

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОНВЕРТОР ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ВУОП ДЛЯ УСТАНОВОК СИСТЕМЫ «ВОДА-ВОДОРОД»

*Н. А. Иванова, М. А. Морозова, С. А. Марунич, Ю. С. Пак*

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва  
*ivanovana.1989@mail.ru*

В статье представлены данные исследования физико-химических и кинетических свойств синтезированных катализаторов для процесса низкотемпературного окисления водорода двух типов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС). Значения углов смачивания поверхности полученных образцов превышали 130°, что характеризует их как супергидрофобные подложки, а температура деформации модифицированного слоя составила не менее 300 °С. Катализаторы были исследованы в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе. Общее время испытаний каждого образца составило не менее 60 часов в режиме сверхстехиометрического окисления водорода кислородом (избыток кислорода 5–10 % об.). Концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm. Результаты проведенных исследований подтвердили стабильность каталитических свойств образцов катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС) в течение всего периода испытаний. Учитывая высокую эффективность окисления водорода, каталитический конвертор был включен в верхний узел обращения потоков колонны химического изотопного обмена в системе вода-водород и проведен его пробный запуск.

### Введение

Система «вода-водород» является наиболее оптимальной для разделения изотопов водорода с точки зрения термодинамического изотопного эффекта. С момента разработки высокоэффективных гидрофобных катализаторов данный процесс применяется для решения важнейших технологических задач атомной отрасли: детритизации легкой воды с целью очистки, сокращения количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а также нормализации изотопного состава тяжелой воды для возврата ее основного объема после переработки в цикл. Эксплуатация любых ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Подавляющая часть трития нарабатывается в форме жидкой воды, водяных паров и газообразного водорода, который окисляется в каталитических аппаратах также до оксида. Таким образом, технология очистки от трития предполагает, в большей степени, переработку жидких радиоактивных отходов, то есть как легкой, так и тяжелой, воды, содержащей радиоактивный изотоп, с целью его концентрирования или дальнейшего захоронения. Данный процесс основан на реакции химического изотопного обмена между водородом и водой. В настоящее время в

подавляющем большинстве эксплуатируемых и проектируемых установок, реализующих упомянутую систему, отсутствует верхний узел обращения потоков (ВУОП), необходимый для перевода потока водорода в поток жидкой воды. Это связано с низкой эффективностью и надежностью существующих методов окисления стехиометрической смеси водорода и кислорода. В качестве замены данного технологического узла применяется схема компенсации потоков, подробно описанная в работе [1], в которой поток водорода выводится из процесса, а взамен поступает дистиллят с природным изотопным составом. Такая схема предполагает наличие в колонне дополнительной исчерпывающей части, которая предотвращает выход тяжелого изотопа водорода из замкнутого объема установки с потоком водорода.

Создание ВУОП, позволяющего полностью переводить поток водорода, включая целевой изотоп, непосредственно в жидкую фазу, является важной технологической задачей и позволит отказаться от дополнительной исчерпывающей части в разделительных установках, целью которых является сокращение объема ЖРО. Для процессов детритизации и переработки легководных отходов поток воды, полученный в результате окисления водорода, заменит аналогичный поток природного изотопного состава. В качестве центрального узла окисления водорода в данных процессах может использоваться каталитический конвертер водорода, разработанный в РХТУ им. Д. И. Менделеева [2]. Конструкция данного аппарата предполагает прямой контакт теплоносителя (воды) и реакционной зоны – насадочно-каталитического слоя, что является самым эффективным способом съема выделяющегося тепла. Это позволяет кардинально снизить температуру процесса окисления водорода до температур ниже 100 °С. Низкая эффективность теплоотдачи и значительный перегрев зерен катализатора является сложной технологической проблемой для аппаратов трубчатого типа, где катализатор и теплоноситель разделены в трубах и межтрубном пространстве соответственно. Причины и последствия применения таких реакторов подробно описаны в работе [3].

Однако технология, основанная на прямом контакте катализатора и теплоносителя, требует применения в реакторах катализаторов, активные центры которых защищены от возможного образования пленки жидкой воды на их поверхности, в виду контакта с теплоносителем и возможной конденсации паров. Катализаторы одновременно должны являться термически устойчивыми в силу значительного теплового эффекта реакции и затруднений, связанных с отводом реакционного тепла непосредственно из зерен носителя катализатора. В настоящее время в РХТУ им. Д. И. Менделеева были достигнуты некоторые успехи в разработке нового термостойкого платинового катализатора для реакции окисления водорода на основе неорганического носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), поверхность которого модифицируется с целью придания ей гидрофобных свойств [4]. Однако важным требованием низкотемпературного каталитического конвертера на основе данного катализатора является надежность и безопасность работы в течение длительного периода эксплуатации с сохранением первоначальных высоких значений эффективности окисления.

### Свойства исследуемых катализаторов

В настоящей работе были проведены исследования синтезированных катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода в конвертере. Исследуемые катализаторы аналогичны по составу гидрофобизированным катализаторам реакции окисления водорода, представленным в работе [5]. Исследования проводились при загрузке аппарата двумя типами катализаторов, принципиальным отличием которых являлся способ модификации неорганического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и содержание активного металла. Модификация поверхности для катализатора типа  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$  осуществлялась гидрофобными частицами высокодисперсного кремнезема, физико-химические основы процесса описаны в работе [6]. Разработанная методика позволила добиться модификации поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из гидрофильной в супергидрофобную. Для модификации катализатора типа  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПДМС})$  в качестве модификатора поверхности применялись кремнийорганические эмульсии на основе силоксанов (ПДМС) в органических растворителях. Носитель подвергался обработке методом химической прививки соединений-модификаторов на неорганическую подложку, который также описан в работе [6]. Катализаторы были синтезированы по стандартной методике, включающей предварительную модификацию неорганического носителя, а затем нанесение платины на модифицированный образец, аналогично работе [4]. Следует отметить, что массовое содержание активного металла в образцах отличается в два раза и составляет 0,5 масс. % и 0,25 масс. % для образцов  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПДМС})$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$  соответственно.

Таблица 1

Свойства исследуемых образцов

Образец	Носитель	Марка модификатора	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Угол смач., Q, °	T деформации модифицированного слоя. (Термостойкость) °С	$K_3$ , с <sup>-1</sup>	Pt, масс. %
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$	НП-1 (производ. ЗАО «РКЗ» РФ) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Порошок гидрофобного $\text{SiO}_2$ марки Орисил-М300 (Орисил-Калуш, Украина)	0,7±0,1	180±10	0,45±0,05	135±5	не менее 450	2,0±0,5	0,25
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПДМС})$	SG (производ. Sorbis Group, Гон-Конг) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кремнийорганическая пропитка на основе ПДМС (3÷15 масс. %) в смешанном органическом растворителе	0,7±0,1	300±20	0,40±0,05	150±5	не менее 300	4,5±0,5	0,50

где  $\gamma$  – насыпная плотность носителя,  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность пор носителя.

Был проведен анализ методом ASAP для определения физико-химических характеристик образцов: удельной поверхности, пористости и среднего диаметра пор. Также были определены значения краевого угла смачивания поверхности, характеризующие гидрофобность образцов, по методике, представленной в работе [4]. Определение температуры деформации модифицированного слоя, характеризующей термостойкость синтезированных образцов катализатора, проводилось прокаливанием неподвижного слоя носителя в печи сопротивления шахтного типа, в диапазоне температур 200–500 °С, методика эксперимента также подробно описана в работе [4]. Далее была определена экспериментальная константа скорости реакции окисления водорода для всех образцов. 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 [7]. Окисление проводилось в потоке воздуха (относительная влажность 40–50 % при температуре 20–25 °С), равном 2 м<sup>3</sup>, при температуре 60 °С, объем загружаемого в реактор образца катализатора составлял 20 мл, измерения проводились при концентрациях водорода в потоке воздуха в диапазоне 300–900 ppm, для расчета константы скорости реакции окисления использовалось уравнение первого порядка. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что поверхность синтезированных образцов катализаторов обладает выраженными гидрофобными свойствами, что предотвратит образование пленки жидкой воды на активных центрах и падение каталитической активности при их контакте с водой, термостойкость образцов составляет не менее 300 °С, что более, чем в два раза превышает данное значение для полимерных катализаторов [8]. Образцы, модифицированные с помощью гидрофобных частиц кремнезема, обладают большими значениями температуры деформации слоя. Следует отметить, что наблюдаемая константа скорости реакции, измеренная для катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) в примерно два раза ниже, чем для катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС), что может быть связано как с меньшим содержанием активного металла (табл. 1), так и с особенностями строения модифицированного слоя подложки.

### **Исследование катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода при концентрации кислорода, близкой к стехиометрической**

Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода был создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 1. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизер с твердо-полимерным электролитом, узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

Узел каталитического окисления представляет собой низкотемпературный каталитический конвертор водорода, основной конструктивной особенностью которого является обеспечение прямого контакта циркулирующего потока теплоносителя (воды) непосредственно с каталитическим слоем в реакционном объеме аппарата. Описанный аппарат аналогичен, представленному в работе [8].

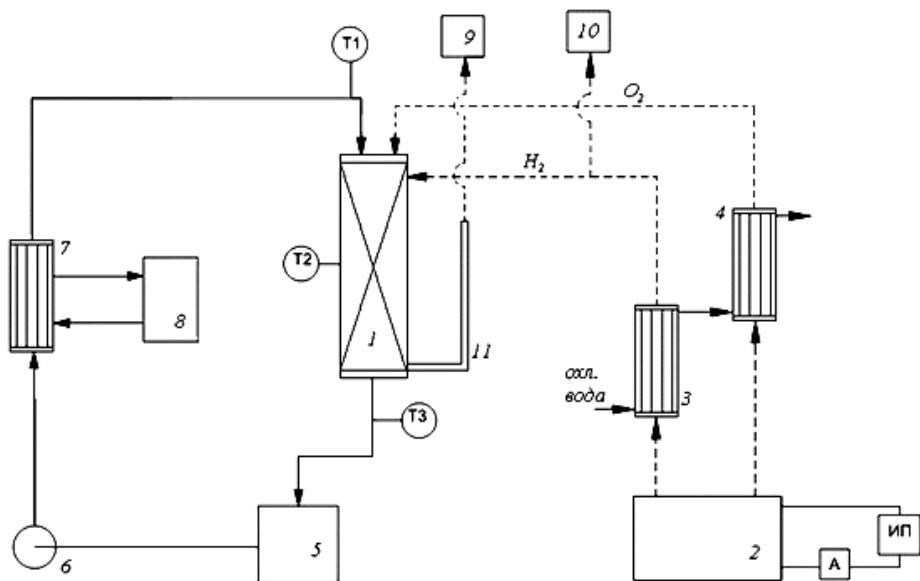


Рис. 1. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода. 1 – конвертор; 2 – электролизер; 3, 4, 7 – теплообменники; 5 – накопительная емкость; 6 – перистальтический насос; 8 – термостат; 9 – газоанализатор; 10 – пламенная горелка; 11 – патрубок для сброса избыточных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

Каталитический конвертор представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром  $57 \times 3$  мм и высотой 30 см. Внутри конвертора на протяжении его длины расположен карман для термопары, что позволяет измерять распределение температуры по высоте конвертора в любой заданной точке. Конвертор загружен послойно, каждый слой состоит из исследуемого гидрофобного катализатора и гидрофильного носителя в объемном соотношении 1:4 соответственно. Общее количество слоев составляет 12, общий объем загруженного катализатора  $96 \text{ см}^3$ . Так как реакция окисления водорода экзотермическая, а тепловой эффект значителен, то распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора характеризует распределение окисленного в данной области потока водорода с достаточной степенью точности. Для достижения максимальной эффективности процесса окисления необходимо добиться равномерного распределения потоков водорода и кислорода во всем объеме каталитического слоя. Это обеспечит равномерное распределение теплового эффекта реакции на весь объем конвертора и, следовательно, равномерную тепловую нагрузку на катализатор, что в свою очередь должно способствовать длительной и надежной работе системы. Полученные данные позволяют оценить тепловую нагрузку на катализатор, измерив, распределение температуры по высоте конвертора. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 2. Кривые распределения тепловой нагрузки были получены для обоих образцов катализаторов и представлены на рис. 2.

Несмотря на различия в характерах зависимости для разных типов катализатора, можно выделить некоторые общие закономерности протекания про-

цесса. Представленные зависимости тепловой нагрузки от высоты аппарата можно условно разделить на три области: зону смешения газовых потоков в верхней части реактора, зону окисления основного потока и зону окисления остаточных количеств водорода.

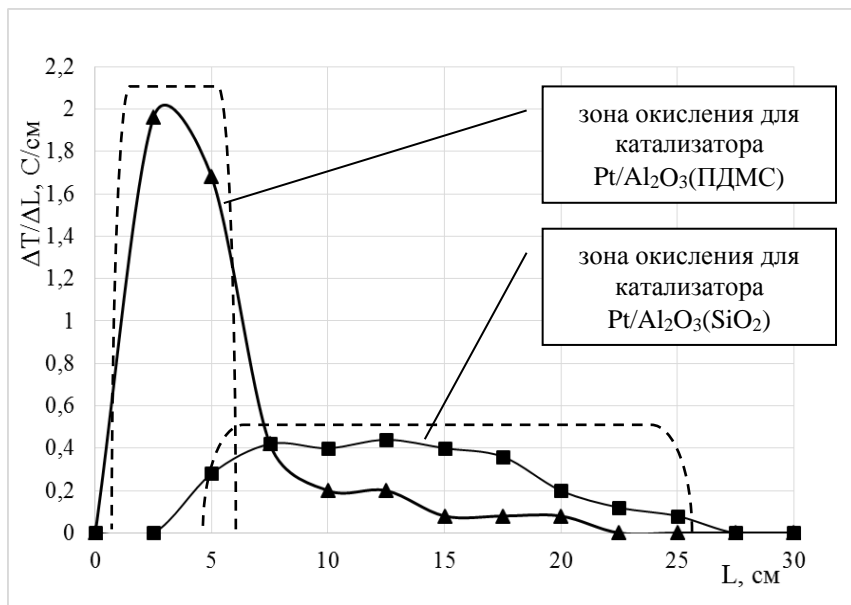


Рис. 2. Кривые распределения тепловой нагрузки на катализатор в процессе низкотемпературного окисления водорода

Испытания катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) в процессе низкотемпературного окисления водорода показали, что относительно невысокое исходное значение экспериментальной константы скорости реакции обеспечивает расширение зоны протекания реакции окисления основного потока водорода до 20–22 см каталитического слоя (при его суммарной длине в реакторе равной 28 см), а, следовательно, позволяет более равномерно распределить тепловую нагрузку на полный объем загруженного катализатора.

Высокое значение экспериментальной константы скорости, характеризующее катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС), привело к резкому сокращению зоны, в которой окисляется основное количество водорода, до 5 см каталитического слоя, а, следовательно, к значительному росту тепловой нагрузки на катализатор внутри данной зоны. Окисление основного топливного потока внутри узкой зоны приводит к росту максимальной тепловой нагрузки на катализатор приблизительно в четыре раза, вызывая перегрев зерен катализатора, принимающих непосредственное участие в реакции.

Для определения надежности работы установки и стабильности каталитических свойств во времени, испытания катализаторов продолжались в течение 60 часов. Испытания проводились в два этапа: длительность первого этапа составила 40 часов, длительность второго этапа еще 20 часов. Общее время эксплуатации катализаторов в рабочем режиме составило 60 часов. Эффек-

тивность окисления составляла не менее 99,99 %. Погрешность в определении теплового баланса не превышала 5 %. По окончании каждого этапа катализаторы выгружались и определялись их каталитические и физико-химические характеристики. Условия проведения испытаний и свойства всех образцов катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Результаты испытаний исследуемых катализаторов

Катализатор	Условия испытания	Наблюдаемая константа скорости реакции, $K_3, c^{-1}$			Краевой угол смачивания, $\Theta, ^\circ$		
		до испытаний	после I этапа	после II этапа	до испытаний	после I этапа	после II этапа
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )	Удельная производительность 0,6 нлH <sub>2</sub> /см <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ·ч; диапазон рабочих температур 60–70 °С; поток орошающей воды 16,4 л/ч общий объем окисленного водорода 3,4 нм <sup>3</sup>	2,0±0,5	2,3±0,5	2,1±0,5	135±5	100±5	100±5
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ПДМС)	Удельная производительность 0,58 нлH <sub>2</sub> /ч; диапазон рабочих температур 55–60 °С; поток орошающей воды 16,4 л/ч общий объем окисленного водорода 3,3 нм <sup>3</sup>	4,3±0,5	3,9±0,5	4,0±0,5	150±5	150±5	150±5

Испытания катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>) в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции, однако наблюдается падение гидрофобных свойств поверхности до значений краевого угла 100°, что по-видимому связано с разрушением модифицированного гидрофобного слоя носителя в процессе работы. Испытания катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС) в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции в пределах погрешности и сохранение гидрофобных свойств поверхности образцов. В работе [8] показано, что в аналогичных условиях при окислении стехиометрической смеси водорода и кислорода, наблюдается падение каталитических свойств РХТУ-ЗСМ, а именно константы скорости реакции окисления, более чем в три раза. В свою очередь, для исследуемых катализаторов тенденции к падению каталитических свойств не наблюдалось. Термическая стойкость модифицированного гидрофобного покрытия более 300 °С (табл. 1), что в сочетании с более высокой теплопроводностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с полимер-

ным материалом – сополимером стирола с дивинилбензолом, очевидно приводит к такому тепловому режиму в порах катализатора, при котором он сохраняет все свои исходные свойства. Стабильность гидрофобных свойств катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС) в течение 60 часов показывает, что при указанных условиях не наблюдается аккумулятивной термической деградации модифицированного слоя, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод об устойчивости исследованного катализатора.

Так как испытания образцов проводились в стационарных условиях с постоянным сохранением оптимального режима теплопередачи, то можно утверждать о приемлемых значениях термостойкости модифицированного слоя и теплопроводности исследуемых образцов катализатора в исследованных условиях, что позволяет предотвратить термическое старение модифицированного слоя и сохранить каталитические свойства катализатора при более длительной эксплуатации, чем время проведенных испытаний.

### Принципиальная схема верхнего узла обращения потоков

Принципиальная технологическая схема ВУОП на основе катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ПДМС) представлена на рис. 3.

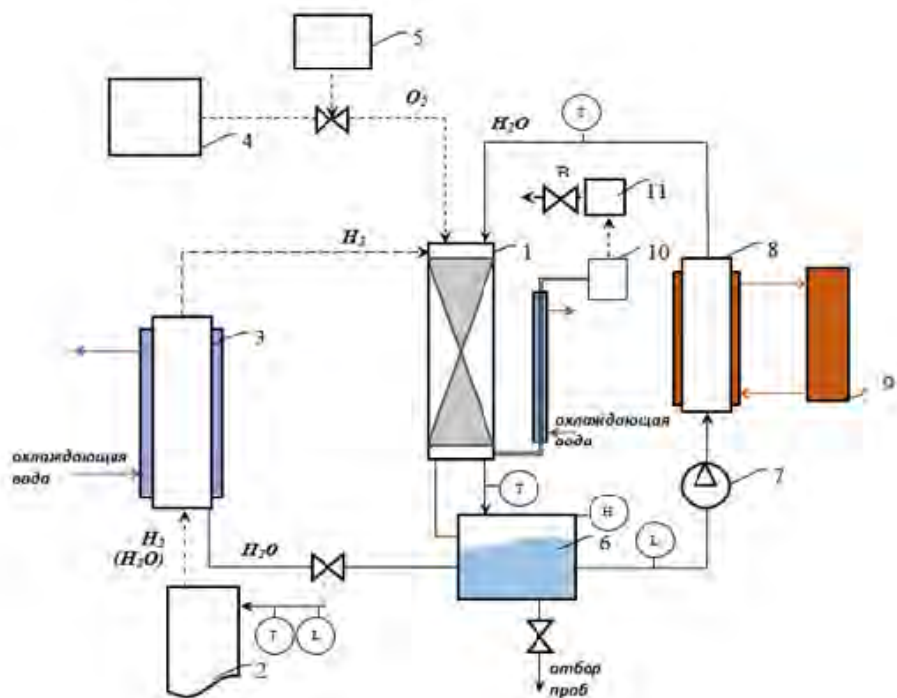


Рис. 3. Принципиальная схема верхнего узла обращения потоков для систем «вода-водород» на основе низкотемпературного каталитического конвертора водорода. 1 – конвертор; 2 – колонна химического изотопного обмена (ХИО); 3 – холодильник-конденсатор; 4 – узел осушки электролизного кислорода; 5 – дополнительный источник кислорода; 6 – емкость; 7 – насос; 8 – теплообменник; 9 – криостат; 10 – газоанализатор; 11 – контроллер



Поток парогазовой смеси, содержащий водород и пары воды, при рабочей температуре колонны 2 поступает в холодильник-конденсатор 3, в котором происходит процесс конденсации паров воды. Сконденсированная вода сливается обратно в колонну 2. Водород после конденсатора поступает в низкотемпературный каталитический конвертор 1. Для окисления водорода в конвертор подается электролизный кислород из узла осушки 4. Также имеется дополнительный источник кислорода 5, обеспечивающий его избыточное содержание в потоке для наиболее полного сжигания водорода и увеличения эффективности окисления. Для поддержания рабочей температуры конвертора и съема реакционного тепла из приемной емкости 6 с помощью насоса 7 в конвертор поступает контролируемый поток орошающей воды. Образующаяся в процессе окисления вода, также, как и орошающая, поступает в приемную емкость 6, а затем потоки делятся: на поток, орошающий колонну и соответствующий количеству окисленного в конверторе водорода, и на поток, орошающий конвертор в качестве теплоносителя по замкнутому контуру. Температура орошающей воды контролируется с помощью теплообменника 8, связанного непосредственно с криостатом 9. Полнота протекания реакции контролируется с помощью газоанализатора 10, находящегося на выходе из патрубка для отвода отходящих газов. Поток отходящих газов измеряется с помощью контроллера 11 и поступает на сброс через вентиль В. Также предусмотрены: конденсация паров воды в потоке отходящих газов в холодильнике для отходящих газов и возможность отбора проб из приемной емкости 6 для контроля содержания в воде целевого изотопа.

Были проведены пробные испытания ВУОП с целью синхронизации его работы с разделительной установкой, состоящей из электролизера – НУОП (нижний узел обращения потоков) и колонны химического изотопного обмена (ХИО), заполненной послойно катализатором РХТУ-3СМ и спирально-призматической насадкой. Продолжительность пуска каталитического конвертора до рабочего потока водорода (0,85 л/мин) составила около 120 мин, в течение которых устанавливались гидравлические характеристики колонны и ВУОП. Общее время эксплуатации ВУОП составило 12 часов, температура орошающей воды находилась в диапазоне 65–70 °С, поток орошающей воды составлял 240 л/мин. Концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm.

### Заключение

В работе проведены исследования синтезированных гидрофобных катализаторов процесса низкотемпературного окисления водорода  $Pt/Al_2O_3(SiO_2)$  и  $Pt/Al_2O_3(ПДМС)$ . Испытания каталитического конвертора водорода в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции и сохранение гидрофобных свойств поверхности образца катализатора  $Pt/Al_2O_3(ПДМС)$ . Эффективность окисления водорода составила 99,99 %. Стабильность каталитических свойств и высокие значения эффективности окисления позволили создать и испытать низкотемпературный конвертор водорода на основе катализатора  $Pt/Al_2O_3(ПДМС)$  в качестве ос-

новного элемента для ВУОП установок химического изотопного обмена в системе «вода-водород». Была разработана технологическая схема и проведен пробный запуск ВУОП в составе установки химического изотопного обмена.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере договор код 0020605, конкурс УМНИК 15-12.

### Список литературы

1. Vasyanina T. V. Heavy water purification from tritium by CECE process / T. V. Vasyanina, I. A. Alekseev, S. D. Bondarenko, O. A. Fedorchenko, K. A. Konoplev, E. A. Arkhipov, V. V. Uborsky // Fusion Engineering and Design. 2008. 83. P. 1451–1454.
2. Перевезенцев А. Н., Белл Э. К., Розенкевич М. Б., Сахаровкий Ю. А., Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С. Реактор взаимодействия газобразных водорода и кислорода. Патент РФ № 2384521 С2.
3. Бекман И. Н. Ядерная индустрия. Курс лекций. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. с. 436–450.
4. Иванова Н. А. Исследование основных характеристик гидрофобного Pt-катализатора реакции низкотемпературного окисления водорода / Н. А. Иванова, М. А. Морозова, И. В. Рябов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. т. XXIX, № 6. С. 39–41.
5. Hydrogen Combustion Catalyst and Method for Producing Thereof, and Method For Combusting Hydrogen: pat. US 20120263636 A1; заявл. 7.01.2011; опубл. 18.10.2012.
6. Бойнович Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. 2008, 77(7). С. 619–638.
7. Букин А. Н. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора / А. Н. Букин, В. И. Петрова // 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. 2011. С. 353.
8. Иванова Н. А. Низкотемпературное каталитическое окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобного катализатора / Н. А. Иванова, И. А. Ничипорук, Ю. С. Пак // Успехи в химии и химической технологии. т. XXVIII, 2014, № 6. С. 128–130.