

Received: 11.04.2022

Revised: 28.07.2022

Accepted: 26.08.2022

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.4.006-036

ESTIMATING THE EFFECT OF SOME INDIVIDUAL TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE EFFECTIVENESS OF PRODUCING HIGH-PURITY HYDROGEN FROM HYDROCARBONS IN CATALYTIC MEMBRANE DEVICES

A. B. Vandyshev

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

 imach.uran.ru

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

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russian federation

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

The paper presents results of using a physically grounded mathematical model, verified in numerous practical applications, to estimate the effect of some individual technological factors on the effectiveness and efficiency of producing high-purity hydrogen from products of steam conversion of hydrocarbons in advanced catalytic membrane devices.

Keywords: mathematical simulation, process parameters, catalytic membrane devices, high-purity hydrogen, raw hydrocarbons.

References

1. Murav'ev L.L., Vandyshev A.B., Makarov V.M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1999, vol. 33, iss. 3, pp. 258–263.
2. Vandyshev A.B. Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2016, iss. 4, 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
3. 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. *Chem Petrol Eng*, 2018, vol. 54, pp. 31–37. DOI: 10.1007/s10556-018-0434-y.
4. 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. *Chem Petrol Eng*, 2020, vol. 55, pp. 815–820. DOI: 10.1007/s10556-020-00698-8.
5. Vandyshev A.B. A Systematic Analysis of the Parameters of Disk-Type Membrane-Catalytic Devices for Producing High-Purity Hydrogen from Methane and Diesel Fuel. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2020, iss. 4, pp. 6–27. DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.06-27. Available at: http://dream-journal.org/issues/2020-4/2020-4_284.html
6. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Analysis of Parameters for Producing High-Purity Hydrogen from Natural Gas in a Tubular Type Membrane-Catalytic Module. *Chem Petrol Eng*, 2021, vol. 56, pp. 715–720. DOI: 10.1007/s10556-021-00833-z.
7. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Assessment of the Effects of Temperature and Pressure on the Efficiency of High-Purity Hydrogen Production from Hydrocarbon Feedstocks in Membrane-Catalytic Devices. *Chem Petrol Eng*, 2021, vol. 56, pp. 799–808. DOI: 10.1007/s10556-021-00845-9.

8. 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 4482–4487. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.08.056.
9. 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.
10. 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.
11. Goltsov V.A. *Vodorod v metallakh* [Hydrogen in metals. In: Atomic Hydrogen Energy and Technology, iss. 1]. Moscow, Atomizdat Publ., 1978, pp. 193–230. (In Russian).
12. Shirasaki Y., Sato T., Iton N., Tsuneki T., Nishii T., Kurokawa H., Yasuda I., Shimamori T., Takagi Y., Hikosaka H., Tanaka H. Development of a Membrane-on-Catalyst Hydrogen Production Module for Steam Reforming of City Gas. *Chemical Reaction Engineering (Jap.)*, 2017, vol. 43, iss. 5, pp. 336–341. DOI: 10.1252/KAKORONBUNSHU.43.336.
13. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Hydrogen Permeability of Palladium Membranes Made of Alloy V-1 in Laboratory Investigations and Membrane Devices. *Chem Petrol Eng*, 2015, vol. 51, pp. 396–401. DOI: 10.1007/s10556-015-0058-4.
14. 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).
15. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Evaluation of the efficiency of preparing especially pure hydrogen from methanol and ethanol in membrane equipment, combined with a methane or carbon monoxide conversion catalyst. *Chem Petrol Eng*, 2011, vol. 47, pp. 536–544. DOI: 10.1007/s10556-011-9506-y.

Подана в журнал: 11.04.2022

УДК 66.071.6.001.57

DOI: 10.17804/2410-9908.2022.4.006-036

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЯДА ОТДЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

А. Б. Вандышев

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

 imach.uran.ru

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

Приведены результаты использования физически обоснованной математической модели, проверенной на многочисленных практических примерах, для оценки влияния ряда отдельных технологических факторов на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов в перспективных мембранно-каталитических устройствах.

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

1. Введение

Повышенный интерес к мембранно-каталитическим (МК) системам получения водорода из углеводородного сырья, основанным на совмещении мембранного извлечения водорода с каталитической конверсией углеводородов, связан с рядом преимуществ. Высокие водородопроницаемость и селективность тонких сплошных мембран из палладия и его сплавов обеспечивают эффективное извлечение водорода чистотой не менее 99,999 об. % непосредственно из продуктов паровой конверсии углеводородов. В этом случае в общей технологической схеме установки исключаются конвертор оксида углерода и адсорбционная очистка водорода от примесей, что существенно уменьшает габариты установки. К преимуществам МК-установок следует отнести более низкую рабочую температуру 550–600 °С.

Для дальнейшего развития и поиска путей повышения эффективности и экономичности получения высокочистого водорода из различных видов углеводородного сырья в перспективных МК-устройствах необходимо учитывать влияние отдельных технологических факторов.

При решении этой актуальной задачи наиболее доступным и менее затратным способом является применение математического моделирования, адекватно и на хорошем количественном уровне описывающего экспериментальные данные испытаний МК-устройств разных типов и производительности.

Ранее установлено, что физически обоснованная математическая модель [1, 2] адекватно и на хорошем количественном уровне описывает результаты испытаний, лабораторных исследований и проектных расчетов перспективных МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья разных типов и производительности [2–7].

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

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

Наиболее значимыми технологическими параметрами, влияющими на эффективность МК-устройств, являются рабочая температура и давление по обе стороны от мембраны. Предварительный анализ двух технологических параметров представлен в работе [8].

Из литературных данных по МК-системам известно, что рабочие температуры находятся в интервале от 500 [9] до 650 °С [10], а абсолютные давления над мембраной от 0,9 [9] до 1,6 МПа [11]. Ограниченность экспериментальных данных и многообразие типов испытанных МК-устройств при разных технологических условиях не позволяют установить корреляционные зависимости влияния температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода.

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

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

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

С целью исключения влияния других факторов кроме интересующих температуры и давлений (p_b, p_n) остальные технологические условия и конструктивные параметры МК-устройства приняли одинаковыми. Так, в качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода выбрана смесь $\text{C}_n\text{H}_y\text{O}_z$ с исходным потоком $Q_0 = 100$ м³/ч. Здесь и далее по тексту объемные расходы приведены к нормальным условиям. При проведении расчетов выбрана мембрана из сплава на основе палладия типа В-1 [12] толщиной 20 мкм на прочной пористой подложке. Коэффициенты кажущейся удельной водородопроницаемости γ с учетом влияния подложки при исследуемых температурах 500; 550; 600 и 650 °С приняты, соответственно, следующими: 0,00921; 0,00963; 0,012 и 0,0136 см³Н₂·мм/(см²·с·атм.^{0,5}).

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

На вход системы ВТК-ВТМА подается смесь водяного пара и углеводорода с общей формулой $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Для проведения анализа в качестве углеводородного сырья выбран метан (C_1H_4) при $x = 1; y = 4; z = 0$ в общей формуле углеводорода. В высокотемпературном конверторе (ВТК) на катализаторе конверсии метана (К2) исходная смесь $\text{C}_1\text{H}_4-3\text{H}_2\text{O}$ превращается в смесь простых газов ($\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}$ и C_1H_4). Равновесный

состав продуктов конверсии на выходе из ВТК определяются температурой, давлением, отношением H_2O/C в исходной смеси (CH_4-3H_2O) и двумя химическими равновесиями (1 и 2).

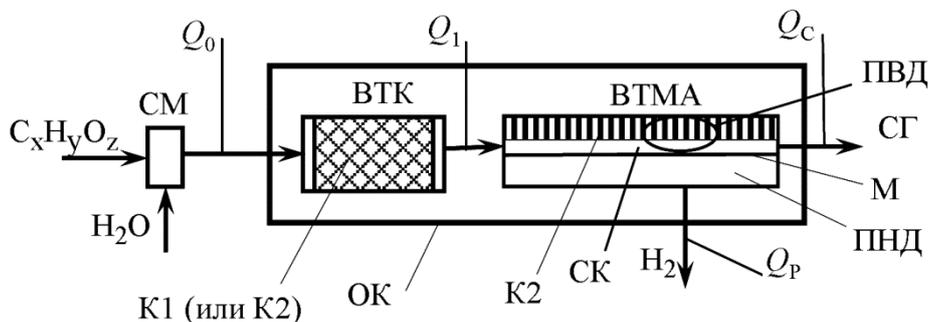


Рис. 1. Упрощенная схема системы ВТК-ВТМА: $C_xH_yO_z$ – углеводород; H_2O – водяной пар; ВТК – высокотемпературный конвертор; ВТМА – высокотемпературный мембранный аппарат; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; СГ – сбросной газ; К1 – катализатор конверсии углеводорода; К2 – 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

Далее продукты паровой конверсии поступают на мембранное разделение в полость высокого давления ВТМА с катализатором конверсии метана К2. В свободном канале СК 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

Результаты расчетов параметров на выходе из ВТК для обоих типов рассматриваемых МК-устройств представлены в табл. 1. В случае МК-устройства 1-го типа равновесные концентрации молекулярного (свободного) водорода и метана (связанного водорода) при постоянном абсолютном давлении $p_b = 0,9$ МПа зависят только от температуры. Так, равновесная концентрация свободного водорода (X_{H_2}) с ростом температуры от 500 до 650 °С увеличивается от 0,171 до 0,359 моль долей. Равновесная концентрация связанного водорода (метана) уменьшается с 0,185 моль долей при температуре 500 °С до 0,105 моль долей при температуре 650 °С (табл. 1).

Дополнительно в табл. 1 представлены результаты оценки концентрации общего водорода в продуктах паровой конверсии на выходе из ВТК, рассчитанные по приближенной формуле (3) с учетом стехиометрического коэффициента 4 при водороде в химическом равновесии (1):

$$X_{H_2, \text{общ.}} = X_{H_2} + 4 \cdot X_{CH_4}. \quad (3)$$

Таблица 1

Расчетные параметры на выходе ВТК в МК-устройствах 1- и 2-го типов

Параметры, размерность	Температура, °С			
	500	550	600	650
$p_v = 0,9$ МПа (МК-устройство 1-го типа)				
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	109,5	113,3	118,2	123,9
X_{H_2} , моль. доли	0,171	0,229	0,293	0,359
X_{CH_4} , моль. доли	0,185	0,162	0,135	0,105
$X_{\text{H}_2(\text{общ.})}$, моль. доли	0,911	0,877	0,833	0,779
$p_v = 1,1$ МПа (МК-устройство 2-го типа)				
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	108,8	112,4	116,8	122,3
X_{H_2} , моль. доли	0,159	0,215	0,276	0,34
X_{CH_4} , моль. доли	0,189	0,168	0,142	0,113
$X_{\text{H}_2(\text{общ.})}$, моль. доли	0,915	0,887	0,844	0,792
$p_v = 1,6$ МПа (МК-устройство 2-го типа)				
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	107,6	110,7	114,6	119,4
X_{H_2} , моль. доли	0,139	0,189	0,246	0,306
X_{CH_4} , моль. доли	0,197	0,178	0,154	0,128
$X_{\text{H}_2(\text{общ.})}$, моль. доли	0,927	0,901	0,862	0,818
$p_v = 2,1$ МПа (МК-устройство 2-го типа)				
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	106,8	109,6	113,2	117,5
X_{H_2} , моль. доли	0,127	0,173	0,225	0,282
X_{CH_4} , моль. доли	0,202	0,184	0,163	0,138
$X_{\text{H}_2(\text{общ.})}$, моль. доли	0,935	0,909	0,877	0,834
$p_v = 2,6$ МПа (МК-устройство 2-го типа)				
$Q_1, \text{ м}^3/\text{ч}$	106,3	108,9	112,1	116,1
X_{H_2} , моль. доли	0,117	0,16	0,21	0,264
X_{CH_4} , моль. доли	0,206	0,189	0,169	0,146
$X_{\text{H}_2(\text{общ.})}$, моль. доли	0,941	0,916	0,886	0,848

Концентрация общего водорода ($X_{\text{H}_2, \text{общ.}}$) для МК-устройства 1-го типа при достаточно высоком уровне слабо уменьшается от 0,911 до 0,779 моль долей при росте температуры от 500 до 650 °С (табл. 1).

В случае МК-устройства 2-го типа равновесные концентрации молекулярного (свободного) водорода и метана (связанного водорода) зависят не только от температуры, но и от абсолютного давления p_v . Для МК-устройства 2-го типа при $p_v = 1,1$ МПа расчетные параметры на выходе ВТК близки к данным, полученным при $p_v = 0,9$ МПа для МК-устройства 1-го типа.

Для МК-устройства 2-го типа увеличение абсолютного давления от $p_v = 1,1$ до $p_v = 2,6$ МПа для каждой из исследованных температур приводит к уменьшению равновесной концентрации свободного (молекулярного) водорода и к увеличению равновесной концентрации связанного водорода (метана) (табл. 1). Тем не менее, концентрации общего водорода для МК-устройства 2-го типа при всех исследованных давлениях p_v имеют достаточно большую величину, которая с ростом температуры незначительно уменьшается (табл. 1). Таким образом, для МК-устройств 1- и 2-го типов в исследованном интервале абсолютных

давлений p_B 0,9–2,6 МПа и температур 500–650 °С из исходной сырьевой смеси $\text{CH}_4\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ на выходе из ВТК формируется равновесная смесь продуктов паровой конверсии метана с достаточно высокой концентрацией общего водорода (более 0,779 моль. долей), пригодная для дальнейшего мембранного извлечения высокочистого водорода.

Результаты расчетов параметров мембранного извлечения высокочистого водорода с использованием математической модели [1, 2] для МК-устройства 1-го типа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные параметры извлечения водорода в МК-устройстве 1-го типа

Параметры, размерность	Температура, °С			
	500	550	600	650
$p_H = 0,08$ МПа ($X_{\text{пред.}} = 0,088$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{M}^2$	49,8	31,4	16,3	10,4
$Q_p, \text{M}^3/\text{ч}$	65,0	85,6	91,3	92,2
$J_{\text{ср.}}, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^2\text{ч}$	1,3	2,7	5,6	8,8
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0898	0,0898	0,0894	0,0894
Конц. CH_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0987	0,0322	0,00794	0,00199
$q_V, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^3$ сырья	0,65	0,856	0,913	0,922
$f_{\text{уд.}}, \text{M}^2/(\text{M}^3\text{H}_2/\text{ч})$	0,765	0,367	0,178	0,113
$p_H = 0,04$ МПа ($X_{\text{пред.}} = 0,044$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{M}^2$	27,2	15,6	10,3	7,2
$Q_p, \text{M}^3/\text{ч}$	93,9	96,3	96,6	96,4
$J_{\text{ср.}}, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^2\text{ч}$	3,46	6,2	9,3	13,4
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0452	0,0451	0,0443	0,0447
Конц. CH_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0143	0,0027	0,00053	0,00013
$q_V, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^3$ сырья	0,939	0,963	0,966	0,964
$f_{\text{уд.}}, \text{M}^2/\text{M}^3\text{H}_2/\text{ч}$	0,276	0,162	0,106	0,0747
$p_H = 0,02$ МПа ($X_{\text{пред.}} = 0,022$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{M}^2$	15,2	10,8	7,03	5,8
$Q_p, \text{M}^3/\text{ч}$	98,3	98,4	98,3	98,2
$J_{\text{ср.}}, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^2\text{ч}$	6,45	9,1	13,9	16,9
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0227	0,0224	0,0226	0,0223
Конц. CH_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,00101	0,00017	0,000037	0,000009
$q_V, \text{M}^3\text{H}_2/\text{M}^3$ сырья	0,983	0,984	0,983	0,982
$f_{\text{уд.}}, \text{M}^2/\text{M}^3\text{H}_2/\text{ч}$	0,155	0,109	0,0715	0,0591

При каждом фиксированном абсолютном давлении высокочистого водорода $p_H = 0,08$; 0,04 и 0,02 МПа максимальная производительность МК-устройства Q_p увеличивается с ростом температуры, а расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч.}}$, необходимая для практически полного извлечения водорода, уменьшается. Уменьшение абсолютного давления p_H с 0,08 до 0,04 и 0,02 МПа при каждой фиксированной температуре приводит к увеличению производи-

сти по высокочистому водороду Q_p и к снижению расчетной площади мембраны. Дополнительно в табл. 2 представлены расчетные величины средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{cp} = Q_p/F_{расч.}$. Эти величины свидетельствуют о том, что с уменьшением p_n и увеличением рабочей температуры интенсивность отвода водорода через мембрану увеличивается. Для удобства дальнейшего сравнительного анализа рассчитали удельные показатели МК-устройства 1-го типа: объемный выход водорода $q_V = Q_p/Q_0$ и удельную площадь мембраны $f_{уд.} = F_{расч.}/Q_p$, необходимую для получения 1 м³H₂ в час.

Эти два критерия наиболее удобны для сравнительной оценки влияния рабочей температуры и абсолютного давления p_n на эффективность и экономичность получения водорода в МК-устройстве из углеводородного сырья (метана) при прочих равных условиях.

В графическом виде расчетные данные объемных выходов водорода q_V для МК-устройства 1-го типа, представленные на рис. 2, свидетельствуют о влиянии рабочей температуры и давления p_n на эффективность получения высокочистого водорода из метана.

При абсолютном давлении $p_n = 0,02$ МПа объемный выход водорода q_V составляет 0,982–0,984 м³H₂/м³ сырья в интервале исследуемых температур 500–650 °С и практически не зависит от рабочей температуры МК-устройства. Для $p_n = 0,04$ МПа уровень объемного выхода водорода q_V при рабочих температурах 500–650 °С также достаточно высок 0,939–0,966 м³H₂/м³ сырья, а в случае абсолютного давления $p_n = 0,08$ МПа объемный выход водорода q_V при изменении рабочей температуры от 650 до 500 °С заметно снижается от 0,922 до 0,65 м³H₂/м³ сырья.

Из приведенных графических зависимостей следует, что снижение абсолютного давления p_n от 0,08 до 0,02 МПа для каждой рабочей температуры приводит к повышению объемного выхода водорода (рис. 2).

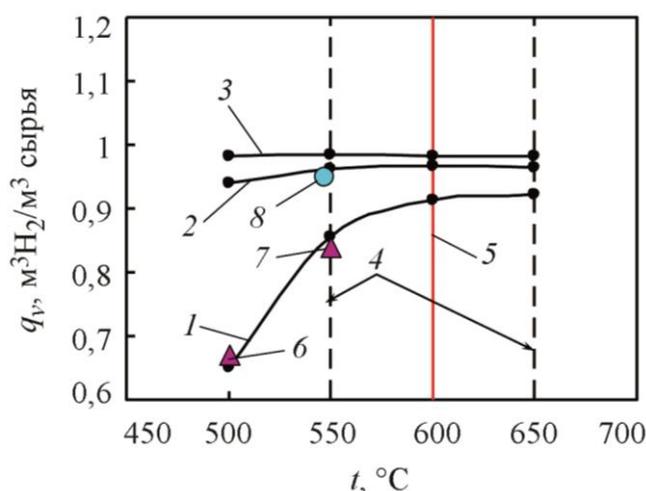


Рис. 2. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении под мембраной $p_n = 0,08$ (1); 0,04 (2) и 0,02 МПа (3) для МК-устройства 1-го типа при фиксированном $p_b = 0,9$ МПа: 4 – диапазон оптимальных температур; 5 – средняя оптимальная температура; 6 – данные из работы [2]; 7 – данные из работы [2]; 8 – экспериментальные данные [13]

Вертикальными пунктирными линиями 4 обозначена оптимальная область температур 550–650 °С с высоким удельным показателем объемного выхода водорода. Вертикальной линией 5 обозначена средняя оптимальная рабочая температура 600 °С с высоким значением объемного выхода водорода для МК-устройства 1-го типа. Точкой 6 обозначена величина объемного выхода водорода $q_V = Q_p/Q_0 = 31,36/(11,6 \cdot 4) = 0,67$ м³H₂/м³ сырья, рассчитанная на основании анализа экспериментальных данных [2] при температуре 500 °С, $p_b = 0,9$ МПа и $p_n = 0,073$ МПа для МК-устройства производительностью 40 м³H₂/ч [9]. Точкой 7 обозначена

величина объемного выхода водорода $q_V = Q_p/Q_0 = 40/(11,874 \cdot 4) = 0,84 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_B = 0,9 \text{ МПа}$ и $p_H = 0,073 \text{ МПа}$ [2] для того же МК-устройства [9]. Точкой 8 отмечена оценка показателя объемного выхода водорода $q_V = 0,0636/0,067 = 0,95 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья по экспериментальным данным для лабораторного МК-устройства трубчатого типа с мембраной из Pd–Ag сплава толщиной $7,3 \text{ мкм}$ и площадью 93 см^2 при температуре $547 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_B = 0,9 \text{ МПа}$ и $p_H = 0,04 \text{ МПа}$ из работы [13].

Таблица 3

Расчетные параметры извлечения водорода в МК-устройстве 2-го типа

Параметры, размерность	Температура, $^\circ\text{C}$			
	500	550	600	650
$p_B = 1,1 \text{ МПа}$ ($X_{\text{пред.}} = 0,136$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{М}^2$	29,4	41,9	25,6	15,4
$Q_p, \text{М}^3/\text{ч}$	13,7	52,3	76,2	84,6
$J_{\text{ср.}}, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^2\text{ч}$	0,466	1,24	2,98	5,49
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,137	0,137	0,137	0,137
Конц. CН_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,180	0,112	0,0457	0,0141
$q_V, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^3$ сырья	0,137	0,523	0,762	0,846
$f_{\text{уд.}}, \text{М}^2/\text{М}^3\text{H}_2/\text{ч}$	2,15	0,803	0,335	0,182
$p_B = 1,6 \text{ МПа}$ ($X_{\text{пред.}} = 0,094$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{М}^2$	35,3	33,4	17,5	10,8
$Q_p, \text{М}^3/\text{ч}$	35,9	70,7	86,1	90,5
$J_{\text{ср.}}, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^2\text{ч}$	1,00	2,11	4,93	8,41
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0946	0,0946	0,0947	0,0942
Конц. CН_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,161	0,0799	0,0268	0,00735
$q_V, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^3$ сырья	0,359	0,707	0,861	0,905
$f_{\text{уд.}}, \text{М}^2/\text{М}^3\text{H}_2/\text{ч}$	0,983	0,473	0,203	0,119
$p_B = 2,1 \text{ МПа}$ ($X_{\text{пред.}} = 0,071$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{М}^2$	34,5	26,9	13,3	7,8
$Q_p, \text{М}^3/\text{ч}$	50,7	79,9	90,5	93,1
$J_{\text{ср.}}, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^2\text{ч}$	1,47	2,96	6,81	11,8
Конц. H_2 на выходе ВТМА, моль. доли	0,0723	0,0723	0,0724	0,0723
Конц. CН_4 на выходе ВТМА, моль. доли	0,139	0,0586	0,0174	0,00461
$q_V, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^3$ сырья	0,507	0,799	0,905	0,931
$f_{\text{уд.}}, \text{М}^2/\text{М}^3\text{H}_2/\text{ч}$	0,681	0,338	0,147	0,0841
$p_B = 2,6 \text{ МПа}$ ($X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. доли)				
$F_{\text{расч.}}, \text{М}^2$	31,6	22,4	10,8	6,5
$Q_p, \text{М}^3/\text{ч}$	60,8	85,2	92,9	94,6
$J_{\text{ср.}}, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^2\text{ч}$	1,92	3,78	8,57	14,6
Конц. H_2 на выходе ВТМА, мол. доли	0,0586	0,0585	0,0586	0,0586
Конц. CН_4 на выходе ВТМА, мол. доли	0,12	0,044	0,0121	0,0031
$q_V, \text{М}^3\text{H}_2/\text{М}^3$ сырья	0,608	0,852	0,929	0,946
$f_{\text{уд.}}, \text{М}^2/\text{М}^3\text{H}_2/\text{ч}$	0,52	0,263	0,117	0,068

Таким образом, диаграмма, представлена 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.

Аналогичные расчеты выполнены для МК-устройства 2-го типа с удалением высокочистого водорода самотеком при абсолютном давлении $p_n = 0,15$ МПа без применения металлогидридного компрессора. Результаты расчетов параметров мембранного извлечения высокочистого водорода, сопряженного с каталитическими реакциями (1, 2) представлены в табл. 3.

При каждом фиксированном абсолютном давлении исходной смеси и продуктов конверсии p_v максимальная производительность МК-устройства Q_p увеличивается с ростом температуры, а расчетная площадь мембраны $F_{расч.}$, необходимая для практически полного извлечения водорода, уменьшается.

Увеличение абсолютного давления p_v с 1,1 до 2,6 МПа для каждой фиксированной температуры приводит к росту производительности по высокочистому водороду Q_p и к снижению расчетной площади мембраны $F_{расч.}$.

Для МК-устройства 2-го типа в табл. 3 представлены также расчетные величины средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{ср.} = Q_p/F_{расч.}$, которые свидетельствуют об увеличении интенсивности отвода высокочистого водорода с ростом абсолютного давления p_v и рабочей температуры. Кроме того, рассчитали удельные показатели МК-устройства 2-го типа: объемный выход водорода $q_v = Q_p/Q_0$ и удельную площадь мембраны $f_{уд.} = F_{расч.}/Q_p$, необходимую для получения 1 м³Н₂ в час.

Эти удельные показатели (q_v и $f_{уд.}$), как и для МК-устройства 1-го типа, представляются удобными при сравнительной оценке влияния рабочей температуры и абсолютного давления p_v на эффективность и экономичность получения водорода в МК-устройстве 2-го типа из метана при прочих равных условиях.

В графическом виде расчетные температурные зависимости объемных выходов водорода q_v для МК-устройства 2-го типа представлены на рис. 3, из которого очевидно влияние рабочей температуры и абсолютного давления p_v на эффективность получения высокочистого водорода из метана. Для МК-устройства 2-го типа объемные выходы водорода при всех исследуемых абсолютных давлениях p_n более сильно зависят от температуры (рис. 3), чем в случае МК-устройства 1-го типа (рис. 1).

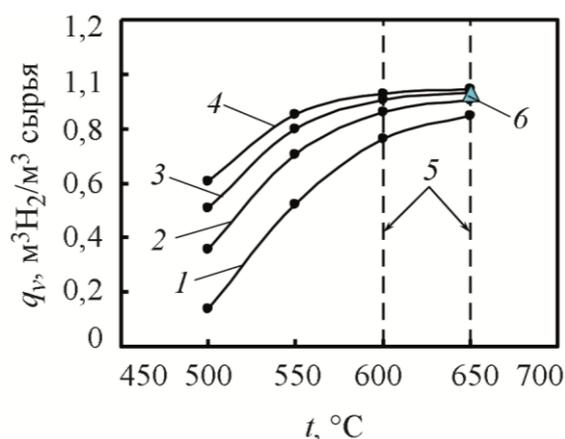


Рис. 3. Температурные зависимости объемного выхода высокочистого водорода при абсолютном давлении над мембраной p_v 1,1 (1); 1,6 (2); 2,1 (3) и 2,6 (4) МПа для МК-устройства 2-го типа при фиксированном $p_n = 0,15$ МПа: 5 – диапазон оптимальных температур; 6 – оценка из работы [4] по экспериментальным данным [10]

Из приведенных графических зависимостей следует, что повышение абсолютного давления p_v от 1,1 до 2,6 МПа для каждой рабочей температуры приводит к более высоким значениям объемного выхода водорода. Вертикальными пунктирными линиями 5 на рис. 3 обозначена оптимальная область температур 600–650 °C с высоким удельным пока-

зателем объемного выхода водорода q_V , которая стала уже и сдвинулась по сравнению с МК-устройством 1-го типа в область более высоких температур.

Точкой 7 на рис. 3 отмечены результаты оценки показателя $q_V = Q_p/Q_0 = 0,177/0,190 = 0,93 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ [4] по экспериментальным данным из работы [10] для МК-модуля дискового типа с площадью мембран $0,0323 \text{ м}^2$ из палладиевого сплава толщиной 50 мкм при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_B = 1,3$ и $p_H = 0,1 \text{ МПа}$. При температурах $600\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ и абсолютном давлении $p_B = 2,6 \text{ МПа}$ достигается как максимальный объемный выход высокочистого водорода $q_V 0,929\text{--}0,946 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$ (рис. 3), так и минимальный уровень удельной площади мембраны $f_{уд.} 0,117\text{--}0,068 \text{ м}^2$, необходимой для получения $1 \text{ м}^3\text{H}_2$ в час (табл. 3).

Диаграммы на рис. 3 представляют 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, приведенных в табл. 2 и 3, построили еще одну обобщенную диаграмму зависимости объемного выхода водорода от отношения абсолютных давлений $p_H/p_B = X_{пред.}$ при рабочей температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ для МК-устройств 1- и 2-го типов (рис. 4). 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_H/p_B , входящее в уравнение локальной диффузионной характеристики для участка площади мембраны. Чем меньше величина отношения p_H/p_B (концентрационный предел $X_{пред.} = p_H/p_B$), 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.

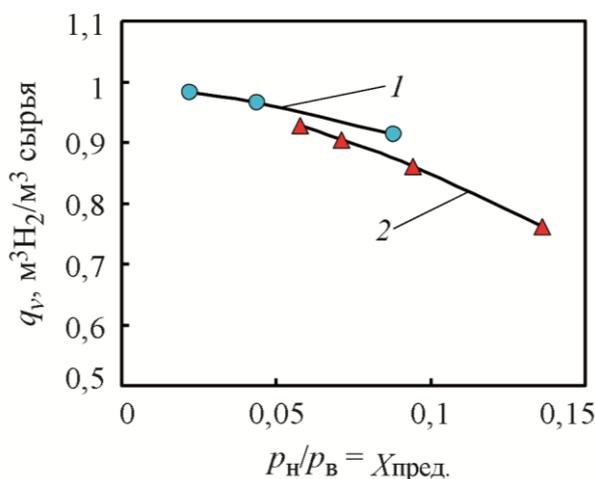


Рис. 4. Зависимости объемного выхода водорода q_V от отношения $p_H/p_B = X_{пред.}$ для МК-устройств 1-го (1) и 2-го (2) типов при рабочей температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Для обоих типов МК-устройств различие зависимостей q_V от p_H/p_B (кривые 1, 2, рис. 4) в диапазоне отношений $p_H/p_B 0,05\text{--}0,1$ незначительно.

Представленные в разделе результаты анализа показали возможность использования математического моделирования для оценки влияния наиболее важных технологических параметров температуры и давления на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в МК-устройствах двух основных типов, отличающихся способом отвода водорода-продукта. На основании расчетов предложены простые графические диаграммы для оперативной оценки оптимальных исходных параметров – температуры и давлений по обе стороны от мембраны. В качестве наиболее удобного критерия оценки эффектив-

ности получения высокочистого водорода использован удельный показатель объемного выхода водорода.

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

Перспективность методики анализа методом математического моделирования влияния технологических параметров рабочей температуры и давлений на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода в МК-устройствах подтверждена в первом разделе и работе [8].

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

Для проведения анализа методом математического моделирования заданы следующие стандартные исходные данные МК-устройства. В качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода была принята парометановая смесь с отношением $H_2O/CH_4 = 3$. Рабочая температура задана равной 600 °С. Абсолютное давление в высокотемпературном конвертере и полости высокого давления высокотемпературного мембранного аппарата МК-устройства (p_v) принято равным 2,6 МПа (рис. 1). Абсолютное давление высокочистого водорода (под мембраной) задано равным $p_n = 0,15$ МПа. Отметим, что согласно оценок [8] принятые рабочие температура и давления (p_v и p_n) обеспечивают высокие показатели эффективности и экономичности получения высокочистого водорода из углеводородного сырья, включая удельный показатель объемного выхода водорода. Для проведения расчетов выбрана мембрана из серебряно-палладиевого сплава типа В-1 [12] толщиной 20 мкм на пористой подложке с общей площадью 10 м². Коэффициент удельной водородопроницаемости мембраны для рабочей температуры 600 °С был принят равным 0,015 см³H₂·мм/(см²·с·атм.^{0,5}) [14]. Напомним, что мембрана из сплава палладия с редкоземельным элементом аналогичной толщины 20 мкм и общей площадью 10,3 м² испытана в МК-устройстве производительностью 40 м³H₂/ч в течение 3000 ч. [9].

Исходная смесь водяного пара с метаном, поступающая в высокотемпературный конвертер (ВТК на рис. 1 в 1-м разделе), согласно обратимых химических реакций (1,2) в присутствии катализатора конверсии метана (К2) превращается в смесь простых газов (H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄). Далее продукты паровой конверсии метана подаются на извлечение водорода в свободный канал (СК) высокотемпературного мембранного аппарата (ВТМА) между мембраной (М) и катализатором метана (К2).

Результаты расчетов состава продуктов паровой конверсии метана при рабочих условиях на выходе из ВТК, а также состава по атомам водорода, кислорода и углерода на входе и выходе ВТК, представлены в табл. 4. Сырьем для мембранного извлечения высокочистого водорода в продуктах конверсии метана являются свободный (молекулярный) водород с концентрацией 20,96 об. % и метан (связанный водород) с концентрацией 16,89 об. %. Содержание сырья для мембранного извлечения высокочистого водорода в продуктах паровой конверсии характеризуется концентрацией общего водорода, которую можно рассчитать по приближенной формуле (3) с учетом стехиометрического коэффициента 4 при водороде в химическом равновесии (1). Оценка показала, что величина концентрации общего водорода, рассчитанная по формуле (3) с учетом данных табл. 2 составила $X_{H_2, \text{общ.}} = 0,2096 + 4 \cdot 0,1689 = 0,8852$ моль. долей.

Таблица 4

**Равновесный состав продуктов паровой конверсии метана
при температуре 600 °С и давлении 2,6 МПа**

Исх. смесь	Мольные доли продуктов конверсии на выходе ВТК					Атомные доли на входе и выходе ВТК		
	X_{H_2}	X_{H_2O}	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}	H	O	C
CH ₄ -3H ₂ O	0,2096	0,5674	0,0475	0,0066	0,1689	0,7143	0,2143	0,0714

Напомним, что свободный (молекулярный) водород непосредственно участвует в процессе мембранного извлечения, а связанный водород (метан) участвует в мембранном разделении опосредованно через смещение химического равновесия (1) вправо при отборе водорода через мембрану.

В данном разделе рассмотрены четыре технологических режима с разным расходом исходной парометановой смеси Q_0 . Отметим, что для всех четырех режимов состав продуктов конверсии на выходе из ВТК одинаковый (табл. 4).

Для 1-го (базового) режима расход исходной парометановой смеси выбран $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объемные расходы, как и 1-м разделе, приведены к нормальным условиям. Расчет параметров МК-устройства с фиксированной площадью мембраны $F_{уст.} = 10 \text{ м}^2$ проводили с помощью математической модели [1, 2] мембранного извлечения высокочистого водорода в режиме идеального вытеснения из продуктов паровой конверсии углеводородов, учитывающей отток водорода через сплошную мембрану из палладиевого сплава под действием перепада давлений и химическое взаимодействие между компонентами газовой фазы при мембранном извлечении водорода. Результаты расчетов в численном виде представлены в табл. 5, а в графическом виде – на рис. 5.

Для 1-го (базового) режима при $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ расчетная производительность по высокочистому водороду Q_p с увеличением площади мембраны F от 0 до $F_{уст.}$ (кривая 1, рис. 5) растет и достигает максимального значения $105,2 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при расчетной площади мембраны $F_{расч.} = 9,972 \text{ м}^2$, близкой к установленной площади мембраны $F_{уст.} = 10 \text{ м}^2$.

По мере мембранного извлечения высокочистого водорода концентрация молекулярного водорода X_{H_2} уменьшается от 0,2096 до 0,0585 моль. долей (кривая 1', рис. 5) и приближается к концентрационному пределу $X_{пред.} = p_H/p_B = 0,0577$ моль. долей, обозначенному горизонтальной пунктирной линией 5.

Концентрация метана за счет смещения химического равновесия (1) вправо при селективном извлечении водорода снижается с 0,1689 моль. долей (табл. 4) до 0,012 моль. долей (табл. 5).

Расчетный удельный показатель объемного выхода водорода для 1-го режима составил $q_V = 0,929 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья (табл. 5), а показатель мольного выхода водорода – $q_m = 3,72 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{моль CH}_4$, величина которого достаточно близка к стехиометрическому коэффициенту при водороде в химическом равновесии (1).

Для 2-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза ниже, чем для 1-го $Q_0 = 113,2/2 = 56,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. В этом случае производительность по высокочистому водороду (кривая 2, рис. 5) достигает максимального значения $Q_p = 52,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ при расчетной площади мембраны $F_{расч.} = 5,22 \text{ м}^2$ (табл. 5). На этой же площади мембраны расчетная концентрация остаточного молекулярного водорода X_{H_2} (кривая 2', рис. 5) приближается к концентрационному пределу $X_{пред.} = 0,0577$ моль. долей. Оставшаяся площадь мембраны $F_{уст.} - F_{расч.} = 10 - 5,22 = 4,78 \text{ м}^2$ не участвует в извлечении водорода.

Таблица 5

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

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

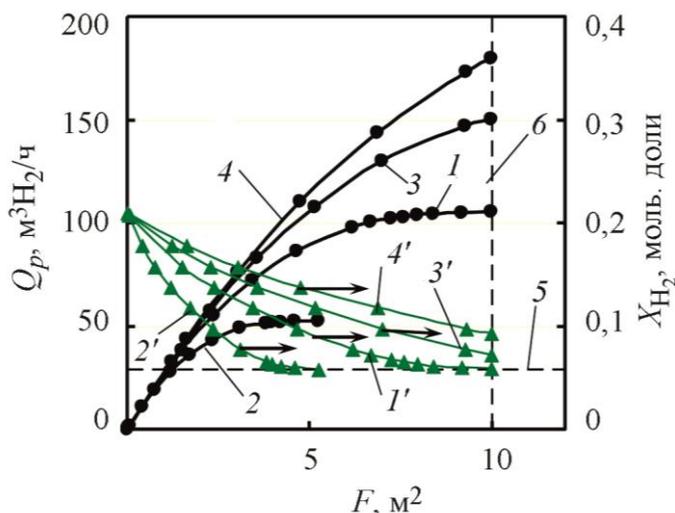


Рис. 5. Зависимости производительности по высокочистому водороду Q_p (1, 2, 3, 4) и концентрации водорода X_{H_2} над поверхностью мембраны (1', 2', 3', 4') от площади мембраны F : 1, 1' – $Q_0 = 113,2$; 2, 2' – $Q_0 = 56,6$; 3, 3' – $Q_0 = 169,8$; 4, 4' – $Q_0 = 226,4 \text{ м}^3/\text{ч}$; 5 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = p_n/p_v = 0,0577$ моль. долей; 6 – уровень установленной площади мембраны $F_{уст.} = 10 \text{ м}^2$

Далее рассмотрен 3-й режим с расходом исходной парометановой смеси в 1,5 раза больше, чем для 1-го режима $Q_0 = 113,2 \cdot 1,5 = 169,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 5). Расчетная производительность по высокочистому водороду Q_p с увеличением площади мембраны F (кривая 3, рис. 5) растет и достигает максимального значения $150,4 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$. Основные расчетные параметры мембранного извлечения высокочистого водорода для 3-го режима представлены в табл. 5. Максимальная производительность по высокочистому водороду $Q_p = 150,4 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ существенно выше, чем для 1-го режима и достигается при расчетной площади мембраны $F_{расч.} = 9,98 \text{ м}^2$, близкой к установленной площади мембраны $F_{уст.} = 10 \text{ м}^2$. Концентрация остаточного молекулярного водорода X_{H_2} составила $0,0726$ моль. долей, т. е. выше концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей, что свидетельствует о неполном извлечении

высокоочищенного водорода. Концентрация остаточного метана составила 0,025 моль. долей, это выше, чем для 1- и 2-го режимов (табл. 5).

Для 4-го режима расход исходной парометановой смеси приняли в 2 раза больше, чем для 1-го режима $Q_0 = 113,2 \cdot 2 = 226,4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Расчетная производительность по высокоочищенному водороду Q_p с увеличением площади мембраны F (кривая 4, рис. 5) растет и достигает максимального значения $179,6 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ (табл. 5), что выше, чем для всех исследованных режимов при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч.}} = 9,981 \text{ м}^2$, близкой к установленной площади мембраны $F_{\text{уст.}} = 10 \text{ м}^2$. Расчетная концентрация остаточного молекулярного водорода X_{H_2} составила 0,0927 моль. долей, что существенно выше концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей и так же, как и для 3-го режима, свидетельствует о неполном извлечении высокоочищенного водорода. Концентрация остаточного метана составила 0,052 моль. долей, что заметно выше, чем для остальных режимов. Используя расчетные данные табл. 5, построили графическую зависимость производительности МК-устройства по высокоочищенному водороду от расхода исходной парометановой смеси, представленную на рис. 6.

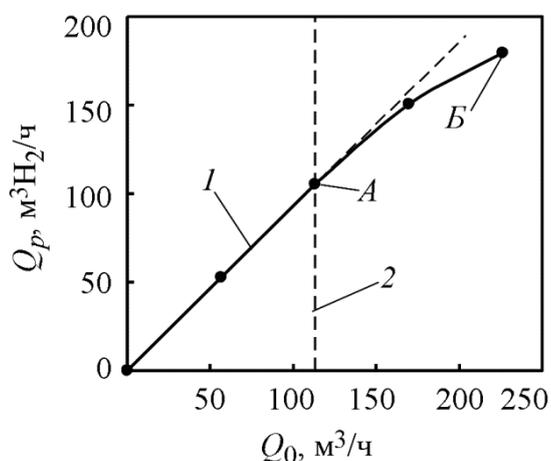


Рис. 6. Зависимость производительности по высокоочищенному водороду Q_p от потока исходной парометановой смеси Q_0 : 1 – зависимость Q_p от Q_0 ; 2 – уровень потока исходной парометановой смеси $Q_0 = 113,2 \text{ м}^3/\text{ч}$

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

Аналогичный вид начальному линейному участку до точки A на рис. 6 для расходной характеристики МК-конвертора [9] получен ранее в работе [2] и представлен на рис. 7.

Отметим, что экспериментальные данные [9] в виде треугольных точек 2 (рис. 7) хорошо укладываются на прямую линию в координатах Q_p – $Q_{\text{пр}}$ (где $Q_{\text{пр}}$ – расход природного газа), рассчитанную по той же математической модели [1, 2]. Состав природного газа, по данным работы [9], представлял смесь предельных углеводородов: 88,5 % CH_4 , 4,6 % C_2H_6 , 5,4 % C_3H_8 и 1,5 % C_4H_{10} .

На основании расчетных данных (табл. 5) построили графическую зависимость объемного выхода водорода q_v от потока исходной парометановой смеси Q_0 , представленную на рис. 8. Удельный показатель $q_v = Q_p/Q_0$ отражает эффективность получения высокоочищенного водорода в МК-устройстве. На участке A–B (рис. 8) эффективность извлечения высокоочищенного водорода высокая и соответствует величине $q_v = 0,929 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья. На участке B–B

(рис. 8) эффективность извлечения высокочистого водорода q_v за счет неполного извлечения водорода заметно уменьшается до $q_v = 0,793 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья (табл. 5).

Зависимости типа q_v-Q_0 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 (рис. 8).

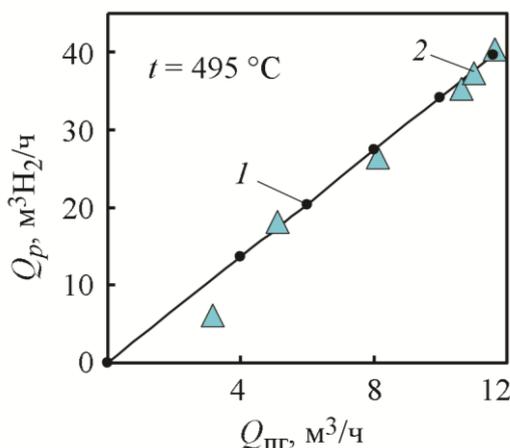


Рис. 7. Зависимость производительности МК-конвертора по высокочистому водороду Q_p от потока природного газа $Q_{пр}$: 1 – расчетные данные из работы [2]; 2 – экспериментальные данные [9]

При экспериментальных исследованиях МК-устройств, как правило, измеряются объемный расход исходного сырья Q_0 и поток высокочистого водорода Q_p . Эти два показателя позволяют рассчитывать объемный выход водорода $q_v = Q_p/Q_0$ при фиксированном расходе исходного сырья Q_0 . Ступенчато изменяя расход исходного сырья Q_0 при постоянных остальных технологических и конструктивных параметрах, можно найти Q_0 , при котором расчетный параметр объемного выхода водорода q_v начнет отклоняться в сторону меньших значений.

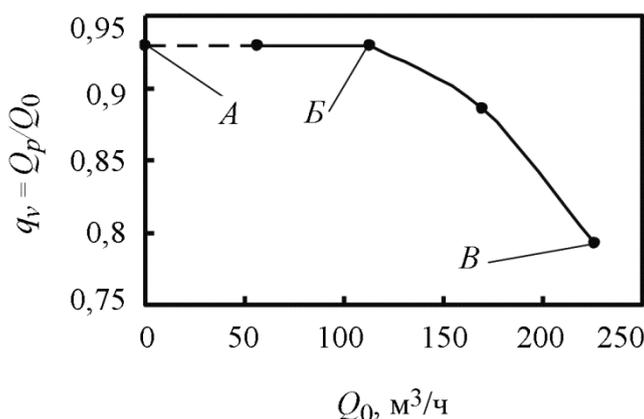


Рис. 8. Зависимость объемного выхода водорода q_v от потока исходной парометановой смеси Q_0

Это позволит определить расход исходной сырьевой смеси Q_0 , при котором установленная площадь мембраны полностью участвует в извлечении высокочистого водорода при минимальной остаточной концентрации молекулярного водорода в разделяемой смеси продуктов паровой конверсии метана.

В табл. 6 приведены расчетные данные полных составов реакционной смеси газов после максимально возможного извлечения высокочистого водорода для четырех исследованных режимов с разным расходом исходной парометановой смеси. Для 1- и 2-го режимов, несмотря на разную производительность МК-устройства по высокочистому водороду, полные расчетные составы газовой фазы одинаковые, что связано с полным извлечением высокочистого водорода на установленной площади мембраны, которое характеризуется концентрацией остаточного водорода, близкой к концентрационному пределу $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей.

Таблица 6

Составы реакционной смеси газов после извлечения высокочистого водорода

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

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

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

4. Влияние вида и атомного состава углеводородного сырья на эффективность получения высокочистого водорода в мембранно-каталитических системах

В качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода в МК-устройствах могут быть использованы различные виды углеводородов, однако систематических экспериментальных и расчетных данных, необходимых для установления влияния вида и атомного состава углеводородного сырья на эффективность получения высокочистого водорода в этих устройствах, в литературе практически нет.

В качестве примера для проведения анализа влияния вида и атомного состава исходного углеводородного сырья при одинаковых исходных технологических условиях и конструктивных параметрах выбрали предельные углеводороды с числом углеродных атомов от 1 до 4 ($\text{C}_1\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$), а также кислородсодержащие углеводороды (спирты) с таким же числом углеродных атомов ($\text{C}_1\text{H}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_3\text{H}_7\text{O}, \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$).

Структурная схема (рис. 1) и принцип работы МК-устройств получения высокочистого водорода из углеводородного сырья рассмотрены ранее. При расчетах технологических параметров ВТК для смесей паров воды и углеводорода ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) в качестве исходного пара-

метра использовали отношение числа молей паров воды на один углеродный атом углеводорода $m = \text{H}_2\text{O} / \text{C}$ (4).

Для фиксированной величины m в формуле 4 моль. доли паров воды и углеводорода в исходной смеси выразили следующим образом:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = x \cdot m / (1 + x \cdot m); \quad (5)$$

$$X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} = 1 / (1 + x \cdot m). \quad (6)$$

Согласно представлениям, развитым для тройных диаграмм С–Н–О [14] атомные доли водорода (H_0), кислорода (O_0) и углерода (C_0) в исходной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ рассчитывали по формулам (7)–(9):

$$H_0 = (y + 2 \cdot x \cdot m) / (x + y + z + 3 \cdot x \cdot m); \quad (7)$$

$$O_0 = (z + x \cdot m) / (x + y + z + 3 \cdot x \cdot m); \quad (8)$$

$$C_0 = x / (x + y + z + 3 \cdot x \cdot m). \quad (9)$$

Зная исходный атомный состав (H_0, O_0, C_0) в исходной смеси на входе ВТК и полагая его неизменным при рабочих условиях по методике [15] вычисляли равновесный мольный состав продуктов конверсии ($X_{\text{H}_2}, X_{\text{H}_2\text{O}}, X_{\text{CO}_2}, X_{\text{CO}}, X_{\text{CH}_4}$) на выходе из ВТК. При заданном потоке исходной смеси Q_0 на входе в ВТК, по выражению (10), вытекающему из уравнения материального баланса по атомам водорода, и равновесных концентраций $X_{\text{H}_2}, X_{\text{H}_2\text{O}}, X_{\text{CH}_4}$, рассчитывали поток продуктов паровой конверсии углеводорода Q_1 на выходе из ВТК.

$$Q_1 = Q_0 (y \cdot X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} + 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}) / (2 \cdot X_{\text{H}_2} + 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} + 4 \cdot X_{\text{CH}_4}) \quad (10)$$

Для проведения расчетов приняты следующие стандартные исходные данные: отношение $m = \text{H}_2\text{O} / \text{C} = 3$, исключаящее углеродоотложение в газовой фазе для всех исследуемых углеводородов. Как и в предыдущих разделах, мембрана представляла собой тонколистовой прокат из палладиевого сплава типа В-1 [12] толщиной 0,02 мм на прочной пористой подложке. Абсолютное давление газа p_v в ВТК и ПВД мембранного аппарата во всех случаях принято равным 2,6 МПа, а абсолютное давление газа p_n в полости низкого давления (ПНД) мембранного аппарата – 0,15 МПа. Согласно результатов анализа, приведенного в 1-м разделе и работе [8], указанные выше величины p_v и p_n при рабочей температуре 600 °С обеспечивают высокую эффективность МК-системы, характеризуемую удельным показателем объемного выхода водорода $q_v = Q_p / Q_0$. Кроме того, принятая величина $p_n = 0,15$ МПа свидетельствует об удалении водорода-продукта из ПНД мембранного аппарата не только самотеком, но и под избыточным давлением 0,05 МПа. Коэффициент удельной водородопроницаемости γ для сплава В-1 при рабочей температуре 600 °С принят равным $0,015 \text{ см}^3\text{H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{ат}^{0,5})$ [14].

Исходные составы, а также расчетные мольные доли паров воды и углеводородов для исследуемых восьми исходных смесей представлены в табл. 7. При проведении анализа системы ВТК-ВТМА расход каждой исходной смеси Q_0 был принят одинаковым ($100 \text{ м}^3/\text{ч}$) для всех рассматриваемых случаев (табл. 7). Объемные расходы, как и в предыдущих разделах, приведены к нормальным условиям.

Далее, используя формулы (5) и (6), рассчитали мольные доли паров воды $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и углеводорода $X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$ в исходной смеси, представленные в табл. 7.

Таблица 7

Технологические параметры ВТК

№ исх. смеси	Исходные смеси	Мольная доля паров воды	Мольная доля угле- водорода	Q_0 , м ³ /ч	Q_1 , м ³ /ч
<i>Предельные углеводороды</i>					
1	CH ₄ -3H ₂ O	0,75	0,25	100	112,1
2	C ₂ H ₆ -6H ₂ O	0,8571	0,1429	100	118,8
3	C ₃ H ₈ -9H ₂ O	0,9	0,1	100	121,6
4	C ₄ H ₁₀ -12H ₂ O	0,9231	0,0769	100	123,2
<i>Спирты</i>					
5	CH ₃ OH-3H ₂ O	0,75	0,25	100	123,5
6	C ₂ H ₅ OH-6H ₂ O	0,857	0,143	100	125,6
7	C ₃ H ₇ OH-9H ₂ O	0,9	0,1	100	126,4
8	C ₄ H ₉ OH-12H ₂ O	0,923	0,077	100	126,8

Рассчитанные по методике [15] равновесные вещественные и атомные составы продуктов конверсии, получаемых из исследуемых смесей 1–8 (табл. 7), представлены в табл. 8. Выходные потоки продуктов конверсии Q_1 на выходе из ВТК (табл. 7) рассчитаны по уравнению (10) с учетом данных табл. 8 при условии сохранения постоянным атомного состава по трем элементам (С, Н, О) в исходной смеси и продуктах конверсии.

Отметим, что с увеличением числа углеродных атомов для предельных углеводородов (смеси 1–4, табл. 7) при фиксированном отношении H₂O/C = 3 в исходной смеси на выходе из ВТК концентрации водорода и метана уменьшаются (табл. 8).

Таблица 8

**Равновесные и атомные составы продуктов паровой конверсии
исследуемых смесей углеводородного сырья**

№ исх. сме- си	Мольные доли продуктов конверсии на выходе ВТК					Атомные доли на входе и выходе ВТК		
	X' _{H₂}	X' _{H₂O}	X' _{CO₂}	X' _{CO}	X' _{CH₄}	Н	О	С
<i>Предельные углеводороды</i>								
1	0,2096	0,5674	0,0475	0,0066	0,1689	0,7143	0,2143	0,0714
2	0,1883	0,5713	0,0706	0,0087	0,1611	0,6923	0,2308	0,0769
3	0,1818	0,5715	0,0795	0,0095	0,1577	0,6842	0,2368	0,0789
4	0,1787	0,5715	0,0841	0,0099	0,1559	0,68	0,24	0,08
<i>Спирты</i>								
5	0,1695	0,6281	0,0864	0,0087	0,1073	0,6667	0,2667	0,0666
6	0,17	0,6025	0,0921	0,0097	0,1257	0,6666	0,2593	0,0741
7	0,17	0,5926	0,0942	0,0101	0,1330	0,6666	0,2564	0,0769
8	0,17	0,5874	0,0954	0,0103	0,1369	0,6666	0,2549	0,0784

Для спиртов (смеси 5–8, табл. 7), в отличие от предельных углеводородов при увеличении числа углеродных атомов, концентрация молекулярного водорода в продуктах конверсии на выходе из ВТК практически одинаковая, а концентрация метана увеличивается (табл. 8). Концентрации общего водорода в продуктах паровой конверсии на

выходе из ВТК, рассчитанные по приближенной формуле (3) с учетом стехиометрического коэффициента 4 при водороде в химическом равновесии (1) для исходных смесей 1–8 (табл. 7) представлены в табл. 9.

Концентрация общего водорода для предельных углеводородов (смеси 1–4) с ростом числа углеродных атомов уменьшается, а для спиртов (смеси 5–8) – увеличивается (табл. 9).

Таблица 9

Основные расчетные показатели получения высокочистого водорода в МК-устройстве из смесей углеводородов разных типов с парами воды

№ исх. смеси	$X_{H_2, общ.},$ моль. доли	$F_{расч.},$ M^2	$Q_p, M^3/ч$	$J_{ср.},$ $M^3H_2/(M^2 \cdot ч)$	$q_v,$ $M^3H_2 / M^3 сырь\ddot{a}$	$q_m,$ $M^3H_2 /$ моль. у.в.
<i>Предельные углеводороды</i>						
1	0,8852	8,67	92,9	10,71	0,929	3,7
2	0,8327	9,41	91,9	9,77	0,919	6,43
3	0,8126	9,69	91,5	9,44	0,915	9,15
4	0,8023	9,9	91,3	9,22	0,913	11,87
<i>Спирты</i>						
5	0,5987	7,38	67,7	8,679	0,677	2,192
6	0,6728	8,74	77,8	8,9	0,778	4,33
7	0,702	9,086	81,7	8,99	0,817	8,17
8	0,7176	9,414	83,8	8,9	0,838	10,9

Для проведения расчетов мембранного извлечения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов (смеси 1–8 табл. 8) использовали базовый алгоритм математической модели [1, 2], а также стандартные исходные технологические и конструктивные параметры, представленные ранее. В графическом виде результаты численного моделирования мембранного извлечения водорода из продуктов паровой конверсии предельных углеводородов представлены на рис. 9, а для спиртов – на рис. 10.

Характер расчетных зависимостей $Q_p - F$ и $X_{H_2} - F$ для двух видов углеводородов, приведенных на рис. 9 и 10, одинаковый. По мере прохождения продуктов конверсии углеводородов по свободному каналу вдоль поверхности мембраны F за счет оттока водорода через мембрану под действием перепада давлений и смещения химических равновесий (1) и (2) вправо равновесная концентрация водорода X_{H_2} над участком поверхности мембраны (кривые 1–4', рис. 9 и 10) уменьшается и приближается к концентрационному пределу $X_{пред.} = p_H/p_B = 0,0577$ моль. долей, отмеченному на рис. 9 и 10 горизонтальной пунктирной линией б, а производительность по высокочистому водороду Q_p (кривые 1–4 рис. 9 и 10) выходит на насыщение.

Отличие заключается в том, что для предельных углеводородов (рис. 9) производительность по высокочистому водороду Q_p снижается с ростом числа углеродных атомов, а для спиртов (рис. 10) – увеличивается.

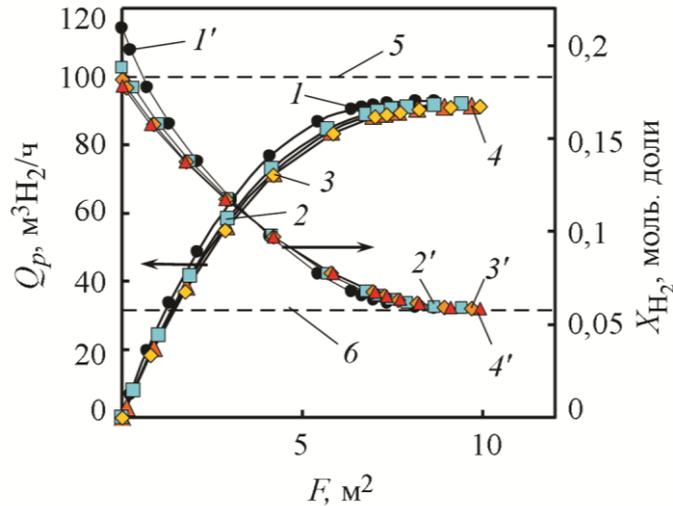


Рис. 9. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 2, 3, 4) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (1', 2', 3', 4') от площади мембраны F для исходных смесей: 1 – CH_4-3H_2O ; 2 – $C_2H_6-6H_2O$; 3 – $C_3H_8-9H_2O$; 4 – $C_4H_{10}-12H_2O$; 5 – уровень потока исходного сырья $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$; 6 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей

В численном виде основные расчетные показатели получения высокочистого водорода в МК-устройстве из продуктов паровой конверсии для всех исследуемых углеводородов (смеси 1–8 табл. 7) приведены в табл. 9. Представленные показатели свидетельствуют о том, что с увеличением числа углеродных атомов в предельном углеводороде эффективность получения высокочистого водорода в МК-устройстве при стандартных условиях снижается. Так при переходе от метана к бутану при достаточно высоком уровне максимальной производительности МК-устройства по высокочистому водороду Q_p незначительно уменьшается от 92,9 до 91,3 $\text{м}^3/\text{ч}$, а объемный выход водорода $q_v = Q_p/Q_0$ снижается от 0,929 до 0,913 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья (табл. 9).

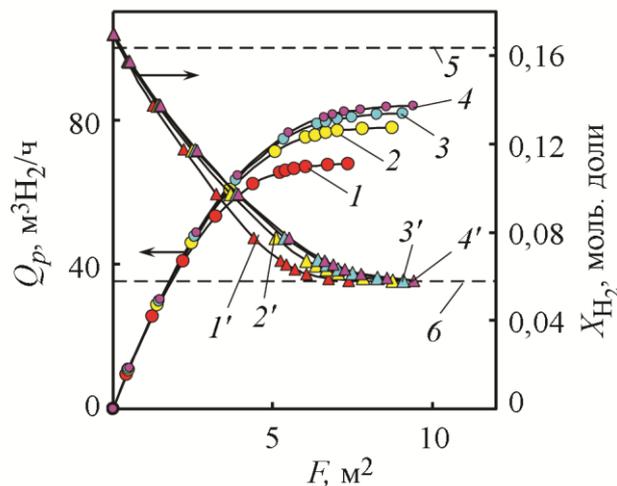


Рис. 10. Зависимости производительности МК-устройства Q_p (1, 2, 3, 4) и концентрации водорода над поверхностью мембраны X_{H_2} (1', 2', 3', 4') от площади мембраны F для исходных смесей: 1 – CH_3OH-3H_2O ; 2 – $C_2H_5OH-6H_2O$; 3 – $C_3H_7OH-9H_2O$; 4 – $C_4H_9OH-12H_2O$; 5 – уровень расхода исходного сырья $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$; 6 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей

Расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч.}}$, необходимая для наиболее полного извлечения водорода для смесей 1–4, увеличивается от 8,67 до 9,9, что связано с уменьшением концентрации молекулярного (свободного) водорода (табл. 9), влияющего на локальную диффузионную характеристику мембранного аппарата, и отражается на средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{\text{ср.}} = Q_p/F_{\text{расч.}}$, которая уменьшается от 10,71 до 9,22 $\text{м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ при переходе от метана к бутану (табл. 9).

Числовые значения основных расчетных показателей получения высокочистого водорода из спиртов (табл. 9), свидетельствуют о более низкой эффективности получения высокочистого водорода по сравнению с предельными углеводородами. Для смесей 5–8 производительность по водороду-продукту Q_p и объемный выход водорода q_v ниже, чем для предельных углеводородов и в отличие от последних Q_p растет от 67,7 до 83,8 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, а q_v увеличивается от 0,677 до 0,838 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья с ростом числа углеродных атомов в исследуемых спиртах (табл. 9).

Для исследованных спиртов расчетная площадь мембраны, необходимая для наиболее полного извлечения высокочистого водорода, увеличивается с 7,38 до 9,414 м^2 , что связано с ростом концентрации общего водорода в продуктах конверсии, поступающих на мембранное разделение, а для его полного извлечения при практически постоянной средней плотности потока диффузии водорода через мембрану $J_{\text{ср.}}$ 8,679–8,9 $\text{м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ требуется большая площадь мембраны (табл. 9).

Корреляционная связь удельного показателя объемного выхода водорода q_v с числом углеродных атомов x в исследованных углеводородах проиллюстрирована на рис. 11. Так, для предельных углеводородов снижение удельного показателя объемного выхода водорода q_v от числа углеродных атомов x (кривая 3, рис. 11) коррелирует с уменьшением концентрации общего водорода (кривая 1, рис. 11). Для спиртов рост удельного параметра q_v (кривая 4, рис. 11) от числа углеродных атомов в углеводороде x коррелирует с увеличением концентрации общего водорода (кривая 2, рис. 11).

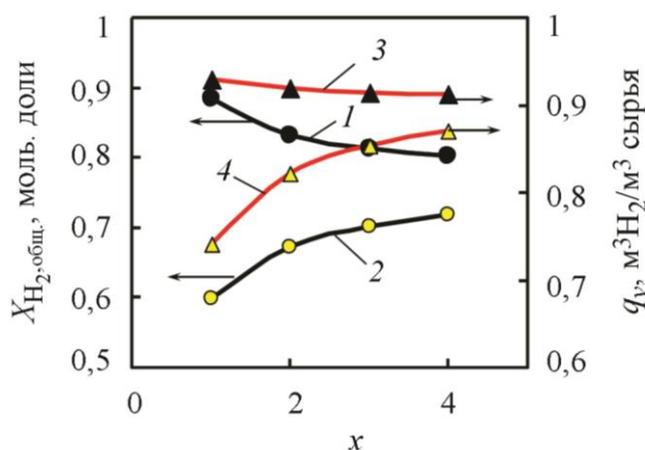


Рис. 11. Зависимости концентраций общего водорода $X_{\text{H}_2,\text{общ.}}$ на выходе из ВТК (1 и 2) и объемного выхода водорода q_v (3 и 4) от числа углеродных атомов x в исходном углеводороде: 1 и 3 – предельные углеводороды; 2 и 4 – спирты

На примере проведенного сравнительного анализа установлено, что для предельных углеводородов максимальная эффективность МК-устройства для получения высокочистого водорода достигается для чистого метана. Далее, с увеличением числа углеродных атомов в предельном углеводороде эффективность извлечения водорода снижается, что связано с уменьшением концентрации общего водорода на входе в мембранную часть МК-устройства. При равных исходных технологических условиях и конструктивных параметрах эффективность получения высокочистого водорода для исследованных кислородсодержащих

углеводородов (спиртов) ниже, чем для предельных углеводородов. С увеличением числа углеродных атомов в спиртах эффективность получения высокочистого водорода несколько увеличивается, но в целом остается ниже, чем для предельных углеводородов.

5. Оценка влияния отношения H_2O/C в исходных смесях на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородов в мембранно-каталитическом устройстве

Для наиболее широко используемых в качестве углеводородного сырья предельных углеводородов отношение паров воды к атому углерода в углеводороде ($m = H_2O/C$) в исходных смесях обычно принимают $m = 3$, что гарантирует отсутствие углеродоотложения. Тем не менее, в работе [16] приведены результаты экспериментальных исследований МК-модуля дискового типа при отношении $H_2O/C = 2,5$, а в работе [17] расчетным путем доказано, что для спиртов (метанол, этанол) это отношение может быть снижено до 1,5–2 при отсутствии вероятности углеродоотложения.

В данном разделе метод математического моделирования использован для оценки влияния отношения H_2O/C в исходных смесях на эффективности получения высокочистого водорода в МК-устройстве из продуктов паровой конверсии углеводородного сырья.

Для проведения анализа в качестве сырья выбрали исходные смеси паров воды с метаном (H_2O-CH_4) при отношениях H_2O/C равным 3,0; 2,8; 2,6 и 2,4, а также смеси паров воды с метанолом (H_2O-CH_3OH) при отношениях H_2O/C равным 3,0; 2,5; 2,0 и 1,5.

На вход системы МК-устройства (рис. 1) подаются смеси метана или метанола с парами воды. В высокотемпературном конверторе (ВТК) на катализаторе конверсии углеводорода (К1 или К2) исходная смесь углеводорода с парами воды согласно водородообразующих реакций (11) или (12) и сопряженной обратимой химической реакции (13) превращается в смесь простых газов (H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4).



Далее продукты конверсии поступают в свободный канал (СК) полости высокого давления (ПВД) высокотемпературного мембранного аппарата (ВТМА), где под действием перепада давлений в присутствии катализатора конверсии метана (К2) происходит селективное мембранное извлечение как молекулярного (свободного) водорода, так и водорода, образующегося главным образом из метана (связанный водород) при смещении вправо химического равновесия (11) по мере отвода водорода через тонкую сплошную мембрану (М) из палладиевого сплава. Обогащенная по водороду смесь продуктов конверсии в виде сбросного газа (СГ) выходит из ПВД мембранного аппарата, а водород-продукт выводится из ПНД мембранного аппарата и подается потребителю. Высокотемпературный конвертор ВТК и ВТМА размещены в общем корпусе (ОК), обогреваемом снаружи.

Исходные составы, а также расчетные мольные доли паров воды и исследуемых углеводородов (метана и метанола) для восьми смесей представлены в табл. 10.

Для проведения анализа приняты следующие стандартные исходные данные. В качестве мембраны выбрана фольга из палладиевого сплава типа В-1 толщиной 0,02 мм на прочной пористой металлической подложке, обеспечивающей механическую прочность. Абсолютное давление газа p_v в высокотемпературном конверторе (ВТК) и полости высокого давления (ПВД) мембранного аппарата во всех случаях принято равным 2,6 МПа, а абсолютное давление газа p_n в полости низкого давления (ПНД) мембранного аппарата – 0,15 МПа.

Согласно оценкам из 1-го раздела и работы [8] указанные величины p_v и p_n обеспечивают высокий уровень объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$ при рабочей температуре 600 °С для исходной смеси CH_4-3H_2O . Кроме того, указанная выше величина $p_n = 0,15$ МПа свидетельствует об удалении водорода-продукта из ПНД мембранного аппарата не только самотеком, но и под избыточным давлением 0,05 МПа, что не требует применения дополнительного устройства (металлогидридного компрессора [8]) для откачки высокочистого водорода.

Коэффициент удельной водородопроницаемости γ для сплава В-1 при рабочей температуре 600 °С принят равным $0,015 \text{ см}^3H_2/(\text{с}\cdot\text{см}^2\cdot\text{ат}^{0,5})$ [14]. При проведении анализа системы ВТК–ВТМА расход каждой исходной смеси Q_0 был принят одинаковым ($100 \text{ м}^3/\text{ч}$) для всех рассмотренных случаев (табл. 10). Объемные расходы, как и в предыдущих разделах, приведены к нормальным условиям.

Таблица 10

Технологические параметры ВТК

№ исх. смеси	Исходные смеси	Мольная доля паров воды	Мольная доля углеводорода	$Q_0,$ $\text{м}^3/\text{ч}$	$Q_1,$ $\text{м}^3/\text{ч}$
<i>Метан</i>					
1	$CH_4-3 H_2O$	0,75	0,25	100	112,12
2	$CH_4-2,8 H_2O$	0,737	0,263	100	112,19
3	$CH_4-2,6 H_2O$	0,722	0,278	100	112,26
4	$CH_4-2,4 H_2O$	0,7059	0,2941	100	112,32
<i>Метанол</i>					
5	$CH_3OH-3 H_2O$	0,75	0,25	100	123,5
6	$CH_3OH-2,5 H_2O$	0,714	0,286	100	125,57
7	$CH_3OH-2 H_2O$	0,667	0,333	100	128,25
8	$CH_3OH-1,5 H_2O$	0,6	0,4	100	131,92

Состав продуктов конверсии на выходе из ВТК определяются температурой, давлением, отношением H_2O/C в исходной смеси и двумя химическими равновесиями (11, 13). С помощью представлений, развитых для тройных диаграмм $C-H-O$ [15], учитывая неизменность атомного состава водорода, кислорода, углерода в исходном сырье и продуктах конверсии, рассчитали равновесные составы газовой смеси на выходе из ВТК (табл. 11).

При заданном стандартном расходе исходной смеси $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 10) на входе в ВТК с учетом равновесных мольных долей компонентов газовой фазы (табл. 11), используя уравнение материального баланса по атомам водорода, рассчитали объемные расходы продуктов конверсии Q_1 на выходе из ВТК (табл. 10). Перед проведением анализа предварительно с помощью методики из работы [1] проведена проверка термодинамической вероятности углеродоотложения для всех исследуемых исходных смесей (табл. 10).

Результаты количественной оценки вероятности углеродоотложения для всех исследуемых смесей 1–8 в виде графических зависимостей критерия углеродоотложения ω от площади мембраны F представлены на рис. 12 и 13. Расчеты подтвердили отсутствие термодинамической вероятности углеродоотложения для всех исходных смесей (табл. 10), поскольку зависимости $\omega-F$ на рис. 12 и 13 расположены выше границы углеродоотложения ($\omega = 1$), обозначенной горизонтальной пунктирной линией 5 на рис. 12 и 13.

Таблица 11

Равновесные и атомные составы продуктов паровой конверсии исследуемых смесей углеводородного сырья

№ исх. смеси	Мольные доли продуктов конверсии в на выходе 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
<i>Метан</i>								
1	0,2096	0,5674	0,0475	0,0066	0,1689	0,7143	0,2143	0,0714
2	0,2106	0,5549	0,0476	0,0068	0,1802	0,716	0,209	0,075
3	0,2114	0,5411	0,0476	0,0070	0,1928	0,719	0,203	0,078
4	0,2122	0,5260	0,0476	0,0072	0,2070	0,721	0,197	0,082
<i>Метанол</i>								
5	0,1695	0,6281	0,0864	0,0087	0,1073	0,667	0,266	0,067
6	0,1700	0,6025	0,0921	0,0097	0,1257	0,667	0,259	0,074
7	0,1697	0,5704	0,0991	0,0111	0,1497	0,667	0,25	0,083
8	0,1679	0,5289	0,1081	0,0129	0,1822	0,667	0,238	0,095

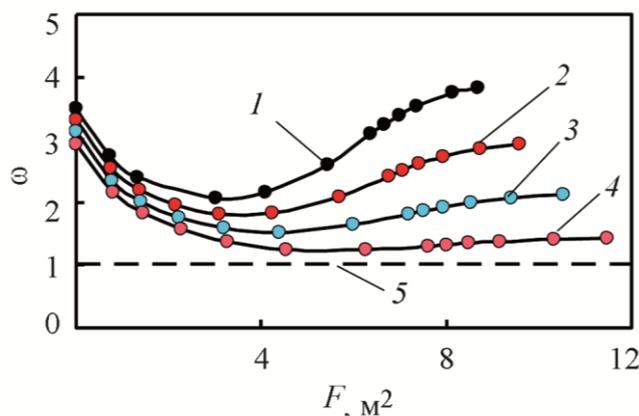


Рис. 12. Зависимости критерия углеродоотложения ω от площади мембраны F для метана в качестве сырья при отношениях $m = H_2O/C$: 1 – 3,0; 2 – 2,8; 3 – 2,6; 4 – 2,4; 5 – граница углеродоотложения ($\omega = 1$)

Для проведения расчетов параметров мембранного извлечения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов (смеси 1–8 табл. 11) использовали основной алгоритм математической модели [1, 2], а также стандартные исходные технологические данные и конструктивные параметры, приведенные ранее.

В графическом виде результаты расчетов мембранного извлечения водорода из продуктов паровой конверсии для исследуемых углеводородов представлены на рис. 14 и 15. Характер расчетных зависимостей $Q_p - F$ и $X_{H_2} - F$ для двух видов углеводородов на рис. 14 и 15 одинаковый.

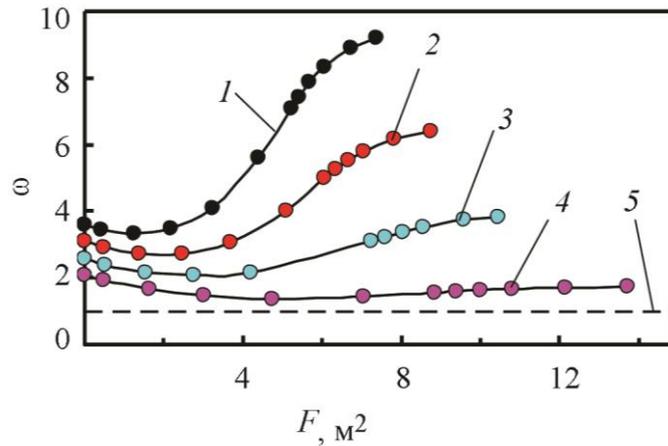


Рис. 13. Зависимости критерия углеродоотложения ω от площади мембраны F для метанола в качестве сырья при отношениях $m = \text{H}_2\text{O}/\text{C}$: 1 – 3,0; 2 – 2,5; 3 – 2,0; 4 – 1,5; 5 – граница углеродоотложения ($\omega = 1$)

По мере прохождения продуктов конверсии углеводородов вдоль поверхности мембраны F за счет оттока водорода через мембрану под действием перепада давлений и смещения химических равновесий (11) и (13) вправо производительность по высокочистому водороду Q_p (кривые 1–4, рис. 14 и 15) растет и выходит на насыщение.

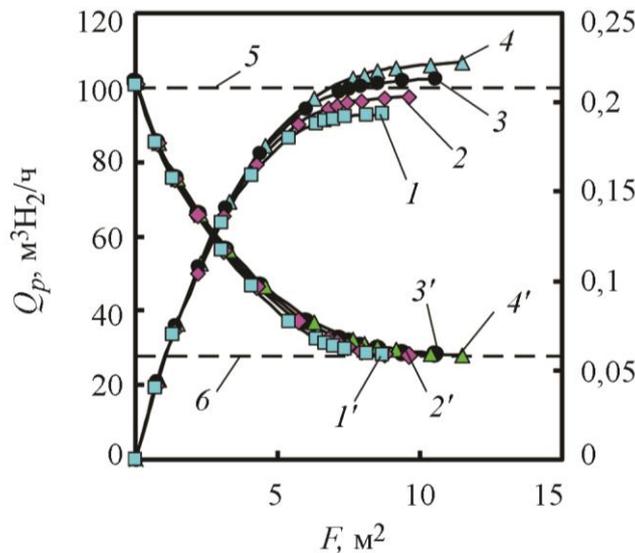


Рис. 14. Зависимости производительности по высокочистому водороду Q_p (1–4) и концентрации водорода X_{H_2} (1'–4') от площади мембраны F для исходных смесей $\text{CH}_4\text{-}m\text{H}_2\text{O}$ при $m = \text{H}_2\text{O}/\text{C}$: 1, 1' – 3,0; 2, 2' – 2,8; 3, 3' – 2,6; 4, 4' – 2,4; 5 – уровень расхода исходной смеси $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$; 6 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей

В этом случае равновесная концентрация водорода X_{H_2} над участком поверхности мембраны (кривые 1'–4', рис. 14 и 15) уменьшается и приближается к концентрационному пределу $X_{\text{пред.}} = p_{\text{H}_2}/p_{\text{в}} = 0,0577$ моль. долей, отмеченному на рис. 14 и 15 горизонтальной пунктирной линией 6.

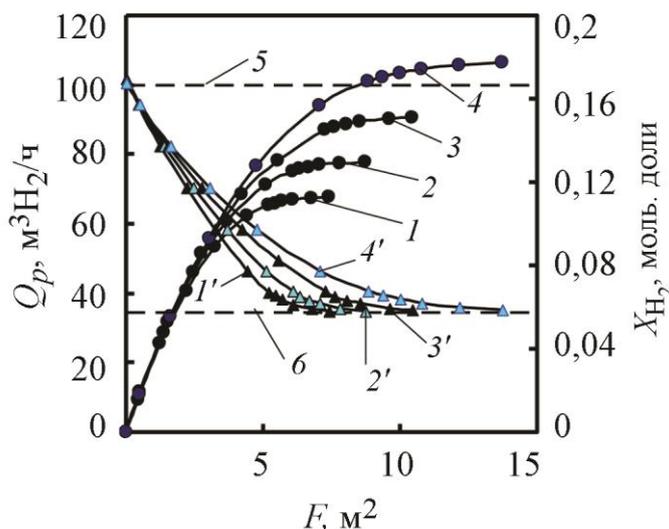


Рис. 15. Зависимости производительности по высокочистому водороду Q_p (1–4) и концентрации водорода X_{H_2} (1'–4') от площади мембраны F для исходных смесей CH_3OH-mH_2O при $m = H_2O/C$: 1, 1' – 3,0; 2, 2' – 2,5; 3, 3' – 2,0; 4, 4' – 1,5; 5 – уровень расхода исходной смеси $Q_0 = 100 \text{ м}^3/\text{ч}$; 6 – уровень концентрационного предела $X_{\text{пред.}} = 0,0577$ моль. долей

В численном виде основные расчетные показатели эффективности получения высокочистого водорода в МК-системе из продуктов паровой конверсии для всех исследуемых исходных смесей 1–8 (табл. 10) представлены в табл. 12.

Максимальная производительность по высокочистому водороду Q_p при тех же условиях для смесей 1–4 увеличивается с 92,9 до 106,7 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, а для смесей 5–8 – с 67,7 до 106,3 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ (табл. 12). Точно так же реагирует на уменьшение отношения H_2O/C удельный показатель объемного выхода водорода $q_v = Q_p/Q_0$, который растет от 0,929 до 1,07 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья для смесей 1–4 и от 0,677 до 1,06 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^3$ сырья для смесей 5–8 (табл. 12). Средняя плотность потока диффузии водорода через мембрану $J_{\text{ср.}} = Q_p/F$ снижается для смесей 1–4 с 10,7 до 9,3 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2$, а для смесей 5–8 увеличивается от 7,74 до 9,17 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{м}^2$ (табл. 12). Расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч.}}$, необходимая для полного извлечения водорода при снижении отношения H_2O/C для смесей 1–4 увеличивается с 8,67 до 11,47 м^2 , а для смесей 5–8 растет с 7,38 до 13,72 м^2 , что связано с увеличением концентрации общего водорода (табл. 12), а для наиболее полного мембранного извлечения водорода в этом случае требуется большая площадь мембраны.

Мольные выходы водорода q_m для смесей 1–4 изменяются в достаточно узких пределах 3,72–3,64 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{моль}$ углеводорода при уменьшении отношения H_2O/C от 3,0 до 2,4 и приближаются к стехиометрическому коэффициенту при водороде равному 4 для водородообразующей реакции (11). Для смесей 5–8 мольные выходы водорода q_m также достаточно близки между собой (2,71–2,65 $\text{м}^3\text{H}_2/\text{моль}$ углеводорода) при изменении отношения H_2O/C от 3,0 до 1,5 и приближаются к стехиометрическому коэффициенту при водороде равному 3 для водородообразующей реакции (12).

Для дальнейшего анализа влияния отношения H_2O/C в исходных смесях на основные параметры извлечения высокочистого водорода в МК-устройстве использовали концентрацию общего водорода в продуктах конверсии, которая складывается из суммы концентраций молекулярного (свободного) и связанного (CH_4) водорода с учетом того, что из 1 моля CH_4 по реакции (11) образуется 4 моля H_2 .

Таблица 12

Основные расчетные показатели получения высокочистого водорода в МК-системе из смесей углеводородов с парами воды

№ исх. смеси	$X_{H_2, \text{общ.}}$, моль. доли	Q_P , $M^3/ч$	$F_{\text{расч.}}$, M^2	$J_{\text{ср.}}$, $M^3H_2/(M^2 \cdot ч)$	q_v , $M^3H_2/M^3 \text{сырья}$	q_m , моль H_2 / моль у.в.
Метан						
1	0,8852	92,9	8,67	10,7	0,929	3,72
2	0,9314	97,5	9,58	10,2	0,975	3,71
3	0,9826	102,2	10,53	9,7	1,022	3,68
4	1,0402	106,7	11,47	9,3	1,07	3,64
Метанол						
5	0,5987	67,7	7,38	9,17	0,677	2,71
6	0,6728	77,8	8,74	8,9	0,778	2,72
7	0,7685	90,6	10,45	8,66	0,906	2,72
8	0,8985	106,3	13,72	7,74	1,06	2,65

Зависимости объемного выхода водорода q_v (кривые 1 и 2) и концентрации общего водорода $X_{H_2, \text{общ.}}$ (кривые 3 и 4) на выходе из ВТК от отношении $m = H_2O/C$ для исходных смесей соответственно 1–4 и 5–8 представлены на рис. 16, где четко видна корреляция зависимостей q_v-H_2O/C и $X_{H_2, \text{общ.}}-H_2O/C$ для исследованных двух типов исходных смесей метана и метанола с парами воды.

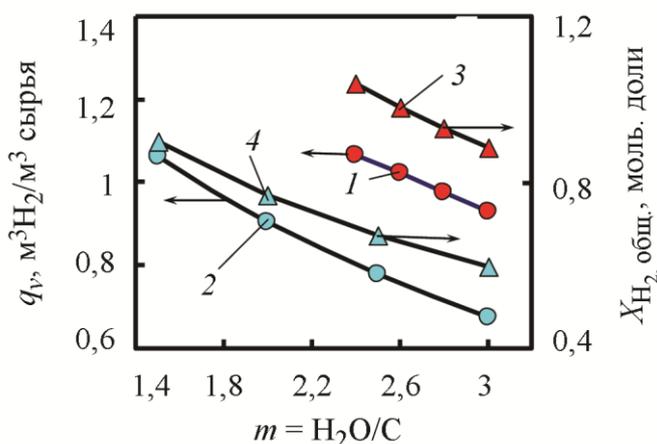


Рис. 16. Зависимости объемного выхода водорода q_v (1 и 2) и концентрации общего водорода $X_{H_2, \text{общ.}}$ (3 и 4) от отношении $m = H_2O/C$ в исходных смесях: 1 и 3 – CH_4-mH_2O ; 2 и 4 – CH_3OH-mH_2O

Результаты проведенного анализа показали, что снижение отношения H_2O/C в исходных смесях можно рассматривать как дополнительный способ интенсификации процесса получения высокочистого водорода в перспективных мембранно-каталитических устройствах при прочих равных технологических условиях и конструктивных параметрах. Однако при выборе нижней границы отношения H_2O/C в исходных смесях необходимо строго контролировать ограничивающий фактор, связанный с углеродоотложением.

6. Заключение

Методом математического моделирования проведен анализ влияния основных технологических факторов на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах.

1. Установлено, что рабочая температура и давления по обе стороны от мембраны оказывают существенное влияние на эффективность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья в мембранно-каталитических устройствах двух основных типов отличающихся способом отвода водорода-продукта. На основании расчетных данных представлены простые графические диаграммы для выбора оптимальных исходных параметров – температуры и давлений по обе стороны от мембраны. С помощью этих диаграмм проведена количественная оценка эффективности получения высокочистого водорода для известных из литературы результатов испытаний мембранно-каталитических устройств. В качестве критерия оценки эффективности использован удельный показатель объемного выхода водорода, независящий от производительности мембранно-каталитического устройства.

2. На основании проведенного анализа выявлено, что расход исходного сырья при неизменных остальных технологических параметрах и фиксированной площади мембраны существенно влияет на показатели извлечения высокочистого водорода в мембранно-каталитическом устройстве. Производительность по высокочистому водороду и объемный выход водорода растут при увеличении расхода исходного сырья в достаточно широких пределах, но эффективность и экономичность извлечения высокочистого водорода, связанные с неполным извлечением водорода при фиксированной площади мембраны, заметно снижаются. Для определения границы перехода действующего мембранно-каталитического устройства в режим неэффективного и неэкономичного режима извлечения высокочистого водорода предложены два экспериментальных способа: по величине объемного выхода водорода и по концентрации молекулярного водорода в сбросном газе при ступенчатом изменении расхода исходной сырьевой смеси.

3. На примере предельных углеводородов и спиртов с одинаковым числом атомов углерода от 1 до 4 показал возможности использования математического моделирования для оценки влияния как вида, так и атомного состава исходного углеводорода на основные параметры мембранно-каталитического устройства получения высокочистого водорода при стандартном отношении $H_2O/C = 3$. Установлено, что для предельных углеводородов максимальная эффективность достигается для чистого метана. С увеличением числа углеродных атомов в предельном углеводороде эффективность извлечения водорода снижается, что связано с уменьшением концентрации общего водорода на входе в мембранную часть мембранно-каталитического устройства. При равных исходных технологических условиях и конструктивных параметрах эффективность получения высокочистого водорода для исследованных спиртов ниже, чем для предельных углеводородов. С увеличением числа углеродных атомов в спиртах эффективность получения высокочистого водорода несколько увеличивается, но в целом остается ниже, чем для предельных углеводородов.

4. На примере метана и метанола показано, что снижение отношения H_2O/C в исходных сырьевых смесях можно рассматривать как дополнительный способ интенсификации процесса получения высокочистого водорода в перспективных мембранно-каталитических устройствах при прочих равных технологических условиях и конструктивных параметрах. При выборе нижней границы отношения H_2O/C в исходных смесях необходимо строго контролировать ограничивающий фактор, связанный с углеродоотложением.

Приведенные результаты анализа влияния основных технологических факторов на эффективность и экономичность получения высокочистого водорода из углеводородного сырья могут быть полезны при разработке и выборе оптимальных режимов эксплуатации перспективных мембранно-каталитических устройств.

Литература

1. Murav'ev L. L., Vandyshev A. B., Makarov V. M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 1999. – Vol. 33, iss. 3. – P. 258–263.
2. Vandyshev A. B. Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling. – 2016. – Iss. 4. – P. 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
3. 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 // *Chem Petrol Eng.* – 2018. – Vol. 54. – P. 31–37. – DOI: 10.1007/s10556-018-0434-y.
4. 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. – *Chem Petrol Eng.* – 2020. – Vol. 55. – P. 815–820. – DOI: 10.1007/s10556-020-00698-8.
5. Vandyshev A. B. A Systematic Analysis of the Parameters of Disk-Type Membrane-Catalytic Devices for Producing High-Purity Hydrogen from Methane and Diesel Fuel // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2020. – Iss. 4. – P. 6–27. – DOI: 10.17804/2410-9908.2020.4.06-27. – URL: http://dream-journal.org/issues/2020-4/2020-4_284.html
6. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Analysis of Parameters for Producing High-Purity Hydrogen from Natural Gas in a Tubular Type Membrane-Catalytic Module. – *Chem Petrol Eng.* – 2021. – Vol. 56. – P. 715–720. – DOI: 10.1007/s10556-021-00833-z.
7. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Assessment of the Effects of Temperature and Pressure on the Efficiency of High-Purity Hydrogen Production from Hydrocarbon Feedstocks in Membrane-Catalytic Devices // *Chem Petrol Eng.* – 2021. – Vol. 56. – P. 799–808. – DOI: 10.1007/s10556-021-00845-9.
8. 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. – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.
9. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: Experimental demonstration and modeling / A. B. Shigarov, V. A. Kirillov, Y. 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.
10. 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.
11. Гольцов В. А. Водород в металлах // *Атомно-водородная энергетика и технология : сборник статей*. – М. : Атомиздат, 1978. – Вып. 1. – С. 193–230.
12. Development of a Membrane-on-Catalyst Hydrogen Production Module for Steam Reforming of City Gas / Y. Shirasaki, T. Sato, N. Iton, T. Tsuneki, T. Nishii, H. Kurokawa, I. Yasuda, Shimamori T., Y. Takagi, H. Hikosaka, H. Tanaka // *Chemical Reaction Engineering (Jap.)*. – 2017. – Vol. 43, iss. 5. – P. 336–341. – DOI: 10.1252/KAKORONBUNSHU.43.336.
13. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Hydrogen Permeability of Palladium Membranes Made of Alloy V-1 in Laboratory Investigations and Membrane Devices // *Chem Petrol Eng.* – 2015. – Vol. 51. – P. 396–401. – DOI: 10.1007/s10556-015-0058-415.
14. 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–В98.

15. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Evaluation of the efficiency of preparing especially pure hydrogen from methanol and ethanol in membrane equipment, combined with a methane or carbon monoxide conversion catalyst // Chem Petrol Eng. – 2011. – Vol. 47. – P. 536–544. – DOI: 10.1007/s10556-011-9506-y.