

УДК 536-33

Получение ультрачистого водорода из пропана с помощью мембранных технологий для топливных элементов

**С. Р. Кузенов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк,
Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц**

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, г. Санкт-Петербург, Россия
skuzenov@ya.ru

Экспериментально показана возможность получения ультрачистого водорода из сжиженного газа (пропана) для питания топливного элемента. Проводится паровая конверсия пропана в синтез-газ, из которого с помощью металлических мембран извлекается ультрачистый водород, который использовался для питания твердополимерного топливного элемента. Ключевым инновационным элементом схемы являются мембраны из ванадиевого сплава, селективно пропускающие водород. Как и традиционные коммерчески доступные мембраны из сплавов палладия, эти мембраны обладают идеальной селективностью, но их удельная производительностькратно выше, а цена мембранного материала радикально ниже.

1. Введение

Прямое, т. е. минуя тепловую машину, преобразование химической энергии в электричество происходит в топливных элементах. Соответственно, топливные элементы имеют высокий КПД (не ограниченный принципом Карно), они не имеют движущихся частей, бесшумны. Для использования в транспортных средствах, а также в портативных и мобильных источниках электропитания, где необходимо быстро осуществлять запуск и остановку, наиболее подходящими являются твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) [1]. ТПТЭ – водородный топливный элемент, однако существующие способы накопления и транспортировки водорода (как в сжатом виде в балло-

нах, так и в гидридах) имеют малую удельную энергоёмкость по сравнению с жидкими углеводородами и менее развитую инфраструктуру.

Возможность генерации электричества с помощью топливных элементов, используя жидкие углеводороды в качестве первичного источника энергии, является предметом интенсивных исследований ряда зарубежных научных групп и компаний (например, [2, 3]). Процесс превращения углеводородного топлива в электричество включает в себя следующие стадии: (1) конверсию углеводородного топлива в водородсодержащую газовую смесь, (2) извлечение чистого водорода и далее (3) генерацию электричества с помощью топливного элемента [4]. Вторая из перечисленных выше стадий может быть осуществлена различными способами [5, 8], из которых наиболее простым и подходящим для мобильных устройств является мембранный метод [9].

Коммерчески доступные мембраны для выделения водорода из газовых смесей делаются из сплавов палладия. Они обладают 100 %-ой селективностью, но дороги и малопродуктивны [10]. Недавно были разработаны мембраны из двойных ОЦК сплавов ванадия, в которых транскристаллический перенос водорода происходит существенно (по крайней мере, в разы) быстрее при такой же 100 %-ой селективности [11]. Соответственно, эти мембраны существенно более производительны и потенциально радикально дешевле.

Задачей данной работы была экспериментальная демонстрация возможности получения электричества из жидкого углеводородного топлива (сжиженного пропана) с помощью его паровой конверсии, выделения из продуктов конверсии сверхчистого водорода с помощью мембран из ванадиевого сплава, далее, преобразования водорода в электричество с помощью ТПТЭ.

2. Методика эксперимента

2.1. Схема эксперимента

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Вода и пропан при отношении пар-углерод $S/C = 3/1$ подаются в блок парового риформинга, обеспечивающий испарение воды, образование паро-пропановой смеси, ее последующий нагрев до рабочей температуры $772\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее, собственно, паровой риформинг на никелевом катализаторе НИАП-18 [11]. Поток газообразного пропана 1.18 slpm , поток воды $1,1\text{ мл/мин}$. Давление конверсионной смеси обеспечивается давлением насыщенных паров пропана при комнатной температуре (7 ата), вода подавалась с помощью жидкостного насоса. Образованная в риформере газовая смесь охлаждалась до $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и поступала в блок паровой конверсии CO , в котором реакция протекала на железо-хромовом катализаторе K-CO [11]. Полученная таким образом Смесь газов поступает во входной объем мембраны, которая извлекает из нее сверхчистый водород при давлении 1.5 ата , необходимом для питания коммерческого ТПТЭ, генерирующего электричество.

2.2. Определение состава конверсионной смеси

Для анализа состава конверсионной смеси используется масс-аналитический метод (квадрупольный масс-анализатор, рис. 1). Состав смеси может быть проанализирован на разных этапах ее формирования: на выходе риформера, на выходе конвертора CO, а также после извлечения из нее водорода мембраной.

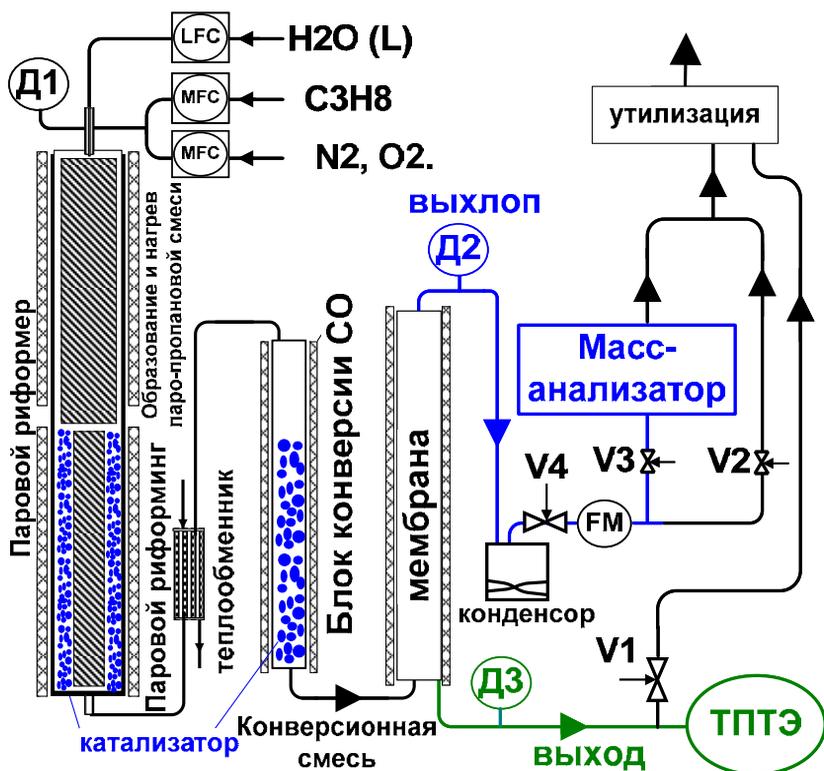


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: LFC (is the liquid flow controller) – регулятор подачи воды в риформер; MFC (are the mass flow controllers) – регулятор подачи газа в риформер (пропан); D1–D3 – датчики давления; V1 – вентиль выходного объема; V2 – вентиль выхлопного потока; V3 – пьезоклапан для масс-анализатора; V4 – вентиль, регулирующий давление конверсионной смеси; FM – измеритель выхлопного потока

2.3. Мембрана

Мембрана из двойного ОЦК сплава ванадия имела форму трубки диаметром 6 мм длиной 270 мм и площадью рабочей поверхности 45 см² (рис. 2). Через один конец трубчатой мембраны на ее внутреннюю сторону подавалась конверсионная смесь, другой конец был глухой (рис. 2 и 3). Конверсионная смесь подавалась внутрь трубчатой мембраны с помощью тонкой впускной трубки (трубка-фильда), проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до ее глухого конца (рис. 3).



Рис. 2. Образец трубчатой мембраны из двойного ОЦК сплава ванадия с палладиевым покрытием внешней и внутренней сторон (для наглядности на фотографии представлен образец мембраны более короткой, чем использованная в данном эксперименте)

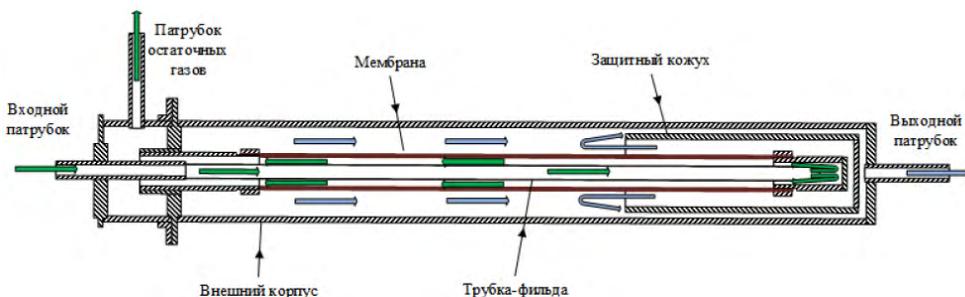


Рис. 3. Трубчатая мембрана в рабочей камере. Во входной патрубок поступает конверсионная смесь, в патрубок остаточных газов поступает выхлопной поток, в выходной патрубок сверхчистый водород

Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции, обе стороны мембраны химически покрывались слоем Pd толщиной ≈ 2 мкм [12, 13].

Мембрана вваривалась аргононо-дуговой сваркой в камеру (рис. 2, 3), которая в свою очередь помещалась в термостат с автоматически регулируемой температурой и далее монтировалась на испытательном стенде (рис. 1).

2.4. Определение парциального давления H_2 в конверсионной смеси

Для определения доли водорода в конверсионной смеси (до отбора из нее водорода) применялся мембранный метод. Для этого выходной патрубок (рис. 3) перекрывается и выходной объем мембраны вакуумируется. Водород, содержащийся в смеси на входе мембраны проходит сквозь мембрану и заполняет предварительно вакуумированный выходной объем до тех пор, пока давление в нем не сравняется с парциальным давлением водорода на входной стороне мембраны, т. е. с давлением H_2 в конверсионной смеси. Таким образом, производится прямое измерение парциального давления H_2 в смеси. Доля H_2 в смеси определяется как отношение парциального давления H_2 к измеряемому полному давлению смеси.

3. Результаты эксперимента

3.1. Доля водорода в конверсионной смеси

На рис. 4 представлены экспериментальные данные зависимости доли H_2 в конверсионной смеси (полученные мембранным методом) от полного давления конверсионной смеси. Черные круглые точки дают долю H_2 когда конверсионная смесь получается только с помощью риформинга, а зеленые квадратные при добавлении конверсии CO . Как можно видеть, во всем исследованном диапазоне давлений доля водорода несколько снижается при повышении давления конверсионной смеси. Этот результат вполне соответствует ожидаемому из равновесия реакции парового риформинга пропана. Можно также видеть, что конверсия CO приводит к росту доли водорода в смеси, хотя этот рост меньше чем это ожидается из расчета равновесия. Из этого можно сделать вывод, что процесс конверсии CO определяется кинетикой каталитической реакции (необходимо, увеличение количества катализатора).

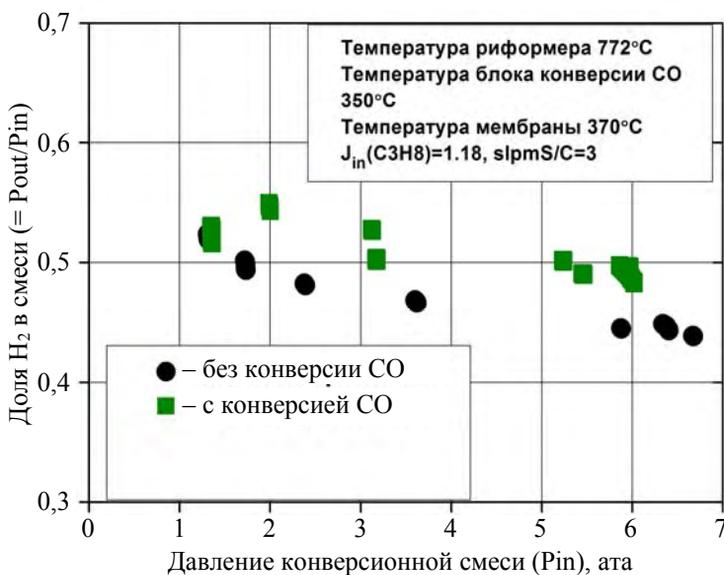


Рис. 4. Доля водорода в конверсионной смеси

3.2. Состав конверсионной смеси

На рис. 5 представлено сравнение масс-спектров состава конверсионной смеси, образованной в результате только парового риформинга (график черного цвета) и в результате риформинга с последующей конверсией CO (график красного цвета). Как можно видеть, основными газами выхлопного потока являются H_2 (масса 2), CH_4 (массы 15 и 16), CO (28) и CO_2 (44).

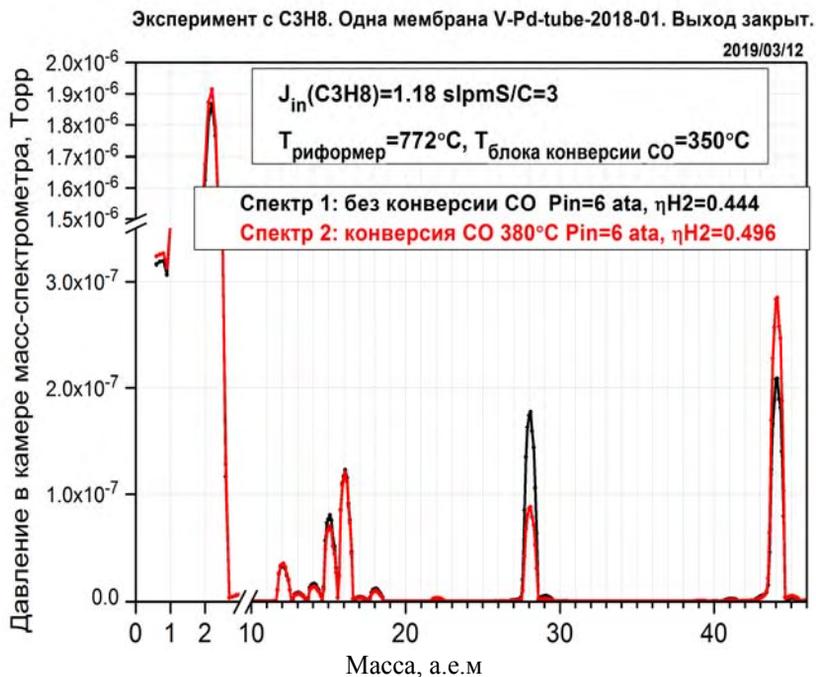


Рис. 5. Сравнение масс-спектров выхлопной газовой смеси образованной при конверсии пропана с блоком конверсии CO и без блока конверсии CO

Подключение блока конверсии CO, как видно, в ≈ 2 раза подавляет содержание CO и соответственно повышает содержание CO₂ и H₂ (см. также рис. 4).

3.3. Поток водорода, экстрагируемый мембраной при паровой конверсии пропана

Эксперимент по измерению потока, экстрагируемого мембраной из ванадиевого сплава, проводился во всем диапазоне давлений конверсионной смеси, который позволял обеспечить газообразный пропан при комнатной температуре. Давление на выходной стороне мембраны выбиралось 1,5 ата с учетом требований необходимого давления водорода для подачи в блок ТПТЭ Horizon H-100 Fuel Cell [14]. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. При максимальном давлении газовой смеси извлекаемый поток водорода составил 0.4 slpm, что соответствует электрической мощности 50 Вт при КПД преобразования водорода в электричество 42 % (паспортное значение для Horizon H-100 Fuel Cell).

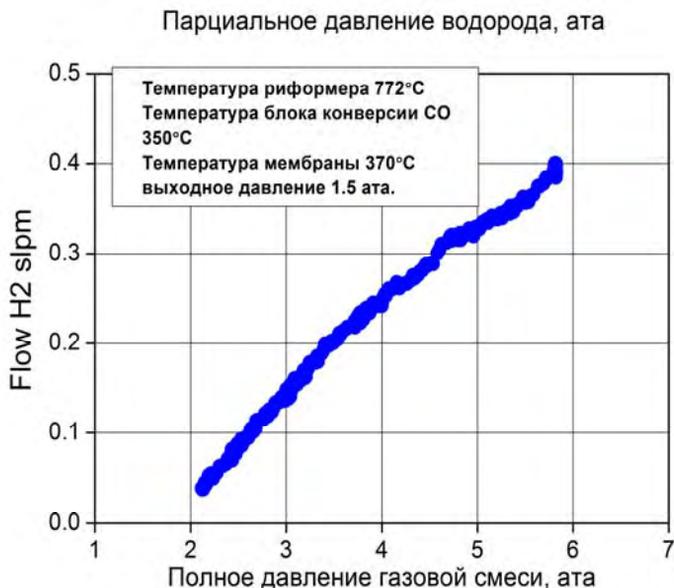


Рис. 6. Зависимость потока водорода, экстрагированного мембраной от давления конверсионной газовой смеси (нижняя ось) на входе мембраны

4. Заключение

Проведены эксперименты по извлечению сверхчистого водорода из продуктов паровой конверсии пропана мембраной из ванадиевого сплава. С помощью мембранного метода измерено парциальное давление водорода в конверсионной смеси во всем диапазоне давлений, которое обеспечивается давлением насыщенных паров пропана. С помощью единичной трубчатой мембраны получен поток сверхчистого водорода 0.4 slpm при его давлении 1,5 ата, который обеспечивает генерацию мощности 50 Вт при КПД преобразования водорода в электричество 42 %. Эксперимент демонстрирует возможность создания портативного источника электропитания на основе ТПТЭ, исходным топливом которого является сжиженный пропан.

Список литературы

1. Галлямов М. О., Хохлов А. Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. 72 с.
2. Power Cell, Sweden company, <https://www.powercell>. T. Kaltschmitt and O. Deutschmann Fuel Processing for Fuel Cells, Advances in Chemical Engineering, Volume 41, 2012. Elsevier Inc.

3. Deutschmann O. Catalytic reforming of logistic fuels at high-temperatures, *Catalysis*, 2012, 24, 48–82.
4. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas Y. Shirasakia,*, T. Tsunekia, Y. Otaa, I. Yasudaa, S. Tachibanab, H. Nakajimab, K. Kobayashib. *Int J Hydrogen Energy*. 26 October 2008.
5. Padoules J., Ault G. W., Mc Donald J. R. An Integrated SOFC Plant Dynamic Model for Power Systems Simulation // *Journal of Power Sources* 86 (2000) 495–500.
6. Padoules J., Ault G. W., McDonald J. R. An Integrated SOFC Plant Dynamic Model for Power Systems Simulation // *Journal of Power Sources* 86 (2000) 495–500.
7. Peng F. Z., Li H., Su G.-J., Lawler J. S. A new zvs bidirectional dc-dc converter for fuel cell and battery applications // *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 19, N 1, p. 54–55, Jan. 2004.
8. Xu X. W. H., Kong L. Fuel cell power system and dc-dc converter // *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 19, N 5, p. 1250–1255, Sep. 2004.
9. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu. Livshits Extraction A.I. of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, in press (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.121>).
10. Zhang K., Way JD. Palladium-copper membranes for hydrogen separation. *Separ. Purif. Technol.* 2017; 186: 39–44.
11. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability, *J. Membrane Sci.*, 457 (2014) 303–312.
12. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science* 2014; 457: 103–112.
13. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36: 7737–7746.
14. <https://www.horizonfuelcell.com> › h-series-stacks.

Production of ultrapure hydrogen from propane with membrane technologies for fuel cells

V. N. Alimov^{1,2}, A. O. Busnyuk^{1,2}, S. R. Kuzenov¹,
E. Yu. Peredistov^{1,2}, A. I. Livshits^{1,2}

¹The Bonch-Bruевич Saint Petersburg State University of Telecommunications, 22/1 Prospekt Bolshevikov, Saint-Petersburg 193232, Russia

²ООО MEVODENA, Saint-Petersburg, 22/1 Prospekt Bolshevikov, St. Petersburg 193232, Russia

The experiment showed that it is possible to produce of ultrapure hydrogen from liquid natural gas (propane) for feeding fuel cell. A steam conversion was performed to convert propane from synthesis gas. With help of metal membranes ultrapure hydrogen was extracted, it used for feeding proton-exchange membrane fuel cells. The membranes of vanadium alloys are a key innovation element, they selectively pass through hydrogen. These membranes have perfect selectivity, like membranes made of Pd alloys, but their performance is several times higher and price of the material is much lower.