testing an individual disk-type membrane-catalytic module for obtaining high-purity hydrogen from methane. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2019, 55 (9–10), 725–732. DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.
29. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Evaluation of design parameters for a 32-module disk-type membrane-catalytic reactor for producing high-purity hydrogen from diesel fuel. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2019, 55 (9–10), 815–820. DOI: 10.1007/s10556-020-00698-8.
30. Vandyshev, A.B. A systematic analysis of the parameters of disk-type membrane-catalytic devices for producing high-purity hydrogen from methane and diesel fuel. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2020, 4, 6–27. DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.06-27. Available at: http://dream-journal.org/issues/2020-4/2020-4_284.html
31. Shirasaki, Y., Sato, T., Itoh, N., Tsuneki, T., Nishii, T., Kurokawa, H., Yasuda, I., Shimamori, T., Takagi, Y., Hikosaka, H., and Tanaka, H. Development of a membrane-on-catalyst hydrogen production module for steam reforming of city gas. *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*, 2017, 43 (5), 336–341. (In Japan). DOI: 10.1252/kakoronbunshu.43.336.
32. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Analysis of parameters for producing high-purity hydrogen from natural gas in a tubular type membrane-catalytic module. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2021, 56, 715–720. DOI: 10.1007/s10556-021-00833-z.
33. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Assessment of the effects of temperature and pressure on the efficiency of high-purity hydrogen production from hydrocarbon feedstocks in membrane-catalytic devices. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2021, 56, 799–808. DOI: 10.1007/s10556-021-00845-9.
34. Shirasaki, Y., Tsuneki, T., Ota, Y., Yasuda, I., Tachibana, S., Nakajima, H., and Kobayashi, K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (10), 4482–4487. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
35. Goltsov, V.A. Hydrogen in metals. In: *Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya* [Nuclear-Hydrogen Energy and Technology: Collection of Papers]. Atomizdat Publ., Moscow, 1978–1988, 1, pp. 193–230. (In Russian).
36. Vandyshev, A.B. Estimating the effect of some individual technological factors on the effectiveness of producing high-purity hydrogen from hydrocarbons in catalytic membrane devices. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2022, 4, 6–36. DOI: 10.17804/2410-9908.2022.4.006-036. Available at: http://dream-journal.org/issues/2022-4/2022-4_359.html

37. Vandyshev, A.B. Estimating the effect of the main design parameters on the effectiveness of high-purity hydrogen production from raw hydrocarbons in membrane catalytic devices. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2023, 4, 29–46. DOI: 10.17804/2410-9908.2023.4.029-046. Available at: http://dream-journal.org/issues/2023-4/2023-4_405.html
38. Baboshin, V.M., Buevich, Yu.A., Ivonin, A.K., Kirnos, I.V., and Kukui, B.G. Diffusion separation of hydrogen from gas mixtures. *Journal of Engineering Physics*, 1984, 47 (1), 821–826. DOI: 10.1007/BF00832599.
39. Vandyshev, A.B. Recommendations on optimizing a number of process and design parameters of membrane catalytic devices for producing high-purity hydrogen from crude hydrocarbons. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2024, 5, 46–68. DOI: 10.17804/2410-9908.2024.5.046-068. Available at: http://dream-journal.org/issues/2024-5/2024-5_462.html

Подана в журнал: 05.05.2025

УДК 66.071.6.001.57

DOI: 10.17804/2410-9908.2025.3.058-099

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМОВ РАБОТЫ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

А. Б. Вандышев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения им. Э. С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049, Россия*

 <https://orcid.org/0000-0001-5497-9830>  vandyshev@imach.uran.ru

Электронная почта: vandyshev@imach.uran.ru

Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049, Россия

Тел.: +7 (343) 374-53-30

Рассмотрены основные этапы развития и применения математического моделирования для анализа параметров и режимов работы перспективных мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

Ключевые слова: мембранно-каталитические устройства, математическое моделирование, высокочистый водород, углеводородное сырье

1. Введение

Водород, как технологический продукт, широко используется во многих отраслях промышленности, науки и техники. Основными потребителями водорода являются химическая, нефтехимическая, металлургическая промышленность и ряд других отраслей, включая ракетно-космическую отрасль.

К настоящему времени до 95 % производства газообразного водорода в мире осуществляется высокоэнергозатратным методом паровой каталитической конверсии природного газа, состоящего главным образом из метана [1], а порядка 4 % водорода производится методом электролиза воды с еще более высокими затратами электроэнергии [2]. На другие методы производства водорода отводится около 1 %. В традиционном промышленном процессе конверсии углеводородов (природного газа) используются большие установки, где химические реакции паровой конверсии углеводородов протекают в длинных заполненных катализатором реакторных трубах при температурах порядка 800–900 °С и давлении до 3 МПа [1, 2]. Промышленные конверсионные установки для получения водорода-продукта необходимой чистоты (>99,999 %), как правило, являются в технологическом и аппаратном смысле многоступенчатыми с финишной очисткой водорода от примесей методом короткоциклового адсорбции [1, 2]. В качестве промежуточного решения в работе [3] представлены результаты разработки многоступенчатой установки получения особо чистого водорода из смеси природного газа и водяного пара, в которой вместо финишной очистки водородсодержащей газовой смеси короткоциклового адсорбцией [1, 2] предложено использовать блок мембранной очистки с мембранами из палладиевого сплава [3].

Наибольший интерес в снижении энергозатрат и повышении эффективности и экономичности получения водорода достаточно высокой чистоты (>99,999 %) из углеводородного сырья представляют мембранно-каталитические (МК) системы, принцип действия которых

основан на совмещении мембранного извлечения водорода на тонких сплошных мембранах из палладия и его сплавов с каталитической конверсией метана. Такое сочетание упрощает общую технологическую схему и позволяет повысить эффективность и экономичность производства водорода, а также существенно уменьшить габаритные размеры установки и снизить рабочую температуру с 800–850 до 500–650 °С.

Следует отметить, что диапазон рабочих температур 500–650 °С для МК-систем согласуется с эффективной и устойчивой работой тонких сплошных мембран из известных сплавов на основе палладия.

Сама идея совмещения процесса паровой конверсии метана с использованием термически стойких палладиевых мембран для извлечения высокочистого водорода известна достаточно давно [4, 5]. Однако существенный прогресс в изучении этого процесса на лабораторных устройствах и опытно-промышленных образцах МК-устройств и установок получения газообразного водорода высокой чистоты (99,999 %) из природного газа и других углеводородов наметился лишь в последнее время [6–10]. Несмотря на большое количество известных из литературы экспериментальных данных по МК-устройствам [6–10], из-за существенного различия исходных технологических и конструктивных условий количественных показателей получения высокочистого водорода недостаточно даже для простого их сравнения, тем более для выработки путей повышения эффективности и экономичности этих устройств.

В этом случае актуальными и более экономичными являются разработка и применение математических моделей для детального описания и анализа параметров мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

2. Основные этапы развития математического моделирования получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах

При разработке математической модели для МК-систем был учтен накопленный ранее опыт по моделированию извлечения особо чистого водорода в режиме идеального вытеснения из простых водородосодержащих газовых смесей (H_2-N_2 , H_2-H_2O) в мембранных аппаратах с помощью тонких сплошных мембран из сплавов на основе палладия [11]. При разработке модели [11] приняты следующие допущения: температура вдоль поверхности мембраны постоянна; диффузионное выравнивание концентраций вдоль полости высокого давления пренебрежимо мало по сравнению с градиентом концентрации, возникающим в потоке проходящего над мембраной газа за счет стока массы водорода через нее; лимитирующей стадией процесса является диффузия водорода через мембрану; химическое взаимодействие между компонентами газовой смеси отсутствует.

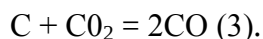
Проверка этой модели [11] для мембранных аппаратов получения особо чистого водорода из простых водородосодержащих газовых смесей большой производительности показала хорошее количественное совпадение с известными из литературы проектными и экспериментальными данными [12, 13].

Сырьем для мембранного извлечения высокочистого водорода в МК-системах являются продукты предварительной паровой каталитической конверсии природного газа и высокотемпературного расщепления углеводородов, представляющие собой многокомпонентные газовые смеси H_2 , H_2O , CO_2 , CO и CH_4 . В отличие от химически не активных смесей H_2-N_2 и H_2-H_2O [11–13], мембранное извлечение водорода из указанных выше многокомпонентных газовых сред при температурах 500–650 °С осложнено химическим взаимодействием, которое необходимо учитывать при разработке математической модели.

В этом случае при разработке математической модели для МК-систем использован опыт по расчету сложного химического равновесия в тройной системе C–H–O, предложен-

ный в работе [14] и использованный нами при количественном подтверждении экспериментальных данных для ряда высокотемпературных электрохимических устройств [15].

Математическая модель, учитывающая отток водорода через водородоселективную мембрану и химическое взаимодействие между компонентами газовой фазы, представлена в работе [16] и предназначена для первичной оценки влияния технологических параметров (давления, расхода сырьевой смеси и рабочей температуры) на технико-экономические характеристики процесса извлечения водорода в мембранно-каталитических устройствах. Для описания химического взаимодействия в тройной системе C–H–O в диапазоне температур 550–650 °C достаточно рассмотреть [14] три основные обратимые химические реакции:



Влияние химических реакций на процесс извлечения водорода рассмотрено в работе [16] на расчетных примерах для двух исходных смесей CH_4 –1,5 H_2O и CH_4 –2 H_2O . Общие закономерности проанализированы на примере совместной работы высокотемпературного конвертора и мембранного аппарата, совмещенного с катализатором конверсии метана.

Принципиальная расчетная схема МК-системы [16] представлена в виде ряда ячеек. Первая ячейка без мембраны соответствует высокотемпературному конвертору. Последующие ячейки соответствуют высокотемпературному мембранному аппарату, совмещенному с катализатором конверсии метана.

Влияние химических реакций на основные показатели работы высокотемпературного мембранного аппарата проиллюстрировано на примере конверсии исходных смесей метана водяным паром CH_4 –1,5 H_2O и CH_4 –2 H_2O [16].

Расчетным путем [16] установлено, что положительным результатом химического взаимодействия компонентов смеси, которое может происходить в мембранном аппарате в присутствии катализатора конверсии метана, является возможность увеличения коэффициента извлечения водорода и уменьшения расхода сырья на единицу продукта при одинаковом перепаде давлений на мембране и одинаковом выходе продукта с единицы площади мембраны. К возможным отрицательным последствиям химического взаимодействия компонентов смеси при извлечении водорода следует отнести возможность образования твердого углерода при неудачно выбранных параметрах технологического режима и состава исходной сырьевой смеси углеводорода с парами воды.

При достаточно большом общем числе ячеек, $n = 100$ –200, систему уравнений [16] в комплексе с одним из возможных алгоритмов ее решения можно рассматривать как математическую модель режима идеального вытеснения при мембранном извлечении водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов в присутствии катализатора конверсии метана в надмембранном пространстве.

Для проведения детального анализа экспериментальных данных известных из литературы МК-устройств с широким набором исходных технологических и конструктивных параметров, включая состав углеводородного сырья, математическая модель [16] была усовершенствована и представлена в работе [17].

В усовершенствованной модели [17] учтен выбор отношения объемного расхода паров воды $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ к объемному расходу углеводорода $Q_{\text{угл}}$ в исходной сырьевой смеси, исключаяющий выпадение твердого углерода. Дополнительно учтено использование в качестве сырья не только метана, но и других углеводородов. С помощью усовершенствованной математической модели [17] проведены сравнительные исследования параметров МК-устройств при использовании в качестве исходного углеводородного сырья метана и ближайших его гомо-

логов (этана, пропана и бутана) [18], а также жидких углеводородов (бензина, керосина и дизельного топлива) [19]. Анализ, проведенный методом численного моделирования, показал возможность достижения достаточно высокой эффективности и экономичности исследованной системы «высокотемпературный конвертор – мембранный аппарат» с катализатором конверсии CH_4 в полости высокого давления мембранного аппарата для производства высокочистого водорода из исходных смесей ближайших гомологов метана с водой. Расчетным путем показано, что объемный выход водорода q_v , равный отношению объемного расхода высокочистого водорода Q_p к объемному расходу исходного сырья Q_0 , при переходе от смеси $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ к $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{--}12\text{H}_2\text{O}$ незначительно уменьшается с 0,92 до 0,9 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ [18].

Сравнительная оценка, проведенная методом математического моделирования в сопоставимых условиях, показала также возможность эффективного использования в качестве исходного сырья смесей жидких углеводородов с парами воды в МК-системе для получения высокочистого водорода [19]. Расчетным путем установлено влияние природы углеводородной составляющей в исходной смеси с водяным паром на эффективность получения высокочистого водорода с помощью МК-системы. Исследованные углеводороды по эффективности получения высокочистого водорода в МК-системе и расчетным показателям можно расположить в ряд метан > бензин > керосин > дизельное топливо. Объемные выходы водорода q_v в этом случае также незначительно уменьшаются и составляют, соответственно, 0,92, 0,91, 0,908 и 0,871 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ для метана, бензина, керосина и дизельного топлива [19].

3. Некоторые примеры применения математического моделирования для анализа параметров МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

3.1. Анализ параметров мембранно-каталитического реформера с плоскими мембранными элементами панельного типа производительностью 40 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для получения высокочистого водорода из природного газа

В работе [10] представлены результаты испытаний стационарной опытно-промышленной установки получения высокочистого водорода (>99,999 об. %) из природного газа (ПГ) с проектной производительностью 40 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ на базе мембранного реформера. Габаритные размеры установки составляли $3560 \times 2560 \times 2300$ мм.

Мембранный конвертор в составе установки [10] состоял из 112 параллельно работающих индивидуальных мембранных реакторов плоского панельного типа с размерами $86 \times 615 \times 25$ мм, помещенных в печь с габаритными размерами $1200 \times 750 \times 1350$ мм и обогреваемых снаружи двумя газовыми горелками. Внутри каждого единичного МК-реактора помещены два мембранных элемента плоского типа с размерами $40 \times 460 \times 10$ мм, которые снабжены мембраной толщиной около 20 мкм из сплава палладия с редкоземельным элементом, обладающего коэффициентом удельной водородопроницаемости, в несколько раз превышающим значение этого коэффициента для традиционного сплава Pd-23Ag. Единичные МК-реакторы объединены в 16 МК-модулей по 7 единичных МК-реакторов в каждом. Общее количество мембранных элементов в МК-реформере производительностью 40 $\text{м}^3/\text{ч}$ составило 224 единицы. На основании общего количества и размеров мембранных элементов водорода оценили величину общей установленной площади мембраны в мембранном конверторе [10], которая составила $F_{\text{уст}} = 0,46 \times 0,1 \times 224 = 10,3 \text{ м}^2$ и по величине совпала с данными, представленными в работе [20].

В каждом индивидуальном МК-модуле по ходу исходного газового потока размещен стандартный катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде гранул с размерами 2–3 мм, который выполнял функцию предварительного конвертора природного газа. Далее по ходу газового потока установлен монолитный рифленый никелевый катализатор вдоль поверхности мембраны,

образующий свободный канал между катализатором и мембраной для прохождения разделяемой газовой смеси.

Для удаления водорода-продукта под разрежением из подмембранного пространства единичных МК-модулей, объединенных в один общий коллектор, использован металлгидридный побудитель расхода водорода.

Отметим, что данная установка [10] по настоящее время является самой крупной из известных МК-систем и представляет особый интерес с точки зрения анализа ее параметров методом математического моделирования.

Практически все необходимые исходные данные (кроме отсутствующего коэффициента удельной водородопроницаемости γ) для проведения расчетов расходной характеристики и других параметров мембранного конвертора были взяты из работы [10]. Рабочая температура при испытаниях мембранного конвертора [10] составляла 495–540 °С. Абсолютное давление газа P_v в предконверторе и надмембранном пространстве индивидуального МК-модуля составляло 0,9 МПа [10], а абсолютное давление водорода-продукта P_n в подмембранном пространстве составляло 0,02–0,04 МПа на основании входных давлений металлгидридного побудителя расхода водорода [10].

В качестве исходного углеводородного сырья использован природный газ из городской газовой сети следующего химического состава: 88,5 % CH_4 ; 4,6 % C_2H_6 ; 5,4 % C_3H_8 и 1,5 % C_4H_{10} [10]. Отношение объемных расходов водяного пара (H_2O) и ПГ в исходных смесях составляло 3,0–3,3 [10].

Поскольку детальные сведения о мембранном материале и его коэффициенте удельной водородопроницаемости в работе [10] отсутствовали, для расчетов при температуре принят коэффициент $\gamma = 0,0039 \text{ м}^3\text{H}_2\cdot\text{м}/(\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{МПа}^{0,5})$ для сплава Pd–8Y из работ [21,22].

Основные результаты предварительного анализа МК-реформера производительностью 40 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10], полученные методом математического моделирования, представлены в работах [17, 23].

Установлено, что проектная и экспериментальная производительность МК-реформера 40 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10] подтверждена расчетами даже для нижнего предела рабочих температур (495–540 °С), равного 495 °С.

Расчетная степень конверсии природного газа на выходе из предварительного конвертора при температуре 495 °С составила 22 %, что согласуется с интервалом степени конверсии (21–29 %), представленным в работе [10]. Расчетная степень конверсии метана на выходе из МК-реформера при температуре 495 °С составила 92 %, что также согласуется с данными работы [10] (80–95 %).

На основании модельных представлений и методик расчета параметров МК-системы [17, 23] рассчитали статическую расходную характеристику мембранного конвертора, представляющую собой зависимость производительности по высокочистому водороду (Q_p) от расхода природного газа ($Q_{\text{ПГ}}$). Сравнение с опытными данными [10] показало ее хорошее количественное согласие с ними.

Таким образом, математическая модель для МК-систем [17] не только адекватно, но и достаточно точно описывает экспериментальные данные по общим показателям (производительность и степень конверсии) для мембранного конвертора получения высокочистого водорода из природного газа [10].

При детальном анализе МК-реформера [10] отмечено, что полное извлечение высокочистого водорода осуществляется на площади мембраны порядка 4 м^2 , что существенно меньше установленной площади мембраны, равной 10,3 м^2 .

Кроме того, величина расчетного удельного показателя объемного выхода водорода составила 0,81 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$, что характеризует низкую эффективность получения высоко-

чистого водорода из природного газа по сравнению с данными работ [18, 19] для других углеводородов.

Последние два факта удалось объяснить в работе [24]. На основании сравнения МК-устройств с мембранными элементами трубчатого и плоского типов проанализировано влияние системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов.

Установлено, что в случае связанных с повышенным гидравлическим сопротивлением затруднений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа снижается как производительность МК-устройства, так и эффективность мембранного извлечения водорода, характеризуемая удельным показателем объемного выхода водорода.

Предложен обоснованный способ устранения повышенного гидравлического сопротивления в мембранных элементах плоского типа путем создания внутри пористой подложки продольных каналов без изменения геометрических размеров собственно мембранных элементов, что позволяет существенно увеличить производительность МК-устройства при высоком удельном показателе объемного выхода водорода.

3.2. Анализ параметров мембранно-каталитических устройств дискового типа с плоскими мембранными элементами для получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Метод математического моделирования был также использован для системного анализа результатов испытаний единичного мембранно-каталитического модуля дискового типа для получения высокочистого водорода из метана производительностью около $0,3 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [25] и проектных расчетных данных МК-реактора производительностью $7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [26, 27]. Указанные выше МК-устройства дискового типа представляют интерес для анализа методом математического моделирования с точки зрения оригинальности конструкции и использования в качестве углеродного сырья дизельного топлива.

Методики и результаты анализа для единичного мембранно-каталитического модуля дискового типа подробно описаны в работах [28, 30], а для мембранно-каталитического реактора на базе 32 единичных модулей дискового типа для получения высокочистого водорода из дизельного топлива – в работах [29, 30].

Для проведения анализа методом математического моделирования единичного МК-модуля дискового типа приняты следующие технологические параметры: абсолютное давление над мембраной $p_v = 1,3 \text{ МПа}$; абсолютное давление под мембраной $p_n = 0,1 \text{ МПа}$. Рабочая температура принята равной $650 \text{ }^\circ\text{C}$ как некоторая средняя величина в заявленном в работе [25] диапазоне температур $639\text{--}668 \text{ }^\circ\text{C}$ для элементов конструкции МК-устройства. Коэффициент удельной водородопроницаемости Pd–Ag мембраны γ толщиной 50 мкм при средней рабочей температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$ задан равным $0,017 \text{ см}^3\text{H}_2\cdot\text{мм}/(\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{ат}^{0,5})$.

Проанализированы два штатных технологических режима [28, 30] при отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ (1-й режим) и при отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$ (2-й режим). Расходы исходной парометановой смеси приняты следующими: $Q_0 = 0,48 \text{ м}^3/\text{ч}$ для 1-го режима [13] и $Q_0 = 0,35 \text{ м}^3/\text{ч}$ для 2-го режима [28, 30].

Максимальные расчетные площади мембраны для этих режимов совпадают с установленной площадью мембраны $F_{\text{уст}} = 0,0323 \text{ м}^2$. Отличие максимальных расчетных Q_p от экспериментальных значений для 1-го и 2-го штатных режимов незначительно и составляет порядка $10 \text{ \%}$.

Степени конверсии (СК) метана на выходе из МК-модуля дискового типа составили $0,85$ (1-й режим) и $0,88$ (2-й режим), что практически полностью совпало с экспериментальными величинами.

Степени извлечения водорода незначительно отличались от данных из работ [26, 27]. О недостаточно высокой экономичности извлечения водорода дополнительно свидетельствуют удельные показатели объемных выходов водорода (q_v) 0,673 и 0,86 м³Н₂/м³сырья соответственно для 1-го и 2-го штатных режимов.

Результаты анализа единичного МК-модуля дискового типа показали, что математическая модель [17] адекватно и на хорошем количественном уровне описывает экспериментальные данные из работы [25]. Расчетами показано, что производительность по высокочистому водороду и объемный выход водорода можно существенно увеличить путем уменьшения толщины мембраны с 50 до 20 мкм и увеличения перепада давлений на мембране.

В работах [29, 30] представлены результаты анализа проектного расчета мембранно-каталитического реактора (в составе топливного процессора) на базе 32 параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических модулей дискового типа, расположенных в 8 секциях по 4 единичных модуля в каждой. Мембранно-каталитический реактор предназначен для получения высокочистого водорода с проектной производительностью 7,45 м³Н₂/ч из продуктов предварительной паровой конверсии дизельного топлива (ДТ).

Результатами математического анализа с помощью модели, описанной в работе [17], подтверждены все основные проектные параметры реактора из 32 МК-модулей дискового типа для получения высокочистого водорода из дизельного топлива [26]. Расчетами также показано, что общую производительность реактора из 32 МК-модулей и эффективность получения высокочистого водорода из дизельного топлива можно повысить путем уменьшения толщины мембраны с 50 до 20 мкм и увеличения перепада давлений на мембранах.

3.3. Анализ параметров мембранно-каталитического устройства трубчатого типа для получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Метод математического моделирования был использован для анализа результатов испытаний мембранно-каталитического модуля трубчатого типа [31]. Интерес к указанному выше МК-модулю трубчатого типа вызван самым высоким экспериментально подтвержденным удельным показателем объемного выхода водорода $q_v = 0,95 \text{ см}^3\text{Н}_2/\text{см}^3$ из всех известных из литературы МК-устройств.

Конструктивно МК-модуль для получения высокочистого водорода из природного газа состоял из катализатора паровой конверсии углеводородов, совмещенного в одном корпусе с водородоселективной мембраной из сплава Pd–Ag толщиной 7,3 мкм и площадью 93 см², нанесенной методом электроосаждения на поверхность пористой никелевой трубки с толщиной стенки 1 мм, диаметром 10 мм и длиной 300 мм [31].

Испытания МК-модуля трубчатого типа проводили с использованием в качестве сырья природного газа из городской сети при температуре 547 °С, абсолютном давлении газа над мембраной 0,9 МПа и давлении водорода под мембраной 0,04 МПа [31]. В результате испытаний установлено, что при объемном расходе природного газа, отнесенном к 1 см² площади мембраны и равном 3,0 см³/(мин·см²), получен объемный расход высокочистого водорода, также отнесенный к 1 см² площади мембраны и равный 11,4 см³/(мин·см²) [31].

Предварительная оценка показала, что, по экспериментальным данным, объемный выход водорода в исследованном МК-устройстве оказался очень высоким и составил $q_v = 11,4/(4 \cdot 3) = 0,95 \text{ см}^3\text{Н}_2/\text{см}^3$ сырья при использовании в качестве сырья смеси ПГ с парами воды. Другими словами, из 1 объема сырья получено 0,95 объема высокочистого водорода, что превышает этот показатель для других известных МК-устройств.

Для проведения анализа методом математического моделирования, представленного в работе [32], приняты следующие технологические параметры: абсолютное давление в полости высокого давления (над мембраной) $p_v = 0,9 \text{ МПа}$ [31]; абсолютное давление в полости низкого давления (под мембраной) $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ [31].

Общий объемный расход Q_0 для исходной смеси ПГ–3H₂O задан равным 0,067 м³/ч. Рабочая температура принята равной 547 °С [31]. Коэффициент удельной водородопроницаемости Pd–Ag мембраны γ принят равным 0,00844 см³H₂·мм/(с·см²·атм^{0,5}) [31].

Отметим, что проведенный методом математического моделирования [32] анализ показал, что экспериментальные данные по производительности МК-модуля трубчатого типа в случае 1-го штатного технологического режима [31] практически точно описываются в рамках модельных представлений из работы [17].

Расчетная величина объемного выхода водорода q_v для 1-го штатного режима составила 0,96 м³H₂/м³сырья и практически совпала с экспериментальным значением $q_v = 0,95$ м³H₂/м³сырья.

Анализ, проведенный методом математического моделирования, подтвердил высокую эффективность получения высокочистого водорода в МК-модуле трубчатого типа [32].

Наиболее вероятной причиной такого высокого удельного показателя объемного выхода водорода является практическое отсутствие гидравлического сопротивления при отводе высокочистого водорода по свободному цилиндрическому каналу диаметром порядка 0,8 мм. В этом случае экспериментально удалось реализовать максимальный перепад давлений на мембране при заданных абсолютных давлениях $p_v = 0,9$ МПа над мембраной и $p_n = 0,04$ МПа под мембраной.

Таким образом, в разделе 3 на примере трех МК-устройств разных типов и производительности проиллюстрировано применение математического моделирования для анализа параметров получения высокочистого водорода из углеводородного сырья. Установлено, что физически обоснованная математическая модель адекватно и на хорошем количественном уровне описывает экспериментальные данные. Показано, что для сравнительной оценки эффективности получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в МК-устройствах разных типов и производительности наиболее пригодным является удельный показатель объемного выхода водорода.

4. Оценка влияния ряда отдельных технологических факторов на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах

В предыдущем разделе показано, что физически обоснованная математическая модель адекватно и на хорошем количественном уровне описывает результаты испытаний, лабораторных исследований и проектных расчетов мембранно-каталитических устройств разных типов и производительности.

Представляло интерес использовать эту модель для изучения влияния ряда отдельных технологических факторов на основные характеристики МК-устройств в целях интенсификации процесса извлечения высокочистого водорода и оптимизации режимов эксплуатации.

4.1. Оценка влияния температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах

Наиболее значимыми технологическими параметрами, влияющими на эффективность МК-устройств, являются рабочая температура и давление по обе стороны от мембраны. Предварительный анализ этих двух технологических параметров представлен в работе [33].

Из литературных данных по МК-системам известно, что рабочие температуры находятся в интервале от 500 °С [34] до 650 °С [25], а абсолютные давления над мембраной – от 0,9 МПа [33] до 1,6 МПа [6]. Ограниченность экспериментальных данных и многообразие типов испытанных МК-устройств при разных технологических условиях не позволяют уста-

новить корреляционные зависимости влияния температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода.

Метод математического моделирования позволяет рассчитать параметры МК-устройств, необходимые для оценки влияния основных технологических факторов температуры и давления по обе стороны от мембраны на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья на примере метана.

При проведении расчетов рассматривали два разных типа МК-устройств, отличающихся способом удаления высокочистого водорода. Для 1-го типа МК-устройств удаление высокочистого водорода осуществляется дополнительным устройством – металлгидридным компрессором – при абсолютном давлении меньше атмосферного ($p_n < 0,1$ МПа). Для 2-го типа МК-устройств высокочистый водород удаляется самотеком под избыточным абсолютным давлением ($p_n > 0,1$ МПа), без применения металлгидридного компрессора.

Расчеты для МК-устройств обоих типов проводили при температурах 500, 550, 600 и 650 °С. Абсолютное давление сырьевого газа и продуктов конверсии в МК-устройстве 1-го типа принято фиксированным, $p_v = 0,9$ МПа, при абсолютных давлениях высокочистого водорода p_n , равных 0,08, 0,04 и 0,02 МПа. Абсолютные давления p_v сырьевого газа и продуктов конверсии в МК-устройстве 2-го типа приняты равными 1,1, 1,6, 2,1 и 2,6 МПа, а абсолютное давление высокочистого водорода задано стандартным, $p_n = 0,15$ МПа.

С целью исключения влияния других факторов, кроме интересующих температуры и давлений (p_v , p_n), остальные технологические условия и конструктивные параметры МК-устройства приняли одинаковыми. Так, в качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода выбрана смесь $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ с исходным потоком $Q_0 = 100$ м³/ч. Здесь и далее по тексту объемные расходы приведены к нормальным условиям. При проведении расчетов выбрана мембрана из сплава на основе палладия типа В-1 [35] толщиной 20 мкм на прочной пористой подложке. Коэффициенты кажущейся удельной водородопроницаемости γ с учетом влияния подложки при исследуемых температурах 500, 550, 600 и 650 °С приняты, соответственно, следующими: 0,00921, 0,00963, 0,012 и 0,0136 см³H₂·мм/(см²·с·атм^{0,5}).

Результаты расчетов в табличном виде для двух типов МК-устройств при указанных выше исходных данных представлены в работах [33, 36]. Для большей наглядности расчетные данные представлены в графическом виде [33, 36].

В графическом виде расчетные данные объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 1-го типа представлены на рис. 1, из которого наглядно видно влияние рабочей температуры и давления p_n на эффективность получения высокочистого водорода из метана.

Из приведенных графических зависимостей (рис. 1) видно, что снижение абсолютного давления p_n от 0,08 до 0,02 МПа для каждой рабочей температуры приводит к повышению объемного выхода водорода.

Отметим, что диаграмма, приведенная на рис. 1, пригодна не только для оценки влияния температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в МК-устройствах 1-го типа, но и для сравнительного анализа известных из литературы других подобных МК-устройств.

В графическом виде расчетные температурные зависимости объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 2-го типа представлены на рис. 2, из которого наглядно видно влияние рабочей температуры и абсолютного давления p_v на эффективность получения высокочистого водорода из метана. Для МК-устройства 2-го типа объемные выходы водорода при всех исследуемых абсолютных давлениях p_n в большей степени зависят от температуры (рис. 2), чем в случае МК-устройства 1-го типа (рис. 1).

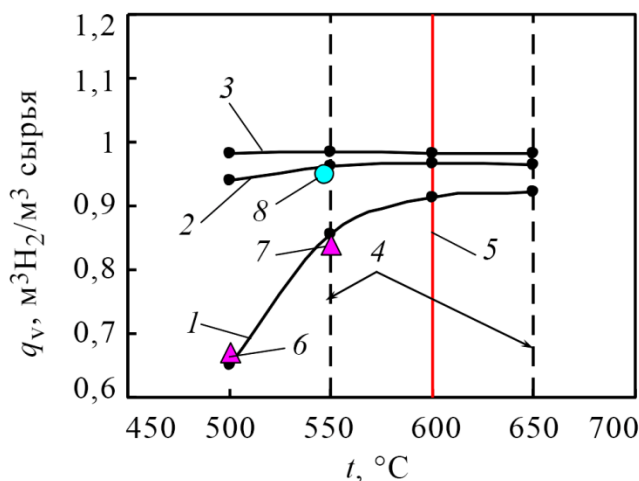


Рис. 1. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении под мембраной $p_n = 0,08$ (1), $0,04$ (2) и $0,02$ (3) МПа для МК-устройства 1-го типа при фиксированном $p_b = 0,9$ МПа; 4 – диапазон оптимальных температур; 5 – средняя оптимальная температура; 6, 7, 8 – данные из работы [33]

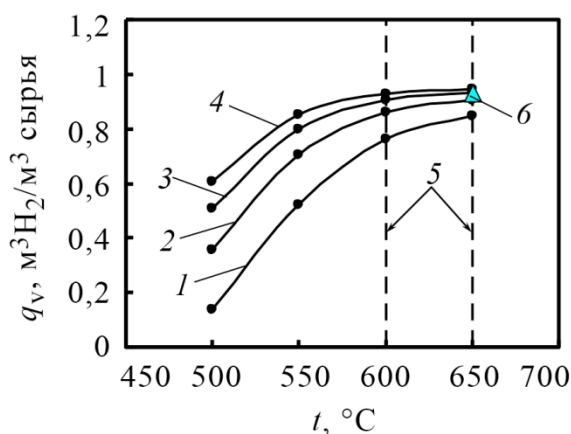


Рис. 2. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении над мембраной $p_b = 1,1$ (1), $1,6$ (2), $2,1$ (3) и $2,6$ (4) МПа для МК-устройства 2-го типа при фиксированном $p_n = 0,15$ МПа; 5 – диапазон оптимальных температур; 6 – оценка по экспериментальным данным [33]

Диаграммы на рис. 2 представляют собой корреляционные зависимости и позволяют в наглядной форме оценивать влияние температуры и абсолютного давления над мембраной (p_b) на эффективность и экономичность получения водорода в МК-устройствах 2-го типа, а также проводить сравнительный анализ других известных из литературы МК-устройств подобного типа.

Представленные в данном разделе результаты анализа показали возможность использования математического моделирования для оценки влияния наиболее важных технологических параметров – температуры и давления.

Таким образом, оценка методом математического моделирования показала, что рабочая температура и давление оказывают существенное влияние на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах двух основных типов, отличающихся способом отвода водорода-продукта. На основании расчетных данных представлены простые графические диаграммы для выбора опти-

мальных исходных параметров – температуры и давлений по обе стороны от мембраны. С помощью этих диаграмм проведена количественная оценка эффективности получения высокочистого водорода для известных из литературы результатов испытаний мембранно-каталитических устройств. В качестве критерия оценки эффективности использован удельный показатель объемного выхода водорода, не зависящий от производительности мембранно-каталитического устройства.

4.2. Оценка влияния расхода исходной смеси углеводорода с парами воды на основные параметры получения высокочистого водорода в мембранно-каталитическом устройстве

Представляло интерес методом математического моделирования проанализировать влияние еще одного технологического параметра – расхода исходного сырья – на основные параметры получения высокочистого водорода в МК-устройстве с фиксированной площадью мембраны.

Для проведения анализа методом математического моделирования заданы следующие стандартные исходные данные МК-устройства. В качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода принята парометановая смесь с отношением $H_2O/CH_4 = 3$. Рабочая температура задана равной $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Абсолютное давление p_v в высокотемпературном конвертере и полости высокого давления высокотемпературного мембранного аппарата МК-устройства принято равным $2,6\text{ МПа}$. Абсолютное давление высокочистого водорода (под мембраной) p_n задано равным $0,15\text{ МПа}$. Отметим, что, согласно предварительным оценкам, принятые рабочие температура и давления (p_v и p_n) обеспечивают высокие показатели эффективности и экономичности получения высокочистого водорода из углеводородного сырья, включая удельный показатель объемного выхода водорода. Для проведения расчетов выбрана мембрана из серебрено-палладиевого сплава типа В-1 [35] толщиной 20 мкм на пористой подложке с общей площадью 10 м^2 . Коэффициент удельной водородопроницаемости мембраны для рабочей температуры $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ был принят равным $0,015\text{ см}^3H_2\cdot\text{мм}/(\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{атм}^{0,5})$ [35]. Напомним, что мембрана из сплава палладия с редкоземельным элементом аналогичной толщины (20 мкм) и общей площадью $10,3\text{ м}^2$ испытана в МК-устройстве производительностью $40\text{ м}^3H_2/\text{ч}$ в течение 3000 часов [10].

Расчеты параметров МК-устройства выполнены [36] для 4 режимов при разных объемных расходах исходного сырья $Q_0 = 113,2\text{ м}^3/\text{ч}$ (1-й режим), $Q_0 = 113,2/2 = 56,6\text{ м}^3/\text{ч}$ (2-й режим), $Q_0 = 169,8\text{ м}^3/\text{ч}$ (3-й режим), $Q_0 = 226,4\text{ м}^3/\text{ч}$ (4-й режим).

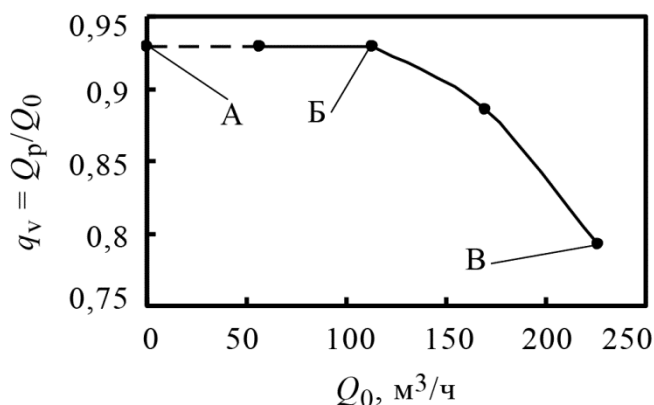


Рис. 3. Зависимость производительности по высокочистому водороду Q_p от объемного расхода исходной парометановой смеси Q_0 : 1 – зависимость Q_p от Q_0 ; 2 – объемный расход исходной парометановой смеси $Q_0 = 113,2\text{ м}^3/\text{ч}$

По расчетным данным для 4 режимов (табл. 1) построили графическую зависимость производительности МК-устройства по высокочистому водороду от расхода исходной парометановой смеси, представленную на рис. 3.

Таблица 1

Расчетные параметры извлечения водорода в МК-устройстве с фиксированной площадью мембраны $F_{уст} = 10 \text{ м}^2$

Параметры, размерность	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$			
	113,2 (1-й режим)	56,6 (2-й режим)	169,8 (3-й режим)	226,4 (4-й режим)
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	126,92	63,46	190,38	253,84
$F_{расч}, \text{ м}^2$	9,972	5,22	9,98	9,981
$Q_p, \text{ м}^3/\text{ч}$	105,2	52,6	150,4	179,6
$J_{ср}, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	10,55	10,08	15,07	17,99
Концентрация H_2 на выходе из ВТМА, моль. доли	0,0585	0,0582	0,0726	0,0927
Концентрация CH_4 на выходе из ВТМА, моль. доли	0,012	0,012	0,025	0,052
$Q_v, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	0,929	0,929	0,886	0,793
$Q_m, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{моль}\text{CH}_4$	3,72	3,72	3,54	3,17

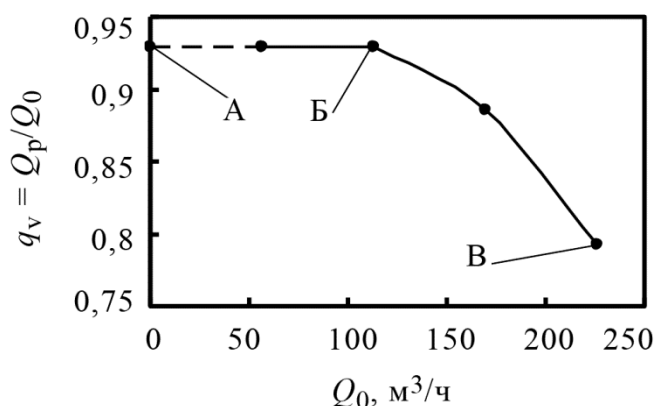


Рис. 4. Зависимость объемного выхода водорода q_v от объемного расхода исходной парометановой смеси Q_0

На участке от $Q_0 = 0$ до $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 3) наблюдается линейная зависимость Q_p от Q_0 , проходящая через начало координат, что в пределах установленной площади мембраны $F_{уст} = 10 \text{ м}^2$ характеризует процесс мембранного извлечения водорода до остаточной концентрации молекулярного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{пред} = 0,0577$ моль. долей. На участке А–Б зависимости Q_p – Q_0 при $Q_0 > 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 3) наблюдается отклонение от первоначального линейного хода в сторону меньших значений Q_p .

Дополнительно на основании расчетных данных (табл. 1) построили графическую зависимость объемного выхода водорода q_v от потока исходной парометановой смеси Q_0 , представленную на рис. 4. Удельный показатель $q_v = Q_p/Q_0$ отражает эффективность получения высокочистого водорода в МК-устройстве. На участке А–Б (рис. 4) эффективность извлечения высокочистого водорода высокая и соответствует величине $q_v = 0,929 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$. На участке Б–В (рис. 4) эффективность извлечения высокочистого водорода q_v за счет неполного извлечения

водорода заметно уменьшается до $q_v = 0,793 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (табл. 1). Это позволит определить расход исходной сырьевой смеси Q_0 , при котором установленная площадь мембраны полностью участвует в извлечении высокочистого водорода при минимальной остаточной концентрации молекулярного водорода в разделяемой смеси продуктов паровой конверсии метана.

В табл. 2 приведены расчетные данные полных составов реакционной смеси газов после максимально возможного извлечения высокочистого водорода для четырех исследованных режимов с разным расходом исходной парометановой смеси. Для 1-го и 2-го режимов, несмотря на разную производительность МК-устройства по высокочистому водороду, полные расчетные составы газовой фазы одинаковые, что связано с полным извлечением высокочистого водорода на установленной площади мембраны, которое характеризуется концентрацией остаточного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{\text{пред}} = 0,0577$ моль. долей.

Таблица 2

Составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода

Режим	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$	Мольные доли продуктов конверсии на выходе из ВТМА				
		X_{H_2}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}
1	113,2	0,0585	0,4921	0,4186	0,01867	0,0121
2	56,6	0,0582	0,4920	0,4194	0,01860	0,0118
3	169,8	0,0726	0,4994	0,3819	0,02082	0,0253
4	226,4	0,0927	0,5164	0,3174	0,02136	0,0521

Для 3-го и 4-го режимов составы реакционной смеси изменяются, причем, чем больше расход исходного сырья, тем выше концентрации остаточных водорода и метана из-за неполного извлечения высокочистого водорода на фиксированной площади мембраны. Критерием неполного извлечения водорода для 3-го и 4-го режимов является более высокая концентрация остаточного молекулярного водорода по сравнению с величиной концентрационного предела $X_{\text{пред}} = 0,0577$ моль. долей (табл. 2). Контролируя содержание молекулярного водорода в сбросном газе, при ступенчатом изменении расхода исходного сырья Q_0 можно экспериментально оценить величину Q_0 , при которой максимально эффективно используется установленная площадь мембраны МК-устройства при минимальном содержании остаточного молекулярного водорода и максимальном объемном выходе водорода q_v . Отметим, что остальные технологические параметры при ступенчатом изменении расхода исходного сырья Q_0 должны оставаться постоянными.

Таким образом, методом математического моделирования на расчетных примерах установлено, что расход исходного сырья при неизменных остальных технологических параметрах и фиксированной площади мембраны существенно влияет на показатели извлечения высокочистого водорода в мембранно-каталитическом устройстве. Производительность по высокочистому водороду и объемный выход водорода растут при увеличении расхода исходного сырья в достаточно широких пределах, но эффективность и экономичность извлечения высокочистого водорода, связанная с неполным извлечением водорода при фиксированной площади мембраны, заметно снижаются. Для определения границы перехода действующего мембранно-каталитического устройства в режим неэффективного и неэкономичного режима извлечения высокочистого водорода предложены два экспериментальных способа: по величине производительности высокочистого водорода и по величине объемного выхода водорода при ступенчатом изменении расхода исходной сырьевой смеси.

5. Оценка влияния основных конструктивных параметров на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах

В данном разделе приведены результаты использования физически обоснованной математической модели, проверенной на многочисленных практических примерах, для оценки влияния некоторых конструктивных факторов (толщины мембраны и системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов) на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов в перспективных мембранно-каталитических устройствах.

5.1. Влияния толщины мембраны на параметры получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах

Из конструктивных параметров ранее наибольшее внимание уделялось влиянию на параметры МК-устройств толщины мембраны из палладия и его сплавов, обладающих высокой удельной водородопроницаемостью и селективностью по отношению к водороду. Предварительный анализ параметров МК-устройств с мембранами толщиной 2,25, 4,0, 12,0, 20, 7,3 и 50 мкм представлен в работе [37]. Из-за существенного различия конструктивных и технологических параметров исследованных МК-устройств установить количественные закономерности влияния толщины мембраны на параметры извлечения высокочистого водорода в МК-устройствах не представляется возможным. Удалось лишь только качественно показать, что с уменьшением толщины мембраны средняя плотность потока диффузии водорода через мембрану в МК-устройствах увеличивается [37].

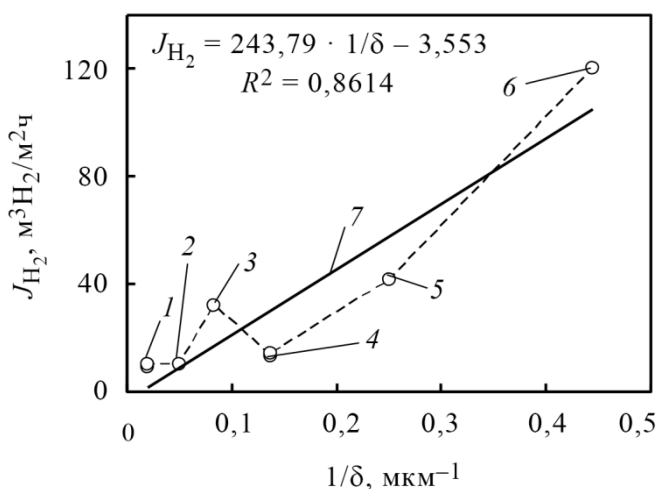


Рис. 5. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: точки 2, 3, 5 и 6, соответственно, для мембран с $\delta = 20, 12, 4$ и $2,25$ мкм [37]; точка 1 – $\delta = 50$ мкм [37]; точка 4 – $\delta = 7,3$ мкм [37]; 7 – зависимость J_{H_2} от $1/\delta$ по уравнению линейной регрессии $J_{H_2} = 243,79 \cdot 1/\delta - 3,553$

По известным литературным данным в работе [37] для МК-устройств с разной толщиной мембраны приведен график зависимости средней плотности диффузии водорода через мембрану (рис. 5). Отметим существенный разброс экспериментальных данных из-за различия исходных технологических условий и конструктивных параметров МК-устройств, включая разные мембранные материалы. Прямая линия 7 на рис. 5, построенная по уравнению линейной регрессии, отражает только общую тенденцию зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$.

Влияние толщины мембраны на характеристики МК-устройств рассмотрено на двух расчетных примерах [37]. В случае 1-го расчетного примера заданы следующие стандартные технологические условия: рабочая температура 600 °С; абсолютное давление в высокотемпературном конвертере и полости высокого давления высокотемпературного мембранного аппарата $p_v = 2,6$ МПа; абсолютное давление в полости низкого давления мембранного аппарата $p_n = 0,15$ МПа. Отметим, что сочетание указанных выше технологических параметров обеспечивает максимальную эффективность извлечения высокочистого водорода в МК-устройствах при выводе водорода-продукта из мембранного элемента самотеком под избыточным давлением. В качестве сырья выбрана смесь $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ с исходным объемным расходом $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ [37]. В качестве материала мембраны выбран хорошо изученный сплав на основе палладия типа В-1 [35] с коэффициентом удельной водородопроницаемости при рабочей температуре МК-устройства 600 °С, равным $0,015 \text{ см}^3\text{H}_2\cdot\text{мм}/(\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{атм}^{0,5})$ [35]. Для анализа выбрали две основные толщины мембраны, изготовленной методом холодной прокатки [37]: $\delta = 20$ и $\delta = 50$ мкм. В качестве дополнительной толщины приняли мембрану с $\delta = 10$ мкм, которую также можно получить методом холодной прокатки.

Расчетный объемный расход продуктов конверсии, поступающих на мембранное извлечение водорода, при исходном потоке смеси $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ составил $Q_1 = 112,12 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Высокие расчетные удельные показатели объемного $q_v = Q_p/Q_0$ и мольного $q_m = Q_p/Q_{\text{CH}_4}$ выходов водорода (табл. 3) для всех исследованных толщин мембран свидетельствуют о высокой эффективности извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве при условиях 1-го примера.

Таблица 3

Расчетные параметры МК-устройства при стандартных и оптимальных технологических условиях (1-й пример)

Расчетные параметры МК-устройства при рабочей температуре 600 °С, $P_v = 2,6$ МПа, $p_n = 0,15$ МПа, $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$						
δ , мкм	$F_{\text{расч}}$, м^2	Q_p , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	J_{H_2} , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	X_{H_2} , моль. доли	Q_v , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	q_m , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$
50	21,7	92,9	4,28	0,0586	0,929	3,72
20	8,67	92,9	10,7	0,0586	0,929	3,72
10	4,34	92,9	21,4	0,0586	0,929	3,72

Расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч}}$, необходимая для полного извлечения водорода, с уменьшением толщины мембраны с 50 до 10 мкм снижается от 21,7 до 4,34 м^2 (табл. 3) из-за увеличения средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{\text{H}_2} = Q_p/F_{\text{расч}}$ от 4,28 до 21,4 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ (табл. 3).

Таким образом, в рамках 1-го расчетного примера влияние толщины мембраны отражается на величине площади мембраны, необходимой для полного извлечения водорода при одинаковом объемном расходе исходного сырья $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ при высоких удельных показателях извлечения водорода (q_v и q_m).

Для 2-го расчетного примера технологические условия – рабочая температура (600 °С), абсолютные давления ($p_v = 2,6$ МПа и $p_n = 0,15$ МПа) и сырьевая смесь $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ – приняты такими же, как и для 1-го примера.

К конструктивным параметрам трех мембран из палладиевого сплава В-1 с толщиной $\delta = 50$, $\delta = 20$ и $\delta = 10$ мкм добавлена стандартная установленная площадь мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$ [37]. В целях обеспечения режима полного извлечения водорода в МК-устройстве в рамках

2-го расчетного примера выбрали исходные объемные расходы исходной парометановой смеси $Q_0 = 43,6 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_0 = 113,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $Q_0 = 228 \text{ м}^3/\text{ч}$ для мембран толщиной 50, 20 и 10 мкм соответственно [37].

В рамках 2-го расчетного примера высокие величины расчетных удельных показателей объемного $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929\text{--}0,93 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ и мольного $q_m = Q_p/Q\text{CH}_4 = 3,72 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$ выходов водорода (табл. 4) для всех исследованных толщин мембран свидетельствуют о высокой эффективности извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве.

Таблица 4

Расчетные параметры МК-устройства при стандартных технологических условиях и фиксированной площади мембраны $F = 10 \text{ м}^2$ (2-й пример)

$\delta, \text{мкм}$	Расчетные параметры МК-устройства при рабочей температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_b = 2,6 \text{ МПа}$, $p_n = 0,15 \text{ МПа}$						
	$Q_0, \text{м}^3/\text{ч}$	$F_{\text{расч}}, \text{м}^2$	$Q_p, \text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	$J\text{H}_2, \text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	$X\text{H}_2, \text{моль. доли}$	$Q_v, \text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	$Q_m, \text{м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$
50	43,6	10,03	40,5	4,04	0,0581	0,929	3,72
20	113,5	10,03	105,5	10,5	0,0585	0,929	3,72
10	228	10,01	212	21,2	0,0585	0,93	3,72

Таким образом, для условий 2-го расчетного примера влияние толщины мембраны при стандартных технологических условиях и фиксированной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$ отражается на производительности по высокочистому водороду Q_p , которая составляет $40,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 50 мкм, $105,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 20 мкм и $212 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 10 мкм (табл. 4). Интенсивность отвода водорода через мембрану, характеризуемая средней плотностью диффузии водорода $J\text{H}_2$, для всех толщин мембраны практически одинаковая как в 1-м примере (табл. 3), так и во 2-м примере (табл. 4).

Используя расчетные данные из табл. 3 и 4, построили график зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J\text{H}_2$ от обратной толщины мембраны $1/\delta$, представленный на рис. 6. Расчетные точки для 1-го и 2-го расчетных примеров хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 6). Линейная зависимость $J\text{H}_2 = Q_p/F$ от $1/\delta$ на рис. 6 согласуется с уравнением для локальной диффузионной характеристики на участке площади мембраны.

Отметим, что в случае стандартных исходных технологических условий и конструктивных параметров линейная зависимость средней плотности потока диффузии водорода $J\text{H}_2$ от обратной толщины мембраны $1/\delta$ (рис. 6) более четко выражена и физически обоснована.

С точки зрения практической реализации МК-устройств важно учитывать влияние толщины мембраны. Так, при толщине мембраны $\delta = 20 \text{ мкм}$ в рамках 1-го расчетного примера достигается высокая производительность по высокочистому водороду $Q_p = 92,9 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при высоких удельных показателях объемного $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ и мольного $q_m = Q_p/Q\text{CH}_4 = 3,72 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$ выходов водорода (табл. 3), свидетельствующих о высокой эффективности извлечения водорода. В этом случае, согласно расчетам, требуется приемлемая площадь мембраны $F_{\text{расч}} = 8,67 \text{ м}^2$ (табл. 3), близкая к испытанной в МК-устройстве с такой же толщиной мембраны при производительности $Q_p = 40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10].

В рамках 1-го расчетного примера показано, что уменьшение толщины мембраны с $\delta = 20 \text{ мкм}$ до $\delta = 10 \text{ мкм}$ приводит к уменьшению необходимой для полного извлечения водорода площади мембраны с $F_{\text{расч}} = 8,67 \text{ м}^2$ до $F_{\text{расч}} = 4,34 \text{ м}^2$ (табл. 3), что может привести к существенному снижению габаритных размеров МК-устройства и капитальных затрат. Однако отсутствие практических примеров использования мембран, полученных методом хо-

лодной прокатки, для МК-устройств большой производительности позволяет рассматривать мембрану толщиной $\delta = 10$ мкм как некоторый перспективный резерв для создания компактных МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

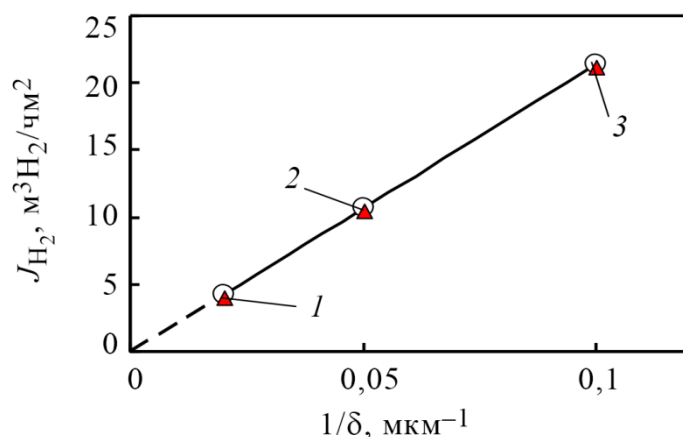


Рис. 6. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: 1 – $\delta = 50$ мкм, 2 – $\delta = 20$ мкм, 3 – $\delta = 10$ мкм; ○ – 1-й расчетный пример, ▲ – 2-й расчетный пример

Таким образом, представленный выше анализ на приведенных расчетных примерах наглядно показал, что влияние толщины водородоселективной мембраны в сочетании с рекомендациями по выбору оптимальных технологических параметров необходимо учитывать при проектировании, изготовлении и эксплуатации перспективных мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

5.2. Влияние системы отвода высокочистого водорода из мембранных элементов на эксплуатационные показатели мембранно-каталитических устройств

В данном разделе рассмотрено влияние еще одного конструктивного фактора, связанного с системой отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов, на показатели извлечения водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах. Отметим, что ранее влияние этого фактора для МК-устройств не рассматривалось.

На основании сравнения МК-устройств с мембранными элементами трубчатого и плоского панельного типов проанализировано влияние системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов.

Установлено, что в случае затруднений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа, связанных с повышенным гидравлическим сопротивлением, снижается как производительность МК-устройства, так и эффективность мембранного извлечения водорода, характеризуемая удельным показателем объемного выхода водорода.

Предложен обоснованный способ устранения повышенного гидравлического сопротивления в мембранных элементах плоского типа путем создания внутри пористой подложки продольных каналов без изменения геометрических размеров собственно мембранных элементов, что позволяет существенно увеличить производительность МК-устройства при высоком удельном показателе объемного выхода водорода.

Представленные результаты исследований могут быть использованы в качестве рекомендаций для дальнейшего развития и совершенствования мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

6. Рекомендации по оптимизации ряда технологических и конструктивных параметров мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Приведен ряд рекомендаций по оптимизации основных технологических и конструктивных параметров мембранно-каталитических устройств на базе анализа влияния этих факторов на производительность и эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья с помощью физически обоснованной и верифицированной математической модели.

К настоящему времени выполнен достаточно большой объем экспериментальных исследований МК-устройств лабораторного класса и испытаний ряда опытных установок, подтвердивших сам принцип получения высокочистого водорода. Однако из-за существенного различия исходных технологических условий и конструктивных параметров МК-устройств экспериментальных данных недостаточно для выработки рекомендаций по их оптимизации.

Ранее оценку влияния ряда отдельных технологических [36] и конструктивных [37] факторов удалось провести с помощью физически обоснованной математической модели [17], адекватно и на хорошем количественном уровне описывающей имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

Цель данного раздела – формирование на базе результатов исследований методом математического моделирования [36, 37, 39] комплекса рекомендаций по оптимизации основных технологических и конструктивных параметров, необходимых для дальнейшего развития и совершенствования перспективных мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

6.1. Рекомендации по оптимизации основных технологических параметров мембранно-каталитических устройств

6.1.1. Рекомендации по оптимизации рабочей температуры и давлений в мембранно-каталитических устройствах получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Наиболее значимыми технологическими параметрами, влияющими на эффективность МК-устройств, являются рабочая температура и давления по обе стороны от мембраны. Из литературных данных по МК-системам известно, что рабочие температуры находятся в интервале от 500 до 650 °С [36, 39], а абсолютные давления продуктов предварительной конверсии углеводородов над мембраной (p_b) – от 0,9 до 1,6 МПа [36, 39]. Ограниченность экспериментальных данных и многообразие типов испытанных МК-устройств при разных технологических условиях не позволяют установить корреляционные зависимости влияния температуры и давлений на эффективность получения высокочистого водорода.

Методика и результаты анализа методом математического моделирования влияния основных технологических факторов рабочей температуры и давлений по обе стороны от мембраны на эксплуатационные характеристики мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья на примере метана представлены в работах [36, 39].

При проведении анализа [36] рассмотрены два разных типа МК-устройств, отличающихся способом удаления высокочистого водорода. Для 1-го типа МК-устройств удаление высокочистого водорода осуществляется дополнительным устройством – металлгидридным компрессором – при абсолютном входном давлении под мембраной меньше атмосферного ($p_n < 0,1$ МПа). Для 2-го типа МК-устройств высокочистый водород удаляется самотеком под избыточным абсолютным давлением ($p_n > 0,1$ МПа).

Расчеты для МК-устройств обоих типов выполнены при температурах 500, 550, 600 и 650 °С [36, 39]. Абсолютное давление исходной сырьевой смеси $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ и продуктов конверсии в МК-устройстве 1-го типа задано стандартным давлением $p_b = 0,9$ МПа, а абсолютные давления высокочистого водорода приняты следующими: $p_h = 0,08; 0,04; 0,02$ МПа [36, 39]. Абсолютные давления сырьевого газа и продуктов конверсии в МК-устройстве 2-го типа приняты следующими: $p_b = 1,1; 1,6; 2,1; 2,6$ МПа, а абсолютное давление высокочистого водорода под мембраной задано стандартным, $p_h = 0,15$ МПа [36, 39].

С точки зрения формирования рекомендаций по оптимизации указанных выше технологических факторов наибольший интерес представляют результаты расчетов [36, 39], представленные в виде зависимостей удельного показателя объемного выхода водорода q_v от температуры для МК-устройства 1-го типа (рис. 7) и для МК-устройств 2-го типа (рис. 8). Объемный выход водорода q_v определяли как отношение объемного выхода высокочистого водорода Q_p к объемному расходу исходного сырья Q_0 (смеси $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$).

Из рис. 7 видно, что для МК-устройства 1-го типа снижение абсолютного давления высокочистого водорода p_h с 0,08 до 0,02 МПа для каждой рабочей температуры приводит к повышению объемного выхода водорода q_v . Вертикальными пунктирными линиями 4 на рис. 7 обозначен диапазон оптимальных температур 550–650 °С с высоким удельным показателем объемного выхода водорода. Вертикальной линией 5 на рис. 7 обозначена средняя оптимальная рабочая температура 600 °С с высоким значением объемного выхода водорода для МК-устройства 1-го типа.

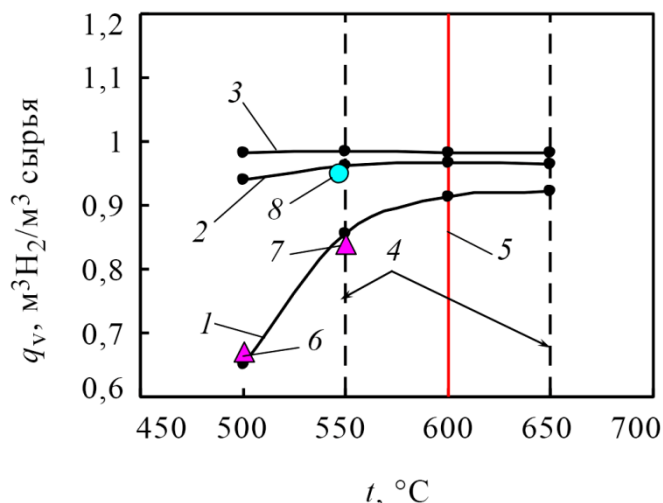


Рис. 7. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении под мембраной $p_h = 0,08$ (1), 0,04 (2), 0,02 (3) МПа для МК-устройства 1-го типа при фиксированном $p_b = 0,9$ МПа: 4 – диапазон оптимальных температур, 5 – средняя оптимальная температура, 6, 7, 8 – данные из работ [36, 39]

Точкой 6 на рис. 7 обозначена величина объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 31,36/(11,6 \cdot 4) = 0,67$ м³H₂/м³сырья, рассчитанная на основании анализа экспериментальных данных [36, 39] при температуре 500 °С, $p_b = 0,9$ МПа и $p_h = 0,073$ МПа для МК-устройства производительностью 40 м³H₂/ч [10]. Точкой 7 на рис. 7 обозначена величина объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 40/(11,874 \cdot 4) = 0,84$ м³H₂/м³сырья при температуре 550 °С, $p_b = 0,9$ МПа и $p_h = 0,073$ МПа [36, 39] для того же МК-устройства [10]. Точкой 8 на рис. 7 отмечена оценка показателя объемного выхода водорода $q_v = 0,0636 / 0,067 = 0,95$ м³H₂/м³сырья по экспериментальным данным для лабораторного МК-устройства трубчатого

типа с мембраной из сплава Pd–Ag толщиной 7,3 мкм и площадью 93 см² при температуре 547 °С, $p_v = 0,9$ МПа и $p_n = 0,04$ МПа из работы [31].

Диаграмма, приведенная на рис. 7, пригодна не только для оценки влияния температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в МК-устройствах 1-го типа, но и для сравнительного анализа известных из литературы других подобных МК-устройств.

В графическом виде расчетные температурные зависимости объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 2-го типа при стандартном абсолютном давлении $p_n = 0,15$ МПа [36, 39] представлены на рис. 8, из которого наглядно видно влияние рабочей температуры и абсолютного давления продуктов конверсии над мембраной p_v на эффективность получения высокочистого водорода из метана.

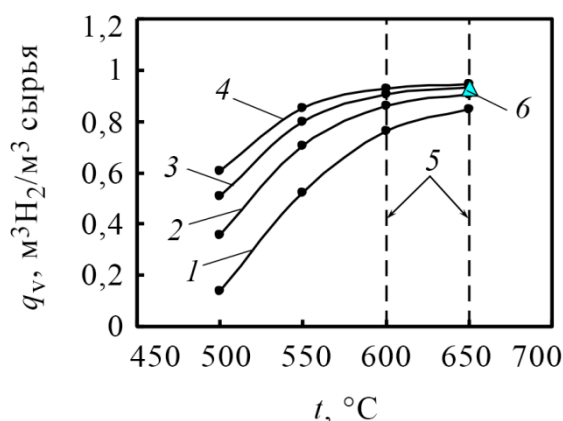


Рис. 8. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении над мембраной $p_v = 1,1$ (1), 1,6 (2), 2,1 (3) и 2,6 (4) МПа для МК-устройства 2-го типа при фиксированном $p_n = 0,15$ МПа: 5 – диапазон оптимальных температур; 6 – оценка по экспериментальным данным [36, 39]

Для МК-устройства 2-го типа объемные выходы водорода при всех исследуемых абсолютных давлениях p_v в большей степени зависят от температуры (рис. 8), чем в случае МК-устройства 1-го типа (рис. 7).

Из приведенных графических зависимостей (рис. 8) видно, что повышение абсолютного давления над мембраной p_v с 1,1 до 2,6 МПа для каждой рабочей температуры приводит к более высоким значениям объемного выхода водорода (q_v). Вертикальными пунктирными линиями 5 на рис. 8 обозначена область оптимальных температур 600–650 °С с высоким удельным показателем объемного выхода водорода q_v , которая стала меньше и сдвинулась в область более высоких температур по сравнению с МК-устройством 1-го типа (рис. 7).

Точкой 6 на рис. 8 отмечены результаты оценки показателя $q_v = Q_p / Q_0 = 0,177 / 0,190 = 0,93$ м³Н₂/м³сырья [36, 39] по экспериментальным данным для МК-модуля дискового типа из палладиевого сплава с площадью мембран 0,0323 м² и толщиной 50 мкм при температуре 650 °С, $p_v = 1,3$ МПа и $p_n = 0,1$ МПа. При температурах 600–650 °С и абсолютном давлении $p_v = 2,6$ МПа достигается максимальный объемный выход высокочистого водорода $q_v = 0,929–0,946$ м³Н₂/м³сырья (рис. 8).

Диаграммы на рис. 8 представляют собой корреляционные зависимости и позволяют в наглядной форме оценивать влияние температуры и абсолютного давления над мембраной p_v на эффективность и экономичность получения водорода в МК-устройствах 2-го типа, а также проводить сравнительный анализ других известных из литературы МК-устройств подобного типа.

На основании расчетных данных [36, 39] построена еще одна обобщенная диаграмма зависимости объемного выхода водорода q_v от отношения абсолютных давлений p_n/p_b (рис. 9) при средней оптимальной температуре 600 °С для МК-устройств 1-го и 2-го типов. Точками 1 и 2 на рис. 9 представлены расчетные данные объемных выходов водорода q_v для обоих типов МК-устройств в зависимости от отношения p_n/p_b . В рамках математической модели на производительность МК-устройств обоих типов по высокочистому водороду Q_p и удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$ влияние оказывает отношение p_n/p_b , входящее в уравнение локальной диффузионной характеристики для участка площади мембраны.

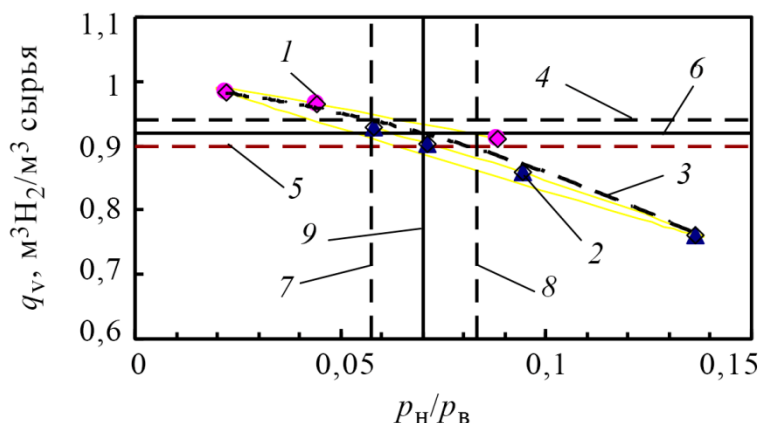


Рис. 9. Зависимости объемного выхода водорода q_v от отношения p_n/p_b для МК-устройств 1-го (точки 1) и 2-го (точки 2) типов при рабочей температуре 600 °С: 3 – аппроксимация расчетных точек 1 и 2 полиномом 2-й степени; 4 – уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,94 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$; 5 – уровень $q_v = 0,9 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$; 6 – средний уровень $q_v = 0,92 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$; 9 – средний уровень $p_n/p_b = 0,07$

Чем меньше величина отношения p_n/p_b , тем выше производительность по высокочистому водороду Q_p и удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$ при фиксированном потоке питания Q_0 исходной сырьевой смеси.

Пунктирной линией 3 на рис. 9 представлена аппроксимация расчетных точек 1 и 2 для обоих типов МК-устройств полиномом 2-й степени.

Вертикальными линиями 7 и 8 на рис. 9 отмечен диапазон оптимальных отношений p_n/p_b от 0,058 до 0,083, при котором достигается диапазон достаточно высоких объемных выходов водорода q_v от 0,9 до 0,94 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$. Вертикальной линией 9 на рис. 9 представлен средний оптимальный уровень отношения $p_n/p_b = 0,07$, при котором достигается высокий средний уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,92 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$.

Представленные в данном разделе результаты анализа [36, 39] показали возможность использования математического моделирования для оценки влияния наиболее важных технологических параметров температуры и давлений по обе стороны от мембраны на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в МК-устройствах двух основных типов, отличающихся способом отвода водорода-продукта.

На основании проведенного анализа методом математического моделирования [36, 39] предложены простые графические диаграммы для оперативной оценки оптимальных исходных параметров – температуры и давлений по обе стороны от мембраны. В качестве наиболее удобного критерия оценки эффективности получения высокочистого водорода использован удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$.

На основании результатов расчетов, представленных на рис. 7 и 8, в качестве общей рекомендации по оптимизации рабочей температуры для МК-устройств обоих типов можно принять рабочую температуру, равную 600 °С.

На основании результатов расчетов, представленных на рис. 9, в качестве общей рекомендации по оптимизации давлений по обе стороны от мембраны для обоих типов МК-устройств следует подбирать абсолютные давления p_v и p_n таким образом, чтобы отношение p_n/p_v было порядка 0,07, что обеспечивает достаточно высокий уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,92 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$.

6.1.2. Рекомендации по оптимизации расхода исходной смеси углеводорода с парами воды для мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода

Еще одним важным технологическим параметром МК-устройств, подлежащим оптимизации, является расход исходной сырьевой смеси углеводорода с парами воды. Влияние расхода исходной смеси углеводорода (на примере метана) с парами воды на эксплуатационные параметры МК-устройства при фиксированных конструктивных параметрах (толщина мембраны из палладиевого сплава 20 мкм, площадь мембраны 10 м²), а также стандартных и оптимальных технологических параметрах (температура 600 °С, $p_v = 2,6 \text{ МПа}$, $p_n = 0,15 \text{ МПа}$) исследовано ранее методом математического моделирования.

Рассмотрены четыре технологических режима [36, 39] с разным расходом исходной парометановой смеси Q_0 :

для 1-го (базового) режима расход исходной парометановой смеси выбран $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$;

для 2-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза ниже, чем для 1-го режима, $Q_0 = 113,2/2 = 56,6 \text{ м}^3/\text{ч}$;

для 3-го режима расход исходной парометановой смеси выбрали в 1,5 раза больше, чем для 1-го режима, $Q_0 = 113,2 \cdot 1,5 = 169,8 \text{ м}^3/\text{ч}$;

для 4-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза больше, чем для 1-го режима, $Q_0 = 113,2 \cdot 2 = 226,4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Результаты расчетов параметров МК-устройства для указанных выше четырех технологических режимов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Расчетные параметры извлечения водорода в МК-устройстве с фиксированной площадью мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$

Параметры, размерность	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$			
	113,2 (1-й режим)	56,6 (2-й режим)	169,8 (3-й режим)	226,4 (4-й режим)
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	126,92	63,46	190,38	253,84
$F_{\text{расч}}, \text{ м}^2$	9,972	5,22	9,98	9,981
$Q_p, \text{ м}^3/\text{ч}$	105,2	52,6	150,4	179,6
$J_{\text{ср}}, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	10,55	10,08	15,07	17,99
Концентрация H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0585	0,0582	0,0726	0,0927
Концентрация CH_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,012	0,012	0,025	0,052
$Q_v, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	0,929	0,929	0,886	0,793
$Q_m, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$	3,72	3,72	3,54	3,17

Используя расчетные данные табл. 5, построили графическую зависимость производительности Q_p МК-устройства по высокочистому водороду от расхода исходной парометановой смеси, представленную на рис. 10.

На участке от $Q_0 = 0$ до $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 10) наблюдается линейная зависимость Q_p от Q_0 , проходящая через начало координат, что в пределах установленной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$ характеризует процесс мембранного извлечения водорода до остаточной концентрации молекулярного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{\text{пред}} = 0,0577$ моль. долей. Концентрационный предел $X_{\text{пред}}$ определяется произведением отношения $p_{\text{н}}/p_{\text{в}}$ на мольную долю водорода в высокочистом водороде $X_{\text{Н}_2} = 0,99999$ моль. доли, что достаточно близко к $X_{\text{Н}_2} = 1$ моль. доли.

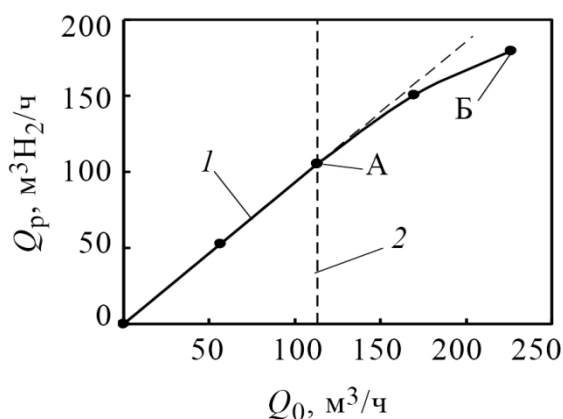


Рис. 10. Зависимость производительности по высокочистому водороду Q_p от объемного расхода исходной парометановой смеси Q_0 : 1 – зависимость Q_p от Q_0 , 2 – объемный расход исходной парометановой смеси $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$

На участке А–Б зависимости Q_p – Q_0 при $Q_0 > 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 10) наблюдается отклонение от первоначального линейного хода в сторону меньших значений Q_p .

Дополнительно на основании расчетных данных (табл. 5) построили графическую зависимость объемного выхода водорода q_v от потока исходной парометановой смеси Q_0 , представленную на рис. 11. Удельный показатель $q_v = Q_p/Q_0$ отражает эффективность получения высокочистого водорода в МК-устройстве. На участке А–Б (рис. 11) эффективность извлечения высокочистого водорода высокая и соответствует величине $q_v = 0,929 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3 \text{сырья}$. На участке Б–В (рис. 11) эффективность извлечения высокочистого водорода q_v за счет неполного извлечения водорода заметно уменьшается до $q_v = 0,793 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3 \text{сырья}$.

Зависимости типа q_v – Q_0 (рис. 11) представляют практический интерес при испытаниях МК-устройств для оценки их эффективности и экономичности с точки зрения полноты извлечения высокочистого водорода и эффективности использования установленной площади мембраны. При экспериментальных исследованиях МК-устройств, как правило, измеряются объемный расход исходного сырья Q_0 и поток высокочистого водорода Q_p . Эти два показателя позволяют рассчитывать объемный выход водорода $q_v = Q_p/Q_0$ при фиксированном расходе исходного сырья Q_0 .

Ступенчато изменяя расход исходного сырья Q_0 при постоянных остальных технологических и конструктивных параметрах, можно найти Q_0 , при котором расчетный параметр объемного выхода водорода q_v начнет отклоняться в сторону меньших значений.

Это позволит определить оптимальный расход исходной сырьевой смеси Q_0 , при котором установленная площадь мембраны полностью участвует в извлечении высокочистого

водорода при минимальной остаточной концентрации молекулярного водорода в разделяемой смеси продуктов паровой конверсии метана.

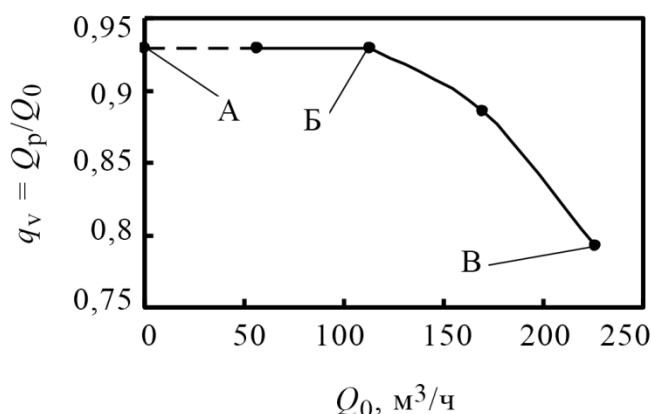


Рис. 11. Зависимость объемного выхода водорода q_v от объемного расхода исходной парометановой смеси Q_0

В табл. 6 приведены расчетные данные полных составов реакционной смеси газов после максимально возможного извлечения высокочистого водорода для четырех исследованных режимов с разным расходом исходной парометановой смеси.

Таблица 6

Составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода

Режим	$Q_0, \text{м}^3/\text{ч}$	Мольные доли продуктов конверсии на выходе из ВТМА				
		X_{H_2}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}
1	113,2	0,0585	0,4921	0,4186	0,01867	0,0121
2	56,6	0,0582	0,4920	0,4194	0,01860	0,0118
3	169,8	0,0726	0,4994	0,3819	0,02082	0,0253
4	226,4	0,0927	0,5164	0,3174	0,02136	0,0521

Для 1-го и 2-го режимов, несмотря на разную производительность МК-устройства по высокочистому водороду, полные расчетные составы газовой фазы одинаковые, что связано с полным извлечением высокочистого водорода на установленной площади мембраны, которое характеризуется концентрацией остаточного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{\text{пред}} = 0,0577$ моль. долей.

Для 3-го и 4-го режимов составы реакционной смеси изменяются, причем, чем больше расход исходного сырья Q_0 , тем выше концентрации остаточных водорода и метана из-за неполного извлечения высокочистого водорода на фиксированной площади мембраны. Критерием неполного извлечения водорода для 3-го и 4-го режимов является более высокая концентрация остаточного молекулярного водорода по сравнению с величиной концентрационного предела $X_{\text{пред}} = 0,0577$ моль. долей.

Контролируя содержание молекулярного водорода в сбросном газе, при ступенчатом изменении расхода исходного сырья Q_0 можно экспериментально оценить величину Q_0 , при которой максимально эффективно используется установленная площадь мембраны МК-устройства при минимальном содержании остаточного молекулярного водорода и максимальном объемном выходе водорода q_v . Отметим, что остальные технологические пара-

метры при ступенчатом изменении расхода исходного сырья Q_0 должны оставаться постоянными.

Учитывая специфику хроматографического анализа, связанную с предварительной осушкой смеси газов перед подачей на хроматографическую колонку, полные составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода пересчитали на «сухой газ» (табл. 7).

Таблица 7

Составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода
(в пересчете на «сухой газ»)

Режим	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$	Мольные доли продуктов конверсии на выходе из ВТМА (в пересчете на «сухой газ»)			
		X_{H_2}	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}
1	113,2	0,1152	0,8241	0,0368	0,0237
2	56,6	0,1145	0,8257	0,0366	0,0232
3	169,8	0,1450	0,7629	0,0416	0,0505
4	226,4	0,1916	0,657	0,044	0,1076

На основании проведенного в данном разделе анализа влияния объемного расхода Q_0 исходной сырьевой смеси на параметры извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве предложена методика оценки оптимального объемного расхода исходного сырья (смеси углеводорода с парами воды).

1. Ступенчато увеличиваем Q_0 при постоянных и оптимальных технологических и конструктивных параметрах.

2. На каждой ступени измеряем объемные расходы исходного сырья Q_0 и высокочистого водорода Q_p , по которым рассчитываем коэффициент объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$.

3. Оптимальный объемный расход исходного сырья Q_0 определяем по переходу показателя объемного выхода водорода q_v от постоянных значений до начала его снижения.

4. Дополнительно к п. 3 можно использовать измерение остаточного водорода методом газовой хроматографии в сбросном газе в сочетании с данными табл. 7.

6.2. Рекомендации по выбору основных конструктивных параметров для мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

6.2.1. Рекомендации по выбору толщины мембраны для мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Из конструктивных параметров наибольшее внимание уделялось влиянию на параметры МК-устройств толщины мембраны из палладия и его сплавов, обладающих высокой удельной водородопроницаемостью и селективностью по отношению к водороду. Из-за существенного различия конструктивных и технологических параметров исследованных МК-устройств установить строгие количественные закономерности влияния толщины мембраны на параметры извлечения высокочистого водорода в МК-устройствах не представляется возможным.

Удалось лишь только качественно показать, что с уменьшением толщины мембраны средняя плотность потока диффузии водорода через мембрану в МК-устройствах увеличивается [37, 39]. В качестве иллюстрации на рис. 12 представлены результаты предварительного

анализа известных литературных данных для МК-устройств с разной толщиной мембраны [37, 39]. Из рис. 12 виден достаточно большой разброс экспериментальных данных относительно прямой линии 7, построенной по уравнению линейной регрессии, которая не проходит через начало координат и противоречит физическому смыслу процесса диффузии водорода через мембрану.

В работах [37, 39] представлены результаты детального анализа методом математического моделирования влияния толщины мембраны на характеристики МК-устройств при одинаковых и оптимальных исходных технологических условиях (1-й пример), а также дополнительно при фиксированной площади мембраны (2-й пример). Для проведения анализа использовали физически обоснованную и верифицированную математическую модель [17].

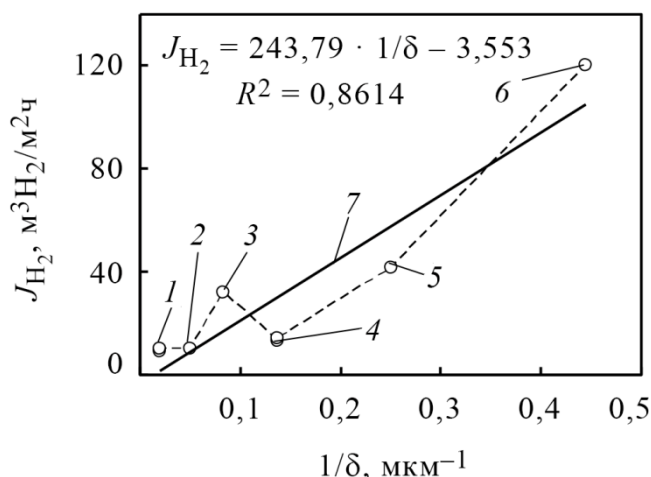


Рис. 12. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: 2, 3, 5 и 6 для мембран, соответственно, с $\delta = 20, 12, 4$ и $2,25$ мкм [37, 39]; 1 – $\delta = 50$ мкм [37, 39]; 4 – $\delta = 7,3$ мкм [37, 39]; 7 – зависимость J_{H_2} от $1/\delta$ по уравнению линейной регрессии $J_{H_2} = 243,79 \cdot 1/\delta - 3,553$

В случае 1-го расчетного примера заданы следующие стандартные технологические условия: рабочая температура 600°C , абсолютное давление в высокотемпературном конвертере и полости высокого давления высокотемпературного мембранного аппарата $p_v = 2,6$ МПа, абсолютное давление в полости низкого давления мембранного аппарата $p_n = 0,15$ МПа. Отметим, что сочетание указанных выше технологических параметров обеспечивает максимальную эффективность извлечения высокочистого водорода в МК-устройствах при выводе водорода-продукта из мембранного элемента самотеком под избыточным давлением ($p_n > 0,1$ МПа). В качестве сырья выбрана смесь $\text{C}_n\text{H}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ с исходным объемным расходом $Q_0 = 100$ м³/ч.

Для проведения анализа [37, 39] выбрали две основных толщины мембраны, изготовленные методом холодной прокатки, $\delta = 20$ и $\delta = 50$ мкм. В качестве дополнительной толщины приняли мембрану с $\delta = 10$ мкм, которую также можно получить методом холодной прокатки. Метод холодной прокатки позволяет получать вакуум-плотную мембрану с высокой водородной проницаемостью и селективностью. Мембрана из палладиевого сплава толщиной 20 мкм испытана в течение 3010 часов в МК-устройстве с максимальной производительностью 40 м³ H_2 /ч [10]. На базе МК-модулей дискового типа с толщиной мембраны $\delta = 50$ мкм из сплава $75\%\text{Pd}\text{--}25\%\text{Ag}$ разработан мембранно-каталитический реактор получения высокочистого водорода производительностью порядка 8 м³ H_2 /ч из углеводородного сырья [37, 39].

Результаты расчетов для 1-го примера при указанных выше стандартных и оптимальных технологических условиях в численном виде представлены в табл. 8.

Таблица 8

Расчетные параметры МК-устройства при стандартных и оптимальных технологических условиях (1-й пример)

Расчетные параметры МК-устройства при рабочей температуре 600 °С, $p_v = 2,6$ МПа, $p_n = 0,15$ МПа, $Q_0 = 100$ м ³ /ч						
δ , мкм	$F_{расч}$, м ²	Q_p , м ³ H ₂ /ч	J_{H_2} , м ³ H ₂ /м ² ч	ХН ₂ , моль.доли	Q_v , м ³ H ₂ /м ³ сырья	Q_m , м ³ H ₂ /мольCH ₄
50	21,7	92,9	4,28	0,0586	0,929	3,72
20	8,67	92,9	10,7	0,0586	0,929	3,72
10	4,34	92,9	21,4	0,0586	0,929	3,72

Высокие значения расчетных удельных показателей $q_v = Q_p/Q_0$ и мольного $q_m = Q_p/Q_{CH_4}$ выходов водорода (табл. 8) для всех исследованных толщин мембран свидетельствуют о высокой эффективности извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве при условиях 1-го примера. Расчетная площадь мембраны $F_{расч}$, необходимая для полного извлечения водорода с уменьшением толщины мембраны с 50 до 10 мкм снижается с 21,7 до 4,34 м² (табл. 8) из-за увеличения средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{H_2} = Q_p/F_{расч}$ от 4,28 до 21,4 м³H₂/м²ч (табл. 8).

Установлено, что в рамках 1-го расчетного примера влияние толщины мембраны отражается на величине площади мембраны, необходимой для полного извлечения водорода из одинакового объемного расхода исходного сырья $Q_0 = 100$ м³/ч при высоких удельных показателях извлечения водорода (q_v и q_m).

Для 2-го расчетного примера технологические условия – рабочая температура (600 °С), абсолютные давления ($p_v = 2,6$ МПа и $p_n = 0,15$ МПа) и сырьевая смесь CH₄-3H₂O – приняты такими же, как и для 1-го примера.

Таблица 9

Расчетные параметры МК-устройства при стандартных технологических условиях и фиксированной площади мембраны $F = 10$ м² (2-й пример)

δ , мкм	Расчетные параметры МК-устройства при рабочей температуре 600 °С, $p_v = 2,6$ МПа, $p_n = 0,15$ МПа						
	Q_0 , м ³ /ч	$F_{расч}$, м ²	Q_p , м ³ H ₂ /ч	J_{H_2} , м ³ H ₂ /м ² ч	ХН ₂ , моль.доли	Q_v , м ³ H ₂ /м ³ сырья	Q_m , м ³ H ₂ /мольCH ₄
50	43,6	10,03	40,5	4,04	0,0581	0,929	3,72
20	113,5	10,03	105,5	10,5	0,0585	0,929	3,72
10	228	10,01	212	21,2	0,0585	0,93	3,72

К конструктивным параметрам трех мембран из палладиевого сплава В-1 с толщиной $\delta = 50$, $\delta = 20$ и $\delta = 10$ мкм добавлена стандартная установленная площадь мембраны $F_{уст} = 10$ м². В целях обеспечения режима полного извлечения водорода в МК-устройстве в рамках 2-го расчетного примера выбрали исходные объемные расходы исходной парометановой смеси $Q_0 = 43,6$ м³/ч, $Q_0 = 113,5$ м³/ч и $Q_0 = 228$ м³/ч, соответственно, для мембран толщиной 50, 20, и 10 мкм.

Результаты расчетов для условий 2-го примера в численном виде представлены в табл. 9. С уменьшением толщины мембраны производительность по высокочистому водороду Q_p увеличивается и достигает значений $Q_p = 40,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 50 \text{ мкм}$, $Q_p = 105,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 20 \text{ мкм}$ и $Q_p = 212 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 10 \text{ мкм}$ (табл. 9) при одинаковой величине установленной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$.

В рамках 2-го расчетного примера высокие величины расчетных удельных показателей объемного $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929\text{--}0,93 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ и мольного $q_m = Q_p/Q\text{CH}_4 = 3,72 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$ выходов водорода (табл. 9) для всех исследованных толщин мембран свидетельствуют о высокой эффективности извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве.

Для условий 2-го расчетного примера влияние толщины мембраны при стандартных технологических условиях и фиксированной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10 \text{ м}^2$ отражается на производительности по высокочистому водороду Q_p , которая составила $40,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 50 мкм , $105,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 20 мкм и $212 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 10 мкм (табл. 9). Интенсивности отвода водорода через мембрану, характеризующиеся средней плотностью диффузии водорода J_{H_2} , для каждой толщины мембраны практически одинаковы для 1-го (табл. 8) и 2-го примеров (табл. 9).

Используя расчетные данные из табл. 8 и 9, построили график зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$, представленный на рис. 13. Расчетные точки для 1-го и 2-го примеров хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 13). Линейная зависимость $J_{\text{H}_2} = Q_p/F$ от $1/\delta$ на рис. 13 согласуется с уравнением для локальной диффузионной характеристики на участке площади мембраны ΔF , вытекающим из закона Сиверта – Ричардсона.

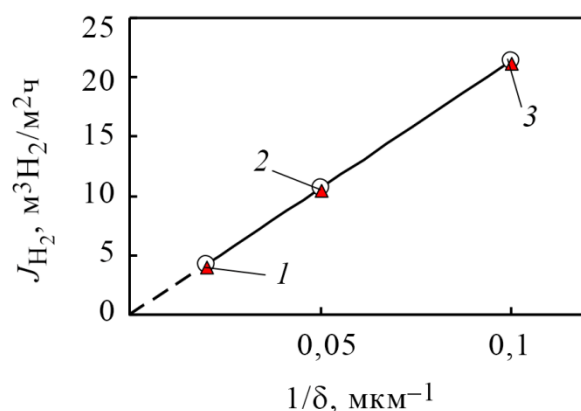


Рис. 13. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: 1 – $\delta = 50 \text{ мкм}$, 2 – $\delta = 20 \text{ мкм}$, 3 – $\delta = 10 \text{ мкм}$,
○ – 1-й расчетный пример; ▲ – 2-й расчетный пример

В случае стандартных исходных технологических условий и конструктивных параметров линейная зависимость средней плотности потока диффузии водорода J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$ (рис. 13) четко выражена и физически обоснована, в отличие от экспериментальных данных, представленных на рис. 12.

С точки зрения практической реализации МК-устройств важно учитывать влияние толщины мембраны. Так, при толщине мембраны $\delta = 20 \text{ мкм}$ в рамках 1-го расчетного примера достигается высокая производительность по высокочистому водороду $Q_p = 92,9 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при высоких удельных показателях объемного $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ и мольного $q_m = Q_p/Q\text{CH}_4 = 3,72 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$ выходов водорода (табл. 8), свидетельствующих о высокой эффективности извлечения водорода. В этом случае, согласно расчетам, требуется приемле-

мая площадь мембраны $F_{\text{расч}} = 8,67 \text{ м}^2$ (табл. 8), близкая к испытанной в МК-устройстве с такой же толщиной мембраны и производительностью $Q_p = 40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10].

Увеличение толщины мембраны с $\delta = 20 \text{ мкм}$ до $\delta = 50 \text{ мкм}$, согласно нашим расчетам, приводит к увеличению необходимой для полного извлечения водорода площади мембраны с $F_{\text{расч}} = 8,67 \text{ м}^2$ до $F_{\text{расч}} = 21,7 \text{ м}^2$ (табл. 8), что может оказаться неприемлемым с точки зрения существенного увеличения габаритных размеров МК-устройства и более высоких капитальных затрат. В рамках 1-го расчетного примера показано, что уменьшение толщины мембраны с $\delta = 20 \text{ мкм}$ до $\delta = 10 \text{ мкм}$ приводит к уменьшению необходимой для полного извлечения водорода площади мембраны с $F_{\text{расч}} = 8,67 \text{ м}^2$ до $F_{\text{расч}} = 4,34 \text{ м}^2$ (табл. 8), что может сказаться на существенном снижении габаритных размеров МК-устройства и капитальных затрат. Однако отсутствие практических примеров использования мембран, полученных методом холодной прокатки, для МК-устройств большой производительности позволяет рассматривать мембрану толщиной $\delta = 10 \text{ мкм}$ только как некоторый перспективный резерв для создания компактных МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

Таким образом, представленный в этом разделе анализ на приведенных расчетных примерах наглядно показал, что влияние толщины водородоселективной мембраны в сочетании с рекомендациями по выбору оптимальных технологических параметров [36, 39] необходимо учитывать при проектировании, изготовлении и эксплуатации перспективных мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

В качестве предварительной рекомендации можно принять оптимальной толщину мембраны, равную 20 мкм.

6.2.2. Рекомендации по влиянию системы отвода высокочистого водорода из мембранных элементов на эксплуатационные показатели мембранно-каталитических устройств

В работах [37, 39] рассмотрено влияние еще одного конструктивного фактора, связанного с системой отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов, на показатели извлечения водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах. Отметим, что ранее влияние этого фактора для МК-устройств не рассматривалось.

Температурные зависимости объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 1-го типа (с отводом высокочистого водорода под разряжением $p_n < 0,1 \text{ МПа}$) для ряда фиксированных абсолютных давлений p_n под мембраной по данным работы [37, 39] представлены на рис. 14. Абсолютное давление в предварительном конвертере и абсолютное давление продуктов паровой конверсии углеводородов над мембраной в мембранном аппарате во всех случаях было стандартным, $p_b = 0,9 \text{ МПа}$ [37].

Точкой 5 на рис. 14 отмечен удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = 0,0636/0,067 = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ по экспериментальным данным для лабораторного МК-устройства трубчатого типа с мембраной толщиной 7,3 мкм и площадью 93 см² из сплава Pd-Ag при температуре 547 °C, $p_b = 0,9 \text{ МПа}$ и $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ из работ [37, 39]. Эта точка 5 ($q_v = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$) при температуре 547 °C расположена достаточно близко к изобаре $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ (кривая 2 на рис. 14), что свидетельствует о практической реализации в эксперименте с МК-модулем трубчатого типа [37] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной, близкого к заявленному $p_n = 0,04 \text{ МПа}$.

Точкой 4 на рис. 14 отмечен показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 0,84 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$, оцененный в работах [37, 39] по экспериментальным данным для МК-реактора производительностью 40 м³H₂/ч [10] с мембранными элементами плоского типа при темпе-

ратуре 550 °С и абсолютном давлении продуктов паровой конверсии природного газа над мембраной $p_b = 0,9$ МПа. В отличие от МК-конвертора трубчатого типа, точка 4 на рис. 14 расположена вблизи изобары $p_n = 0,08$ МПа (кривая 1 на рис. 14), что существенно (почти в 2 раза) отличается от заявленного в работах [37, 39] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной $p_n = 0,04$ МПа.

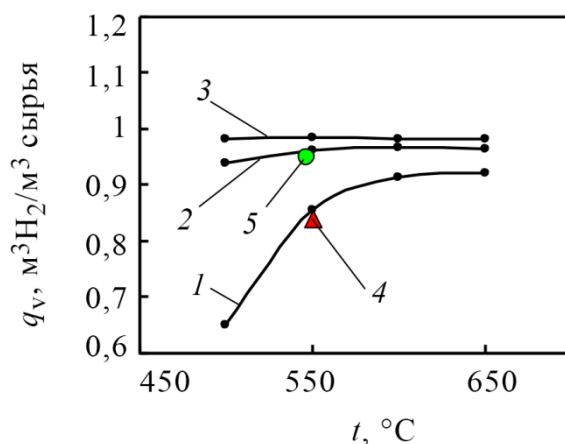


Рис. 14. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода q_v при абсолютных давлениях под мембраной $p_n = 0,08$ (1), $0,04$ (2) и $0,02$ (3) МПа для МК-устройства 1-го типа при фиксированном абсолютном давлении над мембраной $p_b = 0,9$ МПа: 4 – оценка по данным работы [37, 39], 5 – экспериментальные данные [37, 39]

Отметим, что технологические условия для МК-устройств обоих типов практически одинаковые, включая состав природного газа из городской сети, представляющего собой смесь предельных углеводородов (88,5 % CH_4 ; 4,6 % C_2H_6 ; 5,4 % C_3H_8 ; 1,5 % C_4H_{10}). Однако величины объемных выходов водорода q_v существенно отличаются.

В МК-модуле трубчатого типа [37, 39] для получения высокочистого водорода из природного газа обращает на себя внимание наличие внутри пористой никелевой трубки, выполняющей функцию подложки для обеспечения механической прочности тонкой мембраны из палладиевого сплава, свободного цилиндрического канала диаметром порядка 8 мм. Этот канал образует полость низкого давления в МК-устройстве трубчатого типа с минимальным гидравлическим сопротивлением при отводе высокочистого водорода. Очевидно, что это обстоятельство и определяет высокую эффективность МК-устройства трубчатого типа в извлечении высокочистого водорода, характеризуемую коэффициентом объемного выхода водорода $q_v = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ [37, 39] при $p_n = 0,04$ МПа.

Мембранно-каталитический реактор производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10] состоял из 112 параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических реакторов плоского типа с размерами $615 \times 86 \times 25$ мм. В каждом индивидуальном МК-реакторе установлены один предварительный конвертор природного газа с катализатором $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и два параллельно работающих мембранных элемента плоского типа в виде прямоугольных призм с размерами $460 \times 40 \times 10$ мм [10], сопряженных с дополнительными катализаторами конверсии метана. Для удаления водорода-продукта под разрежением из подмембранного пространства единичных МК-реакторов, объединенных в один общий коллектор, использован металлгидридный побудитель расхода водорода с абсолютным давлением на входе $p = 0,04$ МПа [10].

Из-за отсутствия подробных сведений о конструкции мембранных элементов плоского типа [10] можно предположить, что для придания механической прочности тонкой мембране (20 мкм) из палладиевого сплава внутри каждого мембранного элемента традиционно

использована пористая подложка. Вероятно, что эта пористая подложка использовалась также и для удаления высокочистого водорода из внутренней полости мембранных элементов вдоль их длины, равной 460 мм. Общая установленная площадь мембран в МК-реакторе [10] толщиной 20 мкм на пористой подложке, по данным работы [20], составляла $F_{\text{уст}} = 0,46 \times 0,1 \times 2 \times 112 = 10,3 \text{ м}^2$.

Наиболее вероятной причиной отмеченного выше существенного различия объемных выходов водорода (рис. 14) в МК-устройствах трубчатого [37, 39] и плоского [37, 39] типов при практически одинаковых технологических условиях является повышенное гидравлическое сопротивление пористой подложки в подмембранном пространстве мембранного элемента плоского типа, по сравнению со свободным цилиндрическим каналом в МК-устройстве трубчатого типа.

Ранее необходимость учета влияния гидравлического сопротивления в полости низкого давления плоских мембранных элементов типа «мешок» при извлечении особо чистого водорода из азотоводородных газовых смесей детально изучена в связи с разработкой опытно-промышленного высокотемпературного мембранного аппарата ДБ-100 с проектной производительностью по особо чистому водороду $Q_p = 100 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [38].

Из анализа работы [38] следует, что причиной расхождения проектных и экспериментальных данных являлось повышенное гидравлическое сопротивление в полости низкого давления мембранного аппарата ДБ-100 из-за несовершенства системы отвода особо чистого водорода из внутренних полостей плоских мембранных элементов типа «мешок».

В дальнейшем при создании мембранной установки УДВВ-500 с проектной производительностью $Q_p = 500 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ конструкция плоского мембранного элемента была усовершенствована путем создания нового мембранного элемента типа «флажок», что позволило устранить повышенное гидравлическое сопротивление системы отвода особо чистого водорода из его внутренней полости. При проведении промышленных испытаний экспериментально подтверждена проектная производительность $Q_p = 500 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ мембранной установки УДВВ-500 с мембранными элементами типа «флажок» [12]. Далее модернизированные плоские мембранные элементы типа «флажок» были использованы при проектировании и изготовлении трех мембранных аппаратов АМПЭ-2,5-68, каждый производительностью $1000 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [13].

Таким образом, можно предположить, что более низкая величина объемного выхода водорода в МК-устройстве с плоскими индивидуальными МК-модулями (точка 4 на рис. 14) связана с повышенным гидравлическим сопротивлением при удалении высокочистого водорода из подмембранного пространства через внутренний объем пористой подложки.

С помощью физически обоснованной и адекватной математической модели [17] провели анализ МК-конвертора [10] для получения высокочистого водорода из природного газа с проектной производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$. Первоначально расчеты выполнены при следующих условиях (1-й режим): рабочая температура 550°C , абсолютное давление над мембраной $p_v = 0,9 \text{ МПа}$, абсолютное давление под мембраной $p_n = 0,08 \text{ МПа}$ (из графика на рис. 14 для точки 4). Исходное сырье – смесь ПГ, состоящего из 88,5 % CH_4 ; 4,6 % C_2H_6 ; 5,4 % C_3H_8 ; 1,5% C_4H_{10} , с парами воды при отношении $Q_{\text{H}_2\text{O}}/Q_{\text{ПГ}} = 3,2$. Объемный расход сырьевой смеси $Q_0 = 11,6 \cdot (3,2 + 1) = 48,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ [10]. Расчетный равновесный состав продуктов конверсии на выходе из предварительного конвертора МК-устройства [10] с учетом двух химических равновесий (4) и (5) при условии неизменности атомного состава водорода, кислорода и углерода в исходной смеси ПГ– $3,2\text{H}_2\text{O}$ и продуктах конверсии представлен в табл. 10.

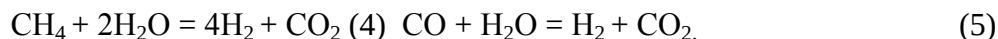


Таблица 10

Равновесные и атомные составы продуктов паровой конверсии исследуемых смесей углеводородного сырья

Мольные доли продуктов конверсии на выходе из ВТК					Атомные доли на входе и выходе ВТК		
X_{H_2}	X_{H_2O}	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}	H	O	C
0,2210	0,5637	0,0594	0,0064	0,1495	0,7056	0,2243	0,0701

Таким образом, из исходной смеси природного газа сложного состава с парами воды из предварительного конвертора выходит 5-компонентная смесь простых газов H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , которая поступает на мембранное извлечение высокочистого водорода в свободный канал между мембраной и катализатором конверсии метана МК-модуля плоского типа. Согласно физическим представлениям, молекулярный водород из продуктов паровой конверсии непосредственно участвует в мембранном извлечении, а связанный водород (CH_4) в присутствии катализатора паровой конверсии метана – опосредованно, через смещение химического равновесия (4) вправо по мере оттока водорода через мембрану.

Результаты анализа извлечения высокочистого водорода с помощью модели, описанной в работе [17], при указанных выше условиях для 1-го режима представлены в численном виде в 1-й строке табл. 11.

Для технологических условий 1-го режима максимальная расчетная производительность МК-реактора составила $Q_p = 39,58 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ (табл. 11) и практически совпала с проектной и экспериментально достигнутой производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [10]. Однако максимальная производительность Q_p достигается при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч}} = 4,1 \text{ м}^2$ (табл. 11), существенно меньшей установленной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10,3 \text{ м}^2$ [20].

В случае 1-го режима из-за низкого перепада давлений $\Delta p = p_v - p_n$ на мембране при $p_n = 0,08 \text{ МПа}$ процесс извлечения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии природного газа осуществляется менее эффективно и характеризуется расчетной средней плотностью потока водорода через мембрану $J_{H_2} = Q_p/F_{\text{расч}} = 9,65 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$ (табл. 11).

Расчетная величина удельного показателя объемного выхода водорода при этих условиях составила $q_v = 0,81 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (табл. 11), что также свидетельствует о низкой эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве [10] с плоскими мембранными элементами.

Таблица 11

Параметры МК-реактора с плоскими мембранными элементами

Режим	Расчетные параметры МК-реактора [13] при температуре 550°C , $p_v = 0,9 \text{ МПа}$						
	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$	$F_{\text{расч}}, \text{ м}^2$	$Q_p, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	$J_{H_2}, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	$X_{H_2}, \text{ моль.доли}$	$Q_v, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$	$Q_m, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{моль у.в.}$
$P_n = 0,08 \text{ МПа}$							
1	48,72	4,1	39,58	9,65	0,0898	0,81	3,91
$P_n = 0,04 \text{ МПа}$							
2	48,72	2,0	44,4	22,2	0,0454	0,911	4,41
3	119,8	5,16	109,4	21,2	0,0449	0,913	4,42
4	239,5	9,96	218,7	21,9	0,0453	0,913	4,42

При снятии ограничений, связанных с отводом высокочистого водорода из подмембранного пространства плоских мембранных элементов [10] путем исключения влияния гидравлического сопротивления, можно снизить абсолютное давление p_n до входного давления металлгидридного компрессора равного 0,04 МПа. В этом случае необходимо изменить конструкцию плоской пористой подложки, например, путем создания в ней свободных продольных каналов (длиной 460 мм) без изменения габаритных размеров собственно мембранных элементов.

Дополнительно рассмотрен 2-й режим, который по исходным данным отличается от 1-го режима только величиной $p_n = 0,04$ МПа. Результаты анализа параметров получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии природного газа в МК-реакторе при $p_n = 0,04$ МПа для 2-го режима представлены в численном виде в табл. 11 (2-я строка).

Максимальная производительность для 2-го режима по высокочистому водороду Q_p выше, чем для 1-го режима, и составила $Q_p = 44,4$ м³Н₂/ч (табл. 11). Интенсивность отвода водорода через мембрану для 2-го режима, характеризуемая средней плотностью потока диффузии водорода через мембрану $J_{H_2} = Q_p/F_{расч}$, увеличилась с 9,65 м³Н₂/м²ч (1-й режим) до 22,2 м³Н₂/м²ч (табл. 11). Расчетная площадь мембраны для 2-го режима, необходимой для полного извлечения водорода, снизилась с 4,1 м² (1-й режим) до 2,0 м² (табл. 11). Величина удельного показателя объемного выхода водорода для 2-го режима по сравнению с 1-м режимом увеличилась с 0,81 до $q_v = 0,911$ м³Н₂/м³сырья (табл. 11), что свидетельствует о более высокой эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве [10] с плоскими мембранными элементами при $p_n = 0,04$ МПа.

С целью повышения производительности МК-устройства [10] и более рационального использования установленной площади мембраны при условии снятия ограничений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов ($p_n = 0,04$ МПа) рассмотрены еще два технологических режима с $Q_0 = 119,8$ м³/ч (3-й режим) и с $Q_0 = 239,5$ м³/ч (4-й режим). Остальные исходные технологические условия сохранены такими, как для 2-го режима.

Результаты анализа методом математического моделирования для 3-го и 4-го режимов представлены в численном виде в табл. 11 (3-я и 4-я строки). Проведенный анализ показал, что при принятых исходных технологических условиях, по сравнению со 2-м режимом, максимальная производительность МК-устройства [10] по высокочистому водороду существенно увеличивается до 109,4 м³Н₂/ч для 3-го режима и до 218,7 м³Н₂/ч для 4-го режима (табл. 11). При этом наблюдается более рациональное использование установленной площади мембран (табл. 11). Так, для 3-го режима $F_{расч} = 5,16$ м², а для 4-го режима $F_{расч} = 9,96$ м² (табл. 11).

Средняя плотность потока диффузии водорода через мембрану и удельные показатели объемного и мольного выходов водорода для 3-го и 4-го режимов сохраняются на уровне 2-го режима (табл. 11).

По расчетным данным для 2-го, 3-го и 4-го режимов (табл. 11) построили график расходной характеристики МК-устройства [10], представленный на рис. 15, из которого видно, что при снятии ограничений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа общую производительность МК-устройства можно значительно (в несколько раз) увеличить.

Таким образом, на основании сравнения МК-устройств с мембранными элементами трубчатого и плоского типов проанализировано влияние системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов.

Установлено, что в случае затруднений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа, связанных с повышенным гидравлическим сопротивлением пористой подложки, снижается как производительность

МК-устройства, так и эффективность мембранного извлечения водорода, характеризуемая удельным показателем объемного выхода водорода q_v .

Предложен обоснованный способ устранения повышенного гидравлического сопротивления в мембранных элементах плоского типа [10] путем создания внутри пористой подложки продольных каналов без изменения геометрических размеров собственно мембранных элементов, что позволит существенно увеличить производительность МК-устройства при высоком удельном показателе объемного выхода водорода q_v .

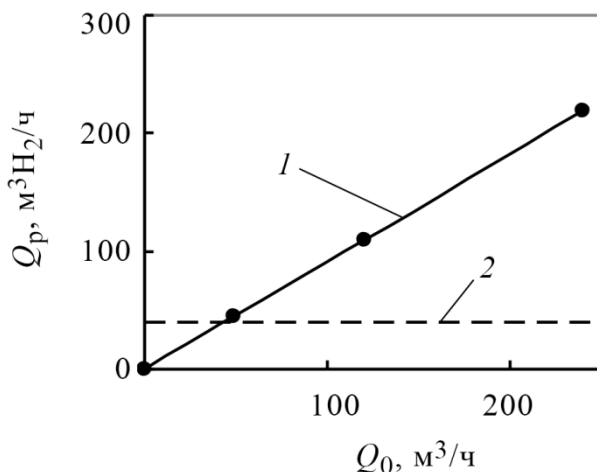


Рис. 15. Расчетная расходная характеристика (1) МК-устройства [4] с мембранными элементами плоского типа при $p_n = 0,04$ МПа и температуре 550°C ; уровень проектной производительности $Q_p = 40$ м³H₂/ч (2)

Представленные результаты исследований могут быть использованы в качестве рекомендаций для дальнейшего развития и совершенствования мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

На базе результатов анализа методом математического моделирования сформирован комплекс рекомендаций по оптимизации трех технологических факторов (рабочая температура, давление по обе стороны от мембраны, расход исходного сырья) и двух конструктивных факторов (толщина мембраны и система отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства).

Одновременный учет всех перечисленных выше рекомендаций по оптимизации технологических и конструктивных факторов позволит создавать мембранно-каталитические устройства нового поколения для эффективного и экономичного получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

1. В качестве рекомендации по оптимальной рабочей температуре для МК-устройств с разными условиями отвода высокочистого водорода можно принять рабочую температуру, равную 600°C .

2. Рекомендация по выбору давлений по обе стороны от мембраны заключается в подборе абсолютных давлений p_v и p_n таким образом, чтобы отношение p_n/p_v было порядка 0,07, что обеспечивает средний высокий уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,92$ м³H₂/м³сырья.

3. Рекомендация по выбору объемного расхода исходного сырья заключается в следующем: при ступенчатом изменении расхода исходного сырья Q_0 и постоянных остальных технологических и конструктивных параметрах можно найти границу перехода Q_0 от постоянного и высокого расчетного параметра объемного выхода водорода q_v к его отклонению в сторону

меньших значений. Дополнительно в качестве критерия перехода q_v к меньшим значениям можно использовать повышение концентрации остаточного водорода в сбросном газе.

4. При сравнении параметров двух исследованных МК-устройств большой производительности с мембранами толщиной 20 и 50 мкм рекомендовано использовать мембрану из палладиевого сплава толщиной 20 мкм. Это позволяет существенно сократить общую площадь мембраны для обеспечения одинаковой производительности по высокочистому водороду при фиксированном объемном расходе исходного сырья или повысить производительность по высокочистому водороду при одинаковой площади мембраны.

5. Рекомендация по оптимизации системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства заключается в использовании цилиндрической пористой подложки со свободным каналом внутри или в создании свободных продольных каналов в сплошной пористой подложке плоского типа. Суть рекомендации заключается в минимизации пути прохождения высокочистого водорода через тело пористой подложки до отводящего канала с большим проходным сечением.

7. Заключение

Водород, как технологический продукт и как энергоемкое и экологически чистое топливо, достаточно широко и в больших объемах используется во многих отраслях промышленности, науки и техники.

Производство газообразного водорода в промышленных масштабах осуществляется методом паровой каталитической конверсии природного газа и методом электролиза. В обоих случаях энергетические затраты на производство водорода достаточно велики, поэтому снижение энергетических затрат на производство водорода является одной из актуальных задач.

С точки зрения снижения энергетических затрат на производство водорода из углеводородного сырья наибольший интерес представляют мембранно-каталитические системы, основанные на совмещении извлечения высокочистого водорода с помощью тонких сплошных мембран из палладиевых сплавов с каталитическими процессами.

Результаты испытаний МК-систем подтвердили сам принцип получения высокочистого водорода из углеводородного сырья. Однако из-за существенного различия исходных технологических условий и конструктивных параметров количественных показателей получения высокочистого водорода недостаточно даже для простого сравнения МК-устройств, тем более для выработки путей повышения их эффективности и экономичности.

В этом случае актуальным и более экономичным является разработка и применение математических моделей для детального описания и анализа параметров мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

Разработана физически обоснованная математическая модель, учитывающая диффузионный отток водорода через водородоселективную мембрану из палладиевых сплавов и химическое взаимодействие между компонентами газовой фазы, которая адекватно и на хорошем количественном уровне описывает экспериментальные данные.

С помощью математической модели проведена оценка влияния ряда отдельных технологических и конструктивных факторов на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах.

На базе результатов математического моделирования сформирован комплекс рекомендаций по оптимизации трех технологических факторов (рабочая температура, давление по обе стороны от мембраны, расход исходного сырья) и двух конструктивных факторов (толщина мембраны и система отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства), которые необходимо учитывать при дальнейшем развитии мембранно-каталитических устройств новых поколений.

Литература

1. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. – М. : Красанд, 2011. – 640 с.
2. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Energy and resource efficiency in industrial systems for production and use of high-purity hydrogen // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2017. – Vol. 53. – P. 166–170. – DOI: 10.1007/s10556-017-0315-9.
3. Установка для получения водорода из природного газа и водяного пара / С. Т. Клышников, Б. Г. Кукуй, П. М. Вайсблат, И. С. Максимов, А. Б. Котельников // *Сталь*. – 2010. – № 3. – С. 114–115.
4. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
5. Steam reforming of natural gas with integrated hydrogen separation for hydrogen production / M. Oertel, J. Schmitz, W. Weirich, D. Jendrysek-Neumann, R. Schulten // *Chemical Engineering Technology*. – 1987. – Vol. 10 (1). – P. 248–255. – DOI: 10.1002/ceat.270100130.
6. Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes / B. Dittmar, A. Behrens, N. Schödel, M. Rüttinger, Th. Franco, G. Straczewski, R. Dittmeyer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38 (21). – P. 8759–8771. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
7. Терещенко Г. Ф., Орехова Н. В., Ермилова М. М. Металлосодержащие мембранные реакторы // *Критические технологии. Мембраны*. – 2007. – № 1. – С. 4–20.
8. Базиле А., Галлучи Ф., Юллианелли А. Исследования института мембранных технологий (ITM-CNR) по получению водорода в мембранных реакторах // *Критические технологии. Мембраны*. – 2007. – № 2. – С. 3–21.
9. Uemiya S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor // *Topics in Catalysis*. – 2004. – Vol. 29 (1). – P. 79–84. – DOI: 10.1023/B:TOCA.0000024930.45680.c7.
10. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas / Y. Shirasaki, T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34 (10). – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
11. Modeling of high-temperature membrane apparatuses for the production of ultrapure hydrogen / A. B. Vandyshev, V. M. Makarov, L. L. Muravyev, E. B. Tabachnik, S. N. Nikishin // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 1996. – Vol. 30 (5). – P. 506–508.
12. High-temperature membrane apparatuses in systems for repeated utilization of hydrogen / A. B. Vandyshev, V. A. Kulikov, I. V. Kirnos, S. N. Nikishin // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2006. – Vol. 42 (11). – P. 640–644. – DOI: 10.1007/S10556-006-0155-5.
13. Vandyshev A. B., Kulikov V. A., Nikishin S. N. Analysis of flow-rate characteristics of high-output membrane equipment for the production of ultra-pure hydrogen // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2010. – Vol. 46. – P. 72–78. – DOI: 10.1007/s10556-010-9294-9.
14. Broers G. H. J., Treijtel B. W. Carbon deposition boundaries and other constant parameter curves, in the triangular representation of C-H-O equilibria, with applications to fuel cells // *Advanced Energy Conversion*. – 1965. – Vol. 5 (4). – P. 365–382. – DOI: 10.1016/0365-1789(65)90024-X.
15. Вандышев А. Б. О контроле равновесных составов технологических газовых сред в системе С-Н-О при высоких температурах // *Расплавы*. – 2000. – Вып. 3. – С. 54–63.
16. Muravyev L. L., Vandyshev A. B., Makarov V. M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 1999. – Vol. 33 (3). – P. 258–263.
17. Vandyshev A. B. Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling //

Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2016. – Iss. 4. – P. 6–45. – DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. – URL: http://dream-journal.org/issues/2016-4/2016-4_87.html

18. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Evaluation of efficiency of special-purity hydrogen production from products of steam conversion of methane and its close homologs in high-temperature converter-membrane equipment system using methane or carbon monoxide conversion catalyst // Chemical and Petroleum Engineering. – 2013. – Vol. 48. – P. 566–575. – DOI: 10.1007/s10556-013-9659-y.

19. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Estimate of high-purity hydrogen production efficiency in membrane-catalytic-systems from reforming products of gasoline, kerosene, and diesel oil // Chemical and Petroleum Engineering. – 2017. – Vol. 53 (9–10). – P. 592–597. – DOI: 10.1007/s10556-018-0386-2.

20. Lukyanov B. N. Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane // Chemistry for Sustainable Development. – 2012. – Vol. 20 (3). – P. 251–263.

21. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50 (4). – С. 36–40.

22. Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys / Y. Sakamoto, F. L. Chen, M. Furukawa, M. Noguchi // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – Vol. 185 (2). – P. 191–205. – DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.

23. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Comparison of calculated and experimental flow data for a membrane reformer for special-purity hydrogen production from natural gas // Chemical and Petroleum Engineering. – 2014. – Vol. 49. – P. 660–667. – DOI: 10.1007/s10556-014-9815-z.

24. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Effect of high-purity hydrogen removal system on performance of membrane-catalytic devices // Chemical and Petroleum Engineering. – 2023. – Vol. 59. – P. 469–476. – DOI: 10.1007/s10556-024-01264-2.

25. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: experimental demonstration and modeling / A. B. Shigarov, V. A. Kirillov, Yu. I. Amosov, A. S. Brayko, V. B. Avakov, I. K. Landgraf, A. R. Urusov, S. A. Jivulko, V. V. Izmaylovich // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42 (10). – P. 6713–6726. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.

26. Production of pure hydrogen from diesel fuel by steam pre-reforming and subsequent conversion in a membrane reactor / V. A. Kirillov, A. B. Shigarov, Yu. I. Amosov, V. D. Belyaev, E. Yu. Gerasimov // Petroleum Chemistry. – 2018. – Vol. 58 (2). – P. 103–113. – DOI: 10.1134/S0965544118020020.

27. Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции / С. А. Живулько, В. Б. Аваков, И. К. Ланграфт., А. Р. Урусов // Программа и труды пятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 17–21 июня 2018 : сб. тезисов докладов. – Черноголовка : ИФТТ РАН, 2018. – С. 62–64.

28. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Analysis of the results of testing an individual disk-type membrane-catalytic module for obtaining high-purity hydrogen from methane // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 55 (9–10). – P. 725–732. – DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.

29. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Evaluation of design parameters for a 32-module disk-type membrane-catalytic reactor for producing high-purity hydrogen from diesel fuel // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 55 (9–10). – P. 815–820. – DOI: 10.1007/s10556-020-00698-8.

30. Vandyshv A. B. A systematic analysis of the parameters of disk-type membrane-catalytic devices for producing high-purity hydrogen from methane and diesel fuel // Diagnostics, Resource

and Mechanics of materials and structures. – 2020. – Iss. 4. – P. 6–27. – DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.06-27. – URL: http://dream-journal.org/issues/2020-4/2020-4_284.html

31. Development of a membrane-on-catalyst hydrogen production module for steam reforming of city gas / Y. Shirasaki, T. Sato, N. Itoh, T. Tsuneki, T. Nishii, H. Kurokawa, I. Yasuda, T. Shimamori, Y. Takagi, H. Hikosaka, H. Tanaka // *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*. – 2017. – Vol. 43 (5). – P. 336–341. – DOI: 10.1252/kakoronbunshu.43.336.

32. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of parameters for producing high-purity hydrogen from natural gas in a tubular type membrane-catalytic module // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2021. – Vol. 56 (9–10). – P. 715–720. – DOI: 10.1007/s10556-021-00833-z.

33. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Assessment of the effects of temperature and pressure on the efficiency of high-purity hydrogen production from hydrocarbon feedstocks in membrane-catalytic devices // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2021. – Vol. 56 (9–10). – P. 799–808. – DOI: 10.1007/s10556-021-00845-9.

34. Development of membrane reformer for highly efficient hydrogen production from natural gas / Y. Shirasaki, T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34 (10). – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.

35. Гольцов В. А. Водород в металлах // *Атомно-водородная энергетика и технология : сборник статей*. – М. : Атомиздат. – 1978–1988. – Вып. 1. – С. 193–230.

36. Vandyshev A. B. Estimating the effect of some individual technological factors on the effectiveness of producing high-purity hydrogen from hydrocarbons in catalytic membrane devices // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2022. – Iss. 4. – P. 6–36. – DOI: 10.17804/2410-9908.2022.4.006-036. – URL: http://dream-journal.org/issues/2022-4/2022-4_359.html

37. Vandyshev A. B. Estimating the effect of the main design parameters on the effectiveness of high-purity hydrogen production from raw hydrocarbons in membrane catalytic devices // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2023. – Iss. 4. – P. 29–46. – DOI: 10.17804/2410-9908.2023.4.029-046. – URL: http://dream-journal.org/issues/2023-4/2023-4_405.html

38. Diffusion separation of hydrogen from gas mixtures / V. M. Baboshin, Yu. A. Buevich, A. K. Ivonin, I. V. Kirnos, B. G. Kukui // *Journal of Engineering Physics*. – 1984. – Vol. 47 (1). – P. 821–826. – DOI: 10.1007/BF00832599.

39. Vandyshev A. B. Recommendations on optimizing a number of process and design parameters of membrane catalytic devices for producing high-purity hydrogen from crude hydrocarbons // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2024. – Iss. 5. – P. 46–68. – DOI: 10.17804/2410-9908.2024.5.046-068. – URL: http://dream-journal.org/issues/2024-5/2024-5_462.html