

УДК: 66.081.6:661.965

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_260

Использование мембранной технологии для извлечения водорода из технологических газовых смесей

А. В. Варезкин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва

Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий, Москва
ale-varezkin@yandex.ru

Рассмотрены наиболее перспективные варианты мембранного газоразделения в целях выделения водорода из технологических газовых смесей. Рассмотрены механизмы разделения газовых смесей на различных типах мембран. Показано, что полимерные мембраны используются в крупномасштабных технологических процессах выделения водорода. Продемонстрированы преимущества и недостатки металлических мембран на основе палладия и его сплавов и их перспективы для использования в высокотемпературных процессах получения водорода высокой чистоты.

Введение

Водород – самый распространенный химический элемент, при этом он является безуглеродным источником энергии и обладает наибольшей теплотворной способностью на единицу массы по сравнению с другими известными видами топлива (табл. 1).

Таблица 1

Теплота сгорания различных видов топлива [1]

Тип топлива	Агрегатное состояние при температуре окружающей среды	Теплотворная способность, МДж/кг
Водород	Газ	141,9
Метан	Газ	55,5
Этан	Газ	51,9
Бензин	Жидкость	47,5
Дизельное топливо	Жидкость	44,8
Метанол	Жидкость	20,0

По различным источникам, в настоящее время годовое производство водорода составляет около 70–75 млн т, которые потребляются в основном, в производстве аммиака, нефтепереработке, а также при рафинировании и обработке металлов. Порядка 75–80 % этого водорода получают из природного газа (50 %) и нефти (25–30 %), а подавляющее количество остального объема – газификацией угля. При этом в атмосферу поступает порядка 830 млн т диоксида углерода, причем удельные показатели по выбросу диоксида углерода на количественную единицу водорода, произведенного из газа и угля, соотносятся как 1:3. Получение водорода из возобновляемых источников в настоящее время находится на уровне 0,1 % от общего объема [2–4].

Одной из главных проблем использования газообразного водорода в качестве топлива является его недоступность в несвязанной форме в природе. Для получения водорода в чистом виде необходимы существенные энергетические затраты для разрыва химических связей, например с углеродом, если в качестве сырья рассматривать углеводороды, либо с кислородом, если сырье – вода. Кроме этого необходимо затратить определенную энергию для выделения водорода из реакционной смеси после реакции разрыва этих химических связей. Решение этих задач предполагает наличие технологий, которые позволят сделать массовое производства водорода экономически конкурентоспособным. Таким образом, крупномасштабное производство водорода представляет собой принципиальную проблему водородной энергетики.

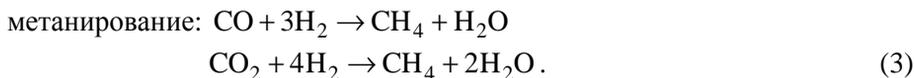
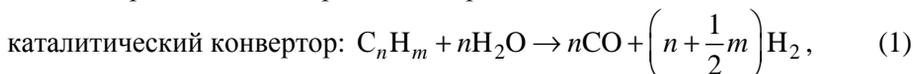
Наиболее разработанным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия метана (ПКМ). Этот процесс не требует подачи кислорода, протекает при наиболее низкой операционной температуре и обладает лучшим соотношением H_2/CO по отношению к другим конверсионным методам [4].

Принципиальная упрощенная схема получения водорода методом ПКМ представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема процесса паровой конверсии метана

Химизм процесса ПКМ представлен реакциями (1)–(3):



Метан после выхода из блока десульфуризации смешивается с водяным паром и подается в конвертор, где на никелевом катализаторе при температуре 850–900 °С протекает процесс по реакции (1). Далее в реакционную смесь подается дополнительное количество воды, и парогазовая смесь поступает в реактор дополнительной конверсии (ДК), где над другим катализатором при температуре порядка 340 °С проходит окисление оксида углерода по реакции (2).

Стадия метанирования предназначена для глубокого удаления оксидов углерода, проводится в каталитическом реакторе при температуре порядка 420 °С.

Если в качестве сырья используется метан, то в уравнении (1) коэффициенты n и m равны соответственно 1 и 4. Степень конверсии метана в данном случае находится в диапазоне 75–84 %.

Реализация и поддержание эндотермического процесса паровой конверсии требует сжигания 35–50 % сырья (например, метана). В частности, и по этой причине ПКМ дает большой объем выбросов оксидов углерода в атмосферу по сравнению с методами парциального окисления и автотермическим риформингом.

Для увеличения глубины переработки сырья и исключения выбросов продуктов сжигания в окружающую среду предлагается технология паровой конверсии метана с подводом тепла от высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР). Связка ВТГР–ПКМ в виде атомного энерготехнологического комплекса открывает путь крупномасштабного экологически чистого производства водорода [5].

В процессе ПКМ на выходе из дополнительного конвертора неизбежно возникает необходимость стадии концентрирования водорода. Эта задача может быть решена различными способами: абсорбционным, адсорбционным, мембранным либо их комбинацией.

Пористые мембраны

Выделение водорода из газовой смеси и его очистка мембранным способом имеет определенное преимущество по отношению к другим методам в плане эффективности, энергосбережения, простоты эксплуатации и масштабирования.

Главный недостаток мембранной технологии применительно к конкретной ситуации – отсутствие отечественного промышленного производства мембран с нужным комплексом характеристик [6].

В качестве селективных газоразделительных барьеров могут быть использованы как пористые, так и плотные мембраны. На рис. 2 схематично представлены различные структуры мембран и соответствующие им механизмы, которые принципиально могут быть использованы в процессах разделения газов.

Мембранное разделение газов характеризуется двумя показателями: селективностью и производительностью (потоком) по целевому компоненту.

Для двухкомпонентной системы селективность определяется коэффициентом разделения, который представляет собой отношение потоков компонентов газов i и j , проникающих через мембрану:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (4)$$

Поток газа через мембрану определяется размером пор. Если поры относительно большие – от 0,1 до 10 мкм, то газ проникает через них как обычный конвективный поток в соответствии с законом Пуазейля

$$J = \frac{r^2 \epsilon}{8 \eta \tau} \cdot \frac{(p_0 - p_l)}{l}, \quad (5)$$

где r – радиус поры, ϵ – пористость, p_0 и p_l – давление газа на входе в пору и выходе из нее соответственно, η – вязкость газа, τ – извилистость, l – длина поры. В этих условиях преобладает вязкостный поток и молекулы газа чаще сталкиваются друг с другом, а не со стенками поры. Очевидно, что в соответствии с уравнением (5) коэффициент разделения определяется следующим выражением:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{\eta_j}{\eta_i} \quad (6)$$

По мере уменьшения радиуса пор увеличивается отношение длины свободного пробега молекулы газа λ к радиусу поры r . Длина свободного пробега молекул газа при атмосферном давлении находится в диапазоне 500–1000 Å. Если отношение λ/r становится больше единицы, то молекулы газа совершают больше соударений о стенки поры, чем с другими молекулами, т. е. начинает преобладать диффузия Кнудсена. Если поры имеют форму правильных цилиндров, то диффузионный поток Кнудсена можно описать уравнением

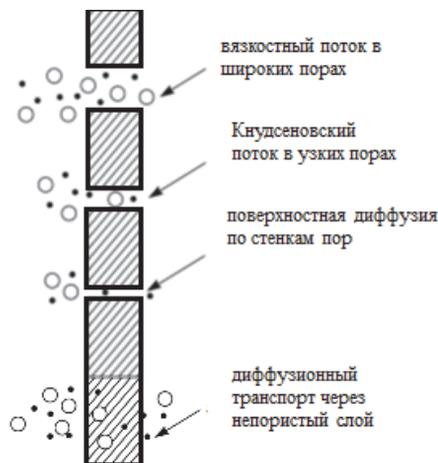


Рис. 2. Механизмы проникновения газов через пористые и плотные газоразделительные мембраны

$$J = \frac{4r\epsilon}{3} \left(\frac{2RT}{\pi m} \right)^{0,5} \frac{p_0 - p_l}{lRT}, \quad (7)$$

где m – молекулярная масса газа; R , T – газовая постоянная и температура соответственно.

Если поры меньше 0,1 мкм, то диаметр пор равен или меньше среднего свободного пробега молекул газа. Диффузия через такие поры регулируется диффузией Кнудсена, и скорость переноса любого газа обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярной массы. Таким образом, в случае преобладания диффузии Кнудсена фактор разделения определяется молекулярными массами газов i и j :

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}}. \quad (8)$$

Расчетные значения коэффициента разделения водорода по отношению к другим газам на пористых мембранах при температуре 293 К представлены в табл. 2.

Таблица 2

Селективность разделения водорода по отношению к другим газам на пористых мембранах при $T = 293$ К

Тип потока	Газ	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	He	CH ₄	Ar	Ne
Пуазейль	Вязкость, η , 10 ⁻⁵ Па·с.	1,76	1,47	2,04	0,84	1,96	1,1	2,23	3,13
	$\alpha_{H_2/j}$	2,1	1,75	2,43	1	2,33	1,31	2,65	3,73
Кнудсен	Молекулярная масса	28	44	32	2	4	16,0	39,9	20,2
	$\alpha_{H_2/j}$	3,7	4,7	4	1	1,41	2,8	2,8	3,2

Наконец, если поры мембраны чрезвычайно малы, порядка 5–20 Å, то газы отделяются молекулярным просеиванием. Транспорт через этот тип мембраны является сложным и включает в себя как диффузию в газовой фазе, так и диффузию адсорбированных частиц на поверхности пор (поверхностная диффузия). В основном такой тип мембран представлен твердыми углеродными мембранами, которые получают термическим разложением полимерного прекурсора [7, 8].

Эти мелкопористые мембраны пока не использовались в больших масштабах, но на лабораторном уровне в ряде случаев показали очень высокую селективность по быстропроникающим газам: например, до 2800 по паре He/N₂ [9].

Основной недостаток мембран данного типа – низкая механическая прочность в свете того, что для оптимальной плотности упаковки в мембранном аппарате необходима мембрана в виде полого волокна.

Плотные полимерные мембраны

Хотя микропористые мембраны представляют значительный исследовательский интерес, все современные коммерческие технологии мембранного газоразделения основаны на плотной полимерной мембране. Разделение через плотные полимерные пленки происходит по механизму *растворение – диффузия*.

Газовая проницаемость представляют собой функцию свойств мембраны, природы проникающего вещества и взаимодействия между мембраной и проникающим веществом. Таким образом, коэффициент проницаемости можно представить как произведение трех разделительных факторов

$$P = A \cdot B \cdot C, \quad (9)$$

где A – функция физической и химической структуры мембраны; B – функция размера, формы и полярности молекулы газа; C – функция взаимодействия между молекулами газа и материалом мембраны.

Поскольку параметры A и B определяют диффузионные характеристики данного газа, проникающего через конкретную мембрану, то они могут быть объединены в единый коэффициент диффузии D . Фактор C обычно отождествляют с коэффициентом растворимости S .

В итоге коэффициента проницаемости – результат действия двух показателей: коэффициента растворимости S и коэффициента диффузии D :

$$P = D \cdot C. \quad (10)$$

Коэффициент растворимости вещества S в полимере может быть вычислен исходя из соображений термодинамического равновесия компонента в потоке и мембране. Коэффициент диффузии D – кинетическая величина, он отражает степень взаимодействия пенетранта со средой, через которую идет проницание.

Перенос индивидуального газа через плотные полимерные мембраны описывается выражением

$$J = \frac{DS(p_0 - p_d)}{d}, \quad (11)$$

где J – удельный поток газа; p_0 и p_d – давление газа со стороны питающего потока и в зоне пермеата соответственно (по разные стороны мембраны); d – толщина мембраны.

Таким образом, идеальная селективность полимера, т. е. вычисленная на основании данных по проницаемости индивидуальных газов при прочих равных условиях, по паре газов представляет собой следующее выражение:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \frac{P_i}{P_j}. \quad (12)$$

Экспериментально доказано, что изменения химического состава и структуры полимера, которые влияют на коэффициенты растворимости и диффузии какого-либо конкретного газа-пенетранта, в той же степени изменяют эти показатели и для других газов [10, 11]. По этой причине при изменении материала мембраны чаще всего можно достигнуть существенного изменения величины потока через мембрану, но не селективности, которая фактически определяется отношением потоков разных газов через мембрану. При прочих равных условиях коэффициент диффузии зависит как от самого диффундирующего вещества, так и от свойств диффузионной среды и может изменяться в очень широких пределах в зависимости от системы: 10^{-1} – 10^{-30} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Для газов и жидкостей этот диапазон уже: 10^{-5} – 10^{-7} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [12].

Для полимеров существует такое понятие, как конформация макромолекулы, под которым понимают размер и конкретные формы, приобретаемые ею в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил.

На рис. 3 представлена упрощенная схема вращения сегментов (звеньев) в карбоцепном полимере. В макромолекуле произвольной формы, скелет которой состоит из углеводородной цепи с валентным углом $\alpha = 109^\circ 30'$, под действием теплового движения и (или) внешних сил поворот сегментов может происходить вокруг связи С-С по траектории основания конуса 1-2-3-4-5-6-7. В разбавленных растворах полимера, в так называемых θ -условиях, по сравнению с твердым состоянием вероятен поворот на больший угол φ .

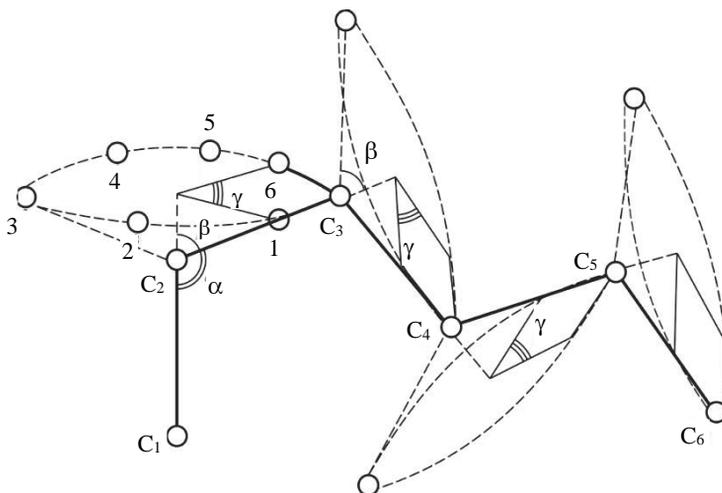


Рис. 3. Схема вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных связей в карбоцепных полимерах

На рис. 3: α – валентный угол; β – дополнительный угол к валентному углу; φ – угол внутреннего вращения; пунктиром и точками 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

показана траектория возможного вращения в отдельной макромолекуле; сплошной линией и точками 1, 6, 7 показана область колебаний в куске полимера в твердом состоянии [13].

В диеновых полимерах наряду с одинарными связями есть и двойные, поворот вокруг которых невозможен без разрыва π -связей. По этой причине группа $\text{CH}=\text{CR}$ считается жесткой, а полимер – состоящим из повторяющихся звеньев a_i , a_{i+2} , a_{i+4} и т. д. Вращение повторяющихся звеньев возможно вокруг простых связей a_{i+1} , a_{i+3} и т. д. по траектории основания конуса (рис. 4).

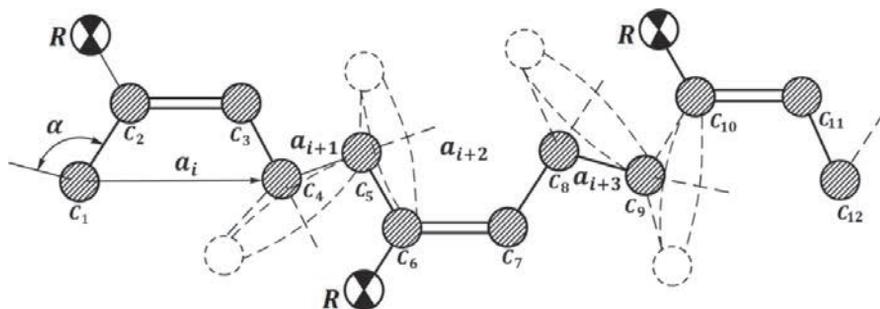


Рис. 4. Схема вращения звеньев в диеновых полимерах типа $-\text{[CH}_2\text{-CR=CH-CH}_2\text{]}-$ [13]

Независимо от сложности макромолекулы изменение конформации происходит в результате вращения, поворота или колебания повторяющихся структурных единиц вокруг σ -связей основной цепи под действием теплового движения или внешних сил и не сопровождается разрывом валентных химических связей.

За счет этих постоянных конформационных изменений макромолекул непрерывно изменяются размеры микрополостей между макромолекулами в полимере. Таким образом, термин «непористая мембрана» недостаточно точен, так как в них существуют динамические поры молекулярного уровня, через которые и осуществляется транспорт молекул пенетранта.

Изменение конформации отдельных макромолекул, а значит, и размера микрополостей между полимерными цепями в элементе малого объема происходит за интервалы порядка десятков пикосекунд и может быть рассчитано. Движение молекулы пенетранта, который находится в таком малом объеме полимера, также может быть рассчитано.

В качестве иллюстрации на рис. 5 представлена схема движения молекулы пенетранта в полостях между макромолекулами полимера.

Молекула пенетранта может продвигаться сквозь условно сплошной полимер только через динамические микрополости. Как видно из рис. 5 (слева), в начальный интервал времени (порядка 100 пс) размер «выхода» из микрополости меньше размера молекулы пенетранта, которая перемещается только внутри этой микрополости, чей ориентировочный размер составляет порядка 5 Å. Для того чтобы молекула совершила «прыжок» из одного объема в другой, необходимо, чтобы несколько сегментов макромолекулы совершили поворот в нужном для этого направлении. То есть должно совершиться так называемое кооперативное движение. Если оно, рано или поздно, состоится,

то происходит «прыжок» (длиною порядка 10 \AA) молекулы в другую микрополость – справа на рис. 5, где она остается до следующего кооперативного движения полимерной цепи, которое позволит ей «прыгнуть» в другую полость. Вероятность этого события низка сама по себе и тем ниже, чем крупнее молекула проникающего вещества, так как нужна большая кооперация разных сегментов. По этой причине коэффициент диффузии крупных молекул в полимере существенно ниже по сравнению с низкомолекулярной средой.

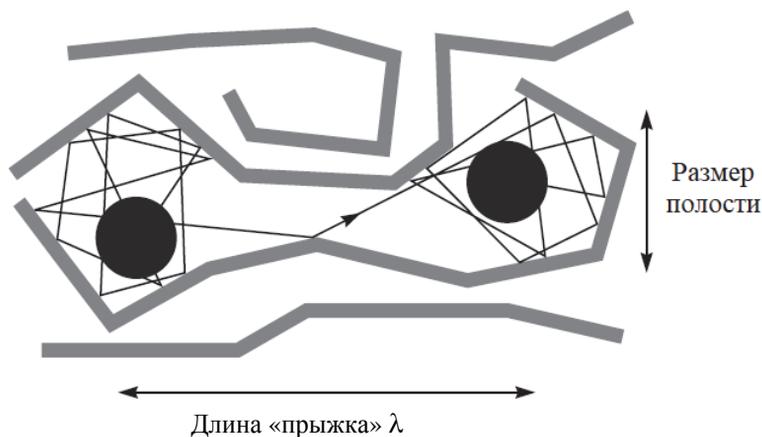
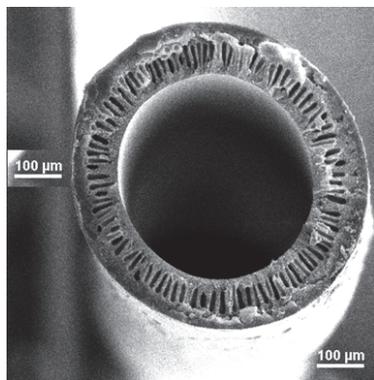


Рис. 5. Движение молекулы газа в полимерной матрице [14]

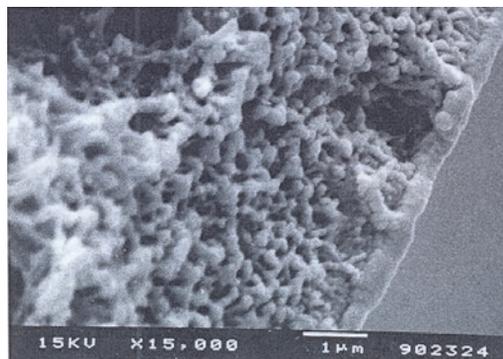
По сути, коэффициент диффузии можно рассматривать как совокупный продукт частоты поворота сегментов и длины «прыжка» молекулы пенетранта в среде. Следовательно, коэффициент диффузии определяется силой взаимодействия локальной окружающей среды и молекулы конкретного пенетранта [15].

Разработка мембраны в виде полого волокна и ее коммерциализация является одним из главных событий мембранной технологии. Важное преимущество такой мембраны – очень высокая удельная поверхность по сравнению с плоской геометрией. Это преимущество нивелируется обычно более низким по сравнению с плоскими мембранами из того же материала значением величины потоков.

Наружный диаметр полых волокон варьируется в диапазоне от 50 до 500 мкм. Для разделения газов структура стенки может быть как симметричной плотной, так и асимметричной, т. е. сочетать в себе как пористую, так и плотную структуры. Плотный селективный слой может располагаться как с внутренней стороны полого волокна, так и с наружной. Плотный слой может быть единым целым с волокном – в этом случае он образуется в процессе формования из того же материала, что и все волокно (рис. б). Также может быть нанесен на микропористую подложку, и в этом случае получается композитная мембрана.



а



б

Рис. 6. Поперечный срез асимметричной газоразделительной мембраны в виде полого волокна: а – внешний вид; б – структура мембраны вблизи плотного селективного слоя с наружной поверхности мембраны

Для изготовления мембранного модуля волокна собираются в пучок и запечатываются в металлические кожухи. Мембранный модуль с рабочей поверхностью несколько метров требует нескольких километров волокна. По этой причине производство полого волокна должно иметь высокую воспроизводимость и строгий контроль качества, а при сборке модуля необходимо исключить поломку волокон.

Волокна диаметром от 50 до 200 мкм могут выдерживать очень высокое гидростатическое давление, прикладываемое извне, поэтому они используются в системах для разделения газов под высоким давлением. Значение приложенного давления может составлять 10 МПа и выше. Сырьевой поток подается со стороны внешней поверхности волокон, а пермеат удаляется из внутреннего объема (рис. 7). Конструкция такого типа используется, в частности, для выделения водорода из технологических газовых смесей.

Конструкция такого модуля содержит замкнутый пучок волокон (петлю). Модуль размещается в кожухе, который в процессе эксплуатации находится под давлением порядка 10 МПа и выше. Модуль такого дизайна относительно прост в изготовлении и позволяет организовать большую рабочую поверхность мембраны в аппарате. Но есть и определенная проблема, связанная с существенным падением движущей силы по длине волокна.

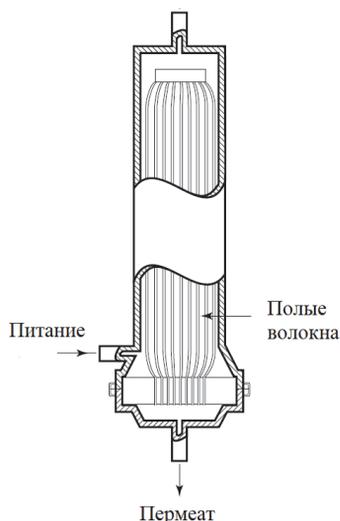


Рис. 7. Схема газоразделительного мембранного аппарата с мембраной в виде полых волокон с подачей питания со стороны внешней поверхности мембраны

Внутренний диаметр таких волокон настолько мал, что возникает существенное сопротивление движению пермеата внутри волокна. Это приводит к перепаду давления по его длине и, соответственно, падению движущей силы трансмембранного переноса вещества. Это особенно заметно для газовых систем с быстропроницающим компонентом, например, *водород – метан*.

Второй тип полволоконного модуля – модуль, в котором питающий (сырьевой) поток подается вовнутрь волокна (рис. 8).

Полые волокна в этом типе модуля открыты с обоих концов. Подаваемый газ проходит вдоль внутренней поверхности полых волокон. Давление подачи внутрь мембраны в аппаратах этого типа обычно ограничивается сверху до 1,1 МПа.

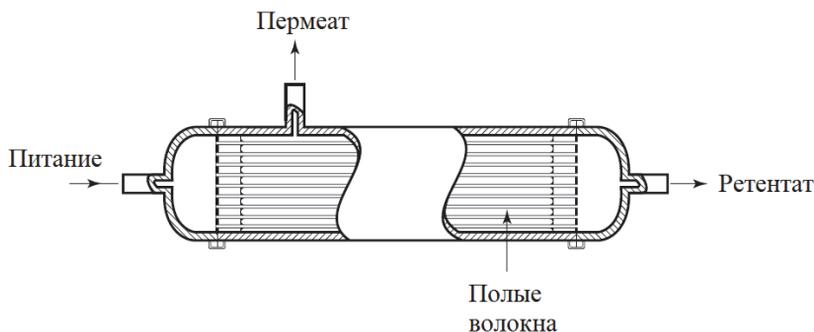


Рис. 8. Схема газоразделительного мембранного аппарата с мембраной в виде полого волокна с подачей питания внутрь волокна

Для модулей данного типа очень важно, чтобы качество мембран было постоянным в плане внутреннего диаметра и проницаемости. Если эти параметры отличаются в пределах $\pm 10\%$, то наблюдаются существенные различия в разделительных характеристиках аппаратов с одной и той же мембраной. Это связано с тем, что поток газа внутри полого волокна увеличивается пропорционально квадрату внутреннего диаметра волокна (уравнение (5)), тогда как рабочая поверхность мембраны возрастает прямо пропорционально значению диаметра. Таким образом, возникает ситуация, при которой в случае увеличения внутреннего диаметра волокна по сравнению расчетным значением длины волокна не хватает, чтобы достичь ожидаемой степени извлечения по одному из компонентов [16, 17].

В табл. 3 приведены сравнительные данные о рабочей поверхности мембраны в аппаратах одинаковых габаритов в зависимости от внешнего диаметра полого волокна. Сравнение проведено с рулонным модулем с плоской мембраной, который также используется в некоторых случаях для разделения газовых смесей.

Как видно из представленных данных, рабочая поверхность мембраны в виде полого волокна в случае газового разделения существенно превосходит этот показатель для плоской мембраны.

Таблица 3

Сравнение рабочей поверхности мембраны в аппарате в зависимости от диаметра полого волокна

Характеристики мембранного модуля	Газовое разделение		
	Высокое давление	Низкое давление	
Диаметр волокна, мкм	100	250	500
Количество волокон в модуле ×1000, шт.	1000	250	40
Поверхность мембраны, м ²	315	155	65
Плотность упаковки, см ² /см ³	100	50	20

Габариты аппарата: диаметр 0,2 м, высота (длина) 1 м, 25 % от объема аппарата занято полыми волокнами. Объект сравнения – спиральный модуль (плоская мембрана) аналогичных габаритов: рабочая поверхность 20–40 м², плотность упаковки 6–13 см²/см³.

Первым крупномасштабным коммерческим применением мембранной сепарации газов стало выделение водорода из продувочных газов процесса синтеза аммиака, который был осуществлен компанией «Монсанто» в 1980 г. Далее мембранная сепарация водорода была применена в таких крупномасштабных процессах, как разделение водорода и метана в ходе каталитического гидрокрекинга нефти и корректировка состава *водород – оксид углерода* при производстве синтез-газа [18].

Водород – это легкий неконденсирующийся газ, который обладает высокой проницаемостью по сравнению со всеми другими газами. Проницаемость и селективность водорода через некоторые материалы, которые используются для изготовления мембран, ориентированных на выделение водорода, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Промышленные мембраны для выделения водорода из газовых смесей [18]

Материал мембраны (разработчик)	Селективность по паре газов			Нормализованный по давлению поток водорода, $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{см рт. ст.})^{-1}$
	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	
Полиарамид (Medal)	100	> 200	> 200	–
Полисульфон (Permea)	40	80	80	100
Ацетат целлюлозы (Separex)	30–40	60–80	60–80	200
Полиимид (Ube)	50	100–200	100–200	80–200

Азот и водород, которые являются сырьем для производства аммиака, получают соответственно из воздуха (азот) и природного газа (водород). Таким образом, сырьевой азот содержит примеси аргона, а водород – метана.

Аммиак, образующийся в реакторе высокого давления, удаляется конденсацией, поэтому примеси аргона и метана накапливаются до тех пор, пока их содержание в реакторе не достигнет $\sim 15\%$, и реактор продувается. Водород, потерянный с этим продувочным газом, может составлять 2–4 % от общего количества потребляемого водорода. Поскольку производство аммиака – исключительно крупномасштабный процесс, то возвращение водорода в цикл представляет серьезный экономический интерес.

Принципиальная схема процесса представлена на рис. 9. На данной схеме для снижения затрат на рекомпрессию использована двухступенчатая мембранная система. На первой ступени питающий поток имеет рабочее давления реактора синтеза аммиака 13,5 МПа, давление в зоне пермеата 7 МПа, что дает отношение давлений 1,9. Концентрация водорода на входе приблизительно 45 %; этого достаточно, чтобы в пермеате достигалась концентрация водорода 90 %.

Оставшийся в зоне питания первой ступени газ поступает на вторую ступень, которая работает при более низком давлении в зоне пермеата 2,8 МПа, что обеспечивает отношение давлений 4,7. Такое высокое значение отношения давлений существенно увеличивает концентрацию водорода в пермеате. Разделение мембранной на системы на 2 стадии позволяет добиться степени извлечения водорода 90 % при минимуме затрат на рекомпрессию.

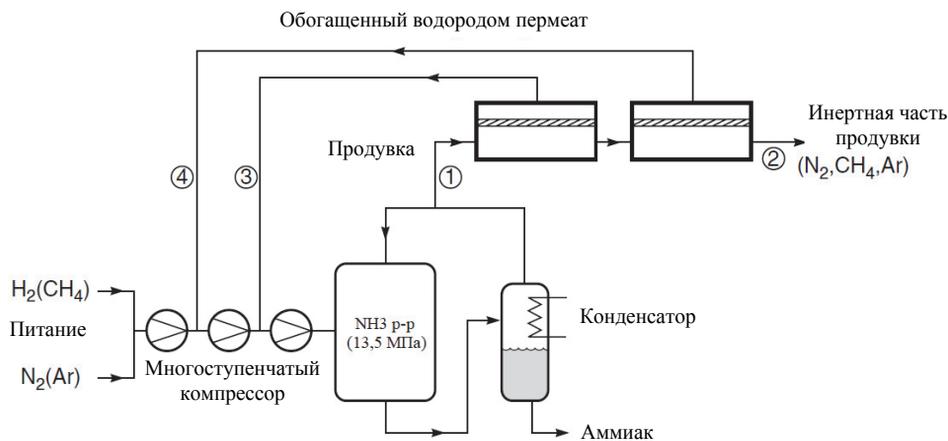


Рис. 9. Упрощенная двухступенчатая схема мембранной системы PRISM для выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака

Основные показатели процесса приведены в табл. 5.

Таблица 5

Показатели процесса мембранного выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака

Газ Параметр	Состав потока, %			
	Питание первой стадии	Питание второй стадии	Пермеат высокого давления	Пермеат низкого давления
Водород	62	21	87,3	84,8
Азот	21	44	7,1	8,4
Метан	11	23	36	4,3
Аргон	6	13	2,0	2,5
Давление, МПа	13,5	13,2	7,0	2,8
Расход, м ³ (н.у.)/с	0,94	0,35	0,39	0,20

Следующим крупномасштабным мембранным процессом является выделение водорода из отходящих газов различных операций переработки нефти, например, гидрокрекинга [19].

Гидрокрекинг – каталитический химический процесс, используемый на нефтеперерабатывающих заводах для преобразования высококипящих составляющих углеводородов в нефти в более ценные низкокипящие продукты, такие как бензин, керосин, дизельное топливо и т. д. Процесс протекает в среде водорода, при повышенных температурах (260–425 °С) и давлениях (12–17 МПа). В процессе гидрокрекинга высококипящие углеводороды с высоким молекулярным весом сначала расщепляются до низкокипящих низкомолекулярных олефиновых и ароматических углеводородов, а затем гидрируются. Мембранная система служит для возвращения водорода в цикл.

Принципиальная схема мембранного выделения водорода из продувочных газов гидрокрекинга представлена на рис. 10.

Как и в случае синтеза аммиака, в данном процессе идет оптимизация по линии выбора концентрации водорода в пермеате и давления пермеата с целью снижения затрат на рекомпрессию. В приведенном примере отношение давлений адекватно концентрации пермеата 96,5 % – 3,9. Показатели процесса приведены в табл. 6.

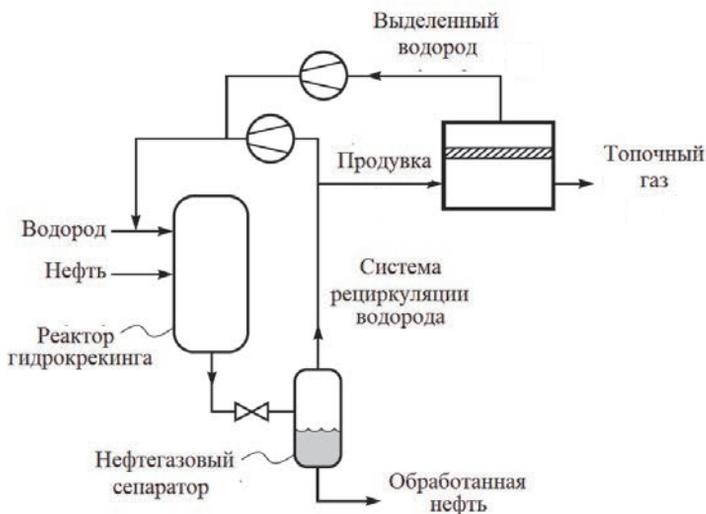


Рис. 10. Схема мембранной системы PRISM для снижения молекулярного веса нефти в процессе гидрокрекинга

Таблица 6

Показатели процесса мембранного выделения водорода в процессе гидрокрекинга нефти

Газ \ Параметр	Состав потока		
	Продувочный газ	Выделенный водород	Топочный газ
Водород	82	96,5	34,8
Метан	12	2,6	43,3
Этан	4,6	0,7	17,1
Пропан	1,2	0,2	4,8
Давление, МПа	12,4	3,1	10
Расход, м ³ (н.у.)/ч	21000	16200	4800

Приведенные примеры показывают, что полимерные мембраны успешно применяются в крупномасштабных производствах, которые связаны с выделением водорода из газовой смеси, при очень высоких операционных давлениях. Применение мембранной технологии в промышленных процессах газоразделения постоянно растет и совершенствуется. Большинство крупных промышленных газовых компаний в настоящее время имеют мембранные филиалы: Air Products – Permea, MG – Generon, Air Liquide – Medal, Praxair – IMS.

Металлические мембраны

Твердые металлические мембраны обладают экстраординарной селективностью по отношению к водороду. Проникание водорода через палладий и его сплавы, по аналогии с полимерами, происходит по механизму *растворение – диффузия*. В случае низкой концентрации водорода в фазе гидрида происходит проникание водорода через металл посредством диффузии, и процесс может быть описан уравнением

$$J = kD \frac{p_0^{0,5} - p_d^{0,5}}{d}, \quad (13)$$

где J [$\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{кмол} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$] – поток водорода, k [$\text{кмол} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-0,5}$] – константа Генри, D [$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$] – коэффициент диффузии, p_0 и p_d [Па] – давление водорода над мембраной (зона высокого давления) и под мембраной (зона низкого давления) соответственно, d [м] – толщина мембраны.

По аналогии с уравнением (10) коэффициент проницаемости в данном случае представляет собой выражение $P = kD$ поскольку толщина мембраны d – трудно определяемый параметр, то проще использовать понятие проницаемости, за которое принимается комплекс $P = kD/d$. В более общей форме уравнение (13) можно записать как

$$J = P(p_0^n - p_d^n), \quad (14)$$

где $0,5 \geq n \geq 1$. Если $n = 0,5$, то это выражение известно как закон Сивертса.

Интерес к металлическим мембранам обусловлен разработкой высокотемпературных мембранных реакторов, а также производством высокочистого водорода для топливных элементов.

Высокая селективность металлических мембран объясняется механизмом проникания водорода. Это многостадийный процесс, принципиальная схема которого представлена на рис. 11 [20].

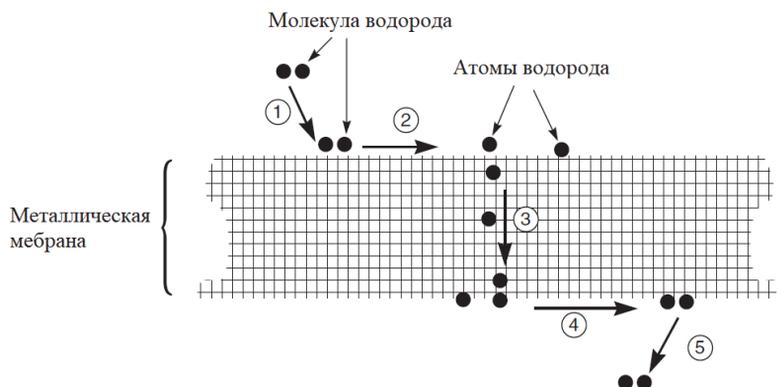


Рис. 11. Схема механизма проникания водорода через металлическую мембрану

Согласно этой схеме процесс проникания протекает в несколько стадий:

- 1) молекула водорода сорбируется на поверхности металла;
- 2) молекула водорода диссоциирует на атомы;
- 3) атом водорода теряет электрон на поверхности металла и диффундирует сквозь решетку в виде иона;
- 4) на противоположной стороне мембраны происходит объединение атомов в молекулу;
- 5) молекула водорода десорбируется с поверхности металла.

Поскольку такой механизм трансмембранного переноса может реализоваться только с водородом, то в результате достигается высокая селективность по отношению к другим газам.

При температуре выше 573 К процессы сорбции и диссоциации молекулы водорода протекают быстро и лимитирующей стадией процесса является диффузия водорода через кристаллическую решетку металла. При более низкой температуре лимитирующей стадией процесса становятся стадии сорбции и диссоциации.

Палладиевые мембраны имеют существенные недостатки. Первый из них – высокие значения операционных параметров процесса: при давлении 3 МПа для достижения коммерчески приемлемого потока водорода через мембрану температуру необходимо поддерживать на уровне 640 К. Второе – высокая стоимость самой мембраны: при толщине слоя Pd 25 мкм на один квадратный метр мембраны потребуется приблизительно 250 г Pd. При текущей цене Pd (~60 USD/г, август 2022 г.) квадратный метр такой мембраны, приблизительно в 300 раз дороже типичной полимерной газоразделительной мембраны.

Высокую операционную температуру (от 573 К и выше) необходимо поддерживать для преодоления водородной хрупкости металлов эффективным способом минимизации водородного охрупчивания Pd – переходом от чистого металла к сплавам. Например, сплав Pd/Ag предотвращает водородное охрупчивание металла даже в том случае, если процесс идет при комнатной температуре [21].

Повышение стойкости Pd к водородному охрупчиванию – не единственное преимущество сплава перед чистым металлом: в ряде случаев достигается существенное увеличение проницаемости водорода через мембрану из сплава по сравнению с чистым Pd (табл. 7) [22].

Таблица 7

Проницаемость водорода через мембрану из бинарного сплава при $T = 523$ К

Металл сплава	Массовое содержание в сплаве, соответствующее максимальной проницаемости водорода, масс. %	Нормализованная проницаемость по водороду, $P_{\text{сплав}}^{\text{H}_2} / P_{\text{Pd}}^{\text{H}_2}$
Y	10	3,8
Ag	23	1,7
Ce	7,7	1,6
Cu	40	1,1
Au	5	1,1
Чистый Pd	0	1,0

Кроме того, сокращение Pd в сплаве, который, в конечном счете, является материалом мембраны, существенно сокращает ее себестоимость.

Для решения вопроса себестоимости предложен целый ряд вариантов. Например, возможно нанесение тонкого (1000–5000 Å) слоя Pd на микропористую металлическую либо полимерную подложку [23].

Другой подход заключается в нанесение микронного слоя Pd на тантал либо ванадий. Эти металлы обладают высокой проницаемостью по отношению к водороду, но значительно дешевле (~0,3 и 0,22 USD/г соответственно, август 2022 г.). Самостоятельно они не могут использоваться в качестве материала мембраны, так как очень чувствительны к окислению, а пленка их оксида непроницаема для водорода. По этой причине на поверхность этих металлов наносится микронный слой Pd для защиты рабочей поверхности от окисления [24].

В любом случае Pd мембрану готовят как композит: максимально тонкая и плотная пленка Pd либо его сплава наносится на пористую подложку. Подложка может быть как металлической, так и керамической.

Преимущество керамической подложки заключается в ее высокой химической стабильности, а также в том, что поры, которые можно в ней изготовить, имеют меньший диаметр и более узкое распределение. Это позволяет нанести более тонкий и плотный слой металлического материала, который, собственно, и обеспечит сепарационные свойства мембраны. С другой стороны, керамический материал хрупок и имеет тенденцию к растрескиванию. Кроме того, возникают понятные технические проблемы в процессе изготовления металлического мембранного аппарата при фиксации в нем керамической мембраны.

Металлическая пористая подложка может быть изготовлена из нержавеющей стали либо других специальных сплавов, у которых не будет проблемы интеграции с металлическим материалом мембранного аппарата. Однако более крупные поры металлической подложки и более широкое распределение пор по размеру затрудняет нанесение тонкого плотного слоя Pd либо его сплава. Кроме того, в результате интерметаллической диффузии между материалом подложки и мембраны может снижаться поток водорода, особенно при высокой температуре. Для устранения последней проблемы предлагается нанесение специального диффузионного барьера между металлической подложкой и селективным слоем мембраны. Принципиальная конструкция такой мембраны представлена на рис. 12 [25].



Рис. 12. Структура композитной мембраны

В качестве материала такого слоя может быть использован, например, γ - Al_2O_3 [26].

Типичная зависимость потока водорода от перепада давлений между зонами питания и пермеата представлена на рис. 13 [27].

По сравнению с полимерной мембраной (см. табл. 4) при перепаде давления через мембрану в 1 атм в случае металлической мембраны поток водорода больше приблизительно в 2–4 раза: $0, 2\text{--}0,4 \text{ м}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{ч}^{-1}$ против $0,8 \text{ м}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{ч}^{-1}$.

Поскольку механизм проникания водорода не позволяет другим газам проникать через металлическую кристаллическую решетку, то теоретически селективность в таких системах должна быть бесконечной. Появление той или иной примеси в пермеате возможно только из-за каких-либо дефектов мембраны. В табл. 8 в качестве примера приведены данные про селективности металлических мембран в системе *водород – азот*.

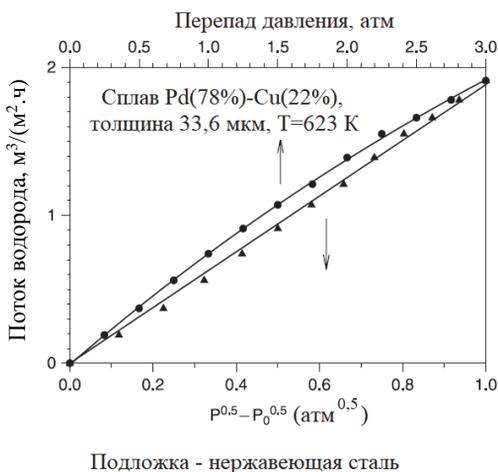


Рис. 13. Зависимость потока водорода от перепада давлений через мембрану и в координатах Сивертса

Таблица 8

Сепарационные и газотранспортные свойства металлических мембран

Мембрана		Материал подложки	T, К	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$	Коэффициент проницаемости по водороду, $\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-0,5}$
Материал	Толщина, мкм				
Pd	3,5	Al_2O_3	773	4300	$1,9 \cdot 10^{-8}$
	7,5	Пористая нержавеющая сталь	873	865	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Pd/Cu	12	Пористый никель	773	∞	$3,5 \cdot 10^{-9}$
	10		$4,6 \cdot 10^{-9}$		
	19		$9,9 \cdot 10^{-9}$		

Как видно из приведенных данных, в случае сплава Pd/Cu зафиксировать наличие азота под мембраной не удалось.

Заключение

Потребность в водороде определенно будет увеличиваться, что дает огромные возможности развития мембранной технологии разделения газов и их использования в производстве водорода различного масштаба. Применение мембранных технологий дает возможность получения чистого водорода из ископаемого сырья при существенном ограничении поступления в окружающую среду диоксида углерода. Мембранная технология будет развиваться в направлении высокотемпературного разделения. Композитные металлические мембраны на основе палладия и его сплавов особенно подходят для решения данной задачи, поскольку обладают очень высокой селективностью и производительностью по водороду в области высоких операционных температур.

Список литературы

1. Dincer, I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. Vol. 40. P. 11094.
2. Marbán G., Valdés-solis T. Towards the Hydrogen Economy? // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2007. Vol. 32. P. 1625.
3. Егоров. А. Перепись водорода // *Корпоративный журнал ПАО «Газпром»* I. 2019. № 9. С. 42.
4. Holladay, Hu J., King D. L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 139, Issue 4. P. 244.
5. Пономарев-Степной Н. Н., Алексеев С. В., Петрунин В. В., Кодочигов Н. Г., Кузнецов Л. Е., Фатеев С. А., Кодочигов Г. Н. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа // *Газовая промышленность*. 2018. № 11(777). С. 94.
6. Обзор рынка водорода и оборудования для его производства в России [Электронный ресурс]. – <https://infomine.ru/research/14/248>.
7. Ismail A. F., David L. I. A review of the latest development of carbon membranes for gas separation // *J. Membr. Sci.* 2001. Vol. 193. P. 1.
8. Saufi S. M., Ismail A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 241.
9. Naraya K., Sauda H., Yanagishita H., Matsuda S. Asymmetric capillary membrane of a carbon molecular sieve // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. Vol. 17. P. 1781.
10. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides // *Polymer*. 1992. Vol. 33. P. 585.
11. Park J. Y., Paul D. R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via modified free volume based group contribution method // *J. Membr. Sci.* 1997. Vol. 125. P. 29.
12. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. С. 592.

13. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. С. 432.
14. Smit E., Mulder M. H. V., Smolders C. A. et al. Modeling of the Diffusion of Carbon Dioxide in Polyimide Matrices by Computer Simulation // J. Membr. Sci. 1992. Vol. 73. P. 247.
15. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. С. 336.
16. Crowder R. O., Cussler E. L. Mass Transfer in Hollow-fiber Modules with Nonuniform Fibers // J. Membr. Sci. 1997. Vol. 134. P. 235.
17. Lemanski J., Lipscomb G. G. Effect of Fiber Variation on the Performance of Counter-current Hollow-fiber Gas Separation Modules // J. Membr. Sci. 2000. Vol. 167. P. 241.
18. Baker R. W. Membrane technology and applications. – John Wiley & Sons Ltd, 2004. P. 538.
19. Bollinger W. A, MacLean D. L. Narayan R. S. Separation Systems for Oil Refining and Production // Chem. Eng. Prog. 1982. Vol. 78. P. 27.
20. Hunter J. B. Ultrapure hydrogen by diffusion through palladium alloys // Disv. Pet. Chem. Prepr. 1963. Vol. 8. P. 4.
21. Hunter J. B. A new hydrogen purification process // Platinum Met. Rev. 1960. Vol. 4. P. 130.
22. Каптон А. Г. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes – a review of high permeability materials // Plat. Met. Rev. 1977. Vol. 21. P. 44.
23. Athayde A. L., Baker R. W., Nguyen P. Metal composite for hydrogen separation // J. Membr. Sci. 1994. Vol. 94. P. 299.
24. Buxbaum R. E., Marker T. L. Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum, vanadium // J. Membr. Sci. 1993. Vol. 85. P. 29.
25. Nicolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production process // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2017. Vol. 67. P. 597.
26. Eldund D. J., McCarthy J. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite metal membranes: Implications for achieving long membrane lifetime // J. Membr. Sci. 1995. Vol. 107. P. 147.
27. Ма Y. H., Mardilovich I. P., Engwall E. E. Thin composite palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2003. Vol. 984. P. 346.