

ОПИС №2

ВЕСЦІ

АКАДЭМІІ НАВУК БССР

СЕРЫЯ

ФІЗІКА-ЭНЕРГЕТЫЧНЫХ

НАВУК

№ 2

340012, Дамедна-2,
пр. Куйбышева,
д. 213, кв. 78.

Асобны адбітак

Кашевель,
Добрадзень,

Чыстоў

Данесенай копіяй,
высваў перадачы ток
М-Т



(г. Москва)

Мінск 1983

ВАДАРОДНАЯ ЭНЕРГЕТЫКА

УДК 66.067.3:546.11

В. И. КОШЕЛЬ, А. А. ДОБРАДИН, Е. М. ЧИСТОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИЯМ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время отмечается быстрый рост производства водорода для химического синтеза, производства защитных и восстановительных газовых смесей и для энергетических целей [1]. Основным промышленным способом производства водорода пока остается конверсия углеводородов водяным паром с последующей отмывкой CO_2 моноэталомином и сепарацией влаги. Чистота водорода при указанном способе производства не превышает обычно 98—99%, что не позволяет в ряде случаев использовать его в качестве компонента защитных атмосфер или для питания электрохимических генераторов тока без дополнительной глубокой очистки.

Отделение водорода из смесей путем его диффузии через непористые металлические мембраны из сплавов на основе палладия позволяет получать водород особой чистоты, в котором примеси не индицируются самыми чувствительными методами анализа [2]. Такой процесс в настоящее время реализован в промышленном масштабе.

Лимитирующим фактором эксплуатации диффузионных отделителей водорода (ДОВ) при их работе на сухом конвертированном газе $(2-6)\% \text{CO} + (66-70)\% \text{H}_2 + (19-23)\% \text{CO}_2 + (4-8)\% \text{CH}_4$ является развивающийся в них процесс сажеобразования, что приводит к двум нежелательным явлениям: 1) блокированию поверхности разделительной мембраны; 2) закоксуванию коммуникаций и непрерывному росту гидродинамического сопротивления аппарата.

В настоящей работе излагаются результаты поисковых исследований, которые, по нашему мнению, обеспечивают надежность процесса диффузионного отделения водорода из конвертированного газа по фактору сажеобразования в рабочем объеме отделителя и в коммуникациях подвода и сброса разделяемого газа.

Проведенные нами ресурсные испытания элементарной ячейки диффузионного отделителя водорода трубчатого типа с фильтром из сплава Pd 80,58 Ag 15 Au 3 Pt 1,2 Ru 0,04 Al 0,8 (В-1) диаметром 2,5/2,3 мм и длиной 270 мм, помещенного в корпус из стали X18H10T с никелевыми коммуникациями подвода и сброса газовой смеси диаметром 2,2/2,0 мм, показали, что при работе на смеси 70% $\text{H}_2 + 30\% \text{CO}_2$ ($P=0,43$ МПа, $T=873$ К) с коэффициентом извлечения водорода 0,5—0,8 примерно через каждые 20 ч работы происходило закоксувание коммуникаций подвода и сброса газовой смеси. В рабочем объеме ячейки накапливалась сажа. Анализ сбрасываемого из ячейки газа показал наличие СО в количестве от 5 до 15%, а в сепараторе влаги, установленном на коммуникации сброса газа из ячейки, происходило накопление воды. Для продолжения ресурсных испытаний ячейка разбиралась, из коммуникаций и рабочего объема удалялась сажа. В процессе проведения 1000-часовых

ресурсных испытаний ячейки производительность фильтра снизилась на 20%, однако адгезии сажи на поверхности фильтра не наблюдалось. Таким образом, было показано, что в принципе отделение водорода из его смесей с CO_2 по фактору блокирования поверхности фильтра из сплава В-1 отложениями сажи вполне возможно, однако следует устранить закоксование коммуникаций подвода и сброса газовой смеси, а также избежать накопления сажи в рабочем объеме ячейки.

Термодинамический анализ процесса подавления сажеобразования в смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ путем повышения концентрации водяного пара и экспериментальная проверка такого способа подавления в диф-

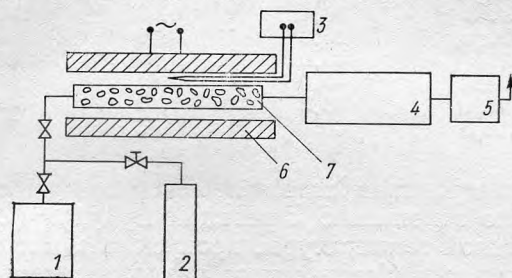


Рис. 1. Схема установки для изучения каталитической активности материалов: 1 — генератор CO ; 2 — баллон со смесью $\text{H}_2 + \text{CO}_2$; 3 — потенциометр ПП-63; 4 — хроматограф ЛХМ-8МД; 5 — расходомер; 6 — электropечь; 7 — реактор

фузионных отделителей водорода [3] показали его неперспективность для использования в процессе диффузионного отделения водорода из конвертированного газа.

Другой путь подавления сажеобразования предполагает использование того факта, что реакции, которые приводят к сажеобразованию при температурах диффузионного отделения водорода (573—873 К), протекают на поверхности твердых тел и практически отсутствуют в газовой фазе.

По данным [4], реакция водяного газа $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (1) протекает гомогенно лишь при температурах, превышающих 1073 К. Эта реакция приводит к окислению водорода и увеличению концентрации CO . Окись углерода является основным источником сажи в отделителях. Образование сажи происходит по реакции Будуара $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ (2). Другими реакциями образования сажи являются реакции распада карбониллов железа и термического распада метана. По нашим данным, метанирование CO в отделителях протекает в незначительных масштабах, а остаточный метан конвертированного газа распадается лишь при высоких коэффициентах извлечения водорода, превышающих 0,95. Образование и распад карбониллов железа и никеля в отделителях действительно происходят и приводят к карбонильной коррозии соответствующих элементов конструкции. Нами неоднократно наблюдались случаи разрывов никелевых коммуникаций подвода и сброса газовой смеси в результате карбонильной коррозии.

Для проведения эксперимента по дифференциации каталитической активности материалов по отношению к реакциям (1) и (2) нами по принципу проточного реактора изготовлена установка, изображенная на рис. 1, на которой были проведены исследования каталитической активности ряда металлов и сплавов по отношению к этим реакциям. Анализ газовой смеси на выходе из реактора проводился на хроматографе ЛХМ-8МД. В качестве газа-носителя применялся гелий, расход которого составлял 1 л/ч, сорбентом служил активированный уголь СКТ, ток детектора 120 мА, длина колонки 3 м, температура колонки 120 °С. Калибровка хроматографа проводилась по калибровочным смесям. Контактная поверхность испытуемых образцов оценивалась по средним геометрическим размерам частиц.

Таблица 1

Параметры реактора и образцов загружаемых материалов

Загружаемый материал	Материал реактора	Длина активной зоны реактора, см	Диаметр активной зоны реактора, см	Площадь поверхности катализатора, см ²	Объем катализатора, см ³
В-1	Кварц	27,5	1,03	194	0,485
В-2	Кварц	14,6	1,03	39,7	0,493
Ст. 3	Ст. 3	38,4	0,95	171,9	3
X18H10T	Кварц	20,0	0,79	44,4	2,8
Ni	Ni	40,0	0,3	66	0,35
Медь	Медь	40,0	0,6	109,6	1,65
ПСр-72	Кварц	15,0	1,03	43,24	14,1
Пирекс	Кварц	60	0,65	153	3,7

Для дифференцирования каталитической активности конструкционных материалов по отношению к реакции Будуара (2) через реактор, нагретый до заданной температуры, пропускалась окись углерода, полученная методом термокаталитического разложения муравьиной кислоты в присутствии H_3PO_4 с последующей химической очисткой [5]. Давление в реакторе в режиме продувки пробоотборника хроматографа 1,05 МПа. Скорость течения газа определялась пенным расходомером. Геометрические параметры реактора и загружаемых в него материалов приведены в табл. 1.

Первые эксперименты проводились в реакторах, изготовленных из тех же материалов, что и исследуемые. В дальнейшем, после обнаружения крайне низкой каталитической активности кварцевого стекла ($\sim 0,01\%$ выхода продукта), мы стали применять реакторы из кварцевого стекла, в которые загружались исследуемые материалы. Кроме того, стекло позволяло визуально наблюдать интенсивность сажеобразования.

Образцы исследуемых материалов в виде фракции подвергались промывке и обезжириванию органическими растворителями.

Загруженный испытуемым материалом реактор помещался в электропечь, температура в реакторе измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Изотермы выхода CO_2 по реакции термического распада CO при 873 К и давления газа в реакторе 1,05 МПа в зависимости от условного времени контакта приведены на рис. 2, а. Из этих данных следует, что равновесия указанной реакции за 200 с не достигается на поверхности

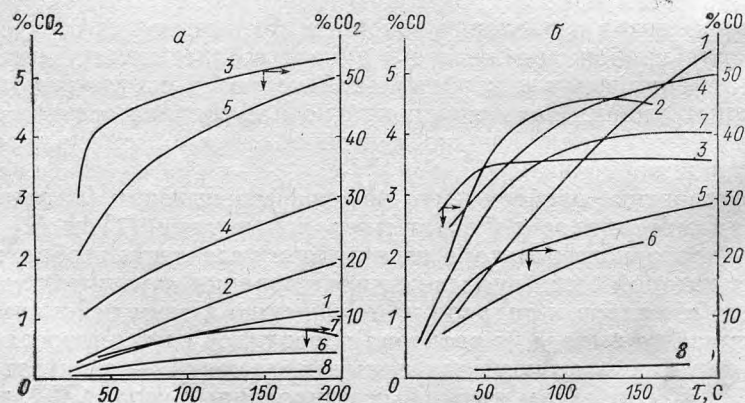


Рис. 2. Изотермы ($t=600\text{ }^\circ\text{C}$) выхода CO_2 по реакции распада CO (а) и CO по реакции водяного газа (б) на поверхности: 1 — В-1; 2 — В-2; 3 — сталь Ст. 3 (правая шкала); 4 — сталь X18H10T; 5 — никель; 6 — медь; 7 — припой ПСр-72 (правая шкала); 8 — пирекс

всех испытанных материалов. Следует учесть, что в условиях диффузионного отделения водорода условное время контакта газовой смеси с поверхностями рабочего объема и прогреваемыми участками коммуникаций примерно на 1—2 порядка меньше 200 с, если коэффициент извлечения водорода не превышает 0,9.

Как следует из рис. 2, а, сплав Pd 80, 58Ag 15 Au 3 Pt 1,2 Ru 0,04 Al 0,18 (В-1) обладает значительно меньшей каталитической активностью по отношению к реакции Будуара, чем сплав Pd 83 Ag 15 In 1,5 Y 0,5 (В-2). После 12-часовой экспозиции в СО при 873 К на поверхности обоих мембранных сплавов налет сажи оказался едва заметным, причем сажа не подвергалась полимеризации и не обладала заметным сцеплением с поверхностью указанных мембранных сплавов. Она легко удалялась путем обдувки поверхности потоком воздуха.

При проведении экспериментов с образцами стали Ст. 3 и никеля выход СО₂ снижался. Наиболее вероятной причиной является переход реакции в режим внешнедиффузионного торможения из-за блокирования поверхности отложениями сажи. Адгезия сажи на поверхности образцов стали Ст. 3 не позволяла провести ее полное удаление обдувкой или промывкой жидкостями. Сталь Х18Н10Т, как видно из рис. 2, а, имеет меньшую каталитическую активность, чем Ст. 3, однако характеризуется столь же прочной адгезией сажи.

Из всех испытанных металлов и сплавов медь обладает наименьшей каталитической активностью по отношению к реакции Будуара. Адгезия сажи на поверхности меди весьма слабая, и сажа легко удаляется обдувкой.

Стекла (кварц, пирекс) имеют самую низкую каталитическую активность по отношению к реакции Будуара, однако они в условиях эксплуатации диффузионных отделителей реагируют с влагой, образуя летучую метакремниевую кислоту, которая откладывается в виде игольчатых кристаллов в холодных участках коммуникаций. Поэтому применение стеклянных антикаталитических экранов или стеклоэмалевых покрытий элементов диффузионных отделителей мы считаем неперспективным.

Полученные данные с учетом изложенных выше соображений указывают на целесообразность применения в отделителях медных покрытий и ненагруженных медных элементов конструкции с целью подавления сажеобразования по реакции Будуара.

Далее испытывалась каталитическая активность тех же конструктивных материалов по отношению к реакции водяного газа (1). Методика, примененная в следующей серии экспериментов, не отличается от описанной выше. На вход проточного реактора подавалась сухая смесь Н₂ + 30% СО₂. Состав смеси выбран таким образом, чтобы содержание водорода было близким к его содержанию в конвертированном газе, получаемом паровой конверсией углеводородов.

Параметры реакторов и образцов испытываемых материалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры реактора и образцов испытываемых материалов

Загружаемый катализатор	Материал реактора	Длина активной зоны, см	Диаметр активной зоны, см	Поверхность катализатора, см ²	Объем катализатора, см ³
В-1	Кварц	27,5	1,03	194	0,485
В-2	Кварц	14,6	1,03	39,7	0,493
Ст. 3	Кварц	36,2	1,03	210	7,2
Х18Н10Т	Кварц	20,0	0,79	44,4	2,8
Ni	Кварц	26,0	1,03	109	0,4
Медь	Кварц	25,0	1,01	164,4	5,2
ПСр-72	Кварц	18	1,03	43,24	1,46
Пирекс	Пирекс	60	0,65	153	3,7

Изотермы выхода СО по реакции водяного газа на поверхности указанных в табл. 2 материалов показаны на рис. 2, б. Из него следует, что при 873 К и давлении смеси 1,05 МПа равновесие реакции водяного газа на поверхности Ст. 3 достигается за 80 с. На поверхности остальных материалов равновесия указанной реакции не достигается при времени условного контакта 200 с.

Мембранные сплавы В-1 и В-2 характеризуются относительно низкой каталитической активностью по отношению к реакции водяного газа (рис. 2, б, кривые 1, 2).

Сталь Ст. 3 и никель характеризуются весьма высоким уровнем каталитической активности по отношению к указанной реакции (рис. 2, б, кривые 3, 5). Сталь Х18Н10Т (кривая 4) обладает более низкой каталитической активностью, чем Ст. 3 или никель. Медь имеет по отношению к реакции водяного газа более низкую каталитическую активность, чем все остальные исследованные материалы, кроме пирекса (рис. 2, б, кривая 6).

Сопоставляя данные, приведенные на рис. 2, с учетом наблюдений по адгезии сажи, карбонильной коррозии и поведению стекол, следует сделать вывод, что наиболее подходящим материалом из исследуемых для нанесения антикаталитических покрытий на поверхности рабочего объема и коммуникаций диффузионных отделителей является медь. Использование меди в качестве материала для нагруженных давлением тонкостенных элементов конструкций отделителя невозможно из-за ее катастрофического охрупчивания вследствие водородной болезни.

Для проверки применимости меди в качестве антикаталитического материала, предупреждающего сажеобразование при работе отделителя водорода на конвертированном газе, нами были изготовлены диффузионные ячейки с медным тонкостенным корпусом и медными коммуникациями подвода и сброса смеси. Ячейки паялись медно-фосфорным припоем ПМФ-8 и медно-серебряным припоем ПСр-72. Испытание ячеек показало, что применение припоя ПМФ-8 приводит к практически полному отравлению фильтров из сплава В-1 и его поверхностной деструкции. Ячейки, собранные с применением припоя ПСр-72 и меди марки М00 (ГОСТ 856-66), показали ожидаемые результаты: после 120 ч работы на конвертированном газе при давлении 0,4 МПа и $T=873$ К производительность фильтра не изменилась, в сепараторе, установленном на сбросе газа из ячейки, вода отсутствовала. При вскрытии ячейки обнаружено, что цвет фильтров светло-серый, цвет внутренних поверхностей корпуса и коммуникаций светло-розовый без следов отложения сажи.

Наконец, испытания ячейки, собранной с применением припоя ПСр-72 и меди марки М4, показали, с одной стороны, отсутствие сажистых отложений и, с другой, развитие во времени процесса отравления фильтров, вероятно, за счет переноса фосфора, серы и мышьяка из меди М4 на поверхность фильтра через газовую фазу.

Таким образом, диффузионное отделение водорода из конвертированного газа может быть обеспечено с использованием мембранных сплавов В-1 и В-2 путем применения высокочистой меди в качестве антикаталитических покрытий и экранов. Стальные и никелевые детали, устанавливаемые в горячих зонах диффузионного отделителя, должны покрываться медью путем плакирования, газодиффузионного или электролитического меднения.

Summary

Investigation is made of the catalytic activity of alloys В-1, В-2, steel-3, steel Х18Н10Т, nickel, copper, solder НСр-72, Pyrex glass relatively the reactions $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ which result in soot formation in diffusive hydrogen separators. It is shown that the diffusive separation of hydrogen from a converted gas can be accomplished with the help of membrane alloys В-1 and В-2 by using highly pure copper as anticatalytic coatings and shields. Steel and nickel pieces set in the hot zones of diffusive separation should be copper-coated by means of cladding, gasodiffusive or electrolytic copper plating.

Литература

1. Легасов В. А.— Природа, 1973, № 3, с. 1—15.
2. Гольцов В. А.— В сб.: Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат, 1978, вып. 1, с. 193—230.
3. Гольцов В. А., Кошель В. И.— В сб.: Атомно-водородная энергетика. М.: ИАЭ, 1979, вып. 1/5, с. 52—79.
4. Кочубей В. Ф., Моин Ф. Б.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 6, с. 1203—1209.
5. Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов.— М.: Госхимиздат, 1963.— 419 с.

*Донецкий политехнический институт,
ВНИИ источников тока (г. Москва)*

*Поступила в редакцию
07.03.82*