



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

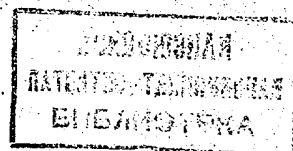
(19) **SU (11) 1757445 A3**

(51)5 В 01 J 23/89; С 22 С 5/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



1

(21) 4356243/04

(22) 29.07.88

(31) 3725290.9

(32) 30.07.87

(33) DE

(46) 23.08.92. Бюл. № 31я

(71) Форшунгсцентр Юлих ГмбХ (DE) и
Гезельшафт фюр Реакторзихерхайд (ГРС)
мбХ (DE)

(72) Карл-Хайнц Клатт, Ральф Конрат, Хель-
мут Венцл, Амийя Кумар Хакраборти, Юрген
Роде и Эдмунд Керстинг (DE)

(56) Японская заявка № 53-77826,
кл. 10K4, опублик. 1978.

W. Baukal et al. Möglichkeiten zur Wasser-
Stoffbeseitigung BM-1-1984-033. 1984.

Патент Великобритании № 964532,
кл. C1A, опублик. 1964.

Изобретение относится к катализато-
рам для окисления водорода в содержащей
водород и кислород атмосфере и может
быть использовано в предохранительном
устройстве при устранении водорода из
взрывоопасной содержащей водород и кис-
лород атмосферы в случае аварии ядерных
реакторов.

Известен сплав на основе палладия, со-
держащий один или несколько элементов,
выбранных из группы, включающей сереб-
ро, никель и медь. Известный сплав исполь-
зуется в качестве материала покрытий на
такие материалы как сталь, серебро, мо-
нель.

Известен также катализатор для окис-
ления водорода, используемый для устране-
ния водорода из атмосферы
предохранительной емкости ядерного реак-
тора, представляющий собой оксид меди.

2

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ВО-
ДОРОДА

(57) Использование: в предохранительном
устройстве при устранении водорода из
взрывоопасной, содержащей водород и кис-
лород атмосферы. Сущность изобретения:
катализатор (КТ) содержит палладий-ни-
кель-медный сплав состава, %: палладий
90-95; никель 4,0-9,5; медь 0,5-1,0, нане-
сенный на одну или обе стороны носителя -
листового материала, выполненного из по-
глощающего реакционное тепло металла -
алюминия или меди. Характеристика: мак-
симальный разогрев КТ 130-470°C. 1 табл.

Недостатком такого катализатора явля-
ется малый срок его службы из-за быстрого
отравления каталитическими ядами.

Наиболее близким решением по техни-
ческой сущности и достигаемому эффекту
является катализатор для окисления водо-
рода в содержащей водород и кислород ат-
мосфере, представляющий собой
палладиевый сплав, содержащий 2-40
мас.% одного из элементов группы 1В в том
числе и медь совместно с 0,1-20,0 мас.%
одного из элементов VIII группы, в том числе
и никелем.

Использование этого катализатора, на-
пример состава Pd : Ni : Cu = 90:9,5:0,5, в
процессе окисления водорода (0,4 бар) для
газовой атмосферы состава, бар:воздух:во-
дяной пар:CO = 1,3:1,6:0,005 дает разогрев
катализатора до 500°C.

(19) **SU (11) 1757445 A3**

Целью изобретения является снижение температуры разогрева катализатора при сохранении устойчивости к каталитическим ядам.

Поставленная цель достигается катализатором для окисления водорода в содержащей водород и кислород атмосфере, включающим палладий-никель-медный сплав при следующем содержании компонентов, мас. %: палладий 90–95; никель 4,0–9,5; медь 0,5–1,0, нанесенный на одну или обе стороны носителя – листового материала, выполненного из поглощающего реакционное тепло металла – алюминия или меди. Отличительными признаками изобретения являются нанесение сплава на одну или обе стороны вышеупомянутого носителя. Это позволяет использовать катализатор в среде, содержащей каталитические яды, такие как хлор, водорастворимые аэрозоли и масло, серу и оксид углерода.

О сохранении активности свидетельствует незамедлительное увеличение температуры и достижение ее максимального значения 130–470°C. Использование катализатора позволяет снизить температуру его разогрева в процессе эксплуатации на 30–370°C по сравнению с известным катализатором.

Пример 1. Исследуют каталитическое действие сплава палладия, который содержит 95 мас. % Pd, 4 мас. % Ni, 1 мас. % Cu, который нанесен на одну сторону листового носителя из алюминия в реакционной камере, в которую пропускают газовую смесь, составленную в реальных для аварийных соотношениях. В реакционной камере один или несколько листовых носителей с остающейся свободно нанесенной поверхностью располагают соответственно таким образом, чтобы обе покрытые слоями стороны были доступны для получающейся в реакционной камере газовой смеси. Всего в реакционной камере с объемом 6,5 л находится листового носителя с общей поверхностью 240 см² для катализа.

Для испытания используют газовую атмосферу, которая содержит 1,3 бар воздуха, 1,6 бар пара, 0,007 бар СО. В эту газовую атмосферу подают 0,4 бар водорода. После подачи водорода в газовую атмосферу в реакционной камере сначала создается давление выше 3,3 бар. В результате возникающего каталитического окисления водорода давление затем падает в течение приблизительно первых 3,5 мин до давления около 3,15 бар. Давление остается затем постоянным, из чего следует, что окислительная реакция за это время в ос-

новном уже закончена и связанный водород существует уже в виде водяного пара.

За этот же промежуток времени температура в листовом носителе поднимается от 120°C в течение 1 мин до максимальной температуры 260°C. После достижения этой максимальной температуры она снова быстро падает. Через 4 мин листовой носитель снова имеет исходную температуру 120°C.

То, что выделяющееся при катализе тепло может быть почти полностью поглощено листовым носителем и отведено, показывает незначительное изменение температуры вокруг листового носителя с нанесенным слоем в реакционной камере, температура в реакционной камере поднимается от 120°C после подачи водорода во время каталитической реакции максимально до 140°C. Эта максимальная температура достигается в течение 2 мин после начала реакции. Непосредственно после этого температура в реакционной камере вновь сжимается до своего исходного значения.

Пример 2. Исследуют каталитическое действие сплава палладия, который содержит 90 мас. % Pd, 9,5 мас. % Ni, 0,5 мас. % Cu. Сплав палладия наносят с обеих сторон на листовую носитель из алюминия. Листовой носитель имеет толщину 0,1 мм. Вся каталитическая поверхность составляет 80 см². Для испытания используют газовую атмосферу, содержащую следующие количества газов: (указаны парциальные давления) 1,3 бар воздуха, 1,6 бар водяного пара, 0,005 бар СО. В газовую атмосферу подают 0,4 бар водорода.

Каталитическая реакция начинается непосредственно после подачи водорода в газовую атмосферу. С увеличением давления в реакционной камере при добавлении водорода температура в листовом носителе также увеличивается. Каталитическое окисление водорода приводит к снижению давления, давление в реакционной камере снижается приблизительно от 3,4 до 3,1 бар. Температура в листовом носителе быстро поднимается от 120°C в течение 1 мин до максимальной 240°C. После этого она снова падает и достигает уже через 3 мин снова исходного значения 120°C. Водород полностью переходит в водяной пар.

На основании этих исследований для подходящих сплавов установлено только лишь начало реакции окисления, т.е. время, при котором в результате поглощения реакционного тепла используют увеличение температуры в листовом носителе.

Пример 3 (сравнительный). Используют сплав палладия с 90 мас. % Pd, 9,5 мас. % Ni, 0,5 мас. % Cu в виде листа (валь-

цованная пленка). Особого листового носителя не применяют. Размеры листа следующие: $200 \times 20 \times 0,1$ мм³. В реакционной камере объемом 6,5 л вся каталитическая поверхность составляет 90 см. В реакционной камере находится газовая смесь с 1,3 бар воздуха, 0,005 бар СО, 1,6 бар водяного пара. В газовую атмосферу добавляют кроме того примеси хлора, водорастворимых аэрозолей (нитратов серебра и борнитратов) и масла, чтобы создать наиболее неблагоприятную для каталитической реакции газовую атмосферу, которая может возникнуть в случае аварии реактора в предохранительной емкости реактора. Исходная температура в листе составляла 120°C.

В реакционную камеру подают 0,4 бар H₂. Каталитическое действие сплава палладия проявляется без замедления, увеличение температуры в листе было спонтанным. Температура в листе палладия поднималась максимально до 500°C.

Пример 4. Указанный в примере 3 сплав палладия с 90 мас. % Pd, 9,5 мас. % Ni, 0,5 мас. % Cu наносят на листовой носитель из алюминия. В реакционной камере используют листовой носитель с каталитической общей поверхностью 120 см². Газовая смесь содержит 1,6 бар воздуха, 0,005 бар СО. В эту газовую смесь добавляют 0,4 бар водорода. Исходная температура в листовом носителе 120°C. Понижение давления и увеличение температуры происходит через 1 мин. Температура в листовом носителе поднимается максимально до 325°C.

Пример 5. Сплав палладия с 94 мас. % Pd, 5 мас. % Ni и 1 мас. % Cu с обеих сторон напыляют на листовой носитель из алюминия. Толщина сплава палладия на обеих сторонах листового носителя 3000 Å. Используют листовой носитель следующих размеров: $200 \times 30 \times 0,1$ мм³. Вся каталитическая поверхность в реакционной камере составляет 240 см². Каталитическая реакция развивается тем быстрее, чем больше каталитическая поверхность в реакционной камере используется. Существенным для определения каталитической поверхности является однако ее максимально допустимое нагревание вплоть до вышеуказанной температурной границы, лежащей ниже температуры взрывоопасности газовой смеси. Так как при этом отдача тепла из листа или листового носителя в окружающую среду является решающим моментом, приняты также указанные удельный переход тепла (коэффициент теплопередачи в Дж/м²·кгс). Чтобы обеспечить высокую надежность, стремятся создать для газовой

атмосферы в предохранительной реакторной емкости в случае аварии возможно большую каталитическую поверхность и ввести ее в действие по возможности быстро.

В реакционной камере используют газовую атмосферу следующего состава (парциальных давлений: воздуха 1,3 бар, пара 1,6 бар, СО 0,007 бар. Исходная температура в листовом носителе 120°C. В реакционную камеру пропускают 0,4 бар H₂. Каталитическая реакция идет без замедления, максимальная температура составляет в листовом носителе 280°C.

Пример 6. Сплав палладия, содержащий 94 мас. % Pd, 5 мас. % Ni, 1 мас. % Cu наносят с обеих сторон на листовой носитель из алюминия с размерами $145 \times 28 \times 0,1$ мм³. В реакционной камере находится листовой носитель с каталитической поверхностью 180 см². Имеющаяся в реакционной камере газовая атмосфера имеет следующий состав газа, выраженный в парциальных давлениях: 1,3 бар воздуха; 1,6 бар водяного пара; 0,006 бар СО. Начальная температура в листовом носителе составляет 120°C. Подают 0,4 бар водорода. Реакция начинается спонтанно, максимальная температура в листовом носителе составляет 305°C.

Пример 7. Сплав палладия с 95 мас. % Pd, 4 мас. % Ni 1 мас. % Cu напыляют с обеих сторон на листовой носитель из меди. В реакционной камере катализаторная поверхность составляет 240 см². В атмосферу воздуха (1,9 бар), находящуюся в камере, подают 0,08 бар водорода (4 об. %). Начальная температура в листовом носителе составляет приблизительно 100°C.

Несмотря на незначительную концентрацию водорода реакция развивается непосредственно после пропускания водорода, максимальная температура составляет в листовом носителе 130°C.

Основные результаты испытания сведены в таблицу.

Формула изобретения

Катализатор для окисления водорода в содержащей водород и кислород атмосфере, включающий палладий-никель-медный сплав при следующем содержании компонентов, мас. %: палладий 90–95; никель 4,0–9,5; медь 0,5–1,0, отличающийся тем, что, с целью снижения температуры разогрева катализатора при сохранении устойчивости к катализаторным ядам, указанный сплав нанесен с одной или с обеих сторон на носитель – листовой материал, выполненный из поглощающего реакционное тепло металла – алюминия или меди.

Зависимости каталитического действия от состава катализатора

Пример	Сплав Pd; Ni; Cu, мас. %	Поверхность, см ²	Газовая атмосфера Воздух; H ₂ O - пар; CO, бар	N ₂ , бар	Начало реакции, мин	Температура, °C	
						Исходная	Максимальная
1	96; 4; 1	240	1,3; 1,6; 0,007	0,4	Сразу	120	260
2	90; 9,5; 0,5	80	1,3; 1,6; 0,005	0,4	"	120	470
3	90; 9,5; 0,5	80	1,3; 1,6; 0,005	0,4	"	120	500
4	90; 0,5; 0,5	120	1,6; -; 0,005	0,4	1	120	325
5	94; 5; 1	240	1,3; 1,6; 0,007	0,4	Сразу	120	280
6	94; 5; 1	180	1,3; 1,6; 0,006	0,4	"	120	305
7	96; 4; 1	240	1,9; -; -	0,08	"	100	130
8	35; 10; 5	120	1,3; 1,6; 0,005	0,4	16	120	290
9	85; 12; 3	120	1,3; 1,6; 0,006	0,4	15	120	305