

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Иванова Наталия Анатольевна

**Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на
основе гидрофобных катализаторов**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель кандидат технических наук, Пак Юрий Самдорович, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры технологии изотопов и водородной энергетики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор,
Собянин Владимир Александрович

Главный научный сотрудник лаборатории
каталитических процессов в топливных
элементах ФГБУН «ФИЦ «ИК СО РАН»

Доктор технических наук,
Юхимчук Аркадий Аркадиевич

Заместитель начальника научно-
исследовательского отделения по НИР
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Кандидат технических наук,
Борзенко Василий Игоревич

Заведующий лабораторией водородных
энергетических технологий ОИВТ РАН

Защита состоится 24 сентября 2020 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01

кандидат технических наук Стоянова А.Д.



Общая характеристика работы

Актуальность темы: В настоящее время крайне перспективным является увеличение доли генерации электроэнергии атомными электростанциями (АЭС).

Однако в процессе своей эксплуатации любой ядерный объект, включая АЭС, является источником радиоактивного загрязнения, в том числе радиоактивным изотопом водорода – тритием. Решение задачи детритизации технологических потоков предприятий атомной отрасли осуществляется наиболее эффективными способами разделения изотопов водорода. Благодаря прогрессу в разработке гидрофобных катализаторов в конце 20 века наиболее эффективным способом разделения считается химический изотопный обмен (ХИО) в системе «вода – водород», характеризующийся высокими значениями коэффициентов разделения. В мировой практике нашел практическое применение процесс ХИО в системе «вода-водород», комбинированный с электролизером в качестве нижнего узла обращения потоков (НУОП) (СЕСЕ – процесс). СЕСЕ-процесс применяется для изотопной очистки от трития тяжелой и легкой воды, переработки тяжеловодных отходов. Для реализации всех преимуществ СЕСЕ-процесса в качестве верхнего узла обращения потоков (ВУОП) необходимо устройство для безопасного окисления водорода, которое позволит обеспечить полный перевод потока водорода в поток жидкой воды. Оптимальным решением для ВУОП является низкотемпературный каталитический конвертор на основе гидрофобного катализатора окисления водорода. Отсутствие в настоящее время в России необходимого гидрофобного термостойкого катализатора, а, следовательно, безопасного и надежного ВУОП, во многом ограничивает и усложняет использование СЕСЕ-процесса.

Из всего вышеперечисленного следует, что создание надежного и высокоэффективного реактора окисления водорода на основе отечественного гидрофобного катализатора позволит в значительной степени усовершенствовать и упростить ВУОП установок детритизации и обеспечит внедрение передовых технологий в области разделения изотопов водорода.

Целью настоящей работы является разработка отечественного гидрофобного термостойкого катализатора окисления водорода в стехиометрической (сверхстехиометрической) смеси с кислородом для низкотемпературного каталитического конвертора, являющегося центральным элементом ВУОП установок химического изотопного обмена водорода в системе «вода-водород».

Для успешного достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определение основных закономерностей, эксплуатационных характеристик и рабочих параметров низкотемпературного каталитического конвертора на примере отечественного полимерного катализатора марки РХТУ-3СМ.
2. Выявление требований к основным свойствам применяемого в низкотемпературном конверторе катализатора окисления водорода исходя из условий его эксплуатации.
3. Разработка оригинальной методики приготовления гидрофобного термостойкого платинового катализатора окисления водорода на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного с целью придания его поверхности гидрофобных свойств.
4. Установление взаимосвязи между условиями синтеза, включая способ модификации и тип модификатора, и параметрами получаемых образцов катализаторов.
5. Испытания приготовленного катализатора в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе для определения корреляций между свойствами катализатора и эффективностью процесса окисления.

б. Разработка технологической схемы, монтаж, и запуск низкотемпературного конвертора сжигания водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора в составе верхнего узла обращения потоков для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Научная новизна:

1. Разработана оригинальная методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.
2. Уточнены условия проведения процесса синтеза гидрофобного платинового катализатора окисления водорода с концентрацией активного металла 0,2-0,5 масс. % на основе неорганического носителя γ -Al₂O₃ с повышенной термостойкостью не менее 623К.
3. Установлены корреляции между условиями синтеза, типом и концентрацией модификатора, и основными физико-химическими и каталитическими свойствами синтезированного катализатора окисления водорода на неорганической основе, включая определение оптимальных параметров синтеза.
4. Разработана оригинальная методика проведения ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации в лабораторных условиях и относительно небольших временах.

Практическая значимость:

1. Разработан гидрофобный катализатор на неорганической основе типа Pt/Al₂O₃(модифицированный) с повышенной термостойкостью не менее 623 К для процесса низкотемпературного окисления водорода в конверторе (рабочая температура процесса окисления не более 353 К) с прямым контактом теплоносителя и зерен катализатора.
2. Определены основные рабочие параметры работы низкотемпературного каталитического конвертора на основе гидрофобных катализаторов окисления водорода (полимерного катализатора марки РХТУ-3СМ и разрабатываемого катализатора на неорганической основе типа Pt/Al₂O₃(модифицированный)) в широком диапазоне концентрации водорода в потоке кислорода (воздуха), которые в дальнейшем могут использоваться для расчета и проектирования конверторов окисления водорода.
3. Предложен способ ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования катализатора окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом для определения стабильности его характеристик в процессе эксплуатации в лабораторных условиях и относительно небольших временах.
4. Проведены монтаж установки и испытание верхнего узла обращения потоков (блока сжигания водорода в стехиометрической смеси с кислородом на основе гидрофобного катализатора) для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Положения, выносимые на защиту

1. Методика модификации неорганического носителя катализатора окисления водорода с целью придания его поверхности гидрофобных свойств, характеризующихся углом смачивания поверхности 110-150°.
2. Результаты физико-химических исследований образцов гидрофобного катализатора окисления водорода на неорганической основе с повышенной термостойкостью, включая основные корреляции между составом образцов и их свойствами.

3. Результаты кинетического эксперимента и расчета кинетических параметров реакции окисления низких концентраций водорода в потоке воздуха в температурном диапазоне 293–363 К, а также их зависимости от состава образцов разрабатываемого катализатора.

4. Результаты исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе разработанного катализатора, включая проведение ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования стабильности свойств катализатора и запуск верхнего узла обращения потоков в составе установки разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

Личный вклад автора. Автор непосредственно разрабатывал методику синтеза нового термостойкого катализатора окисления водорода, включая подбор носителя, типа и концентрации модификатора, разработку методики модификации и уточнение условий приготовления катализатора, а также предложил и обосновал метод ускоренного тестирования катализатора с целью определения стабильности его свойств. Результатом проведенного исследования стал запуск установки химического изотопного обмена водорода в системе «вода-водород» с верхним узлом обращения потоков на основе конвертора, заполненного новым гидрофобных катализатором окисления водорода с повышенной термостойкостью.

Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2013–2018 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Апробация работы: На основе материалов диссертации были подготовлены доклады для следующих конференций: 9th, 10th, 11th International School for Young Scientists and Specialists «Interaction of hydrogen isotopes with constructional materials» (2014, Сапов; 2015, Петрозаводск; 2016, Серпухов); X–XII United Congress of Chemical Technology of Youth (2014, 2015, 2016, Москва); XIII, XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (2015, 2016, Москва); International R&D School-Conference of Young Scientists and Students «Education and science for sustainable development» (2016, Москва); V International School-Conference of Chemical Technology (2016, Волгоград); III Российский конгресс по катализу, РОСКАТАЛИЗ (2017, Нижний Новгород).

Публикации: По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, 2 статьи, входящие в международные базы цитирования, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц и 64 рисунка. Список литературы включает 171 наименование.

Автор выражает благодарность за проведенные исследования катализаторов ЦКП имени Д. И. Менделеева. Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор код 0020605, конкурс УМНИК 15-12 в НИЦ «Курчатовский институт»), а также в рамках выполнения научно-исследовательских работ в НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1808 от 14.08.2019 подтема б).

Общее содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Литературный обзор (Глава 1) посвящен проблемам переработки и утилизации тритиевых радиоактивных отходов, образующихся в процессе эксплуатации ядерных, а также термоядерных объектов. Показана высокая целесообразность применения установок по переработке тритированных жидких отходов на основе СЕСЕ процесса, ввиду его явных преимуществ, а также необходимость его совершенствования за счет создания надежного верхнего узла обращения потоков на основе каталитического конвертора водорода. Также в главе 1 приведены основные характеристики существующих в настоящее время катализаторов окисления водорода и методики их синтеза, сформулированы основные требования к катализатору низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе. На основе литературного обзора сделан вывод об актуальности настоящего исследования, определены его цель и основные задачи.

В **методической части (Глава 2)** приведены основные характеристики используемых в работе материалов, включая исходные марки носителей для катализатора окисления водорода на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, состав и свойства веществ-модификаторов (таблица 1).

Таблица 1.

Основные характеристики исходных носителей.

(* -здесь и далее, измерено в ЦКП им. Д.И. Менделеева)

Марка	НП-1	Трилистник (TL)	SG	№
Основная фаза	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1
Форма частиц	Экструдат (2.8±0.2)×3-4 мм	Цилиндры 2.0×2.0-4.0 мм	Гранулы круглой или овальной формы диаметром 4.0-6.0 мм	2
Насыпная плотность, г/см ³	0.7-0.8	0.6±0.1	0.7±0.1	3
Удельная поверхность, м ² /г	240-260 м/г	200±10	340±20	4
Термостойкость, °С	>500	500-600	500-600	5
Общий объем пор*, см ³ /г	0.7±0.05	0.7±0.05	0.45±0.05	6
Средний диаметр пор*, нм	9.2±0.05	10.7±0.05	5.2±0.5	7
Значение угла смачивания θ , гр.	<90°	<90°	<90°	8

Перечислены физико-химические методы анализа: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (С/ПЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия EDS, низкотемпературная адсорбция водорода, метод определения краевого угла смачивания поверхности, методика определения термостойкости. Представлены также схемы экспериментальных установок для определения константы скорости окисления микроконцентраций водорода в потоке воздуха (рисунок 1-А) и стенда для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода (рисунок 1-Б). Представлена методика расчета константы скорости реакции окисления микроконцентраций водорода по кинетическому уравнению первого порядка: $k = -(\ln(1-F))/\tau$ (1), где k – константа скорости реакции, с⁻¹; F – степень конверсии (превращения) водорода; τ – время контакта смеси газов со слоем катализатора, с.

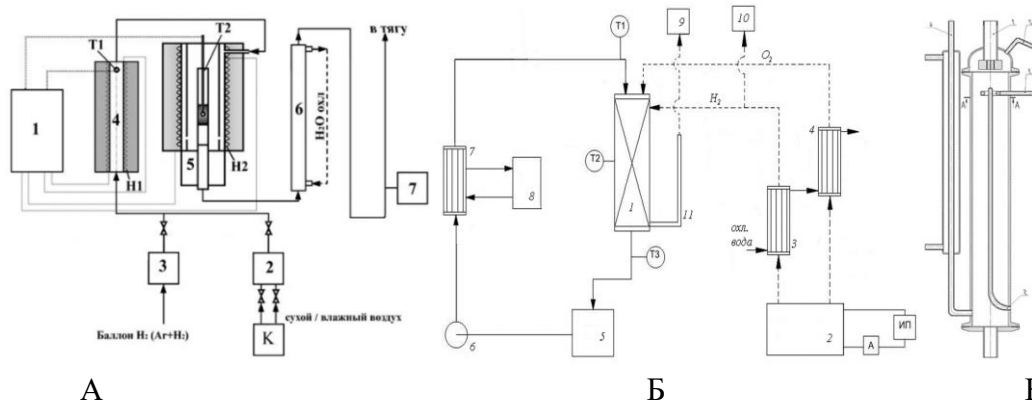


Рисунок 1. Схемы установки для определения каталитической активности (А) и стенда (Б) для испытания конвертора водорода (В) на основе гидрофобных катализаторов.

Изложена методика проведения ускоренного «старт-стоп» стресс-тестирования стабильности и долговечности свойств катализатора. Методика включала циклирование процессов «пуск - рабочий режим - остановка» каталитического конвертора с определенной загрузкой катализатора. Среднее количество циклов составило 50. Общее время в рабочем режиме около 40 часов. Испытания в процессе ускоренного «старт-стоп» тестирования позволили обеспечить максимальное падение характеристик катализаторов низкотемпературного окисления водорода и прогнозировать их работу в конверторе. В качестве катализаторов сравнения на основе литературных данных были выбраны полимерный платиновый катализатор марки РХТУ-3СМ и японский гидрофобизированный катализатор Pt/SiO₂.

В **Главе 3** представлены основные закономерности процесса низкотемпературного окисления в каталитическом конверторе водорода на основе гидрофобного Pt-катализатора марки РХТУ-3СМ (концентрация платины 0.8-1.0 масс. %), эксплуатационные характеристики и рабочие параметры аппарата. Сделаны выводы, что:

1. не выявлено влияния линейной скорости истечения водорода из кольцевого ввода (в диапазоне 1.7 – 3.8 м/с) на распределение тепловой нагрузки по высоте аппарата;
2. окисление водорода в сверхстехиометрическом соотношении с кислородом в диапазоне избытка кислорода 0-20 об. % не оказывает влияния на протекание процесса низкотемпературного окисления;
3. увеличение диаметра конвертора от 30 до 72 мм приводит вероятно к неравномерному распределению газов и воды в аппарате и возможно росту влияния продольного перемешивания на характеристики процесса низкотемпературного окисления, что выражается в снижении удельной производительности аппарата по водороду от 3.3 до 1.2 дм³ H₂ ч⁻¹ на см³ катализатора;
4. оптимальный поток орошающей воды (моль/ч) в конверторе находится в соотношении с входящим потоком водорода (моль/ч) как 1 к 6-8, что обеспечивает достаточную эффективность отвода тепла от зерен катализатора, необходимый тепловой режим каталитического слоя и отсутствие физического уноса водорода потоком воды.
5. температура входящего потока орошающей воды в процессе пуска конвертора должна составлять не менее 40 °С, что позволяет обеспечить надежную и стабильную работу катализатора в режиме эксплуатации.

Установлен профиль распределения тепловой нагрузки по высоте конвертора (рис. 2).

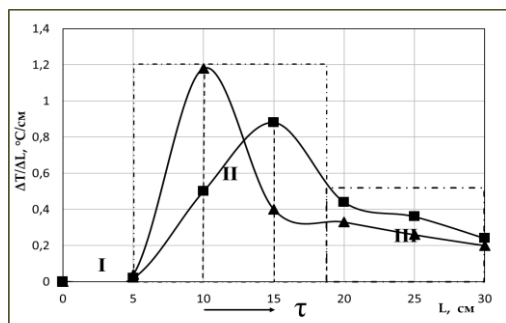


Рисунок 2. Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора: поток орошающей воды 22.7 л/ч, поток водорода 100 дм³/ч: после окисления 100 дм³ H₂ – треугольники; после окисления 4000 дм³ H₂ – квадраты. На оси ординат ΔT – разность температур в двух ближайших точках измерения профиля распределения температуры, ΔL – расстояние между этими точками по высоте аппарата.

Представленную зависимость тепловой нагрузки 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. 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. Для третьей области (рис. 2, III) характерно небольшое постоянное значение тепловой нагрузки, связанное с окислением остаточных количеств водорода. Таким образом, основная тепловая нагрузка, составляющая 1.2 °C/см в максимуме по сравнению со средним значением, равным около 0.3 °C/см, наблюдается для первых 10 см каталитического слоя. Смещение температурного максимума с ростом количества окисленного водорода от 100 дм³ водорода (треугольники на рис. 2) до 4000 дм³ (квадраты на рис. 2) за время проведения эксперимента (τ на графике) свидетельствует о постепенной дезактивации катализатора в верхней части аппарата и падении его активности в течение срока испытаний, что приводит к снижению эффективности его работы и падению степени конверсии водорода. При эксплуатации это приведет к уменьшению ресурса работы установки в целом.

Для установления влияния тепловой перегрузки на стабильность и долговечность катализатора марки РХТУ-3СМ было проведено ускоренное «старт-стоп» стресс-тестирование и определено изменение каталитической активности загруженного катализатора после теста в процессе окислению водорода.

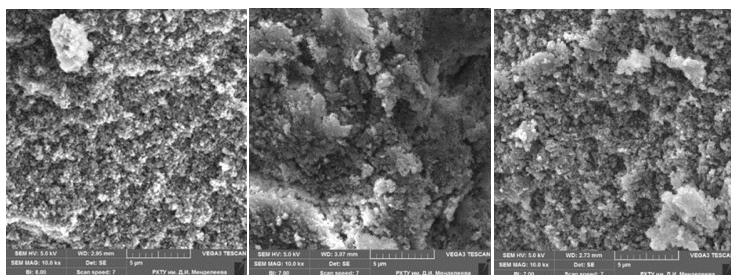


Рисунок 3. Внутренняя структура поверхности катализатора РХТУ-3СМ: слева - исходного; в центре - выгруженного из нижней части конвертора; справа - выгруженного из верхней части конвертора (СЭМ, шкала бар 5 μ).

Таблица 2. Каталитическая активность образцов (области по рисунку 2).

Катализатор		K, с ⁻¹
марка	образец	
РХТУ-3СМ	исходный	5.4±0.3
	II область	1.5±0.5
	III область	5.4±0.3
Pt/SiO ₂	исходный	7.4±0.2
	II область	0.9±0.5
	III область	4.4±0.3

Ускоренное «старт-стоп» стресс-тестирование было проведено в следующих условиях: поток орошающей воды составлял 11.9 л/час; температура подаваемой в конвертор воды составляла 40°C. В течение 50 циклов стресс-тестирования катализатора марки РХТУ-3СМ в

конверторе было окислено $4.1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$. После чего катализатор был выгружен и исследован. Аналогично был исследован японский катализатор Pt/SiO₂.

При рассмотрении активностей катализаторов в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода (таблица 2) отмечалось падение константы скорости выгруженного катализатора примерно в 3 раза для марки РХТУ-3СМ и в более, чем 7 раз, для катализатора Pt/SiO₂. Разница объясняется повышенной тепловой нагрузкой на верхние слои катализатора, приводящей к их дезактивации. При рассмотрении внутренней поверхности катализатора РХТУ-3СМ (рис. 3, II область) видно, что поверхность неоднородна, поры более объемные, структура укрупнена, наблюдается сплавление полимерного носителя, образование агломератов в глубине зерен. Таким образом, снижение каталитической активности РХТУ-3СМ в процессе работы в каталитическом конвертере водорода наблюдается из-за: локального перегрева зерен, что приводит к нарушению поверхностной структуры катализатора, его термическому разложению; разрушения зёрен катализатора в процессе резкого увеличения давления внутри пор, создаваемого перегретым водяным паром в силу затруднений при отводе продуктов реакции, связанных с неразвитой внешней поверхностью носителя.

В Главе 4 представлена методика приготовления термостойкого платинового катализатора окисления водорода на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного с целью придания его поверхности гидрофобных свойств. Систематизированы требования к носителям катализаторов реакции низкотемпературного окисления водорода: высокоразвитая удельная поверхность ($200\text{-}400 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), развитые приповерхностные поры, гидрофобность поверхности (угол смачивания не менее 110°) и высокая термостойкость (не менее 573K).

В результате для проведения исследований были подобраны марки неорганического носителя (рис. 4), основную фазу которых составляет $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ трех марок, а именно НП-1 и трилистник TL (производство ЗАО «РКЗ», РФ) и SG (производство Sorbis Group, Гон-Конг).

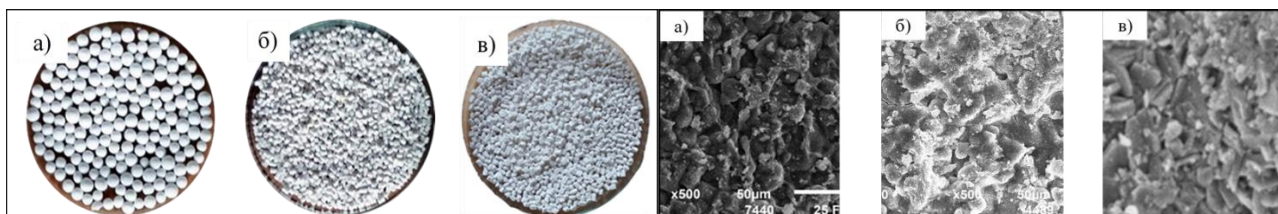


Рисунок 4. Внешний вид (слева) и СЭМ-изображения внешней поверхности (справа, шкала бар 50 м) носителей выбранных марок: а) – SG, б) – НП-1, в) – TL.

Носители на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают достаточно высокими значениями термостойкости, однако их поверхность гидрофильна. Используемые модификаторы позволяют придать поверхности гидрофобные свойства и должны удовлетворять следующим требованиям: иметь минимальное влияние на основные характеристики носителя; покрытие должно быть равномерным, несмываемым, термически и химически стабильным; а процесс модификации не должен ухудшать селективность катализатора и должен быть экономически выгодным. В рамках исследования были использованы эмульсия на основе кремнийорганических соединений (полиалкилсилоксанов – ПАС) и высокодисперсный порошок гидрофобных нано частиц диоксида кремния SiO₂*.

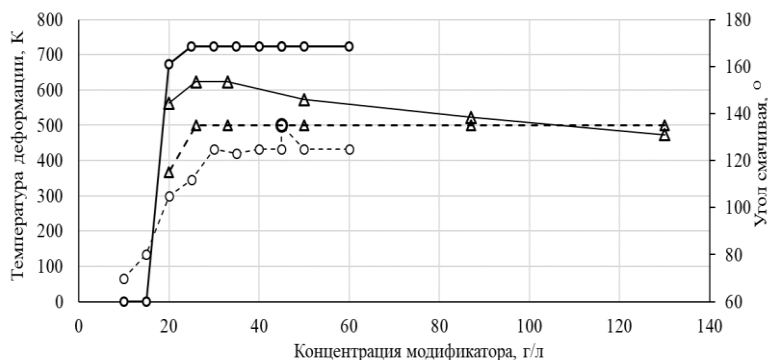


Рисунок 5. Зависимость параметров образцов (сплошная линия – температура деформации модифицированного слоя; пунктирная линия – угол смачивания) от концентрации модификатора в растворе: – ПАС, ○ – SiO₂^{*}.

Избыток гидрофобизатора ПАС на поверхности носителя образует многослойную пленку, которая блокирует внутренние поры и снижает стабильность получаемого гидрофобного слоя (рис. 5, Δ). Определено оптимальное значение концентрации ПАС в модифицирующем растворе равное 26 г/л, соотношение модификатор:носитель составило 1:5. При модификации SiO₂^{*} свойства полученных образцов сильно зависят от концентрации частиц в исходном растворе. Из представленных на рис. 5 данных видно, что наибольшей гидрофобности удастся добиться при двукратной обработке поверхности коллоидным раствором частиц с концентрацией 45 г/л и соотношением SiO₂^{*}:носитель:ацетон как 1:1:1. Повторная обработка делает структуру микрорельефа и систему гидрофобных капилляров более развитой, усиливая гидрофобные свойства.

Таблица 3.

Параметры и условия модификации образцов носителей.

Марка модификатора	ПДМС	SiO ₂ [*]
I подготовка раствора	V _{мод.} :V _{ацетон} :V _{нос} как 1:4:5	V _{мод.} :V _{ацетон} :V _{нос} как 1:1:1
II пропитка	при 293К в течение 24 часов	при комнатной температуре (293К) в течение 120 часов, первые 40 часов производится постоянное перемешивание
III сушка	при 393К в течение 3 часов	проводится в четыре стадии: 1.4 часа при 383К для удаления избытка ацетона; 2.1 час при 423К для удаления ацетона из внутренних пор; 3.прокаливание в течение часа при 673 К; 4.прокаливание при 723 К в течение часа с целью закрепления частиц на поверхности носителя.

Процесс модификации SiO₂^{*} более длительный и трудоёмкий в сравнении с методом ПАС, поскольку требует предварительного перевода порошка в псевдоколлоидный раствор и закрепления образованного рельефа частиц на поверхности подложки методом прокаливания. Метод комбинированной обработки образцов (combo - комбинированный) предполагает последовательное нанесение SiO₂^{*}, а затем ПАС по вышеизложенным (табл. 3) методикам. В данном случае закрепление частиц на поверхности носителей происходит за счет пленки органического вещества, нанесенного на поверхность.

В результате проведения модификации носителей были получены 9 различных модифицированных образцов, изучены их структурные свойства (табл. 4). Структурные характеристики носителей в большей степени аналогичны исходным гидрофильным образцам (таб. 1).

Таблица 4.

Свойства синтезированных образцов модифицированных носителей.

№	Образец носителя ²	Удельная поверхность*, м ² /г	Пористость* (микропоры*), см ³ /г	Средний диаметр пор*, нм	Угол смачивания, °	T деформации модифицированного слоя, К
1	WPO-PAL-NP	170±10	0.42±0.05	8.7±0.5	145±5	573±10
2	WPS-PAL-NP	185±10	0.45±0.05 (0.004)	9.0±0.5	140±5	723±10
3	WPC-PAL-NP	165±10	0.41±0.05	8.7±0.5	140±5	623±10
4	WPO-PAL-SG	300±20	0.40±0.05	4.5±0.5	150±5	573±10
5	WPS-PAL-SG	320±20	0.43±0.05 (0.004)	5.1±0.5	125±5	723±10
6	WPC-PAL-SG	260±20	0.35±0.05	4.0±0.5	140±5	673±10
7	WPO-PAL-TL	198±10	0.65±0.05	10.5±0.5	130±5	573±10
8	WPS-PAL-TL	200±10	0.68±0.05 (0.005)	11.0±0.5	140±5	723±10
9	WPC-PAL-TL	195±10	0.61±0.05	9.5±0.5	145±5	723±10

Наблюдается образование микропор непосредственно частицами кремнезема для образцов WPS-. Для образцов WPC- значительное падение удельной поверхности и пористости происходит из-за роста толщины двойного модифицированного слоя. Характеристики гидрофобного модифицированного слоя практически не зависят от марки носителя и определяются в большей степени природой модификатора и способом модификации. Полученные значения температуры деформации модифицированного слоя, иначе температуры полной потери поверхностью гидрофобных свойств, превышают 573 К, что более чем в два раза превышает данное значение для катализатора марки РХТУ-3СМ. Образцы WPS- обладают большими значениями температуры деформации слоя, однако постепенное разрушение сформированного слоя нивелирует данное преимущество.

На основе полученных гидрофобных образцов носителей были синтезированы Pt-катализаторы. Платину наносили методом пропитки носителя с использованием в качестве прекурсора раствора хлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$ в ацетоне. Пропитка осуществлялась в течение 3 суток при комнатной температуре. Затем проводилась сушка носителя при температуре 403 К в течение 6 часов потоком сухого азота. Восстановление платины проводилось потоком влажного водорода при температуре 403 К в течение 6-8 часов.

На рисунке 6 показано образование пленки полимера на поверхности катализатора WPO-PAL-5-TL, четко выраженный микрорельеф на снимке катализатора WPS-PAL-5-TL. Структура модифицированного слоя образцов WPC-PAL-5-TL сочетает микрорельеф частиц кремнезема и пленку полимера (рис. 6-В).

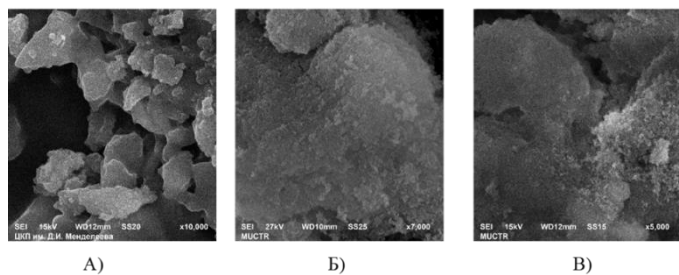


Рисунок 6. СЭМ-изображения внешней поверхности катализаторов WPO-PAL-5-TL(A), WPS-PAL-5-TL(Б) и WPC-PAL-5-TL(В) (шкала бар 1 м).

² В таблице 4 в наименовании образцов WP – water proof (водостойкий); затем тип модификатора O – модификатор ПАС, S – модификатор SiO₂*, C – combo (комбинированный) модификатор; затем P – платина, Al – алюминий; затем тип носителя NP – НП-1, SG – Сорбис групп, TL – трилистник.

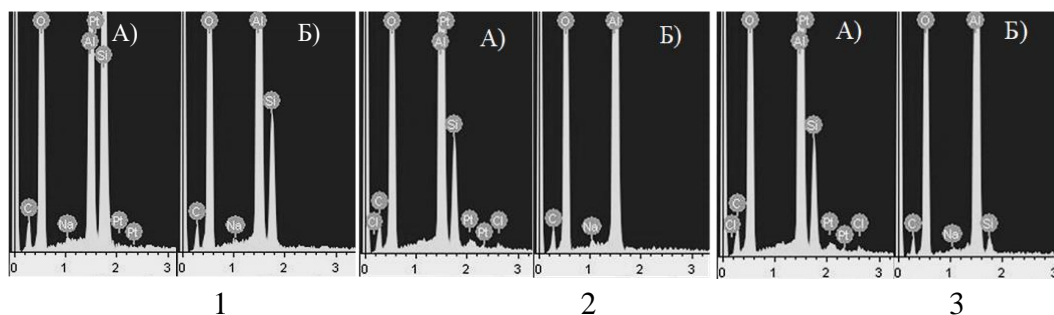


Рисунок 7. EDS-спектры элементного анализа катализаторов WPO- (1), WPS- (2), WPC- (3): А)-внешняя, Б)-внутренняя поверхность.

Полученные в данной работе «корочковые» (рис. 7) катализаторы обладают рядом достоинств при использовании в процессе окисления водорода. Распределение активных центров катализатора на поверхности зерна и вблизи приповерхностного слоя в значительной степени упрощает отвод тепла и продукта реакции, что повышает эффективность процесса и предотвращает перегрев внутреннего объема зерен катализатора и возникновение в зерне температурного градиента.

Таблица 5.

Каталитические характеристики образцов.

№	Наименование	Константа скорости реакции окисления водорода, К, с ⁻¹			Наблюдаемая энергия активации, E _A , кДж/моль	Содержание платины, масс. %
		303К	333К	363К		
1	WPO-PAL-5-SG	1.2±0.5	4±0.3	6.3±0.2	31±1	0.5
2	WPS-PAL-5-SG	1.6±0.5	4.4±0.3	8.6±0.2	35±1	0.5
3	WPC-PAL-5-SG	0.7±0.5	1.6±0.5	4.9±0.3	40±1	0.5
4	WPO-PAL-5-NP	1.1±0.5	4.0±0.3	8.1±0.2	31±1	0.5
5	WPS-PAL-5-NP	2.0±0.5	5.1±0.3	13.0±0.2	29±1	0.5
6	WPC-PAL-5-NP	1.9±0.5	3.3±0.3	7.0±0.3	35±1	0.5
7	WPO-PAL-5-TL	1.4±0.5	5.7±0.3	16.1±0.1	45±1	0.5
8	WPS-PAL-5-TL	4.5±0.3	9.7±0.2	22.8±0.1	43±1	0.5
9	WPC-PAL-5-TL	3.1±0.3	6.9±0.2	20.8±0.1	40±1	0.5
10	WPS-PAL-25-NP		2.0±0.5			0.25
11	WPO-PAL-2-SG		1.8±0.5			0.2

Видно, что структура исходного неорганического носителя оказывает существенное влияние на каталитические свойства образцов (таб. 5). Максимальными характеристиками обладают катализаторы на основе носителя -TL, при выраженном количественном влиянии модификатора на наблюдаемую константу скорости реакции окисления водорода, что делает привлекательным их дальнейшие испытания с целью определения степени влияния сформированного гидрофобного модифицированного слоя катализатора на процесс низкотемпературного окисления водорода. Для всех носителей константы скорости реакции для WPS- (строки 2,5,8 таб. 5) в наименьшей степени зависят от модификатора, что объясняется наименьшим вкладом сформированного слоя в аддитивное значение наблюдаемой энергии активации данного процесса в силу меньшего диффузионного

сопротивления нанесенного рельефа частиц кремнезема. Влияние органического модификатора на образцы значительно зависит от размера пор исходного носителя. При полном заполнении свободного объема пор характерен рост наблюдаемой энергии активации (стр. 3,6,7). Данное явление усиливается при использовании комбинированной методики.

В **Главе 5** представлены исследования образцов синтезированных катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода в каталитическом конверторе. Максимальная удельная производительность аппарата по водороду составила 3.3 нл/мл_{кат}•ч и была получена в случае загрузки конвертора образцом WPO-PAL-5-TL (таб. 6). В данном случае удельная производительность определяется как количество водорода, окисленное на одном см³(мл) катализатора в течение одного часа работы конвертора в условиях полного окисления H₂.

Таблица 6.

Результаты исследований катализаторов в процессе окисления водорода.

Образец	WPS-PAL-5-TL	WPO-PAL-5-TL	WPC-PAL-5-TL
Поток водорода, G _{H2} , нл/час	39.4	65.6	45.63
Выделившееся тепло, Q _{выд} , Вт	138.9	231.5	161.2
Отведенное тепло, Q _{отв} , Вт	135.0	230.7	154.7
Погрешность определения теплового баланса, %	2.7	0.3	4.0
Разность температур орошающей воды, ΔT _{общ} , °С	13	16.6	12.2
Разность температур в слое катализатора, ΔT _{слоя} , °С	12.8	16.4	11
Производительность, P, нл/(мл _{кат} •час)	2.07	3.3	2.3
Остаточная концентрация водорода, C _{H2} , ppm	0	0	0

Наиболее эффективно осуществляется отвод тепла от катализаторов в диапазоне потоков 30-70 нл/ч по водороду. В силу высоких значений констант скорости реакции окисления водорода (таб. 5), наибольшее влияние оказывали время контакта, эффективность отвода тепла и гидрофобность образцов (таб. 6). В качестве основной причины возможно предположить структурные особенности и старение модифицированного слоя, а также снижение степени гидрофобности поверхности катализаторов в процессе их эксплуатации.

Значительное падение константы скорости для образца WPS-PAL-5-TL после стресс-тестирования связано с разрушением модифицированного слоя, то есть потерей гидрофобных свойств в результате разрушения микрорельефа частиц. Для данного образца значение энергии активации после испытаний составило 55 кДж/моль (исходное значение 43 кДж/моль). Разница в значениях констант скорости составляет 3.0 с⁻¹ после тестирования против 9.5 с⁻¹ до испытания при 333К. Для образцов WPC-PAL-5-TL и WPO-PAL-5-TL полученные экспериментальные значения констант скорости реакции и энергии активации каждого из образцов до и после тестирования совпали (значения представлены в таб. 5).

Были проведены исследования процесса низкотемпературного окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе синтезированных гидрофобных катализаторов WPS-PAL-25-NP (таб. 5, 10 строка.). Расширения зоны непосредственного протекания реакции окисления до 160-180 мм (рис. 8) удается добиться

уменьшением активности используемого катализатора за счет снижения содержания в его составе платины. Наличие плато на графике объясняется достижением предела скорости окисления водорода на катализаторе WPS-PAL-25-NP (константа скорости 2.0 с^{-1} при 333K), которая стабилизируется вплоть до истощения потока водорода. Максимальная тепловая нагрузка на катализатор уменьшилась в три раза с 1.2 К/см (РХТУ-3СМ, рис. 2) до 0.4 К/см (WPS-PAL-25-NP, рис. 8). Расширение зоны протекания реакции и снижение тепловой нагрузки на катализатор обеспечило стабильную работу конвертора и предотвратило перегрев катализатора в зонах максимальной нагрузки.

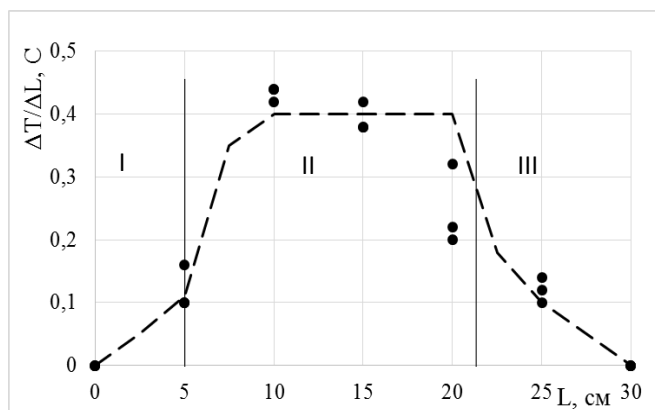


Рис. 8. Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора: поток орошающей воды $8,2 \text{ л/ч}$, поток водорода $50 \text{ дм}^3/\text{ч}$. На оси ординат ΔT – разница температур в двух ближайших точках измерения профиля распределения температуры, ΔL – расстояние между этими точками по высоте аппарата.

Завершающим этапом работы стали исследования низкотемпературного конвертора водорода в составе установки, реализующей процесс химического изотопного обмена (ХИО) в системе «вода-водород» в качестве основного аппарата ВУОП.

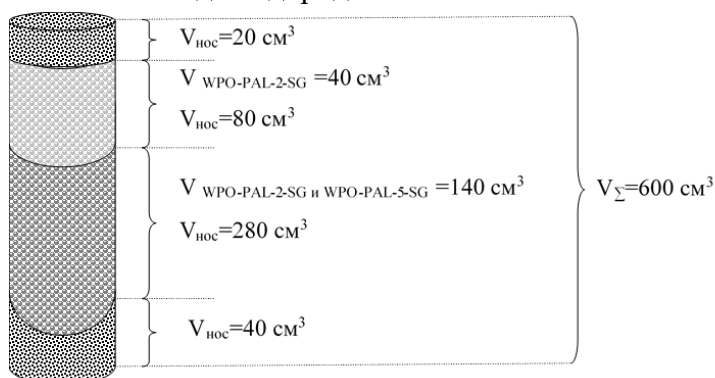


Рисунок 9. Схема загрузки конвертора.

Каталитический конвертор водорода (суммарный объем которого 600 см^3) в качестве верхнего узла обращения потоков (схема загрузки представлена на рис. 9) в составе установки ХИО (рис. 10) был загружен двумя типами исследуемых гидрофобных катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG и гидрофильным носителем..

В результате работы был проведен длительный 16 часовой эксперимент, в течение которого наблюдалась полная синхронизация работы нижнего узла обращения потоков (НУОП), колонны химического изотопного обмена (КХИО) и верхнего узла обращения потоков (ВУОП), эффективность окисления водорода составляла не менее 99.9999% (остаточная концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm).

В **Заключении** показано, что основным практическим результатом работы является разработанный гидрофобный термостойкий платиновый катализатор окисления водорода на неорганической основе, а также применение каталитического конвертора водорода на основе

разработанного катализатора в качестве ВУОП для установок разделения изотопов водорода в системе «вода-водород».

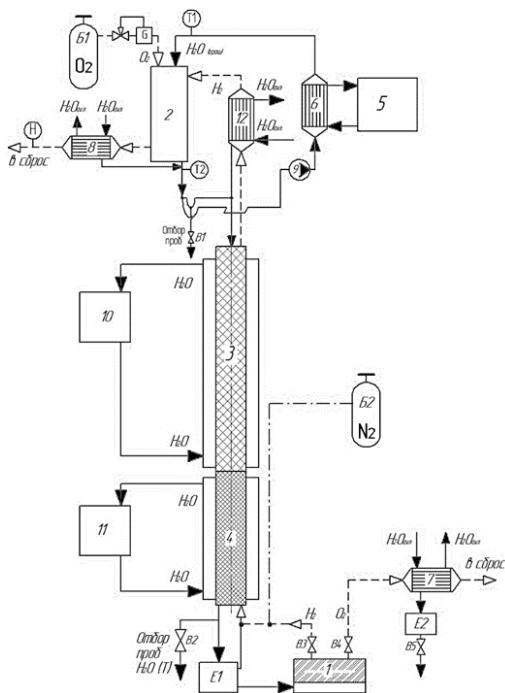


Рисунок 10. Схема установки, реализующей процесс ХИО в системе «вода-водород» с каталитическим конвертером водорода на основе разработанного катализатора в качестве ВУОП.

1 – электролизёр; 2 – низкотемпературный каталитический конвертер водорода; 3 – колонна химического изотопного обмена (ХХИО); 4 – насытительная часть ХХИО; 5 – криостат; 7, 8, 12 – холодильник-конденсатор; 6 – теплообменник; 8 – перистальтический насос; 10, 11 – термостат; E1 – ёмкость для сбора тритиевого концентрата; E2 – ёмкость для сбора конденсата; G – газовый контроллер потока кислорода; B1 – баллон с кислородом; B2 – баллон с азотом; T1, T2 – термомпары.

Выводы: 1. Разработана методика и проведен синтез высокотемпературного гидрофобного платинового катализатора на неорганической основе для процесса низкотемпературного окисления водорода.

2. Доказано, что создание приповерхностного модифицированного гидрофобного слоя не оказывает существенного влияния на исходные физико-химические свойства носителей независимо от природы носителя и типа модификатора, гидрофобизируя поверхность до углов смачивания не менее 140° . При этом термостойкость покрытия составляет не менее 350°C , а константы скорости реакции окисления превышают 4 с^{-1} при температуре 333K , что превосходит значения данных параметров для катализаторов марок РХТУ-3СМ (Россия) и Pt/SiO₂ (Япония).

3. Установлено, что разработанные образцы катализатора показывают стабильность кинетических свойств до и после проведения стресс-тестирования (для образцов WPC-PAL-5-TL и WPO-PAL-5-TL константа составляет 5.7 и 6.9 с^{-1} соответственно при 333K).

4. Показано, что снижение содержания платины в составе катализатора до 0.25 масс. %, катализатор WPS-PAL-25-NP (константа скорости реакции окисления $K=2\text{ с}^{-1}$ при 333K), позволило добиться расширения зоны непосредственного протекания реакции окисления водорода до 160-180 мм при сохранении высокой производительности аппарата, против 40-70 мм для катализатора марки РХТУ-3СМ ($K=5.5\text{ с}^{-1}$). Максимальная тепловая нагрузка на катализатор уменьшилась в три раза с 1.2 К/см (РХТУ-3СМ) до 0.4 К/см (WPS-PAL-25-NP). Расширение зоны протекания реакции и снижение тепловой нагрузки на катализатор обеспечило стабильную работу конвертера и предотвратило перегрев в зонах максимальной нагрузки.

5. Проведен пилотный запуск каталитического конвертера на основе разработанных катализаторов WPO-PAL-5-SG и WPO-PAL-2-SG в составе верхнего узла обращения потоков (ВУОП) для установки химического изотопного обмена в системе «вода-водород». Удалось

добиться полной синхронизации работы нижнего узла обращения потоков (НУОП), колонны химического изотопного обмена (КХИО) и ВУОП, эффективность окисления водорода составила не менее 99.9999% (остаточная концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ivanova N.A. et all. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. P. 29529-29536 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.096 (Scopus)
2. Ivanova N.A., Levchenko M.A., Pak Y.S. Synthesis, Characterization and Application of Thermostable Hydrophobic Pt Catalysts for Oxidation of H₂. Kataliz v promyshlennosti. 2018. Vol. 2. P. 57-65 (In Russ.) DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-57-65 (Web of Science)

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. Иванова Н. А., Морозова М. А., Рябов И. В. Способы окисления водорода в каталитическом конвертере на основе гидрофобных катализаторов // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. № 9-10 (6). С. 1–7 DOI: 10.1134/S2079562915050103
2. Сидорова Е.А., Морозова М.А., Иванова Н.А., Пак Ю.С. Модификация поверхности неорганических носителей для катализаторов окисления водорода // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8 (1). С. 62-68. DOI:10.1134/s2079562917010201
3. Иванова Н. А., Марунич С. А., Пак Ю. С. Конвертор водорода как верхний узел обращения потоков установок химического изотопного обмена в системе «вода-водород» // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 5. С. 225-234

Патент: Букин А.Н., Иванова Н.А., Марунич С.А., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б. Способ приготовления термостойкого гидрофобного платинового катализатора для реакции окисления водорода: пат. 2641113 Рос. Федерация. № 2017107090/04(012337); заявл. 03.03.2017; опубл. 16.01.2018

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

1. Иванова Н.А., Пак Ю.С. Разработка гидрофобного катализатора для реакции низкотемпературного окисления водорода // Сборник аннотаций Десятой международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова - Петрозаводск, 2015. С.49-50
2. Иванова Н.А., Сидорова Е.А. Изучение модификации поверхности неорганического носителя для катализаторов окисления водорода // Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» имени Легасова. Материалы конференции. Часть 1 – Москва, 2016. С. 60-63
3. Иванова Н.А., Морозова М.А., Пак Ю.С. Низкотемпературное каталитическое окисление как метод утилизации радиолитического водорода на объектах атомной отрасли // Сборник аннотаций V международной конференции-школы по химической технологии. том II. – Волгоград, 2016. С. 418-420
4. Иванова Н.А., Морозова М.А., Пак Ю.С. Синтез, изучение, применение термостойкого гидрофобного Pt-катализатора в реакции окисления водорода // III Российский конгресс по катализу: тезисы докладов конгресса, ИК СО РАН - Нижний Новгород, 2017. С. 423-424
5. Иванова Н.А., Морозова М.А., Рябов И.В. Способы окисления водорода в каталитическом конвертере на основе гидрофобных катализаторов // XIII Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа. Тезисы докладов – Москва, 2015. С.34