



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА

ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
G21B 1/11 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012133572/04, 07.01.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.01.2010 JP 2010-002025

(45) Опубликовано: 10.10.2013 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 36-015014 B1, 01.09.1961. JP 48-016888 A, 03.03.1973. JP 56-089845 A, 21.07.1981. JP 60-087857 A, 17.05.1985. JP 50-053799 A, 13.05.1975. JP 62-247294 A, 28.10.1987. SU 1747146 A1, 15.07.1992. JP 2006-026605 A, 02.02.2006. US 2008044697 A1, 21.02.2008. JP 5038432 A, 19.02.1993. FR 2859042 A1, 25.02.2005. US 20040170885 A1, 02.09.2004. US 7288240 B2, 30.10.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 07.08.2012

(86) Заявка РСТ:
JP 2011/050150 (07.01.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/083833 (14.07.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

НОГУТИ Хироси (JP),
 ТАНИУТИ Дзунити (JP),
 КУБО Хитоси (JP),
 ИВАИ Ясунори (JP),
 САТО Кацуми (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖЭПАН ЭТОМИК ЭНЕРДЖИ
 ЭЙДЖЕНСИ (JP),
 ТАНАКА КИКИНЗОКУ КОГИО К.К. (JP)

(54) КАТАЛИЗАТОР СЖИГАНИЯ ВОДОРОДА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ СЖИГАНИЯ ВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам сжигания водорода. Описан катализатор сжигания водорода, включающий каталитически активный металл, нанесенный на носитель катализатора, образованный неорганическим оксидом, при этом носитель включает органический силан по меньшей мере с одной алкильной группой из трех или менее

атомов углерода, путем замещения присоединенной к концу каждой из определенной части или ко всем гидроксильным группам на поверхности носителя; и каталитически активный металл нанесен на носитель катализатора, включающий присоединенный к нему органический силан. Описан способ получения указанного выше катализатора и его

использование в сжигании водорода, в частности, в реакторе каталитического окисления, размещенном в установке

извлечения трития. Технический результат - увеличение активности катализатора. 4 н. и 3 з.п. ф-лы, 2 ил., 5 табл., 5 пр.

RU 2494811 C1

RU 2494811 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 5/00 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
G21B 1/11 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012133572/04, 07.01.2011

(24) Effective date for property rights:
07.01.2011

Priority:

(30) Convention priority:
07.01.2010 JP 2010-002025

(45) Date of publication: 10.10.2013 Bull. 28

(85) Commencement of national phase: 07.08.2012

(86) PCT application:
JP 2011/050150 (07.01.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/083833 (14.07.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

**NOGUTI Khirosi (JP),
TANIUTI Dzuniti (JP),
KUBO Khitosi (JP),
IVAI Jasunori (JP),
SATO Katsumi (JP)**

(73) Proprietor(s):

**DZhEhPAN EhTOMIK EhNERDZhI
EhJDZhENSI (JP),
TANAKA KIKINZOKU KOGIO K.K. (JP)**

(54) CATALYSAT OF HYDROGEN BURNING, METHOD OF ITS OBTAINING AND METHOD OF HYDROGEN BURNING

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts of hydrogen burning. Described is catalyst of hydrogen burning, which includes catalytically active metal, applied on catalyst carrier, formed by inorganic oxide, with carrier including organic silane with at least one alkyl group of three or fewer carbon atoms, by substitution of bound to end of each of certain

part or to all hydroxyl groups on the surface of carrier; and catalytically active metal is applied on catalyst carrier, including bound to it organic silane. Described is method of obtaining said catalyst and its application in hydrogen burning, in particular, in reactor of catalytic oxidation, located in installation for tritium extraction.

EFFECT: increase of catalyst activity.

7 cl, 2 dwg, 5 tbl, 5 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к катализатору сжигания водорода (включая изотопы) в содержащем воздух газе. В частности, настоящее изобретение относится к катализатору сжигания водорода, почти не подверженному действию водяного тумана и паров воды из атмосферы и воды, образующейся при сжигании водорода, и способному сохранять свою активность даже при относительно низкой температуре.

Уровень техники

Для электростанции ядерного синтеза, на которой в качестве топлива используется дейтерий (D) и тритий (T), необходимо наличие установки для удаления трития, обеспечивающей обработку отходящего газа, выводимого из здания, в котором находится термоядерный реактор и т.п. Причина в том, что тритий, содержащийся в отходящем газе, является радиоактивным веществом, следовательно, даже малейшее количество трития не должно попадать за пределы электростанции. В установке для удаления трития отходящий газ, отводимый из здания электростанции, пропускают через слой катализатора, тем самым содержащий тритий водород сжигают с получением воды, образовавшуюся воду отводят и собирают, а отходящий газ в очищенном состоянии выпускают.

Документ известного уровня техники

Непатентная литература

Непатентный документ 1: Introduction to Nuclear Fusion Reactor Engineering (Kaku-Yugou-Ro Kougaku Gairon in Japanese), September 2001, Masahiro Seki (ed.), published by Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd.

В качестве катализатора для удаления трития использовали известные до настоящего времени катализаторы сжигания водорода, так как тритий является изотопом водорода и обладает способностью к сжиганию, аналогичной водороду. Такие катализаторы сжигания водорода, вообще, представляют собой катализаторы, которые получают путем нанесения каталитически активных металлов, таких как платина, на гранулированные носители, состоящие из оксидов металлов, таких как оксид кремния и оксид алюминия. Однако, в этих носителях на каталитически активной платине образуется пленка воды, из-за чего диффузия водорода к платине затрудняется; следовательно, этим носителям свойственен недостаток, заключающийся в деактивации катализатора.

В установке для удаления трития подлежащий обработке газ нагревают примерно до 200°C, после чего пропускают через слой катализатора. При этом исходят из общеизвестного факта, что активность катализатора высокая при высокой температуре реакции, в то же время это делают для уменьшения ингибирования диффузии водорода парами воды, образовавшейся при сжигании водорода, и парами воды, обычно содержащимися в обрабатываемом газе. Другими словами, эти водные компоненты адсорбируются на оксиде металла, носителе, и такая адсорбированная вода является фактором, снижающим активность катализатора. Следовательно, температура реакции должна быть высокой, чтобы выводить образовавшуюся воду путем испарения образовавшейся воды в момент ее образования за пределы катализатора.

Упомянутое выше нагревание отходящего газа с целью сжигания водорода является существенным для поддержания протекания реакции сжигания водорода; однако, с точки зрения обеспечения безопасности электростанции ядерного синтеза, предпочтительно избегать использования высокой температуры в реакторе каталитического окисления, рассматриваемом как важный объект с точки зрения

обеспечения безопасности электростанции ядерного синтеза.

Краткое изложение существа изобретения

Задачи, решаемые настоящим изобретением

От катализаторов сжигания водорода, используемых на очистных установках по
5 получению водорода высокой степени чистоты, помимо указанной выше
электростанции ядерного синтеза, иногда требуется поддержание протекания реакции
при низкой температуре. Однако реакция при низкой температуре приводит к
снижению активности из-за адсорбции образовавшейся воды. Следовательно,
10 настоящее изобретение относится к катализатору сжигания водорода, для которого не
требуется рассматривать влияние количества воды в атмосфере и воды, образующейся
в ходе реакции сжигания, и который обладает способностью поддерживать
протекание реакции при низкой температуре.

Средство решения указанных задач

15 Настоящее изобретение, решающее указанную выше задачу, представляет собой
катализатор сжигания водорода, включающий каталитически активный металл,
нанесенный на носитель катализатора, образованный неорганическим оксидом, при
этом функциональная группа, на конце которой имеется по меньшей мере алкильная
20 группа из трех или менее атомов углерода, путем замещения присоединена к каждой
из определенной части или ко всем гидроксильным группам на поверхности носителя.

Активность традиционных катализаторов, самих по себе, не является низкой,
каждый из них может обеспечивать сжигание водорода даже при невысокой
температуре реакции. Как описано выше, требование нагревания вызвано
25 необходимостью предотвращения адсорбции воды на носителе. Следовательно,
предпочтительным приемом, используемым при решении указанной задачи, может
считаться подавление адсорбции воды на носителе.

В этой связи примеры возможного способа подавления адсорбции воды включают
30 меру противодействия, заключающуюся в том, что сам носитель изменяют на
гидрофобное соединение, такое как смола, и меру противодействия, заключающуюся в
нанесении на носитель гидрофобной покровной пленки. Однако носители,
изготовленные из смол, к сожалению, подвержены риску воспламенения, обладают
недостаточной износостойкостью при локальном нагревании вследствие теплового
35 эффекта реакции в слое катализатора, а также подвержены радиационному
разрушению под действием радиоактивных веществ, таких как тритий. С другой
стороны, создание покровной пленки, к сожалению, сопряжено со сложностью
нанесения покровной пленки с сохранением пористости металлооксидного носителя.

40 Следовательно, авторами изобретения изучена гидрофобизация носителя путем
обработки его поверхности, при этом носитель представляет собой обычные оксиды
металлов, такие как оксид кремния и оксид алюминия. А именно, на поверхности
оксидов металлов, таких как оксид кремния и оксид алюминия, имеются
гидроксильные группы; авторы изобретения окончательно сформулировали
45 настоящее изобретение, обнаружив, что носители можно сделать гидрофобными
путем модификации этих гидроксильных групп заданными функциональными
группами.

Модифицирующая обработка с целью гидрофобизации в контексте настоящего
50 изобретения представляет собой введение путем замещения функциональной группы с
алкильной группой на место водорода каждой из определенной части или всех
гидроксильных групп (ОН) на поверхности оксида металла. Функциональная группа,
модифицирующая каждую из определенной части или все гидроксильные группы,

включает на своем конце по меньшей мере одну алкильную группу. Конец каждой из определенной части или всех гидроксильных групп на поверхности носителя преобразуют в алкильную группу, так как такая алкильная группа обладает превосходной способностью уменьшать полярность поверхности носителя и позволяет быстро отводить молекулы воды, не давая им адсорбироваться на носителе. Число атомов углерода в алкильной группе должно составлять три или менее (метильная группа, этильная группа или пропильная группа). По мнению авторов изобретения, число атомов углерода в алкильной группе влияет на теплостойкость эффекта гидрофобизации катализатора. Так, носитель, модифицированный алкильной группой (такой как бутильная группа), включающей более трех атомов углерода, склонен к потере гидрофобности при высоких температурах, из-за чего в результате происходит адсорбция воды и деактивация катализатора. Указанная теплостойкость не является непосредственным объектом настоящего изобретения, сфокусированного на низкотемпературных реакциях; однако возникновение проблемы теплостойкости следует исключить, так как локальное увеличение температуры вследствие теплового эффекта реакции в слое катализатора вызывает неоднородное протекание реакции. Число алкильных групп, связанных с функциональной группой, может составлять по меньшей мере одну или, в качестве альтернативы, функциональная группа может включать множество алкильных групп.

Функциональная группа, модифицирующая гидроксильную группу, предпочтительно представляет собой органический силан с одной или более алкильными группами. Причина в том, что такой органический силан, коль скоро в функциональной группе имеется одна или несколько алкильных групп, обладает множеством форм и удовлетворительной реакционной способностью по отношению к гидроксильной группе. Примеры органических силанов описаны далее при описании способа изготовления.

Носитель катализатора, соответствующий настоящему изобретению, представляет собой оксид металла, предпочтительно оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликат, цеолит или оксид циркония. Эти оксиды металлов, до настоящего времени используемые в качестве носителей катализатора, обладают великолепной пористостью и теплостойкостью. Форма носителя не имеет определенных ограничений. Носители, вообще, формируют в виде цилиндрических гранул или сферических гранул; помимо этого, носитель также может быть получен путем нанесения на надлежащую основу, такую как сотовая структура или сетчатая структура, покрытия из этих оксидов металлов и проведения гидрофобизирующей обработки полученных слоев покрытия.

Каталитически активный металл на носителе предпочтительно представляет собой благородный металл, помимо прочего, в качестве катализатора сжигания водорода пригодны платина, палладий или сплав платины или палладия. В соответствии с описанным ниже способом нанесения каталитически активный металл имеет атомарную форму, полученную путем адсорбции раствора соли металла на носителе и восстановления этого адсорбата, или коллоидную (гелеобразную) форму, полученную путем адсорбции на носителе приготовленного заранее коллоидного раствора металла; любая из этих форм является приемлемой. Благодаря использованию этих форм, размер частиц каталитически активного металла составляет от 1 до 100 нм. Дозировка (величина загрузки) каталитически активного металла также не имеет определенных ограничений; вообще, дозировка составляет от 0,1 до 10% масс. относительно массы носителя.

Предпочтительными физическими свойствами катализатора в соответствии с настоящим изобретением являются следующие: удельная площадь поверхности, предпочтительно, от 100 до 300 м²/г, средний размер пор от 100 до 300 нм, объем пор от 0,3 до 1,0 мл/г.

Указанный выше способ производства катализатора сжигания водорода в соответствии с настоящим изобретением включает стадию осуществления гидрофобизирующей обработки, заключающейся во введении функциональной группы путем замещения каждой из определенной части или всех гидроксильных групп на поверхности носителя, посредством погружения неорганического оксида, который будет выполнять роль носителя, в раствор соединения с функциональной группой, на конце которой имеется одна или несколько алкильных групп с тремя или менее атомами углерода в каждой; и стадию последующего нанесения на этот носитель каталитически активного металла.

Гидрофобизирующая обработка носителя представляет собой адсорбцию раствора соединения, содержащего функциональную группу, модифицирующую каждую из определенной части или все гидроксильные группы на поверхности неорганического оксида. Это соединение для гидрофобизирующей обработки, предпочтительно, представляет собой модификатор поверхности - органический силан. В качестве модификатора поверхности - органического силана с одной или несколькими алкильными группами на конце предпочтительно использовать любое из следующих соединений: триметилметоксисилан, триметилэтоксисилан, триметилхлорсилан, диметилдиметоксисилан, диметилдиэтоксисилан, диметилдихлорсилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтрихлорсилан, триэтилметоксисилан, триэтилэтоксисилан, триэтилхлорсилан, диэтилдиметоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, диэтилдихлорсилан, этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтрихлорсилан, трипропилметоксисилан, трипропилэтоксисилан, трипропилхлорсилан, дипропилдиметоксисилан, дипропилдиэтоксисилан, дипропилдихлорсилан, пропилтриметоксисилан, пропилтриэтоксисилан и пропилтрихлорсилан. Соединения с пропильной группой включают соединения с разветвленной цепью, а также соединения с нормальной цепью.

Более конкретно, в соответствии со способом гидрофобизирующей обработки носителя, носитель погружают в раствор, подготовленный путем растворения указанного соединения в растворителе. При этом погружении водород каждой из определенной группы или всех гидроксильных групп на поверхности носителя замещается гидрофобной функциональной группой. Затем носитель вынимают из раствора и надлежащим образом промывают и сушат. В катализаторе, соответствующем настоящему изобретению, гидроксильные группы на поверхности носителя, предпочтительно полностью, претерпевают такое замещение. Количество соединения, вводимое в раствор, может быть рассчитано на основании площади покрытия (м²/г), определенной для каждого из этих соединений, массы (г) и удельной площади поверхности (м²/г) носителя ((масса носителя × удельная площадь поверхности носителя)/площадь покрытия соединения); по приблизительной оценке, от 1,0 до 100 г соединения нужно на 100 г носителя. Предпочтительно, объем раствора (растворителя) приблизительно таков, что позволяет полностью погрузить в него носитель.

Нанесение каталитически активного металла на носитель, подвергнутый гидрофобизирующей обработке, проводят так же, как и для обычных катализаторов. Что касается способа нанесения каталитически активного металла, имеется

традиционно используемый способ, в соответствии с которым носитель погружают в раствор соли металла, после чего атомарную форму металла получают путем добавления восстановителя или посредством тепловой обработки. В этом случае соли металлов, используемые для получения платины, представляет собой соли платины, такие как динитродиамин платины и хлорплатиновая кислота, и для получения палладия представляет собой нитродиаминпалладий и хлорид палладия.

Для нанесения каталитически активного металла на носитель имеется другой способ, в соответствии с которым на носитель наносят коллоидный раствор металла. Коллоидный раствор металла получают путем добавления в растворитель соли металла и, если нужно, органического соединения, выступающего в роли защищающего агента для растворителя, и путем добавления в полученный раствор восстановителя. В случае нанесения на носитель коллоидного раствора, катализатор может быть получен следующим образом: носитель приводят в контакт с раствором после получения коллоидного раствора или вместе с раствором, полученным путем повторного диспергирования в растворителе коллоидного металла, полученного фильтрованием раствора после приготовления коллоида; таким образом, коллоидные частицы металла адсорбируются на носителе; затем носитель надлежащим образом промывают и подвергают тепловой обработке с целью производства катализатора.

Как указано выше, катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, не нуждается в нагревании с целью подавления адсорбции образовавшейся по реакции сжигания водорода воды и воды, присутствующей в атмосфере, и позволяет проводить реакцию сжигания водорода при относительно низкой температуре. Что касается способа сжигания водорода, присутствующего в водородсодержащем газе, с использованием данного катализатора сжигания водорода данный способ эффективен даже в случае, когда подлежащий обработке водородсодержащий газ содержит воду в количестве, равном содержанию насыщенных паров воды при температуре реакции водородсодержащего газа, более того, он позволяет поддерживать температуру реакции на уровне комнатной температуры, а именно, от 0 до 40°C.

Значение изобретения

Как указано выше, катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, благодаря гидрофобности носителя, позволяет подавлять адсорбцию на носителе образующихся при сжигании водорода воды или воды, содержащейся в обрабатываемом газе. Следовательно, активность катализатора можно поддерживать без увеличения температуры слоя катализатора. В то же время катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, является водоотталкивающим и, следовательно, обладает стойкостью к образованию пятен от воды, например, образованию пятен от жидкой воды из разбрызгивателя в случае пожара при аварии.

Катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, применим в различных типах устройств для сжигания водорода и пригоден для использования в реакторе каталитического окисления, в котором проводят окисление трития, содержащегося в отходящем газе установки, использующей тритий, до воды, благодаря описанным выше преимуществам.

Краткое описание чертежей

[Фиг.1] На фиг.1 представлены результаты инфракрасного спектрального анализа носителей из оксида кремния - не обработанных и подвергнутых гидрофобизирующей обработке.

[Фиг.2] На фиг.2 представлена принципиальная схема устройства для проведения

испытания по сжиганию трития.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Далее описан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения.

В этом варианте осуществления для каждого из различных носителей, прошедших

5 гидрофобизирующую обработку, было изучено влияние гидрофобизации,

каталитически активный металл наносили на гидрофобизированный носитель,

получая катализатор, и изучали влияние этого катализатора на сжигание водорода и

на сжигание трития.

10 Гидрофобизирующая обработка носителя и подтверждение эффекта

гидрофобизирующей обработки

Сначала в качестве носителя взяли 100 г оксида кремния (удельная площадь

поверхности 230 м²/г) и подвергли его гидрофобизирующей обработке.

15 Гидрофобизирующую обработку проводили следующим образом: перемешанный

раствор, полученный путем однородного растворения 40 г метилтриметоксисилана, 50

г очищенной воды и 50 г этанола добавляли к носителю - оксиду кремния,

полученную смесь встряхивали и перемешивали с целью гидрофобизации. По

истечении одного дня носитель вынимали, промывали очищенной водой, после чего

20 высушивали при 200°C. Перед обработкой носитель промывали очищенной водой и

погружали на 24 часа в спиртовые растворы (в этаноле, концентрация 15% масс.)

различных органических силанов - модификаторов поверхности. Затем носитель

вынимали из каждого из этих спиртовых растворов, промывали очищенной водой и

25 высушивали при 200°C. Приращение веса каждого из носителей вследствие обработки

силаном составило около 13%.

В ходе такой гидрофобизирующей обработки носителя - оксида кремния такую же

обработку, что и метилтриметоксисиланом, осуществили, используя каждый из

следующих органических силанов - модификаторов поверхности, помимо указанного

30 метилтриметоксисилана: диметилдиметоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, н-

бутилтриметоксисилан и н-гексилметоксисилан.

Для носителей - оксидов кремния, прошедших гидрофобизирующую обработку

различными указанными выше неорганическими силанами - модификаторами

35 поверхности, было изучено влияние гидрофобизации. Оценочные испытания

проводили следующим образом: в случае, когда носитель был помещен в резервуар

над водой, эффект гидрофобизации был подтвержден; в случае, когда носитель был

помещен в резервуар погруженным в воду, было определено, что вода

адсорбировалась на носителе. Оценочные испытания также осуществили для каждого

40 из носителей, подвергнутых тепловой обработке при 200°C, 300°C, 400°C, 500°C и

600°C, а также для носителей после гидрофобизирующей обработки. Результаты

испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1						
Органический силан модификатор поверхности	Тепловая обработка					
	Нет	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Метилтриметоксисилан	О	О	О	О	О	О
Диметилдиметоксисилан	О	О	О	О	О	×
н-Пропилтриметоксисилан	О	О	О	×	×	×
н-Бутилтриметоксисилан	О	О	×	×	×	×
н-Гексилметоксисилан	О	О	×	×	×	×
О - в резервуаре над водой (эффект гидрофобизации обнаружен).						
×						

Из таблицы 1 явствует, что эффект гидрофобизации каждым из органических силанов - модификаторов поверхности - подтвержден; однако из таблицы 1 видно, что в случаях, когда носители нагревали, если число атомов углерода во введенной алкильной группе составляло четыре (как в бутиле) или более, нагревание до 300°C или более уничтожало эффект гидрофобизации. Следовательно, учитывая возможность локального увеличения температуры реакции, можно утверждать, что число атомов углерода в алкильной группе, предпочтительно, должно быть три или менее.

Затем было исследовано наличие алкильной группы на поверхности носителя для носителей - оксидов кремния, подвергнутых гидрофобизирующей обработке. В данном испытании необработанный носитель - оксид кремния, и носители - оксиды кремния, обработанные диметилдиметоксисиланом, но не прошедшие тепловую обработку, и носители - оксиды кремния, обработанные диметилдиметоксисиланом и прошедшие тепловую обработку при 500°C и 600°C, соответственно, подвергли инфракрасному спектральному анализу. Полученные результаты представлены на фиг.1; носители - оксиды кремния, обработанные диметилдиметоксисиланом (один не прошедший тепловую обработку и один прошедший тепловую обработку при 500°C, соответственно), характеризовались наличием пика, соответствующего метильной группе. В указанном испытании для подтверждения эффекта гидрофобизации носители, прошедшие тепловую обработку при 500°C, находились над водой; носители, прошедшие тепловую обработку при 600°C, напротив, были погружены в воду; в соответствии с результатами этого анализа, носители, прошедшие тепловую обработку при 600°C, утратили пик, соответствующий метильной группе, что соответствует приведенным выше результатам оценочных испытаний.

Изготовление и оценка катализатора сжигания водорода

Катализатор изготовили, используя носитель - оксид кремния, обработанный метилтриметоксисиланом, который в описанном выше испытании показал отличный результат в отношении эффекта гидрофобизации, и провели оценку характеристик полученного катализатора. Также изготовили другой катализатор, используя носитель - оксид алюминия, подвергнутый гидрофобизирующей обработке метилтриметоксисиланом. В таблице 2 приведены физические свойства каждого носителя до и после гидрофобизирующей обработки.

Таблица 2				
Носитель	Гидрофобизирующая обработка	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Размер пор, нм	Объем пор, мл/г
SiO ₂	Нет	240	16,6	0,998
	Проведена	211	12,3	0,648
Al ₂ O ₃	Нет	160	15,2	0,607
	Проведена	143	16,1	0,574

При изготовлении этих катализаторов к каждому из носителей (100 г) добавляли раствор, полученный путем разбавления в 100 г этанола, 25 г 5%-го раствора хлорплатиновой кислоты в этаноле с целью пропитки носителя. Затем этанол выпаривали в роторном испарителе, носитель помещали в колонку, через которую пропускали 3% газообразный водород (остальное - N₂) при 300°C в течение 2 часов для восстановления и, таким образом, получали катализатор. Концентрация платины в каждом из полученных катализаторов составляла 1,0% масс.

Испытание на водопоглощение

С целью подтверждения эффекта гидрофобизации каждого из изготовленных, как

описано выше, катализаторов каждый катализатор измельчали, помещали в десикатор с водой и выдерживали при нормальной температуре в течение времени, достаточного для достижения равновесной адсорбции воды, затем измеряли количество адсорбированной воды. Измерение количества адсорбированной воды проводили для каждого из порошкообразных катализаторов на основании термогравиметрического дифференциально-термического анализа (TG-DTA). Количество адсорбированной воды также измеряли для катализаторов, изготовленных на носителях, не подвергнутых гидрофобизирующей обработке. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3			
	Состав катализатора	Гидрофобизирующая обработка	Количество адсорбированной воды
Пример 1	Pt/SiO ₂	Проведена	0,7%
Сравнительный пример 1		Нет	33,9%
Пример 3	Pt/Al ₂ O ₃	Проведена	1,8%
Сравнительный пример 2		Нет	24,3%

Как явствует из таблицы 3, в том случае, когда гидрофобизирующую обработку не проводили, количество адсорбированной воды составило 20% или более и на оксиде кремния, и на оксиде алюминия. Для каждого из катализаторов, соответствующих примерам, количество адсорбированной воды было значительно снижено, было подтверждено, что эффект гидрофобизирующей обработки сохраняется и после изготовления катализатора.

Испытание по сжиганию водорода

Затем провели оценку характеристик процесса сжигания водородсодержащего газа с использованием катализаторов, изготовленных, как описано выше, и катализаторов, изготовленных в измененных условиях получения. Введенные в этом испытании катализаторы представляли собой катализаторы, изготовленные с изменением дозировки платины относительно описанных выше катализаторов, и катализаторы, изготовленные с использованием в качестве платинового материала коллоидного раствора платины. Дозировку платины регулировали посредством количества используемого раствора хлорплатиновой кислоты в этаноле.

При изготовлении катализаторов, основанном на использовании коллоидного раствора, на каждый носитель в качестве каталитически активного металла наносили коллоидные частицы платины. Коллоидный раствор платины для нанесения получали следующим образом: 44,5 г (2,0 г платины) раствора нитрата динитродиамин платины (4,5% платины), 4,0 г тетраметиламмония и 500 мл этанола смешали в 2000 мл воды, полученную смесь выдержали для прохождения реакции 11 часов, в течение которых происходило восстановление при перемешивании и нагревании на масляной бане. После реакции коллоидный раствор отфильтровали на мембранном фильтре 0,2 мкм и сконцентрировали при помощи роторного испарителя, получив 2%-й коллоидный раствор платины.

При нанесении коллоидного раствора платины на носитель, 100 г носителя поместили в химический стакан с 200 мл этанола, в этот стакан добавили 25 г указанного выше коллоидного раствора платины и обеспечили возможность адсорбции коллоидной платины на носителе. Затем раствор поместили в роторный испаритель, воду и этанол выпарили, затем носитель поместили в колонку, через которую пропускали 3% газообразный водород (остальное - N₂) при 300°C в течение 2

часов и, таким образом, получили катализатор. Концентрация платины в каждом из полученных таким образом катализаторов составила 1,0% масс.

В ходе испытания по сжиганию водорода влажный водородсодержащий газ (относительная влажность 95%, остальное - N₂) подавали в слой катализатора, полученный путем укладки катализатора (объем катализатора 130 мл), эффективность разложения рассчитывали путем деления концентрации водорода в водородсодержащем газе до прохождения через слой катализатора на концентрацию водорода в водородсодержащем газе после прохождения через слой катализатора. В этом испытании для сравнения также проведены эксперименты с использованием катализаторов на носителях, не подвергнутых гидрофобизирующей обработке. Кроме того, для справки, также проведены испытания по сжиганию водорода для катализаторов со смолами в качестве носителей. Оценку характеристик в каждом из примеров осуществляли, принимая за эффективность разложения величину, полученную делением концентрации на входе в слой катализатора, на концентрацию на выходе со слоя катализатора. Концентрации водорода в водородсодержащем газе на входе и выходе со слоя катализатора измеряли при помощи газового хроматографа. Исходя из параметров использованного газового хроматографа, действительный верхний предел измерений эффективности разложения составлял 1000. Более конкретно, условия этого испытания были следующими:

- Концентрация водорода в водородсодержащем газе до прохождения через слой катализатора: 10300 частей на миллион (ppm)
- Концентрация влаги: 95% относительной влажности
- Температура на входе в слой катализатора: 20°C
- Количество катализатора в слое: 100 см³
- Расход водородсодержащего газа: 500, 2000 и 5000 см³ (при н.у.)/мин

Таблица 4							
	Носитель	Платиновый материал	Дозировка	Органический модификатор поверхности	Эффективность разложения		
					500 см ³ /мин	2000 см ³ /мин	5000 см ³ /мин
Пример 1	SiO ₂	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	Метилтриметоксисилан	1000 или более	1000 или более	1000 или более
Пример 2				Диметилдиметоксисилан	1000 или более	1000 или более	1000 или более
Сравнит. пример 1				Нет	28,0	118,9	190,6
Пример 3	Al ₂ O ₃	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	Метилтриметоксисилан	4,7	13,8	12,4
Сравнит. пример 2				Нет	2,0	1,1	1,4
Пример 4	SiO ₂	Хлорплатиновая кислота	0,5% масс.	Метилтриметоксисилан	226,2	562,5	1000 или более
Сравнит. пример 3				Нет	25,61	31,66	51
Пример 5	SiO ₂	Коллоидный раствор платины	1,0% масс.	Метилтри-метоксисилан	37,12	56,59	120
Сравнит. пример 4				Нет	1,6	1,1	1,3
Справочн. пример 1	Смола *1	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	-	37,0	130,7	228,8
Справочн. пример 2	Смола *2			-	91,5	202,4	127,0

*1 Смола: стирол-дивинилбензол.
*2 Смола: трет-бутилстирол.

Как явствует из результатов описанного выше испытания по сжиганию водорода,

катализатор, подвергнутый гидрофобизирующей обработке, в каждом из примеров продемонстрировал отличную эффективность разложения также и в случае, когда в реакцию поступал газ, насыщенный парами воды. Это можно отнести за счет подавления адсорбции воды, содержащейся в газе, а также адсорбции воды, образующейся в ходе реакции сжигания водорода. Эффект гидрофобизации в каждом из примеров можно назвать сравнимым с эффектами гидрофобизации в справочных примерах со смолами в качестве носителей; однако в примерах катализаторы можно признать чрезвычайно удобными в обращении в том смысле, что катализаторы примеров исключают неблагоприятную возможность разложения при высокой температуре, что свойственно носителям - смолам.

Испытание по сжиганию трития

Затем провели испытание по сжиганию трития. Это испытание осуществляли для примеров 1 и 2, давших удовлетворительные результаты в описанном выше испытании по сжиганию водорода, для сравнительных примеров 1 и 2 и для справочных примеров 1 и 2 в качестве противопоставления примерам 1 и 2. На фиг.2 представлена принципиальная схема устройства для проведения испытания по сжиганию трития. В ходе испытания по сжиганию трития тестовый газ из источника тестового газа пропускали через две каталитические колонны; первую каталитическую колонну заполнили катализатором каждого из примеров (50 см³), вторую каталитическую колонну - выпускаемым серийно платиновым катализатором (100 см³). Пары воды, образующейся в каждой из каталитических колонн, улавливали при помощи ловушки НТО (насыщенная тритием вода) и подвергали анализу, количество сгоревшего трития определяли при помощи жидкостного сцинтилляционного счетчика. Оценку параметров в каждом из примеров проводили исходя из процентного соотношения реакций $(N1/(N1+N2)) \times 100(\%)$, где N1 означает количество сгоревшего трития в первой колонне, N2 означает количество сгоревшего трития во второй колонне. Более конкретно, условия этого испытания были следующими:

- Концентрация трития в тестовом газе: 1000 Бк/см³ (соответствует 0,02 части на миллион водорода)
- Влажность: увлечение насыщенного водяного пара
- Температура слоя катализатора: 15°C (первая колонна), 250°C (вторая колонна)
- Расход тестового газа: 500, 1000 и 2500 см³ (при н.у.)/мин

	Носитель	Платиновый материал	Дозировка	Органический модификатор поверхности	Процентное соотношение реакций		
					500 см ³ /мин	1000 см ³ /мин	2500 см ³ /мин
Пример 1	SiO ₂	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	Метилтриметоксисилан	8,6	6,3	3,3
Пример 2				Диметил-диметоксисилан	7,7	5,3	3,3
Сравнит. пример 1	SiO ₂	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	Нет	1,6	1,3	0,8
Сравнит. пример 2	Al ₂ O ₃			Нет	0,5	0,7	0,1
Справочн. пример 1	Смола *1	Хлорплатиновая кислота	1,0% масс.	-	7,4	2,1	1,9
Справочн. пример 2	Смола *2			-	5,4	7,0	3,9

*1 Смола: стирол-дивинилбензол.
*2 Смола: трет-бутилстирол.

Как явствует из результатов испытания по сжиганию трития, катализаторы примеров 1 и 2, подвергнутые гидрофобизирующей обработке, позволили получить заметно более высокую величину процентного соотношения реакций по сравнению с катализаторами, не подвергнутыми гидрофобизирующей обработке. Катализаторы примеров 1 и 2 обладают такими же или более высокими параметрами, чем параметры катализаторов на смолах в качестве носителей справочных примеров 1 и 2, причем эти параметры сочетаются с отсутствием неблагоприятной возможности разложения при высокой температуре, что позволяет утверждать, что катализаторы примеров 1 и 2 обладают значительными преимуществами. Величина процентного соотношения реакций в данном испытании лежит в диапазоне в несколько процентов и, по-видимому, рассматривается как указывающая на результат низкого уровня; однако предполагается, что такие результаты можно отнести за счет чрезвычайно низкой концентрации трития в тестовом газе и отсутствия повышения каталитической активности под действием теплового эффекта реакции из-за его малой величины вследствие низкой концентрации трития. Однако величину процентного соотношения реакций, вероятно, можно повысить путем оптимизации рабочих условий.

Промышленная применимость

Как указано выше, катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, характеризуется уменьшенным снижением каталитической активности под действием воды, содержащейся в атмосфере и образующейся в ходе реакции сжигания. Следовательно, катализатор сжигания водорода, соответствующий настоящему изобретению, эффективен, например, в случае, когда требуется поддерживать протекание реакции при низкой температуре; ожидается, что он будет активно использоваться на таких установках, как очистные установки по получению водорода высокой степени чистоты, а также на электростанциях ядерного синтеза.

Формула изобретения

1. Катализатор сжигания водорода, включающий каталитически активный металл, нанесенный на носитель катализатора, образованный неорганическим оксидом, при этом носитель включает органический силан по меньшей мере с одной алкильной группой из трех или менее атомов углерода, путем замещения присоединенной к концу каждой из определенной части или ко всем гидроксильным группам на поверхности носителя; и каталитически активный металл нанесен на носитель катализатора, включающий присоединенный к нему органический силан.

2. Катализатор сжигания водорода по п.1, в котором неорганический оксид, образующий носитель катализатора, является одним из оксида алюминия, диоксида кремния, алумосиликата, цеолита или оксида циркония.

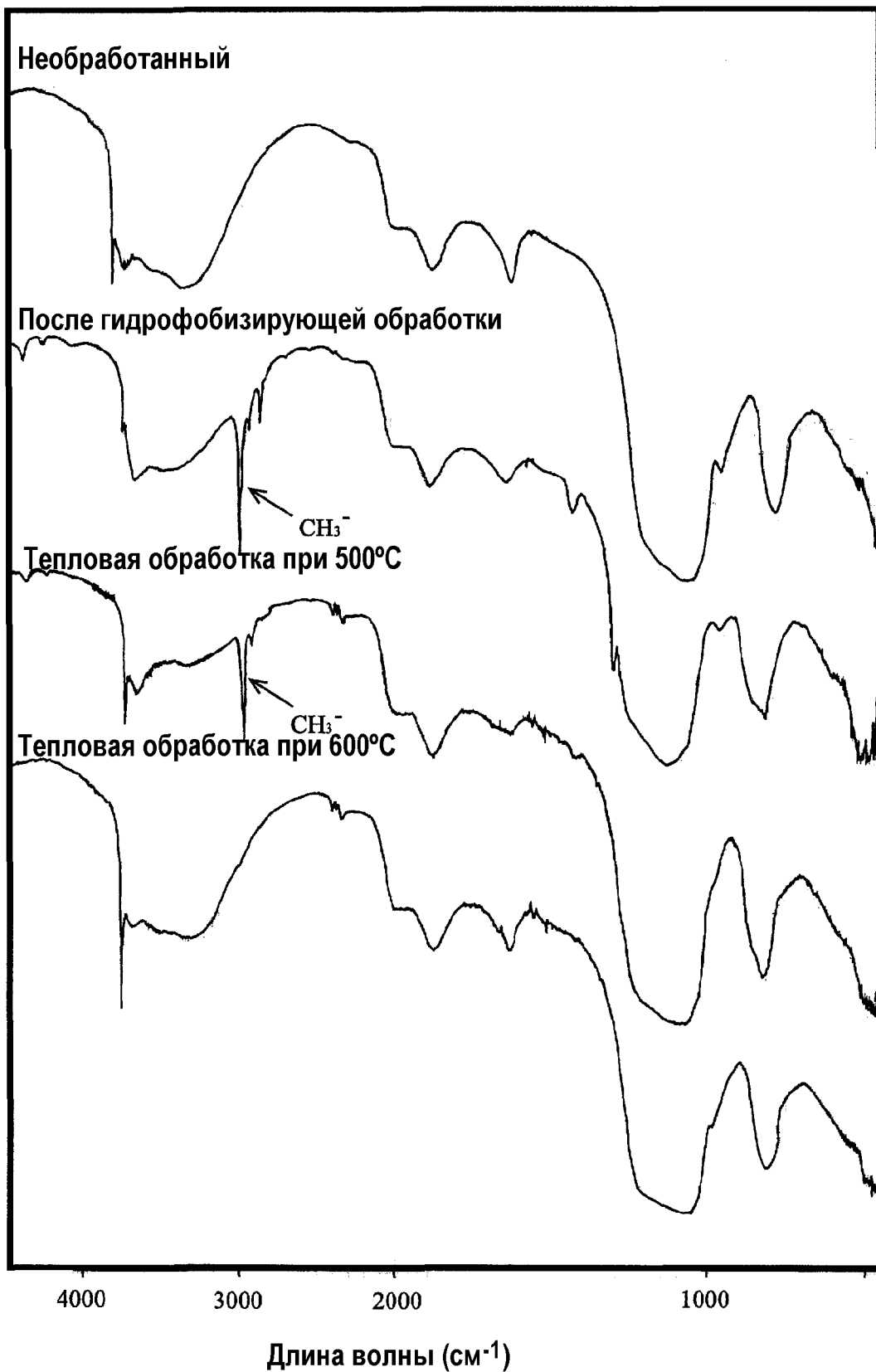
3. Катализатор сжигания водорода по п.1 или 2, в котором каталитически активный металл включает платину, палладий или сплав платины или палладия.

4. Способ получения катализатора сжигания водорода по любому из пп.1, 2 или 3, включающий стадию осуществления гидрофобизирующей обработки, заключающейся во введении модификатора поверхности органического силана путем замещения каждой из определенной части или всех гидроксильных групп на поверхности носителя, посредством погружения неорганического оксида, который будет выполнять роль носителя, в раствор модификатора поверхности органического силана, на конце которого имеется алкильная группа, включающая три или менее атомов углерода; и стадию последующего нанесения на этот носитель каталитически активного металла.

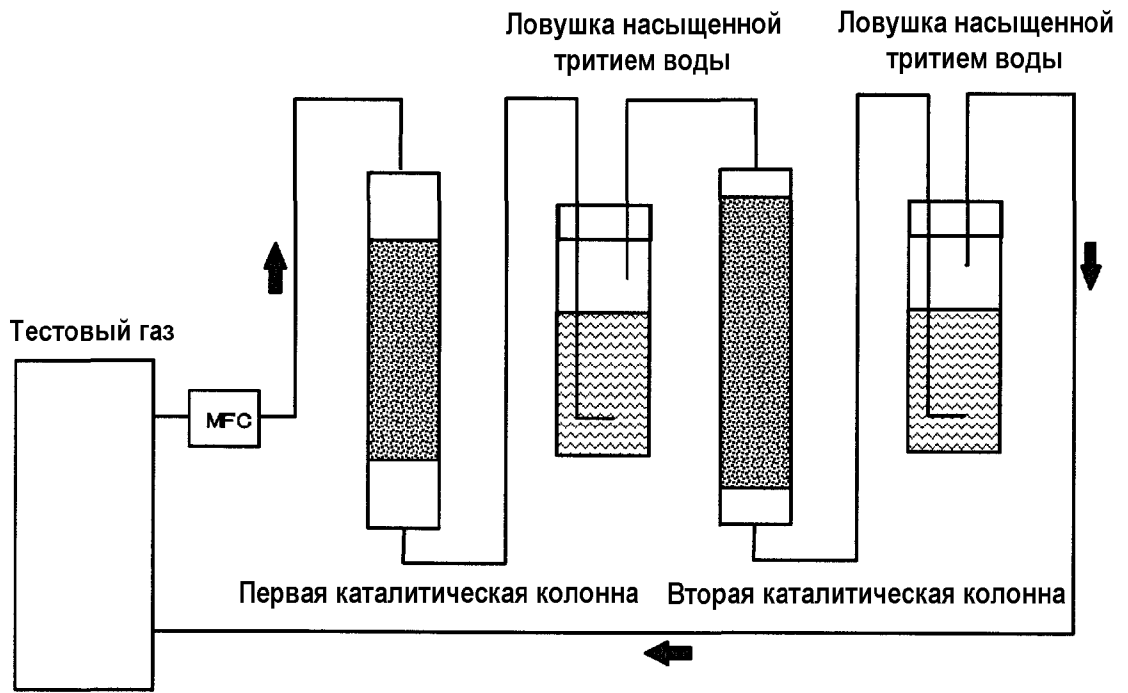
5. Способ получения катализатора сжигания водорода по п.4, в котором модификатор поверхности органического силана представляет собой любое из следующих соединений: триметилметоксисилан, триметилэтоксисилан, триметилхлорсилан, диметилдиметоксисилан, диметилдиэтоксисилан, диметилдихлорсилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтрихлорсилан, триэтилметоксисилан, триэтилэтоксисилан, триэтилхлорсилан, диэтилдиметоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, диэтилдихлорсилан, этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтрихлорсилан, трипропилметоксисилан, трипропилэтоксисилан, трипропилхлорсилан, дипропилдиметоксисилан, дипропилдиэтоксисилан, дипропилдихлорсилан, пропилтриметоксисилан, пропилтриэтоксисилан и пропилтрихлорсилан.

6. Способ сжигания водорода, присутствующего в водородсодержащем газе, включающий пропускание водородсодержащего газа через катализатор сжигания водорода по любому из пп.1, 2 и 3, при этом водородсодержащий газ содержит воду в количестве, равном или меньше содержания насыщенных паров воды при температуре реакции водородсодержащего газа; и водород сжигают при температуре реакции от 0 до 40°C.

7. Реактор каталитического окисления, размещенный в установке извлечения трития и используемый для преобразования трития путем окисления в отходящем с этой установки газе в насыщенную тритием воду, при этом реактор каталитического окисления снабжен катализатором сжигания водорода по любому из пп.1, 2 и 3.



ФИГ.1



ФИГ.2