

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Н. Букин, В. И. Петрова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия
Gytel@rambler.ru

В работе изучены закономерности каталитического окисления водорода кислородом воздуха при исходном содержании водорода в нем, не превышающем 2000 ppm. Цель исследования состояла в получении первичных экспериментальных данных, необходимых для расчета модельного каталитического реактора, предназначенного для глубокого окисления тритийсодержащего водорода до воды с возможностью последующего удаления паров тритированной воды из технологических потоков, сбрасываемых в окружающую среду. Получено расчетное уравнение для определения объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени превращения в реакторе.

Введение

Эксплуатация практически всех ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Согласно НРБ-99 уровень концентрации трития не должен превышать 1700 Бк/м^3 воздуха [1]. Особое внимание тритиевой безопасности уделяется на строящемся термоядерном объекте ITER в Кадараш во Франции. Тритий в виде воды может индуцировать возникновение наследственных изменений, что, несомненно, представляет серьезную угрозу здоровью персонала. Для решения этой проблемы необходимы соответствующие технологии обращения с тритийсодержащими сбросами, обеспечивающие глубокое извлечение трития из них. Одним из возможных вариантов является каталитическая конверсия водорода до воды с дальнейшей ее очисткой методом фазового изотопного обмена [2]. При этом окисление молекулярного водорода происходит в каталитических блоках, работающих при высоких температурах. Возможность их работы при комнатных температурах исключила бы дополнительные энергозатраты на нагрев катализатора и свела бы к минимуму вероятность проскока трития в случае возникновения аварийных ситуаций. Целью настоящей работы является исследование низкотемпературного каталитического окисления молекулярного водорода от уровня не более 0,2 об. % (2000 ppm) до 10^{-4} об. % (1 ppm) в условиях переменной влажности воздуха.

Объектом исследования в работе был выбран гидрофобный платиновый катализатор, который был изготовлен в виде сферических гранул диаметром 3,2 мм.

Экспериментальная часть

Схема установки для проведения экспериментов по определению каталитической активности гидрофобного катализатора приведена на рис. 1.

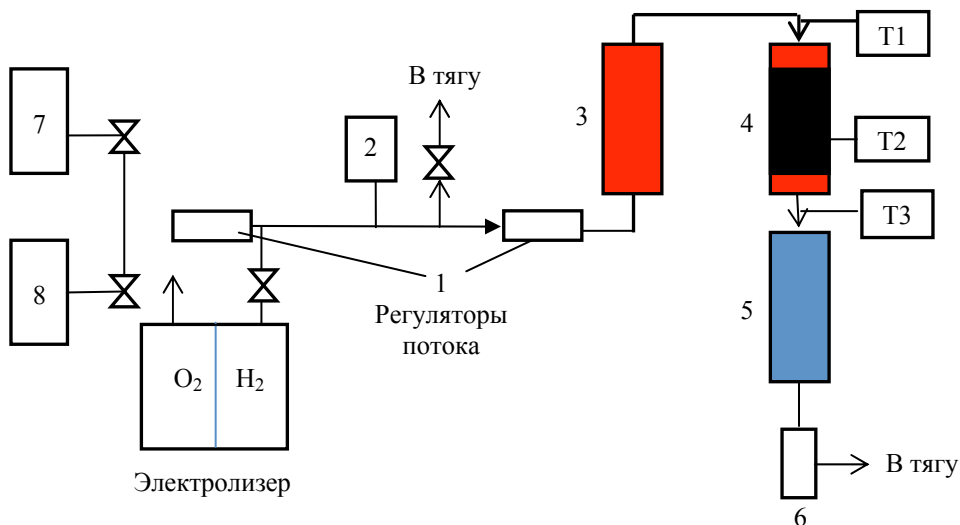


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В зависимости от целей эксперимента, воздух с помощью компрессоров сухого воздуха 7 или влажного воздуха 8 подавался в установку через контроллеры 1 (тип MKS Type 1500 Series), предназначенные для измерения и регулирования потока. Компрессор влажного воздуха имеет производительность до 40 м³/ч. В состав компрессора сухого воздуха (Cecato Aria Compressa ADS4) входит адсорбционный осушитель, состоящий из двух осушительных колонн, заполненных адсорбентом. Одна колонна работает в режиме сушки, а другая в это время регенерируется за счет подачи в нее небольшого количества сухого воздуха. Влажность воздуха на выходе соответствует температуре точки росы ($T_{т.р.}$) от -60 до -70 °С. Максимальная производительность данного компрессора составляет 60 м³/ч.

Относительная влажность и температура воздуха измеряется с помощью гигрометра 2 (тип Center 310 Series). Водород дозируется в основной поток с помощью электролизера с твердым полимерным электролитом. В реактор направляется заданный поток воздуха, а основная часть газовой смеси сбрасывается. Количество введенного водорода (дм³/ч) определяется по току электролиза

$$G_{H_2} = \frac{I \cdot n \cdot 3600 \cdot 11,2}{96500}, \quad (1)$$

где I – сила тока, А; n – число электрохимических ячеек в электролизере ($n = 3$); 11,2 – объем-эквивалент водорода, дм³; 96500 – число Фарадея, Кл = Ас.

Концентрация водорода в воздухе

$$C_{\text{H}_2} = \frac{G_{\text{H}_2}}{G_{\text{H}_2} + G_{\text{air}}}. \quad (2)$$

Далее газовая смесь поступает в электрообогреваемый теплообменник 3. Температуру потока после него контролировали с помощью термопары Т1. Поток воздуха с данной температурой направляли в стальной реактор 4 с загруженным в него исследуемым образцом катализатора. Реактор ($d = 16$ мм, $H = 400$ мм) термоизолирован, снабжен электрообогревом и автоматической системой поддержания заданной температуры, контролируемой с помощью помещенной непосредственно в реактор термопары Т2.

Выходящий поток газа поступает в охлаждаемый водой холодильник 5 и затем в проточные датчики для измерения концентрации водорода 6. В работе использовали два последовательно включенных датчика: термокаталитический OLCT-20 с пределами измерения от 0 до 2000 ppm и электрохимический датчик на основе МДП-транзистора ВТ-2 с пределами измерения от 0 до 30 ppm.

Обработка экспериментальных данных

Обработку полученных результатов проводили следующим образом. Значение концентрации водорода на входе в каталитический слой вычисляли по току электролизера (формулы для расчета см. выше). Концентрацию водорода на выходе из реактора определяли экспериментально по показаниям датчика 6. Далее рассчитывали величину степени превращения водорода в вод

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}. \quad (3)$$

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

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k}, \quad (4)$$

где τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором, с

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 3600}{G_{\text{возд}}} \cdot \frac{273}{T_{\text{экс}}}, \quad (5)$$

где V_k – объем образца катализатора, загруженного в реактор, дм^3 ; $G_{\text{возд}}$ – поток водородовоздушной смеси через реактор при нормальных условиях, $\text{ндм}^3/\text{ч}$; $T_{\text{экс}}$ – температура реактора, К.

Результаты экспериментов с использованием сухого воздуха

Каталитическая гетерогенная химическая реакция возможна только тогда, когда происходит непрерывная диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора и обратная диффузия продуктов реакции. Фактически процесс катализа на поверхности можно разбить на три предельные области [3]:

1) Внешняя диффузионная область. Концентрация реагирующих веществ на поверхности катализатора значительно меньше, чем в объеме.

2) Внутренняя диффузионная область. Концентрации реагирующих веществ у внешней поверхности пористого катализатора весьма близки к концентрациям их в объеме, концентрации же в порах падают от наружной поверхности зерен пористого катализатора к их центру, а концентрации продуктов реакции соответственно возрастают.

3) Кинетическая область. Концентрации веществ в объеме, на поверхности катализатора и внутри пор равны. Процесс определяется скоростью химической реакции.

Рассмотрение транспортных ограничений играет важную роль при выборе условий работы катализатора. Изучение влияния линейной скорости газа, температурной и концентрационных зависимостей позволяет подобрать условия, при которых работа катализатора будет наиболее эффективной.

Исследуемый образец предполагается использовать для эффективного окисления следовых количеств водорода при комнатной температуре. Очищаемый вентиляционный воздух будет поступать от разных объектов и иметь переменную влажность. Для моделирования условий работы эксперименты проводились на сухом воздухе ($T_{т.р.} = -60$ – 70 °С) и с использованием воздуха с влажностью близкой к естественной. Учитывая, что количество тепла, которое выделится при сгорании даже незначительных объемов водорода, приведет к увеличению температуры газового потока на 50 – 70 °С, первой стадией исследования стало определение зависимости кажущейся константы скорости реакции от температуры в интервале от 20 до 70 °С (рис. 2).

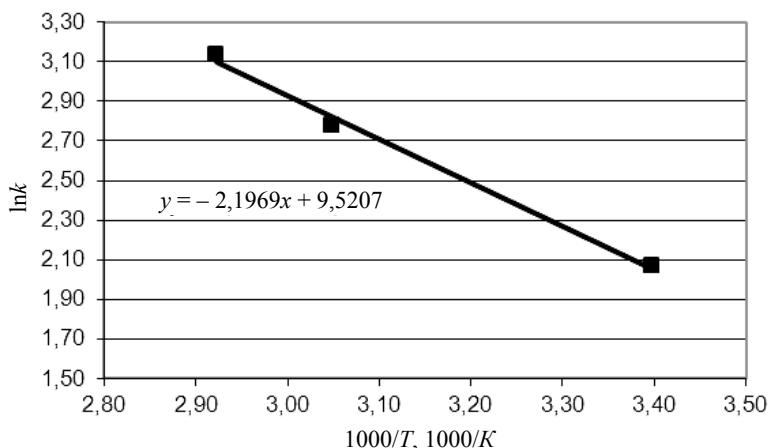


Рис. 2. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры ($G = 500$ л/ч, $C_0 = 938$ ppm, $T_{т.р.} = -64$ °С)

Переход процесса из кинетической в диффузионную область сопровождается сменой угла наклона на зависимости $\ln k$ от $1/T$, однако, в условиях испытания катализатора этого не происходит (рис. 2). Наблюдаемая энергия активации составляет 18,3 кДж/моль. Изменение температуры может влиять как на скорость химической реакции, так и на скорость диффузии. Однозначного вывода о режиме протекания процесса сделать невозможно.

Варьирование концентрации водорода могло бы привести к переходу реакции из одной предельной области в другую. С целью объяснения этой возможности была изучена концентрационная зависимость кажущейся константы скорости реакции (рис. 3).

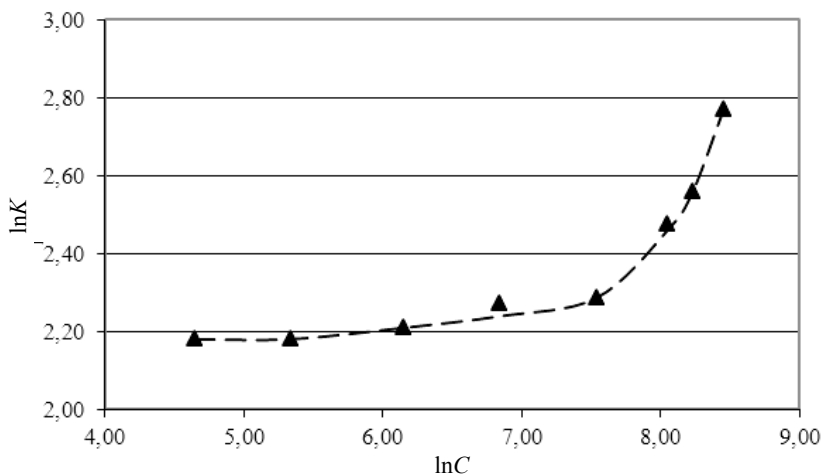


Рис. 3. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от логарифма начальной концентрации водорода ($T = 295$ К, $V_k = 21$ см³, $G = 500$ л/ч, $T_{т.р.} = -64$ °С)

Как видно из рис. 3, в области концентраций до 1800 ppm величина k практически не зависит от C_0 . Увеличение кажущейся константы скорости реакции при концентрациях выше 1800 ppm объясняется повышением температуры реакции за счет значительного количества тепла, выделяющимся на катализаторе.

Выход из внешнедиффузионной области достигается главным образом созданием больших линейных скоростей потока, и его турбулизацией. Зависимость константы скорости процесса от расхода газовой смеси представлена на рис. 4.

На приведенном графике (рис. 4.) четко выделяются две зоны. При линейных скоростях от 0,2 до 0,65 м/с происходит возрастание кажущейся константы скорости реакции, что можно объяснить уменьшением ламинарного слоя воздуха вокруг зерна катализатора, и, следовательно, ростом скорости переноса реагентов из потока к поверхности. Дальнейшее увеличение расхода газовой смеси ($> 0,65$ м/с) не сказывается на скорости реакции, т. е. эффективность переноса реагентов из ядра потока к поверхности катализатора значительно превышает скорость диффузии в порах, при этом процесс переходит во внутридиффузионную область. Таким образом, внешнедиффузионное торможение реакции становится несущественным только при скорости подачи реагента более 0,65 м/с.

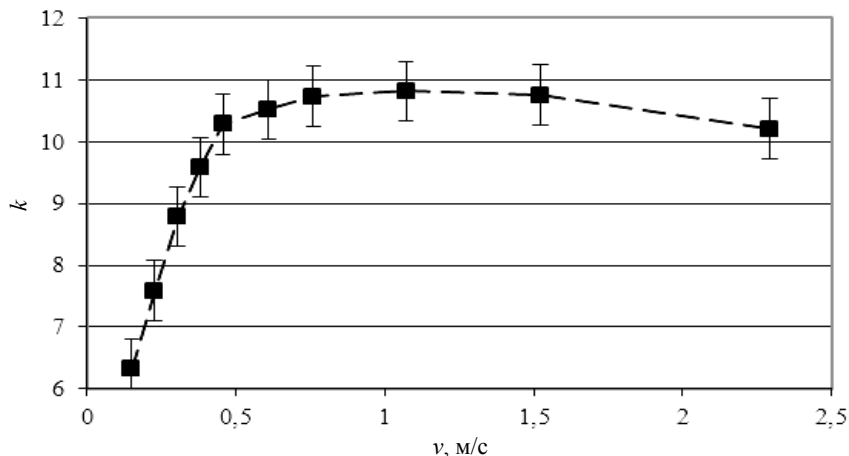


Рис. 4. Зависимость кажущейся константы скорости реакции от линейного расхода реакционной смеси ($T = 296$ К, $V_k = 20$ см³, $T_{т.р.} = -64$ °С)

Если рассматривать катализатор как квазигомогенную среду, то можно показать, что во внутридиффузионной области скорость реакции прямо пропорциональна квадратному корню из константы скорости реакции, а наблюдаемая энергия активации будет равна половине ее истинного значения. Для подтверждения этого факта была определена наблюдаемая энергия активации при линейных скоростях, соответствующих двум участкам на кинетической кривой: при 0,23 и 1,06 м/с (рис. 5). Данные графика подтверждают вышеприведенное предположение. Кажущаяся энергия активации уменьшается приблизительно в 1,6 раза при переходе из внешнедиффузионной во внутридиффузионную область.

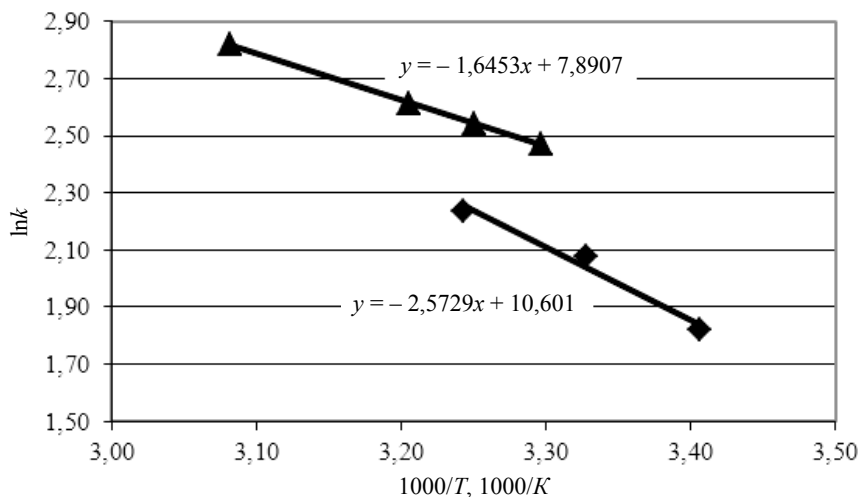


Рис. 5. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры ($C_0 = 469$ ppm, $T_{т.р.} = -64$ °С): ◆ – 0,23 м/с; ▲ – 1,06 м/с

Результаты экспериментов при использовании влажного воздуха

Первым шагом любой реакции гетерогенного катализа является адсорбция молекул на поверхности катализатора. В теории Ленгмюра – Хиншельвуда принимается, что компоненты адсорбируются на поверхности и приходят с ней в тепловое равновесие, прежде чем вступят в реакцию. Таким образом, компоненты реагируют, находясь в хемосорбированном состоянии. Однако протекание реакции может осложняться конкурентной адсорбцией на поверхности активных центров продуктов и других компонентов, не участвующих в реакции [4]. Молекулы воды, адсорбировавшись на активных центрах катализатора, делают их недоступными для водорода и кислорода. Этот факт может оказать серьезное влияние на процесс. На рис. 5. приведены результаты исследования концентрационной зависимости кажущейся константы скорости реакции при использовании воздуха с естественной влажностью (относительная влажность $RH \sim 30\text{--}60\%$ при $t = 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$).

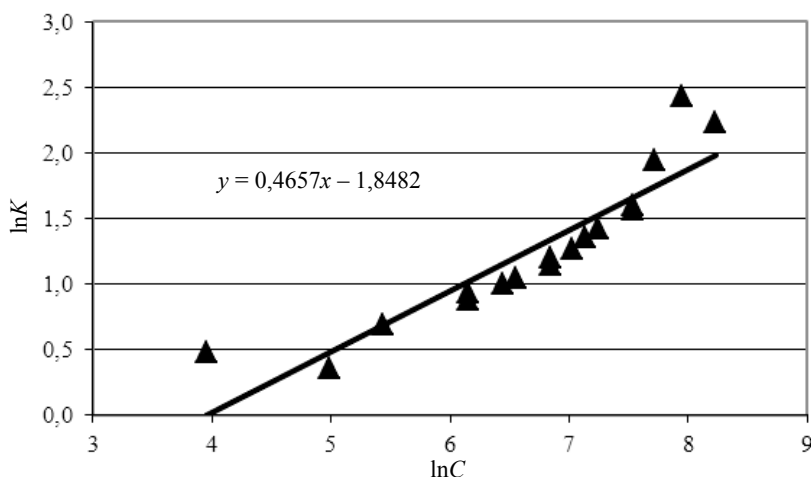


Рис. 6. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от логарифма начальной концентрации водорода при использовании влажного воздуха ($T = 301\text{ K}$, $V_k = 10\text{--}70\text{ см}^3$, $G = 500\text{ л/ч}$, $RH = 37\%$)

Из данных графика (рис. 6) видно, что зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от C_0 значительно отклоняется от первого порядка и имеет вид:

$$\ln k = n \ln C + A, \quad (6)$$

где n – угол наклона зависимости $\ln k = f(\ln C)$.

Конечный участок концентрационной зависимости (рис. 6) имеет больший угол наклона. Однако это отклонение легко объяснить сильным саморазогревом катализатора при концентрациях водорода выше 1800 ppm. Как видно из рис. 7, наблюдаемая энергия активации при этих скоростях потока составила 24 кДж/моль, что для большинства гетерогенных каталитических реакций соответствует внешнедиффузионной области протекания процесса.

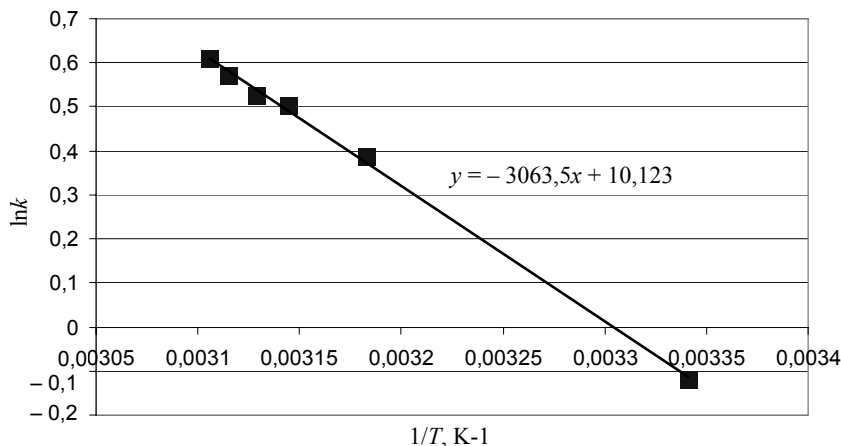


Рис. 7. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры ($G = 500$ л/ч, RH = 40 %)

Расчет необходимого объема катализатора при окислении водорода во влажном воздухе

Расчет объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени окисления водорода, при использовании влажного воздуха значительно осложняется зависимостью кажущейся константы скорости реакции от концентрации водорода. Для вывода уравнения были использованы следующие допущения:

1. Концентрация водорода в воздухе на входе в слой катализатора очень мала по сравнению с концентрацией кислорода.
2. Температура газовой смеси в реакторе мало изменяется по длине реактора.

Рассмотрим участок реактора dV , на котором концентрация водорода меняется от C_0 до C_k (рис. 7).

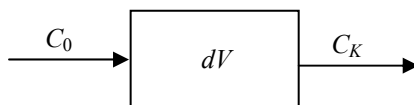


Рис. 7. Схема реактора

Из кинетического уравнения реакции первого порядка, которое имеет вид:

$$-\ln(1 - F) = k\tau, \quad (7)$$

и уравнения зависимости экспериментальной константы скорости реакции от концентрации водорода

$$\ln(k) = A + n\ln(C), \quad (8)$$

можно вывести уравнение, необходимое для расчета требуемого времени контакта и, следовательно, объема катализатора для достижения заданной степени конверсии водорода. Для этого вводим переменную x ,

$$x = \frac{C_0}{C}; \quad (9)$$

$$-\ln\left(1 - \frac{C_0 - C}{C_0}\right) = -\ln\left(\frac{C_0 - C_0 + C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \ln(x). \quad (10)$$

Берем производную от V по x

$$\frac{dV}{dx} = \left[G \frac{\ln(x)}{f(C)} \right]' = \frac{G}{xf(c)}. \quad (11)$$

Берем производную от x по концентрации водорода C

$$\frac{dx}{dc} = \left[\frac{C_0}{C} \right]' = -\frac{C_0}{C^2}. \quad (12)$$

Отсюда находим производную v по концентрации водорода C

$$\frac{dV}{dx} \frac{dx}{dc} = \frac{dV}{dc} = -\frac{GCC_0}{C_0 C^2 f(c)} = -\frac{G}{Cf(c)}. \quad (13)$$

Рассчитываем объем катализатора

$$V = \int dV = \int_{C_0}^{C_K} \frac{-GdC}{Cf(c)} = \int_{C_0}^{C_K} \frac{-GdC}{C e^{A+n \ln C}} = \frac{G}{e^A} \int_{C_0}^{C_K} \frac{dC}{C^{n+1}} = \frac{G}{e^A n} \left(\frac{1}{C_K^n} - \frac{1}{C_0^n} \right); \quad (14)$$

$$V = \frac{G}{e^A n} \left(\frac{1}{C_K^n} - \frac{1}{C_0^n} \right). \quad (15)$$

На рис. 8. представлена графическая иллюстрация уравнения (14) при расчете на поток воздуха 1500 м³/ч. Из данного графика видно, что для уменьшения концентрации от 100 до 5 ppm понадобится 2 м³ катализатора. Следует отметить, что основное количество катализатора (70 %) будет расходоваться в области низких концентраций (менее 10 ppm).

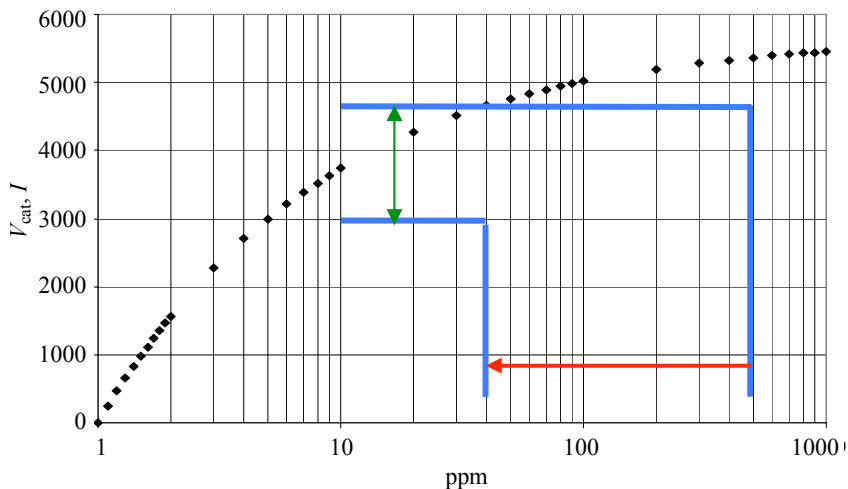


Рис. 8. Зависимость объема катализатора от концентрации водорода до и после каталитического слоя

Заключение

В работе был исследован образец гидрофобного Pt катализатора, предназначенного для глубокого окисления водорода. Показано, что при линейных скоростях более 0,65 м/с внешнедиффузионное торможение перестает оказывать серьезное влияние на процесс. Наличие паров воды осложняет протекание реакции из-за конкурентной адсорбции паров воды, кислорода и водорода на активных центрах катализатора. При этом экспериментальный порядок реакции отклоняется от первого и наблюдается концентрационная зависимость константы скорости реакции. С учетом этого выведено уравнение для расчета объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени превращения.

Список литературы

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Минздрав России, 2009. С. 70.
2. Розенкевич М. Б., Магомедбеков Э. П. Пути решения проблемы газовых выбросов трития // Безопасность окружающей среды. 2009. № 1. С. 90–93.
3. Папченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. С. 592.
4. Современный катализ и химическая кинетика: Пер. с англ. / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. С. 504.