РАЗРАБОТКА ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Н. А. Иванова, Ю. С. Пак

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
ivanovana.1989@mail.ru

Окисление водорода – одна из важнейших задач ядерной и водородной энергетики. Наиболее безопасным и надежным считается беспламенное окисление водорода кислородом (или воздухом) в каталитических контактных аппаратах. Исходя из условия протекания процесса (высокий тепловой эффект, наличие капельной жидкости) предъявляются высокие требования к характеристикам используемых катализаторов, важнейшие из которых гидрофобность и термостабильность. В России наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ (сополимер стирола и дивинилбензола), а именно, разработанного в РХТУ им. Д. И. Менделеева катализатора марки РХТУ-3СМ [1]. Но дальнейшие исследования указанного катализатора, наиболее полно отраженные в работе [2], показали, что в процессе работы происходит термическая деструкция зерен, падение экспериментальной константы скорости реакции и эффективности окисления. Значит, его использование возможно только в периодическом режиме со своевременной заменой отработавшего катализатора.

В настоящей работе рассматривается создание термостойкого гидрофобного катализатора на основе неорганического носителя для реакции низкотемпературного каталитического окисления водорода. В результате исследований разработана методика предварительной гидрофобизации оксида алюминия (γ-Al_2O_3)*, причем минимальное значение краевого угла смачивания составило 110°. Также сохранены высокие значения термостабильности (более 250 °С), паро-газопроницаемости, удельной поверхности (более 200 $м^2/г$) и общего объема пор (более 0,4 $см^3/г$) носителя. Были определены кинетические характеристики синтезированного катализатора в сравнении с другими, используемыми для реакции окисления водорода. Полученное значение наблюдаемой константы скорости составило 4 $с^{-1}$ и сопоставимо со значениями для катализатора марки РХТУ-3СМ. Последний блок экспериментов связан с испытаниями работоспособности катализатора в низкотемпературном каталитическом конверторе водорода.*

Введение

Низкотемпературное каталитическое окисление водорода сложнейшая технологическая задача, для решения которой необходим катализатор, проявляющий гидрофобные свойства (из-за наличия в реакционном объеме жидкой

воды) и, одновременно, обладающий высокой термостабильностью (что связано с значительным тепловым эффектом реакции). В России, первоначально, наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ. Но дальнейшие исследования показали, что в процессе работы происходит термическая деструкция зерен полимерного носителя и падение активности катализатора [1]. В качестве носителя для катализаторов окисления водорода на основе Pt часто применяется оксид алюминия, особенно γ-Al_2O_3, термостойкость которого составляет 500 °С. Однако, в силу гидрофильности носителя, реакцию окисления необходимо проводить при температурах, значительно превышающих точку кипения воды. Этого можно избежать, если придать поверхности катализатора гидрофобные свойства.

Методика гидрофобизации

В настоящее время разработан широкий спектр покрытий, способных модифицировать поверхность с целью придания гидрофобных свойств [3]. Учитывая специфику процесса окисления, на свойства модифицированного носителя накладывается также ряд дополнительных требований, а именно, термостабильность, паро-газопроницаемость, достаточные значения удельной поверхности (не менее 200 $м^2/г$) и общего объема пор (не менее 0,4 $см^3/г$). Наиболее подходящими можно считать составы на основе кремнийорганических соединений (полидиметилсилоксанов – ПДМС) и органических (водных) растворителей, эффективные, долговечные и технологичные. Наряду с простой методикой их нанесения, все кремнийорганические соединения обладают сравнительно «рыхлой» структурой, которая не является препятствием для проникновения небольших одиночных молекул, газов, паров воды. Это позволяет сохранить первоначальную структуру поверхности и паро-газопроницаемость, а также обеспечивает высокие значения заявленной термостабильности (до 250 °С).

Модификация поверхности эмульсиями на основе ПДМС осуществляется методом химической прививки, структура модифицированного слоя схематично представлена на рис. 1. Данный метод предполагает наличие на поверхности подложки поверхностного слоя (-ОН-группы), который взаимодействует с якорной группой прививаемого слоя ПДМС (-ОН-группы). Придание гидрофобных свойств осуществляется за счет ориентации метильных (функциональных, R) групп привитого слоя против поверхности. Жесткость структуре придает наличие так называемой ножки привитого слоя, в данном случае ее роль выполняет Si. Модификация поверхности кремнийорганической эмульсией на основе ПДМС представлена на рис. 2.

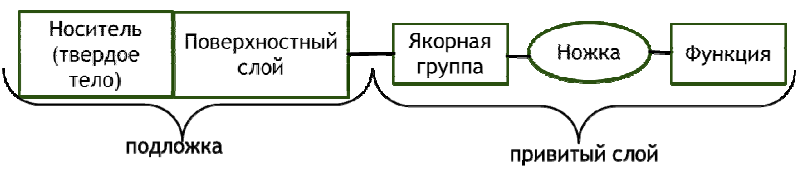

Рис. 1. Структура приповерхностного слоя, полученного методом химической прививки модификатора к подложке

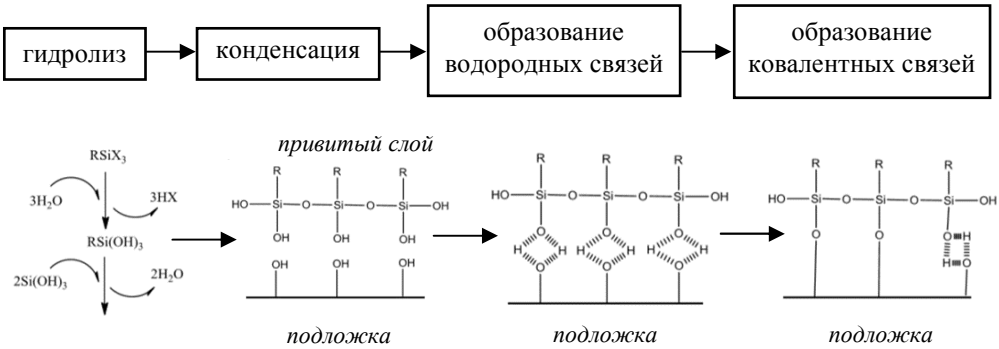

Рис. 2. Схема модификации поверхности кремнийорганической эмульсией на основе ПДМС

В качестве носителя был выбран образец носителя российского производства НП-1, основной компонент которого γ-Al_2O_3, а заявленная термостабильность превышает 500 °С. В качестве гидрофобных покрытий были выбраны кремнийорганические эмульсии марок PS-20 (Isomat, Греция) на основе органических растворителей и Типром К (Типром, Россия) раствор на водной основе. Эти покрытия позволяют придать поверхности носителя гидрофобные свойства (заявленные контактные углы смачивания около 110–120°), причем модифицированный слой устойчив к воздействию температур вплоть до 250 °С.

Методика гидрофобизации носителя предполагала три основных этапа: первый – подготовка гидрофобизирующего раствора, второй – объемная пропитка носителя (с равномерным распределением гидрофобизатора по внутренней и внешней поверхностям), третий – сушка носителя. Условия процесса модификации зависят от марки гидрофобизатора и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения процесса модификации поверхности образцов носителя

Марка покрытия	**I этап** подготовка покрытия	**II этап** пропитка носителя	**III этап** сушка носителя
PS-20	$V_{\text{PS-20}}$:$V_{\text{ацетон}}$:$V_{\text{носитель}}$ = как 1:5:5	24 часа, 20 °С	3 часа, 120 °С
Типром К	$V_{\text{ТипромК}}$:$V_{\text{носитель}}$ = как 1:1	72 часа, 20 °С , декантация раствора	1. 4 часа, 110 °С 2. 3 часа, 200 °С

В результате были получены образцы модифицированного гидрофобного носителя НПТК (НП-1 + Типром К) и NPPS (НП-1 + PS-20). Затем было исследовано соответствие свойств гидрофобных образцов свойствам исходного гидрофильного образца и заявленным требованиям. Полученные данные представлены в табл. 2. Было установлено, что модификация носителя кремнийорганическими эмульсиями практически не изменяет структуру подложки, сохраняя высокие значения удельной поверхности, пористости, паро-газопроницаемости. Оба образца приобрели в результате обработки гидрофобные

свойства, однако степень гидрофобности сильно зависит от марки гидрофобизатора. Поверхность, модифицированная эмульсией марки Типром К, можно отнести к гидрофобным (угол смачивания 110–120°), в то время как обработка реагентом PS-20 придает подложке супергидрофобные свойства, характеризующиеся углом смачивания 130–150°.

Таблица 2

Характеристики исходного и гидрофобизированных образцов носителя

Образец	НП-1	НПТК	NPPS	Требования к носителям
Основная фаза	γ-Al_2O_3			γ-Al_2O_3
Покрытие		Типром К	PS-20	
Насыпная плотность, г/мл	0,70	0,78	0,72	до 0,8
Удельная поверхность $м^2/г$	250	210	240	более 200
Объем пор, $м^3/г$	0,46	0,42	0,44	более 0,40
Контактный угол смачивания[1], Θ, ^{o}	менее 90	107	150	более 90

[1] – Измерение всех контактных углов смачивания проводилось на приборе катетометр КМ-6 по стандартной методике [3].

В целом полученные образцы носителя соответствуют предъявляемым требованиям, однако необходимо определить термостойкость модифицированных покрытий. Последовательность эксперимента представлена на рис. 3. Первоначально были определены значения углов смачивания (Θ_0) для образцов при комнатной температуре. Затем проводилось прокаливание образцов при температуре (Т) в течение часа, после определялось текущее значение Θ. Прокаливание в течение 10 часов без потери гидрофобных свойств ($\Theta = \Theta_0$) считалось показателем термостабильности гидрофобного покрытия при данной температуре. Потеря гидрофобных свойств после прокаливания характеризовалась $\Theta < 90°$. При значениях $90^o < \Theta \leq \Theta_0$ наблюдалась частичная потеря гидрофобных свойств. Испытания проводились в интервале температур 200–400 °С.

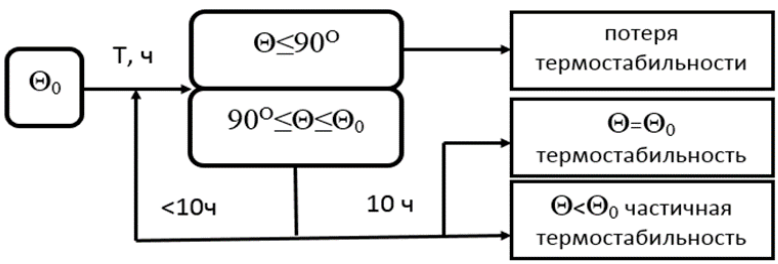

Рис. 3. Последовательность проведения эксперимента по определению термостабильности гидрофобного покрытия образцов катализатора

Из представленных данных (рис. 4) видно, что образец катализатора NPPS проявляет более выраженные гидрофобные свойства (Θ = 150°), причем термостабильность данного покрытия сохраняется после прокаливания вплоть

до 350 °С. Напротив, образец НПТК после прокаливания при температуре 250 °С уже через час проявляет гидрофильные свойства, что связано с разрушением модифицированного слоя. В процессе эксплуатации, при длительном перегреве, это может привести к смачиванию активных центров катализатора, значительному снижению работоспособности и падению эффективности окисления. Необходимо отметить, что термостабильность исследуемых образцов значительно выше, чем для катализатора марки РХТУ-3СМ, деформация носителя которого происходит уже при 130 °С.

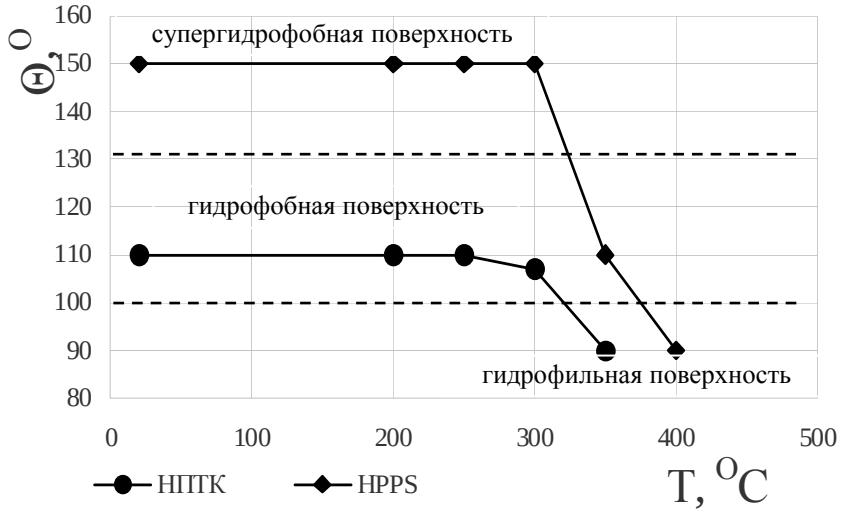

Рис. 4. Определение термостабильности покрытий модифицированных образцов

Таким образом, использование кремнийорганических покрытий позволило модифицировать поверхность исходного гидрофильного носителя, сохранив основные требуемые характеристики его поверхности. Полученные образцы обладают выраженными гидрофобными свойствами и сохраняют эти свойства вплоть до 250 °С.

Синтеза платиновых катализаторов

На основе полученных гидрофобных образцов носителя были синтезированы Pt катализаторы. Платину наносили на поверхность методом объемной пропитки с использованием хлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$ в ацетоне. Пропитка осуществлялась в течение 3 суток при комнатной температуре. Затем проводилась сушка носителя при температуре 130 °С в течение 6 часов потоком сухого азота. Восстановление платины проводилось потоком влажного водорода при температуре 130 °С в течении 6–8 часов [1]. Количество раствора для пропитки носителя рассчитывалось таким образом, чтобы содержание платины в катализаторе составило 0,5 масс. %. Далее была определена экспериментальная константа скорости реакции окисления водорода для об-

разцов. Определение наблюдаемой константы скорости проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухом» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) конверторе, по методике аналогичной для работы [4]. Полученные результаты представлены в табл. 3. Наблюдаемая константа скорости исследуемых образцов сравнима или выше, чем для катализатора марки РХТУ-3СМ. Максимальное экспериментальное значение константы скорости получено для образца НПТК, ее значение составило 7 $с^{-1}$.

Таблица 3

Определение экспериментальной константы скорости реакции окисления водорода для образцов катализаторов

Образец	$К_Э$, $с^{-1}$ ($L_{возд}$ = 33,3 л/мин; T = 50 °С; $V_{кат}$ = 20мл; $\tau_к$ = 0,03с)	
	$С_{H2}$=300 ppm	$С_{H2}$=600 ppm
НПТК	7,0±0,5	6,5±0,5
NPPS	4,5±0,5	5,0±0,5
РХТУ-3СМ	6,0±0,5	6,0±0,5

Изучение процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода

Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода был создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 5. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизер с твердо-полимерным электролитом; узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

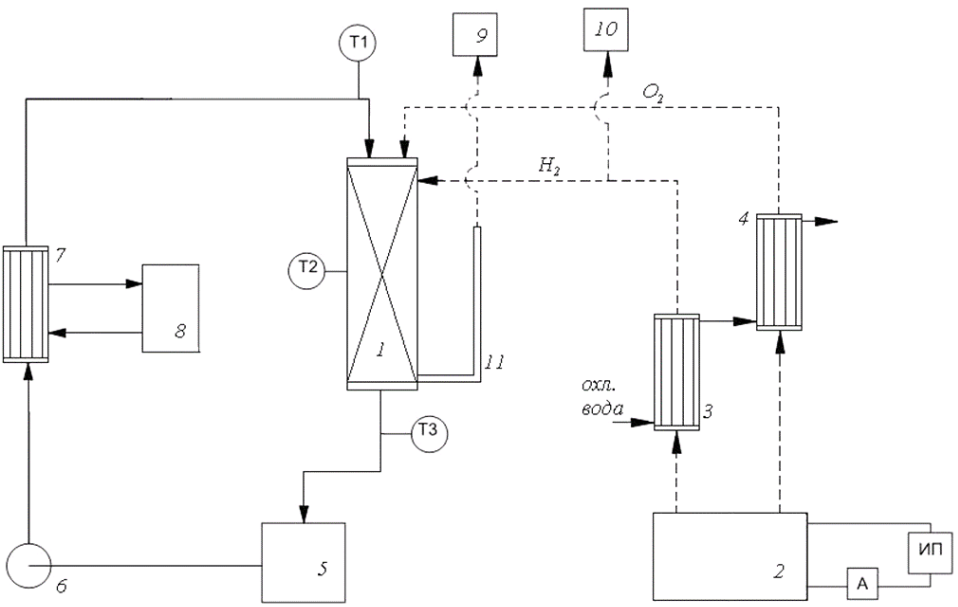

Рис. 5. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода

Водород и кислород, предварительно пройдя теплообменники 3 и 4, охлаждаемые водопроводной водой, поступают в конвертор 1. Отвод тепла, выделяемого в ходе реакции, происходит потоком орошающей воды, которая, покидая конвертор, поступает в приемную емкость 5, откуда с помощью перистальтического насоса 6 вновь подается на орошение конвертора. Максимальная производительность насоса составляет 36 л/час.

На выходе из патрубка для отвода избыточных газов 11 стоит газоанализатор марки Oldham OLCT-20 (диапазон измеряемых концентраций водорода прибора составляет от 0 до 2000 ppm) 9, по показаниям которого можно судить о полноте протекания реакции.

Низкотемпературный каталитический конвертор водорода представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 54 мм с толщиной стенки 2 мм и высотой 300 мм. Внутри конвертора по всей его длине расположен карман для термопары, который позволяет измерять распределение температуры по высоте конвертора в любой заданной точке. Так как реакция окисления водорода эндотермическая, а тепловой эффект значителен, то распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора характеризует распределение водородной нагрузки с достаточной степенью точности.

В первую очередь был испытан образец катализатора NPPS. Поскольку работоспособность синтезированных образцов неизвестна, в целях безопасности конвертор был загружен в верхней части смесью исследуемого образца и спирально-призматической насадки марки СПН 2×2×0,2 мм в соотношении 1:4, всего было загружено 20 мл катализатора, а в нижней части – смесью катализатора РХТУ-3СМ и аналогичной насадки в аналогичном соотношении. В качестве разделителя слой насадки марки СПН 2×2×0,2 мм. В случае низкой работоспособности синтезированного катализатора непосредственно в реакторе, такой тип загрузки позволил бы избежать образования взрывоопасной смеси кислорода и водорода за счет окисления всего потока водорода катализатором РХТУ – 3СМ.

Испытания катализатора были проведены в следующих условиях: поток водорода составлял $V_{H2} = 30$ л/ч, температура орошающей воды на входе $T_{вх} = 50$ °С, объем загрузки испытуемого катализатора $V_{кат} = 20$ мл). Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 50 °С и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 52–54 °С. Всего было окислено 750 литров водорода при нормальном температуре и давлении. В ходе испытаний были сняты температурные кривые распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата (рис. 6). Из графика видно, что исследуемый образец катализатора не только сохраняет активность, но и, в данных условиях, окисляет практически весь объем водорода, причем окисление происходит на первых 12 см насадочно-каталитического слоя.

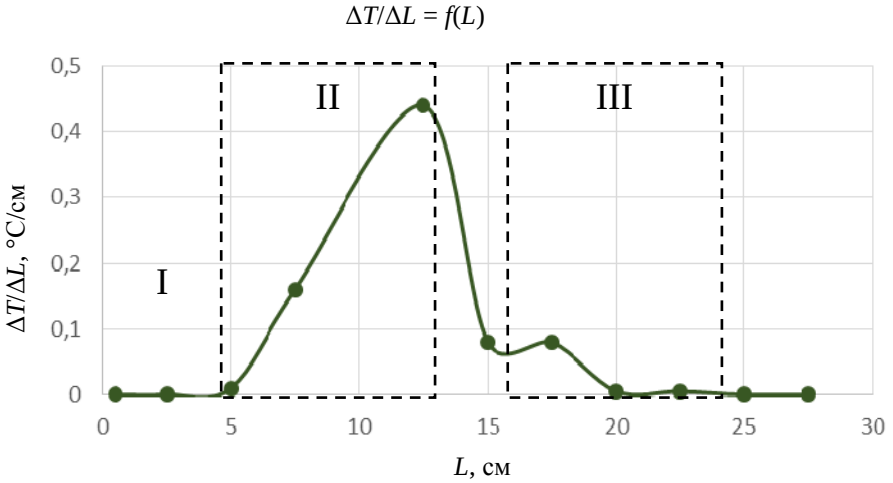

Рис. 6. Температурная кривая распределения тепловой нагрузки по высоте конвертора для катализатора HPPS

Представленную зависимость можно условно разделить на две области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (I) связана с отсутствием предварительного смешения газовых потоков вне реактора и недостаточной активностью катализатора. Поток 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 дальнейшего их диффузионного перемешивания в насадочно-каталитическом объеме и практически не участвуют в реакции окисления.

Вторая область (II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Затем происходит спад температуры, что связано с наличием слоя насадки. Загруженный в нижней части конвертора катализатор РХТУ-ЗСМ окисляет остаточный водород, что подтверждается наличием второго максимума в третьей области (III). Минимум на графике связан с охлаждением газового потока при прохождении насадочного слоя. Исследуемый образец характеризуется узкой зоной окисления водорода, а значит, высокой тепловой нагрузкой на катализатор внутри данной зоны реакции. После испытания катализатор был выгружен для дальнейших исследований.

Завершающей частью работы стало исследование катализатора НПТК. В данной серии экспериментов конвертор был полностью загружен смесью катализатора и спирально-призматической насадки в соотношении 1:4, всего было загружено 80 мл катализатора. Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 50 °С и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 52–55 °С. В ходе испытаний также были получены температурные кривые распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата (рис. 7).

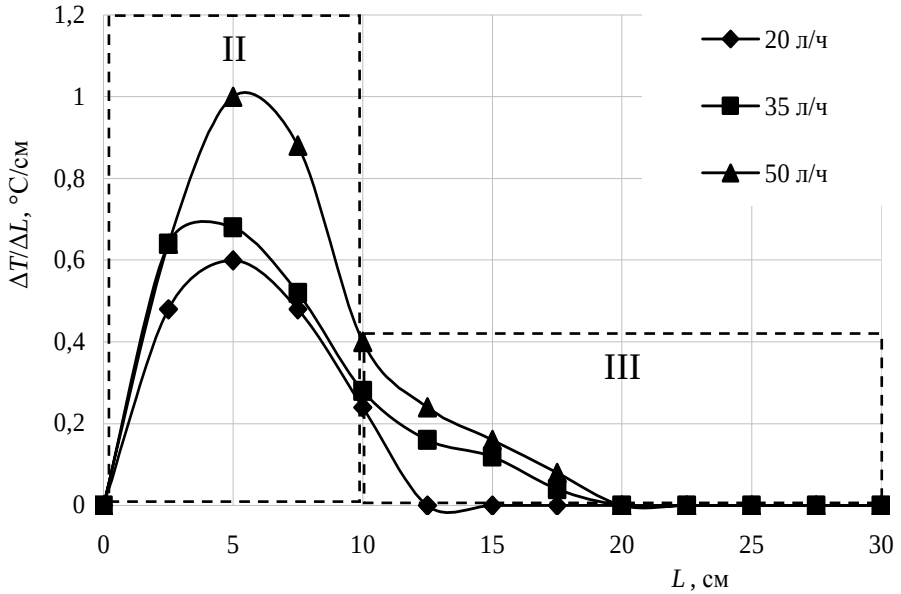

Рис. 7. Температурная кривая распределения тепловой нагрузки по высоте конвертора для катализатора НПТК

Катализатор НПТК характеризуется наибольшим значением наблюдаемой константы скорости реакции окисления микроконцентраций водорода из всех исследованных образцов ($K_Э$ = 7 $с^{-1}$), поэтому процесс окисления начинается уже на верхнем слое катализатора. Об этом свидетельствует резкое возрастание температуры на 3–4 °С на первых 5 см насадочно-каталитического слоя. Отсутствует наблюдаемая для катализатора HPPS зона смешивания газовых потоков.

Вторая область (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. Для третьей области (III) характерно небольшое снижающееся значение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода по высоте аппарата.

Для образца НПТК наблюдается наиболее узкая зона окисления, а значит распределение водородной нагрузки в по высоте аппарата неравномерно. Рабочими являются первые 10 см слоя, что соответствует примерно 30 мл катализатора, которые и испытывают максимальную нагрузку. Катализатор НПТК также был испытан в течение 40 часов, поток водорода составлял 50 л/ч, температура на входе T = 55 °С, всего было окислено 2000 нл водорода. После испытаний катализатор был также выгружен. Далее была определена наблюдаемая константа скорости для выгруженных образцов НПТК и NPPS по отношению к реакции окисления микроконцентраций водорода. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение удельной нагрузки и каталитической активности образцов катализатора

Образец катализатора	$K_a^{исх.}$, $с^{-1}$	$K_a^{выгр.}$, $с^{-1}$	$V_{H2,}$ нл	$V_{кат.}$, мл	Удельная нагрузка, нл H_2/мл кат
РХТУ-3СМ[2]	5,2	1,9	2006	120	16,7
NPPS	4,0	4,0	750	20	37,5
НПТК	7,0	7,0	2000	80	25

[2] – сведения взяты из [2].

При сравнении исследованных катализаторов с катализатором РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ) можно сделать вывод о ряде преимуществ данных катализаторов. Прежде всего следует отметить больший ресурс работы катализаторов, который позволит осуществить непрерывный процесс окисления водорода в каталитическом конверторе. Однако нерешенным остается вопрос о значительных тепловых перегрузках катализатора, возникающих из-за неравномерного распределения водородной нагрузки по высоте конвертора и высокой активности катализаторов.

Заключение

В результате проведенного исследования была разработана методика предварительной гидрофобизации неорганического оксида алюминия (γ-Al_2O_3), причем минимальное значение краевого угла смачивания поверхности полученных модифицированных образцов составило 110°. Также сохранены высокие значения термостабильности (не менее 250 °С), паро-газопроницаемости, удельной поверхности (не менее 200 $м^2$/г) и общего объема пор (не менее 0,4 $см^3$/г) носителя. Определены кинетические характеристики синтезированного катализатора, а также проведено сравнение полученных значений с характеристиками других катализаторов, используемых для окисления водорода. Полученная наблюдаемая константа скорости реакции окисления составила 4 $с^{-1}$ и и 7 $с^{-1}$ для образцов катализаторов NPPS и НПТК соответственно и сопоставима со значениями для катализатора марки РХТУ-3СМ.

Исследуемые образцы катализаторов по ряду параметров превосходят применяемый ранее в реакции низкотемпературного окисления водорода катализатор Pt/СДВБ (модифицированный образец марки РХТУ-3СМ). Учитывая высокую активность и работоспособность в каталитическом конверторе, образцы катализатора как НПТК, так и NPPS, могут успешно применяться в процессе низкотемпературного окисления водорода.

Список литературы

1. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Патент № 2307708, приоритет от 31.01.06, зарегистрирован 10.10.2007 г.

2. Иванова Н. А., Контуганова Т. С. Маруныч С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного платинового катализатора // Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'13 JUNIOR». Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2014 г., 7-11 июля. С. 411–421.

3. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77(7). С. 619–638.

4. Букин А. Н., Петрова В. И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора // Сборник докладов Третьей Международной конференции и Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR». Звенигород, октябрь 2011 г. С. 353.

DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE HYDROGEN COMBUSTION

N. A. Ivanova, Y. S. Pack

MUCTR, Moscow, Russia
ivanovana.1989@mail.ru

Hydrogen combustion is one of most important problem in the nuclear and hydrogen energy. Its more save and sure solution is the flameless hydrogen combustion in oxygen (or air) in catalytic recombiners. On the strength of process conditions (high thermal effect, the presence of liquid water) high performance requirements are imposed of catalysts using. The most important of them are hydrophobicity and thermal stability. In Russia, the best result was obtained using catalysts Pt/SDVB. However, further studies showed that thermal degradation of the polymer granules reduces catalyst activity during operation. Its use is possible in periodic mode with timely overload.

This paper deals with the preparation of heat-resistant hydrophobic catalyst based on inorganic support for the low-temperature catalytic hydrogen combustion. New method of pretreating of inorganic aluminum oxide (γ-Al2O3) has been developed in this research. It allowed in addition to hydrophobicity (obtained contact angle more than 110°) save high values of heat stability (over 573K), steam, gas permeability, surface area (over 300 m^2/g) and total pore volume (over 0,4 sm^3/g). The catalyst has been synthesized to determine its kinetic characteristics in comparison with other samples that are used for the reaction of hydrogen combustion. The obtained catalytic activity was 4 s^{-1}. This value is similar from other catalysts such as Pt/SDVB. The last block of experiments related to testing catalyst performance in a low-temperature hydrogen recombiner.