

ТАНТ 30

Окисление водорода воздухом на гидрофобных двухкомпонентных катализаторах (Pt-Pd, Pt-Cu и Pd-Cu)

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сахаровский Юрий Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Грунский Владимир Николаевич,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
кандидат технических наук, ведущий
научный сотрудник
Петров Владимир Борисович,
Российский научный центр «Курчатовский
институт»

Ведущая организация: ОАО«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорга-
нических материалов им. акад.
А.А.Бочвара»

Защита состоится 21 декабря 2011 г. в «___» ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «_____» ноября 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

А. А. Калинкина

Д 212.204.05

Общая характеристика работы

Актуальность. Разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева новая концепция очистки от трития водных и газообразных потоков объектов ядерной индустрии включает в себя стадии окисления водорода кислородом на гидрофобных платиновых (или палладиевых) катализаторах РХТУ-ЗСМ. Проведённые пилотные испытания подтвердили высокую эффективность предложенного способа очистки, что позволяет расширить круг решаемых задач. В частности, весьма перспективным является получение низко потенциального тепла при окислении водорода воздухом, использование гидрофобных катализаторов позволяет подавать воду непосредственно в зону реакции и достигать высокой (более 90%) степени использования тепла реакции окисления.

Цель работы: Найти условия проведения процесса низкотемпературного окисления водорода воздухом, обеспечивающие высокую степень превращения (не менее 0,999995).

Для достижения поставленной цели было необходимо приготовить опытные образцы гидрофобных катализаторов, определить их каталитическую активность в отношении модельной реакции, наработать опытные партии катализатора с наилучшими характеристиками и определить его эффективность в опытном- и опытно-промышленном конверторах; выявить влияние содержания микроконцентраций примесей на ресурс работы катализаторов.

Научная новизна

1. Изучено влияние способа распределения катализатора в объёме реактора окисления (при заданном соотношении объёмов гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки) на степень превращения (F) и показано, что наибольшие значения (F) достигаются, когда объёмная доля катализатора увеличивается по мере удаления от точки ввода реакционной смеси. Показано также, что это связано с уменьшением температуры внутри зерна и сменой лимитирующих стадий процесса окисления.

2. Показано, что при окислении следов водорода в кислороде, выходящем из электролизеров с ТПЭ (твёрдо-полимерный электролит) служащих узлом обращения потоков при разделении изотопов водорода в системе " H_2-H_2O ", наблюдаемое снижение эффективности степени окисления связано с более низким (по сравнению с окислением стехиометрической смеси) значением времени контакта и невысокой температурой в зерне катализатора.

Практическая значимость работы: Найдены условия, определяющие эффективность работы изученного аппарата окисления (конвертора) водорода воздухом и обеспечивающие степень превращения (F) не менее 0,999995 при значениях $k_3 \geq 5 \text{ с}^{-1}$ и $G_{\text{уд}}=150 \text{ лН}_2/\text{Гр Ме}$.

Апробация работы: основные материалы работы были представлены на IV и V международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009»(Москва -2009) и «МКХТ-2010»(Москва-2010), на XIII и XIV международной научной конференции, “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”, (г.Звенигород, Россия) -2009 г,2010 г.

Объем работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 99 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц и 9 рисунков. Список литературы включает 55 наименований.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе тезисы 4 докладов, 2 статьи в научных журналах из перечня ВАК.

Содержание работы

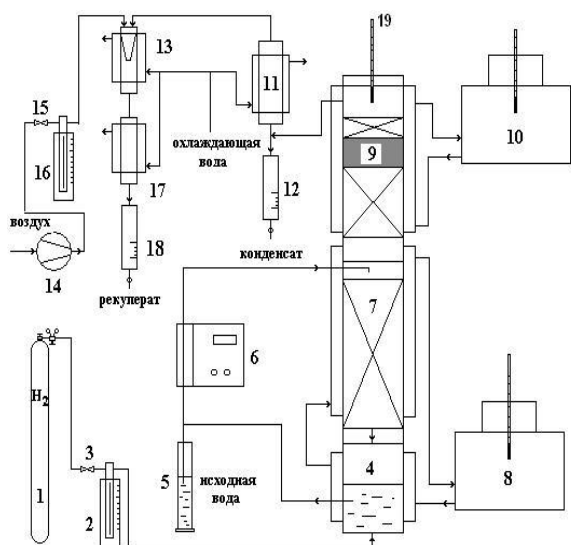
Глава 1 посвящена обзору литературы по теме диссертации. Рассмотрены практические задачи, решение которых может быть достигнуто при использовании гидрофобных катализаторов: очистка от трития воды тяжеловодных реакторов, очистка от трития водных и газовых потоков объектов ядерной индустрии, получение бытового тепла при низкотемпературном окислении водорода. Отмечены малое число работ, посвященных окислению водорода воздухом на гидрофобных катализаторах, а также один практически важный вывод о возможности использования реакции изотопного обмена водорода с водой в качестве модельной реакции окисления.

Глава 2 посвящена методикам приготовления гидрофобных одно- и двух-компонентных катализаторов и определению их кинетических характеристик. Методика приготовления катализаторов была традиционной за исключением некоторых специфических деталей. Ранее было установлено, что реакцию изотопного обмена между парами воды и водородом можно рассматривать как модельную реакцию процесса окисления, если процесс окисления протекает в области внутренней диффузии. Поэтому на первом этапе работы измеряли величину каталитической активности приготовленных катализаторов (K_3) в отношении реакции:



Опыты проводили на установке, схема которой приведена на рисунке (1).

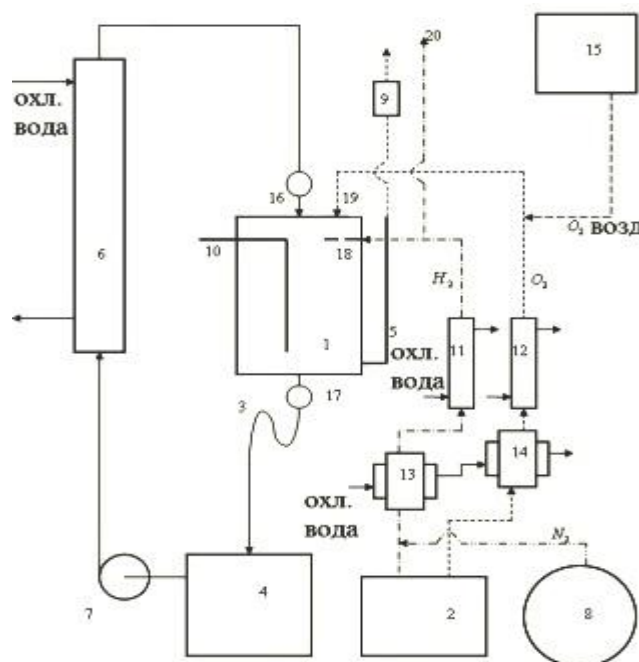
Водород природного изотопного состава (y_0) из баллона (1) поступает в систему насыщения(4-7), в которой содержание тяжёлого изотопа в молекулах воды (x_0) больше чем (y_0). Водород с парами воды поступает в прямоточный реактор(9), в котором идёт каталитическая реакция (1). Выходящая из ПР паро-водородная смесь поступает в холодильник (11), где пар превращается в жидкую воду (конденсат). Конденсат стекает в приёмник конденсата (12), а водород следует в пламенную горелку(13), где сжигается в избытке воздуха. Пары H_2O , полученные в результате окисления, конденсируются в холодильнике (17), образуя рекуперат (18). На анализ отбирали пробы (x_0) исходной воды, (z_k) конденсата и (y_τ) рекуперата, в которых определяли содержание тяжелого изотопа водорода. В качестве стандартных были приняты следующие условия проведения эксперимента в ПР: температура в реакторе $T_p=348$ К, температура насыщения $T_s=333$ К, загрузка катализатора 4 см^3 , поток водорода 127 л/ч . По результатам изотопного анализа рассчитывали экспериментальную константу обмена. Содержание дейтерия в пробах определяли на дифракционном спектрофотометре ДСФ-8-3. Величину каталитической активности (K_3), с^{-1} рассчитывали по уравнению $k_3=\ln(1-F)/\tau$, где $F=(y_\tau - y_0)/(y_\infty - y_0)$ - степень обмена, y_0, y_τ , - содержание дейтерия в веществе до и после слоя катализатора, y_∞ - равновесное содержание, τ -время контакта, которое равно $\tau=V_c/G$, (где V_c - объем катализатора, м^3 , G -поток паро-водородной смеси, $\text{м}^3/\text{с}$).



- 1-баллон с водородом;
- 2- расходомер;
- 3- вентиль тонкой регулировки;
- 4- барботёр;
- 5- склянка с исходной водой;
- 6- перистальтический насос;
- 7- насытительная колонка;
- 8,10- термостаты;
- 9- прямоточный реактор (П.Р) ;
- 11- холодильник конденсата;
- 12- приемник конденсата; 13- горелка;
- 14- компрессор;
- 15- регулировочный вентиль;
- 16- расходомер; 17- холодильник;
- 18- приемник рекуперата; 19- термометр

Рис (1). Схема установки для изучения массообменных характеристик процесса изотопного обмена в прямоточном реакторе

Величина относительной ошибки $\Delta k_3/k_3$, равнялась 8-10%. Опыты по окислению проводили на установке, схема которой изображена на рисунке (2). На рис (3) приведена схема опытного конвертора.



- 1 – конвертор водорода,
- 2 – электролизер, 3 – гидрозатвор,
- 4 – термостатируемая накопительная емкость,
- 5 – патрубок для сброса избыточных газов,
- 6 – теплообменник,
- 7 – перистaltический насос,
- 8 – баллон с азотом,
- 9 – газоанализатор,
- 10 – карман для термопары,
- 11, 12 – теплообменник,
- 13, 14 – термометры, 15 – ввод водорода,
- 16, 17 – термометры;
- 18 – сечение ввода водорода (с.в.в.);
- 19 – ввод кислорода; 20 – линия подачи водорода на факел.

Рис (2). Принципиальная схема экспериментального стенда каталитического конвертора водорода



Рис (3). Схема конвертора низкотемпературного окисления водорода

В третьей главе приведены результаты экспериментов и проведен анализ полученных результатов.

В таблице (1) приведены полученные в данной работе значения эффективности некоторых катализаторов в отношении реакции изотопного обмена (K_3), а в таблице (2) значения K_3 при различных температурах и разных способах размещения

катализатора и насадки (рис.4). На основании этих данных для опытов по окислению был выбран третий способ размещения катализатора и насадки, при котором достигается наибольшая степень превращения (F). Опыты по окислению проводили в два этапа. В начале отработывали методику окисления водорода кислородом, на втором этапе (т.е. при окислении воздухом), использовали лучшие катализаторы, изученные на первом этапе.

Таблица (1) Зависимость K_3 (каталитической активности) от типа и концентрации катализатора ($G_{H_2}=127$ л/ч, $T_p=348$ К, $T_s=334$ К, $V_{cat}=4$ см³, $H=0,25$, $\tau=0,115$ с) [A,B,C –Pt катализатор; D-Pd катализатор]

Катализатор	A	B	C	D
Содержание металла, % масс	0,3	0,5	0,8	1,5
F	0,5	0,75	0,9	0,95
K_3, c^{-1}	$6 \pm 0,05$	10 ± 1	28 ± 2	10 ± 1

Таблица (2) Зависимость степени обмена (F) от способа размещения катализатора и насадки ($T_p=75$ °С, $V_{cat}=4$ см³, $G/S=0,1$ м/с, катализатор СП-30, $\varnothing=0,5-0,8$ мм, [Pt]=0,8% масс).

Температура насыщения $t_s, ^\circ C$	45			60			70		
	318К			333К			343К		
Способ размещения	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Степень обмена, F	0,4	0,7	0,8	0,51	0,83	0,89	0,72	0,87	0,92

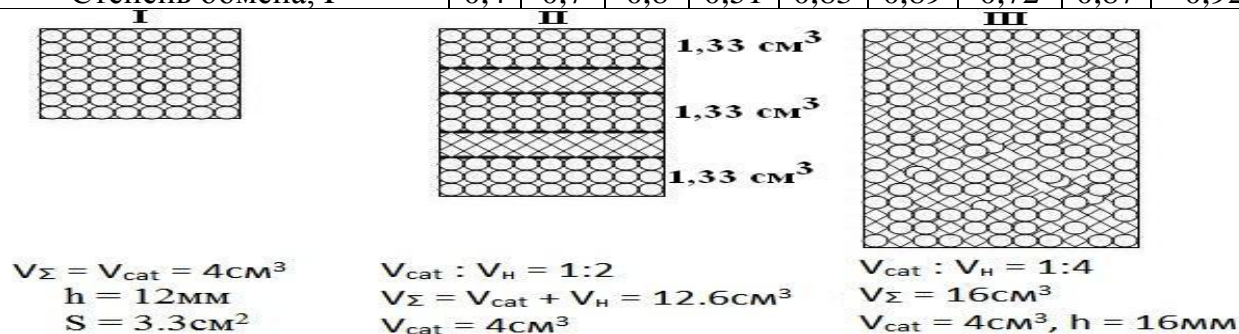


Рис (4). Способы размещения катализатора (фракция 0,5-0,8мм)

В таблице (3) приведены результаты опытов по окислению водорода в электролитическом кислороде. Источником водорода и кислорода служил электролизёр с твёрдо-полимерным электролитом (Т.П.Э) производительностью 500 л/ч. Использование этого типа электролизера (вместо типового со щелочным электролитом) позволяло исключить влияние аэрозолей щелочей и карбонатов на активность катализаторов. Опыты по окислению проводились как в стехиометрическом режиме ($R=G_{O_2}/G_{H_2}=0,5$), так и при $R>0,5$.

Из данных таблицы (3) следует, что по мере понижения температуры входящей воды (t_1), наблюдается рост разности температур между выходящей из аппарата окисления воды (t_2) и (t_1), что приводит к увеличению степени использования тепла

реакции (η), которая равна отношению прироста теплосодержания выходящей воды ($L \cdot \Delta t$) к величине теплового эффекта реакции при заданном расходе $G_{H_2}=30$ л/ч.

Таблица (3) Результаты по окислению водорода в стехиометрической смеси с кислородом. Pd-катализатор; фракция 0,8-1,2 мм, $V_{cat}=100\text{см}^3$, отношение катализатор-насадка-1:8, поток орошающей воды $L=30$ л/ч, $G_{H_2}=30$ л/ч, $G_{O_2}=15$ л/ч, $R = G_{O_2}/G_{H_2}=0,5$, $\tau_c=V_{cat}/G_{\Sigma}=8$ с, $G_{\Sigma}=45$ л/ч.

Время, мин (от начала опыта)	130	150	200	210	225
Температура на входе в аппарат (t_1), °C	60	58,5	51	48	34,5
Температура на выходе из аппарата (t_2), °C	60,5	59	51,5	49,5	36
$\Delta t (t_2-t_1)$, °C	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5
Степень рекуперации тепла $\eta=(L \cdot \Delta t)/Q$, %	22	22	22	67	67

В таблице (4) приведены результаты опытов с палладий-медным (Pd-Cu) катализатором, во время которых расход водорода монотонно увеличивался, а температура входящей воды уменьшалась. В течение всего эксперимента, который длился более 6 часов, установленные на выходе из конвертора датчики не зафиксировали проскока водорода. Таким образом, степень окисления была не ниже 0,99999 (чувствительность датчика равнялась 2 ppm).

Таблица (4) Результаты по окислению водорода в стехиометрической смеси с кислородом. Pd-Cu катализатор, фракция 0,8-1,2 мм, $V_{cat}=100\text{см}^3$, отношение катализатор-насадка 1:8, поток орошающей воды $L=30$ л/ч, $R = G_{O_2}/G_{H_2}=0,5$.

Время, мин	30	100	150	210	260	320
Поток водорода (л/ч)	30	45	60	75	90	105
Температура на входе в аппарат (t_1), °C	43	30,5	32,5	28	26,5	28
Температура на выходе из аппарата (t_2), °C	43,5	32	35	31,5	30,5	33
$\Delta t=t_2-t_1$, °C	0,5	1,5	2,5	3,5	4,3	5
Степень рекуперации тепла	22	45	56	62	63	64
Температура в зоне реакции, °C	56	75	79	83	81	80
$G_{\Sigma}=G_{H_2}(1+R)$, л/ч	45	67,5	90	112,5	135	157,5
$\tau_c=V_{cat}/G_{\Sigma}$, с	8	5,3	4	3,2	2,67	2,3

Из приведенных данных следует также, что степень использования тепла реакции возрастает при увеличении расхода водорода. Следует также отметить, что несмотря на уменьшение времени контакта от 8 с до 2,3 с, степень окисления оставалась весьма высокой (0,99999). В то же время расчет показывает, что при неизменной температуре в зоне реакции уменьшение времени контакта должно было приводить к снижению степени окисления до значения $F \approx 0.98$, что соответствует содержанию водорода в газе, выходящем из конвертора, более 2000 ppm и несомненно было бы зафиксировано датчиками. Таким образом, результаты представленные в таблице (4) позволяют сделать заключение о существенном

увеличении константы скорости процесса окисления на поверхности платины, обусловленное повышением температуры в порах катализатора. В таблице (5) представлены результаты опытов по окислению на Pt катализаторе при $R > 0,5$. При проведении этой серии опытов расход воды ($L=22$ л/ч) и кислорода ($G_{O_2}=150$ л/ч) были зафиксированы, а расход водорода возрастал от опыта к опыту.

Таблица (5) Результаты по каталитическому окислению водорода в избытке кислорода ($R > 0,5$, Pt-катализатор, отношение катализатор-насадка-1:10, $V_{cat}=80\text{см}^3$, $L_{H_2O}=22$ л/ч).

Время, мин	0	15	25	35	50	80
Поток водорода (л/ч)	25	40	50	60	85	100
Температура на выходе из аппарата (t_2), °C	37	45	52	62	74	79
$R = G_{O_2}/G_{H_2}$	6	3,75	3	2,5	1,8	1,5
τ_c , с	1,64	1,47	1,44	1,37	1,22	1,15

В ходе этих экспериментов (также как и в предыдущих сериях) остаточное содержание водорода не превышало 2 ppm. Исходя из этих данных, было оценено значение наблюдаемой экспериментально константы скорости окисления (K_3), которое оказалось равным 10 с^{-1} при расходе 100 л/ч. В таблице (6) приведены результаты опытов с тем же платиновым катализатором, что и в таблице (5), но при другом отношении катализатор:насадка равном (1:20) и другом расходе охлаждающей воды $L=34$ л/ч. Из результатов этой серии экспериментов следует: в течение более 3 часов работы степень окисления была не менее 0,99999, расчетное значение $K_3 = 30\text{ с}^{-1}$ при $G_{H_2}=240$ л/ч; увеличение отношения расхода водорода (G_{H_2}) к расходу орошающей воды (L) в интервале значения (7–12) приводит к возрастанию степени рекуперации, которая достигает 90%; при высоких расходах водорода ($G_{H_2} > 350$ л/ч) содержание его на выходе увеличивается и достигает 2–3 ppm при $G_{H_2}=410$ л/ч.

Таблица (6) Результаты экспериментов при объёмном соотношении катализатор и насадка 1:20, $V_{cat}=40\text{см}^3$ (поток охлаждающей воды - $L=34$ л/ч).

Время, мин	60	120	150	200
Содержание H_2 на выходе из конвертора, ppm	<2	≤2	=2	2–3
Расход водорода H_2 , л/ч	240	300	325	410
$R=G_{O_2}/G_{H_2}$	0.75	0.7	0.68	0.66
Δt , °C	13	17	20	24
G_{H_2}/L_{H_2O}	7,0	8,8	9,6	12
τ_c , с	0,34	0,28	0,26	0,21
Степень рекуперации тепла $\eta = (L \cdot \Delta t) / Q_{x.p}$	0,81	0,85	0,92	0,90

На основании этих данных, расход водорода равный 400 л/ч, был принят в качестве предельного значения, обеспечивающего заданную степень окисления при

условиях проведенной серии экспериментов. Принимая значение расхода H_2 , равное 400 л/ч как предельное, была определена эффективность работы катализатора, или эффективность использования металла катализатора. В качестве количественной меры эффективности была принята величина $G_{уд} = G_{пред} / m$; $G_{пред}$ - предельный расход водорода, [л/ч], m - масса металла [гр]. $G_{уд}$ - в рассматриваемом опыте равна $G_{уд} = 3,8 \cdot 10^3$ л/гр(Pt).ч.

В таблице (7) приведена зависимость степени рекуперации тепла (η) от величины расхода водорода при фиксированном расходе воды ($L=30$ л/ч), и меняющемся отношением G_{H_2}/L_{H_2O} . В этой же таблице для сравнения приведены некоторые данные из предыдущей таблицы (7).

Таблица (7) Зависимость величины (η) от расхода водорода и количества орошающей воды .

	$V_H / V_K = 10$				$V_H / V_K = 20$	
G_{H_2}	30	90	120	150	300	410
η %	22	67	84	85	85	90
G_{H_2}/L_{H_2O}	1	3	4	5	8,8	9,6

Из данных таблицы следует, что при отношении G_{H_2}/L_{H_2O} больше 4 достигаются высокие значения η , причем этот эффект не зависит от отношения насадка: катализатор.

В таблице (8) приведены результаты экспериментов для Pt-катализатора, у которого средний размер зерен был равен 0,25-0,40 мм.

Таблица (8) Результаты опытов по окислению H_2 кислородом на Pt-катализаторе с размером гранул 0,25-0,4 мм, [Pt]=0,8% масс, отношение насадка:катализатор =10:1, R =0,50-0,55, объём катализатора 80 см³.

Расход H_2 , л/ч	180	250	300	330
G_{H_2} / L_{H_2O}	6	8	10	11
η , %	91	95	97	96
Содержание H_2 на выходе из конвертора, ppm	<2	≤2	3	4
τ , с	1,0	0,8	0,6	0,6

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что для достижения заданной степени окисления и высокой (более 90 %) степени использования тепла реакции, время контакта должно быть не менее одной секунды, а отношение $G_{H_2} / L_{H_2O} > 4$.

Основываясь на совокупности всех экспериментальных данных приведенных в таблице (8), можно заключить, что для обеспечения длительной и стабильной работы конвертора катализатор следует готовить на носителе с размером зерен 0,3-0,6 мм, а его количество, загруженное в конвертор, должно обеспечить время контакта 0,5-1,0

секунду. При этих условиях оптимальное значение удельного расхода ($G_{удел}=G_{H_2}/гр.Pt$) составит 1,8-1,2 м³H₂ / гр.Pt, степень окисления не ниже 0,99999, а величина $\eta > 90 \%$. С целью уменьшения содержания платины в катализаторе была приготовлена опытная партия биметаллического катализатора, содержащего 0,2 % масс Pt и 0,2 % масс Pd.

В таблице (9) приведены результаты опытов по окислению H₂ на биметаллическом платина-палладиевом катализаторе. В этой же таблице приведены для сравнения результаты, полученные в опытах с Pt – катализатором, содержание металла в которых было равно 0,2 % масс.

Таблица (9) Результаты экспериментов при использовании платинового и биметаллического (Pt-Pd) катализаторов, R=0,55, L_{H2O}=30 л/ч, V_k = 200 см³

Тип катализатора	Платиновый; [Pt]=0,2 %			Биметаллический; [Pt]=0,2 % + [Pd]= 0,2 %		
	Расход водорода	30	60	90	60	120
Сод-е H ₂ на выходе из конвертора, ppm	<2	2-3	50	<2	<2	2-3
η , %	68	80	85	90	93	95
Время контакта, с	15	8	5	8	3,8	2,9
Константа скорости процесса окисления K ₃ , с ⁻¹	0,8	1,1	1,7	1,5	3,3	3,2

Таблица (10) Значения K₃ для различных типов катализаторов

Катализатор	платиновый			палладиевый		платино-палладиевый	
	Содержание мет., масс %	0,2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,2 Pt + 0,2 Pd
K ₃ , с ⁻¹	1,8	13	30	1,6	4	1,5	3
Расход водорода	90	100	240	30	100	60	160

Из таблицы (10) следует, что увеличение расхода водорода приводит к росту величины K₃, причем это увеличение приблизительно одинаково (примерно в 2-3 раза) для всех катализаторов (приведенных в таблице) при соответствующем возрастании расхода. Следует отметить, что при малых расходах водорода заметно существенное влияние содержания металла для платинового катализатора (для других катализаторов это менее заметно). Все эти факторы надо учитывать при выборе условий экспериментов при окислении воздухом.

Результаты опытов по окислению малых количеств водорода.

Задача окисления малых количеств водорода (менее 1000 ppm) связана с проблемой очистки от трития газовых потоков объектов ядерной индустрии. Окисление малых количеств водорода осложняется с одной стороны, резким снижением температуры в порах катализатора (по сравнению с окислением смесей со стехиометрическим содержанием водорода и кислорода) и с другой стороны, очень

жесткими требованиями к остаточному содержанию трития в очищенном газе. В предварительных опытах было изучено окисление на Pt и Pt-Pd катализаторах малых количеств водорода в кислороде из электролизера с твердо-полимерным электролитом (Т.П.Э). Результаты этих опытов приведены в таблицах (11-12). В таблице (11) приведены значения K_3 , вычисленные из результатов опытов по окислению малых количеств водорода (200–1000 ppm) содержащихся в электролитическом кислороде. Значения K_3 рассчитывали по уравнению $C_\tau = C_0 e^{-K_3 \tau_c}$, где C_0 -содержание водорода в кислороде перед конвертором и после него (C_τ), τ_c - время контакта.

Таблица (11) Кинетические характеристики процесса окисления малых количеств H_2 на различных катализаторах. (Т=318 К, размер зерен Pt-катализатора 0,8-1,2 мкм, размер зерен Pt- Pd катализатора 0,3-0,6 мкм)

Характеристики катализатора	Pt 0,2%, масс	Pt 0,8%, масс	(0,2% Pt + 0,2% Pd)*
K_3, c^{-1}	0,09	0,08	0,10
Сод-е H_2 на выходе из конвертора ,ppm	16	17	5

(*)катализатор приготовлен совместным нанесением солей платины и палладия.

Из данных таблицы (11) следует, что величина K_3 примерно одинакова для всех образцов и не зависит при заданных условиях эксперимента ни от типа металла, ни от его содержания. Поскольку величина K_3 не зависит от концентрации металла можно предположить, что процесс окисления протекает в области внешней диффузии. В таблице (12) приведена зависимость величины K_3 от расхода кислорода при разных температурах опыта.

Таблица (12) Значения K_3 при различных расходах кислорода и температурах; платино-палладиевый катализатор.

Расход кислорода G_{O_2} л/с	0,0041	0,0082	0,0123	Температура опыта, Т, °К
τ_c, c	48	24	16	
K_3, c^{-1}	0,07	0,12	0,16	298
	0,12	0,21	0,26	338
$E_3, Kкал/ моль \text{ } ^\circ K$	2,7	2,8	2,7	$E_3 = \frac{R_0(\ln K_1/K_2)}{\Delta T} T_1 \cdot T_2$

Данные таблицы (12) показывают, что возрастание расхода O_2 приводит к увеличению скорости окисления, а величина температурного коэффициента (или кажущаяся энергии активации процесса) остается постоянной и равной ≈ 3 ккал/моль. Оба эти фактора подтверждают предположение о протекании процесса окисления в области внешней диффузии (или близкой к ней).

Окисление воздухом

Все опыты по окислению водорода воздухом проводились на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2. Количество воздуха, подаваемое компрессором, регулировалось так, что величина R , равная отношению количества кислорода в воздухе к расходу водорода, была больше 0,5 (в большинстве экспериментов $R=0,8-1,2$). В начале опыта окисление проводилось электролитическим O_2 , который постепенно полностью замещался воздухом (продолжительность экспериментов отсчитывалась с момента полной замены электролитического кислорода воздухом). Поскольку при окислении воздухом общий расход газовой смеси возрастает примерно в 2,5-3,5 раза, то для достижения требуемой степени окисления потребовалась модернизация всей конструкции конвертора и изменение его размеров. Результаты экспериментов, выполненные с этим (модернизированным) конвертором, указаны с пометкой БК (большой конвертор).

В таблицах (13-15) приведены результаты опытов по окислению водорода воздухом на Pt-Pd катализаторе. Целью этих опытов являлось определение условий эксперимента, при которых достигается наибольшая степень окисления (или минимальное содержание водорода в газовой смеси, выходящей из конвертора) при заданном расходе водорода.

Таблица (13) Зависимость степени конверсии от расхода газовой смеси; расход воды 30 л /ч, $V_{cat}=110\text{см}^3$.

G_{H_2} ; л/ч	10	10	10	10	10	10	20	10	20
G_{O_2} ; л/ч	20	20	20	20	5	5	5	0	0
$G_{\text{воздух}}$; л /ч	20	30	40	50	40	50	40	50	100
G_{Σ} ; л/ч	50	60	70	80	55	65	65	60	120
τ_c ; с	7,9	6,5	5,8	5,0	7,4	6,2	6,2	6,5	3,3
Содержание H_2 на входе в конвертор C_0 ; объемные доли	0,2	0,17	0,15	0,12	0,18	0,15	0,30	0,17	0,17
Содержание H_2 в газе на выходе из конвертора C_τ ; ppm	40	35	50	72	30	51	53	50	3
K_3 ; с ⁻¹	1,1	1,3	1,4	1,5	1,2	1,3	1,4	1,2	3,0
Степень конверсии $\ln C_0/C_\tau$	8,5	8,5	8,1	7,5	8,7	9,0	8,7	7,8 (0,99970)*	11,0 (0,99996)*

(*) в общем случае величина степени превращения $F = (C_0 - C_\tau) / (C_0 - C_\infty)$,

а $K \cdot \tau = -\ln(1 - F) = -\ln(C_0 - C_\tau) / (C_0 - C_\infty)$, при $C_\infty = 0$, $K \cdot \tau = \ln C_0 / C_\tau$; $F = (C_0 - C_\tau) / C_0$.

Приведенные в таблице результаты позволяют сделать ряд практически важных выводов. Во первый, полная замена электролитического кислорода воздухом при сохранении условия избытка кислорода над стехиометрической величиной $R=G_{O_2}/G_{H_2} > 0,5$ (в опытах, результаты которых приведены в двух последних столбцах таблицы, $R=1,8$) конвертор работает устойчиво, степень окисления достигает значения 0,99996. Второй вывод из данных таблицы: значения K_3 при окислении кислородом и воздухом близки между собой и совпадают со значениями, полученными при окислении H_2 кислородом на Pt-Pd катализаторе (см. таблицу 13).

В таблице (14) приведены результаты опытов в конверторе (БК). Целью этих экспериментов было изучение устойчивости работы конвертора при фиксированном расходе водорода и переменном расходе воздуха, при этом величина R изменялась от 0,625 до (1.06); количество катализатора 1,234 л. Загрузка катализатора и насадки в (БК) отличалась от загрузок во всех предыдущих опытах, в которых отношение насадка-катализатор было постоянным по всему рабочему слою. В новом конверторе при общем отношении насадка-катализатора ($V_n/V_k=4$) равном четырем. Эта величина в разных сечениях была различной и уменьшалась от 6-8 до 2 по мере удаления от сечения ввода водорода.

Таблица (14) Результаты опытов в (БК). Объем катализатора 1,234 л; расход водорода 80 л/ч; расход воды 240 л/ч; температура входящей воды 42 ± 1 °С.

Расход воздуха, л/ч	275	290	369	475
Время контакта, с	12,5	12,0	9,9	8,0
$R=O_2/H_2$	0,625	0,652	0,830	1,06
Концентрация H_2 на входе C_0 ;	0,225	0,216	0,178	0,144
Содержание H_2 на выходе C_t ; ppm	0,22	0,21	0,23	0,22
K_3, c^{-1}	1,1	1,2	1,4	1,7
$\ln C_0/C_t$	13,8	13,8	13,6	13,4

Из сравнения результатов опытов, приведенных в этой таблице, с результатами предыдущей серии экспериментов (таблица 13) видно, что содержание H_2 в газе, покидающем (БК), много меньше (более чем на порядок величины), хотя значения K_3 примерно одинаковы. Учитывая, что конвертор работал устойчиво в течение всех экспериментов, была проведена завершающая серия опытов с (БК) при различных расходах водорода. Результаты заключительной серии опытов приведены в таблице (15). В течение всего времени экспериментов (более 9 часов) конвертор работал стабильно вплоть до расхода водорода 110 л/ч; при плавном увеличении расхода H_2 до 120 л/ч начинается резкое увеличение содержания водорода на выходе из конвертора. Поэтому расход H_2 , равный 110 л/ч, принят в качестве предельного

(т.к. величина степени конверсии достигает значения 0,999998 больше заданного значения 0,999995).

Таблица (15) Результаты опытов по окислению H_2 воздухом в (БК) .Объем катализатора 1,234 л;расход воды 240 л/ч; расход воздуха 475 л/ч; температура орошающей воды 47-51° С

Расход H_2 , л/ч	40	80	100	110	120
$R=G_{O_2}/G_{H_2}$	2,1	1,1	0,85	0,77	0,71
Время контакта, с	8,6	8,0	7,7	7,6	7,5
C_0 , ppm	77769	144144	173913	188034	201680
C_t , ppm	0,21	0,22	0,22	0,26	40-400
K_3 , c^{-1}	1,5	1,7	1,8	1,8	1,1-0,8
F, %	99,9993	99,9995	99,9998	99,9998	99,9-99,8

При проведении завершающей серии экспериментов была проведена оценка эффективности использования тепла реакции при расходе водорода 100 л/ч. Разность температур воды на входе и выходе из (БК) составляет не менее 0,9 ° С, поэтому в этих условиях проведенных опытов величина η равнялась 90-95%.

Изучение влияния примесей малых количеств солей некоторых металлов на каталитическую активность катализаторов.

Одной из причин, приводящих к снижению каталитической активности гидрофобных катализаторов, является наличие солей переходных металлов, содержащихся в воде орошающей конвертор. Эти соли в виде аэрозолей могут попадать в поры катализатора и восстанавливаться водородом на поверхности платины или палладия, что приводит к снижению каталитической активности. Для оценки предельных концентраций некоторых солей (хлоридов никеля и меди), приводящих к существенному снижению активности катализатора, были проведены несколько серий опытов, результаты которых приведены в таблице (17). В этой серии опытов были использованы платиновые катализаторы, эффективность которых уже была проверена как в отношении реакции изотопного объема водорода с водой, так и в отношении реакции окисления H_2 . На поверхность этих катализаторов наносили $CuCl_2$ (или $NiCl_2$), затем их сушили, восстанавливали и таким образом получали бикомпонентный катализатор, активность которого измеряли в ПР по описанным ранее методикам. В таблице(16) приведены результаты опытов с Pt-Cu катализатором, приготовленном на СП-30, содержание платины 0,8 % масс.

Таблица (16) Влияние отношения поверхностных атомов Pt и Cu на величину K/K_0 ; содержание Pt 0,8% масс.

$(Cu:Pt)_{атм}$	0	1:80	1:40	1:20	1:10	1:5	1:2	1:1
$(Cu:Pt)_{пов}$	0	0,08	0,16	0,33	0,66	1,32	3,3	6,6
K/K_0	1	0,5	0,4	0,3	0,10	0,2	0,04	0,04

Из данных таблицы следует, что уже при блокировании только 8% поверхностных атомов Pt каталитическая активность снижается в два раза, а при блокировании 66% активность снижается в 10 раз. В таблице (17) приведены результаты опытов с катализатором, приготовленным на Al_2O_3 .

Таблица (17) Влияние содержания Pt на величину K/K_0 .

Pt, %масс	0,2		0,4		0,8	
Cu:Pt	1:1	1:5	1:5	1:10	1:5	1:10
K/K_0	0,9	0,9	0,6	0,6	0,7	0,5

Из сопоставления данных таблицы (16) и (17) следует, что при более низких содержаниях Pt (более низкая степень покрытия внутренней поверхности носителя) отравляющее действие меди заметно ослабевает. В связи с этим представляется интересным готовить катализаторы на гидрофильном Al_2O_3 с последующей (после нанесения Pt) его гидрофобизацией. Учитывая всю совокупность полученных в этих сериях опытов результатов, была проведена оценка ресурса работы катализатора при орошении конвертора водой, в которой содержание меди не превышает 2 мг/л. Эта оценка показала, что использование такой воды может привести к снижению каталитической активности одного литра катализатора в два раза в течение 1-1,5 лет непрерывной эксплуатации.

Основные результаты по окислению H_2 в каталитических конверторах.

а. Результаты по окислению электролитическим кислородом

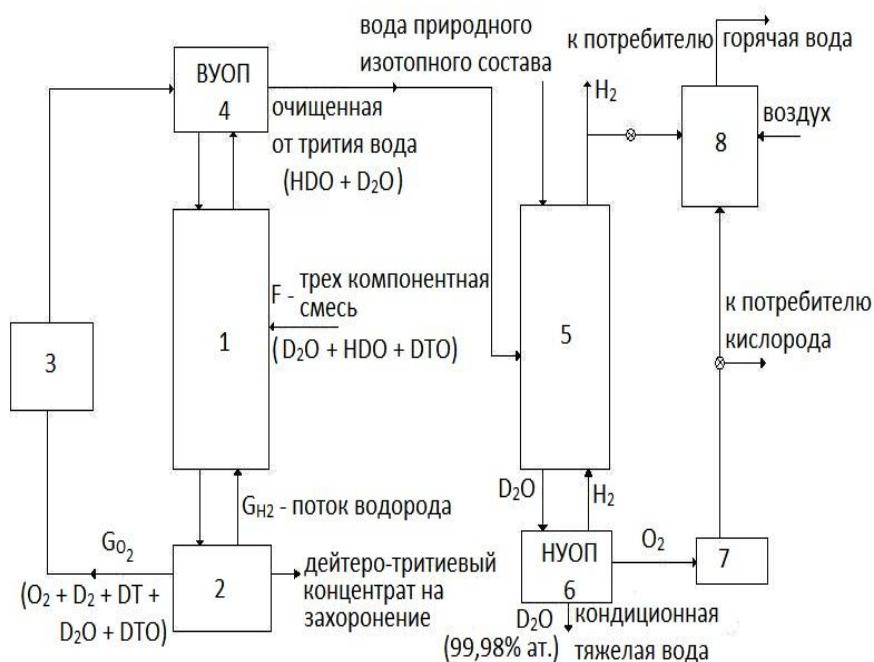
В результате проведенных экспериментов по окислению водорода в конверторе (малом) было установлено: величина максимальной (и стабильной) удельной производительности $G_{уд}$ на катализаторе РХТУ-3 СМ (размер зерен 0.3-0.6 мм) достигает $1,5 \text{ м}^3/\text{ч.гр. Pt}$, а величина степени использования тепла (η) не ниже 90%. Для достижения таких параметров величина G_{H_2}/L_{H_2O} должна быть не менее 5, температура орошающей воды 40-60 °С; -величина $G_{уд}$ для биметаллического Pt-Pd катализатора (0.2%Pt+0.2%Pd) в аналогичных условиях эксплуатации равна $0,6 \text{ м}^3/\text{гр. Me}$, а степень использования тепла реакции равна 92-95% (при расходе водорода более 100 л/ч); -при окислении малых (1000 ppm и меньше) количеств водорода в качестве количественной оценки эффективности очистки могут быть

использованы как величина степени окисления (F), так и величина условной константы $K_{\text{э}}$; значения $K_{\text{э}}$ для изученных катализаторов оказались близки между собой и не зависят от типа катализатора и количественного содержания металла (в изученных пределах); величина $K_{\text{э}}$ и степень окисления возрастает с увеличением расхода газовой смеси, а температурный коэффициент процесса окисления не зависит от расхода и равен 2.7 ккал/моль.

б. Окисление воздухом .

В результате опытов по окислению воздухом в большом и малом конверторах показано: замена кислорода воздухом при сохранении условия избытка кислорода над стехиометрическим отношением ($G_{\text{O}_2}/G_{\text{H}_2} > 0.5$) не влияет на величину степени превращения и устойчивость работы при заданном расходе газовой смеси, однако повышение расхода приводит к уменьшению величины F; установлено, что эффективность процесса может быть значительно увеличена (вплоть до заданной величины F), если изменять величину отношения насадка:катализатор по мере удаления от сечения ввода H_2 , сохраняя при этом общее количество насадки и катализатора, загруженных в конвертор.

В четвертой главе рассмотрены области использования полученных результатов и применения каталитического конвертора с гидрофобным катализатором, и приведены новые схемы очистки тяжелой воды от трития, использующие каталитический конвертор и позволяющие уменьшить на 40-50% расход энергии на очистку.



1. Колонна очистки от Т,
2. НУОП-(нижний узел обращения потоков)-электролизер с ТПЭ (твердополимерным электролитом),
3. Система очистки кислорода от D и T,
4. Конвертор (верхний узел обращения) (см.рис 6),
5. Колонна очистки тяжелой воды от трития,
6. Узел разложения воды,
7. Система очистки кислорода от D_2O и D_2 ,
8. Теплостанция горячей воды (БК)

Рис (5). Принципиальная схема очистки тяжелой воды от трития и протия

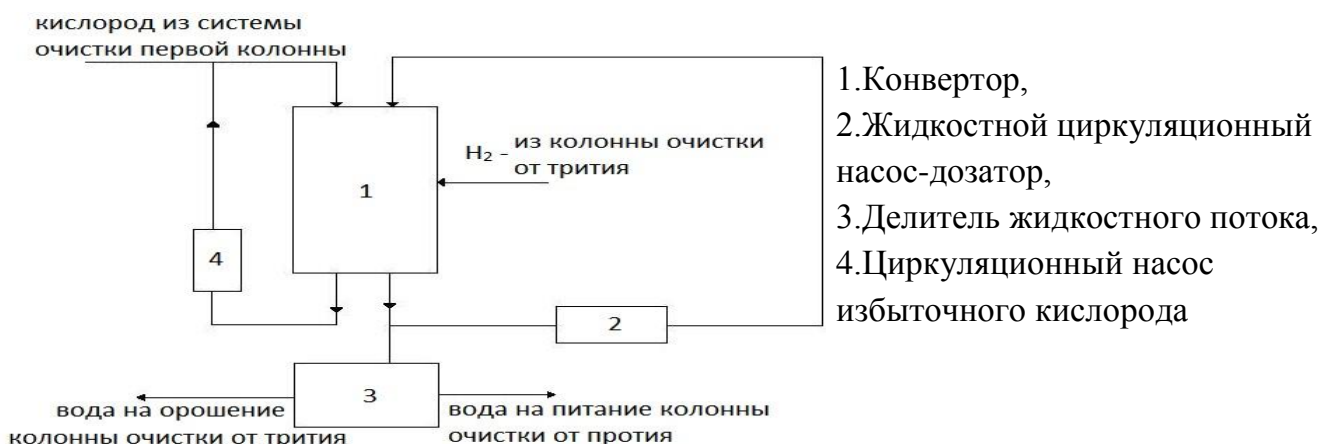


Рис (6). Принципиальная схема верхнего узла обращения потока (каталитического конвертора)

Выводы

1. На основании результатов опытов по определению каталитической активности приготовленных катализаторов в отношении реакции изотопного обмена водорода с водой сформулированы условия отбора наиболее эффективных гидрофобных катализаторов в отношении реакции окисления водорода воздухом.
2. Найдены условия эксплуатации каталитического конвертора, обеспечивающие достижение требуемой степени конверсии (F) при заданном расходе газовой смеси.
3. Показано, что окисление воздухом (при $R > 0.5$) не влияет на величину степени превращения (F) и устойчивость работы конвертора при заданном расходе газовой смеси, а величина степени использования тепла реакции (η) не ниже 90%.
4. Предложена новая технологическая схема верхнего узла обращения потоков при очистке тяжелой воды от трития.
5. Установлено, что присутствие микропримесей (Cu, Ni) может приводить при длительной эксплуатации (более 6000-8000 часов) к снижению начальной каталитической активности на 15-20%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ю. А. Сахаровский, Д. Ю. Шкуренко, Э. П. Магомедбеков, А. А. Ревина, Тант Зо. Влияние способа получения наноразмерных частиц платины на удельную каталитическую активность гидрофобных катализаторов // Химическая технология. - 2010. - N 12. - с. 722-724.
2. Ю.А. Сахаровский, Тант Зо, В.А Ткаченко, Д.Ю. Шкуренов. О некоторых особенностях гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода и его низкотемпературного окисления // Перспективные материалы-2011. -(10)- с. 275-276.
3. Д.Ю. Шкуренко, Тант Зо. Низкотемпературное окисление водорода на гидрофобных платиновых и палладиевых катализаторах в пилотном реакторе // V международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2009-МКХТ”, Тез. докл.- М.,РХТУ, 2009, т. XXIII, с. 61-76.
4. Д.Ю. Шкуренко, Тант Зо, В.А Ткаченко. Стабильность гидрофобных катализаторов, полученных из стабилизированных наночастиц палладия и платины // VI международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2010-МКХТ”, Тез. докл.- М.,РХТУ, 2010, т. XXIV, с. 49-52.
5. В.А Ткаченко, Д.Ю. Шкуренко, Тант Зо. Исследование процесса регенерации носителя гидрофобного катализатора // VI международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2010-МКХТ”, Тез. докл.- М.,РХТУ, 2010, т. XXIV, с. 52-55.
6. Тант Зо, Д.Ю. Шкуренко, В.А Ткаченко. Каталитические свойства бикомпонентных гидрофобных катализаторов изотопного обмена водорода с водой // VI международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-2010-МКХТ”, Тез. докл.- М.,РХТУ, 2010, т. XXIV, с. 55-58.