**УДК 621.352; 661.53**

# ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПОПУТНО ИЗ ПЛАМЕНИ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Глазунов Г.П.**

*Институт Физики плазмы Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина*

**АННОТАЦИЯ**

На опытной установке продемонстрирована возможность получения чистого (99,9999% об.) водорода из пламени горения этилового спирта, газа (бутана) и бензина. Предложены технические решения для создания установок с производительностью до 500 кг чистого водорода в год. Основным отличием предлагаемой технологии является то, что она содержит только один технологический процесс – получение (генерация) чистого водорода при помощи диффузионно-каталитических мембран. Поскольку при реализации данной технологии процесс получения водорода ведут попутно с основным технологическим процессом, при утилизации (сжигании) горючих веществ (углеводородов), например, при нагреве воды, в результате экономятся энергозатраты на поддержание необходимых параметров процесса получения водорода, а необходимость в его очистке отпадает.

**ВВЕДЕНИЕ**

Особо чистый водород необходим в химической, электронной и других отраслях промышленности, а также для проведения научных исследований в научно-исследовательских лабораториях при решении задач управляемого термоядерного синтеза. Получение водорода с чистотой лучше, чем 99,999 % об. является актуальной задачей совершенствования технологического процесса его производства.

Известны различные способы получения газообразного водорода. Наиболее известный из них это электролиз самого дешевого и доступного сырья - воды. Получение водорода осуществляется разложением молекул воды $H_2O$ на водород и кислород и выделением образовавшегося молекулярного водорода. Для этого применяют многочисленные известные устройства электролитического разложения воды или водяного пара. Для получения особо чистого водорода приходится использовать дополнительные системы очистки от примесей – азота, паров воды и др. [1]. Однако такая технология недостаточно экономична из-за высокого энергопотребления, которое обусловлено прочностью связей между ионами водорода и кислорода в молекуле воды, а также необходимостью очистки полученного водорода.

Известны также способы получения водорода путем конверсии в реакторе водяного пара в среде раскаленного железа до окислов железа и водорода [2], основанные на химической реакции $3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+4H_2$. Способ является энергоемким, сложным. Для получения чистого водорода (99,99 % об.) требуется дополнительная очистка в компрематорах.

Известны также способы получения особо чистого (с чистотой 99,9999 % об.) водорода с использованием мембранных технологий [3]. Используется тот факт, что через металлические мембраны из палладия (его сплавов) и никеля проникает только водород, благодаря его высокому коэффициенту диффузии в этих металлах. Сырьем для получения особо чистого водорода служат обычно продукты конверсии газообразных или жидких углеводородов, например, метана. В работе [4] описан способ паровой каталитической конверсии метана в конверсионной трубе с отбором водорода из зоны реакции через водородопроницаемые мембраны из сплава палладия Pd-Ru и обогревом реакционного объема гелиевым теплоносителем. Водород получают следующим образом: парогазовую смесь пропускают через реакционный объем, в котором находятся капилляры из сплава палладия навитые на слой катализатора, нанесенный на трубу реакционного объема. Капилляры и катализатор нагреваются при помощи потока высокотемпературного (800-950ºС) гелия до температуры 530ºС. Продвигаясь в трубе реакционного объема парогазовая смесь нагревается и конвертируется согласно реакции: $CH_4+H_2O=CO+3H_2$. Конверсионный газ отдает часть водорода через стенки капилляров (за счет разности парциальных давлений) за пределы реакционного объема. Как видно из приведенных выше сведений, способ является энергоёмким (нагрев мембран теплоносителем), сложным. Кроме того, возможно отравление поверхности мембран углеродом за счет реакции ($CO+H_2= H_2O+C$), что

приведет к нестабильности и снижению производительности процесса.

В работе [5] описана технология получения особо чистого водорода из этилового спирта путем его термического разложения на поверхности мембраны из палладия, и последующей диффузии водорода через мембрану в вакуумный объем. На поверхности мембраны, нагретой прямым пропусканием через нее электрического тока, спирт подвергается дегидратации согласно реакции $2C_2H_5OH=4CH_2+2H_2O$, а образующийся этилен разлагается на водород и углерод. Отличительной особенностью способа является то, что генерация (получение) водорода и его фильтрация осуществляется в одном элементе установки, а именно, в диффузионно-каталитической мембране. Способ обеспечивает получение очень чистого водорода (99,9999 % об.) без использования дополнительной очистки, поскольку через диффузионно-каталитическую мембрану из палладия (или его сплавов с серебром) при температурах 700 – 800ºС проходит только водород, и не проходят другие газы. Однако этот способ требует расходов электроэнергии на нагрев диффузионно-каталитической мембраны и потому малоэкономичен. Кроме того, он недостаточно производителен, поскольку скорости реакций дегидрирования спирта и термического разложения этилена на поверхности мембраны невысоки. Необходимо отметить также, что образующийся углерод вызывает деградацию свойств мембраны, которая со временем снижает производительность способа.

В данной работе ставилась задача получения особо чистого водорода способом, который бы резко уменьшал расход энергии на нагрев мембраны, а также снижал вероятность ее отравления углеродом.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для решения поставленной выше задачи предлагается вести процесс получения особо чистого водорода попутно, при сжигании горючих веществ (углеводородов), нагревая диффузионно-каталитическую мембрану в пламени сгорания этих веществ [6]. Диффузионно-каталитическая мембрана отделяет объем с горючими веществами от объема для сбора чистого водорода и должна иметь каталитическую активность к процессам термического разложения продуктов горения углеводородов.

Следует отметить, что возможность создания практически значимых стационарных потоков водорода из пламени сжигания углеводородов через диффузионно-каталитическую мембрану не является очевидным фактом. Действительно, образующийся в пламени водород может сгорать, вступать в соединение с углеродом и так далее. Поэтому были проведены специальные опыты по доказательству принципиальной возможности осуществления такого способа получения особо чистого водорода. Диффузионно-каталитическую мембрану в виде палладиевой трубки диаметром 6 мм, толщиной 0,25 мм, длиной 100 мм, герметически запаянную с одной стороны и с другой стороны присоединенную к вакуумному объему для измерения потока водорода и (или) его накопления, помещали в пламя бензиновой, спиртовой или газовой горелки и нагревали до температур от 300 до 700ºС (в зависимости от местоположения в пламени). Схема опыта и принцип работы генератора водорода ясны из рис.1, 2.

Одновременно с нагревом мембраны проводился нагрев в пламени горелки емкости с водой (на схеме не показана). При этом, как видно из рис.3, при температуре мембраны Т=700ºС, удельный поток водорода q из пламени горелки через мембрану в вакуумный объем составляет ~ 0,08 Nсм$^3$/с.см$^2$. Общий поток водорода Q при этом около 1 Nсм$^3$ $H_2$/с (0,036 граммов $H_2$/час). Измерение потока водорода и расчет удельного потока проводились методом постоянного давления по методике аналогичной описанной в работе [7]. С ростом температуры мембраны давление водорода p в вакуумной камере постепенно растет. Когда значение p устанавливалось на постоянном (максимальном) уровне, производилось его измерение. Зная это давление и скорость откачки S, можно рассчитать поток водорода через мембрану или удельный поток водорода, в соответствии с уравнением: $q = (p-p_0)\cdot S/F$, где F – эффективная площадь поверхности мембраны, а $p_0$ – начальное давление в камере измерений.

Рис.1 Принцип работы генератора особо чистого водорода.

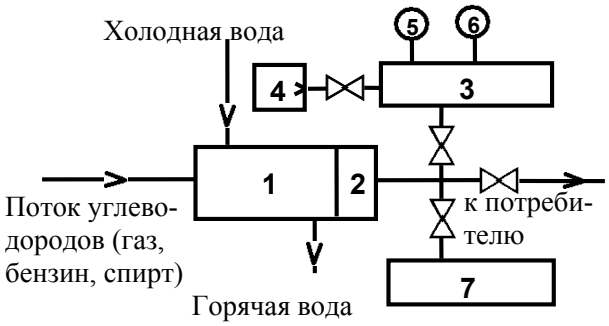


Рис.2 Схема получения особо чистого водорода при утилизации углеводородов: 1 - камера сжигания углеводородов, 2 - камера генератора особо чистого водорода, 3 - вакуумная камера, 4 - система откачки, 5 - датчик вакуума, 6 - датчик масс-спектрометра, 7 - компрематор.

Как видно из кривых, приведенных на рис.3, для всех видов сгорающих углеводородов (спирт, бензин, газ бутан) поток водорода через мембрану практически одинаков, и во всех случаях существенно выше, чем при дегидратации этилового спирта в работе [6]. Заметим, что при использовании вместо палладия никелевой мембраны, в наших опытах при тех же условиях поток водорода уменьшался на порядок. В случае использования нержавеющей стали вместо палладиевой или никелевой мембран поток водорода не был зарегистрирован.

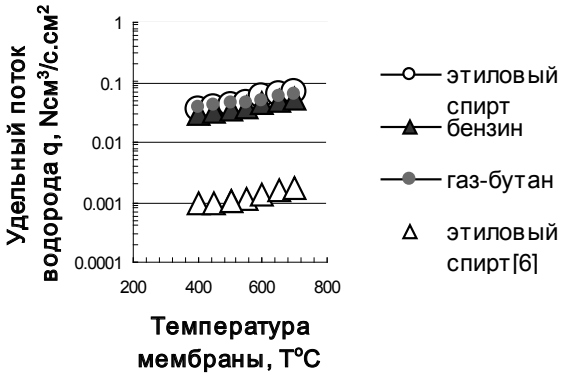


Рис.3 Температурные зависимости удельной производительности получения водорода.

Чистота генерируемого водорода оценивалась при помощи масс-спектрометра МХ-7304. Анализ масс-спектров остаточного газа в вакуумноуй камере до и после включения генератора водорода показал отсутствие роста пиков примесных газов (воды, кислорода, азота, CO, $CO_2$ и др. Это свидетельствует о высокой степени чистоты генерируемого водорода (лучше, чем 99,999% объемных).

Рассмотрим пример реализации предлагаемой технологии в лабораторной (полупромышленной) установке по генерации особо чистого водорода. Эта установка (см. рис.4 и 5) содержит: газовую горелку 1, диффузионно-каталитическую мембрану 2, выполненную из набора шестнадцати палладиевых трубок, каждая из которых имеет диаметр 6 мм, с толщиной стенки 0,25 мм, длиной 200 мм. Эти трубки расположены с зазором 6 мм и герметически запаяны с одной стороны. Над мембраной 2 расположен теплообменник 3 для нагрева воды. Палладиевые трубки мембраны открытой стороной присоединены к коллектору, который, в свою очередь, через вентили присоединен к вакуумному объему 4 и накопителю водорода 5. В вакуумном объеме 4 размещены датчики для измерения потока водорода и его давления (на рисунках не показаны). В установке может быть предусмотрена возможность с помощью специальных устройств (на рисунках не показаны) изменять интенсивность пламени газовой горелки 1 и (или) местоположение мембраны 2 в пламени, и (или) возможность регулировать теплоотвод от мембраны 2, например, путем изменения скорости откачки потока водорода, который удаляется из трубок мембраны.

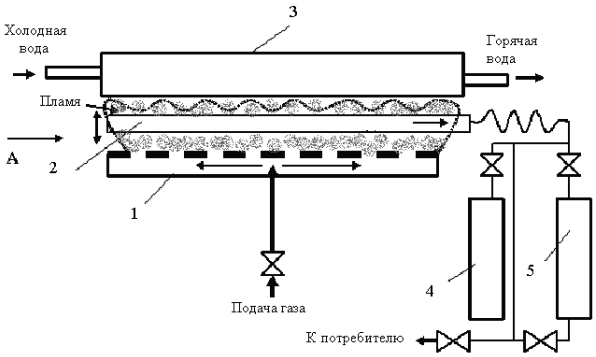


Рис.4 Установка для получения особо чистого водорода.

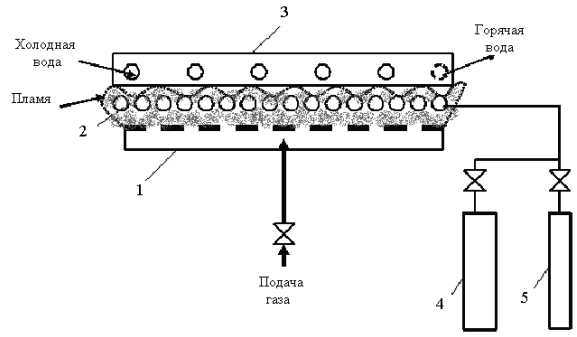


Рис.5 Установка для получения особо чистого водорода – вид со стороны А.

Установка работает следующим образом. Открыв вентиль вакуумной камеры 4, с помощью специальных насосов (на рисунках не показаны) откачивают внутренний объем диффузионно-каталитической мембраны 2 и трубопроводов до давления не хуже $5 \cdot 10^{-7}$ Торр. Потом открывают подачу газа в горелку 5 и поджигают его. При сжигании газа пламя нагревает мембрану 2 и теплообменник 3. Температуру мембраны контролируют при помощи закрепленной на ней хромель-копелевой термопары (на рисунках не показана). При нагреве мембраны до температур в диапазоне от 300ºC до 800ºC через нее идет поток водорода в вакуумную камеру 4, который измеряется датчиками давления. Температуру мембраны регулируют, изменяя температуру пламени, или расстояние от мембраны к пламени, или регулируя скорость откачки водорода из трубок мембраны, изменяя, таким образом, теплоотвод от нее. Полученный водород может поступать потребителю (например, подаваться в вакуумную установку). В случае, если водород не поступает сразу потребителю, закрывают вентиль вакуумной камеры 4 и вентиль трубопровода потребителя и открывают вентиль в накопитель 5 (компрематор), выполненный, на основе интерметаллидов, поглощающих водород.

При температуре мембраны 700ºC из пламени горелки в вакуумную камеру 4 поступает поток особо чистого водорода ≈16 $см^3/с$ (или около 13,8 граммов

$H^2$/сутки или 5 кг/год). Простые оценки показывают, что при увеличении количества трубок в мембране до 100, возможно производство около 30 кг особо чистого водорода в год (полупромышленное производство). В качестве источника водорода может использоваться пламя, образующееся при сжигании любых веществ, которые содержат углеводороды: газы, спирты, уголь, дрова и так далее. В качестве диффузионно-каталитической мембраны можно использовать любой металл или сплав с высокой диффузионной подвижностью водорода и активной каталитической поверхностью к продуктам сжигания. Каталитическая поверхность мембраны должна размещаться в пламени сжигания углеводородов. При сжигании горючих веществ на основе углеводородов, например, спиртов, природных горючих газов, бензина, и т. д. идет химическая реакция окисления углерода кислородом воздуха. Например, в случае горения спирта это – $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 1386{,}87$ кДж/моль. Физико-химические процессы в пламени горения в настоящее время изучены недостаточно полно и для их уточнения необходимо проведение дополнительных исследований. Однако известно [8], что в пламени горения углеводородов помимо продуктов реакции $CO_2$ и $H_2O$ присутствуют еще $H_2$, H, CO, гидроксилы и др. Поэтому каналы поставки водорода в мембрану из пламени могут быть различными: термическое разложение несгоревших углеводородов на поверхности мембраны (по механизму изложенному в работе [6]), молекулярный и атомарный водород, распад молекул воды на нагретой каталитически активной поверхности мембраны. Вследствие этого производительность предлагаемого способа существенно выше, чем при каталитическом разложении паров спирта. При этом нет необходимости в специальном нагреве мембраны при помощи нагревателя или прямым пропусканием электрического тока, поскольку она нагревается пламенем сгорания горючих веществ. Кроме того, поскольку в процессе горения углерод связывается кислородом в виде летучих соединений ($CO_2$), он не оседает на поверхности мембраны и проблема деградации свойств мембраны в предложенном способе устраняется.

Отметим, что для нагрева мембраны используется лишь незначительная часть тепла, которое выделяется при сжигании. Так, проведенные оценки показывают, что при массе использованной в опытах палладиевой мембраны около 12 граммов, для ее нагрева до 700ºС нужно не более 4 кДж (64 кДж для нагрева 16 мембран). Основное же тепло от сжигания углеводородов утилизируется по своему прямому назначению, например, для нагрева воды.

Очевидно, что особенно целесообразно размещать такие установки для получения особо чистого водорода в местах, где непрерывно сжигают большие количества топлива: в котельных, тепловых электростанциях и др. Расходы топлива на получение водорода будут составлять весьма незначительную часть по сравнению с расходами топлива по основному назначению. В сущности, особо чистый водород можно получать как побочный продукт топливных установок. Это обеспечит низкую себестоимость особо чистого водорода.

## ВЫВОДЫ

Разработана технология получения особо чистого газообразного водорода. Отличительной особенностью предлагаемой технологии является то, что водород получают в пламени сгорания горючих соединений, содержащих в своем химическом составе водород, например, спиртов, бензина, природного газа, угля, и т.д. на поверхности диффузионно-каталитической мембраны выполненной, например, из палладия (его сплавов) или никеля. Водород диффундирует через мембрану и поступает непосредственно потребителю (в вакуумную камеру), либо накапливается в специальных компрематорах и баллонах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов В.С. , Морозов Д.В., Морозов Е.В., Демешев С.Г. Водород чистый, как побочный продукт производства технического водорода // Журнал «Технические газы». -2005. №5, С.42-44.
2. Адамович Б.А., Дербичев А.Г., Дудов В.И. и др. Способ получения водорода. Патент Российской Федерации № 2191742, C01B3/00, 27.10. 2002.
3. Гольцов В.А. Водород в металлах // В сб. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика, вып. 1(2), Москва: ИАЭ, 1977. С. 65-100
4. Поздеев В.В., Шаньгин Б.В., Шопшин М.Ф., и др. Конверсионная труба для паровой каталитической конверсии углеводородных газов с отбором водорода из зоны реакции и с обогревом гелиевым теплоносителем // Сб. Вопросы Атомной науки и техники. Серия: Ядерная техника и технология. -1989. Вып.2. Москва: ИАЭ. С. 66-68.
5. Glazunov G.P., Volkov E.D., Baron D.I.. Study of low hydrogen flows into high-vacuum systems // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. P. 829-831.
6. Глазунов Г.П. Спосіб одержання особливо чистого водню. Патент Украины № 86884, C01B3/00, 25.05. 2009. Бюл. №10.
7. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.. Кинетика и механизм газофазных реакций. -М.: Наука, 1974. 558 С.

© Глазунов Г.П. 