

**Received:** 26.06.2024**Revised:** 02.09.2024**Accepted:** 25.10.2024**DOI:** 10.17804/2410-9908.2024.5.046-068

RECOMMENDATIONS ON OPTIMIZING A NUMBER OF PROCESS AND DESIGN PARAMETERS OF MEMBRANE CATALYTIC DEVICES FOR PRODUCING HIGH-PURITY HYDROGEN FROM CRUDE HYDROCARBONS

A. B. Vandyshev

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

Email: 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 offers a number of recommendations on optimizing the main process and design parameters of membrane catalytic devices. The recommendations are based on the analysis of the effect of these factors on the throughput and efficiency of the production of high-purity hydrogen from crude hydrocarbons with the application of a physically grounded and verified mathematical model.

Keywords: mathematical modeling, optimum process and design parameters, membrane catalytic devices, high-purity hydrogen, crude hydrocarbons

References

1. 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: 10.17804/2410-9908.2023.4.029-046. – URL: http://dream-journal.org/issues/2022-4/2022-4_359.html
2. 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
3. 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
4. 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.
5. 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.

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.



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. – P. 8759–8771. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
7. Vandyshv 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. 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, Nos. 9–10. – P. 725–732. – DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.
9. 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 (3). – P. 390–402. – DOI: 10.1134/S0040579521030027.
10. 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 Всеросс. конф. «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*, Суздаль, 17–21 июня 2018 г. – Черноголовка : ИФТТ РАН, 2018. – С. 62–64.
11. Lukyanov B. N. Obtaining ultra-pure hydrogen for fuel cells in the reactors with membrane separation // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2012. – Vol. 20 (3). – P. 251–263.
12. 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. – P. 821–826. – DOI: 10.1007/BF00832599.
13. High-temperature membrane apparatuses in systems for repeated utilization of hydrogen / A. B. Vandyshv, 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.
14. Vandyshv 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.



Подана в журнал: 26.06.2024
УДК 66.071.6.001.57
DOI: 10.17804/2410-9908.2024.5.046-068

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПТИМИЗАЦИИ РЯДА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ 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*

Электронная почта: vandyshv@imach.uran.ru
Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049, Россия
Тел.: +7 (343) 362-30-25; факс: +7 (343) 374-53-30

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.

Ключевые слова: математическое моделирование, оптимальные технологические и конструктивные параметры, мембранно-каталитические устройства, высокочистый водород, углеводородное сырье

1. Введение

Получение водорода, в том числе и высокочистого, является одним из важных направлений современной водородной энергетики.

Наибольший интерес с точки зрения снижения энергозатрат и повышения эффективности и экономичности получения водорода достаточно высокой чистоты (>99,999 %) из углеводородного сырья представляют мембранно-каталитические (МК) системы, принцип действия которых основан на сочетании мембранного извлечения водорода на тонких сплошных водородселективных мембранах из палладия и его сплавов с каталитической конверсией метана. Такое сочетание упрощает общую технологическую схему установки и позволяет повысить эффективность и экономичность производства водорода.

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 [1] и конструктивных [2] факторов удалось провести с помощью физически обоснованной математической модели [3], адекватно и на хорошем количественном уровне описывающей имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

Цель данной работы – формирование на базе результатов исследований методом математического моделирования [1, 2] 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.

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

2.1. 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 °С [4] до 650 °С [5], а абсолютные давления продуктов предварительной конверсии углеводородов над мембраной (p_v) – от 0,9 МПа [4] до 1,6 МПа [6]. 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 работе [1].

При проведении анализа [1] 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 [1]. Абсолютное давление исходной сырьевой смеси $\text{C}_n\text{H}_m\text{-3H}_2\text{O}$ и продуктов конверсии в МК-устройстве 1-го типа задано стандартным, $p_v = 0,9$ МПа, а абсолютные давления высокочистого водорода p_n приняты равными 0,08, 0,04 и 0,02 МПа [1]. Абсолютные давления сырьевого газа и продуктов конверсии в МК-устройстве 2-го типа приняты следующими: $p_v = 1,1; 1,6; 2,1$ и 2,6 МПа, а абсолютное давление высокочистого водорода под мембраной задано стандартным, $p_n = 0,15$ МПа [1].

С целью исключения влияния других факторов кроме интересующих температуры и давлений (p_v, p_n) остальные технологические условия и конструктивные параметры МК-устройства приняты одинаковыми. Так, в качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода выбрана стандартная смесь $\text{C}_n\text{H}_m\text{-3H}_2\text{O}$ с исходным объемным потоком $Q_0 = 100$ м³/ч [1]. Здесь и далее по тексту объемные расходы приведены к нормальным условиям. При проведении расчетов выбрана мембрана из сплава на основе палладия типа В-1 [1] толщиной 20 мкм на прочной пористой подложке. Коэффициенты удельной водородопроницаемости γ при исследуемых температурах 500, 550, 600 и 650 °С приняты равными 0,00921, 0,00963, 0,012 и 0,0136 см³Н₂·мм/(см²·с·атм^{0,5}) соответственно [1].

Анализ расчетных параметров МК-устройств 1-го и 2-го типов осуществляли в рамках технологической схемы для системы «высокотемпературный конвертор – высокотемпературный мембранный аппарат» (ВТК–ВТМА) с катализатором конверсии углеводорода (К1 или К2) в ВТК и катализатором конверсии метана (К2) в надмембранном пространстве мембранного аппарата, представленной на рис. 1 и лежащей в основе математической модели [3].

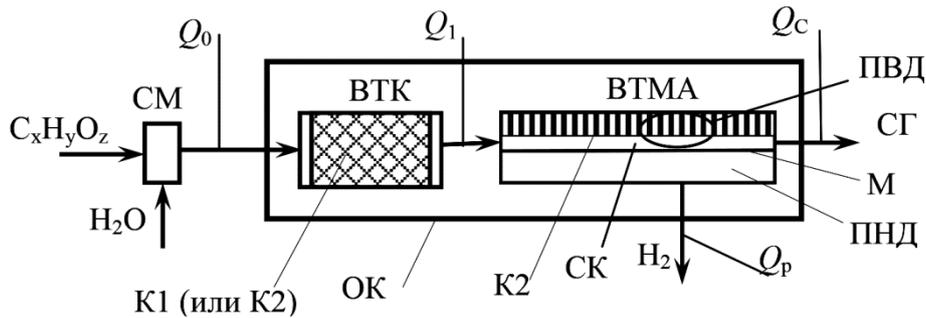


Рис. 1. Упрощенная схема системы «ВТК–ВТМА»: $C_xH_yO_z$ – углеводород; H_2O – водяной пар; СМ – смеситель; ВТК – высокотемпературный конвертор; ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; СГ – сбросной газ; К1 – катализатор конверсии углеводорода; К2 – катализатор конверсии метана; М – палладиевая мембрана; СК – свободный канал; ОК – общий корпус, Q_0 , Q_1 , Q_p ; Q_c – объемные потоки по ходу технологической схемы

В общем виде на вход системы «ВТК–ВТМА» (рис. 1) подается смесь водяного пара и углеводорода с общей формулой $C_xH_yO_z$. Для проведения анализа в качестве углеводородного сырья выбран метан (CH_4) при $x = 1$, $y = 4$, $z = 0$ в общей формуле углеводорода. В высокотемпературном конверторе (ВТК) на катализаторе конверсии метана (К2) стандартная исходная смесь CH_4-3H_2O превращается в смесь простых газов (H_2 , H_2O , CO_2 , CO и CH_4). Равновесный состав продуктов конверсии на выходе из ВТК (рис. 1) определяется температурой, давлением, отношением H_2O/C в исходной смеси (CH_4-3H_2O) и двумя химическими равновесиями:



Далее продукты паровой конверсии поступают на мембранное разделение в свободный канал (СК) полости высокого давления ВТМА с катализатором конверсии метана К2. В свободном канале мембранного аппарата под действием перепада давлений происходит мембранное извлечение не только молекулярного водорода, образовавшегося в результате предварительной паровой конверсии метана в ВТК, но и дополнительного водорода, образующегося за счет смещения вправо химического равновесия (1) по мере отвода водорода через мембрану.

С точки зрения формирования рекомендаций по оптимизации указанных выше технологических факторов наибольший интерес представляют результаты расчетов [1] в виде зависимостей удельного показателя объемного выхода водорода q_v от температуры для МК-устройства 1-го типа (рис. 2) и для МК-устройств 2-го типа (рис. 3). Объемный выход водорода q_v определяли как отношение объемного выхода высокочистого водорода Q_p к объемному расходу исходного сырья Q_0 (смеси CH_4-3H_2O).

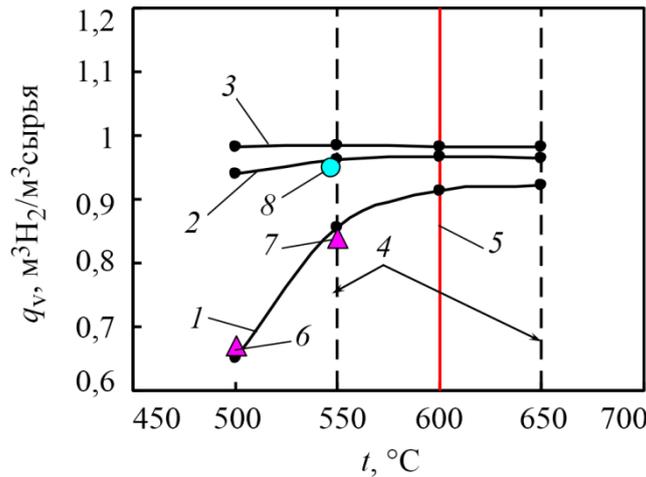


Рис. 2. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении под мембраной $p_n = 0,08$ (1), $0,04$ (2) и $0,02$ (3) МПа для МК-устройства 1-го типа при фиксированном $p_b = 0,9$ МПа: 4 – диапазон оптимальных температур; 5 – средняя оптимальная температура; 6 – данные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

Из рис. 2 видно, что для МК-устройства 1-го типа снижение абсолютного давления высокочистого водорода p_n от $0,08$ до $0,02$ МПа (рис. 2) для каждой рабочей температуры приводит к повышению объемного выхода водорода q_v . Вертикальными пунктирными линиями 4 на рис. 2 обозначен диапазон оптимальных температур ($550\text{--}650$ °C) с высоким удельным показателем объемного выхода водорода. Вертикальной линией 5 на рис. 2 обозначена средняя оптимальная рабочая температура (600 °C) с высоким значением объемного выхода водорода для МК-устройства 1-го типа. Точкой 6 на рис. 2 обозначена величина объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 31,36/(11,6 \cdot 4) = 0,67$ м³H₂/м³ сырьё, рассчитанная на основании анализа экспериментальных данных, представленных в работе [3], при температуре 500 °C, $p_b = 0,9$ МПа и $p_n = 0,073$ МПа для МК-устройства производительностью 40 м³H₂/ч [4]. Точкой 7 на рис. 2 обозначена величина объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0 = 40/(11,874 \cdot 4) = 0,84$ м³H₂/м³ сырьё при температуре 550 °C, $p_b = 0,9$ МПа и $p_n = 0,073$ МПа [3] для того же МК-устройства [4]. Точкой 8 на рис. 2 отмечена оценка показателя объемного выхода водорода $q_v = 0,0636/0,067 = 0,95$ м³H₂/м³ сырьё 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 °C, $p_b = 0,9$ МПа и $p_n = 0,04$ МПа из работы [7].

Диаграмма, приведенная на рис. 2, 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 [1] представлены на рис. 3, из которого наглядно видно влияние рабочей температуры и абсолютного давления продуктов конверсии над мембраной p_b на эффективность получения высокочистого водорода из метана.

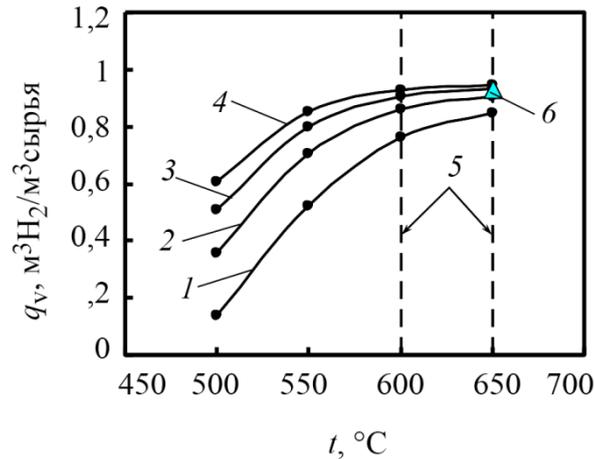


Рис. 3. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении над мембраной $p_b = 1,1$ (1), 1,6 (2), 2,1 (3) и 2,6 (4) МПа для МК-устройства 2-го типа при фиксированном $p_n = 0,15$ МПа: 5 – диапазон оптимальных температур; б – оценка по экспериментальным данным [8]

Для МК-устройства 2-го типа объемные выходы водорода при всех исследуемых абсолютных давлениях p_b в большей степени зависят от температуры (рис. 3), чем в случае МК-устройства 1-го типа (рис. 2).

Из приведенных графических зависимостей (рис. 3) видно, что повышение абсолютного давления над мембраной p_b от 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. 3 обозначена область оптимальных температур 600–650 °С с высоким удельным показателем объемного выхода водорода q_v , которая стала меньше и сдвинулась, по сравнению с МК-устройством 1-го типа (рис. 2), в область более высоких температур.

Точкой б на рис. 3 отмечены результаты оценки показателя $q_v = Q_p/Q_0 = 0,177/0,190 = 0,93 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ [8] по экспериментальным данным для МК-модуля дискового типа с площадью мембран $0,0323 \text{ м}^2$ из палладиевого сплава толщиной 50 мкм при температуре 650 °С, $p_b = 1,3$ МПа и $p_n = 0,1$ МПа. При температурах 600–650 °С и абсолютном давлении $p_b = 2,6$ МПа достигается максимальный объемный выход высокочистого водорода q_v , равный 0,929–0,946 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (рис. 3).

Диаграммы на рис. 3 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.

На основании расчетных данных [1] построена еще одна обобщенная диаграмма зависимости объемного выхода водорода q_v от отношения абсолютных давлений p_n/p_b (рис. 4) при средней оптимальной температуре 600 °С для МК-устройств 1-го и 2-го типов.

Точками 1 и 2 на рис. 4 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 оказывают отношения p_n/p_b , входящее в уравнение локальной диффузионной характеристики для участка площади мембраны. 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.

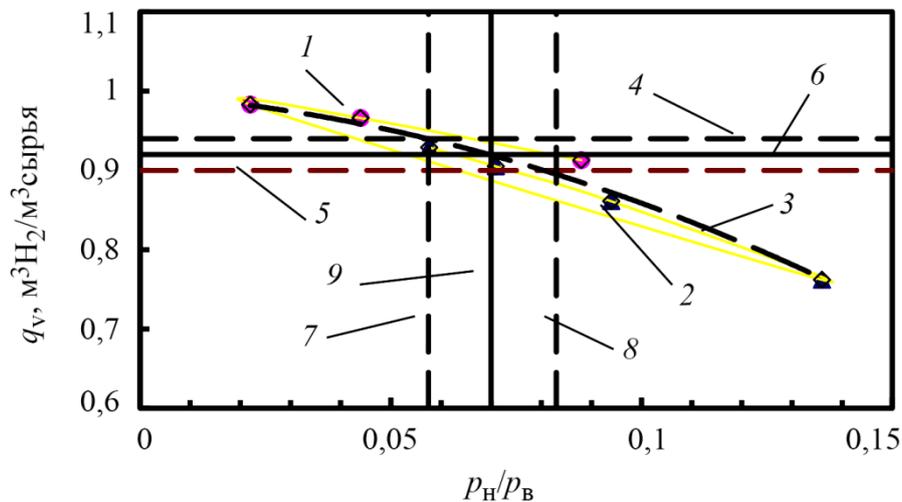


Рис. 4. Зависимости объемного выхода водорода q_v от отношения p_n/p_v для МК-устройств 1-го (точки 1) и 2-го (точки 2) типов при рабочей температуре 600 °С: 3 – аппроксимация расчетных точек 1 и 2 полиномом 2-й степени; 4 – уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,94 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$;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

Пунктирной линией 3 на рис. 4 представлена аппроксимация расчетных точек 1 и 2 для обоих типов МК-устройств полиномом 2-й степени.

Вертикальными линиями 7 и 8 на рис. 4 отмечен диапазон оптимальных отношений p_n/p_v 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. 4 представлен средний оптимальный уровень отношения $p_n/p_v = 0,07$, 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 [1] 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 [1] 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. 2 и 3, в качестве общей рекомендации по оптимизации рабочей температуры для МК-устройств обоих типов можно принять рабочую температуру равной 600 °С.

На основании результатов расчетов, представленных на рис. 4, 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, $q_v = 0,92 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$.



2.2. 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 составляет 20 мкм, площадь мембраны – 10 м²), а также стандартных и оптимальных технологических параметрах ($t = 600$ °С; $p_b = 2,6$ МПа; $p_n = 0,15$ МПа) исследовано ранее методом математического моделирования [1].

Рассмотрены четыре технологических режима [1] с разным расходом исходной парометановой смеси Q_0 . Для 1-го (базового) режима расход исходной парометановой смеси выбран $Q_0 = 113,2$ м³/ч.

Для 2-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза ниже, чем для 1-го режима $Q_0 = 113,2/2 = 56,6$ м³/ч.

Для 3-го режима расход исходной парометановой смеси выбрали в 1,5 раза больше, чем для 1-го режима $Q_0 = 113,2 \cdot 1,5 = 169,8$ м³/ч.

Для 4-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза больше, чем для 1-го режима $Q_0 = 113,2 \cdot 2 = 226,4$ м³/ч.

Результаты расчетов параметров МК-устройства для указанных выше 4 технологических режимов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные параметры извлечения водорода в МК-устройстве с фиксированной площадью мембраны $F_{уст.} = 10$ м²

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
$q_m, \text{ м}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$	3,72	3,72	3,54	3,17

Используя расчетные данные табл. 1, построили графическую зависимость производительности Q_p МК-устройства по высокочистому водороду от расхода исходной парометановой смеси, представленную на рис. 5.

На участке от $Q_0 = 0$ до $Q_0 = 113,2$ м³/ч (рис. 5) наблюдается линейная зависимость Q_p от Q_0 , проходящая через начало координат, что в пределах установленной площади мембраны $F_{уст.} = 10$ м² характеризует процесс мембранного извлечения водорода до остаточной концентрации молекулярного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{пред.} = 0,0577$ моль. долей. Концентрационный предел $X_{пред.}$ определяется произведением отношения p_n/p_b на мольную долю водорода в высокочистом водороде $X_{\text{H}_2} = 0,99999$ моль. доли, что достаточно близко к $X_{\text{H}_2} = 1$ моль. доли.

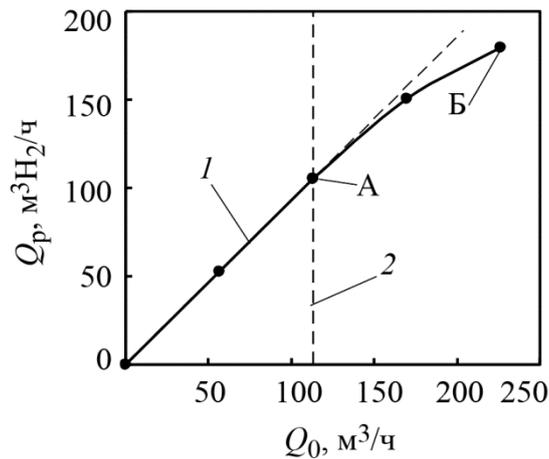


Рис. 5. Зависимость производительности по высокочистому водороду Q_p от потока исходной парометановой смеси Q_0 : 1 – зависимость Q_p от Q_0 ; 2 – уровень потока исходной парометановой смеси $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$

На участке А–Б зависимости Q_p – Q_0 при $Q_0 > 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 5) 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. 6. Удельный показатель $q_v = Q_p/Q_0$ отражает эффективность получения высокочистого водорода в МК-устройстве. На участке А–Б (рис. 6) 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. 6) 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).

Зависимости типа $q_v(Q_0)$ (рис. 6) 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 .

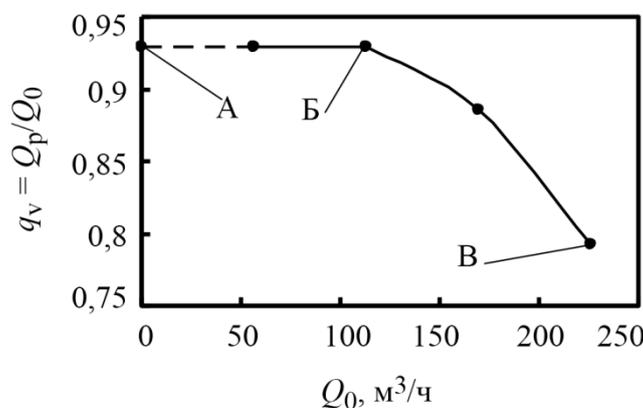


Рис. 6. Зависимость объемного выхода водорода q_v от потока исходной парометановой смеси Q_0



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.

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.

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 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 высокие концентрации 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.

Учитывая специфику хроматографического анализа, связанную с предварительной осушкой смеси газов перед подачей на хроматографическую колонку, полные составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода из табл. 2 пересчитали на сухой газ (табл. 3).

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).



Таблица 3

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

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

2. На каждой ступни 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 в сбросном газе в сочетании с данными табл. 3.

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

3.1. Рекомендации по выбору толщины мембраны

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 [2]. В качестве иллюстрации на рис. 7 представлены результаты предварительного анализа известных литературных данных для МК-устройств с разной толщиной мембраны [2]. Из рис. 7 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.

В работе [2] 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 [3].

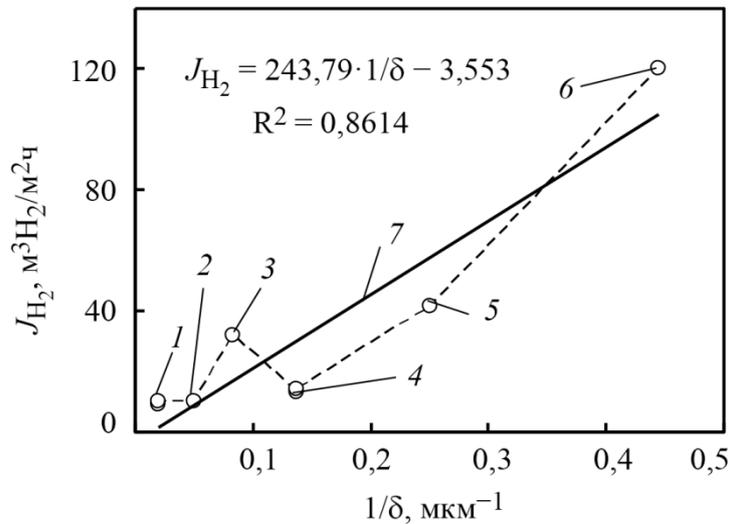


Рис. 7. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: точки 2, 3, 5 и 6 для мембран с $\delta = 20, 12, 4$ и $2,25$ мкм соответственно [2]; точка 1 – $\delta = 50$ мкм [8]; точка 4 – $\delta = 7,3$ мкм [7]; точка 7 – зависимость 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 $t = 600$ °С, абсолютное давление в высокотемпературном конверторе (ВТК на рис. 1) и полости высокого давления (ПВД на рис. 1) высокотемпературного мембранного аппарата (ВТМА на рис. 1) $p_v = 2,6$ МПа, абсолютное давление в полости низкого давления (ПНД, рис.1) мембранного аппарата $p_n = 0,15$ МПа. Отметим, что сочетание указанных выше технологических параметров, согласно разделу 1.1, 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 CH_4-3H_2O с исходным объемным расходом $Q_0 = 100$ м³/ч.

Для проведения анализа [2] выбрали две основных толщины мембраны, изготовленной методом холодной прокатки: $\delta = 20$ и $\delta = 50$ мкм. В качестве дополнительной толщины приняли мембрану с $\delta = 10$ мкм, которую, по данным работы [9], также можно получить методом холодной прокатки. Метод холодной прокатки позволяет получать вакуумплотную 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 м³H₂/ч [4]. На базе МК-модулей дискового типа с толщиной мембраны $\delta = 50$ мкм из сплава 75%Pd–25%Ag разработан мембранно-каталитический реактор производительностью порядка 8 м³H₂/ч для получения высокочистого водорода из углеводородного сырья [10].

Результаты расчетов для 1-го примера при указанных выше стандартных и оптимальных технологических условиях в численном виде представлены в табл. 4.

Большие значения расчетных удельных показателей $q_v = Q_p/Q_0$ и мольного $q_m = Q_p/Q_{CH_4}$ выходов водорода (табл. 4) 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 от 21,7 до 4,34 м² (табл. 4) 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. 4).



Таблица 4

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 СН 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

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 СН₄-3Н₂О) приняты такими же, как и для 1-го примера.

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 $Q_0 = 43,6$ м³/ч, $Q_0 = 113,5$ м³/ч и $Q_0 = 228$ м³/ч для мембран толщиной 50, 20 и 10 мкм соответственно.

Результаты расчетов для условий 2-го примера в численном виде представлены в табл. 5. С уменьшением толщины мембраны производительность по высокочистому водороду Q_p увеличивается и достигает значений $Q_p = 40,5$ м³Н₂/ч для $\delta = 50$ мкм, $Q_p = 105,5$ м³Н₂/ч для $\delta = 20$ мкм и $Q_p = 212$ м³Н₂/ч для $\delta = 10$ мкм (табл. 5) при одинаковой величине установленной площади мембраны $F_{уст.} = 10$ м².

Таблица 5

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 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 СН 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 $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929-0,93$ м³Н₂/м³сырья и мольного $q_m = Q_p/Q_{CH_4} = 3,72$ м³Н₂/мольСН₄ выходов водорода (табл. 5) 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 $F_{уст.} = 10$ м² отражается на величине производительности по высокочистому водороду Q_p , которая составляет 40,5



$\text{m}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 50 мкм, $105,5 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 20 мкм и $212 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для мембраны толщиной 10 мкм (табл. 5). Интенсивности отвода водорода через мембрану, характеризующиеся средней плотностью диффузии водорода J_{H_2} , для каждой толщины мембраны практически одинаковые для 1-го примера (табл. 4) и 2-го примера (табл. 5).

Используя расчетные данные из табл. 4 и табл. 5, построили график зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$, представленный на рис. 8. Расчетные точки для 1-го и 2-го примеров хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 8). Линейная зависимость $J_{\text{H}_2} = Q_p/F$ от $1/\delta$ на рис. 4 согласуется с уравнением (3) из работы [3] 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 – часть 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 .

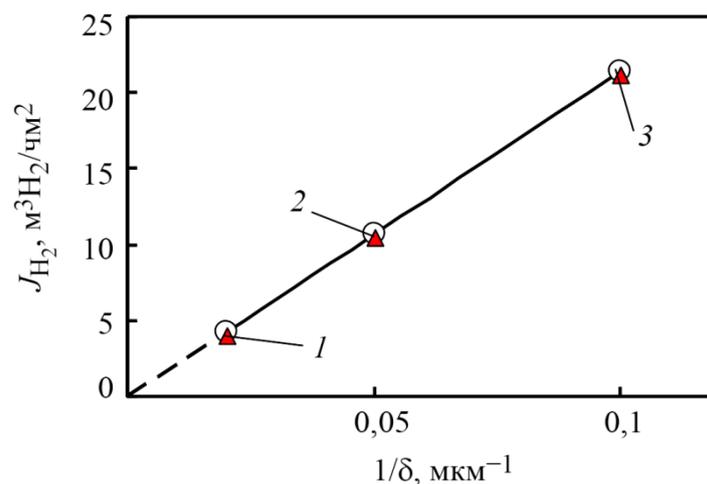


Рис. 8. Зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} от обратной толщины мембраны $1/\delta$: 1 – $\delta = 50$ мкм; 2 – $\delta = 20$ мкм; 3 – $\delta = 10$ мкм; круглые точки – 1-й расчетный пример; треугольные точки – 2-й расчетный пример

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. 8) четко выражена и физически обоснована в отличие от экспериментальных данных, представленных на рис. 7.

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 $Q_p = 92,9 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при высоких удельных показателях объемного $q_v = Q_p/Q_0 = 0,929 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3$ сырья и мольного $q_m = Q_p/Q_{\text{CH}_4} = 3,72 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{мольCH}_4$ выходов водорода (табл. 4), 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. 4), близкая к испытанной в МК-устройстве с такой же толщиной мембраны и производительностью $Q_p = 40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [4].

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. 4), 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. 4), 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 анализ на приведенных расчетных примерах наглядно показал, что влияние толщины водородселективной мембраны в сочетании с рекомендациями по выбору оптимальных технологических параметров [1] 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.

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

В работе [2] 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 разрежением $p_n < 0,1 \text{ МПа}$) для ряда фиксированных абсолютных давлений p_n под мембраной (по данным работы [2]) представлены на рис. 9. Абсолютное давление газа в предварительном конверторе и продуктов паровой конверсии углеводородов в полости высокого давления над мембраной во всех случаях было стандартным, $p_b = 0,9 \text{ МПа}$ [2].

Точкой 5 на рис. 9 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 из Pd–Ag сплава толщиной 7,3 мкм и площадью 93 см² при температуре 547 °С, $p_b = 0,9 \text{ МПа}$ и $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ из работы [7]. Отметим, что все объемные расходы приведены к нормальным условиям. Эта точка 5 ($q_v = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$) при температуре 547 °С расположена достаточно близко к изобаре $p_n = 0,04 \text{ МПа}$ (кривая 2 на рис. 9), что свидетельствует о практической реализации в эксперименте с МК-модулем трубчатого типа [7] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной, близкого к заявленному $p_n = 0,04 \text{ МПа}$.

Точкой 4 на рис. 9 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 работе [3] по экспериментальным данным для МК-реактора производительностью 40 м³H₂/ч [4] с мембранными элементами плоского типа при температуре 550 °С и абсолютном давлении продуктов паровой конверсии природного газа над мембра-

ной $p_B = 0,9$ МПа. В отличие от МК-конвертора трубчатого типа, точка 4 на рис. 9 расположена вблизи изобары $p_H = 0,08$ МПа (кривая 1 на рис. 6), что существенно (почти в 2 раза) отличается от заявленного в работе [4] абсолютного давления высокочистого водорода под мембраной $p_H = 0,04$ МПа.

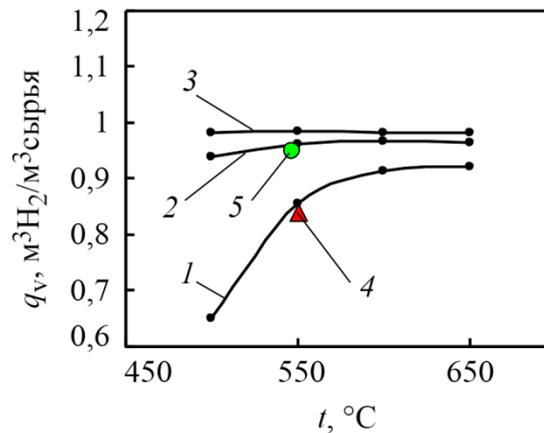


Рис. 9. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода q_v при абсолютных давлениях под мембраной $p_H = 0,08$ (1), 0,04 (2) и 0,02 МПа (3) для МК-устройства 1-го типа при фиксированном абсолютном давлении над мембраной $p_B = 0,9$ МПа; 4 – оценка по данным работы [2]; 5 – экспериментальные данные [7]

Отметим, что технологические условия для обоих типов МК-устройств 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 и 1,5 % C_4H_{10} [4, 7]). Однако величины объемных выходов водорода q_v существенно отличаются.

В МК-модуле трубчатого типа [7] 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 около 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 извлечения высокочистого водорода, свойственную МК-устройству трубчатого типа, характеризуемую коэффициентом объемного выхода водорода $q_v = 0,95$ m^3H_2/m^3 [7] при $p_H = 0,04$ МПа.

Мембранно-каталитический реактор производительностью 40 $m^3H_2/ч$ [4] 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 Ni/Al_2O_3 и два параллельно работающих мембранных элемента плоского типа в виде прямоугольных призм с размерами $460 \times 40 \times 10$ мм [4], сопряженных с дополнительными катализаторами конверсии метана. Для удаления водорода-продукта под разряжением 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 [4].

Из-за отсутствия подробных сведений о конструкции мембранных элементов плоского типа [4] можно предположить, что для придания механической прочности тонкой мембране (20 мкм) из палладиевого сплава внутри каждого мембранного элемента традиционно использована пористая подложка. Вероятно, 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 [4] толщиной 20 мкм



на пористой подложке в МК-реакторе, по данным работы [11], 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. 9) в МК-устройствах трубчатого [7] и плоского [4] 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 [12], связанной с разработкой опытно-промышленного высокотемпературного мембранного аппарата ДБ-100 с проектной производительностью по особо чистому водороду $Q_p = 100 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$.

На основании анализа работы [12] 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 $Q_p = 500 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ 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» [13]. Далее модернизированные плоские мембранные элементы типа «флажок» были использованы при проектировании и изготовлении трех мембранных аппаратов АМПЭ-2,5-68 производительностью каждого по $1000 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [14].

Таким образом, можно предположить, что более низкая величина объемного выхода водорода в МК-устройстве с плоскими индивидуальными МК-модулями (точка 4 на рис. 9) 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 [3] провели анализ МК-конвертора [4] 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 $t = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, абсолютное давление над мембраной $p_v = 0,9 \text{ МПа}$, абсолютное давление под мембраной $p_n = 0,08 \text{ МПа}$ (из графика на рис. 9 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 $Q_0 = 11,6 \cdot (3,2 + 1) = 48,72 \text{ м}^3/\text{ч}$ [4]. Расчетный равновесный состав продуктов конверсии на выходе из предварительного конвертора МК-устройства [4] с учетом двух химических равновесий (4), (5) при условии неизменности атомного состава водорода, кислорода, углерода в исходной смеси ПГ-3,2 H_2O и продуктах конверсии представлен в табл. 6.



Таблица 6

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}	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 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 из работы [3] при указанных выше условиях для 1-го режима представлены в численном виде в 1-й строке табл. 7.

Для технологических условий 1-го режима максимальная расчетная производительность МК-реактора Q_p составила $39,58 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ (табл. 7) и практически совпала с проектной и экспериментально достигнутой производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [4]. Однако максимальная производительность Q_p достигается при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч.}} = 4,1 \text{ м}^2$ (табл. 7), существенно меньшей, чем установленная площадь мембраны $F_{\text{уст.}} = 10,3 \text{ м}^2$ [11].

Таблица 7

Параметры МК-реактора с плоскими мембранными элементами

Ре- жим	Расчетные параметры МК-реактора [13] при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_b = 0,9 \text{ МПа}$						
	Q_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$	$F_{\text{расч.}}$, м^2	Q_p , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	J_{H_2} , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2\text{ч}$	X_{H_2} , моль. доли	q_v , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$	q_m , $\text{м}^3\text{H}_2/\text{моль у. в.}$
$P_H = 0,08 \text{ МПа}$							
1	48,72	4,1	39,58	9,65	0,0898	0,81	3,91
$P_H = 0,04 \text{ МПа}$							
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

В случае 1-го режима из-за низкого перепада давлений $\Delta p = p_b - p_H$ на мембране при $p_H = 0,08 \text{ МПа}$ 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. 7).

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. 7), что также свидетельствует о низкой эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве [4] с плоскими мембранными элементами.



При снятии ограничений, связанных с отводом высокочистого водорода из подмембранного пространства плоских мембранных элементов [4], 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. 7 (2-я строка).

Максимальная производительность для 2-го режима по высокочистому водороду Q_p выше, чем для 1-го режима, и составляет $Q_p = 44,4$ м³Н₂/ч (табл. 7). 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. 7). Расчетная площадь мембраны для 2-го режима, необходимая для полного извлечения водорода, снизилась с 4,1 м² (1-й режим) до 2,0 м² (табл. 7). 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. 7), что свидетельствует о более высокой эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве [4] с плоскими мембранными элементами при $p_n = 0,04$ МПа.

С целью повышения производительности МК-устройства [4] 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, как и для 2-го режима.

Результаты анализа методом математического моделирования для 3-го и 4-го режимов представлены в численном виде в табл. 7 (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 [4] 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. 7). При этом наблюдается более рациональное использование установленной площади мембран (табл. 7). Так, для 3-го режима $F_{расч.} = 5,16$ м², а для 4-го режима $F_{расч.} = 9,96$ м² (табл. 7).

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. 7).

По расчетным данным для 2-го, 3-го и 4-го режимов (табл. 7) построили график расходной характеристики МК-устройства [4], представленный на рис. 10, 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.

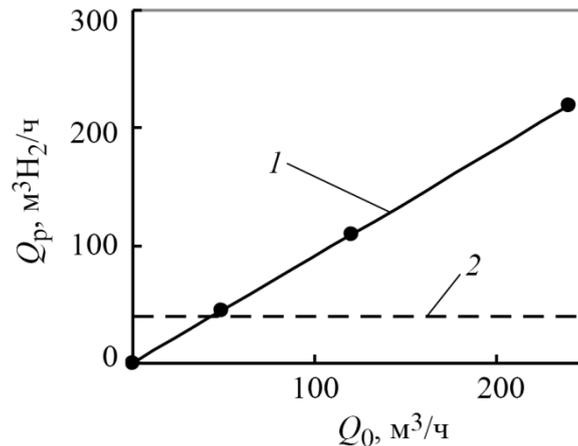


Рис. 10. Расчетная расходная характеристика (1) МК-устройства [4] с мембранными элементами плоского типа при $p_n = 0,04$ МПа и температуре 550 °С; 2 – уровень проектной производительности $Q_p = 40$ м³H₂/ч

В данном разделе на основании сравнения МК-устройств, имеющих мембранные элементы 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 [4] 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 .

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

4. Заключение

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.

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

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 примерно рав-



ным 0,07, что обеспечивает высокий уровень объемного выхода водорода $q_v = 0,92 \text{ м}^3 \text{H}_2 / \text{м}^3 \text{сырья}$.

Рекомендация по выбору объемного расхода исходного сырья заключается в следующем: для ступенчатого изменения расхода исходного сырья Q_0 при 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.

При сравнении параметров двух исследованных МК-устройств большей производительности с мембранами 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.

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.

Литература

1. 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: 10.17804/2410-9908.4.006-036. Available at: http://dream-journal.org/issues/2022-4/2022-4_359.html
2. 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
3. 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
4. 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. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
5. 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, 6713–6726. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
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, 8759–8771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.



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*, 2019, 55 (9–10), 725–732. DOI: 10.1007/s10556-020-00686-y.
9. Babak, V.N., Didenko, L.P., Kvurt, Y.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 (3), 390–402. DOI: 10.1134/S0040579521030027.
10. 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]. IFTT RAN Publ., Chernogolovka, 2018, 62–64. (In Russian).
11. 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.
12. Baboshin, V.M., Buevich, Y.A., Ivonin, A.K., Kirnos, I.V., and Kukui, B.G. Diffusion separation of hydrogen from gas mixtures. *Journal of Engineering Physics*, 1984, 47, 821–826. DOI: 10.1007/BF00832599.
13. 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.
14. 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.