

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕЙСТОГО МАТЕРИАЛА

А. С. Сумченко, А. Н. Букин, С. А. Марунич, Ю. С. Пак, М. Б. Розенкевич,
М. Д. Гаспарян

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва
nusechek@list.ru

Получен и исследован новый сотовый катализатор на основе высокопористого ячеистого материала. Показано, что полученный катализатор по своим характеристикам не уступает промышленным катализаторам окисления водорода, и кроме того имеет ряд преимуществ, характерных для блочных катализаторов.

Введение

В связи с интенсивным развитием атомной промышленности и перспективы распространения термоядерной энергетики довольно остро встает проблема экологической безопасности. Работа атомных и термоядерных объектов сопряжена с появлением в воздухе рабочих помещений радиоактивного изотопа водорода – трития. Для соответствия жестким нормам радиационной безопасности для удаления трития и тритийсодержащих соединений из воздуха промышленных помещения была разработана комплексная технология детритизации. В её основе лежит каталитическое окисление водорода и органических соединений до воды с последующим удалением паров воды из воздуха [1].

В качестве катализаторов окисления водорода наибольшее распространение на сегодняшний день получили насыпные катализаторы, которые представляют собой сферические или цилиндрические гранулы носителя – преимущественно оксиды алюминия и кремния – с нанесенным на них активным металлом, в качестве которого чаще всего используются платиноиды. Однако для насыпных катализаторов характерно высокое сопротивление слоя, неравномерный профиль температур по сечению реактора, что может приводить к перегреву отдельных зерен катализатора, сложность равномерного распределения газового потока по сечению, а также повышенное истирание частиц. Для устранения названных недостатков перспективным является использование блочных катализаторов. В данной работе была исследована эффективность окисления следовых количеств водорода на блочном катализаторе, представляющим собой Pd/ γ -Al₂O₃, нанесенный на высоко пористый ячеистый материал (ВПЯМ).

Методика экспериментов

В качестве носителя для блочного катализатора был использован высокопористый ячеистый материал. ВПЯМ получают по шликерной технологии методом воспроизведения структуры полимерной матрицы из открыто-ячеистого пенополиуретана (ППУ) [2]. Полученный носитель характеризуется высокой термической и химической стойкостью, а арочная структура обеспечивает равномерное распределение газа по сечению блока и однородность газового потока. Далее на корундовый каркас последовательно наносится модификатор $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3], содержание которого составляет 10 масс.%, и активный металл. В данной работе в качестве активного металла был выбран палладий. Благодаря более низкой стоимости по сравнению с платиной катализатор на основе палладия позволяет снизить экономические затраты на производство, а высокая термостойкость матрицы позволяет проводить окисление при повышенных температурах без ущерба для катализатора. Содержание палладия на катализаторе составило 1 масс.%. Внешний вид блочного катализатора представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид сотового катализатора на основе ВПЯМ

Исследование катализатора проводилось на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рисунке 3.

Воздух при помощи компрессора влажного воздуха 1, имеющего производительность до $40 \text{ м}^3/\text{ч}$, подавался в установку через контроллер MKS (Type 1500 Series), предназначенный для измерения и регулирования потока. Относительная влажность (RH) и температура воздуха измеряется с помощью термогигрометра ИПВТ-08. Водород дозируется в основной поток из баллона с помощью газового контроллера фирмы Alicat.

Далее газовая смесь поступает в электрообогреваемый теплообменник 6. Температуру потока после него контролировали с помощью термопары 9. Поток воздуха с заданной температурой направляли в стальной разборный реактор 4 с загруженными в него исследуемыми образцами катализатора. Реактор ($d = 30 \text{ мм}$, $H = 150 \text{ мм}$) термоизолирован, снабжен электрообогревом и авто-

матической системой поддержания заданной температуры, контролируемой с помощью помещенной непосредственно в реактор термопары 10. Выходящий после реактора поток газа поступает в охлаждаемый водой холодильник 5 и затем в проточный датчик для измерения концентрации водорода 6. В работе использовался термокаталитический датчик OLCT-20 с пределами измерения по водороду от 0 до 2000 ppm.

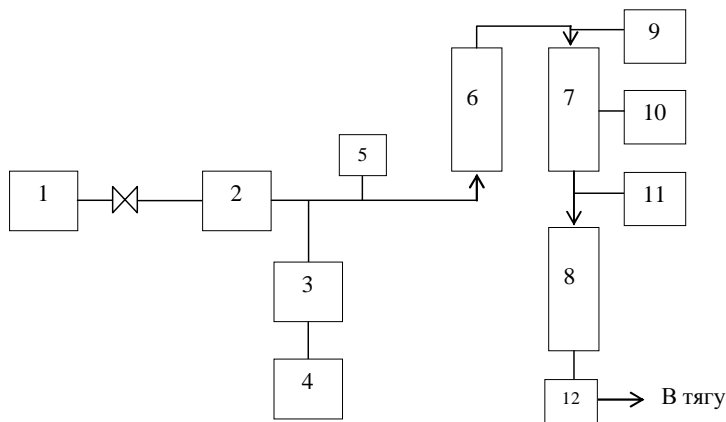


Рис. 2. Схема экспериментального стенда: 1 – компрессор, 2 – контроллер потока воздуха MKS, 3 – контроллер потока водорода Alicat, 4 – баллон водорода, 5 – термогигрометр, 6 – преднагреватель, 7 – каталитический реактор, 8 – холодильник, 9, 10, 11 – термопары, 12 – датчик водорода OLCT-20

Обработка результатов

Концентрация водорода в воздухе на входе в каталитический слой C_0 рассчитывалась по формуле, исходя из рабочих потоков воздуха и водорода:

$$C_0 = \frac{G_{H_2}}{G_{H_2} + G_{\text{возд}}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{возд}}$ – поток воздушной смеси через реактор, л/мин, G_{H_2} – поток водорода, л/мин.

Концентрацию водорода на выходе из реактора C_K определяли экспериментально по показаниям термокаталитического датчика водорода. Далее рассчитывали величину степени конверсии водорода в воду:

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}. \quad (2)$$

Допустив, что реакция окисления водорода имеет первый порядок по концентрации H_2 , определяли величину наблюдаемой константы скорости реакции k , c^{-1} :

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k}, \quad (3)$$

где τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором, с:

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 60}{G_{\text{возд}}} \cdot \frac{273}{T_{\text{эксп}}}, \quad (4)$$

где V_k – объем образцов катализатора, загруженных в реактор, л; $T_{\text{эксп}}$ – температура реактора, К.

Относительная ошибка в определении наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода в данной серии экспериментов составила 15–18 %.

Наблюдаемая энергия активации рассчитывается, как тангенс угла наклона прямой:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} T \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 T_1}. \quad (5)$$

Обсуждение экспериментальных данных

Экспериментальное изучение окислительной способности нового блочного катализатора производилось при загрузке в каталитический реактор 6 блоков ВПЯМ, покрытых $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с нанесенной палладиевой чернью. Геометрические характеристики каталитических блоков представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики блоков катализатора Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ВПЯМ

№ блока	m , г	d , мм	h , мм	ρ , г/см ³	C , масс. %
1	3,186	31,0	14,5	0,291	1,0
2	3,335	30,5	13,5	0,338	
3	2,323	29,0	14,0	0,251	
4	2,738	30,5	14,0	0,268	
5	2,468	29,5	12,5	0,289	
6	4,020	28,5	14,5	0,435	

Среднее объемное содержание палладия в исследуемом образце (3,12 г/дм³) близко к объемному содержанию платины в известном гранулированном катализаторе JM (3 г/дм³), поэтому в дальнейшем получаемые характеристики сравнивались с характеристиками промышленного насыпного катализатора.

Нами была исследована температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции для катализатора Pd/ γ -Al₂O₃ – ВПЯМ ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, RH = 40 %)

G _{air} , л/мин	G _{H₂} , мл/мин	C ₀ , ppm	C _K , ppm	T, °C	F	τ_k , с	k, с ⁻¹
50	75	1498	919	50.8	0.387	0.055	8.8±1.3
50	75	1498	207	75.8	0.862	0.051	38.5±5.8
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7±10.6
50	75	1498	19	115.2	0.988	0.046	95.0±14.3

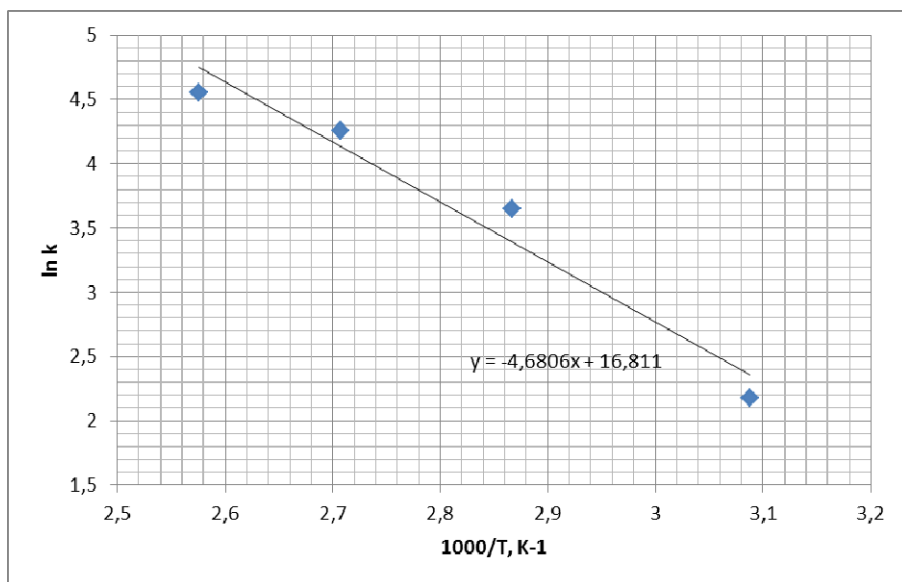


Рис. 3. Зависимость логарифма каталитической активности Pd/ γ -Al₂O₃ – ВПЯМ от обратной температуры ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, RH = 40 %)

Как видно из представленных данных, наблюдаемая константа скорости реакции возрастает при повышении температуры, что характерно для большинства катализаторов окисления водорода. При температуре выше 100 °C степень конверсии на палладиевом катализаторе более 95 %. Значение наблюдаемой энергии активации составило $38,9 \pm 5,8 \text{ кДж/моль}$, что в пределах погрешности совпадает с аналогичным значением для гидрофильного катализатора JM ($E_{\text{акт}} = 38 \text{ кДж/моль}$) [4].

Для катализаторов окисления водорода характерна зависимость наблюдаемой константы скорости реакции не только от температуры проведения процесса, но и от величины газового потока. В табл. 3 и на рис. 4 представлена зависимость $k_{\text{набл}}$ от величины потока.

Таблица 3

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от величины потока ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, $\text{RH} = 40 \%$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$)

G_{air} , л/мин	G_{H_2} , мл/мин	C_0 , ppm	$C_{\text{к}}$, ppm	T , $^\circ\text{C}$	F	τ_k , с	k , с^{-1}
33.33	33.2	995	58	97.5	0.942	0.073	39.1 ± 5.9
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7 ± 10.6
166.66	250	1498	358	104.4	0.761	0.014	100.4 ± 15.0

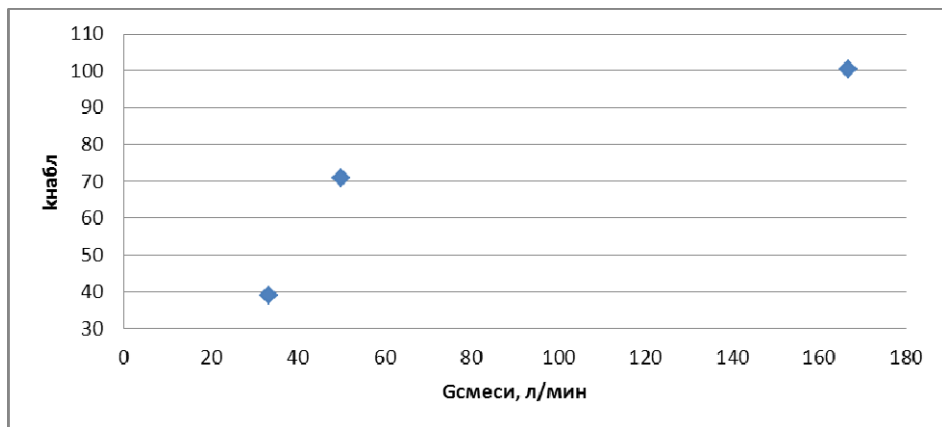


Рис. 4. Определение зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от линейной скорости потока воздуха ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, $\text{RH} = 40 \%$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$)

Из данных графика 4 видно, что при уменьшении линейной скорости газа по сечению аппарата происходит резкое падение наблюдаемой константы скорости реакции. Построение линии тренда по полученным данным затруднительно, из-за различных начальных условий проведения эксперимента. Из-за высокой активности катализатора с целью уменьшения влияния теплового эффекта реакции окисления на величину k и, следовательно, более достоверного ее измерения при потоке 33,33 л/мин пришлось уменьшить входную концентрацию водорода с 1498 ppm до 995 ppm. Сравнивая полученные значения $k_{\text{набл}} = 70,7 \text{ с}^{-1}$ для палладиевого катализатора ($T = 96,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $G = 50 \text{ л/мин}$), с аналогичными значениями для платинового катализатора JM ($k_{\text{набл}} = 10 \text{ с}^{-1}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $G = 8,33 \text{ л/мин}$) [4], можно сделать вывод, что сотовый катализатор обладает значительно большей активностью при той же энергии активации. Высокая каталитическая активность Pd-ВПЯМ делает его перспективным для окисления следовых количеств водорода в промышленных масштабах.

Одной из важных характеристик каталитического слоя является его гидравлическое сопротивление. Для изучаемого образца была получена зависимость перепада давлений на реакторе от величины газового потока, представленная на рис. 5. По сравнению с гранулированным гидрофильным катализатором JM при аналогичных условиях эксперимента сопротивление керамиче-

ского высокопористого ячеистого катализатора в среднем в 1,5 раза меньше [4]. Кроме того, проведенные исследования температурной зависимости в диапазоне температур от 15 до 186 °С показали практическую неизменность гидродинамического сопротивления каталитического слоя.

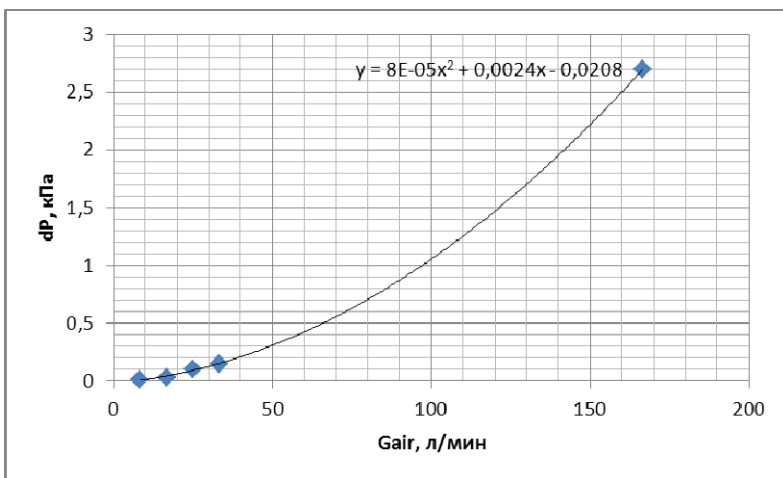


Рис. 5. Зависимость гидравлического сопротивление Pd-ВПЯМ от потока газа ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, $RH = 40 \%$, $T = 24 \text{ °C}$)

Заключение

Полученные результаты исследования показали высокую эффективность нанесенных керамических катализаторов Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / ВПЯМ. При сопоставимой энергии активации с насыпным катализатором JM, активность керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов в реакции окисления водорода выше, они обладают значительно меньшим гидродинамическим сопротивлением при больших линейных скоростях газа по сечению аппарата и более высокой удельной нагрузкой на катализатор, что позволяет уменьшить энергетические расходы по подаче газа в систему.

Стоит отметить, что керамические катализаторы с палладиевым активным слоем позволяют проводить окисление водорода при более низких температурах. Так реакции окисления начинается при температуре 50–70 °С, а стабильная работа катализатора достигается при 110 °С, в то время, как для катализатора JM эти показатели составляют 170 °С и 200 °С соответственно, что предполагает снижение энергозатрат на предварительный подогрев газа.

Список литературы

1. Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Глубокая каталитическая конверсия водорода до воды применительно к очистке сбросных газов предприятий атомной отрасли от трития // Перспективные материалы, Специальный выпуск (8), февраль 2010, с. 242–246.
2. Анциферов В. Н., Порозова С. Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе силикатов – Пермь: Изд-во Пермского государственного технического университета, 1996. – 207 с.
3. Анциферов В. Н., Филимонова И. В., Фионов А. В. Поверхностные свойства покрытия из гамма-оксида алюминия на высокопроницаемых ячеистых материалах // Кинетика и катализ. – 2002. Т. 43, № 5. – С. 788–793.
4. Букин А. Н., Горбатенко Е. А., Марунич С. А., Розенкевич М. Б. Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора Pt/Al₂O₃ применительно к процессу детритизации воздуха // Успехи в химии и химической технологии, № 7, 2010, с. 44–49.