

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОНВЕРТОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Н. А. Иванова<sup>1</sup>, Т. С. Контуганова<sup>2</sup>, С. А. Марунич<sup>1</sup>, Ю. С. Пак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup> ФГУП «Производственное объединение "Маяк"», Озерск  
ivanovana.1989@mail.ru

Эксплуатация ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Технология очистки от трития основана на реакции изотопного обмена между водородом и водой. Важным требованием этого процесса является безопасность и надёжность верхнего узла обращения потоков, в качестве которого может использоваться низкотемпературный конвертор водорода на основе гидрофобного платинового катализатора. В первой части настоящей работы было показано, что, при окислении стехиометрических количеств водорода в кислороде, на катализатор воздействует значительная тепловая нагрузка. Локальные перегревы приводят к деформации полимерного органического носителя. Следствием становится падение каталитической активности в 3 раза, что приводит к ограничению ресурса работы реактора. Более перспективной областью применения данного конвертора можно считать окисление низких концентраций водорода. Так как в условиях незначительных тепловых нагрузок, ресурс работы катализатора практически не ограничен. Вторая часть экспериментов была посвящена изучению процесса низкотемпературного окисления микропримесей водорода (менее 4%) в кислороде и воздухе на гидрофобном катализаторе РХТУ-ЗСМ с одновременным охлаждением реакционной зоны прямым контактом с водой. Было показано, что при окислении водорода в кислороде и воздухе (поток воздуха 6 л/ч) во всем диапазоне концентраций водорода эффективность окисления превышала 99,9 %. Окисление микроконцентраций водорода в воздухе проводилось до уровня 2 ppm при потоке воздуха равном 6 л/ч, температура не превышала 30 °С. Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, радиолитических сдувок в хранилищах ЖРО, а также утилизации взрывоопасной гремучей смеси. Данная технология позволит не только снизить температуру процесса, но и локализовать вероятно присутствующий тритий в жидкой фазе.

### Введение

Важным требованием установок, основанных на реакции изотопного обмена между водородом и водой, в том числе на гидрофобном платиновом катализаторе РХТУ-ЗСМ [1], является надёжность и безопасность верхнего

узла обращения потоков, в качестве которого можно рассматривать каталитический конвертор водорода. В этом случае, основной характеристикой реактора является ресурс его непрерывной работы. Также конвертор возможно применять в качестве устройства для окисления примесей водорода радиолитического происхождения в воздухе рабочей зоны ядерных и термоядерных объектов.

## 1. Окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом

### 1.1. Экспериментальная установка

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом был разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизёр с твёрдо-полимерным электролитом (ТПЭ); узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

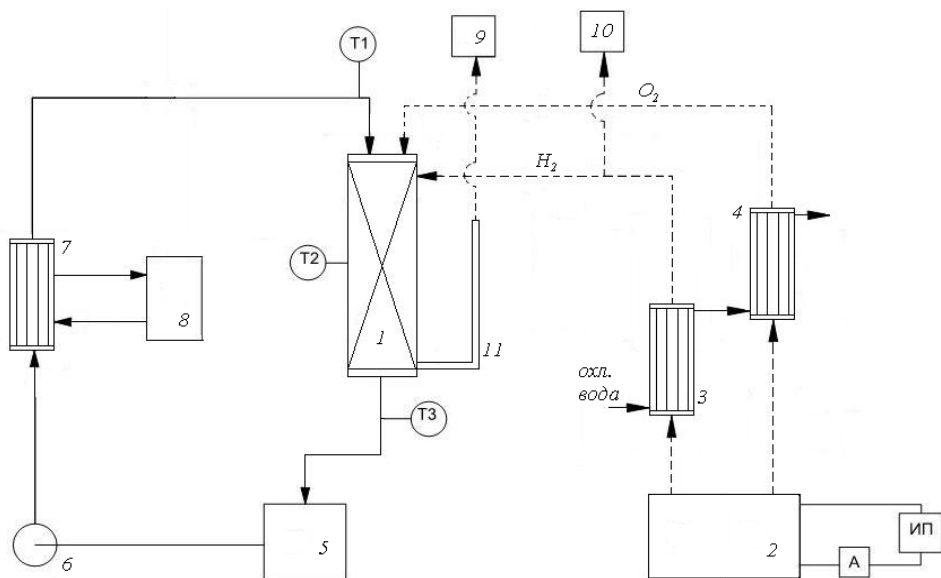


Рис. 1 Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода: 1 – конвертор; 2 – электролизёр; 3, 4, 7 – теплообменники; 5 – накопительная ёмкость; 6 – перистальтический насос; 8 – криостат; 9 – газоанализатор; 10 – вентиляционный сброс; 11 – патрубок для сброса избыточных газов; А – амперметр; ИП – источник питания;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  – термопары

Газовые потоки водорода и кислорода, предварительно охлажденные в теплообменниках 3 и 4 соответственно, из электролизёра 2 поступают в конвертор 1. Снятие образовавшегося реакционного тепла происходит потоком охлаждающей воды, подаваемой непосредственно в объем аппарата, которая затем поступает в приемную ёмкость 5. Откуда с помощью перистальтического насоса 6 вода вновь подаётся на орошение конвертора через теплообмен-

ник 7, связанный с циркуляционным криостатом 8. На выходе из охлаждаемого патрубка для отвода отходящих газов 11 находится газоанализатор Oldham OLCST-20 (диапазон концентраций водорода от 2 до 2000 ppm) 9. В режиме запуска водород сбрасывается в вентиляцию 10. Измерение температуры производится с помощью термпар Т1, Т2 и Т3.

Каталитический конвертор представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 54×2 мм и высотой 30 см. При разработке реактора реализовывалась идея окисления водорода на гидрофобном катализаторе с одновременным снятием выделяемой теплоты за счет прямого контакта с водой в реакционном объеме [2]. Ввод водорода, кислорода и воды осуществляется в верхнюю часть аппарата с помощью полого кольца с отверстиями и патрубков соответственно. В нижней части размещена трубка для сброса отходящих газов. Внутри конвертора (в центре) по всей его длине расположен карман для термпары, который позволяет измерять распределение температуры по высоте аппарата (в зависимости от высоты расположения спая термпары возможно измерение температуры внутри конвертора в любой точке). Конвертор заполнен смесью насадки 2×2×0,2 мм и катализатора РХТУ-3СМ в соотношении 4:1.

## 1.2. Результаты

### *Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора*

Для достижения максимальной эффективности процесса окисления необходимо добиться равномерного распределения водородной нагрузки во всем объеме каталитического слоя. Это позволит добиться длительной надежной работы системы. Оценить нагрузку на катализатор возможно, измеряя распределение температуры по высоте конвертора. Для этого в течение 50 часов на конверторе проводилось окисление водорода в следующих условиях: поток орошающей воды составлял 22,7 л/час; температура 43 °С. Всего было окислено 4106 нормальных литров (нл) H<sub>2</sub>.

Отсутствие резких скачков внутри температурной зоны реакции свидетельствует о равномерном распределении нагрузки в объеме насадочно-каталитического слоя, а, значит, об эффективной работе всего катализатора. Скачкообразный характер температурной кривой, наоборот, говорит о локальных перегрузках катализатора, приводящих к его выгоранию и преждевременному снижению активности. Результаты представлены на рис. 2.

Распределение температуры по высоте аппарата измерялось в начальный (нагрузка по водороду 100 нл, «зеленая» кривая на графике) и конечный (нагрузка по водороду 4000 нл, «серая» кривая на графике) периоды испытаний.

Поскольку удельный вес водорода существенно отличается от кислорода, их распределение в диффузионном режиме горения, как правило, неоднородно [3]. Несмотря на это, можно выделить некоторые общие закономерности протекания процесса. Представленную зависимость скорости изменения температуры по высоте конвертора можно условно разделить на три области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (рис. 2, I) связана с отсутствием предварительного смешивания газовых потоков вне реактора. По-

ток кислорода вводится в крышку аппарата, в то время как поток водорода поступает через полое кольцо, расположенное в 2 см от крышки. Следовательно, верхние 5 см конвертора используются для ввода газов и их дальнейшего диффузионного перемешивания в объеме катализатора и практически не участвуют в реакции окисления.

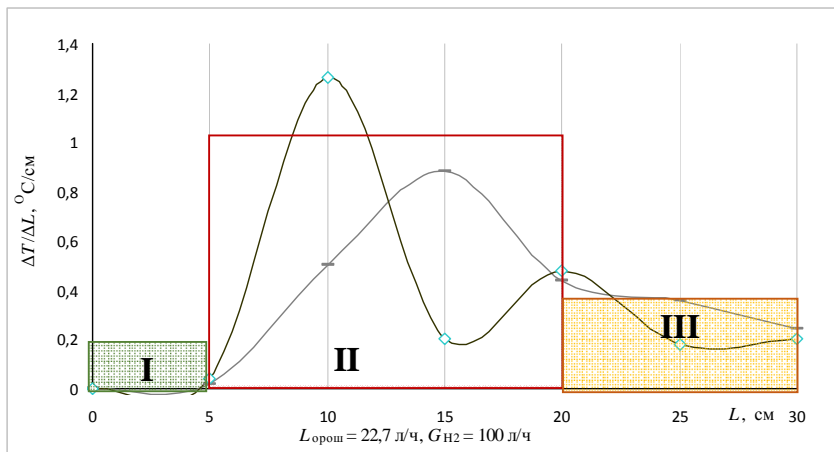


Рис. 2. Зависимость скорости изменения температуры по высоте конвертора

Вторая область (рис. 2, II) — зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума, а, затем, падением скорости окисления, связанным с истощением топливного потока. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Это приводит к значительным локальным перегревам, деформации органического носителя, как следствие, снижению каталитической активности, а, значит, уменьшению ресурса работы реактора. Смещение температурного максимума свидетельствует о выгорании катализатора и падении его активности в течение срока испытаний.

Для третьей области (рис. 2, III) характерно небольшое постоянное значение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода. Таким образом, в реакции окисления реально задействованы около 15 см каталитического слоя. При длительной эксплуатации такое неравномерное распределение нагрузки приведет к быстрой потере активности катализатора и нестабильному протеканию процесса каталитического окисления (возможному возникновению проскоков, хлопков и микровзрывов), уменьшению ресурса работы всей установки.

### ***Исследование влияния перегрузок на активность катализатора***

Для установления влияния тепловой перегрузки катализатора в верхней части конвертора на ресурс работы последнего было определено изменение каталитической активности загруженного катализатора. Поэтому, после испытаний, катализатор был выгружен и исследован.

Определение каталитической активности проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухой» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) горелке. В табл. 1 представлены полученные результаты. Наблюдается падение активности выгруженного катализатора (II обл.) по сравнению с исходным образцом примерно в 3 раза, причем прямо пропорционально связанное с концентрацией водорода на входе. Это можно объяснить «замоканием» (сорбцией паров воды) активных центров, деформацией носителя под действием тепловых перегрузок, что, в конечном итоге, приводит к потере активности [4]. Для выгруженного образца (III обл.) данная зависимость отсутствует, константа скорости постоянна и сравнима со значениями для исходного катализатора.

Таблица 1

Каталитическая активность образцов катализатора в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухой» горелке

Образец катализатора	$t_p, ^\circ\text{C}$	$[\text{H}_2]_{\text{вх}}, \text{ppm}$	$[\text{H}_2]_{\text{вых}}, \text{ppm}$	$k_3, \text{c}^{-1}$
исходный	59,8	799	361	5,38
исходный	61,7	400	186	5,23
исходный	60,5	200	91	5,37
выгруженный (II обл.)	60,7	799	621	1,93
выгруженный (II обл.)	63,5	400	334	1,39
выгруженный (III обл.)	60,5	799	352	5,57
выгруженный (III обл.)	56,3	400	259	5,12

## 2. Окисление низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха

### 2.1. Экспериментальная установка

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха был разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 3. Основными узлами установки являются: источник воздуха (кислорода) – компрессор (электролизер ТПЭ), источник водорода – электролизёр ТПЭ (баллон); узел каталитического окисления; циркуляционный контур для нагрева реактора.

Поток водорода, значение которого определяется регулятором  $F_2$ , поступает из баллона  $B$  (электролизера Э) и смешивается с подаваемым компрессором  $K$  (электролизером Э) потоком воздуха (кислорода), который определяется регулятором  $F_1$ , предварительно до ввода в реактор. Смешанный поток поступает в конвертор  $R$  через патрубок, размещенный на крышке аппарата. Внизу расположен патрубок для отвода отходящих газов, на выходе из которого находится газоанализатор Oldham OLCT-20 (диапазон концентраций водорода от 2 до 2000 ppm)  $GA$ . Нагрев реактора до необходимой температуры осуществляется с помощью циркулирующей воды, которая поступает из теплообменника  $TO_1$  в конвертор  $R$ , затем собирается в приемную емкость  $E$ ,

и, с помощью перистальтического насоса  $H$ , возвращается в теплообменник  $ТО_1$ . Для обогрева теплообменника  $ТО_1$  и поддержания необходимой температуры потока орошающей воды используется циркуляционный термостат  $ТС$ . Патрубок для отвода остаточных газов охлаждается водопроводной водой. На кислородной и водородной линиях электролизера  $\mathcal{E}$  расположены аварийные сбросы  $C_2$  и  $C_1$  соответственно. Измерение температуры производится с помощью термопар  $T_1$  и  $T_2$ , которые подключены к универсальному восьмиканальному измерителю-регулятору ТРМ138. Конструкция конвертора и загрузка аналогичны описанным выше.

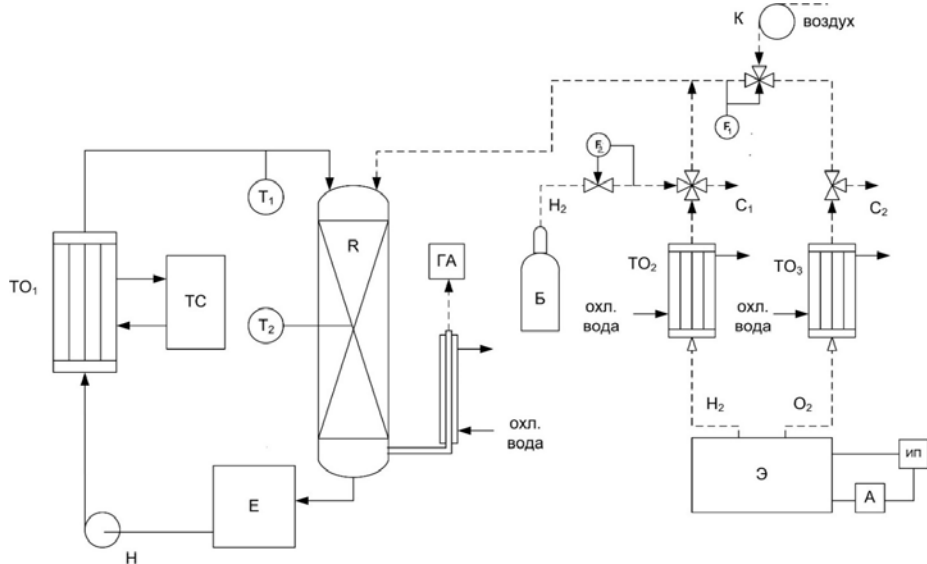


Рис. 3. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода:  $R$  – конвертор;  $B$  – баллон;  $\mathcal{E}$  – электролизёр;  $ТО_1, ТО_2, ТО_3$  – теплообменники;  $F_1, F_2$  – регуляторы потока;  $K$  – компрессор;  $E$  – ёмкость;  $H$  – перистальтический насос;  $ТС$  – термостат;  $ГА$  – газоанализатор;  $C_1, C_2$  – вентиляционный сброс;  $A$  – амперметр; ИП – источник питания;  $T_1, T_2$  – термопары

## 2.2 Результаты

### *Окисление примесей водорода в потоке кислорода*

Окисление низких концентраций водорода в конверторе на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-3СМ можно считать более перспективным, так как уменьшение потока водорода на входе снимает вопрос о возможных локальных перегрузках катализатора. Для того, чтобы оценить эффективность процесса каталитического окисления в заданных условиях, была проведена серия экспериментов с использованием в качестве окислителя потока кислорода, получаемого на электролизере.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что высокие значения эффективности окисления были достигнуты для потоков кислорода в диапазоне концентраций водорода от 1500 до

20000 ppm. При этом предварительный прогрев реактора составил 28 °С. Орошение и подогрев реактора проводились потоком циркулирующей воды.

Таблица 2

Эффективность ( $F$ ) каталитического окисления низких концентраций водорода в потоке кислорода

$C_{H_2}$ , ppm F, %	Вход	Выход	Вход	Выход
$G_{O_2}$ , л/ч	3		6	
$T=28\text{ °C}$	3000	1±5 99,9±0,1	1500	1±5 99,9±0,1
	6000		3000	
	10000		6000	
	20000		10000	
$L_{H_2O}$ , л/ч	2,8		2,8	

**Окисление примесей водорода в потоке воздуха**

Основываясь на высоких значениях эффективности окисления водорода в потоке кислорода, было принято решение продолжить исследования, используя в качестве окислителя кислород воздуха. Основные трудности в проведении данного процесса связаны с низкой концентрацией кислорода в потоке, что уменьшает время контакта реагентов с катализатором, и инертностью составляющего основную часть потока азота.

Эксперименты были проведены в два этапа: первая серия – с предварительным прогревом, но без текущего подогрева реактора орошающей водой (табл. 3), вторая серия – с предварительным прогревом и текущим подогревом реактора орошающей водой (табл. 4).

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что высокая эффективность окисления получена для потоков воздуха в широком диапазоне концентраций водорода, минимальная из которых составляет 750 ppm на входе в конвертор. Температура реактора во время прогрева равна 30 °С, после охлаждения составляет 25 °С.

По сравнению с описанным выше, из данных, полученных во второй серии экспериментов (табл. 4) можно сделать вывод о падении эффективности окисления в потоках воздуха более 6 л/ч, несмотря на повышение температуры процесса за счет постоянного подогрева реактора циркулирующей водой.

Присутствие остаточного водорода в потоке отходящих газов связано, прежде всего, с его физическим уносом потоком орошающей воды, что, при низких значениях времени контакта реагентов с катализатором, оказывает существенное влияние на значение общей эффективности окисления.

Следует отметить, что проведение процесса с постоянным орошением насадочно-каталитического слоя, является более предпочтительным. Данная методика позволяет не только окислить присутствующий в воздухе водород до водяного пара, но и локализовать его в жидкой фазе в форме воды.

Таблица 3

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха без текущего подогрева потоком орошающей воды

$G_{\text{ВОЗ}}$ , л/ч	$C_{\text{H}_2}$ , ppm							
	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД
	3		6		9		12	
$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	3000	1±5	1500	1±5	1000	1±5	750	1±5
	6000		3000		1500		1000	
	10000		6000		2000		1500	
	20000		10000		5000		2000	
$F$ , %	99,9±0,1							

Проведение процесса при сравнительно низкой температуре предотвращает возможность окисления азота и образования ядовитых окислов [5], что также относится к достоинствам данного процесса.

Таблица 4

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха с текущим подогревом потоком орошающей воды

$G_{\text{ВОЗ}}$ , л/ч	$C_{\text{H}_2}$ , ppm							
	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД
	3		6		9		12	
$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $L_{\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ л/ч}$	2000	1±5	1500	1±5	1000	6±5	750	21±5
	3000		2000		1500		1000	11±5
	6000		3000		2000	1±5	1500	6±5
	10000		5000		5000		2000	1±5
$F$ , %	99,9±0,1						< 99,9	

Исходя из результатов серии предварительных экспериментов, для более детального анализа были выбраны следующие условия проведения процесса: поток воздуха  $G_{\text{ВОЗ}} = 6 \text{ л/ч}$  (поток кислорода в его составе  $G_{\text{O}_2} = 1,2 \text{ л/ч}$ ), температура реактора  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , поток орошающей воды  $L_{\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ л/ч}$ , температура орошающей воды  $T_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Целью данной работы являлось, сохраняя высокую эффективность окисления, добиться как можно более низких значений концентрации водорода на входе в конвертор.

Из графика, представленного на рис. 4, видно, что изменение концентрации водорода в питающем потоке никак не влияет на эффективность окисления. При этом нет необходимости в изменении параметров работы конвертора или предварительной подготовке газового потока. Удалось добиться сохранения значений концентрации в потоке отходящих газов на уровне предела обнаружения датчика, в то время как концентрация водорода на входе составляла от 10000 до менее 1000 ppm.



Данный эксперимент показывает возможность удаления радиолитического водорода из потока воздуха рабочей зоны как при его постоянных низких значениях, так и при потенциально возможных аварийных скачках концентрации без изменения рабочих параметров аппарата. Образующаяся вода, в свою очередь, локализуется в реакционном объеме, а затем должна быть переработана с целью концентрирования и уменьшения объема радиоактивных отходов.

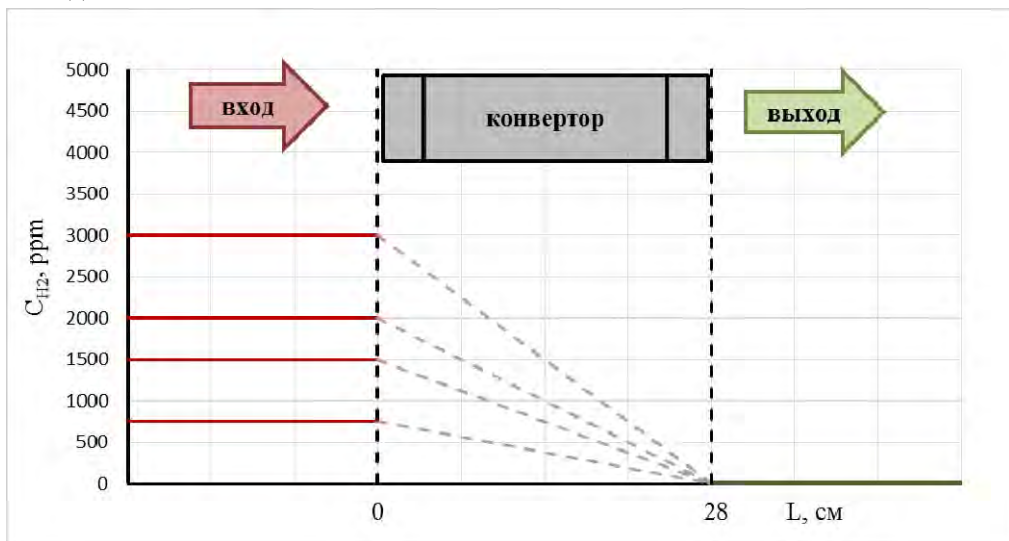


Рис. 4. Влияние изменения диапазона концентраций водорода на входе в конвертор на эффективность окисления ( $G_{\text{ВОЗ}} = 6$  л/ч,  $T = 30$  °C,  $L_{\text{H}_2\text{O}} = 2,8$  л/ч)

Данная технология позволяет не только окислять микропримеси водорода в воздухе с высокой степенью эффективности, предотвращает образование окислов азота, но и локализует образовавшийся водяной пар в жидкой фазе, предотвращая возврат потенциально содержавшегося в водороде радиоактивного изотопа (третия) в атмосферу.

Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, радиолитических сдувок в хранилищах ЖРО, а также утилизации взрывоопасной гремучей смеси. Следует отметить, что проблемы, связанные с образованием радиолитического водорода, являются общими для всех отраслей атомной энергетики и промышленности, в которых в качестве технологического продукта используется вода или водные растворы, находящиеся в поле ионизирующего излучения.

### Заключение

В ходе проведенных исследований было определено, что, из-за неравномерного распределения нагрузки, после длительной эксплуатации, гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ теряет исходную активность в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода примерно в 3 раза, следст-

вие локальных перегрузок и деструкции зерен. Для достижения стабильной и безопасной работы системы в течение продолжительного и непрерывного периода эксплуатации необходимо создать условия для более равномерного распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата, снижая перегрузки в верхней части.

Было показано, что при каталитическом окислении низких концентраций водорода в потоках кислорода (в диапазоне 3–6 л/ч) и воздуха (в диапазоне 3–12 л/ч) в широком диапазоне концентраций водорода наблюдается высокая эффективность протекания процесса. Была установлена возможность окисления микроконцентраций водорода в потоке воздуха с также высокой степенью эффективности. Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления низких концентраций (в т. ч. следовых количеств) водорода. Данная технология позволит локализовать вероятно присутствующий тритий в жидкой фазе.

### Список литературы

1. Никитин Д. М. Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Диссертация на соискание степени КХН. М.: РХТУ. 2006, 152 с.

2. Контуганова Т. С., Марунич С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного катализатора. Озерск: Сб. докладов V Российской школы-конференции по радиохимии и ядерным технологиям. 2012. С. 30–32.

3. Haruta M., Souma Y., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen. II. An experimental investigation of fundamental conditions for burner design. Intern // J. Hydr. Energy. 1982, vol. 7, № 9, p. 729–736.

4. Ломазов А. В., Сахаровский Ю. А., Шкуренок Д. Ю. Низкотемпературное окисление водорода на гидрофобных платиновых и палладиевых катализаторах. Химическая промышленность сегодня. М. 2009, № 12, с. 5–9.

5. Appel C., Inauen A., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R. Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: validation of hetero/homogenous chemical reaction schemes. Switzerland. Clean Air. 2004, Vol. 5, pp. 21–44.