ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 905-908

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 905-908

УДК 544.146.5 + 621.362

ISSN 1729-4428

Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловський

Отримання каталітичних структур для проникних напівпровідникових термоелементів

Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
м. Чернівці, Головпошта, а/с 86, 58002, тел.(03722) 4-55-32, E-mail: anatych@inst.cv.ua

Представлено результати досліджень розподілу температур у каталітичних джерелах тепла для проникних термоелементів. Виявлено особливості нанесення активних компонентів каталізатора на пористі носії та умови отримання регульованого розподілу активних компонентів і досягнення максимальної повноти згоряння газового палива у пористих каталітичних структурах проникних термоелементів.

Ключові слова: проникний термоелемент, каталізатор, активний компонент, пористий носій.

Стаття поступила до редакції 25.03.2005; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Для широкого практичного використання термоелектрики в наземних умовах актуальним є розвиток досліджень та розробка термоелектричних генераторів (ТЕГ) з джерелами тепла, що працюють на газовому й рідкому органічному паливах.

У даний час такі генератори використовуються для електричного живлення систем катодного захисту від корозії магістральних газо- та нафтопроводів, систем радіорелейного зв'язку, автоматичних метрологічних станцій, морських і річкових маяків та буїв [1].

Однак реалізація цих та багатьох інших можливостей використання термоелектричних генераторів, в тому числі і в побутовій сфері стримується тим, що у даний час вони мають недостатньо високий ККД та високу вартість. Тому актуальна постановка досліджень і розробка технологій, якими би розв'язувались проблеми підвищення ККД ТЕГ.

У відомих термоелектричних генераторах складові елементи – роздільні, тобто джерело тепла, колектор тепла, термобатарея та рекуператор є окремими компонентами. Разом з цим, відомі моделі, у яких такі компоненти об'єднані [2]. Це проникні термоелементи, що мають пористу структуру або канали для проходження газового або рідкого теплоносія. У таких термоелементах внутрішній об'єм проникних пор вітоk виконує функцію колектора тепла, а перебіг теплоносія від гарячої частини вітки до холодної, при відповідному теплообміні з об'ємом вітки, виконує також функцію рекуперації низькопотенційного тепла. Завдяки рекуперації у таких термоелементах може бути

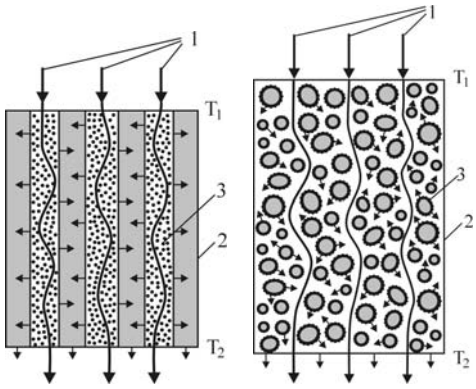

Рис. 1. Вітки проникних термоелементів з каталітичними джерелами тепла: а – вітки з каналами, які заповнені пористим каталізатором, б – вітки з каталізатором на внутрішній поверхні пор: 1 – потоки горючої суміші; 2 – вітка термоелемента; 3 – каталізатор; → – теплові потоки.

досягнуто підвищення ККД у ~1,4 рази порівняно зі звичайними схемами генераторів, де низькопотенційне відпрацьоване тепло не використовується [3].

Подальше покращення ефективності термоелектричного перетворення слід очікувати, коли теплообмінні поверхні у проникному термоелементі стають джерелами теплової енергії необхідної потужності. Це досягається використанням проникних термоелементів з внутрішніми каталітичними джерелами тепла (рис. 1).

За умови згоряння палив у каналах або порах такі каталізатори стають розосередженими джерелами

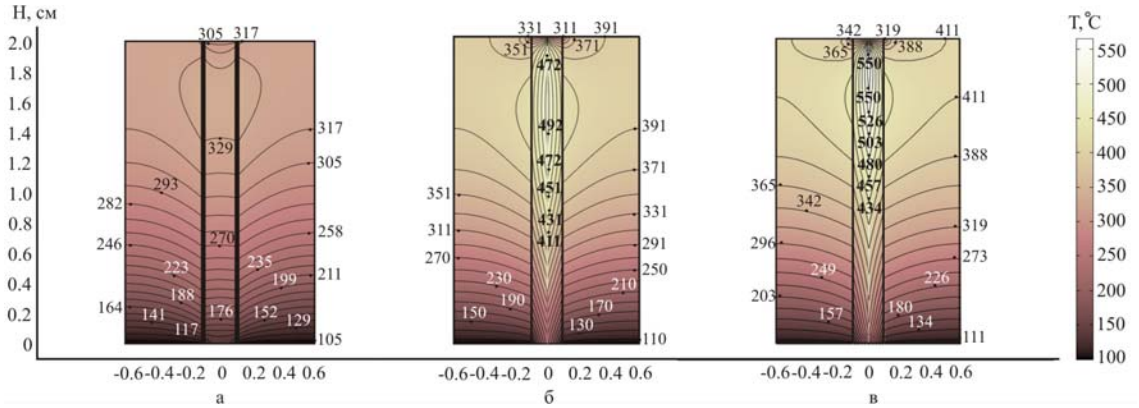

Рис. 2. Розподіл температури у циліндричній вітці термоелементу: висота вітки – 20 мм; діаметр каналу – 2 мм; діаметр вітки – 12 мм.

тепла. Властивості таких джерел регулюються структурою, концентрацією та природою каталізатора, геометрією каналів і т. ін.

Однак відомі методи отримання каталізаторів [4,5], які ґрунтуються на просочуванні носія розчинами активних компонентів з подальшим висушуванням та прожарюванням, не дозволяють регулювати розподіл активної фази по об'єму пористого носія і змінювати активність каталізатора, не змінюючи концентрацію розчину.

Метою даної роботи є виявлення особливостей нанесення активних компонентів каталізатора на пористі носії для забезпечення необхідного розподілу активних компонентів та досягнення максимальної повноти згоряння газового палива у пористих каталітичних структурах проникних термоелементів.

I. Результати теоретичних та експериментальних досліджень

З використанням програми COMSOL визначено розподіл температур в каналі та термоелектричному матеріалі (рис. 2) для трьох варіантів проникних термоелементів з каталізаторами: а – каталізатор тонким шаром (200 мкм) нанесено на стінки циліндричних каналів; б – канали термоелемента заповнені пористим каталізатором (ø = 200-250 мкм) з рівномірним розподілом активного компоненту по об'єму каналу; в – каталітично активний компонент розташований на вході газоповітряної суміші у канал, який заповнений пористим носієм.

Концентрація активного компонента для усіх варіантів однакова. Ступінь перетворення газу також однакова і досягається зміною швидкості надходження суміші газу і повітря через канал з каталізатором. Термоелемент виготовлено з термоелектричного матеріалу, теплопровідність якого знаходиться в межах 0,012-0,016 Вт/см·К.

Як видно з рис. 2, максимальний перепад температур досягається за умови розташування каталізатора у верхній частині каналу на вході газоповітряної суміші. Нанесення каталізатора на внутрішню поверхню циліндричних каналів є менш ефективним.

За носій для отримання каталізатора використано Al_2O_3, основні характеристики якого наведено у табл. 1.

За активну фазу використано благородні метали Pt і Pd або їх суміш та оксиди металів змінної валентності Co, Cr, Fe. Для носіїв на основі Al_2O_3 важливим є можливість регулювання кількості гідроксильних груп, адсорбованих на активних центрах поверхні носія [5,6]. Експериментально встановлено, що попередня термічна обробка носія на основі Al_2O_3 суттєво впливає на ефективність каталізатора в реакції каталітичного окиснення газового палива (рис. 3).

З рис. 3 видно, що для отримання каталізатора з високою каталітичною активністю оптимальним температурним режимом попереднього

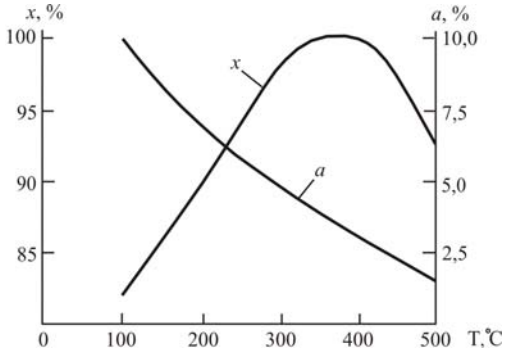

Рис. 3. Залежність ступеня перетворення (x) газового палива і залишкової вологості (a) носія (Al_2O_3) каталізатора від температури попередньої термічної обробки носія. Каталізатор Pt - Pd (1,0%) у співвідношенні 1:3.

прожарювання, а відповідно і забезпечення необхідної кількості адсорбованих гідроксильних груп на поверхні носія [7] є інтервал температур 300-400ºС. Подальше підвищення температури призводить до зменшення ступеня перетворення газового палива до продуктів глибокого окиснення CO_2 і H_2O, що зумовлено суттєвим зменшенням концентрації активних центрів (кислотних центрів) при підвищення температури прожарювання [8].

Другим важливим чинником, що впливає на розподіл компоненту, а відповідно і на активність

Таблиця 1

Характеристики гранульованих носіїв на основі Al_2O_3

Носій	Насипна вага, г/см^3	Пористість, см^3/г	Розмір пор, Å	Питома поверхня, м^2/г	Механічна міцність на стискування кг/см^3
γ–AI_2O_3	0,85	0,33 – 0,40	100 – 1000	120	60 – 90
γ–AI_2O_3 θ–AI_2O_3	0,55 0,7	0,35-0,45 0,45 – 0,5	100-1000 100 – 1000	220 70	50-80 50

Таблиця 2

Вплив часу просочування носія на глибину проникнення активної фази (отримання рівномірного розподілу) і відносну каталітичну активність у реакції окиснення газового палива

Час просочування, год.	5	10	15	20	30	40
Глибина проникнення активної фази, l/l_0*	0,4	0,6	0,8	1,0	1,0	1,0
Відносна швидкість подачі палива, v_1/v_0**	0,6	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0

Таблиця 3

Вплив часу просочування носія на глибину проникнення активної фази (отримання поверхневого розподілу) і відносну каталітичну активність у реакції окиснення газового палива

Час просочування, хв.	5	10	15	20	25	30
Глибина проникнення активної фази, l/l_0*	0,05	0,08	0,1	0,15	0,18	0,20
Відносна швидкість подачі палива, v_2/v_0**	0,6	0,8	1,0	1,0	0,95	0,9

Примітка: *l – глибина проникнення активної фази; l_0 – характеристичний розмір гранули (кулі, циліндра) носія; ** v_1, v_2 – експериментальна швидкість подачі палива, л/год.; v_0 – максимальна швидкість подачі палива, при якій досягається повне згоряння палива, л/год.

Таблиця 4

Залежність ефективності каталізатора від вмісту Pt і Pd, нанесених на пористий Al_2O_3

Вміст Pt, %	T_{max}, ºС	α, %	Вміст Pd, %	T_{max}, ºС	α, %
0,2	470	96	0,2	475	95
0,5	485	98	0,5	490	97
1,0	500	99	1,0	503	98
2,5	510	100	2,5	512	100
5,0	518	100	5,0	520	100

каталізатора, є умови просочування носія розчином активного компоненту. Проведеними дослідженнями встановлено, що регулювати розподіл активного компонента по об'єму пористого носія на основі Al_2O_3 можна зміною часу попереднього просочування носія летким органічним розчинником, зокрема ацетоном, толуолом, чотирихлористим вуглецем. При цьому час просочування носія летким розчинником вибирається в залежності від того, який розподіл активної фази необхідно отримати у процесі виготовлення каталізатора. Цей час складає 20-30 год. – у випадку рівномірного розподілу активної фази каталізатора в об'ємі пористого носія (табл. 2), і 15-20 хв. – у випадку поверхневого (табл. 3).

Головним механізмом дії органічного розчинника є його конкуруюча адсорбція на поверхні носія [7], внаслідок чого швидкість переміщення активної фази по об'єму пористого носія суттєво збільшується.

Підготовлений таким чином носій просочується розчинними сполуками металів з групи платини (H_2PtCl_6) і паладію ($PdCl_2$). Розчини цих солей використовуються у таких концентраціях, які забезпечують вміст Pt, Pd або їх суміші від 0,2 до 5 ваг. %. При цьому поверхневий розподіл активної фази дозволяє отримувати більший вміст благородного металу у поверхневому шарі пористого носія порівняно з об'ємним, не змінюючи концентрацію просочувальних розчинів.

Подальше нанесення активних компонентів на пористий носій здійснюється відомим методом: висушування при температурі 50-250ºС та прожарювання (300-500ºС) або відновлення воднем при 300-600 ºС протягом 1-10 год.

Глибину проникнення активної фази по об'єму і її розподіл по поверхні носія синтезованих каталізаторів визначали методом растрової електронної мікроскопії і електронно-зондовим рентгенівським мікроаналізом. Растровий електронний мікроскоп BS - 340 (фірми TESLA) зі збільшенням від 20 до 100000; кратність збільшення 70 Å, укомплектований системою аналізу цифрових зображень і системою рентгеноспектрального аналізу.

Отже, як випливає з таблиць 2 і 3, час просочування носія летким розчинником протягом 20-30 год. забезпечує рівномірний розподіл активної фази в об'ємі пористого носія або в окремій гранулі носія ($l/l_0 = 1$), при цьому на отриманих каталізаторах досягається максимальна швидкість окиснення палива у внутрішньо-дифузійному режимі.

Просочування носія протягом 15-20 хв. дозволяє отримати поверхневий розподіл активного компоненту і забезпечити максимальний ступінь окиснення палива у зовнішньо-дифузійному режимі.

Ефективність каталізатора, отриманого таким методом досліджували у реакції глибокого окиснення суміші пропану і бутану (у співвідношенні 4:1) в проточному реакторі неперервної дії [9]. Аналіз продуктів згоряння (повноту згоряння палива) проводили хроматографічним методом. Результати досліджень наведені у табл. 4.

За критерій ефективності вибрано максимальну температуру процесу окиснення та ступінь перетворення вуглеводнів. Максимальна температура окиснення знаходилась у межах 470-520ºС, ступінь перетворення близько 100%. Як випливає з наведених даних, оптимальними концентраціями платини і паладію є 0,2-5,0 % від маси носія.

Висновки

1. Максимальна різниця температур у термоелементі з внутрішнім каталітичним джерелом тепла досягається за умови використання поверхневого розподілу активного компонента, а саме його концентрування на вході газоповітряної суміші у канал проникного термоелементу.

2. Головними факторами регулювання розподілу активного компонента по об'єму пористого каталізатора є час попереднього просочування носія летким органічним розчинником, який для рівномірного розподілу складає 20-30 годин, для поверхневого – 15-20 хвилин.

3. Встановлено, що оптимальна температура попередньої термічної обробки пористого носія на основі Al_2O_3 знаходиться на рівні 300-400ºС. За таких умов максимальний ступінь перетворення газового палива на Pt – Pd каталізаторах досягає 100%.

Струтинська Л.Т. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Михайловський В.Я. – доктор фіз.-мат. наук, провідний науковий співробітник, завідуючий лабораторією.

[1] Л.І. Анатичук, В.Я. Михайлівський. Розвиток досліджень і розробок термогенераторів на органічному паливі // *Термоелектрика*, (4), сс. 5-38 (2004).
[2] Г.К. Котирло, Ю.Н. Лобунец. *Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов.* Наукова думка, Киев. 300 с. (1980).
[3] Р.Г. Черкез. *Проникні термоелементи з функціонально-градієнтних матеріалів*. Дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01. Чернівці. 126 с. (2004).
[4] Пат. US 4818745. МКИ: B01J21/04; B01J21/10; B01J23/89. *Catalyst for oxidation of carbon monoxide and process for preparing the catalyst* / John H. Kolts (US). Опубл. 04.04.1989.
[5] Пат. EP 0354525 A1. МКИ: B01J 23/56; B01D 53/36; C10G 11/04. *Carbon monoxide oxidation catalyst* / Peters, Alan Winthrop (US). Опубл. 14.02.1990.
[6] *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*./ Под ред. Г.В. Лисичкина. Химия, М. 248с. (1986).
[7] Т.Г. Алхазов, Л.Я. Марголис. *Глубокое каталитическое окисление органических веществ*. Химия, М. 186 с. (1985).
[8] Н.М. Попова. *Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта*. Наука, Алма-Ата. 224 с. (1987).
[9] Патент UA № 26393. МКВ: B01J23/54, B01J23/89. *Процес виготовлення каталізатора для глибокого окиснення газоподібних вуглеводнів та моноксиду вуглецю* / Л.Т. Струтинська, В.Я. Михайловский (UA). Опубл. 25.09.2007. Бюл. 15. Заявка а 200704794 від 28.04.2007.

L.T. Strutynska, V.Ya. Mykhailovsky

Preparation of Catalytic Structures for Permeable Semiconductor Thermoelements

Institute of Thermoelectricity of the National Academy of Sciences and Ministry of Education of Ukraine, Chernivtsi Central Post Office Box 86, 58002,tel (03722) 4-55-32, E-mail: anatych@inst.cv.ua

Results of research into temperature distribution in catalytic heat sources for permeable thermoelements are presented. Peculiarities of deposition of active catalyst components onto porous carries and conditions of providing a controlled distribution of active components and achieving maximum completeness of gaseous fuel combustion in porous catalytic structures of permeable thermoelements are established.

Key words: permeable thermoelement, catalyst, active component, porous carrier.