

Received: 30.06.2023

Revised: 09.08.2023

Accepted: 25.08.2023

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.4.029-046

ESTIMATING THE EFFECT OF THE MAIN DESIGN PARAMETERS ON THE EFFECTIVENESS OF HIGH-PURITY HYDROGEN PRODUCTION FROM RAW HYDROCARBONS IN MEMBRANE CATALYTIC DEVICES

A. B. Vandyshev

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

✉ vandyshev@imach.uran.ru

E-mail: vandyshev@imach.uran.ru

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

Tel.: +7 (343) 362-3025; fax: +7 (343) 374-5330

The paper presents the results of the application of a physically grounded mathematical model, verified through numerous practical examples, intended for estimating the effect of some design factors (membrane thickness and the system of high-purity hydrogen outlet from the under-membrane space of membrane elements) on the effectiveness and efficiency of the production of highly pure hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons in advanced membrane catalytic devices.

Keywords: mathematical modeling, design factors, membrane catalytic devices, high-purity hydrogen, raw hydrocarbons

References

1. Murav'ev, 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, 258–263.
2. 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, 6–46. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. Available at: http://dream-journal.org/issues/2016-4/2016-4_87.html
3. 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.
4. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Assessment of the effect of hydrocarbon and steam mixture flow rate on the main parameters of high-purity hydrogen production in a membrane-catalytic device with a fixed membrane area. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2021, 57, 639–646. DOI: 10.1007/s10556-021-00989-8.
5. 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

6. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Analysis of the efficiency of a Pd/Ag membrane with a thickness of 2.25 microns on a porous ceramic substrate in a laboratory membrane reactor. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2019, 55, 129–135. DOI: 10.1007/s10556-019-00592-y.
7. 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.
8. 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*, 2020, 55, 725–732. DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.
9. 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
10. 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, 193–230.
11. Vandyshev, A.B. and Kulikov, V.A. Hydrogen permeability of palladium membranes made of alloy V-1 in laboratory investigations and membrane devices. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2015, 51, 396–401. DOI: 10.1007/s10556-015-0058-4.
12. Babak, V.N., Didenko, L.P., Kvurt, Yu.P., Sementsova, L.A., and Zakiev, S.E. Simulation of steam methane reforming in a membrane reactor with a nickel catalyst and a palladium alloy foil. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, 55, 390–402. DOI: 10.1134/S0040579521030027.
13. 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.
14. Zhivulko, S.A., Avakov, V.B., Langraft, I.K., and Urusov, A.P. Experience in the practical implementation of the hydrocarbon fuel conversion technology with hydrogen extraction from the reaction zone. In: *Trudy V Vserossiyskoy konferentsii "Toplivnye Elementy i Energoustanovki na Ikh Osnove"* [The Fifth All-Russian Conference on Fuel Cells and Power Plants Based on Them, Suzdal, June 17–21, 2018: Proceedings]. Suzdal, 2018, 62–64.
15. Shirasaki, Y., Sato, T., Itoh, N., Tsuneki, T., Nishii, T., Kurokawa, H., Yasuda, I., Shimamori, Takagi, Y., Hikosaka, H., and Tanaka, H. Development of a membrane-on-catalyst hydrogen production module for steam reforming of city gas. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2017, 43, 336–341. DOI: 10.1252/KAKORONBUNSHU.43.336.
16. Lukyanov, B.N. Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane separation. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, 20 (3), 251–263.
17. Baboshin, V.M., Buevich, Yu.A., Ivonin, A.K., Kirnos, I.V., and Kukui, B.G. Diffusion separation of hydrogen from gaseous mixtures. *Journal of Engineering Physics*, 1984, 47, 821–826. DOI: 10.1007/BF00832599.
18. 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, 640–644. DOI: 10.1007/s10556-006-0155-5.
19. 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.

Подана в журнал: 30.06.2023

УДК 66.071.6.001.57

DOI: 10.17804/2410-9908.2023.4.029-046

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА В МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ 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*

 vandyshev@imach.uran.ru

Электронная почта: vandyshev@imach.uran.ru

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

Тел.: +7 (343) 362-30-25; факс: +7 (343) 374-53-30

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

Ключевые слова: математическое моделирование, конструктивные факторы, мембранно-каталитические устройства, высококчистый водород, углеводородное сырье

1. Введение

Одним из актуальных направлений современной водородной энергетики является разработка перспективных мембранно-каталитических (МК) устройств эффективного и экономичного получения высококчистого водорода (>99,999 об.%) из углеводородного сырья, принцип действия которых основан на совмещении диффузионного извлечения водорода на тонких водородселективных мембранах из палладиевых сплавов с каталитическими процессами.

На эффективность получения высококчистого водорода в МК-устройствах существенное влияние оказывает достаточно большое количество технологических и конструктивных параметров. С помощью физически обоснованной математической модели [1, 2], адекватно и на хорошем количественном уровне описывающей результаты испытаний МК-устройств разных типов и производительности, удалось оценить влияние основных технологических факторов, а также определить их оптимальные диапазоны [3–5] для эффективного извлечения высококчистого водорода из углеводородного сырья.

Отсутствие необходимого количества имеющихся систематических экспериментальных данных не позволяет установить количественные закономерности влияния конструктивных параметров на эффективность получения высококчистого водорода в мембранно-каталитических устройствах.

Для решения этой задачи целесообразно также использовать метод математического моделирования, хорошо зарекомендовавший себя при оценке влияния технологических факторов.

2. Влияние 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. Анализ параметров МК-устройств с мембранами толщиной 2,25, 4,0, 12,0 и 20 мкм методом математического моделирования представлен в работе [6], а толщиной 7,3 и 50 мкм – в работах [7–9]. 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 [6].

Цель первого раздела – методом математического моделирования на расчетных примерах детально проанализировать влияние 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 [1, 2]. Упрощенная структурная схема МК-устройства, лежащая в основе математической модели, представлена на рис. 1.

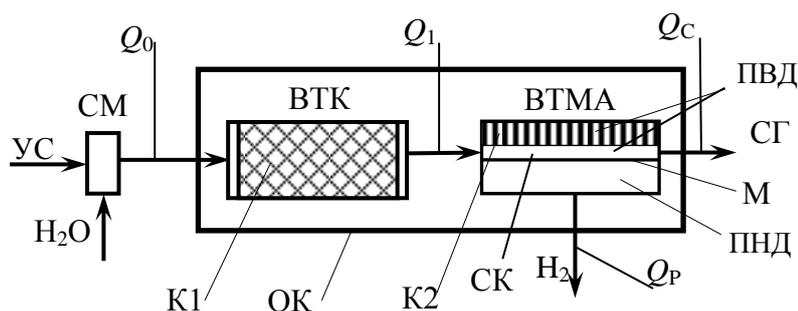
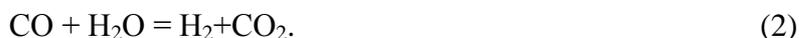


Рис. 1. Упрощенная структурная схема МК-устройства: УС – углеводородное сырье, СМ – смеситель, ВТК – высокотемпературный конвертер, ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат, ПВД – полость высокого давления, ПНД – полость низкого давления, СГ – сбросной газ, К1 – катализатор конверсии углеводорода, К2 – катализатор конверсии метана, М – мембрана из палладиевого сплава, СК – свободный канал, ОК – общий корпус, Q_0, Q_1, Q_p, Q_c – объемные потоки по ходу технологической схемы

Исходная смесь водяного пара с углеводородным сырьем (УС на рис. 1) из смесителя (СМ на рис. 1), поступает в высокотемпературный конвертер (ВТК на рис. 1). В случае использования метана в качестве углеводородного сырья в ВТК исходная смесь, согласно обратимым химическим реакциям (1) и (2), в присутствии катализатора конверсии (К1) превращается в смесь простых газов ($H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4$):



Далее продукты паровой конверсии метана подаются на извлечение водорода в свободный канал (СК на рис. 1) высокотемпературного мембранного аппарата (ВТМА) между

мембраной (М на рис. 1) и катализатором конверсии метана (К2 на рис. 1). Извлеченный высокочистый водород выводится из полости низкого давления (ПНД на рис. 1) мембранного аппарата и подается потребителю, а обедненная по водороду реакционная смесь в виде сбросного газа (СГ на рис. 1) выводится из полости высокого давления (ПВД на рис. 1) мембранного аппарата.

В случае 1-го расчетного примера заданы следующие стандартные технологические условия: рабочая температура $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, абсолютное давление в высокотемпературном конвертере (ВТК на рис. 1) и полости высокого давления (ПВД на рис. 1) высокотемпературного мембранного аппарата (ВТМА на рис. 1) $p_{\text{в}} = 2,6\text{ МПа}$, абсолютное давление в полости низкого давления (ПНД на рис. 1) мембранного аппарата $p_{\text{н}} = 0,15\text{ МПа}$. Отметим, что согласно [3, 5], 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-3\text{H}_2\text{O}$ с исходным объемным расходом $Q_0 = 100\text{ м}^3/\text{ч}$. Здесь и далее по тексту все объемные расходы приведены к нормальным условиям. В качестве материала мембраны выбран хорошо изученный сплав на основе палладия типа В-1 [10] с коэффициентом удельной водородопроницаемости при рабочей температуре МК-устройства $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, равным $0,015\text{ см}^3\text{H}_2\cdot\text{мм}/(\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{атм.}^{0,5})$ [11]. Для анализа выбрали две основные толщины мембраны, изготовленные методом холодной прокатки [12]: $\delta = 20$ и $\delta = 50\text{ мкм}$. В качестве дополнительной толщины приняли мембрану с $\delta = 10\text{ мкм}$, которую, по данным работы [12], также можно получить методом холодной прокатки. Метод холодной прокатки позволяет получать вакуум-плотную мембрану с высокой водородной проницаемостью и селективностью. Отметим, что мембрана из палладиевого сплава толщиной 20 мкм испытана в течение 3010 часов с 61 теплосменой в МК-устройстве с максимальной производительностью $40\text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [13]. На базе МК-модулей дискового типа с толщиной мембраны $\delta = 50\text{ мкм}$ из сплава $75\%\text{ Pd} - 25\%\text{ Ag}$ разработан мембранно-каталитический реактор получения высокочистого водорода производительностью порядка $8\text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ из углеводородного сырья [9, 14].

Первоначально в рамках 1-го примера рассчитали равновесный состав продуктов паровой конверсии метана при рабочих условиях на выходе из ВТК (рис. 1) и условия равенства атомного состава по водороду, кислороду и углероду на входе и выходе ВТК. Равновесный состав продуктов паровой конверсии получился следующий: $X_{\text{H}_2} = 0,2096$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5674$, $X_{\text{CO}_2} = 0,0475$, $X_{\text{CO}} = 0,0066$ и $X_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = 0,1689$ мольных долей. Расчетный объемный расход продуктов конверсии, поступающих на мембранное извлечение водорода, при исходном потоке смеси $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-3\text{H}_2\text{O}$ $Q_0 = 100\text{ м}^3/\text{ч}$ составил $Q_1 = 112,12\text{ м}^3/\text{ч}$.

Отметим, что свободный (молекулярный) водород непосредственно участвует в процессе мембранного извлечения водорода, а связанный водород (метан) участвует в мембранном извлечении опосредованно, через смещение химического равновесия (1) вправо по мере отбора водорода через мембрану.

Результаты расчетов для 1-го примера при указанных выше стандартных и оптимальных технологических условиях в графическом виде представлены на рис. 2, а в численном виде – в табл. 1. Для всех исследованных толщин мембраны характер зависимостей производительности высокочистого водорода Q_p от площади мембраны F (кривые 1, 2, 3 на рис. 2) одинаковый. А именно: с увеличением расчетной площади мембраны производительность по высокочистому водороду увеличивается и достигает максимального и одинакового значения $Q_p = 92,9\text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ (табл. 1) при приближении концентрации водорода X_{H_2} над участком поверхности мембраны (кривые 4, 5, 6 на рис. 2) к концентрационному пределу $X_{\text{пред}} = p_{\text{н}}/p_{\text{в}} = 0,15/2,6 = 0,0577$ моль. долей, при котором дальнейшее мембранное извлечение водорода прекращается.

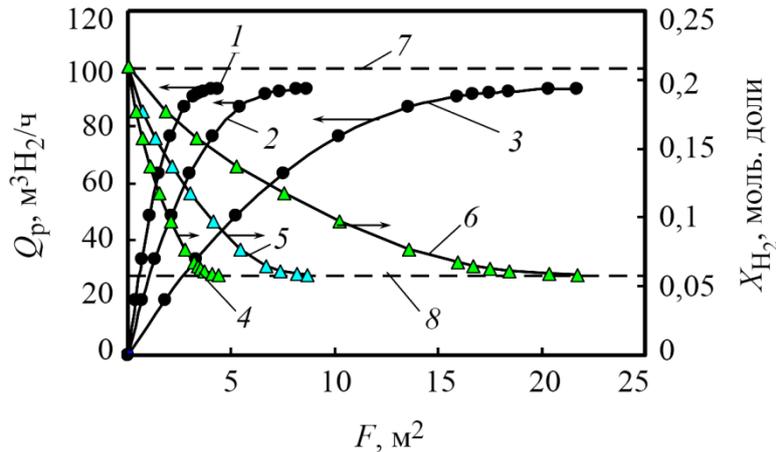


Рис. 2. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 2, 3) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (4, 5, 6) от площади мембраны F для исходной смеси CH_4-3H_2O : 1, 4 – $\delta = 10$ мкм; 2, 5 – $\delta = 20$ мкм; 3, 6 – $\delta = 50$ мкм; 7 – уровень потока исходного сырья (CH_4-3H_2O) $Q_0 = 100$ м³/ч; 8 – уровень концентрационного предела $X_{пред} = 0,0577$ моль. долей

Большие значения расчетных удельных показателей объемного ($q_v = Q_p/Q_0$) и мольного ($q_M = Q_p/Q_{CH_4}$) выходов водорода (табл. 1) 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. 1) из-за увеличения средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{H_2} = Q_p/F_{расч}$ от 4,28 до 21,4 м³Н₂/м²ч (табл. 1).

Таким образом, 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 CH_4-3H_2O) приняты такими же, как и для 1-го примера.

Таблица 1

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 Н ₂ /ч	J_{H_2} , м ³ Н ₂ /м ² ч	X_{H_2} , моль. доли	q_v , м ³ Н ₂ /м ³ сырья	q_M , м ³ Н ₂ /моль CH 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

К конструктивным параметрам 3 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 $Q_0 = 43,6 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_0 = 113,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $Q_0 = 228 \text{ м}^3/\text{ч}$ для мембран толщиной 50, 20, и 10 мкм соответственно.

Результаты расчетов для условий 2-го примера в графическом виде представлены на рис. 3, а в численном виде – в табл. 2

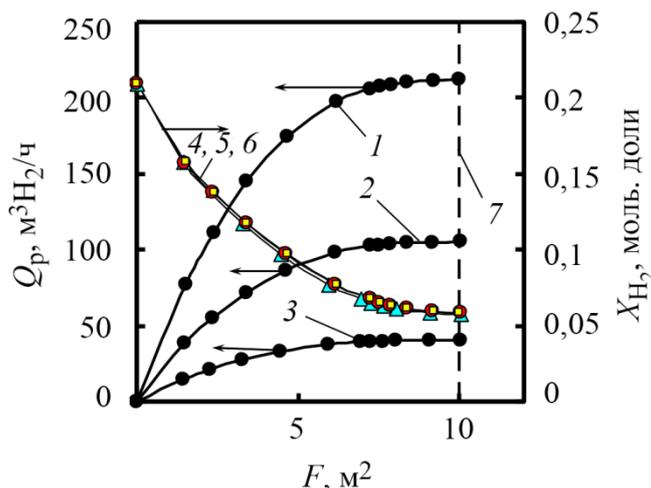


Рис. 3. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 2, 3) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (4, 5, 6) от площади мембраны F для исходной смеси CH_4-3H_2O : 1, 4 – $\delta = 10$ мкм, $Q_0 = 228 \text{ м}^3/\text{ч}$; 2, 5 – $\delta = 20$ мкм, $Q_0 = 113,5 \text{ м}^3/\text{ч}$; 3, 6 – $\delta = 50$ мкм, $Q_0 = 43,6 \text{ м}^3/\text{ч}$; 7 – уровень установленной площади мембраны $F_{уст} = 10 \text{ м}^2$

С увеличением расчетной площади мембраны производительность по высокочистому водороду Q_p (кривые 1, 2, 3 на рис. 3) увеличивается и достигает максимальных значений $Q_p = 40,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 50$ мкм, $Q_p = 105,5 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 20$ мкм и $Q_p = 212 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для $\delta = 10$ мкм (табл. 2) при одинаковой величине площади мембраны $F_{расч} = F_{уст} = 10 \text{ м}^2$.

Концентрации водорода X_{H_2} над участком поверхности мембраны (кривые 4, 5, 6 на рис. 3) с увеличением площади мембраны уменьшаются и приближаются к концентрационному пределу $X_{пред} = p_H/p_B = 0,15/2,6 = 0,0577$ моль. долей при расчетной площади мембраны $F_{расч} = F_{уст} = 10 \text{ м}^2$, при котором дальнейшее мембранное извлечение водорода прекращается

Таблица 2

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

δ , мкм	Расчетные параметры МК-устройства при рабочей температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_B = 2,6 \text{ МПа}$, $p_H = 0,15 \text{ МПа}$						
	Q_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$	$F_{расч}$, м^2	Q_p , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	J_{H_2} , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	X_{H_2} , моль. доли	q_v , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	q_M , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{моль } CH_4$
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

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

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 величине 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. 2). Интенсивности отвода водорода через мембрану, характеризующиеся средней плотностью диффузии водорода J_{H_2} , для каждой толщины мембраны практически одинаковы как для 1-го примера (табл. 1), так и для 2-го примера (табл. 2).

Используя расчетные данные из табл. 1 и табл. 2, построили график зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$, представленный на рис. 4. Расчетные точки для 1-го и 2-го расчетных примеров хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 4). Линейная зависимость $J_{\text{H}_2} = Q_p/F$ от $1/\delta$ на рис. 4 согласуется с уравнением (3) из работ [1, 2] для локальной диффузионной характеристики на участке площади мембраны ΔF , вытекающим из закона Сивертса–Ричардсона.

$$\Delta Q_{p_j} = \frac{\gamma}{\delta} \sqrt{p_B} \cdot \Delta F \cdot \left(\sqrt{\frac{X_{\text{H}_2, \text{н}} + X_{\text{H}_2, \text{к}}}{2}} - \sqrt{\frac{p_{\text{H}}}{p_B}} \right), \quad (3)$$

где ΔQ_p – диффузионный поток водорода через участок площади мембраны ΔF , γ – коэффициент удельной водородопроницаемости мембраны, δ – толщина мембраны, p_B – абсолютное давление в ПВД, p_{H} – абсолютное давление в ПНД, ΔF_j – размер участка площади мембраны, $X_{\text{H}_2, \text{н}}$ – начальная объемная доля водорода на участке площади мембраны ΔF , $X_{\text{H}_2, \text{к}}$ – конечная объемная доля водорода на участке площади мембраны ΔF .

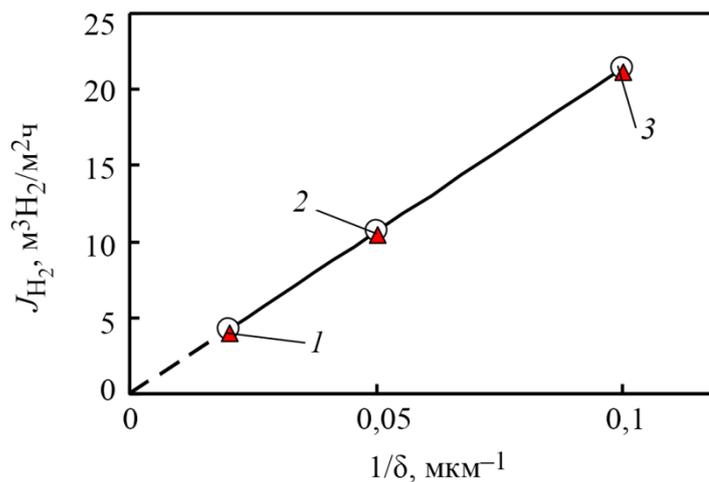


Рис. 4. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: 1 – $\delta = 50$ мкм; 2 – $\delta = 20$ мкм; 3 – $\delta = 10$ мкм; круги – 1-й расчетный пример; треугольники – 2-й расчетный пример

Для сравнения аналогичный график построили по известным литературным данным [6–9] для МК-устройств с разной толщиной мембраны (рис. 5). Отметим существенный разброс экспериментальных данных из-за различия исходных технологических условий и кон-

структивных 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 $1/\delta$.

Отметим, что 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. 4) более четко выражена и физически обоснована.

С точки зрения практической реализации МК-устройств важно учитывать влияние толщины мембраны. Так, при толщине мембраны $\delta = 20$ мкм в рамках 1-го расчетного примера достигается высокая производительность по высокочистому водороду $Q_p = 92,9$ м³Н₂/ч при высоких удельных показателях объемного ($q_v = Q_p/Q_0 = 0,929$ м³Н₂/м³сырья) и мольного ($q_M = Q_p/Q_{CH_4} = 3,72$ м³Н₂/мольСН₄) выходов водорода (табл. 1), свидетельствующих о высокой эффективности извлечения водорода. В этом случае, согласно расчетам, требуется приемлемая площадь мембраны $F_{расч} = 8,67$ м² (табл. 1), близкая к испытанной в МК-устройстве с такой же толщиной мембраны и производительностью $Q_p = 40$ м³Н₂/ч [13].

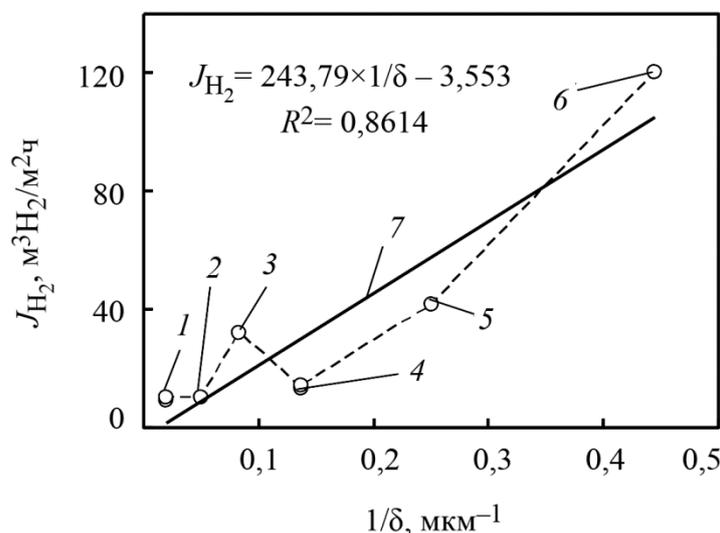


Рис. 5. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: точки 2, 3, 5 и 6 для мембран с $\delta = 20, 12, 4$ и $2,25$ мкм соответственно [6], точка 1 – $\delta = 50$ мкм [8, 9], точка 4 – $\delta = 7,3$ мкм [7]; 7 – зависимость J_{H_2} от $1/\delta$ по уравнению линейной регрессии $J_{H_2} = 243,79 \cdot 1/\delta - 3,553$

Согласно нашим расчетам, увеличение толщины мембраны с $\delta = 20$ мкм до $\delta = 50$ мкм приводит к увеличению необходимой для полного извлечения водорода площади мембраны с $F_{расч} = 8,67$ м² до $F_{расч} = 21,7$ м² (табл. 1), 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 $\delta = 20$ мкм до $\delta = 10$ мкм приводит к уменьшению необходимой для полного извлечения водорода площади мембраны с $F_{расч} = 8,67$ м² до $F_{расч} = 4,34$ м² (табл. 1), 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 $\delta = 10$ мкм как некоторый перспективный резерв для создания компактных МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

Таким образом, представленный в первом разделе анализ на приведенных расчетных примерах наглядно показал, что влияние толщины водородселективной мембраны в сочетании с ре-

комендациями по выбору оптимальных технологических параметров [3–5] необходимо учитывать при проектировании, изготовлении и эксплуатации перспективных мембранно-каталитических устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья.

3. 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.

В работе [3] на основании расчетных данных представлены графические диаграммы для оперативной оценки оптимальных исходных параметров – температуры и давлений по обе стороны от мембраны для двух типов МК-устройств, отличающихся способом отвода водорода-продукта: под разряжением с применением металлгидридного компрессора (1-й тип) и самотеком при повышенном давлении (2-й тип). Для 1-го типа МК-устройств абсолютное давление высокочистого водорода под мембраной $p_n < 0,1$ МПа, а для 2-го типа $p_n > 0,1$ МПа. В качестве критерия оценки эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройствах использован удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$, определяемый отношением объемного расхода высокочистого водорода Q_p к объемному расходу исходного сырья Q_0 (смеси углеводорода с парами воды).

Температурные зависимости объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 1-го типа для ряда фиксированных абсолютных давлений p_n под мембраной по данным работы [3] представлены на рис. 6. Абсолютное давление газовой смеси в предварительном конвертере и продуктов паровой конверсии углеводородов в полости высокого давления над мембраной во всех случаях было стандартным, $p_b = 0,9$ МПа [3].

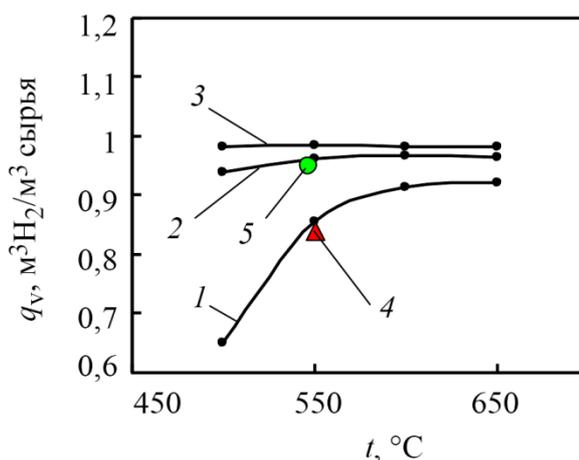


Рис. 6. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода q_v при абсолютных давлениях под мембраной $p_n = 0,08$ (1), $0,04$ (2) и $0,02$ МПа (3) для МК-устройства 1-го типа при фиксированном абсолютном давлении над мембраной $p_b = 0,9$ МПа; 4 – оценка по данным работы [2]; 5 – экспериментальные данные [15]

Точкой 5 на рис. 6 отмечен удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = 0,0636/0,067 = 0,95$ м³Н₂/м³сырья по экспериментальным данным для лабораторного МК-устройства трубчатого типа с мембраной из Pd–Ag сплава толщиной 7,3 мкм и площадью 93 см² при температуре 547 °С, $p_b = 0,9$ МПа и $p_n = 0,04$ МПа из работы [15]. Отметим, что все объемные расходы, как и в 1-м разделе, приведены к нормальным условиям. Эта точка 5

($q_v = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$) при температуре $547 \text{ }^\circ\text{C}$ расположена достаточно близко к изобаре $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ (кривая 2 на рис. 6), что свидетельствует о практической реализации в эксперименте с МК-модулем трубчатого типа [15] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной, близкого к заявленному $p_n = 0,04 \text{ МПа}$. Отметим, что экспериментальные параметры получения высокочистого водорода в МК-устройстве трубчатого типа [15] количественно подтверждены расчетами с использованием математической модели [1, 2] в работе [7]. Точкой 4 на рис. 6 отмечен показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 0,84 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья, оцененный в работе [2] по экспериментальным данным для МК-реактора производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [13] с мембранными элементами плоского типа при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и абсолютном давлении продуктов паровой конверсии природного газа над мембраной $p_b = 0,9 \text{ МПа}$. В отличие от МК-конвертера трубчатого типа, точка 4 на рис. 6 расположена вблизи изобары $p_n = 0,08 \text{ МПа}$ (кривая 1 на рис. 6), что существенно (почти в 2 раза) отличается от заявленного в работе [13] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной $p_n = 0,04 \text{ МПа}$. Отметим, что технологические условия для обоих типов МК-устройств практически одинаковы, 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 и 1,5% C_4H_{10} [13, 15]). Однако величины объемных выходов водорода q_v существенно отличаются.

Целью второго раздела являлась оценка наиболее вероятной причины такого существенного расхождения объемных выходов водорода в МК-устройствах с разным типом мембранных элементов при одинаковых технологических условиях.

В МК-модуле трубчатого типа [15] 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 с минимальным гидравлическим сопротивлением при отводе высокочистого водорода из МК-устройства трубчатого типа. Очевидно, что это обстоятельство и определяет высокую эффективность извлечения высокочистого водорода, характеризуемую коэффициентом объемного выхода водорода $q_v = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ [15] при $p_n = 0,04 \text{ МПа}$.

Мембранно-каталитический реактор производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [13] состоял из 112 параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических реакторов коробчатого типа с размерами $615 \times 86 \times 25 \text{ мм}$. В каждом индивидуальном МК-реакторе установлены один предварительный конвертер 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 $460 \times 40 \times 10 \text{ мм}$ [13], 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 $p = 0,04 \text{ МПа}$.

Из-за отсутствия подробных сведений о конструкции мембранных элементов плоского типа [13] можно предположить, что для придания механической прочности тонкой мембране толщиной 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 толщиной 20 мкм на пористой подложке в МК-реакторе составляла $F_{\text{уст}} = 0,46 \times 0,1 \times 2 \times 112 = 10,3 \text{ м}^2$ [13, 16].

Наиболее вероятной причиной отмеченного выше существенного различия объемных выходов водорода (рис. 6) в МК-устройствах трубчатого и плоского 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 была детально изучена в работе, связанной с разработкой опытно-промышленного высокотемпературного мембранного аппарата ДБ-100 с проектной производительностью по особо чистому водороду $Q_p = 100 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [17]. При испытаниях данного аппарата установлено, что его производительность по особо чистому водороду Q_p на уровне $60 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ оказалась существенно меньше проектной. При условии отсутствия противодействия (т. е. свободный выход водорода-продукта) максимальную производительность аппарата удалось увеличить до $Q_p = 78 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, что также меньше проектной величины $Q_p = 100 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$.

Количественно согласовать экспериментальные и расчетные данные в работе [17] для ДБ-100 в диапазоне Q_0 от 60 до $103 \text{ м}^3/\text{ч}$ удалось при использовании математической модели, учитывающей диффузию водорода через мембрану и гидравлическое сопротивление в полости низкого давления мембранных элементов при величине безразмерного коэффициента гидравлического сопротивления в полости низкого давления мембранного аппарата $\beta = 0,18 \cdot 10^{-1}$. На основании анализа данной работы можно утверждать, 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 $Q_p = 500 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ была усовершенствована конструкция плоского 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 мембранной установки УДВВ-500 [18]. Далее модернизированные плоские мембранные элементы типа «флажок» были использованы при проектировании и изготовлении трех мембранных аппаратов АМПЭ-2,5-68 производительностью по $1000 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [19].

Таким образом, можно предположить, что более низкая величина объемного выхода водорода в МК-устройстве с плоскими индивидуальными МК-модулями (точка 4 на рис. 6) связана с повышенным гидравлическим сопротивлением при удалении высокочистого водорода из подмембранного пространства вдоль пористой подложки.

С помощью физически обоснованной и адекватной математической модели [1, 2] провели анализ МК-конвертера [13] 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 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, абсолютное давление над мембраной $p_v = 0,9 \text{ МПа}$, абсолютное давление под мембраной $p_n = 0,08 \text{ МПа}$ (из графика на рис. 6 для точки 4). Исходное сырье: смесь природного газа (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 $Q_0 = 11,6 \cdot (3,2 + 1) = 48,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ [13]. Расчетный равновесный состав продуктов конверсии на выходе из предварительного конвертера МК-устройства [13] с учетом двух химических равновесий (4), (5) при условии неизменности атомного состава водорода, кислорода, углерода в исходной смеси ПГ- $3,2\text{H}_2\text{O}$ и продуктах конверсии представлены в табл. 3,





Таблица 3

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}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}	Н	О	С
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 конвертера 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 [1, 2] при указанных выше условиях для 1-го режима представлены графически на рис. 7, а в численном виде – в 1-й строке табл. 4. С увеличением расчетной площади мембраны F объемный расход высокочистого водорода Q_p (кривая 1 на рис. 7) растет и достигает максимального значения $Q_p = 39,58 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$.

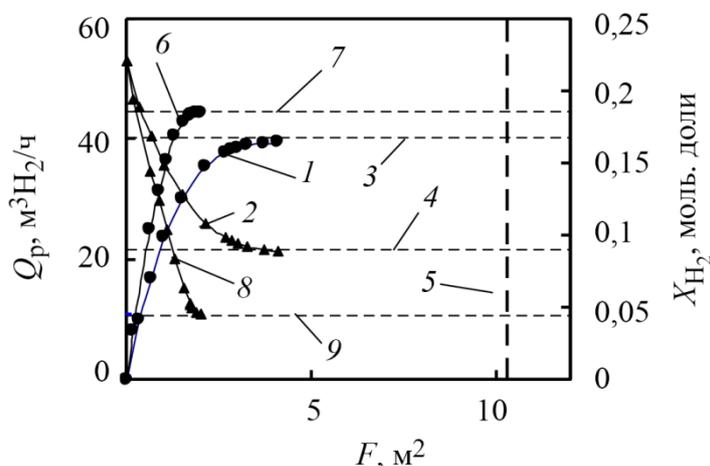


Рис. 7. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 6) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (2, 8) от площади мембраны F для 1-го режима (1–4) и 2-го режима (6–9): 3 – уровень проектной производительности $Q_p = 40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$; 4 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред}} = 0,089$ моль. долей; 5 – уровень установленной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10,3 \text{ м}^2$; 7 – уровень максимальной производительности $Q_p = 44,4 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$; 9 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред}} = 0,044$ моль. долей

Концентрация водорода над участком площади мембраны с увеличением площади мембраны F (кривая 2 на рис. 7) уменьшается и приближается к концентрационному пределу $X_{\text{пред}} = p_{\text{H}}/p_{\text{В}} = 0,08/0,9 = 0,0888$ моль. долей, обозначенному на рис. 7 горизонтальной пунк-

тирной линией 4. Пунктирной горизонтальной линией 3 на рис. 2 отмечен уровень проектной производительности МК-реактора [13], равный $40 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{ч}$.

Для технологических условий 1-го режима максимальная расчетная производительность МК-реактора практически совпадает с проектной. Однако максимальная производительность Q_p достигается при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч}} = 4,1 \text{ м}^2$ (табл. 4), существенно меньшей установленной площади мембраны $F_{\text{уст}} = 10,3 \text{ м}^2$ [16], обозначенной на рис. 7 вертикальной пунктирной линией 4.

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 высококачественного водорода из продуктов паровой конверсии природного газа осуществляется менее эффективно и характеризуется расчетной средней плотностью потока водорода через мембрану $J_{\text{Н}_2} = Q_p/F_{\text{расч}} = 9,65 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^2\text{ч}$ (табл. 4).

Расчетная величина удельного показателя объемного выхода водорода при этих условиях составила $q_v = 0,81 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (табл. 4), что также свидетельствует о низкой эффективности получения высококачественного водорода в МК-устройстве [13] с плоскими мембранными элементами.

Таблица 4

Параметры МК-реактора с плоскими мембранными элементами

Режим	Расчетные параметры МК-реактора [13] при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_v = 0,9 \text{ МПа}$						
	$Q_0, \text{ м}^3/\text{ч}$	$F_{\text{расч}}, \text{ м}^2$	$Q_p, \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{ч}$	$J_{\text{Н}_2}, \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^2\text{ч}$	$X_{\text{Н}_2}, \text{ моль. доли}$	$q_v, \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	$q_M, \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{моль у.в.}$
$p_n = 0,08 \text{ МПа}$							
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 высококачественного водорода из подмембранного пространства плоских мембранных элементов [13] путем исключения влияния гидравлического сопротивления, можно снизить абсолютное давление p_n до входного давления металлгидридного компрессора, равного $0,04 \text{ МПа}$. В этом случае необходимо изменить конструкцию 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 $p_n = 0,04 \text{ МПа}$. Результаты анализа параметров получения высококачественного водорода из продуктов паровой конверсии природного газа в МК-реакторе при $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ для 2-го режима представлены в графическом виде на рис. 7, а в численном виде – в табл. 4 (2-я строка). Качественно зависимости $Q_p - F$ (кривая 6 на рис. 7) и $X_{\text{Н}_2} - F$ (кривая 8 на рис. 7) аналогичны кривым 1 и 2 на рис. 7 для 1-го режима, но количественно заметно отличаются. Так, максимальная производительность для 2-го режима по высококачественному водороду Q_p выше, чем для 1-го режима, и составляет $Q_p = 44,4 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{ч}$. Уровень концентрационного предела для 2-го режима (горизонтальная пунктирная линия 9 на рис. 7) снизился до $X_{\text{конц.}} = p_n/p_v = 0,04/0,9 = 0,044$ моль. долей. Интенсивность отвода водорода через мембрану для 2-го режима, характеризуемая средней плотностью потока диффузии водорода через мембрану $J_{\text{Н}_2} = Q_p/F_{\text{расч}}$, увеличилась с $9,65 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^2\text{ч}$ (1-й режим) до $22,2 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{м}^2\text{ч}$ (табл. 4). Расчетная площадь мембраны для 2-го режима, необходимой для полного извлечения водорода, снизилась с $4,1 \text{ м}^2$ (1-й режим) до $2,0 \text{ м}^2$ (табл. 4). Величина удельного показателя

теля объемного выхода водорода для 2-го режима по сравнению с 1-м увеличилась с 0,81 до $q_v = 0,911 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (табл. 4), что свидетельствует о более высокой эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве [13] с плоскими мембранными элементами при $p_n = 0,04 \text{ МПа}$.

С целью повышения производительности МК-устройства [13] и более рационального использования установленной площади мембраны при условии снятия ограничений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов ($p_n = 0,04 \text{ МПа}$) рассмотрены еще два технологических режима с $Q_0 = 119,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ (3-й режим) и с $Q_0 = 239,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ (4-й режим). Остальные исходные технологические условия взяты такими же, как для 2-го режима.

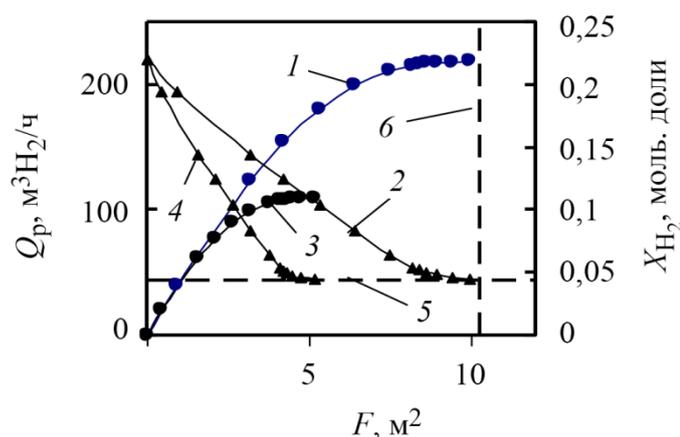


Рис. 8. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 3) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (2, 4) от площади мембраны F : 1, 2 – для 3-го режима, 3, 4 – для 4-го режима, 5 – уровень концентрационного предела $X_{пред} = 0,044$ моль. долей, 6 – уровень установленной площади мембраны $F_{уст} = 10,3 \text{ м}^2$

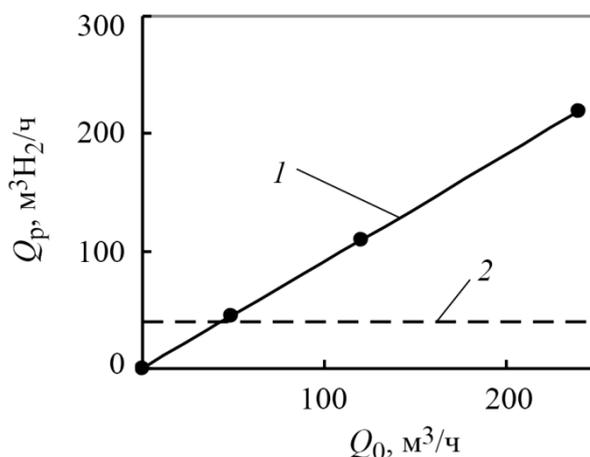


Рис. 9. Расчетная расходная характеристика (1) МК-устройства [13] с мембранными элементами плоского типа при $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ и температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$:
2 – уровень проектной производительности $Q_p = 40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$

Результаты анализа методом математического моделирования для 3-го и 4-го режимов в графическом виде представлены на рис. 8, а в численном виде – в табл. 4 (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 [13] по высокочистому водороду существенно увеличивается до $109,4 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 3-го режима

и до 218,7 м³Н₂/ч для 4-го режима (табл. 4). При этом наблюдается более рациональное использование установленной площади мембран (табл. 4). Так, для 3-го режима $F_{\text{расч}} = 5,16 \text{ м}^2$, а для 4-го режима $F_{\text{расч}} = 9,96 \text{ м}^2$ (табл. 4).

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.

По расчетным данным для 2-го, 3-го и 4-го режимов (табл. 4) построили график расходной характеристики МК-устройства [13], представленный на рис. 9, из которого видно, что при снятии ограничений по отводу высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа общую производительность МК-устройства можно значительно увеличить.

Представленный во втором разделе анализ на количественном уровне показал, что затруднения, связанные с отводом высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов плоского типа, могут оказывать негативное влияние на эксплуатационные характеристики мембранно-каталитических устройств, что необходимо учитывать при их разработке.

4. Заключение

С помощью физически обоснованной математической модели, проверенной на многочисленных практических примерах, проведена оценка влияния наиболее важных конструктивных параметров перспективных мембранно-каталитических устройств – толщины мембраны и системы отвода высокочистого водорода из подмембранного пространства мембранных элементов – на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов.

На основании расчетных примеров количественно установлено, что для режима полного извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии углеводородного сырья уменьшение толщины мембраны с учетом выбора оптимальных исходных технологических параметров при фиксированной площади мембраны позволяет повысить производительность МК-устройства по высокочистому водороду при высоком удельном показателе объемного выхода водорода.

Уменьшение толщины мембраны позволяет минимизировать необходимую площадь мембраны при полном извлечении высокочистого водорода из одинакового объемного расхода исходного сырья, а также снизить габаритные размеры МК-устройства и капитальные затраты.

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, 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.

Литература

1. 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. – P. 258–263.
2. 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. 6–46. – DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. – URL: http://dream-journal.org/issues/2016-4/2016-4_87.html
3. 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. – P. 799–808. – DOI: 10.1007/s10556-021-00845-9.
4. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Assessment of the effect of hydrocarbon and steam mixture flow rate on the main parameters of high-purity hydrogen production in a membrane-catalytic device with a fixed membrane area // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 57. – P. 639–646. – DOI: 10.1007/s10556-021-00989-8.
5. 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
6. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of the efficiency of a Pd/Ag membrane with a thickness of 2.25 microns on a porous ceramic substrate in a laboratory membrane reactor // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 55. – P. 129–135. – DOI: 10.1007/s10556-019-00592-y.
7. 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. – P. 715–720. – DOI: 10.1007/s10556-021-00833-z.
8. Vandyshev 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. – 2020. – Vol. 55. – P. 725–732. – DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.
9. 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. – 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
10. Гольцов В. А. Водород в металлах // Атомно-водородная энергетика и технология : сборник статей. – М. : Атомиздат, 1978–1988. – Вып. 1. – С. 193–230.
11. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Hydrogen permeability of palladium membranes made of alloy V-1 in laboratory investigations and membrane devices // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – Vol. 51. – P. 396–401. – DOI: 10.1007/s10556-015-0058-4.
12. Simulation of steam methane reforming in a membrane reactor with a nickel catalyst and a palladium alloy foil / V. N. Babak, L. P. Didenko, Yu. P. Kvurt, L. A. Sementsova, S. E. Zakiev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 55. – P. 390–402. – DOI: 10.1134/S0040579521030027.
13. 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, iss. 10. – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.

14. 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 // Труды V Всероссийской конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 17–21 июня 2018 г. – Суздаль, 2018. – С. 62–64.
15. 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 Kogaku Ronbunshu. – 2017. – Vol. 43. – P. 336–341. – DOI: 10.1252/KAKORONBUNSHU.43.336.
16. Lukyanov B. N. Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane separation // Chemistry for Sustainable Development. – 2012. – Vol. 20, No. 3. – P. 251–263.
17. Diffusion separation of hydrogen from gaseous mixtures / V. M. Baboshin, Yu. A. Buevich, A. K. Ivonin, I. V. Kirnos, B. G. Kukui // Journal of Engineering Physics. – 1984. – Vol. 47. – P. 821–826. – DOI: 10.1007/BF00832599.
18. 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. – P. 640–644. – DOI: 10.1007/s10556-006-0155-5.
19. 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.