

С 393 е  
П - 324

13. 7-64

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1688



Ю.К. Пилипенко

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА  
ДЛЯ ОРТО-ПАРАПРЕВРАЩЕНИЯ  
В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ  
ВОДОРОДНОГО ОЖИЖИТЕЛЯ

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

1964

1688

Ю.К. Пилипенко

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА  
ДЛЯ ОРТО-ПАРАПРЕВРАЩЕНИЯ  
В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ  
ВОДОРОДНОГО ОЖИЖИТЕЛЯ

25.20/3 мр.

Направлено в ПТЭ



В последние годы возникла необходимость получения значительных количеств жидкого водорода высокой параконцентрации, что в свою очередь вызвало необходимость длительной и надежной работы катализатора для орто-парапревращения. В печати уже сообщалось об ухудшении работы катализатора вследствие отравления рядом веществ<sup>/1/</sup> и вследствие адсорбции азота катализатором<sup>/2/</sup>. Настоящая работа проведена с целью выяснения, как изменяется активность железного катализатора в условиях непрерывной работы водородного ожигителя.

#### Схема и условия опыта

Работа проводилась на водородном ожигителе ВО1<sup>/3,4/</sup> производительностью 80-85 л/час ж.н-Н<sub>2</sub> и 50 л/час ж. п-Н<sub>2</sub>. Схема получения параводорода в ожигителе дана на рис. 1.

Жидкий водород после дросселирования в вентиле (1) поступает в дополнительный сборник (2), откуда часть направляется в реактор с железным катализатором для орто-парапревращения (3), а часть в основной сборник (4) через пневматический клапан (5). Тепло орто-парапревращения снимается в змеевике-конденсаторе (6) за счет испарения жидкого водорода нормального состава в основном сборнике. Количество получаемого параводорода регулируется за счет сохранения постоянного уровня жидкого водорода в основном сборнике.

Блок-схема ожигительной установки в период опыта изображена на рис. 2. Количество жидкого параводорода, получаемого в ожигителе (3), замерялось ротаметром (8) после испарения и нагрева в испарителе (7). Испаренный водород возвращался в систему через блок очистки (4).

В процессе опыта замерялись:

- а) количество получаемого параводорода;
- б) концентрация параводорода - газоанализатором по теплопроводности (8)<sup>/5/</sup>;
- в) сумма примесей в получаемом параводороде с помощью адсорбционного анализатора периодического действия МКЗ (9)<sup>/6/</sup>.

В качестве катализатора использована гидроксид железа, приготовленная в криогенной лаборатории ОИЯИ по данным<sup>/7,8/</sup>. Необходимое количество катализатора (1300 см<sup>3</sup>) подсчитывалось по формуле<sup>/9/</sup>.

$$\frac{V_{H_2}}{V_K} = \frac{44,7 \cdot K}{l_g \frac{1 - C_0/C_p}{1 - C/C_p}}, \quad (1)$$

- где:  $V_{H_2}$  - количество получаемого параводорода с концентрацией  $C \frac{л}{час}$  ;  
 $V_K$  - объем катализатора  $см^3$  ;  
 $C_0$  - исходная концентрация параводорода ;  
 $C_p$  - равновесная концентрация по параводороду ;  
 $K$  - константа скорости реакции орто-парапревращения.  $\frac{г.моль}{см^3 \cdot сек}$  .

Реактор с катализатором в период опыта работал в следующих условиях.

1. Объемная скорость жидкого водорода в реакторе  $-35,5 \frac{л.жидк. H_2}{л.кат.час}$
2. Весовая нагрузка на  $1 см^2$  площади поперечного сечения реактора -  $380 \frac{г.жидк. H_2}{см^2 \cdot час}$
3. Давление в реакторе  $- 4,3 ат.$
4. Концентрация параводорода на входе в реактор  $- 25\%$  .
5. Равновесная концентрация параводорода в реакторе, соответствующая давлению  $4,3 ат.$  и  $T = 27,6^\circ K$   $- 97,5\%$ .

### Результаты работы

На основании проведенного опыта найдена зависимость концентрации получаемого параводорода от времени работы в течение 85 часов непрерывной работы водородного ожигателя (рис. 3)

$$C = - 0,708 \cdot 10^{-3} t + 0,97 \quad (2)$$

Подставляя уравнение (2) в (1) и решая относительно  $K$  , находим:

$$K_t = 0,79 \cdot 10^{-3} \frac{0,725}{0,708 \cdot 10^{-3} t + 0,005} \quad (3)$$

Для нашего случая  $K_{t=0} = 1,72 \cdot 10^{-3} \frac{г.моль.}{см^3 \cdot сек}$  и

$$K_{t=85} = 0,83 \cdot 10^{-3} \frac{г.моль.}{см^3 \cdot сек} , \text{ т.е. через 85 часов работы}$$

константа скорости реакции снизилась в 2 раза. Коэффициент снижения константы скорости равен:

$$q_t = \frac{K_t}{K_{t=0}} = 0,46 \text{ лг} \frac{0,725}{0,708 \cdot 10^{-3} t + 0,005} \quad (4)$$

где:  $K_t$  — константа скорости реакции в текущий момент времени;

$K_{t=0}$  — начальное значение константы скорости реакции;

$t$  — время работы в часах ( $0 < t < 100$  часов).

Концентрация примесей в сливаемом жидком параводороде составляла  $1,4 \cdot 10^{-6}$  малярных долей в начале опыта и  $0,5 \div 1 \cdot 10^{-6}$  в конце.

Перед началом опыта катализатор подвергался активации продувом горячим водородом в течение 2-х часов с температурой на входе в ожижитель  $70^\circ\text{C}$  и объемной скоростью  $13000 \frac{\text{л.газ. Н}_2}{\text{л.кат.час}}$ .

После окончания работы ожижитель был отеплен, и катализатор снова отактивирован. Первоначальная активность катализатора восстановилась.

Снижение константы скорости реакции, по-видимому, было вызвано осаждением на катализаторе примесей, содержащихся в жидком водороде.

Выражаю благодарность А.Г. Зельдовичу за научное руководство работой и полезные советы. Благодарю Н.И. Баландикова и весь эксплуатационный штат за обеспечение бесперебойной работы ожижительной установки в период опытов.

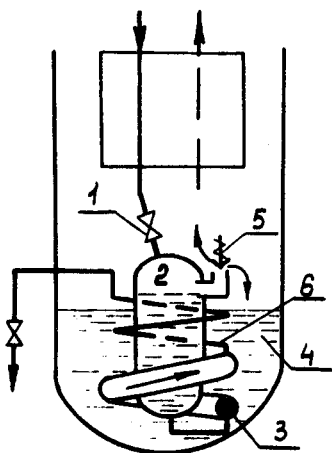
#### Л и т е р а т у р а

1. R.H.Keeler, K.D.Timmerhaus. Poisoning and Reactivation of Ortho-parahydrogen Conversion Catalysts . Adv. in Cryog. Eng, N4 ,296-306, Plenum Press, New York, 1960.
2. C.McKinley, Schmauch. Effekt of Absorbed Nitrogen on Catalytic Activity of Ortho-parahydrogen Conversion Catalysts .
- Тезисы доклада на 9-ой Национальной конференции по криогенной технике, Болдер, Колорадо, 1963.
3. А.Г. Зельдович, Ю.К. Пиляпенко. Водородный ожижитель производительностью 50 л /час жидкого водорода . ПТЭ, № 2, 185-187 (1961).
4. А.Г. Зельдович, Ю.К. Пиляпенко. Усовершенствование и форсирование водородного ожижителя ВО1. ПТЭ, № 4, 191 (1963).
5. Д.И. Васильев, А.И. Шальников. Прибор для непрерывного анализа смесей орто-параводорода и дейтерия . ПТЭ, № 4, 106 (1958).
6. К.Н. Зиновьева. Определение малых количеств примесей азота и кислорода в водороде и гелия . Заводская лаборатория, 21, № 1, 30-32 (1955).
7. D.H.Weitzel, O.E.Park. Iron Catalyst for Production of Liquid Para-Hydrogen . Rev. Scient. Instr., 27, 57 (1956).

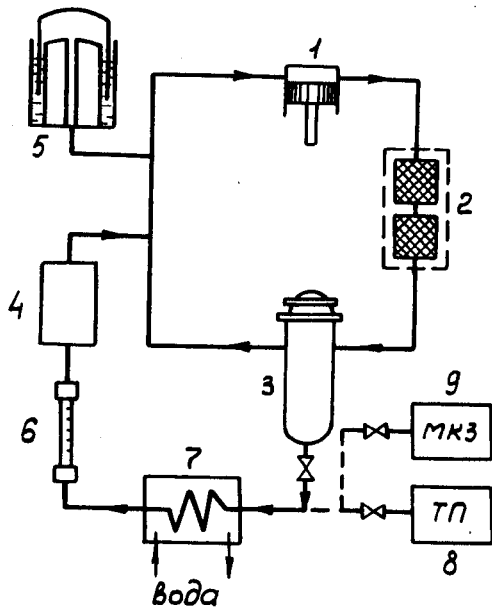
.А. Буянов. Изучение реакции превращения ортоводорода в параводород на твердых катализаторах при температурах 78-84°К. 1. Кинетика и катализ. вып. 2, 306-312 (1980).

.А. Буянов, А.Г. Зельдович, Ю.К. Пилипенко. Некоторые вопросы технологии каталитического получения жидкого параводорода. Хим.пром., №2, 105-108 (1981).

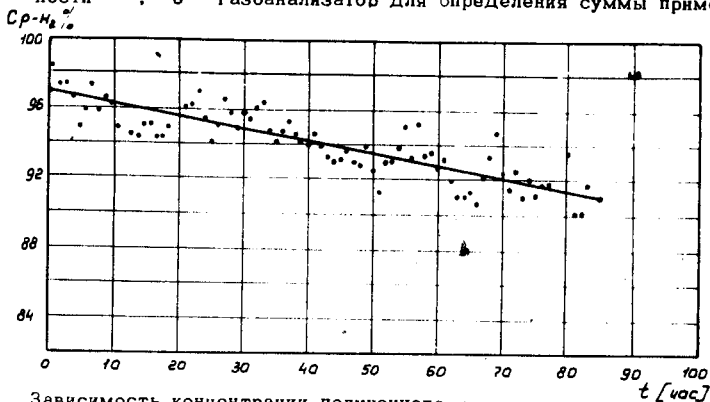
Рукопись поступила в издательский отдел  
23 мая 1984 г.



Р и с. 1. Схема получения жидкого параводорода в ожижителе ВО1.  
1 - дроссельный вентиль; 2 - дополнительный сборник;  
3 - реактор с катализатором; 4 - основной сборник;  
5 - пневматический клапан; 8 - змеевик - конденсатор.



Р и с. 2. Блок-схема ожижительной установки в период опыта.  
 1 - компрессор; 2 - блок маслоочистки; 3 - ожижитель водорода;  
 4 - блок очистки водорода; 5 - газгольдер с масляным затвором;  
 6 - ротаметр; 7 - испаритель; 8 - газоанализатор по теплопроводности /5/; 9 - газоанализатор для определения суммы примесей /8/



Р и с. 3. Зависимость концентрации полученного параводорода от времени работы реактора. Давление в реакторе - 4,3 ат; объемная скорость водорода через реактор -  $35,5 \frac{\text{л. жидк. Н}_2}{\text{л.кат.} \cdot \text{час}}$ ; удельная нагрузка на

реактор -  $380 \frac{\text{г. жидк. Н}_2}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}$  площади поперечного сечения.

Константа скорости реакции в начале работы -

$$1,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г. моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}} ; \text{ в конце работы -}$$

$$0,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г. моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}} .$$