

УДК 546.30+54-13

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ МОДУЛЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ¹

© 2024 г. Е. С. Тропин^{a, *}, Е. В. Шубникова^a, О. А. Брагина^a, А. П. Немудрый^{a, **}

^a Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

* e-mail: evgeny.tropin@mail.ru

**e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В настоящей работе изготовлен экспериментальный модуль для очистки водорода на основе никелевых капилляров. Проведены испытания модуля при варьировании температуры, разницы парциального давления водорода с питающей и проницаемой стороны капилляров. Максимальный поток водорода, полученный с помощью модуля на основе 7 никелевых капилляров с толщиной стенки 50 мкм, составил 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и давлении водорода 0.9 атм. Показана устойчивость исследуемого модуля к термоциклированию в интервале температур 600–800 °С в течение 55 ч.

Ключевые слова: водород, металлические мембраны, мембранный модуль, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857024010056, **EDN:** GKXQEH

PRODUCTION OF ULTRA-PURE HYDROGEN FOR FUEL CELLS USING A MODULE BASED ON NICKEL CAPILLARIES

© 2024 г. E. S. Tropin^{a, *}, E. V. Shubnikova^a, O. A. Bragina^a, A. P. Nemudry^{a, *}

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128, Novosibirsk, Russia

*e-mail: evgeny.tropin@mail.ru

**e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

In the present work, an experimental module for hydrogen purification based on nickel capillaries was fabricated. The module was tested by varying the temperature, the difference in the partial pressure of hydrogen on the feed and permeate sides of the capillaries. The maximum hydrogen flow obtained using a module based on 7 nickel capillaries with a wall thickness of 50 μm was 37.2 ml/min at a temperature of 900 °C and a hydrogen pressure of 0.9 atm. The stability of the hydrogen flow during the thermal cycling in the temperature range of 600–800 °C for 55 hours is shown.

Keywords: hydrogen purification, metallic membranes, membrane reactor, fuel cell

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Для эффективной и стабильной работы топливных элементов, особенно элементов с протонообменной мембраной, необходимо использование в качестве топлива водорода высокой степени чистоты. Известно, что монооксид углерода, который может содержаться в водороде в качестве примеси, при его содержании выше нескольких ppm приводит к отравлению электродов топливных элементов и к быстрой деградации их характеристик [1–3]. Среди методов очистки водорода достаточно хорошо разработаны адсорбционные и криогенные методы [4–6]. В качестве альтернативы для получения высокочистого водорода в последние годы рассматриваются мембранные технологии [7–10].

Плотные металлические мембраны, по сравнению с другими типами мембран для сепарации водорода из газовых смесей, обладают очень высокой, практически бесконечной селективностью выделения водорода при превосходной термической и механической стабильности. Обычно материалом для металлических мембран служат сплавы палладия с серебром или медью [11–13]. Эти материалы характеризуются высокими значениями водородной проницаемости, однако их недостатками являются высокая стоимость палладия, а также склонность к отравлению примесями сероводорода или монооксида углерода в газовых смесях. Никель как альтернативный материал для плотных металлических мембран, несмотря на то, что его водородная проницаемость значительно ниже, чем у сплавов палладия, имеет привлекательную стоимость, а также характеризуется повышенной устойчивостью к отравлению примесями [14, 15]. Кроме того, никелевые мембраны способны работать при температурах порядка 800–900 °С, что позволяет интегрировать их в такие процессы, как, например, паровая или уголекислотная конверсия метана или пиролиз разных типов сырья.

Капилляры из металлического никеля широко используются в автомобильной промышленности, авиастроении и радиоэлектронике. Они представляют собой тонкостенные трубки диаметром 2–3 мм и толщиной стенки 50–150 мкм. Капилляры изготавливаются методом волочения, который очень хорошо отработан на многих предприятиях в России и за рубежом. Поэтому никелевые капилляры относительно дешевы и просты в изготовлении. К тому же геометрические параметры капилляров позволяют создавать высокую плотность упаковки единичных мембран в модуле, что

дает основание рассчитывать на высокие потоки водорода при компактных размерах устройства.

Целью настоящей работы было изготовление мембранного модуля из никелевых капилляров и оценка его производительности при сепарации водорода из модельных газовых смесей в зависимости от различных параметров эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование морфологии Ni-капилляров было выполнено с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15 кВ). Фазовый состав материала капилляров до и после измерения водородной проницаемости исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance с высокоскоростным детектором Lynx Eye (CuK_α -излучение) в диапазоне 20–95° по 2θ , с шагом 0.02° и временем накопления сигнала 0.5 с. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Уточнение структуры исследуемых соединений выполняли с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы DIFFRAC plus TOPAS4.2.

Для изготовления мембранного модуля были использованы капилляры из металлического никеля марки НП2 внешним диаметром 2.5 мм и толщиной стенки 50 мкм в количестве 7 шт. Капилляры фиксировали внутри кварцевой трубки с внешним диаметром 30 мм и толщиной стенки 2 мм. Фиксация капилляров осуществлялась с помощью торцевых втулок, каждая из которых состояла из двух частей для создания разделенных газовых пространств: (i) внутри капилляров и (ii) снаружи капилляров и внутри кварцевой трубки. Герметизация капиллярных трубок осуществлялась в месте их контакта с торцевыми втулками с помощью высокотемпературного силиконового герметика. Места герметизации располагались снаружи печи, в зоне, где температура не превышала 50 °С. Фотографии изготовленного модуля представлены на рис. 1.

Тестирование модуля проводилось на установке, показанной на рис. 2. Исследования были выполнены в интервале температур 600–900 °С, так как в этом температурном интервале достигаются высокие значения потока водорода, а также имеется возможность интегрирования мембранного модуля в различные технологические процессы получения водорода и синтез-газа (конверсия или

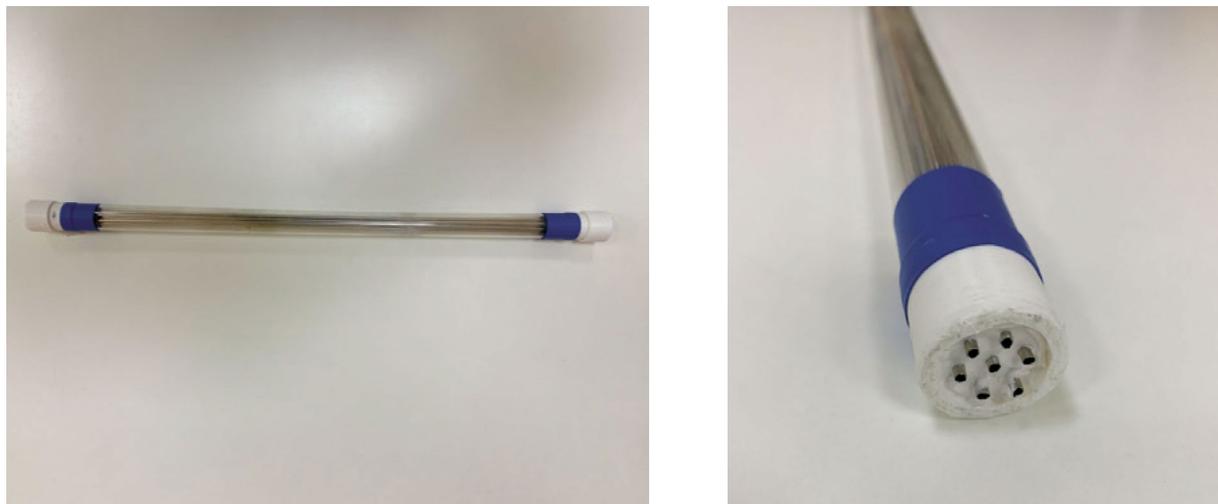


Рис. 1. Внешний вид изготовленного мембранного модуля на основе никелевых капилляров.

пиролиз углеводородов). Для создания газовых смесей использовали смеситель газов УФПГС-4 (Соло, Новосибирск). Внутри капилляров подавали газовую смесь, состоящую из водорода и газа-носителя (гелий). Снаружи капилляров (и внутри кварцевой трубки) в противоположном направлении подавали продувочный газ (аргон). Таким образом, в наших экспериментах был реализован режим противотока газов. В большинстве экспериментов скорость потока аргона составляла 150 мл/мин, а суммарная скорость потока водорода и гелия составляла 100 мл/мин. Варьирование парциального давления водорода осуществляли путем изменения скоростей потоков водорода и гелия. Варьирование парциального давления водорода осуществляли в пределах 0.5–0.9 атм. Состав газовой смеси на выходе из кварцевой трубки фиксировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS200.

Перед экспериментами масс-спектрометр калибровали, подавая модельные смеси с известными парциальными давлениями газов с помощью смесителя газов УФПГС-4. Удельный поток водорода через стенку капилляра рассчитывали по формуле

$$J(\text{H}_2) = \frac{J_{\text{с родув. газа}} C_{\text{H}_2}}{A}, \quad (1)$$

где $J(\text{H}_2)$ – удельный поток водорода через стенку капилляра, $\text{см}^3 \text{мин}^{-1} \text{см}^{-2}$,

$J_{\text{Продув. газа}}$ – скорость потока продувочного газа, $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$, C_{H_2} – концентрация водорода на пропускной стороне.

Возможные натечки фиксировались по сигналу гелия в смеси водород-аргон на выходе из модуля. Во всех проведенных экспериментах натечка не превышала 0.2 об.%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены микрофотографии единичного никелевого капилляра, демонстрирующие плотную структуру, необходимую для селективной сепарации водорода из газовой смеси.

Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рис. 4) показывают, что материал капилляров является однофазным и имеет кубическую структуру $Fm\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 3.527(1) \text{ \AA}$. Изменений в кристаллической структуре материала мембран после измерений водородной проницаемости не обнаружено, что согласуется с результатами работ [16–18].

На рис. 5 приведена зависимость суммарного потока водорода от парциального давления водорода в газовой смеси для различных температур. Поток водорода возрастает с увеличением температуры и парциального давления водорода в смеси. Максимальный поток водорода составляет 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и давлении водорода 0.9 атм. Наблюдаемые зависимости потока водорода от давления являются линейными во всем исследованном температурном интервале.

Эффективность извлечения водорода из газовых смесей определяется не только толщиной стенки капилляров и температурой, но и разностью парциальных давлений водорода на двух сторонах мембраны, на которую, в свою очередь, влияет скорость потока продувочного газа. На рис. 6

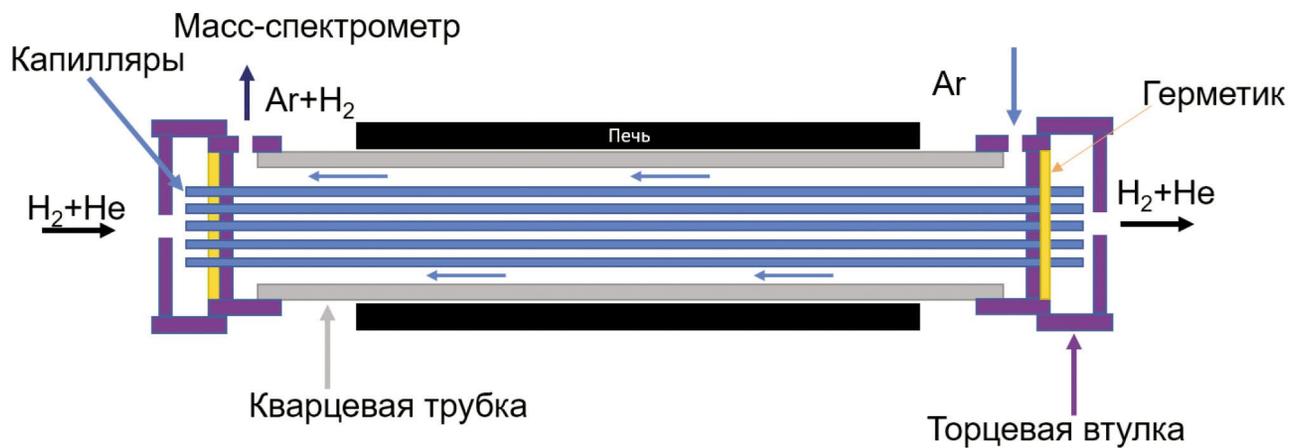


Рис. 2. Схема мембранного модуля.

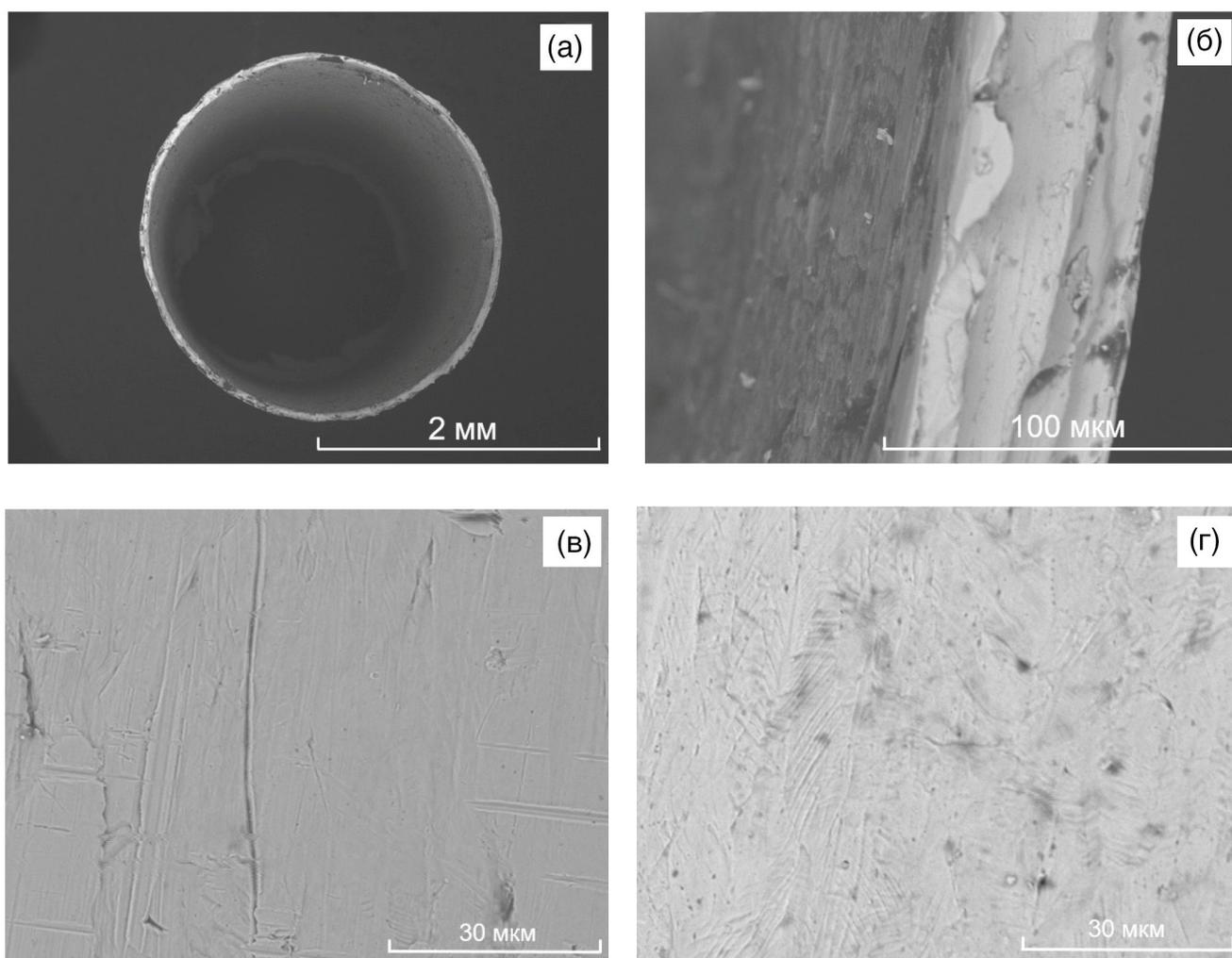


Рис. 3. Микрофотографии единичных никелевых капилляров: (а) – поперечное сечение, (б) – микрофотография стенки, (в) – внешняя поверхность, (г) – внутренняя поверхность.

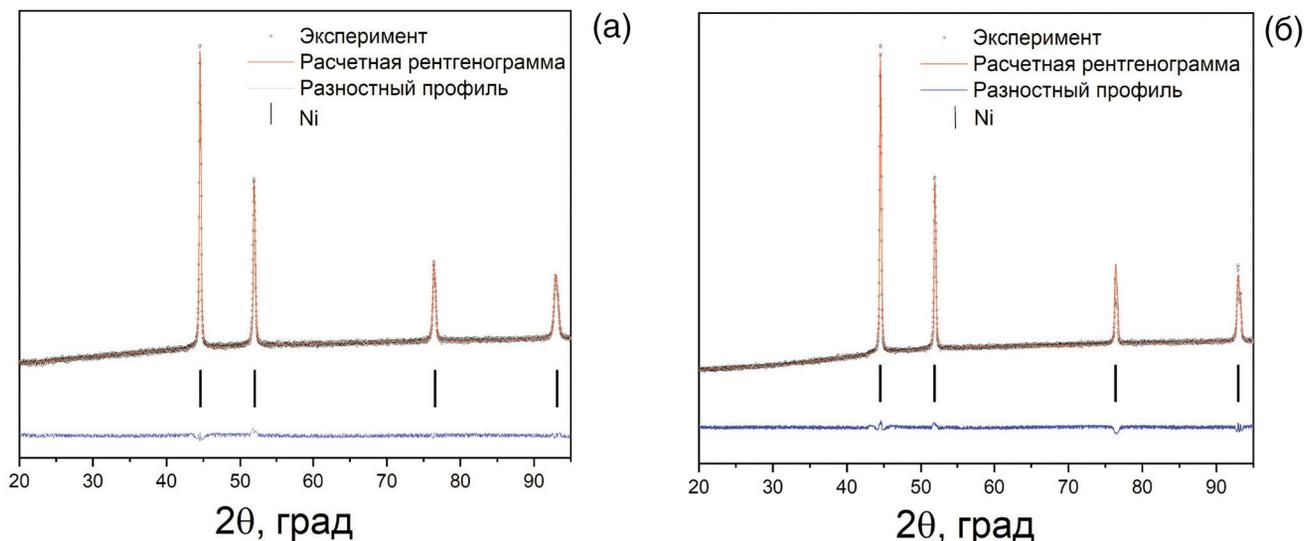


Рис. 4. Рентгенограммы Ni-капилляра до (а) и после (б) исследования водородной проницаемости. Сравнение экспериментально полученных рентгенограмм с рассчитанной методом Ритвельда.

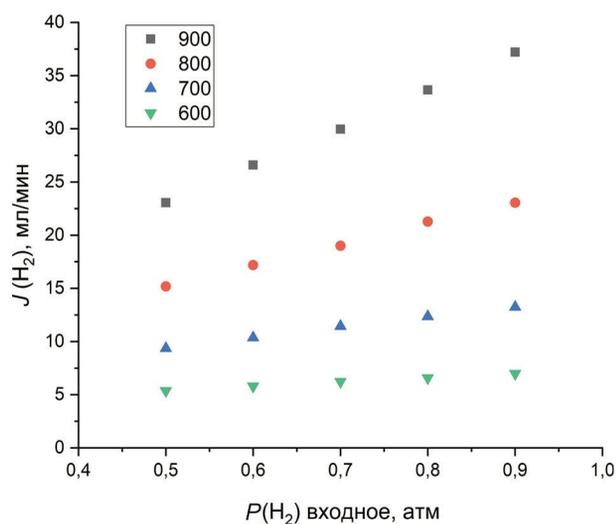


Рис. 5. Зависимость суммарного потока водорода на выходе из модуля от температуры и парциального давления на входе в модуль. С питающей стороны $J(\text{He}) + J(\text{H}_2) = 100$ мл/мин; с проницаемой стороны $J(\text{Ar}) = 150$ мл/мин.

представлены зависимости потока водорода от скорости потока аргона (продувочного газа), варьируемого с проницаемой стороны капилляров. Из полученных зависимостей видно, что увеличение потока аргона в диапазоне температур $600 \leq T \leq 700$ °C незначительно влияет на производительность модуля. При высоких температурах ($T \geq 800$ °C) увеличение потока Ar приводит к значительному росту потоков водорода через

капилляры в результате уменьшения парциального давления водорода с проницаемой стороны капилляров. Реализуемый в данном эксперименте поток $J_{\text{Ar}} = 150$ мл/мин не позволил достичь максимальных возможных потоков водорода при $T \geq 800$ °C, о чем свидетельствует отсутствие плато на графиках зависимости $J(\text{H}_2)$ от $J(\text{Ar})$ (рис. 6).

Для проверки устойчивости модуля к термоциклированию было проведено 15 циклов нагрева и охлаждения в интервале температур 600–800 °C. Выдержки при температурах 600, 700 и 800 °C составляли по 30 мин. Общее время испытаний на термоциклирование составило около 55 ч. По прошествии 15 циклов нагрев-охлаждение не было отмечено деградации характеристик модуля: снижения потока водорода либо увеличения натечки гелия.

Таким образом, в ходе данной работы была продемонстрирована работоспособность конструкции мембранного модуля на основе никелевых капилляров и возможность использования модуля для получения водорода высокой степени чистоты. Для повышения эффективности работы модуля можно рассмотреть ряд моментов.

Из литературных данных [14] известно, что лимитирующей стадией транспорта водорода для никелевых мембран является диффузия водорода через кристаллическую решетку. Поэтому поток водорода через такие мембраны обратно пропорционален толщине их стенки, и снижение толщины стенки приведет к увеличению потока. Однако изготовление капиллярных трубок из металлического никеля с толщиной стенки ниже 50 мкм

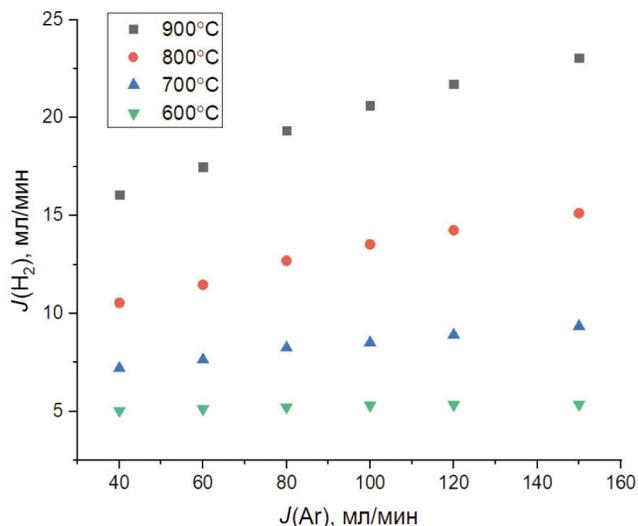


Рис. 6. Зависимость потока водорода на выходе из модуля от скорости потока продувочного газа. С питающей стороны $J(\text{He}) + J(\text{H}_2) = 100$ мл/мин, $p_{\text{H}_2} = 0.5$ атм.

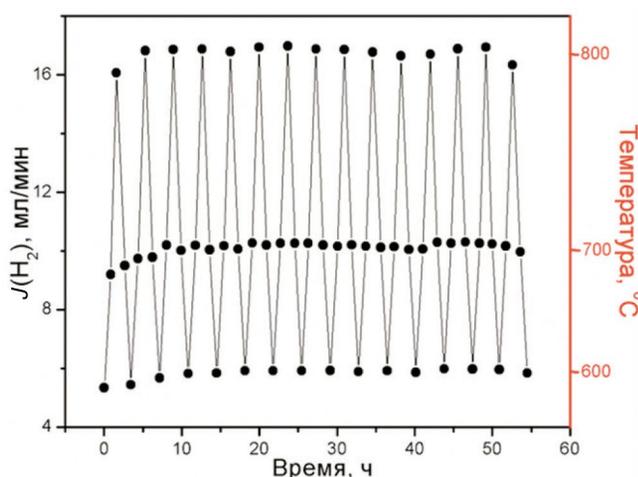


Рис. 7. Зависимость потока водорода от времени при термоциклировании мембранного модуля в диапазоне 600–800 °С. Парциальное давление водорода на входе в модуль 0.5 атм.

сопряжено со значительными технологическими трудностями.

Плотность упаковки капилляров в модуле можно оценивать по степени заполнения сечения втулки, в которой фиксируются капилляры. Степень заполнения равна отношению площади поверхности, занимаемой сечением всех капилляров, к площади сечения втулки. В нашем случае не ставилась цель создать максимально плотную упаковку капилляров, поэтому степень заполнения составляла около 10%. Наш опыт показывает, что

при степенях заполнения выше 30% расстояние между зафиксированными капиллярами становится сравнимым с диаметром капилляра или даже меньше этого значения, что приводит к технологическим сложностям при сборке и герметизации модуля (в данном случае речь идет о капиллярах диаметром 2–2.5 мм; для других значений диаметра заполнение будет отличаться). Таким образом, количество капилляров в модуле (а следовательно, и поток водорода) без особых технологических трудностей может быть увеличено в 2.5–3 раза при сохранении габаритов устройства. Вместе с тем нельзя допускать контакта между единичными капиллярами при работе модуля. В работах [14, 15] сообщается об успешных испытаниях мембранного модуля из 52 никелевых капилляров. В этих работах капилляры были упакованы одной связкой (bundle) и контактировали между собой. Однако, несмотря на то, что при таком способе укладки капилляров их плотность упаковки значительно возрастает, а сложность изготовления снижается, можно ожидать, что при работе такого модуля в течение сотен и тысяч часов при температурах порядка 800–900 °С в атмосферах, богатых водородом, может произойти «сплавление» капилляров между собой и последующая потеря газоплотности модуля.

Повышение давления водорода в газовых смесях также способствует повышению производительности мембранных модулей. Из литературных данных известно, что поток водорода пропорционален квадратному корню из разности парциальных давлений на двух сторонах мембраны [19]. Максимальное входное давление водорода, использованное в наших экспериментах, составляло 0.9 атм (при общем давлении смеси 1.0 атм). Поэтому повышение давления смеси до 10–15 атм приведет к значительному повышению производительности модуля. Однако в данном случае необходима разработка методики герметизации модуля, например с помощью мягких или твердых припоев. Работы в этом направлении будут проведены нами в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы изготовлен мембранный модуль на основе изготавливаемых промышленно капиллярных трубок из металлического никеля. Проведена оценка производительности модуля при сепарации водорода из модельных газовых смесей в зависимости от различных параметров эксперимента: температуры и разности

парциальных давлений водорода. Максимальный поток водорода для модуля из 7 капилляров составляет 37.2 мл/мин при температуре 900 °С. Показано, что производительность модуля не снижается при термоциклировании в диапазоне температур 600–800 °С. Предложены способы дальнейшего повышения производительности модуля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Изготовление модуля на основе никелевых капилляров выполнено в рамках проекта РФФ № 22–79–00220. Проектирование и тестирование мембранного модуля проведено в рамках государственного задания по соглашению № 075–03–2022–424/3 (Молодежная лаборатория “Материалы и технологии водородной энергетики”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li, Q., He, R., Gao, J.-A., Jensen, J. O., and Bjerum, N., The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C., *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150(12), p. A1599.
- Wang, L., Zhou, Y., Yang, Y., Subramanian, A., Kisslinger, K., Zuo, X., Chuang, Ya-C., Yin, Y., Nam, C.-Y., and Rafailovich, M.H., Suppression of Carbon Monoxide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Gold Nanoparticle/Titania Ultrathin Film Heterogeneous Catalysts, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2 (5), p. 3479.
- Valdés-López, V.F., Mason, T., Shearing, P.R., and Brett, D.J.L., Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review, *Progress in Energy and Combustion Sci.*, 2020, vol. 79, p. 100842.
- Kalman, V., Voigt, J., Jordan, C., and Harasek, M., Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: High-Pressure PSA Performance in Recovery from Seasonal Storage, *Sustainability*, 2022, vol. 14, p. 14037.
- Luberti, M. and Ahn, H., Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 10911.
- Du, Z., Liu, C., Zhai, J., Guo, X., Xiong, Y., Su, W., and He, G., A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 393.
- Mironova, E.Yu., Ermilova, M.M., Orekhova, N.V., Basov, N.L., and Yaroslavtsev, A.B., Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming in the Presence of Pd-, Pt-, Ru-, and Ni-Containing Nanodiamonds in Conventional and Membrane Reactors, *Membranes and Membr. Technol.*, 2019, vol. 1, p. 246.
- Sazali, N., Mohamed, M.A., and Salleh, W.N.W., Membranes for hydrogen separation: a significant review, *Intern. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2020, vol. 107, p. 1859.
- Ockwig, N.W. and Nenoff, T., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 4078.
- Lu, H.T., Li, W., Miandoab, E.S., Kanehashi, S., and Hu, G., The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review, *Front Chem Sci Eng*, 2021, vol. 15, p. 464.
- Rahimpour, M.R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T., and Mohebi, S., Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review, *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol. 121, p. 24.
- Alique, D., Martinez-Diaz, D., Sanz, R., and Calles, J.A., Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production, *Membranes*, 2018, vol. 8, p. 5.
- Yuan, M., Lee, K., Van Campen, D.G., Liguori, S., Toney, M.F., and Wilcox, J., Hydrogen Purification in Palladium-Based Membranes: An Operando X-ray Diffraction Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, vol. 58, p. 926.
- Leimert, J. M., Karl, J., and Dillig, M., Dry Reforming of Methane Using a Nickel Membrane Reactor, *Processes*, 2017, vol. 5, p. 82.
- Leimert, J. M., Dillig, M., and Karl, J., Hydrogen production from solid feedstock by using a nickel membrane reformer, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 548, p. 11.
- Ernst, B., Haag, S., and Burgard, M., Perm selectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: a new prospect in hydrogen separation, *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 288, p. 208.
- Wang, M., Zhou, Y., Tan, X., Gao, J., and Liu, S., Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformat gases and water gas shift reactions operated at high temperatures, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 575 p. 89.
- Meng, B., Tan, X., Meng, X., Qiao, S., and Liu, S., Porous and dense Ni hollow fibre membranes, *J. Alloys and Compounds*, 2009, vol. 470, p. 461.
- Suzuki, A. and Yukawa, H., A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes, *Membranes*, 2020, vol. 10, p. 120.