

Received: 04.02.2020

Revised: 25.04.2020

Accepted: 19.06.2020

DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.006-027

A SYSTEMATIC ANALYSIS OF THE PARAMETERS OF DISK-TYPE MEMBRANE-CATALYTIC DEVICES FOR PRODUCING HIGH-PURITY HYDROGEN FROM METHANE AND DIESEL FUEL

A. B. Vandyshev

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

✉ vandyshev@imach.uran.ru

Corresponding author: E-mail: vandyshev@imach.uran.ru

Address for correspondence: 34 Komsomolskaya St., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation

Tel.: +7(343)362 30 25; fax: +7(343)374 53 30

Mathematical simulation is used to analyze systematically the results of testing an individual disk-type membrane-catalytic module for producing high-purity hydrogen from methane, with a capacity of about $0.3 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{h}$, and the design data of a membrane-catalytic reactor based on 32 individual disk-type modules for producing high-purity hydrogen from diesel fuel, with a capacity of $7.45 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{h}$.

The used mathematical model adequately and on a good quantitative level describes the experimental and design data known from the literature. In terms of the used model representations, possible ways of increasing both the capacity of disk-type membrane-catalytic devices and the efficiency of extracting high-purity hydrogen from the original hydrocarbon material are considered.

Keywords: mathematical simulation, membrane-catalytic systems, high-purity hydrogen, methane, diesel fuel.

References

1. Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., Van Sint Annalanda M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production (Review). *Chemical Engineering Science*, 2013, vol. 92, pp. 40–66. DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.008.
2. Dittmar B., Behrens A., Schödel N., Rüttinger M., Franco Th., Straczewski G., Dittmeyer R. Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38 (21), pp. 8759–8771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
3. Shigarov A., Kirillov V., Landgraf I. Computational study of Pd-membrane CH_4 steam reformer with fixed catalyst bed: Searching for a way to increase membrane efficiency. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no. 35, pp. 20072–20093. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.018.
4. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Analysis of parameters of high-purity hydrogen production from methane in a laboratory-scale membrane reformer with an ultrathin palladium membrane. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2015, vol. 51, nos. 3–4, pp. 250–256. DOI 10.1007/s10556-015-0032-1.
5. Kirillov V.A., Shigarov A.B. Biofuels as a promising source of hydrogen for fuel cell power plants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, vol. 50, iss. 4, pp. 351–365. DOI: 10.1134/S0040579516040369.

6. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Estimate of high-purity hydrogen production efficiency in membrane-catalytic systems from steam reforming products of gasoline, kerosene, and diesel oil. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2018, vol. 53, nos. 9–10, pp. 593–597. DOI: 10.1007/s10556-018-0386-2.
7. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, iss. 10, pp. 4482–4487. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
8. Murav'ev L.L., Vandyshev A.B., and Makarov V.M. Modeling of the membrane extraction of hydrogen from multicomponent gaseous mixtures. *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.*, 1999, vol. 33, no. 2, pp. 190–192.
9. 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* (DREAM open-access journal), 2016, iss. 4, pp. 6–46. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. URL: https://dream-journal.org/DREAM_Issue_4_2016_Vandyshev_A.B._006_045.pdf
10. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Analysis of the calculated parameters of a model membrane-catalytic converter for the production of high-purity hydrogen from methane. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2018, vol. 54, nos. 1–2, pp. 31–37. DOI: 10.1007/s10556-018-0434-y.
11. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Analysis of parameters and modes for producing high-purity hydrogen from natural gas in membrane-catalytic devices. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2017, vol. 53, nos. 1–2, pp. 49–55. DOI: 10.1007/s10556-017-0293-y.
12. 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 (3), pp. 129–135. DOI: 10.1007/s10556-019-00592-y.
13. Shigarov A.B., Kirillov V.A., Amosov Y.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I.K., Urusov A.R., Jivulko S.A., Izmaylovich V.V. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: Experimental demonstration and modeling. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 10, pp. 6713–6726. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
14. Kirillov V.A., Shigarov A.B., Amosov Yu.I., Belyaev V.D., Gerasimov E.Yu. Production of Pure Hydrogen from Diesel Fuel by Steam Pre-Reforming and Subsequent Conversion in a Membrane Reactor. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 2, pp. 103–113. DOI: 10.1134/S0965544118020020.
15. 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, nos. 9–10, pp. 725–732. DOI 10.1007/s10556-020-00686-y.
16. Poristye pronitsaemye materialy: spravochnik [Porous Permeable Materials: Handbook, ed. by S.V. Belov]. Moscow, Metallurgiya publ., 1987, 335 p.
17. Zhivulko S.A., Avakov V.B., Landgraft I.K., Urusov A.R. Experience of practical implementation of hydrocarbon fuel conversion technology with hydrogen extraction from the reaction zone. *Trudy V Vserossiyskoy konferentsii* [The 5th All-Russian Conference “Fuel Elements and Power Installation Based on Them” : Proceedings], Suzdal, 2018, pp. 62–64. (In Russian).
18. Shigarov A.B., Kirillov V.A. Modeling of membrane reactor for steam methane reforming: From granular to structured catalysts. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2012, vol. 46, no. 2, pp. 97–107. DOI: 10.1134/S004057951202011X.
19. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Evaluation of design parameters for a 32- module disk-type membrane-catalytic reactor for producing high-purity hydrogen from diesel fuel. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2020, vol. 55, nos. 9–10, pp. 815–820. DOI: 10.1007/s10556-020-00698-8.

20. Vandyshev A.B., Makarov V.M., Usova T.B. Analyzing the conditions of hydrogen extraction from multicomponent hydrogen-containing gas mixtures by means of triple diagrams C-H-O. IMACH UrO RAN, 1998, deposited in VINITI 09.12.98. (In Russian).
21. Lukyanov B.N., Andreev D.V., Parmon V.N. Catalytic reactors with hydrogen membrane separation. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 154, p. 258–266. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.023.

Подана в журнал: 04.02.2020

УДК 66.071.6.001.57

DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.006-027

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДИСКОВОГО ТИПА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А. Б. Вандышев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
34, ул. Комсомольская, г. Екатеринбург, Российская Федерация*

✉ vandyshv@imach.uran.ru

Ответственный автор. Адрес электронной почты: vandyshv@imach.uran.ru

Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, 620049, г. Екатеринбург, Российская Федерация

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

Методом математического моделирования проведен системный анализ результатов испытаний единичного мембранно-каталитического модуля дискового типа получения высокочистого водорода из метана производительностью около $0,3 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ и проектных расчетных данных мембранно-каталитического реактора на базе 32 единичных модулей дискового типа получения высокочистого водорода из дизельного топлива производительностью $7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$.

Используемая математическая модель адекватно и на хорошем количественном уровне подтверждает известные в литературе экспериментальные и проектные данные. В рамках используемых модельных представлений рассмотрены возможные пути повышения как производительности мембранно-каталитических устройств дискового типа, так и экономичности извлечения высокочистого водорода из исходного углеводородного сырья.

Ключевые слова: математическое моделирование, мембранно-каталитические системы, высокочистый водород, метан, дизельное топливо.

1. Введение

К настоящему времени сохраняется достаточно устойчивый интерес к экспериментальному и теоретическому изучению устройств получения высокочистого водорода (99,999 %) из метана, природного газа и других углеводородов, связанный с развитием мембранно-каталитических (МК) систем, основанных на совмещении извлечения водорода на мембранах из палладия и его сплавов с каталитическими процессами [1–6]. Принцип и высокая эффективность МК-систем для получения высокочистого водорода экспериментально подтверждены наиболее представительными результатами длительных (~3000 ч) испытаний мембранного конвертора производительностью до $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [7]. Важное место при изучении закономерностей и разработке МК-систем получения высокочистого водорода из различных видов углеводородного сырья отводится созданию математических моделей, адекватно описывающих результаты испытаний, проектных расчетов и лабораторных исследований.

Адекватность математической модели [8, 9], разработанной для системы *высокотемпературный конвертор – высокотемпературный мембранный аппарат* получения высокочистого водорода из углеводородного сырья, подтверждена на достаточном количестве примеров МК-устройств, главным образом панельного и трубчатого типов [4, 9–12], включая и МК-конвертор производительностью до $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [7].

Цель работы – проанализировать с помощью математической модели [8, 9] новые экспериментальные данные испытаний индивидуального МК-модуля дискового типа [13] получения высокочистого водорода из метана, а также результаты проектного расчета МК-реактора [14] на базе 32 единичных МК-модулей дискового типа для производства высокочистого водорода из продуктов предварительной паровой конверсии дизельного топлива.

2. Анализ параметров единичного МК-модуля дискового типа получения высокочистого водорода из метана

Предварительный анализ [15] результатов испытаний единичного МК-модуля дискового типа [13] подтвердил его достаточно высокую эффективность при получении высокочистого водорода из метана.

Ниже детально рассмотрены конструктивные особенности перспективного мембранно-каталитического устройства. Схема единичного МК-модуля дискового типа [13] представлена на рис. 1. Конструктивно единичный МК-модуль [13] состоял из мембранного элемента дискового типа (рис. 1, поз. 1) с мембраной из сплава 75 % Pd–25 % Ag толщиной 50 мкм на пористой подложке и двухсторонней площадью 0,0323 м², а также катализатора конверсии метана на нетрадиционном носителе в виде двух дисковых пластин (рис. 1, поз. 2) из высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) [16], размещенных с обеих сторон мембранного элемента. Дисковые каталитические пластины, изготовленные из никеля чистотой 99,9 %, имели пористость 95 % [13] и представляли собой достаточно прочный каркас с ячеистой структурой. На поверхность ячеистого каркаса дисковых пластин нанесен активный слой Ni/MgO-катализатора.

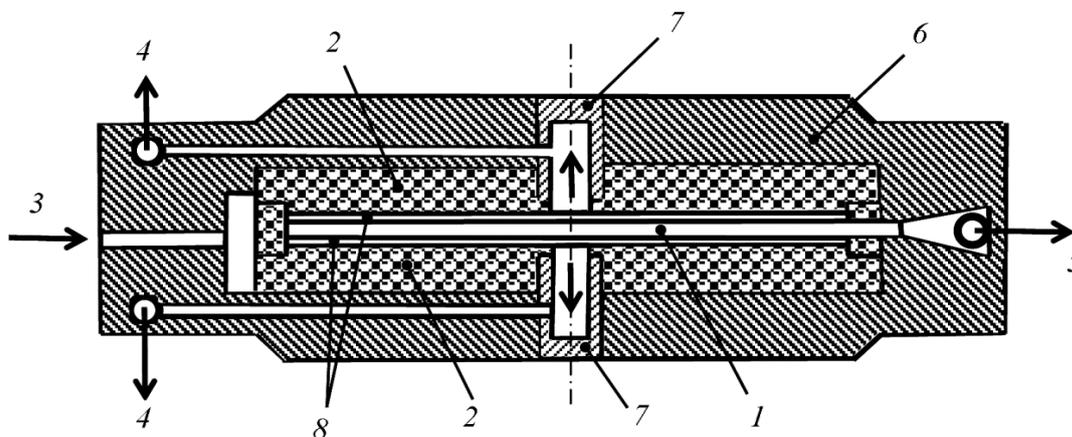


Рис. 1. Схема МК-модуля дискового типа с параллельной подачей реакционной смеси на обе стороны мембранного элемента [13]: 1 – двухсторонний дисковый мембранный элемент с общей площадью мембран 0,0323 м²; 2 – катализаторные дисковые пластины; 3 – подача реакционной смеси; 4 – выход сбросного газа; 5 – выход высокочистого водорода; 6 – корпус МК-модуля дискового типа; 7 – перегородка; 8 – каналы высотой ~0,7 мм между мембраной и каталитической пластиной

Мембранный элемент (рис. 1, поз. 1) и дисковые каталитические пластины (рис. 1, поз. 2) помещены в общий корпус (рис. 1, поз. 6), обогреваемый снаружи. По сравнению с традиционным гранулированным Ni/Al₂O₃ катализатором конверсии метана нетрадиционный носитель из ВПЯМ с активным Ni/MgO слоем обладают рядом преимуществ, таких как высокая теплопроводность и низкое гидравлическое сопротивление [13]. Благодаря устойчивой форме дисковой каталитической пластины удалось создать канал (рис. 1, поз. 8) высотой порядка 0,7 мм [13] между мембраной и катализатором для свободного прохождения разде-

ляемой водородосодержащей газовой смеси. Кроме того, в центре МК-модуля на выходе сбросного газа установлены перегородки (рис. 1, поз. 7), ограничивающие байпасные потоки реакционной смеси вне свободного канала (рис. 1, поз. 8). Подача исходной смеси метана с водяным паром осуществлялась через канал 3, а выход сбросного газа и высокочистого водорода – соответственно через каналы 4 и 5 (рис. 1).

Известно, что в каждом из 112 МК-модулей панельного типа, входящих в состав мембранно-каталитического конвертора производительностью до 40 м³ H₂/ч [7], был использован монолитный рифленый никелевый катализатор, установленный близко к поверхности мембраны без прямого контакта с ней, также образующий свободный канал между катализатором и мембраной. В этом канале, по мнению авторов [7], и осуществлялось селективное извлечение водорода из разделяемой газовой смеси, совмещенное с каталитическими процессами.

Несмотря на конструктивные особенности МК-модуля дискового типа [13], принцип его работы укладывается в рамках упрощенной технологической схемы для системы (ВТК–ВТМА) с катализатором конверсии метана в надмембранном пространстве мембранного аппарата, и лежащей в основе математической модели [8, 9] (рис. 2). Роль предварительного конвертора, аналогичного ВТК (рис. 2), в МК-модуле дискового типа (рис. 1) выполняет свободное от мембраны кольцо дисковых каталитических пластин из ВПЯМ шириной 10 мм.

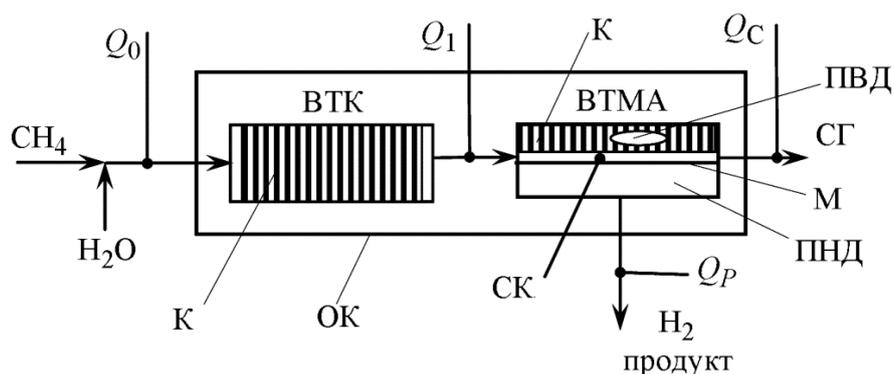
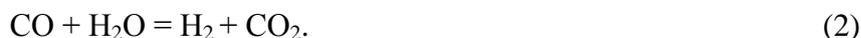


Рис. 2. Упрощенная схема системы ВТК-ВТМА: ВТК – высокотемпературный конвертор метана; ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; СК – свободный канал 0,7 мм; СГ – сбросной газ; К – катализатор конверсии метана; М – водородоселективная мембрана площадью 0,0323 м²; ОК – общий корпус; Q₀, Q₁, Q_c, Q_p – газовые потоки по ходу технологической схемы

В предварительном конверторе МК-модуля дискового типа (или ВТК на рис. 2) исходная смесь водяного пара с метаном согласно обратимым химическим реакциям (1, 2) в присутствии катализатора конверсии метана превращается в смесь простых газов (H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄), поступающих далее на извлечение водорода в свободный канал высотой ~0,7 мм между мембраной и катализатором (рис. 1, поз. 8):



Анализ параметров индивидуального МК-модуля дискового типа проводили с помощью математической модели [8, 9] мембранного извлечения высокочистого водорода в режиме идеального вытеснения из продуктов паровой конверсии углеводородов, учитывая

ющей отток водорода через сплошную мембрану из палладиевого сплава под действием перепада давлений и химическое взаимодействие между компонентами газовой фазы при мембранном извлечении водорода.

Математическая модель [8, 9] основана на уравнениях материального баланса по атомам водорода, кислорода и углерода, законе Дальтона для газовой смеси, законе действующих масс для обратимых химических реакций (1 и 2) и уравнении локальной диффузионной характеристики (3) для участка площади мембраны ΔF , вытекающей из закона Ричардсона–Сиверта:

$$\Delta Q_P = \frac{\gamma}{\delta} \sqrt{p_v} \cdot \Delta F \cdot \left(\sqrt{\frac{X_{H_2, H} - X_{H_2, K}}{2}} - \sqrt{X_{пред.}} \right), \quad (3)$$

где: ΔQ_P – поток высокочистого водорода через участок площади ΔF ; γ – коэффициент удельной водородопроницаемости мембраны; δ – толщина мембраны; p_v – абсолютное давление над мембраной; p_H – абсолютное давление под мембраной; $X_{пред.}$ – концентрационный предел ($X_{пред.} = p_H/p_v$); $X_{H_2, H}$ и $X_{H_2, K}$ – концентрации водорода в начале и конце участка площади мембраны ΔF .

Для проведения анализа методом математического моделирования выбран вариант дискового МК-модуля с параллельной подачей реакционной смеси с двух сторон мембранного диска (рис. 1). При этом приняты следующие технологические параметры: абсолютное давление в полости высокого давления (рис. 1, ПВД) $p_v = 1,3$ МПа [13], а абсолютное давление в полости низкого давления (рис. 1, ПНД) $p_H = 0,1$ МПа [13]. Рабочая температура принята равной 650 °С, как некоторая средняя величина в заявленном в работе [13] диапазоне температур 639 – 668 °С для элементов конструкции МК-устройства. Коэффициент удельной водородопроницаемости Pd–Ag мембраны при средней рабочей температуре 650 °С задан равным $\gamma = 0,017 \text{ см}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}^{0,5})$.

Проанализированы два штатных технологических режима [13] при отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ (1-й режим) и при отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$ (2-й режим). Расходы исходной парометановой смеси приняты для 1-го режима $Q_0 = 0,48 \text{ м}^3/\text{ч}$ [13], а для 2-го режима – $Q_0 = 0,35 \text{ м}^3/\text{ч}$ [13]. Здесь и далее по тексту объемные расходы приведены к нормальным условиям.

Результаты анализа с помощью модели [8, 9] для указанных выше 2 штатных технологических режимов [13] представлены графически (рис. 3). Расчетная производительность по высокочистому водороду единичного МК-модуля дискового типа при фиксированных начальных технологических условиях с увеличением расчетной площади мембраны увеличивается и достигает максимальной величины $Q_p = 0,323 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 1-го режима (рис. 3, кривая 1) и $Q_p = 0,301 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 2-го режима (рис. 3, кривая 2).

Максимальные расчетные площади мембраны для этих режимов совпадают с установленной площадью мембраны $F_{уст.} = 0,0323 \text{ м}^2$ (рис. 3, линия 8). Отличие максимальных расчетных Q_p от экспериментальных значений для 1-го и 2-го штатных режимов [13] незначительно и составляет порядка 10 % (рис. 3, линия 9 и 10).

По мере извлечения водорода расчетные концентрации водорода (рис. 3, кривые 3, 4) и метана (рис. 3, кривые 5, 6) для 2 исследованных штатных режимов уменьшаются с увеличением расчетной площади мембраны. При этом конечные концентрации водорода над поверхностью мембраны (рис. 3, кривые 3, 4) при $F_{расч.} = F_{уст.}$ составляют 0,189 и 0,162 моль. долей (табл. 1) соответственно для 1-го и 2-го штатных режимов, что существенно выше величины концентрационного предела $X_{пред.} = p_H/p_v = 0,1/1,3 = 0,077$ моль. долей (рис. 3, линия 7) и свидетельствует о недостаточно полном извлечении водорода.

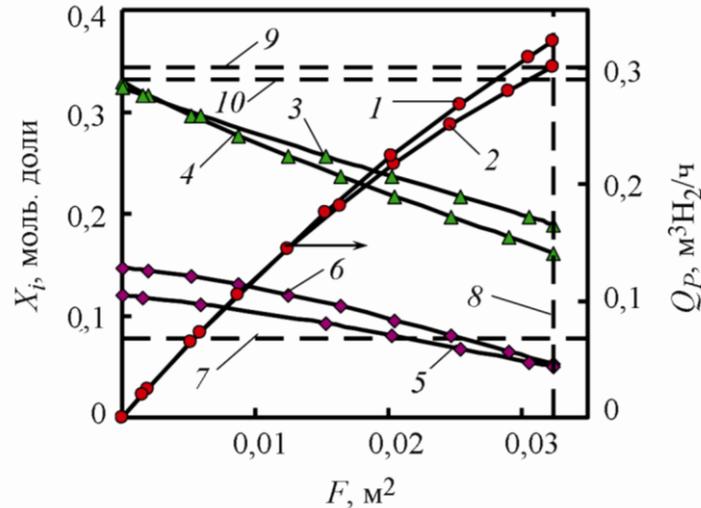


Рис. 3. Зависимости производительности Q_p (1, 2), а также концентраций водорода X_{H_2} (3, 4) и метана X_{CH_4} (5, 6) от площади мембраны F единичного МК-модуля дискового типа: 1, 3, 5 – 1-й технологический режим; 2, 4, 6 – 2-ой технологический режим; 7 – уровень концентрационного предела $X_{пред.} = 0,077$ моль. доли; 8 – уровень установленной площади мембраны $F_{уст.} = 0,0323$ м²; 9 – уровень экспериментальной производительности $Q_p = 0,29$ м³/ч для 1-го режима [13]; 10 – уровень экспериментальной производительности $Q_p = 0,273$ м³/ч для 2-го режима [13]

Дополнительно о недостаточно полном извлечении водорода с учетом того, что метан принимает косвенное участие в извлечении H_2 через смещение химического равновесия (1) вправо при отводе водорода через мембрану, свидетельствуют и концентрации остаточного метана (рис. 3, кривые 5, 6) при $F_{расч.} = F_{уст.}$.

В численном виде результаты анализа параметров единичного МК-модуля дискового типа для 1-го и 2-го штатных режимов представлены соответственно в 1-й и 2-й строках (табл. 1). Степени конверсии метана на выходе из МК-модуля дискового типа, рассчитанные по формуле (4) из работы [2] на основании составов сбросного газа, составили $СК = 0,85$ (1-й режим) и $СК = 0,88$ (2-й режим), что практически полностью совпало с экспериментальными величинами из работы [13].

$$СК = (X_{CO} + X_{CO_2}) / (X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4}), \quad (4)$$

где: X_{CO} , X_{CO_2} и X_{CH_4} – равновесные концентрации компонентов газовой фазы.

Степени извлечения водорода, рассчитанные по формуле (5) из работы [2], составили $Y_{H_2} = 0,82$ (1-й режим) и $Y_{H_2} = 0,89$ (2-й режим) и незначительно отличались от данных из работы [13] $Y_{H_2} = 0,77$ и $Y_{H_2} = 0,86$ (табл. 1):

$$Y_{H_2} = Q_p / (Q_p + Q_C \cdot X_{H_2,C}), \quad (5)$$

где: Q_p , Q_C – потоки высокочистого водорода и сбросного газа соответственно; $X_{H_2,C}$ – концентрация водорода в сбросном газе на выходе из индивидуального мембранного модуля дискового типа.

Таблица 1 – Параметры единичного МК-модуля дискового типа

Режим	Расчетные параметры МК-модуля дискового типа при средней температуре 650 °С, $p_b = 1,3$ МПа, $p_n = 0,1$ МПа								
	Q_0 , м ³ /ч	F , 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	СК	Y_{H_2}
1	0,48	0,0323 0,0323*	0,323 0,29*	10	0,189	0,673	2,69	0,85 (0,85*)	0,82 (0,77*)
2	0,35	0,0323 0,0323*	0,301 0,273*	9,32	0,162 0,161*	0,86	2,92	0,88 (0,87*)	0,89 (0,86*)
3	0,190	0,0323 0,0323*	0,177	5,49	0,0778	0,932	3,73	0,994	0,95
4	0,156	0,0323 0,0323*	0,166	5,14	0,0775	1,065	3,73	0,989	0,96
5	0,626	0,0323 0,0323*	0,593	18,4	0,0587	0,947	3,79	0,993	0,994

*Данные из работы [13].

О недостаточно высокой экономичности извлечения водорода дополнительно свидетельствуют удельные показатели объемных выходов водорода (q_V) 0,673 и 0,86 м³Н₂/м³ сырья, а также мольных выходов водорода (q_M) 2,69 и 2,92 моль. Н₂/моль. СН₄, для 1-го и 2-го штатных режимов, соответственно (табл. 1). Для оценки интенсивности отвода водорода через мембрану рассчитали величины средних плотностей потоков диффузии водорода $J_{H_2} = Q_p/F_{расч.}$, которые составили 10 м³Н₂/(м²·ч) и 9,32 м³Н₂/(м²·ч) для 1-го и 2-го штатных режимов в 1-й и 2-й строках (табл. 1).

Проведенный методом математического моделирования анализ показал, что экспериментальные данные по производительности (основной показатель), степени конверсии метана и степени извлечения водорода (косвенные показатели) для единичного МК-модуля дискового типа в случае 1-го и 2-го штатных технологических режимов [13] достаточно хорошо представлены в рамках модельных представлений из работ [8, 9].

Термодинамическую вероятность углеродоотложения для 1-го и 2-го штатных режимов оценивали по безразмерному критерию $\omega = p_c/p_b$, предложенному ранее в работе [8], где p_c – давление углеродоотложения, а p_b – абсолютное давление газа в надмембранном пространстве. Величину давления углеродоотложения рассчитывали по формуле $p_c = X_{CO_2} \cdot K_6 \cdot p_0^0 / X_{CO}^2$, где X_{CO_2} и X_{CO} – равновесные мольные доли диоксида и оксида углерода в газовой фазе соответственно; p_0^0 – абсолютное стандартное давление (в нашем случае $p_0^0 = 0,1$ МПа); K_6 – константа химического равновесия (6), рассчитанная на основании термодинамических данных:



Оценка термодинамической вероятности углеродоотложения показала, что для исследованных 1-го и 2-го штатных технологических режимов [13] вероятность выпадения углерода отсутствует на всей протяженности площади мембраны, о чем свидетельствуют зависи-

мости $\omega - F$ (рис. 4, кривые 1, 2), лежащие выше границы углеродоотложения ($\omega = 1$) (рис. 4, линия 3).

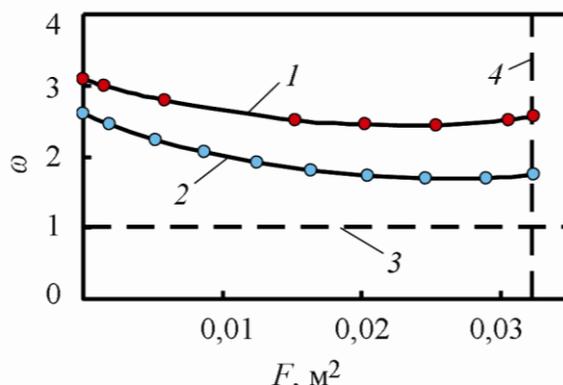


Рис. 4. Зависимости критерия термодинамической вероятности углеродоотложения ω от площади мембраны F : 1 – 1-й штатный режим ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$); 2 – 2-й штатный режим ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$); 3 – граница углеродоотложения ($\omega = 1$); 4 – граница установленной площади мембраны $F_{\text{уст.}} = 0,0323 \text{ м}^2$

В целях более полного использования сырья при получении высокочистого водорода в единичном МК-модуле дискового типа провели дополнительный анализ. При сохранении основных параметров единичного МК-модуля дискового типа для 1-го и 2-го штатных режимов [13] уменьшили расходы исходных паро-метановых смесей Q_0 с $0,48 \text{ м}^3/\text{ч}$ (1-й режим) до $0,19 \text{ м}^3/\text{ч}$ (3-й режим) и с $0,35 \text{ м}^3/\text{ч}$ (2-й режим) до $0,156 \text{ м}^3/\text{ч}$ (4-й режим). Результаты анализа 3-го и 4-го режимов методом математического моделирования представлены на рис. 5 и в табл. 1 (режимы 3 и 4). В этом случае расчетные максимальные производительности единичного МК-модуля дискового типа при сохранении равенства расчетной и установленной площади мембраны величин снизились и достигли $Q_p = 0,177 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 3-го режима (рис. 5, кривая 1) и $Q_p = 0,166 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 4-го режима (рис. 5, кривая 2). Это существенно ниже, чем для 1-го и 2-го штатных режимов. Интенсивность отвода водорода через мембрану также уменьшилась до величин средней плотности потока диффузии водорода $5,49 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ (табл. 1, режим 3) и $5,14 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ (4-й режим).

В отличие от 1-го и 2-го режимов зависимости Q_p от F (рис. 5, кривые 1, 2) выходят на насыщение при приближении концентраций водорода над мембраной к концентрационному пределу $X_{\text{пред.}} = p_{\text{H}}/p_{\text{в}} = 0,1/1,3 = 0,077$ моль. долей и свидетельствуют о достаточно полном извлечении водорода (рис. 5, линия 7).

Концентрации метана (рис. 5, кривые 5, 6) для 3-го и 4-го режимов также уменьшаются с увеличением площади мембраны до более низких значений по сравнению с 1-м и 2-м режимами.

Более высокую экономичность извлечения водорода с точки зрения расхода исходного сырья подтверждают удельные показатели объемного выхода (q_v) $0,932$ и $1,065 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья (табл. 1, режимы 3, 4) соответственно для 3-го и 4-го режимов, а также мольного выхода водорода $q_M = 3,73$ моль. $\text{H}_2/\text{моль. CH}_4$ (табл. 1, режимы 3, 4) для обоих режимов. Высокую экономичность извлечения водорода также характеризуют степени конверсии метана на выходе из МК-модуля дискового типа, рассчитанные по формуле (3). Для 3-го режима $\text{СК} = 0,994$, для 4-го режима $\text{СК} = 0,989$ (табл. 1, режимы 3, 4). Также высокую экономичность извлечения водорода характеризуют степени извлечения водорода, рассчитанные по формуле (4), которые составили $Y_{\text{H}_2} = 0,95$ и $Y_{\text{H}_2} = 0,96$ для 3-го и 4-го режимов соответственно (табл. 1, режимы 3, 4).

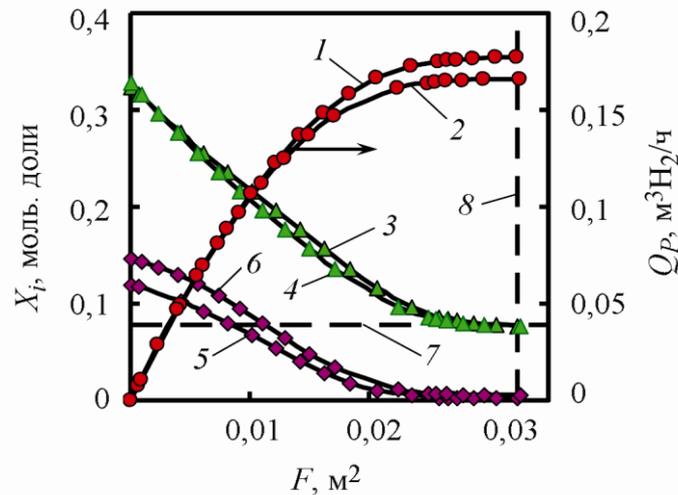


Рис. 5. Зависимости производительности Q_p (1, 2), а также концентраций водорода X_{H_2} (3, 4) и метана X_{CH_4} (5, 6) от площади мембраны F единичного МК-модуля дискового типа 1, 3, 5 – 3-й технологический режим; 2, 4, 6 – 4-й технологический режим; 7 – уровень концентрационного предела $X_{пред.} = 0,077$ моль. доли; 8 – уровень установленной площади мембраны $F_{уст.} = 0,0323$ м²

С целью дальнейшей оптимизации параметров единичного МК-модуля дискового типа рассмотрели еще один (5-й) режим со следующими исходными данными. Толщину мембраны из сплава 75 %Pd–25 %Ag на пористой подложке уменьшили с 50 до 20 мкм. Абсолютное давление над мембраной увеличили с 1,3 до 2,6 МПа, а абсолютное давление под мембраной увеличили с 0,1 до 0,15 МПа. Отметим, что более высокое давление под мембраной (p_n) обеспечивает подачу водорода-продукта потребителю не только самотеком, но и под избыточным давлением. Расход исходной парометановой смеси при отношении $H_2O/CH_4 = 3$ с $Q_0 = 0,48$ (для режима 1) увеличили до $Q_0 = 0,626$ м³/ч (режим 5). Среднюю рабочую температуру МК-устройства (650 °С), общую площадь мембраны (0,0323 м²) и коэффициент удельной водородопроницаемости $\gamma = 0,017$ см³H₂·мм/(см²·с·ат^{0,5}) оставили без изменений.

Результаты анализа для 5-го режима представлены в табл. 1. Расчеты показали, что за счет интенсификации процесса диффузионного отвода водорода через мембрану ($J_{H_2} = 18,4$ м³H₂/(м²·ч)) и увеличения потока исходного сырья ($Q_0 = 0,626$ м³/ч) максимальная расчетная производительность единичного МК-модуля дискового типа увеличилась до $Q_p = 0,593$ м³H₂/ч на той же установленной площади мембраны ($F_{уст.} = 0,0323$ м²), что в 1,83 раза больше максимального $Q_p = 0,323$ м³H₂/ч для 1-го штатного режима (табл. 1). Отметим, что практически такое же увеличение производительности МК-модуля дискового типа по данным оценок из работы [13], удалось достичь, но только при 10-и кратном уменьшении толщины мембраны

с	50	до
		5 мкм

при одинаковой степени извлечения водорода $Y_{H_2} = 70$ %.

При принятом для 5-ого режима комплексе условий более глубокое извлечение водорода осуществляется до концентрации водорода над поверхностью мембраны $X_{H_2} = 0,0587$ моль. долей (табл. 1), близкой к концентрационному пределу $X_{пред.} = p_n/p_v = 0,15/2,6 = 0,0577$ моль. долей. Как и для 3-го режима, высокую экономичность извлечения водорода характеризуют рассчитанные для 5-го режима степень конверсии метана $СК = 0,993$ и степень извлечения водорода $Y_{H_2} = 0,994$ на выходе из МК-модуля дискового типа. Расчетные величины удельных показателей объемного и мольного выходов

водорода для 5-го режима, как и для 3-его режима, достаточно высокие и составили $q_v = 0,947 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$ и $q_M = 3,79 \text{ моль. H}_2/\text{моль. CH}_4$ (табл. 1).

Результатов анализа единичного МК-модуля дискового типа следует, что математическая модель [8, 9] адекватно и на хорошем количественном уровне описывает экспериментальные данные из работы [13]. В рамках модельных представлений [8, 9] рассмотрены возможные пути повышения, как производительности МК-устройства, так и экономичности извлечения высокочистого водорода из исходного углеводородного сырья.

Обращает на себя внимание достаточно высокий уровень конструкторских и технологических решений при создании единичного МК-модуля дискового типа [13], открывающий перспективы для дальнейшего развития подобных мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из различных видов углеводородного сырья. Из сравнения параметров индивидуальных МК-модулей панельного [9] и дискового типа [13], приведенного в табл. 2, видно, что их производительности по высокочистому водороду достаточно близки.

Таблица 2 – Сравнение параметров единичных МК-модулей панельного [9] и дискового [13] типов

Параметры мембранно-каталитических модулей		
Параметры	МК-модуль панельного типа, производительность $0,39 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$ [9]	МК-модуль дискового типа, производительность $0,3 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$ [13]
Температура, °C	550	650
Отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	3	3
$Q_{\text{ПГ}}$, $\text{м}^3/\text{ч}$	0,1158 (0,0946*)	–
Q_{CH_4} , $\text{м}^3/\text{ч}$	–	0,12 (0,12**)
p_v , МПа	0,9 (0,9*)	1,3 (1,3**)
p_n , МПа	0,073 (0,04*)	0,1 (0,1**)
F , м^2	0,035 (0,092*)	0,0323 (0,0323**)
Q_p , $\text{м}^3/\text{ч}$	0,39 (0,39*)	0,323 (0,29**)
J_{H_2} , $\text{м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	11,1 (4,23*)	10 (9**)

Примечание. ПГ – природный газ: 88,5 % CH_4 ; 4,6 % C_2H_6 ; 5,4 % C_3H_8 и 1,5 % C_4H_{10} [7]; *Данные из работы [9], **данные из работы [13].

Известно, что из 112 мембранно-каталитических модулей панельного типа был сформирован и испытан МК-конвертор производительностью до $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [7]. Индивидуальные мембранно-каталитические модули дискового типа [13] также могут представлять интерес с точки зрения наращивания производительности МК-устройств путем увеличения числа параллельно работающих модулей. Так, на базе 32 параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических модулей дискового типа [13] в работе [14] представлены результаты проектного расчета мембранно-каталитического реактора с повышенной производительностью $Q_p = 7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для получения высокочистого водорода из продуктов предварительной паровой конверсии дизельного топлива.

3. Анализ проектных параметров мембранно-каталитического реактора на базе 32 МК-модулей дискового типа для получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии дизельного топлива

В работе [14] представлены результаты проектного расчета мембранно-каталитического реактора (в составе топливного процессора) на базе 32 параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических модулей дискового типа, расположенных в 8 секциях по 4 модуля в каждой (рис. 6 и 7). Мембранно-каталитический реактор [14] предназначен для получения высокочистого водорода с проектной производительностью $7,45 \text{ м}^3\text{Н}_2/\text{ч}$ из продуктов предварительной паровой конверсии дизельного топлива (ДТ).

Характеристики индивидуального МК-модуля дискового типа, лежащие в основе проектного расчета [14], экспериментально и теоретически исследованы в работе [13] на исходных паро-метановых смесях в качестве сырья.

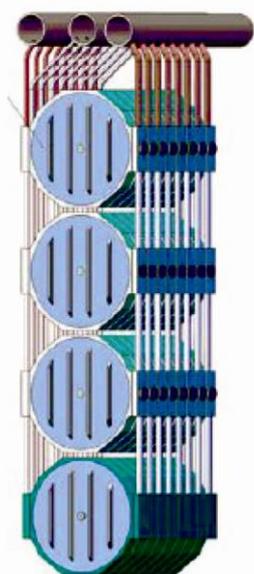


Рис. 6. МК-блок из 8 секций по 4 мембранно-каталитических модуля дискового типа в каждой [17]



Рис. 7. Внешний вид установки получения высокочистого водорода из углеводородного сырья на базе МК-реактора [17]

В настоящем разделе проверена адекватность математической модели [8, 9] и проанализированы возможные пути оптимизации параметров МК-реактора, работающего по схеме с параллельным распределением потока реакционной смеси [14].

Проектные расчеты в работе [14] выполнены на базе математической модели работ [13, 14, 18], основанной на уравнениях химической кинетики с учетом неизотермичности мембранно-каталитических модулей («кинетическая» модель), протестированной на результатах собственных испытаний единичного мембранно-каталитического модуля дискового типа [13]. В данном случае «кинетическая» модель привязана к дисковой геометрии МК-модулей и предполагает, что производительность мембранного модуля определяется диффузией реагентов через слой катализатора к поверхности мембраны (эффект «концентрационной поляризации»), теплопроводностью слоя катализатора и потоком водорода через Pd–Ag мембрану. Отметим, что «кинетическая» модель [13, 14, 18] использована авторами только для собственных исследований. Результаты проверки адекватности «кинетической» модели на экспериментальных данных других авторов неизвестны.

В каждом индивидуальном мембранно-каталитическом модуле дискового типа в качестве активного компонента использован Ni/MgO-катализатор конверсии метана, нанесенный на поверхность ячеистой пористой структуры дисковых пластин из «пеноникеля» (или высокопористого ячеистого материала ВПЯМ [16]) диаметром 160 мм и толщиной 4 мм, расположенные по обе стороны дискового мембранного элемента [13, 14].

Упрощенная технологическая схема установки получения высокочистого водорода производительностью $Q_p = 7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [14] из дизельного топлива на базе 32 параллельно работающих мембранно-каталитических модулей дискового типа с использованием модельных представлений для системы (ВТК–ВТМА) [8, 9] представлены на рис. 8.

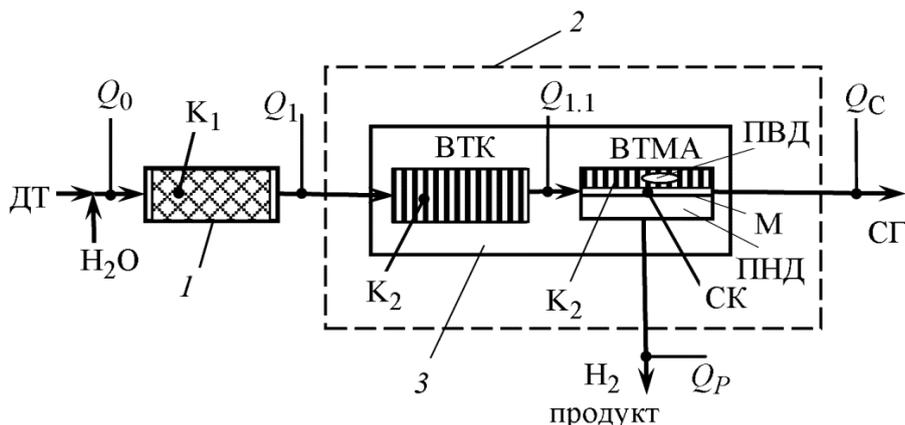
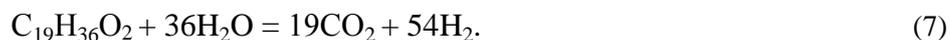


Рис. 8. Упрощенная технологическая схема установки получения высокочистого водорода из дизельного топлива: 1 – отдельный реактор предварительной паровой конверсии дизельного топлива; 2 – МК-реактор на базе 32 МК-модулей дискового типа с общей площадью мембран $F_{\text{уст.}} = 1,0336 \text{ м}^2$; 3 – МК-модуль дискового типа; ВТК – высокотемпературный конвертер метана; ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; М – мембрана; СК – свободный канал 0,7 мм; ОК – общий корпус МК-модуля дискового типа; ДТ – дизельное топливо; СГ – сбросной газ; K_1 – катализатор конверсии ДТ; K_2 – катализатор конверсии метана; $Q_0, Q_1, Q_{1.1}, Q_c, Q_p$ – газовые потоки по ходу технологической схемы

Предварительно методика анализа параметров установки получения высокочистого водорода производительностью $Q_p = 7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [14] из дизельного топлива на базе 32-х параллельно работающих мембранно-каталитических модулей дискового типа отработана в работе [19] с учетом более сложного атомного состава дизельного топлива по сравнению с метаном.

При проведении анализа первоначально оценили основные параметры отдельного традиционного каталитического реактора предварительной паровой конверсии ДТ (рис. 8, поз. 1). Для проведения проверочных расчетов приняты следующие исходные данные: дизельное топливо, согласно данным работы [5], отвечает химической формуле $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$; отношение водяного пара к углеродному атому углеводородного сырья в исходной смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$; средняя рабочая температура в реакторе предварительной конверсии принята равной $520 \text{ }^\circ\text{C}$; абсолютное давление задано равным 1,3 МПа [14]. Объемный выходной поток продуктов предварительной паровой конверсии ДТ принят, как и в работе [14] $Q_1 = 13 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Исходная смесь дизельного топлива с водяным паром в реакторе предварительной конверсии (рис. 8, поз. 1) согласно водородообразующей реакции (7) и сопряженных обратимых химических реакций (1, 2), превращается в смесь простых газов $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$:



С помощью методики для тройных диаграмм С–Н–О [20], учитывая неизменность состава по атомам водорода, кислорода и углерода в исходной смеси и продуктах паровой конверсии ДТ, рассчитали равновесный состав газовой смеси на выходе из отдельного реактора паровой конверсии дизельного топлива (рис. 8, поз. 1). Результаты расчетов состава продуктов паровой конверсии ДТ, приведенные в табл. 3, практически не отличались от данных работы [14]. Дополнительно с помощью методики [20] оценили объемный расход исходной смеси водяного пара и дизельного топлива на входе в отдельный реактор предварительной паровой конверсии ДТ, который составил величину $Q_0 = 10,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 3).

Таблица 3 – Технологические параметры реактора предварительной паровой конверсии дизельного топлива

Ре-жим	H ₂ O/C	t _{ср.} , °C	Q ₀ , м ³ /ч	Q ₁ , м ³ /ч	Концентрации продуктов паровой конверсии дизельного топлива на выходе из реактора, об. %				
					H ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄
1	3	520	10,5	13	12,9	60,6	10,5	0,5	15,5
	3*	520*	–	13*	12,8*	60,4*	9,9*	0,5*	16,4*

*Данные из работы [14].

Далее продукты предварительной паровой конверсии дизельного топлива с общим расходом $Q_1 = 13 \text{ м}^3/\text{ч}$ (рис. 8) и абсолютным давлением 1,3 МПа подаются на вход каждого из 32-х параллельно работающих индивидуальных мембранно-каталитических модулей дискового типа со средней рабочей температурой, принятой равной 650 °C.

Анализ параметров МК-реактора (рис. 8, поз. 2) из 32 мембранно-каталитических модулей дискового типа проводили с помощью математической модели [8, 9]. Для проведения анализа МК-реактора приняты следующие исходные технологические параметры: абсолютное давление в полости высокого давления (ПВД) $p_v = 1,3 \text{ МПа}$ [14], абсолютное давление в полости низкого давления (ПНД) $p_n = 0,1 \text{ МПа}$ [14]. Средняя рабочая температура каждого из 32 МК-модулей дискового типа принята равной 650 °C. Суммарная установленная площадь мембран из палладиевого сплава толщиной 50 мкм на пористой подложке в МК-реакторе [14] составляет $F_{\text{уст.}} = 0,0323 \cdot 32 = 1,0336 \text{ м}^2$. Коэффициент удельной водородопроницаемости Pd–Ag мембраны при рабочей температуре 650 °C, как и ранее, принят равным $\gamma = 0,017 \text{ см}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}^{0,5})$.

Проходя через слой катализатора конверсии метана дискового типа, свободного от мембраны, соотношение продуктов конверсии в реакционном газе изменяется за счет более высокой средней рабочей температуры (650 °C) и при неизменном абсолютном давлении $p_v = 1,3 \text{ МПа}$. На входе в мембранную часть каждого из 32 МК-модулей дискового типа суммарный объемный расход продуктов конверсии дизельного топлива по нашей оценке составил $Q_{1,1} = 14,3 \text{ м}^3/\text{ч}$, а расчетный равновесный химический состав: H₂ = 27,12; H₂O = 48,81; CO₂ = 11,41; CO = 3,1 и CH₄ = 9,55 об. %. Именно этот состав водородосодержащей газовой смеси подается в канал между мембраной и катализатором высотой порядка 0,7 мм [13, 14], где и подвергается мембранному извлечению водорода, сопряженному с вовлечением в этот процесс метана через смещение химического равновесия (1) вправо при отводе водорода через мембрану.

Результаты анализа методом математического моделирования представлены графически на рис. 9. Расчетная производительность МК-реактора (рис. 9, кривая 1) с ростом расчетной площади мембраны увеличивается и при $F_{\text{расч.}} = 1,033 \text{ м}^2$ близкой к установлен-

ной $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$ (рис. 9, линия 8) достигает максимального значения $Q_P = 7,67 \text{ м}^3 \text{ Н}_2/\text{ч}$, что достаточно близко к проектной величине $Q_P = 7,45 \text{ м}^3 \text{ Н}_2/\text{ч}$ из работы [14], отмеченной на рис. 9 линией 7. Расхождение с проектной производительностью минимально и составляет около 3 %.

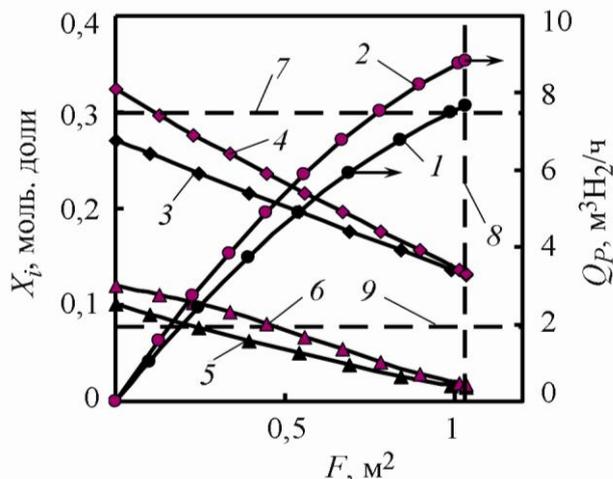


Рис. 9. Расчетные зависимости производительности Q_P (1, 2), концентраций водорода X_{H_2} (3, 4) и концентраций метана X_{CH_4} (5, 6) от площади мембраны F мембранно-каталитического реактора [14]: 1, 3, 5 – дизельное топливо; 2, 4, 6 – метан; 7 – уровень проектной производительности МК-реактора $Q_P = 7,45 \text{ м}^3 \text{ Н}_2/\text{ч}$; 8 – уровень общей установленной площади мембраны $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$; 9 – уровень концентрационного предела $X_{пред.} = 0,077$ моль. долей

По мере извлечения водорода его концентрация (рис. 9, кривая 3) уменьшается с увеличением площади мембраны и при $F_{расч.} = 1,033 \text{ м}^2$, практически равной $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$ достигает величины $X_{\text{H}_2} = 0,131$ моль. долей, что заметно больше величины концентрационного предела $X_{пред.} = p_{\text{н}}/p_{\text{в}} = 0,1/1,3 = 0,077$ моль. долей и свидетельствует о недостаточно полном извлечении водорода. Расчетная концентрация метана с увеличением площади мембраны также уменьшается и достигает величины $X_{\text{CH}_4} = 0,015$ моль. доли при $F_{расч.} = 1,033 \text{ м}^2$ (рис. 9, кривая 3).

В численном виде результаты анализа параметров получения высокочистого водорода из дизельного топлива в мембранно-каталитическом реакторе [14] представлены в 1-й строке табл. 4 (1-й режим). Удельный показатель объемного выхода водорода составил $q_v = 0,73 \text{ м}^3 \text{ Н}_2/\text{м}^3$ сырья, а мольного выхода водорода $q_m = 42,34$ моль. $\text{Н}_2/\text{моль}$ углеводорода. Последний показатель с учетом недостаточно полного извлечения водорода по величине близок к стехиометрическому коэффициенту при водороде (равному 54) для водородообразующей реакции (7). Кроме того, оценили общий объемный расход сбросного газа $Q_c = 9,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и химический состав на выходе из мембранной части всех МК-модулей дискового типа: $\text{Н}_2 = 13,11$; $\text{Н}_2\text{О} = 49,01$; $\text{СО}_2 = 32,19$; $\text{СО} = 4,23$; $\text{СН}_4 = 1,46$ об. %. Наша оценка параметров сбросного газа хорошо коррелирует с результатами проектного расчета из работы [18]: $Q_c = 9,14 \text{ м}^3/\text{ч}$ и концентрации $\text{Н}_2 = 10,3$; $\text{Н}_2\text{О} = 51,1$; $\text{СО}_2 = 31,3$; $\text{СО} = 2,5$; $\text{СН}_4 = 4,8$ об. %.

Таким образом, можно констатировать, что математическая модель [8, 9] адекватно и на хорошем количественном уровне описывает результаты проектного расчета по «кинетической» модели МК-реактора [14] получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии ДТ.

Таблица 4 – Параметры получения высокочистого водорода в мембранно-каталитическом реакторе [14]

Режим	Параметры МК-конвертора								
	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{в}}, \text{МПа}$	$p_{\text{н}}, \text{МПа}$	$F_{\text{расч.}}, \text{м}^2$	$Q_p, \text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$	$J_{\text{H}_2}, \text{м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	$\text{XH}_2, \text{моль. доли}$	$q_{\text{в}}, \frac{\text{м}^3\text{H}_2}{\text{м}^3\text{сырья}}$	$q_{\text{м}}, \frac{\text{моль H}_2}{\text{моль у.в.}}$
1	650	1,3	0,1	1,033 1,0336*	7,67 7,45*	7,42	0,131	0,73	42,3
2	650			1,0331 1,0336*	8,84	8,56	0,133	0,84	3,37
3	650	2,6	0,15	1,033 1,0336*	15,4	14,9	0,0586	0,86	49,8

*Данные из работы [14].

Это обстоятельство свидетельствует о том, что производительность МК-реактора с дисковыми мембранно-каталитическими модулями [14], согласно модельным представлениям [8, 9] определяется (лимитируется) только диффузионным отводом водорода через мембрану.

Дополнительно провели аналогичный анализ при тех же технологических условиях для МК-реактора [14], но при использовании в качестве сырья парометановой смеси (2-й режим) с исходным объемным расходом $Q_0 = 10,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, таким же как для 1-го режима (дизельное топливо), с отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$.

Упрощенная технологическая схема для этого режима представлена на рис. 10. Отметим, что в этом случае (2-й режим) исходная смесь $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ подается непосредственно на входы всех 32 МК-модулей дискового типа без использования отдельного традиционного конвертора (рис. 8, поз. 1) Результаты анализа в графическом виде представлены кривыми 2, 4, 6 на рис. 9, а в численном виде – в табл. 4 (2-й режим). При использовании метана в качестве сырья максимальная производительность МК-реактора [14] достигает величины $Q_p = 8,84 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при расчетной площади $F_{\text{расч.}} = 1,033 \text{ м}^2$, близкой к установленной площади мембраны $F_{\text{уст.}} = 1,0336 \text{ м}^2$. Для 2-го режима более высокая производительность МК-реактора при прочих равных условиях обусловлена повышенным содержанием атомов водорода в метане по сравнению с дизельным топливом (1-й режим).

Для 2-го режима удельный показатель объемного выхода водорода составил $q_{\text{в}} = 0,84 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$, а мольного выхода водорода – $q_{\text{м}} = 3,37 \text{ моль H}_2/\text{моль CH}_4$. Последний показатель с учетом недостаточно полного извлечения водорода по величине близок к стехиометрическому коэффициенту при водороде, равном 4 для водородообразующей реакции (1). Для представленных в табл. 4 1-го и 2-го режимов оценили среднюю плотность потока диффузии водорода через мембрану в мембранно-каталитическом реакторе [14], которая составила $J_{\text{H}_2} = 7,42 \text{ м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ и $J_{\text{H}_2} = 8,56 \text{ м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, соответственно для 1-го режима (дизельное топливо) и 2-ого режима (метан).

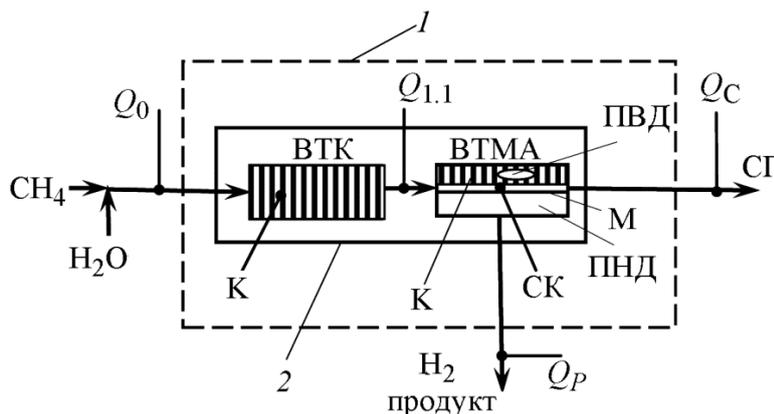


Рис. 10. Упрощенная технологическая схема получения высокочистого водорода из метана: 1 – МК-реактор на базе 32 МК-модулей дискового типа с общей площадью мембран $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$; 2 – МК-модуль дискового типа; ВТК – высокотемпературный конвертор метана; ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; М – мембрана; СК – свободный канал 0,7 мм; ОК – общий корпус МК-модуля дискового типа; СГ – сбросной газ; К – катализатор конверсии метана; Q_0 , $Q_{1.1}$, Q_c , Q_p – газовые потоки по ходу технологической схемы

Кроме того, для 2-го режима рассчитали состав сбросного газа на выходе из мембранной части МК-модулей дискового типа: $\text{H}_2 = 13,33$; $\text{H}_2\text{O} = 47,33$; $\text{CO}_2 = 33,06$; $\text{CO} = 4,56$; $\text{CH}_4 = 1,72$ об. %, который оказался достаточно близким к составу сбросного газа для 1-го режима (табл. 4). Приведенные результаты анализа МК-реактора из 32 мембранно-каталитических модулей дискового типа для 2-го режима показали, что в качестве сырья можно использовать исходные смеси водяного пара с метаном.

Оценку термодинамической вероятности углеродоотложения для 1-го режима (дизельное топливо) и 2-го режима (метан), как и в 1-м разделе, осуществляли по безразмерному критерию $\omega = p_c/p_v$ [8]. Результаты количественной оценки вероятности углеродоотложения в виде графических зависимостей безразмерного критерия углеродоотложения ω от площади мембраны F , представленные кривыми 1, 2 на рис. 11 соответственно для 1-го и 2-го режимов, лежат выше границы углеродоотложения (горизонтальная пунктирная линия 3 на рис. 11) во всем диапазоне расчетных площадей от 0 до $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$ (вертикальная пунктирная линия 4 на рис. 10) и свидетельствуют об отсутствии выпадения углерода.

С целью оптимизации параметров МК-реактора с 32 мембранно-каталитическими модулями дискового типа дополнительно рассмотрели еще один 3-й режим со следующими исходными данными. Толщину мембраны из сплава 75 %Pd–25 %Ag на пористой подложке уменьшили с 50 до 20 мкм. Абсолютное давление над мембраной увеличили с 1,3 до 2,6 МПа, а абсолютное давление под мембраной увеличили с 0,1 до 0,15 МПа. Расход исходной смеси водяного пара с ДТ при отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$ увеличили с $Q_0 = 10,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ (для 1-го режима) до $Q_0 = 17,92 \text{ м}^3/\text{ч}$ (3-й режим).

Среднюю рабочую температуру отдельного конвертора дизельного топлива (520 °C), среднюю рабочую температуру МК-реактора (650 °C), общую установленную площадь мембраны ($1,0336 \text{ м}^2$) и коэффициент удельной водородопроницаемости $\gamma = 0,017 \text{ см}^3\text{H}_2\cdot\text{мм}/(\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{ат}^{0,5})$ оставили на прежнем уровне (рис. 8).

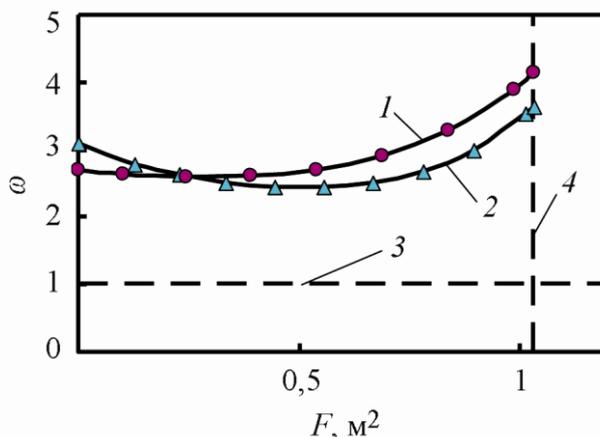


Рис. 11. Зависимости критерия термодинамической вероятности углеродоотложения ω от площади мембраны F : 1 – дизельное топливо; 2 – метан; 3 – граница углеродоотложения ($\omega = 1$); 4 – граница установленной площади мембраны $F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$

В численном виде результаты анализа для 3-го режима представлены в 3-й строке табл. 4. Расчеты показали, что за счет интенсификации процесса диффузионного отвода водорода через мембрану ($J_{\text{H}_2} = 14,9 \text{ м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) и увеличения потока исходного сырья ($Q_0 = 17,92 \text{ м}^3/\text{ч}$) максимальная расчетная производительность МК-реактора увеличилась до $Q_p = 15,4 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ на той же установленной площади мембраны ($F_{уст.} = 1,0336 \text{ м}^2$), что практически в 2 раза больше максимальной производительности $Q_p = 7,67 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ для 1-го штатного режима [14] (табл. 4).

При принятом для 3-ого режима комплексе условий извлечение водорода осуществляется до концентрации водорода над поверхностью мембраны $X_{\text{H}_2} = 0,0586$ моль. долей, близкой к концентрационному пределу $X_{\text{пред.}} = p_{\text{H}_2}/p_{\text{в}} = 0,15/2,6 = 0,0577$ моль. долей и свидетельствует о более полном извлечении водорода (табл. 4). Расчетные величины удельных показателей объемного и мольного выходов водорода для 3-ого режима составили

$q_v = 0,86 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья и $q_M = 49,8$ моль. $\text{H}_2/\text{моль. CH}_4$ (табл. 4, строка 3).

Представляет интерес сравнить параметры МК-реактора с проектной производительностью $7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [14] и мембранно-каталитического конвертора с производительностью до $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ из работы [8]. Не смотря на различие конструктивных и технологических параметров для обоих МК-устройств такое оценочное сравнение можно провести при одинаковой площади мембраны. Общая площадь мембраны в МК-конверторе производительностью до $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [7] составляла $10,3 \text{ м}^2$ [9, 21] и превышала общую площадь мембран в МК-реакторе с проектной производительностью $7,45 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [14] в $10,3/1,0336 = 9,96$ раз (т. е. практически в 10 раз). В этом случае оценочная производительность МК-реактора с дисковыми МК-модулями при общей площади мембран $10,3 \text{ м}^2$ составит при условиях 1-го режима около $77 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, а для условий 3-го режима (табл. 4) – $154 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, что заметно выше, чем МК-конвертора с производительностью $40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ [7]. Наиболее вероятной причиной более высокой оценочной производительности МК-реактора с дисковыми МК-модулями [14] являются технологические условия и конструктивные параметры, обеспечивающие более высокую интенсивность отвода водорода через мембрану.

4. Выводы

На примерах индивидуального мембранно-каталитического модуля дискового типа получения высокочистого водорода из метана и реактора из 32 МК-модулей этого типа для получения высокочистого водорода из дизельного топлива на хорошем количественном уровне подтверждена адекватность математической модели мембранного извлечения водорода в режиме идеального вытеснения с учетом химического взаимодействия в газовой фазе.

Расчетным путем с использованием модельных представлений показаны возможные пути повышения производительности и экономичности получения высокочистого водорода из метана и продуктов предварительной паровой конверсии дизельного топлива.

Практически полное совпадение всего комплекса расчетных параметров мембранно-каталитических устройств дискового типа по двум разным математическим моделям свидетельствует о том, что диффузионный отвод водорода через мембрану является основной лимитирующей стадией процесса мембранного извлечения водорода, совмещенного с каталитическими процессами. Другие факторы, присущие «кинетической» модели, такие как диффузия реагентов, через слой катализатора к поверхности мембраны (эффект «концентрационной поляризации»), неизотермичность мембранно-каталитических устройств и теплопроводность слоя катализатора не оказывают существенного влияния.

Математическую модель, адекватно описывающую экспериментальные и проектные данные, целесообразно использовать при проведении проектных и технологических расчетов, а также для выбора оптимальных параметров и режимов мембранно-каталитических устройств разных типов и геометрической формы для получения высокочистого водорода из различных видов углеводородного сырья.

Список литературы

1. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production (Review) / F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. Van Sint Annalanda // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – Vol. 92. – P. 40–66. – DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.008.
2. 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 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 8759–8771. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.030.
3. Shigarov A., Kirillov V., Landgraf I. Computational study of Pd-membrane CH₄ steam reformer with fixed catalyst bed: Searching for a way to increase membrane efficiency // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39, no. 35. – P. 20072–20093. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.018.
4. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of parameters of high-purity hydrogen production from methane in a laboratory-scale membrane reformer with an ultrathin palladium membrane // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – Vol. 51, nos. 3–4. – P. 250–256. – DOI 10.1007/s10556-015-0032-1.
5. Kirillov V. A., Shigarov A. B. Biofuels as a promising source of hydrogen for fuel cell power plants // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 50, iss. 4. – P. 351–365. – DOI: 10.1134/S0040579516040369.
6. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Estimate of high-purity hydrogen production efficiency in membrane-catalytic systems from steam reforming products of gasoline, kerosene, and diesel oil // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2018. – Vol. 53, nos. 9–10. – P. 593–597. – DOI 10.1007/s10556-018-0386-2.
7. 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 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, iss. 10. – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
8. Murav'ev L. L., Vandyshev A. B., and Makarov V. M. Modeling of the membrane extraction of hydrogen from multicomponent gaseous mixtures // *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* – 1999. – Vol. 33, no. 2. – P. 190–192.
9. 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 (DREAM open-access journal)*. – 2016. – Iss. 4. – P. 6–46. – DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045. – Available at: https://dream-journal.org/DREAM_Issue_4_2016_Vandyshev_A.B._006_045.pdf
10. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of the calculated parameters of a model membrane-catalytic converter for the production of high-purity hydrogen from methane // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2018. – Vol. 54, nos. 1–2. – P. 31–37. – DOI: 10.1007/s10556-018-0434-y.
11. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of parameters and modes for producing high-purity hydrogen from natural gas in membrane-catalytic devices // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2017. – Vol. 53, nos. 1–2. – P. 49–55. – DOI: 10.1007/s10556-017-0293-y.
12. 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 (3). – P. 129–135. – DOI: 10.1007/s10556-019-00592-y.
13. 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 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, no. 10. – P. 6713–6726. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
14. Production of Pure Hydrogen from Diesel Fuel by Steam Pre-Reforming and Subsequent Conversion in a Membrane Reactor / V. A. Kirillov, A. B. Shigarov, Yu. I. Amosov, V. D. Belyaev, E. Yu. Gerasimov // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58, no. 2. – P. 103–113. – DOI: 10.1134/S0965544118020020.
15. 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, nos. 9–10. – P. 725–732. – DOI 10.1007/s10556-020-00686-y.
16. Пористые проницаемые материалы : справочник / под ред. С. В. Белова. – М. : Металлургия, 1987. – С. 273–289.
17. 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, 2018. – С. 62–64.
18. Shigarov A. B., Kirillov V. A. Modeling of membrane reactor for steam methane reforming: From granular to structured catalysts // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2012. – Vol. 46, no. 2. – P. 97–107. – DOI: 10.1134/S004057951202011X.
19. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Evaluation of design parameters for a 32- module disk-type membrane-catalytic reactor for producing high-purity hydrogen from diesel fuel // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2020. – Vol. 55, nos. 9–10. – P. 815–820. – DOI 10.1007/s10556-020-00698-8.
20. Вандышев А. Б., Макаров В. М., Усова Т. Б. Анализ условий извлечения водорода из многокомпонентных водородосодержащих газовых смесей с помощью тройных диаграмм С-Н-О / *Ин-т машиноведения УрО РАН*. – Екатеринбург, 1998. – 18 с. – Деп. в ВИНТИ 09.12.98. – № 3610-B98.

21. Lukyanov B. N., Andreev D. V., Parmon V. N. Catalytic reactors with hydrogen membrane separation // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 154. – P. 258–266. – DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.023.