

УДК 542.943.7

Получение сверхчистого водорода в реакторах с мембранной сепарацией для топливных элементов (обзор)

Б. Н. ЛУКЬЯНОВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: lukjanov@catalysis.ru

(Поступила 05.07.2011; после доработки 25.10.11)

Аннотация

Описаны основные каталитические процессы и типы топлив в производстве водорода для низкотемпературных топливных элементов. Рассмотрены различные типы твердых мембран для извлечения водорода из смеси газов. Даны описания новых мембранных реакторов и оценены перспективы их использования в водородной энергетике.

Ключевые слова: водород, паровая конверсия, метан, монооксид углерода, топливный процессор, мембранный реактор, топливный элемент; катализатор, адсорбент, обзоры

Оглавление

Введение	291
Каталитические процессы получения водорода из различных топлив	292
Мембранные реакторы	293
Типы мембран	293
Конструкции мембранных реакторов	296
Заключение	301

ВВЕДЕНИЕ

Переход транспорта и промышленности на водородную энергетику сегодня стал реальностью [1]. Использование водорода в качестве энергоносителя имеет несравненные экологические преимущества по сравнению с традиционными энергетическими источниками. Проблемы, связанные с получением водорода, его хранением, созданием систем его безопасной эксплуатации, переходом на электрическую схему с помощью топливных элементов, в настоящее время практически решены. Определены основные способы получения водорода: 1) в качестве побочного продукта при производстве хлора и извлечение H_2 из отходящих газов нефтехимических

заводов (самый дешевый способ); 2) с использованием технологий каталитической конверсии углеводородов; 3) в виде синтез-газа неполным окислением углеводородного сырья (более дорогой по сравнению с двумя предыдущими способами); 4) путем электролиза (самый дорогой и энергоемкий способ, однако полученный водород может использоваться без тонкой очистки). Несмотря на колоссальные запасы водорода в недрах Земли [2], геотехнология его извлечения (подземная газификация угля) пока не получила применения. Водород составляет 10 % массы живых систем на нашей планете, однако основным источником его получения служит углеводородное сырье, в частности природный газ, из которого добывают ≥ 90 % водорода в мире.

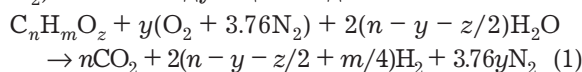
Каталитическое производство водорода наиболее привлекательно при дальнейшей конверсии водорода в электроэнергию с помощью топливных элементов [3–5]. Следует отметить, что водород, используемый в топливных элементах с протонно-обменной мембраной (ПОМТЭ), должен иметь высокую степень чистоты ($C_{CO} \leq 10 \text{ млн}^{-1}$). Это обусловлено отравлением платиновых электрокатализаторов окисления водорода на аноде в диапазоне рабочих температур ПОМТЭ 25–90 °С. Один из перспективных путей решения этой проблемы – применение мембранной технологии, которая позволяет извлекать водород из реакционной смеси газов и одновременно повышать степень конверсии исходного реагента и снижать температуру процесса [6–8]. Использование мембран в катализе подробно обсуждается в ряде обзорных статей [9, 10]; этой теме также посвящены разработки каталитически активных мембран и мембранных реакторов [11]. Интегрированные в реакторы водородопроницаемые мембраны могут значительно уменьшить размеры, стоимость и сложность генераторов водорода.

В данной работе рассмотрено современное состояние каталитического производства водорода с одновременным его извлечением из реакционной среды с помощью селективно проницаемых асимметричных металлических мембран. Получаемый сверхчистый водород (99.999 об. %) предназначен для прямого использования в ПОМТЭ, что способствует развитию водородной энергетики.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТОПЛИВ

Для производства водорода могут быть использованы различные виды топлива. Как правило, это смесь либо углеводородов, либо их производных, либо собственно нефтяные топлива с общей формулой $C_nH_mO_z$. Общая схема преобразования таких топлив в водород представляет собой комбинацию из пяти основных реакций: паровая конверсия, каталитическое парциальное окисление, паровая конверсия монооксида углерода, селективное окисление СО и реакция метанирования. Метанирование – нежелательная реакция, так

как в ней используется полученный в других реакциях водород. Однако она необходима для снижения концентрации СО до уровня, приемлемого в ПОМТЭ и удаления CO_2 из атмосферы кабины космического аппарата. Перечисленные реакции могут проводиться одновременно, если тяжелые углеводороды полностью реформированы в низшие алканы и СО. Оставшиеся низшие алканы, включая CH_4 , могут быть в дальнейшем конвертированы в синтез-газ или просто окислены для получения энергии. Монооксид углерода может быть конвертирован в CO_2 по реакции паровой конверсии водяного газа, чем обеспечивается получение дополнительного количества водорода. Брутто-реакция (топливо $\rightarrow H_2$) имеет следующий вид:



где n , m , z – число атомов углерода, водорода и кислорода в $C_nH_mO_z$ соответственно; y – соотношение кислород/топливо.

Следует отметить, что максимальная эффективность производства водорода почти не зависит от режима конверсии топлива (паровая конверсия, парциальное окисление, автотермический режим) и достигается в термонеutralной точке [12]. Каждый тип топлива обладает уникальными физическими и химическими свойствами. Из данных табл. 1 [13] видно, что для полной конверсии топлива в водород и CO_2 для различных видов топлива требуется различное количество кислорода, а максимумы их энергетических эффективностей отличаются, хотя они были получены в идеальном автотермическом процессе (тепловой эффект $\Delta H = 0$). Традиционно для производства водорода используются кислородсодержащие топлива – спирты, альдегиды, кетоны и др. Среди всех спиртов метанол наиболее привлекателен в качестве топлива благодаря не только достаточно умеренным условиям конверсии и максимальной энергетической эффективности, но и возможности получать его из возобновляемых источников [14–18]. Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах подробно рассмотрено в нашем обзоре [19]. Другой спирт – этанол – обычно используется как главная добавка

ТАБЛИЦА 1

Виды топлива, рассчитанные термонеи́тральные соотношения O_2 /топливо (x_0) и максимумы теоретической эффективности [22]

Топливо	$C_nH_mO_z$	n	m	z	ΔH , ккал/моль	$m/2n$	x_0	Эффективность, %
Метанол	CH_3OH	1	4	1	-57.1	2	0.230	96.3
Метан	CH_4	1	4	0	-17.9	2	0.443	93.9
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	2	4	2	-116.4	1	0.475	94.1
Этан	C_2H_6	2	6	0	-20.2	1.5	0.771	92.4
Этилен	C_2H_4	2	6	2	-108.6	1.5	0.418	95.2
Этанол	C_2H_6O	2	6	1	-66.2	1.5	0.608	93.7
Пентен	C_5H_{10}	5	10	0	-5.0	1	1.595	90.5
Пентан	C_5H_{12}	5	12	0	-35.0	1.2	1.814	91.5
Циклогексан	C_6H_{12}	6	12	0	-37.3	1	2.143	90.7
Бензол	C_6H_6	6	6	0	-11.7	0.5	1.784	88.2
Толуол	C_7H_8	7	8	0	-2.9	0.57	2.161	88.6
Изооктан	C_8H_{18}	8	18	0	-62.0	1.13	2.947	91.2
Бензин	$C_{7.3}H_{14.8}O_{0.1}$	7.3	14.8	0.1	-53.0	1.014	2.613	90.8

в бензин ввиду его высокого октанового числа и низкой токсичности [20–23]. Недавно появился интерес исследователей к производству водорода из фенола [24].

Природный газ [25] и сжиженный нефтяной газ [26], а также их заместители (метан и пропан) [27] считаются наиболее привлекательными видами топлива для производства водорода благодаря огромным существующим резервам, высокой конверсионной эффективности и хорошо развитой газораспределительной инфраструктуре. Для производства водорода интересен и бензин, для которого также имеется обширная инфраструктура. Однако начиная с 2004 г. в США прекращены все исследования по теме “Получение водорода из бензина” [19]. Другие виды топлива, не приведенные в табл. 1, – дизель, биоэтанол, биодизель, спирт из сахара – также рассматриваются как перспективные источники получения водорода. Из них водород (синтез-газ) традиционно получают путем высокотемпературной газификации/пиролизом биомассы и последующего каталитического риформинга газообразных продуктов. Получение водорода из угля путем его газификации в CH_4 с последующим использованием технологии абсорбционной каталитической конверсии разработано в США авторами проекта ZEC (Zero Emission Carbon) [28]. Около половины произведенного водорода используется в этом

случае для стадии газификации, а остаток направляется в ТЭ для генерации электрической энергии. Эффективность процесса конверсии угля в электричество составляла около 70 % [29]. Исследования в данном направлении продолжают в настоящий момент в Англии [30] и Японии [31].

МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ

Типы мембран

Для извлечения водорода из смеси газов и его очистки применяются мембраны на осно-

ТАБЛИЦА 2

Проницаемость по водороду различных палладиевых сплавов при 350 °C [32]

Сплавы металлов	Максимальная проницаемость, мас. %	Нормализованная проницаемость ($P_{спл}/P_{Pd}$)
У	10	3.8
Ag	23	1.7
Ce	7.7	1.6
Cu	40	1.1
Au	5	1.1
Ru, In	0.5, 6	2.8
Ag, Ru	30, 2	2.2
Ag, Rh	19, 1	2.6
Чистый Pd	–	1.0

ве палладиевых сплавов. Эта проблема подробно рассмотрена в наших обзорах [6, 7]. Влияние различных веществ на водородопроницаемость палладиевых сплавов исследовано авторами [32]. Как видно из данных табл. 2, максимальной проницаемостью по водороду обладают палладиевые мембраны с 10 мас. % иттрия, далее следуют сплавы палладия с рутением и индием. Наибольшее практическое применение нашли мембраны из сплавов палладия с серебром (Ag 23 мас. %).

Мембраны могут быть органическими, неорганическими и гибридными (органические/неорганические системы). Органические мембраны подразделяются на полимерные и биологические, неорганические – на металлические и керамические (пористые и непористые). Монолитные или микропористые плотные неорганические водородопроницаемые мембраны изготавливаются на основе оксидов и металлов, а пористые (композитные, ассиметричные) – на подложке из керамики, углерода, полимера, стекла, нержавеющей стали и тонкого селективно проницаемого слоя из палладия или цеолита.

Различают микропористые мембраны (размер пор менее 2 нм), мезопористые (2–50 нм) и макропористые (>50 нм). Мезопористые и макропористые керамические мембраны характеризуются низкой селективностью по водороду. Микропористые керамические мембраны обладают низкой водородопроницаемостью. Мембраны на основе палладия имеют высокую водородопроницаемость и бесконечную селективность по водороду, благодаря чему оптимальны для использования в каталитических мембранных реакторах (КМР) при паровом риформинге и других реакциях, связанных с получением водорода [33].

Конструкции мембран условно можно разделить на два типа: трубчатые (цилиндрические) и пластинчатые (дисковые, фольговые). Первые представляют собой пучки тонкостенных цельнотянутых или шовных трубок, нагруженных внутренним или наружным избыточным давлением газовой смеси. Применение капиллярных трубок особенно целесообразно для высоконапорных КМР. Пластинчатые диффузионные элементы отличаются большим разнообразием конструктивного и технологического оформления и, как правило,

изготавливаются из фольги, опирающейся на пористую или ребристую подложку. Фольга при этом гофрируется для уменьшения воздействия напряжений, обусловленных различными коэффициентами линейного расширения материала фольги и подложки. Однако такие элементы сохраняют свою форму до относительно невысоких давлений (1.0–2.0 МПа). Пластинчатые диффузионные элементы в 2–3 раза дешевле трубок.

Самым эффективным методом повышения избирательной проницаемости Pd-мембран и достижения высокой конверсии углеводородов, которая прямо пропорциональна доле извлеченного H_2 , стало создание сверхтонких мембран (около 10 мкм и менее). В Институте катализа СО РАН автор данной работы с сотр. применили метод химического нанесения из паров (chemical vapor deposition, CVD) для изготовления мембран на композитных подложках из пористой нержавеющей стали и γ -оксида алюминия [7, 8]. Средний размер пор дисков из пористой нержавеющей стали составлял 5 мкм, пористость – 57 %, диаметр диска и его толщина – 20 мм и 0.5 мм соответственно. Подложки предварительно обрабатывали в царской водке и отжигали в токе водорода при 450 °С для удаления загрязнений и оксидной пленки. Затем, используя подложку в качестве фильтра, ее насыщали водной суспензией $\gamma-Al_2O_3$, сушили, прокаливали при 400 °С и прессовали для уменьшения общего объема пор и более полного их заполнения оксидом алюминия. Палладиевую мембрану изготавливали в два этапа. Сначала активировали поверхность пористого носителя $\gamma-Al_2O_3$ поочередно растворами 0.001 M $SnCl_2$ и $PdCl_2$ для создания активных центров, служащих зародышами для роста пленки металлического палладия. Данную процедуру повторяли 10 раз, каждый раз промывая подложку с носителем дистиллированной водой. Затем полученный композит сушили и подвергали металлизации. С этой целью его помещали в раствор, содержащий 4 г/л $PdCl_2$, 180 г/л NH_4OH (25 %), 35 г/л трилона Б и 1 г/л гидразингидрата. Процесс металлизации проводили при постоянном перемешивании в течение 3–4 ч при 50–60 °С. Далее мембрану промывали дистиллированной водой в течение 1 ч, сушили и отжигали в во-

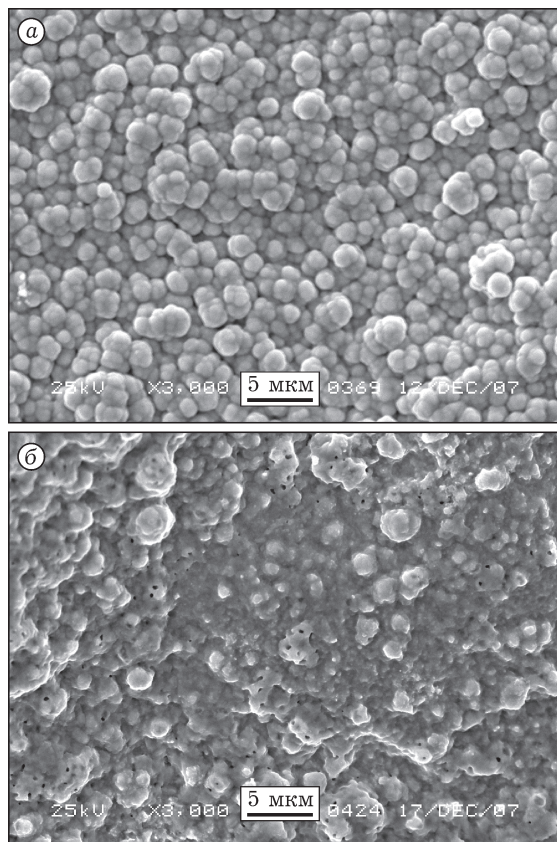


Рис. 1. Pd-частицы на подложке из пористой нержавеющей стали при 450 °С до (а) и после восстановления в токе водорода (б).

дороду при 450 °С. Из данных рис. 1, а видно, что до восстановительного отжига частицы палладия представляют собой шарики диаметром 1–3 мкм, плохо сцепленные друг с другом. При этом мембрана пропускает и другие газы, помимо водорода. После отжига в водороде частицы палладия спеклись между собой и образовали плотную пленку толщиной около 10 мкм (см. рис. 1, б). Данный метод позволяет наносить тонкие (1–10 мкм) слои палладия на сложнопрофильные мембраны, используемые в каталитических реакторах.

В Российском федеральном ядерном центре – Всероссийском научно-исследовательском институте экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ) – разработана технология изготовления дисковых (фольговых) мембран методом холодной прокатки из фольги палладиевого сплава В-1 следующего состава, мас. %: Pd 81.51, Ag 14.9, Au 2.0, Pt 0.69, Ru 0.7, Al 0.2, – толщиной 20 мкм [34]. Диффузионный элемент представляет собой дисковую

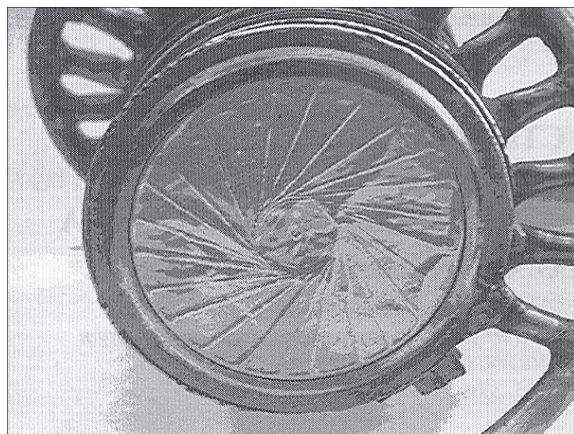


Рис. 2. Фотография мембранного модуля [34].

рамку, изготовленную из листа нержавеющей стали толщиной 0.2 мм, к которой приварена мембрана. Элемент состоит из двух таких дисков, рамки которых соединены между собой дуговой сваркой. Мембраны опираются на пористые пластины или сетки, а пространство между мембранами заполнено крупноячеистой сеткой. Газовая смесь под давлением подается с внешней стороны модуля, а прорифундировавший водород отводится из внутренней полости элемента через газоотводящий патрубок, приваренный к рамке. Дисковые элементы соединяются в мембранный модуль, состоящий из семи элементов (рис. 2).

Технология изготовления особо тонких палладиевых мембран, исследование их технических характеристик, выяснение механизма фильтрации водорода подробно представлены в работе [35]. Для производства водородофильтрующей фольги авторы заимствовали ряд стадий из промышленной технологии изготовления сусального золота. После подбора состава Pd-фольги с Ag 15 мас. % и его химической обработки заготовка прокатывалась в стане “Кварто 125” до толщины 30 мкм; полученные мембраны не имели микротрещин. В качестве подложки использовалась металлическая сетка из нержавеющей стали толщиной 130 мкм с размером ячейки на свету 2.0 мкм. Фольга мембраны помещалась между двумя такими сетками, что обеспечивало механическую прочность элемента. Измерения скорости фильтрации водорода показали, что его транспортировка в значительной степени определяется скоростью адсорбции H_2 на мем-

бране, а не его диффузией через ее объем. Максимальная скорость фильтрации (проницаемости) достигнута на мембране толщиной 21.3 мкм при 400 °С и составила 0.1 моль $H_2/(m^2 \cdot c)$, или $8.1 m^3 H_2/(m^2 \cdot ч)$ при постоянном расходе газа продувки (азота) в зоне проницаемости, равном $90 cm^3/мин$, и трансмембранном перепаде парциального давления H_2 в 176.5 кПа. Авторы планируют значительно улучшить извлечение водорода за счет уменьшения толщины мембранной фольги (от 30 до 10 мкм и меньше) и содержания в них благородных металлов. Например, переход на сверхтонкие мембраны при уменьшении их толщины в 6 раз (с 30 до 5 мкм) способствует повышению водородопроницаемости с 0.1 до 4.2 моль $H_2/(m^2 \cdot c)$, т. е. в 42 раза [36].

Изготовление высоко водородопроницаемых мембран различного состава с высокой химической и термической стабильностью, выбор их геометрической формы для применения в каталитическом реакторе получения водорода, большой механический ресурс и снижение их стоимости остаются главными проблемами в современной мембранной технологии извлечения водорода из реакционной смеси.

КОНСТРУКЦИИ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ

Согласно определению IUPAC, мембранный реактор – устройство, в котором в одном блоке сочетаются процессы разделения газов с помощью мембраны и химических реакций. Мы рассматриваем каталитические мембранные реакторы, в которых каталитическая функция мембраны устранима, т. е. доля реакций на мембране пренебрежимо мала по сравнению с реакциями в насыпном слое катализатора над мембраной. Целевой продукт – водород – выводится из реакционной зоны через мембрану *in situ* в зону проницаемости и используется, например, в топливном элементе. Другие типы мембранных реакторов с извлечением или подачей реагентов в реакционную зону рассмотрены в обзоре [37].

В каталитических мембранных реакторах мембраны могут использоваться как непосредственно в реакторе, так и вне его. Расположение мембраны определяется технологическими условиями процесса получения водорода, т. е. типом реакций (эндо- или экзотерми-

ческая), температурой (не более 550 °С), достижением максимальной термической эффективности [34], упрощением схемы топливного процессора [6]. В метанольном топливном процессоре мембранные модули размещаются непосредственно в реакторе, причем используются как пластинчатые [38], так и цилиндрические мембраны [39–44]. Трубчатые Pd-мембраны толщиной 20 мкм (2041 шт., длина 2 м, диаметр 1 мм) использованы непосредственно в реакторе парового и окислительного риформинга метана [42]. В зоне риформинга циркулирует псевдооживленный слой катализатора при температуре 560 °С, соотношении H_2O/CH_4 , равном 4, давлении в реакторе 2.2 МПа с выходом водорода 3.204 моль $H_2/моль CH_4$.

Гибридный адсорбент-мембранный реактор (Hybrid Adsorbent-Membrane Reactor, HAMR), включающий гибридный неподвижный слой катализатора с мембраной и сопряженный с паровым риформингом метана через пористую керамическую мембрану с CO_2 -адсорбционной системой, исследован в области температур и давлений для различных транспортных и стационарных приложений [5, 45]. Согласно схеме HAMR (рис. 3), катализатор и адсорбент находятся на внешней стороне мембраны, дополнительный адсорбент расположен внутри мембранного объема. Известны HAMR различной конфигурации: а) катализатор загружен на реакцион-

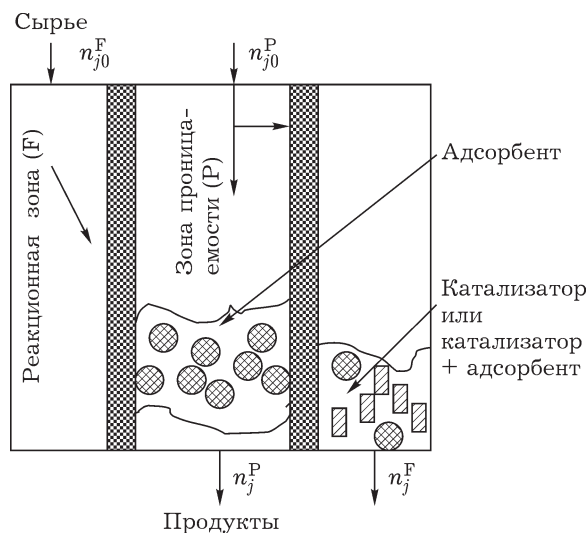


Рис. 3. Схема адсорбент-мембранного реактора [45]: F – зона сырья или реакционная зона, P – зона проницаемости, n – молярный поток j -го реагента, 0 – исходное состояние реагента.

ной стороне, а адсорбент – в зоне проницаемости; б) катализатор и адсорбент загружены на реакционной стороне без адсорбента и катализатора в зоне проницаемости. В первом случае мембрана отделяет катализатор от адсорбента, что позволяет прямо в процессе непрерывно регенерировать адсорбент. Такая конфигурация НАМР выгодно отличает его от адсорбционных реакторов, в которых для обеспечения непрерывности процесса требуется наличие множества слоев.

В работе [46] предложен мембранный реактор с псевдооживленным слоем и двумя мембранами – Pd-мембраной для сепарации H_2 и перовскитной мембраной для ввода O_2 , помещенными в две секции из-за различий в температурах. В верхней секции идет паровой риформинг метана (ПРМ) с реакцией водяного газа (Pd-мембрана), а на нижней секции протекает процесс парциального окисления метана (ПОМ) (перовскитная мембрана). Проведены испытания реактора в низкотемпературном ПРМ и при стехиометрических соотношениях H_2O/CH_4 . Процесс ПОМ метанола проведен в мембранном риформере с Pd-мембраной с начальной температурой $300\text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Мембранный риформер с псевдооживленным катализатором, в котором проводили ПРМ, нагревая реактор через стенку, или ПОМ путем ввода воздуха в слой катализатора, испытан в работе [48]. Горячие зерна катализатора циркулировали из зоны окислительного в зону парового риформинга в пилотном реакторе диаметром 0.13 м и высотой 2.3 м . Выход извлеченного водорода (с чистотой 99.999 \%) составил $0.96\text{ моль } H_2/\text{моль } CH_4$.

Испытания промышленного КМР с ПРМ проведены для определения влияния различных приведенных потоков в зонах реакции и проницаемости [49]. Показаны преимущества КМР по сравнению с традиционным реактором ПРМ: более простая схема процесса, низкие температура и расход топлива при более высокой степени конверсии метана.

Паровой риформинг метана в традиционном реакторе с неподвижным слоем Ni-катализатора с одновременным извлечением водорода через Pd-мембрану исследован в работах [50, 51]. Авторы [50] использовали цилиндрическую мембрану толщиной $2\text{--}3\text{ мкм}$ и площадью 6.8 см^2 на подложке из алюмооксидного волокна, благодаря чему коэффициент проницаемости водорода составил $9.5\text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при $528\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что для полного извлечения всего образовавшегося водорода (около $0.00048\text{ м}^3/\text{ч}$) при объемной скорости подачи метана $1.4 \cdot 10^6\text{ ч}^{-1}$ на катализатор массой от 6.5 до 404 мг необходима мембрана площадью свыше 20 см^2 . Закоксовывание катализатора при температуре $\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ шло значительно быстрее по сравнению с таковым при температуре свыше $800\text{ }^\circ\text{C}$ даже при $H_2O/CH_4 \approx 3.3$: катализатор дезактивировался за 5 ч . Увеличение отношения H_2O/CH_4 с 2.0 до 5.0 приводило к снижению степени конверсии метана в 4 раза и повышению селективности процесса по CO_2 ; по CO селективность снижалась в два раза.

Трубчатая цилиндрическая Pd-Ag-мембрана (Ag мас. 23 \%) на подложке из пористой

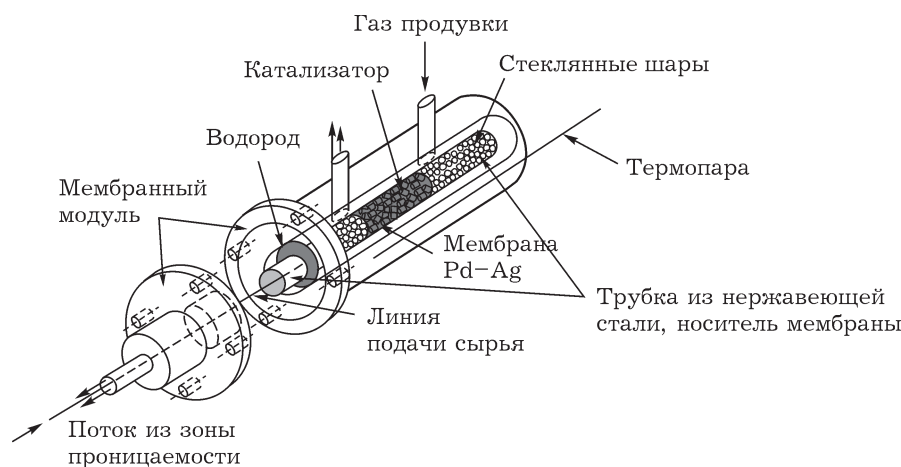


Рис. 4. Схема Pd-Ag-трубчатого мембранного реактора [51].

нержавеющей стали использована в ПРМ [51], причем промышленный Ni-ZrO-катализатор риформинга располагался внутри трубки (внешний диаметр 1.6 мм, внутренний – 0.64 мм) (рис. 4). В расчетах мембранного реактора использовались следующие параметры: Коэффициент продувки SF (sweep-factor):

$$SF = N_{2г/п} / CH_{4вх} \quad (1)$$

Степень конверсии CH_4 :

$$x_{CH_4} = [CH_{4вх} - CH_{4вых}] / CH_{4вх} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где $N_{2г/п}$ – молярный поток азота в зоне проницаемости водорода; $CH_{4вх}$, $CH_{4вых}$ – молярные скорости метана на входе и выходе из МР соответственно.

Степень извлечения водорода

$$H_{изв} = H_{2пр} / H_{2р} \quad (3)$$

где $H_{2пр}$, $H_{2р}$ – потоки водорода, проникшего через мембрану и образовавшегося в реакции ПРМ соответственно.

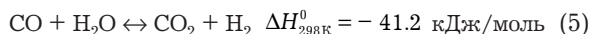
Селективность X определяется как

$$X = [X_{вых} / (H_{2вых} + CO_{вых} + CO_{2вых})] \quad (4)$$

где $X_{вых}$ – продукт риформинга на выходе из МР, $X_{вых} = H_2, CO$ и CO_2 соответственно.

В работе исследовался ПРМ при давлении 0.3–0.9 МПа на катализаторе Ni-ZrO, который характеризуется более высокой термической стабильностью и высоким сопротивлением к закоксуыванию по сравнению с традиционным катализатором Ni-Al₂O₃. Показано, что при более высоком перепаде общего давления в реакторе через мембрану значительно увеличивается выход водорода из зоны проницаемости. При равенстве парциальных давлений водорода в реакционной зоне и в зоне проницаемости извлечение водорода прекращается. Подтвержден эффект сдвига равновесия реакции ПРМ: при извлечении водорода через мембрану степень конверсии метана возрастает по сравнению с термодинамической величиной. Лучшие результаты получены при коэффициенте продувки, равном 1.6, температуре 450 °С и перепаде общего давления между зоной реакции и зоной проницаемости в 0.4 МПа: степень конверсии метана в этих условиях составила 65 % при почти 80 % извлечении водорода. Паровой риформинг метана с применением мембранной технологии для получения H₂ и сорбента для связывания и извлечения CO₂ подробно рассмотрен в обзоре [52].

Анализ литературных данных показывает, что при извлечении водорода из реакционной смеси чаще всего мембраны используются в реакторах с наиболее известной реакцией паровой конверсии CO [53–64]:



В мембранном реакторе паровой конверсии CO (water gas shift membrane reactor, WGSMR) превращения CO и H₂O существенно превышают значения термодинамических равновесных конверсий данных реагентов. Получение сверхчистого водорода в непрерывном режиме для топливного элемента удается проводить в мембранном реакторе паровой конверсии CO при высоком давлении (до 5 МПа). Отходящий газ реакционной зоны содержит в основном H₂O и CO₂, и, конденсируя пар, можно легко связывать диоксид углерода. Мембранный реактор паровой конверсии CO наиболее эффективен в интегрированном процессе комбинированного цикла газификации угля и смеси уголь/биомасса (integrated gasification combined cycle, IGCC) и позволяет одновременно получать водород, электричество, синтез-газ, жидкие топлива и химические вещества. Динамическое моделирование мембранного реактора паровой конверсии CO для IGCC проведено в работе [63], где для мембран Pd/Cu или Pd/Au в лабораторных условиях исследовались оперативные условия достижения степени конверсии CO более 95 %. Показано, что в мембранном реакторе паровой конверсии CO достигается степень конверсии CO 97.6 % при извлечении H₂ 63.4 %, при этом отходящий газ реакционной зоны имел следующий состав, об. %: CO₂ 66.4, H₂ 32.4, CO 1.2, – и мог быть использован как топливо для газовой турбины.

Влияние конфигурации потоков в мембранном реакторе паровой конверсии CO без газа продувки исследовано авторами [64]. Показано, что прямоточный мембранный реактор паровой конверсии CO (рис. 5) выгоднее противоточного по тепловой характеристике: при прямотоке минимизируется рост температуры в каталитическом слое. Этот благоприятный эффект обусловлен теплообменом с потоком в зоне проницаемости, который действует как охлаждающая среда вдоль длины реактора. Противоток облегчает зажигание

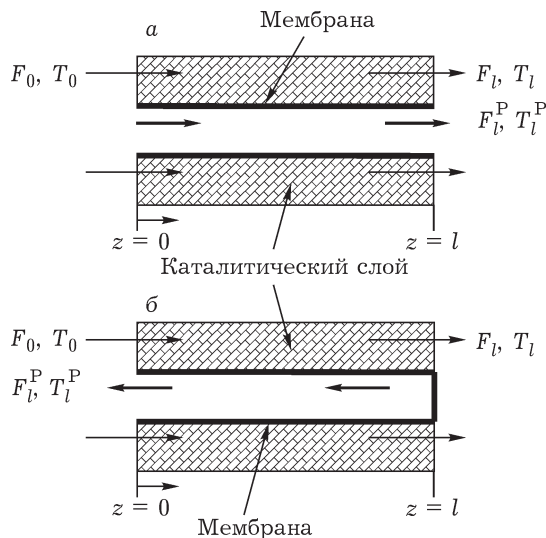


Рис. 5. Схема прямооточного (а) и противоточного (б) мембранных реакторов конверсии СО [64]. F – молярная скорость потока, моль/с; T – температура, °С; z – продольная координата реактора; l – длина реактора; P – параметр зоны проницаемости.

реакции конверсии СО, но при этой схеме потоков возрастает температура вдоль длины реактора и возникают множественные стационарные состояния.

Дисковые мембранные модули, интегрированные в реакционную зону мембранного реактора паровой конверсии СО, работают в среднем при пониженных парциальных давлениях водорода из-за его непрерывного отвода по сравнению с давлением водорода на выходе из реактора паровой конверсии метана [34]. Поскольку производительность мембраны определяется перепадом давления водорода через мембрану, площадью ее поверхности и толщиной, в данной конфигурации эффективность мембран снижена. Однако отсутствие необходимости подвода тепла в реакционную зону мембранного реактора паровой конверсии СО, компактность, комфортный температурный диапазон для мембран и простота конструкции делают данную конфигурацию наиболее привлекательной. Водородосодержащий газ из реакционной зоны мембранного реактора паровой конверсии СО вместе с газом анодного выброса из топливного элемента служит топливным газом для реактора паровой конверсии метана – первого реактора топливного процессора. По этой причине оптимизация работы мембранного

реактора паровой конверсии СО состоит не в максимальном извлечении водорода из реакционной зоны реактора конверсии СО, а в том, чтобы количество оставшегося водорода в отходящем газе могло обеспечить тепловой режим в ректоре паровой конверсии метана.

Реакция паровой конверсии СО осуществляется в слое среднетемпературного (350–520 °С) катализатора, причем число мембранных модулей может быть различным. При числе модулей в секции, равном 5, вклад пятого модуля в производство водорода составляет менее 1 %. Для топливного процессора с термической эффективностью ~80 % оптимальной по производительности водорода конструкцией мембранного реактора оказалась конфигурация в виде последовательности трех секций, состоящих из одного слоя катализатора и четырех мембранных модулей. Температура синтез-газа на входе в мембранный реактор должна быть равной 350 °С при соотношении $H_2O : CH_4 = 2$ в реакторе паровой конверсии метана.

Авторы [34] утверждают, что дисковые мембраны позволяют легко согласовывать скорость образования водорода в слое катализатора со скоростью выделения водорода мембраной и что этого нельзя достичь в случае цилиндрических мембран, где эффективно используется всего ~20 % объема катализатора. Однако с этим утверждением нельзя согласиться, так как при корректной организации насыпки катализатор используется на 100 %, а согласование скорости выделения водорода с его проницаемостью не представ-

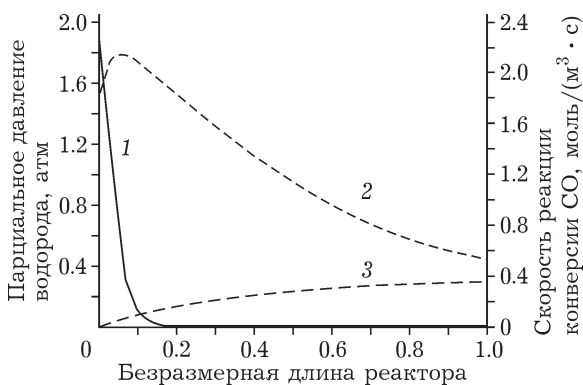


Рис. 6. Кривые осредненной по радиусу реакционной скорости (1) и парциального давления водорода (2, 3) вдоль длины прямооточного мембранного реактора конверсии СО в реакционной зоне (2) и в зоне проницаемости (3) [32].

ляет труда. Ввиду высокой скорости реакции паровой конверсии СО основная доля водорода, как показало математическое моделирование [32], выделяется на начальном участке (~20 %) от общей длины реактора (рис. 6). В остальной части мембранного реактора (~80 %) катализатор реакционной зоны можно заменить инертной насадкой, при этом, варьируя площадь (длину) мембраны, можно достичь практически полного извлечения водорода из реакционной зоны.

При использовании дисковых мембран важен режим опорожнения зоны проницаемости от водорода. Если нет принудительной продувки этой зоны газом, то в процессе образования водорода устанавливается неоптимальный перепад давления через мембрану. При равенстве парциальных давлений водорода с реакционной стороны и зоны проницаемости мембрана перестает пропускать водород и эффективность работы мембраны снижается. Другой недостаток примененных дисковых мембран из палладиевой фольги заключается в их толщине (20 мкм): степень извлечения водорода в этом случае не превышает 50 % (рис. 7).

Наиболее разработанную конструкцию реактора с плоскими мембранами продемонстрировали японские ученые из консорциума Mitsubishi Heavy Industries и Tokyo Gas на основании пионерских исследований авторов [65–67]. Установка, укомплектованная в Tokyo Gas (2004 г.), производительность по водороду $40 \text{ нм}^3/\text{ч}$ [68] работала при 550°C , давлении 0.9 МПа с соотношением $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})/\text{CH}_4 = 3$. Пар продувки использовался для извле-

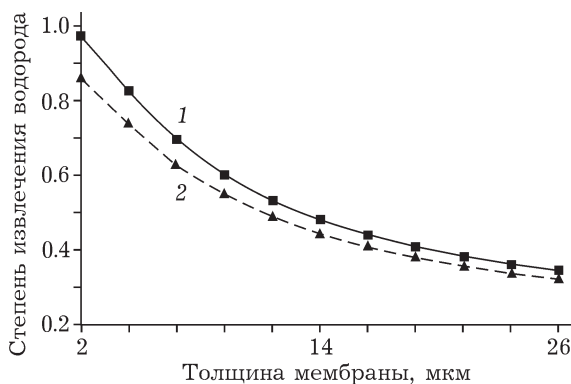


Рис. 7. Влияние толщины мембраны на степень извлечения водорода при различных направлениях потоков в реакционной зоне и зоне проницаемости: 1 – противоток, 2 – прямоток [32].

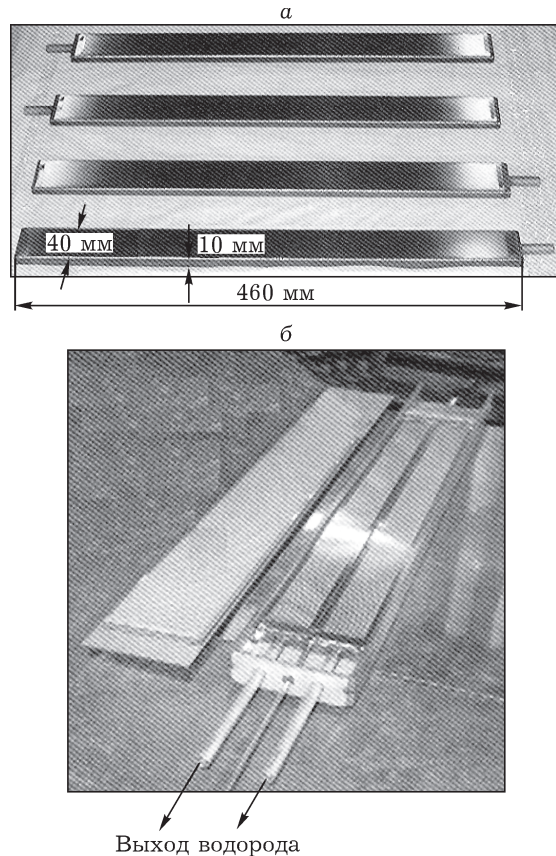


Рис. 8. Мембранные элементы в виде плоских труб (а) и блок из мембранных элементов (б) [68].

чения водорода из зоны проницаемости до давления 0.04 МПа. Чистота водорода превышала 99.99 %, а энергетическая эффективность установки достигала 72–76 %. Риформер имел 224 мембранных элемента, выполненных в виде прямоугольных труб шириной 44 мм, длиной 460 мм и толщиной 10 мм. Пара элементов объединялась в одну реакторную трубку размером $86 \times 226 \times 615 \text{ мм}$ (рис. 8), семь реакторных труб укладывались в один блок (рис. 9). Площадь мембраны каждого элемента составляла $\sim 460 \text{ см}^2$, а общая площадь мембран – приблизительно 10.3 м^2 . Мембрана представляла собой Pd-сплав в виде фольги толщиной менее 20 мкм, полученной холодной прокаткой с горячей запрессовкой на структурированную подложку [66], которая имела соответствующее покрытие или пористый защитный слой от интерметаллической диффузии. Риформер шириной 1.2 м, толщиной 0.75 м и высотой 1.35 м (включая изоляцию) был очень компактным. Установка поме-

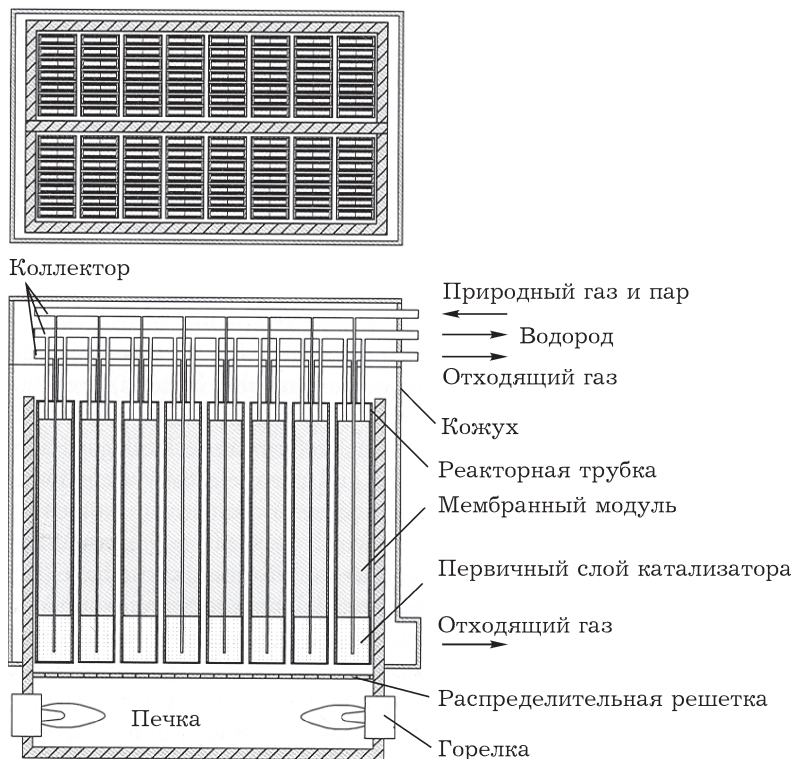


Рис. 9. Схема установки получения водорода, укомплектованной в Tokyo Gas [68].

щалась в контейнер размером 3.56×2.56×2.3 м. Объем контейнера был на 70 % меньше по сравнению с объемом традиционной установки получения водорода со сдвигом давления (pressure swing adsorption). Установка проработала более 3000 ч на водородозаправочной станции в Токио.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные типы топлива для производства водорода, типы мембран и конструкции мембранных реакторов демонстрируют перспективность использования их в водородной энергетике. Мембранный реактор генерирует сверхчистый водород, водород в топливном элементе генерирует электричество, топливный элемент помимо электричества генерирует воду, пары которой служат газом продувки водорода из реактора. Таким образом, использование каталитических мембранных реакторов позволяет минимизировать объем топливного процессора при максимальном повышении его энергетической эффективности.

Цена реактора обычно возрастает пропорционально его объему. Мембранный реактор демонстрирует высокую энергетическую эффективность (>80 %), высокую компактность, хорошие динамические характеристики, низкую температуру конверсии топлива, одностадийность генерации сверхчистого водорода. По сравнению с традиционными трубчатыми реакторами с неподвижным слоем катализатора реакторы с интегрированными мембранными модулями имеют значительно меньший объем. Поскольку проницаемость мембраны по водороду определяет размер мембранного реактора, а доля извлеченного водорода пропорциональна поверхности мембраны, то переход на супертонкие (<10 мкм) бездефектные мембраны — основной путь повышения эффективности мембранных реакторов.

К существенным недостаткам мембран относятся сравнительно малый ресурс работы (не выше нескольких тысяч часов) ввиду их недостаточно высокой механической прочности, а также высокая стоимость основного компонента — палладия. Тем не менее последние успехи в разработке сверхтонких композитных

мембран на различных носителях свидетельствуют о перспективности внедрения мембранной технологии в водородную энергетику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гришин В. М., Глухих И. Н., Никитин В. А., Соколов Б. А., Старостин А. Н., Чернов С. В., Щербаков А. Н., Фофанов Г. А., Григорович Д. Н. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. Т. 3 (59). С. 133.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. Т. 1. С. 152.
- Мордкович В. З. // *Химия и жизнь*. 2006. № 5. С. 8.
- // *Химия и бизнес*. 2004. № 3, Вып. 61. С. 63.
- Лукьянов Б. Н., Лысиков А. И., Окунев А. Г. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 2. С. 115.
- Лукьянов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 6. С. 625.
- Lukyanov B. N., Andreev D. V., Parmon V. N. // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 154, No. 1–3. P. 258.
- Лукьянов Б. Н., Андреев Д. В. // *Хим. пром-сть сегодня*. 2009. № 9. С. 27.
- Dalmon J.-A. // *Handbook of Heterogeneous Catalysis / G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.)*. VCH, 1977. Chap. 9.3. P. 1387.
- Dixon A. G. // *Catalysis*. 1999. Vol. 14. P. 40.
- Хасин А. А., Сипатров А. Г., Пармон В. Н. // *Мембраны. Сер. Критические технологии*. 2005. № 4 (28). С. 6.
- Ahmed S., Krumpelt M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 291.
- Пат. 6713040В2 США, 2004.
- Asprey S. P., Wojciechowski B. W., Peppley B. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 179. P. 51.
- Amphlett J. C., Mann R. F., Peppley B. A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21, No. 8. P. 673.
- Peppley B. A., Amphlett J. C., Keams L. M., Mann R. F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 179. P. 21.
- Peppley B. A., Amphlett J. C., Keams L. M., Mann R. F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 179. P. 31.
- Idem R. O., Bakhshi N. N. // *Chem. Eng. Sci.* 1996. Vol. 51, No. 14. P. 3697.
- Лукьянов Б. Н. // *Усп. химии*. 2008. Т. 77, № 11. С. 1065.
- Fatsikostas A. N., Verykios X. E. // *J. Catal.* 2004. Vol. 225. P. 439.
- Galvita V. V., Semin G. L., Belyaev V. D., Yurieva T. M., Sobyenin V. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 220. P. 123.
- Liguras D. K., Goundani K., Verykios X. E. // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 130. P. 30.
- Comas J., Laborde M., Amadeo N. // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 138. P. 61.
- Polychronopoulou K., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. // *J. Catal.* 2004. Vol. 228. P. 417.
- Fukada S., Nakamura N., Monden J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 619.
- Rample T., Heinzl A., Vogel B. // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 86. P. 536.
- Fathi M., Holmen A., Schubert K. // *Chem. Eng. J.* 2004. Vol. 101. P. 93.
- Ziok H. J. // 2nd Int. Workshop on In-Situ CO₂ Removal (ISCR). Germany, Stuttgart, 2005.
- Nawaz M., Ruby J. // Proc. of the 26th Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems. Coal Technology Association, Clearwater, FL, 2001.
- Paterson N. A. // 2nd Int. Workshop on In-Situ CO₂ Removal (ISCR). Germany, Stuttgart, 2005.
- Lin S.Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. // *Energy Conv. Manage.* 2002. Vol. 43. P. 1283.
- Gummalla M., Vanderspurt T. H., Emerson S., She Y., Dardas Z., Olsommer B. // *Inorg. Membr. for Energy and Environmental Appl. / A. C. Bose (Ed.)*. NY: Springer, 2008. P. 255.
- Терещенко Г. Ф., Орехова Н. В., Ермилова М. М. // *Крит. технол. Мембраны*. 2007. Т. 1, № 33. С. 4.
- Кириллов В. А., Мещеряков В. Д., Брицкий О. Ф., Терентьев В. Я. // *Теор. основы хим. технологии*. 2010. Т. 44, № 3. С. 243.
- Диденко Л. П., Воронецкий М. С., Семенцова Л. А., Барелко В. В., Быков Л. А., Иванюк А. Г., Чепеленко В. Н., Брицкий О. Ф., Терентьев В. Я. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2010. Т. 10. С. 154.
- Hien D. T., Gielens F. C., Gardeniers J. G. E. // *J. Microelectromech. Syst.* 2005. Vol. 14, No. 1. P. 113.
- Dittmeyer R., Caro J. *Catalytic Membrane Reactor // Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008. Vol. 4. P. 2198.
- Han J., Kim Il-soo, Choi K.-S. // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 86. P. 223.
- Lattner J. R., Harold M. P. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2005. Vol. 56. P. 149.
- Пат. 5938800 США, 1999.
- Пат. 303842 Япония, 2004.
- Chen Z., Yan Y., Elnashaie S. S. E. // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58. P. 4335.
- Пат. 215374 США, 2003.
- Пат. 6447736 В1 США, 2002.
- Fayyaz B., Harale A., Park B. G., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 9398.
- Patil C. S., Annaland M. van Sint, Kuipers J. A. M. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2006. Vol. 84. P. 399.
- Qi C. X., Amphlett J. C., Peppley B. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. Vol. 302. P. 237.
- Boyd T., Lim C. Y., Grace J., John A., Alaa-Eldin M. // *Int. of Chem. Reactor Eng.* 2005. Vol. 3.
- Gallucci F., Comite A., Capannelli G., Basile A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 2994.
- Kleinert A., Grubert G., Pan X., Hamel C., Seidel-Morgenstern A., Caro J. // *Catal. Today* 2005. Vol. 104. P. 267.
- Basile A., Campanari S., Manzolini G., Lulianelli A., Longo T., Liguori S., De Falco M., Piemonte V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 1531.
- Barelli L., Bidini G., Gallorini F., Servili S. // *Energy*. 2008. Vol. 33. P. 554.
- Basile A., Criscuoli A., Santella F., Driolli E. // *Gas Separat. Purif.* 1996. Vol. 10. P. 243.
- Barbieri G., Brunette A., Granato T., Bernardo P., Drioli E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 7676.
- Basile A., Chiappetta G., Tosti S., Violante V. // *Separat. Purif. Technol.* 2001. Vol. 25. P. 549.
- Barbieri G., Drioli E., Santell F., Violante V., Capannelli G., Vitulli G. // *Gas Separat. Purif.* 1996. Vol. 10. P. 53.
- Brunette A., Barbieri G., Drioli E. // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 5073.
- Criscuoli A., Basile A., Driolli E. // *Catal. Today*. 2000. Vol. 56. P. 53.
- Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C., Violante V. // *Chem. Eng. J.* 2003. Vol. 93. P. 23.
- Uemiya S., Sato N., Ando H., Kukuchi E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 30. P. 585.
- Dolan M. D., Donelson R., Dave N. C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 10994.
- Amelio M., Morrone P., Gallucci F., Basile A. // *Energy Conversion Manage.* 2007. Vol. 48. P. 2680.

- 63 Koc R., Kazantzis N. K., Ma Y. H. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 4934.
- 64 Adrovera M. E., Anzola A., Schiba S., Pederneaa M., Borio D. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 156, No. 3-4. P. 223.
- 65 Uemiya S., Sato N., Ando H., Matsuda T., Kukuchi E. // *Appl. Catal.* 1991. Vol. 67. P. 223.
- 66 Kukuchi E. // *Catal. Today*. 2000. Vol. 56. P. 97.
- 67 Uemiya S., Sato N., Ando H., Kude Y., Asugino K., Matsuda T., Kukuchi E. // *J. Membr. Sci.* 1991. Vol. 56. P. 303.
- 68 Yasuda I., Tsuneki T., Shirasaki Y. // *Book of Abstr. 7th Int. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-7)*. Centrarò, Italy, 2005. P. 138.