

УДК 543.25

СЕЛЕКТИВНОЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ*Самсонов Р. О.¹, Хамракулов Т. К.²***SELECTIVE THERMOCATALYTIC DETERMINATION OF HYDROGEN AND CARBON OXIDE IN GAS MIXTURES**

Samsonov R. O., Khamrakulov T. K.

The work resulted in the development of the selective thermocatalytic method, sensors for selective continuous determination of hydrogen and carbon oxide in gas mixtures. The method and the sensors are used to analyze the atmosphere of a chemical enterprise and exhaust gases.

Введение

С развитием промышленности и автомобилестроения важным фактором становится влияние состава газообразных выбросов различных производств и автотранспорта на экологическую ситуацию. Водород и оксид углерода требуют постоянного аналитического контроля, так как занимают особое место среди газовых выбросов. Эти вещества пожаро- и взрывоопасны, обладают ярко выраженными токсичными и раздражающими действиями. Поэтому производство водорода, аммиака, метанола, минеральных удобрений и т. д., вопросы экологии и эксплуатации транспортных средств, в том числе с метановым или водородным топливом, диктуют необходимость непрерывного автоматического контроля содержания H_2 и CO в газовых смесях. Для решения данной задачи перспективно использовать термокаталитический метод, основу которого составляет термокаталитический преобразователь, сенсор. Преимуществом данной методики и созданных на ее основе сенсоров, газоанализаторов является простота в эксплуатации, портативность, высокая точность и быстрое действие. Это позволяет автоматизировать процесс измерения концентраций газообразного вещества, способствует сбору и накоплению аналитической информации. Термокаталитический способ определения концентрации горючего вещества основан на измерении количества тепла, которое выделяет-

ся при химической реакции каталитического окисления [1]. Количество выделившегося тепла на чувствительном элементе зависит от концентрации каталитически окисляемого компонента. Чувствительные элементы термокаталитического сенсора, пара которых находится в реакционной камере, в зависимости от назначения подразделяются на измерительные и компенсационные. При этом измеряется тепло, выделившееся при окислении определяемого вещества на поверхности катализатора, нанесенного на слой оксида алюминия в форме шарика, закрепленного на платиновом микропроводе в стеклоизоляции. Катализаторы, используемые для окисления горючих веществ (водорода, метана и т. д.), могут быть из благородных металлов, сплавов, оксидов металлов из платиновой группы. Они должны окислять более 99% определяемого компонента смеси при непрерывной подаче к его поверхности анализируемого газового потока и сохранять работоспособность в широком интервале температур. Реакции окисления горючих газов детально изучены на Pt и Pd катализаторах. Установлено, что эти катализаторы универсальны и не являются селективными. Полупроводниковые катализаторы, в частности, оксиды неблагородных металлов, изучены с учетом их стабильности и активности. Селективность полупроводниковых катализаторов рассматривается редко, и до сих пор не создано удовлетворительной теории о селективности. Поэтому подбор активных и селек-

¹Самсонов Роман Олегович, аспирант кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

²Хамракулов Тимур Курбанович, д-р хим. наук, член.-кор. РАЕН, профессор филиала в г. Кисловодске Московской академии туризма и гостинично-ресторанного бизнеса.

тивных катализаторов до настоящего времени устанавливается экспериментально.

Цель настоящей работы:

- определение активности и стабильности оксидов Co, Ni, Cu, Bi, Zn, Cr, V, Zr и др. с последующим выбором на их основе селективных каталитических систем для создания чувствительного элемента термokatалитического сенсора водорода и оксида углерода;

- выявление оптимальных параметров окисления H_2 и CO на поверхности катализатора измерительного и компенсационного ЧЭ сенсора;

- разработка термokatалитической методики непрерывного автоматического определения H_2 и CO в атмосфере и отходящих технологических газах, а также изучение влияния различных факторов на метрологические характеристики созданных термokatалитических сенсоров и газоанализаторов.

1. Экспериментальная часть

В работе использованы генератор чистого воздуха — 925 ГЧ-02, генератор газовых смесей типа 623 ГР-03, стабилизированный источник питания В5-12, потенциометр КСП-4, хроматографы Газохром-3101 и Цвет-100.

Разработанный термokatалитический сенсор состоял из ячейки, корпуса и кабеля, соединенного одним концом с ячейкой, а другим — с электрическим разъемом. Ячейка представляла собою сборочный узел, состоящий из элементов электрической схемы, смонтированной на плате из стеклотекстолита. Сенсор включал в себя два термokatалитических чувствительных элемента и два резистора, установленных на плату из стеклотекстолита. Один чувствительный элемент является измерительным, а другой — компенсационным. Чувствительные элементы изготавливались из остеклованного платинового микропровода с диаметром платиновой жилы 0,01 мм. Измерительный и компенсационный термokatалитические элементы связаны между собой в одну электрическую цепь по мостовой схеме и находятся в равновесии. При прохождении электрического тока, подаваемого от внешнего источника через элементы, происходит их нагрев. При поступлении к поверхности элементов H_2 , CO или другого горючего газообразного вещества происходит его каталитическое окисление на измерительном элементе. Тепловая энергия, образующаяся за счет окисления (сгорания) горючего вещества на поверхности катализато-

ра, уменьшает сопротивление измерительного элемента. Компенсационный элемент практически не изменяет свое электросопротивление, так как на его поверхности из-за отсутствия катализатора не происходит окисление горючего вещества. В результате этого возникает разность сопротивлений между измерительным и компенсационным элементами, что приводит к разбалансу уравновешенного электрического моста. В результате появившегося разбаланса сопротивлений в электрической цепи появляется ток (полезный сигнал сенсора), пропорциональный концентрации горючего газа в анализируемой газовой смеси.

Учитывая, что создание методик определения H_2 и CO в воздухе невозможна без наличия газоздушных смесей установленного состава, авторами была разработана смесительная установка повышенного давления. Известны статические и динамические способы получения стандартных газовых смесей [2]. Одни основаны на изменении параметров состояния (объемов и давлений), вторые — на измерении параметров потока. Наиболее удобны в обращении газовые смеси, приготовленные под давлением в стальных баллонах. Такой способ прост и достаточно надежен. Используемые в работе газоздушные смеси [3] готовили статическим методом по изменению давления. Метод заключался в постепенном дозировании в стальной баллон отдельных компонентов горючего газа, содержание которых в газовой смеси прямо пропорционально отношению изменения давления после дозировки соответствующего компонента к общему давлению смеси. Разработанная смесительная установка состояла из баллона с воздухом, двух манометров, вентиля, баллонов с градуировочной смесью и чистым исходным газом, вакуумного насоса, вакуумметра и соединительных медных трубок. Газовые смеси готовили под давлением. После дозировки каждого компонента измеряли давление в баллоне.

Содержание i -компонента в газовой смеси ($X_i, \%$) вычислялась из уравнения

$$X_i = P_i / P \cdot 100,$$

где P — общее давление смеси, кПа, P_i — парциальное давление i -го компонента, кПа.

Более точное определение содержания компонента в смеси, полученное манометрическим методом, осуществляли газохроматографическим и фотоколориметрическим методами [3,4]. Содержание H_2 и CO в газовой смеси, приготовленной статическим методом по изменению давления, контролировали хромато-

графом Газохром-3101. Необходимые микроконцентрации газовой смеси H_2 и CO получали разбавлением исходных с помощью генератора газовых смесей (623 ГР-03) и генератора чистого воздуха (925 ГЧ-02) производства КНПО «Аналитприбор».

Разработку катализатора для селективной термокаталитической методики и сенсора H_2 и CO проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Были изучены каталитические характеристики ряда индивидуальных оксидов и их смесей. Катализаторы готовили пропиткой носителя (оксид алюминия) растворами индивидуальных солей (нитраты, карбонаты или оксалаты) с последующим высушиванием (в течение 3 ч при $120^\circ C$) и прокаливанием при температуре разложения солей в токе воздуха (в течение 3 ч). Платиновые катализаторы были приготовлены пропиткой носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим высушиванием в течение 3 ч при $120^\circ C$ и прокаливанием при $500^\circ C$ на воздухе в течение 3 ч. Подбор катализатора и оптимального условия окисления горючих веществ проводили при 100, 150, 200, 250 и $300^\circ C$, скорости подачи газовой смеси 10 л/ч, содержание горючего компонента в смеси % об.: H_2 — 2,20; CO — 2,45; паров бензина — 2,00; CH_4 — 2,50 и оксидов металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Mo, Co, Sn, Bi и др.).

Согласно литературным данным [4], эти оксиды металлов являются наиболее активными катализаторами окисления. Каталитическую активность и селективность полученных в разных соотношениях оксидов металлов Co, Mn, Mo, Bi, Cu, Zr, и др. изучали в тех же условиях, что и индивидуальных оксидов металлов.

2. Результаты и их обсуждение

Изучение индивидуальных катализаторов, проведенное на различных модельных газовых смесях H_2 и CO , показало, что на всех исследованных катализаторах при $100^\circ C$ наблюдается окисление H_2 . Наиболее активными оказались оксиды: Co, Mn, Zn, и Ni. На этих катализаторах при температуре $200^\circ C$ степень превращения водорода находится в интервале 60–100%. Умеренно активны при окислении водорода катализаторы, полученные на основе оксидов Cd, V, Pb, Fe, Cu, Sn, W, Cr, и Mo. В присутствии их при $300^\circ C$ окисление водорода достигает 50–100%. Эксперименты, проведен-

ные в интервале температур 100 – $300^\circ C$, позволили установить следующий ряд активности оксидов металлов при окислении водорода: $Co_3O_4 > MnO_2 > Cu_2O > SnO_2 > CuO > ZnO > CdO > Cr_2O_3 > Fe_3O_4 > V_2O_5 > Bi_2O_3$.

Оксиды расположены в порядке уменьшения их каталитической активности при окислении водорода кислородом воздуха. Установлено, что увеличение расстояния между атомами металлов и кислорода способствует возрастанию активности оксидов металлов при окислении водорода. Наиболее высокая селективность при окислении водорода в присутствии оксида углерода и паров углеводородов наблюдается на катализаторах, приготовленных на основе Cu_2O-ZrO_2 . В присутствии Cu_2O , температуре газовой смеси $100^\circ C$ степень окисления водорода и оксида углерода кислородом воздуха составляет 8%.

С повышением температуры степень окисления оксида углерода возрастает. Установлено, что Co_3O_4 превосходит другие оксиды катализаторов по степени окисления оксида углерода.

Проведенные исследования показали, что катализаторы на основе оксидов индивидуальных металлов не обеспечивают селективного термокаталитического определения в смеси H_2 и CO и углеводородов, которые часто находятся вместе в различных природных и технологических объектах. Предполагая, что каталитическая активность и селективность индивидуальных оксидов может быть улучшена при добавлении к ним других оксидов, образующих новые химические соединения или твердые растворы, изучены смеси наиболее активных и селективных оксидов. В качестве таковых были рассмотрены в различных соотношениях смеси оксидов Co, Mn, Mo, Bi, Cu, Zr.

Как показали исследования, активность катализаторов на основе смеси оксидов при окислении горючих газов в большинстве случаев выше, чем на основе индивидуальных катализаторов. Наиболее селективным является катализатор на основе оксида меди (I) и циркония (IV), обеспечивающий степень окисления H_2 и CO соответственно 100 и 2,5%, а углеводороды практически не окисляются. Поэтому $Cu_2O - ZrO_2$ был выбран в качестве селективного катализатора для сенсора водорода. Результаты изучения активности и селективности смеси оксидов при окислении горючих газов позволили выбрать в качестве катализатора чувствительного элемента термокаталитического сенсора оксида углерода $Co_3O_4-MnO_2$, $Co_3O_4-MoO_3$ и MoO_3-

Таблица 1. Результаты определения содержания водорода в воздухе цеха химического комбината производства аммиака ($n=5$, $P=0,95$)

Время определения (месяц, год)	Термокatalитически		Газохроматографически хроматограф Цвет-100	
	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
10.01.05	$55,5 \pm 1,1$	1,6	$53,0 \pm 0,7$	1,1
07.03.05	$70,0 \pm 1,0$	1,6	$76,0 \pm 0,6$	0,6
23.04.05	$66,3 \pm 0,8$	0,9	$64,2 \pm 0,9$	1,2
17.05.05	$58,0 \pm 0,7$	1,0	$57,0 \pm 0,9$	1,3
11.17.05	$79,0 \pm 1,0$	1,0	$80,6 \pm 0,8$	0,8
07.09.05	$86,0 \pm 0,9$	0,8	$84,9 \pm 1,0$	1,0
21.09.05	$71,0 \pm 0,8$	0,9	$75,0 \pm 1,3$	1,4
17.10.05	$79,0 \pm 1,0$	1,0	$80,0 \pm 0,7$	0,7

$Bi_2O_3-Co_3O_4$. Эти катализаторы характеризуются наиболее высокой активностью и селективностью при окислении оксида углерода. Влияние содержания отдельных компонентов на характеристики кatalитических систем изучались при $175^\circ C$, скорости подачи газовой смеси 20 л/ч, различном содержании в ней H_2 и CO , а также паров бензина. Установлено, что наиболее оптимальными для чувствительного измерительного элемента термокatalитического сенсора оксида углерода являются следующие катализаторы в % — $Co_3O_4-MnO_2(50-50)$, $Co_3O_4-MoO_3(25-75)$ и $MoO_3-Bi_2O_3-Co_3O_4(25-50-25)$.

Увеличение и уменьшение концентрации компонентов катализатора, по сравнению с оптимальным содержанием, приводит к ухудшению селективности определения. В присутствии паров бензина и метана в качестве катализатора чувствительного элемента сенсора при селективном определении оксида углерода целесообразно использование $Co_3O_4-MoO_3(25-75)$ и $MoO_3-Bi_2O_3-Co_3O_4(25-50-25)$. Однако, если в анализируемой смеси присутствует водород, то он также участвует в реакции окисления оксида углерода. То есть селективное определение оксида углерода в присутствии водорода невозможно. Для повышения селективности [5] предложено использовать в реакции окисления катализаторы одновременно обладающие различной активностью к компонентам газовой смеси. В этом случае выходной сигнал первого термочувствительного элемента (измерительный) будет пропорционален суммарной концентрации H_2+CO , а второго — компенсационный, пропорционален концентрации водорода. Разность сигналов между измерительным и компенсационным элементами пропорциональна концентрации определяемого компонента оксида углерода.

По результатам исследования установлено, что в качестве сравнительного элемента можно использовать $ZrO_2-Cu_2O(70-30)$, который обеспечивает 100 %-ое окисление H_2 в присутствии CO и других горючих газов. Катализатор $Co_3O_4-Bi_2O_3-MoO_3$ оказался также устойчив к действию сернистых соединений до ≤ 1800 ч.

В конструктивном плане термокatalитический сенсор селективного определения представлял собой пару элементов и пару резисторов, включенных в мостовую схему. Элементы представляют собой платиновую спираль, запеченную оксидом алюминия в виде небольшого шарика, на который нанесен катализатор. На измерительном чувствительном элементе в качестве катализатора служила смесь $Co_3O_4-MnO_3(50-50)$, компенсационном — $Cu_2O-ZrO_2(70-30)$. Используя разработанную термокatalитическую методику, были созданы сенсоры, малогабаритные газоанализаторы H_2 и CO . Изучение напряжения питания, времени готовности к измерению, динамические и градуировочные характеристики, селективность, стабильность работы, устойчивость к перегрузкам по концентрации определяемого вещества и т. д. показало, что разработанные сенсоры, газоанализаторы по своим метрологическим характеристикам удовлетворяют требованиям ГОСТа. Они вполне могут быть применимы для определения H_2 и CO в различных газовых смесях. В качестве примера в табл. 1 и 2 приведены результаты определения H_2 и CO в газовых смесях. Разработанная термокatalитическая методика может быть применена для непрерывного контроля содержания H_2 и CO в различных газовых смесях. Результаты термокatalитического анализа совпадают с данными, полученными другими аналитическими методами. По-

Таблица 2. Термокаталитическое определение оксида углерода в выхлопных газах автомобилей (n=5, P=0,95)

Марка автомобиля	Степень отработки двигателя, тыс. км	Октановое число бензина	Найдено оксида углерода, % об.			
			Термокаталитически		Молекулярная спектроскопия, "Infrolit" (Германия)	
			$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
ВАЗ 2106	46	93	0,9±0,1	2,8	1,0±0,1	2,9
ВАЗ 2106	46	76	1,4±0,1	2,6	1,5±0,1	2,7
ВАЗ 2107	51	93	1,2±0,1	2,6	1,2±0,1	2,4
ВАЗ 2107	51	76	1,5±0,1	2,1	1,4±0,1	2,3
ВАЗ 2109	37	93	0,5±0,1	2,9	0,6±0,1	2,8
ВАЗ 2109	37	76	1,1±0,1	2,4	1,0±0,1	2,9
ВАЗ 2110	41	93	0,7±0,1	2,7	0,7±0,1	2,7
ВАЗ 2110	41	76	1,4±0,1	2,1	1,3±0,1	2,1
ГАЗ 21	76	93	1,9±0,1	2,0	1,8±0,2	2,0
ГАЗ 21	76	76	2,4±0,1	1,9	2,4±0,2	2,0
ГАЗ 24	61	93	1,7±0,1	2,1	1,7±0,1	2,0
ГАЗ 24	61	76	2,9±0,1	1,8	2,8±0,2	1,7
ГАЗ-3110	58	93	1,5±0,1	2,7	1,6±0,1	2,1
ГАЗ-3110		76	2,5±0,1	2,0	2,6±0,2	1,9
Москвич 412	43	93	1,9±0,1	2,1	1,9±0,2	2,2
Москвич 412	43	76	2,4±0,1	2,0	2,5±0,2	2,0
ЛАЗ (автобус)	84	76	3,2±0,1	1,6	3,3±0,2	1,7
ЗИЛ-130	71	76	3,6±0,1	1,5	3,5±0,2	1,6

лученные данные также подтвердили, что содержание оксида углерода в выхлопных газах автомобилей зависит от состава и природы топлива, режима работы и степени отработки двигателя. Таким образом, разработанная методика анализа характеризуется селективностью и экспрессностью, воспроизводимостью результатов определения.

Литература

1. Зуев Б. К. и др. Возможность определения горючих газов в воздухе при помощи пьезоэлектрических сенсоров // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. №9. С. 982–986.
2. Коллеров Д. К. Средства для приготовления поверочных газовых смесей и поверка газоанализаторов // Изм. техника. 1975. №6. С. 69–75.
3. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: Комитет стандартов, мер и измерений приборов, 1987. 396 с.
4. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 148–207.
5. Попова Н. М. Каталитическая очистка выхлопных газов автотранспорта // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35. №1. С. 54–64.

Статья поступила 16 февраля 2006 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Филиал Московской академии туризма и гостинично-ресторанного бизнеса в г. Кисловодске

© Самсонов Р. О., Хамракулов Т. К., 2006