

文章编号:0253-9950(2001)04-0224-06

用于氢-水同位素交换的 Pt-PTFE 类憎水催化剂的研制

李俊华,康 艺,韩延德,阮 皓,窦勤成,胡石林

(中国原子能科学研究院 反应堆工程设计研究所,北京 102413)

摘要:研制了以铂为活性成分,聚四氟乙烯(PTFE)为憎水材料,活性炭、二氧化硅等作载体的憎水催化剂。在滴流床上,进行了氢-水气液逆流氢同位素交换反应,讨论了载体、铂含量及 PTFE 量对催化剂活性的影响。结果表明,以活性炭为载体,聚四氟乙烯与 Pt-C 粉的质量比在 1~2 时, Pt-C-PTFE 催化剂的活性高;交换反应的总体积传质系数随反应温度和氢气流量的增加而增大。

关 键 词: 憎水催化剂; 氢同位素; 同位素交换

中图分类号: O614.35 **文献标识码:** A

1932 年美国科学家 Urey 发现了氢的同位素氘,随后又提出了氢-水交换法分离氢的同位素。自 70 年代起,许多国家开始研制氢-水同位素交换反应所需的憎水催化剂。加拿大^[1,2],比利时^[3],印度^[4],罗马尼亚^[5]等国家开发了 Pt-C-PTFE 憎水催化剂,该类催化剂具有可任意成型,稳定性好,工程上使用方便等优点。国内也有一些相关工作见诸报道^[6,7]。本文在改进憎水催化剂制备工艺方面进行了研究和试验,以满足实际工艺要求。

1 实验部分

1.1 憎水催化剂制备

分别选用活性炭(椰壳型,比表面积约 $1.1 \text{ km}^2/\text{g}$)、二氧化硅(普通粉和纳米粉)、偏硅酸铝(粒径小于 0.15 mm)作载体,经氯铂酸有机溶液浸渍、干燥、还原,制得不同载体上载带铂的粉体。然后将此粉体与聚四氟乙烯超细粉(粒径为 $5 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$)混合研磨,压制成型。或将此粉体与聚四氟乙烯分散液(60%)及稳定剂一起搅拌成浆,涂到骨架载体三氧化二铝颗粒上。

1.2 催化剂活性测试

1.2.1 实验装置 催化剂的活性测试装置示于图 1。整个装置为玻璃回路。催化床为 $\phi 15 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 。

收稿日期:2001-06-05; 修订日期:2001-08-08

作者简介:李俊华(1970-),男,河南安阳人,副研究员,博士,核化学化工专业

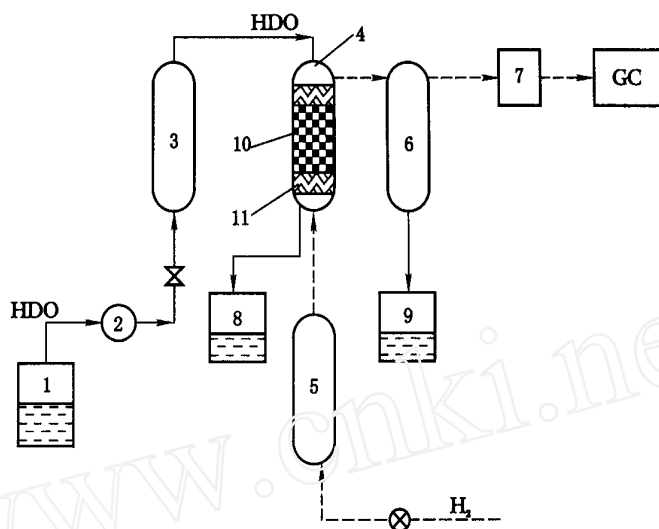


图1 氢-水液相催化交换实验装置示意图

Fig. 1 Experimental flow sheet of hydrogen-water isotope catalytic exchange reaction

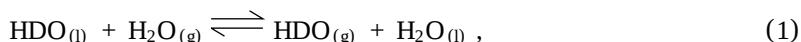
- 1——料液罐(water reservoir); 2——泵(pump); 3——水预热器(preheater for water);
4——催化床(catalyst bed); 5——氢气预热器(preheater for hydrogen); 6——冷凝器(condensator);
7——干燥器(trap with 5A molecular sieve and silica gel); 8,9——接液器(receptor);
10——憎水催化剂(hydrophobic catalyst); 11——亲水填料(hydrophilic packing)

将高纯氢和稀重水预热,然后分别进入催化床底部和顶部,在催化床内进行气液逆流同位素交换。含氘氢气与水蒸气从柱子顶端排出,挟带的水蒸气在冷凝器中冷凝并分离。含氘氢气经过硅胶和分子筛除去微量水后,送气相色谱仪分析。

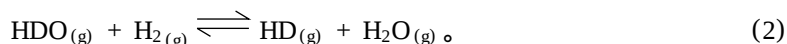
实验参数:催化床截面积 176 mm²,反应温度 323 K,稀重水浓度 1.00 % (D/(D+H)),稀重水流量 48 mL/h,氢气流量 60 L/h,催化剂装量 3.0 g。

1.2.2 液相催化交换反应 氢-水交换反应是氢同位素交换的一级可逆反应,包括了同位素汽-液相间转化和催化交换两个步骤:

相间转化



催化交换



第一步反应是水汽与液态水相间的同位素转化,发生在汽液间的任一界面。第二步反应是氢气与水汽间进行氢同位素催化交换,发生在催化剂活性中心上。憎水的多孔聚四氟乙烯只让氢气和水汽接近催化活性中心,而阻止液态水接触活性中心,使催化剂在液体水存在时仍保持活性。

1.2.3 催化剂活性表示 对气-液逆流同位素交换反应,催化剂活性常用总体积传质系数 K_{ya} 表示:

$$K_{ya} = \frac{G}{V} N. \quad (3)$$

式中, G 为气体流量, m^3/s ; V 为催化床体积, m^3 ; N 为传质单元数。

$$N = \frac{y_b - y_t}{(y_b - y_b') - (y_t - y_b')} \ln \frac{y_b - y_b'}{y_t - y_t'} \quad (4)$$

式中, y_t, y_b 分别表示氙在催化床的顶部和底部气相中的摩尔分数; y_t', y_b' 分别表示平衡时氙在催化床顶部和底部气相中的摩尔分数; 当液相中氙的摩尔分数 x 很低时, 则有 $y' = \frac{x}{\alpha}$, α 为分离系数。

当入口氢气为自然高纯氢时, y_b 可近似为零, x_t 为顶部液相中氙的摩尔分数。利用物料平衡关系可导出实验计算中的 K_{ya} 表达式:

$$K_{ya} = \frac{G}{V} \frac{1}{(1 - \lambda/\alpha)} \ln \frac{x_t - \lambda y_t}{x_t - \alpha y_t} \quad (5)$$

式中, λ 为气体流量与水流量之比值。总体积传质系数 K_{ya} 单位为 s^{-1} 。

为了表示活性成分铂的利用率, 可用比活性 K_{ya}' 表示, 其定义为催化剂装填床中单位质量铂对应的总体积传质系数, 单位用 $\text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 表示。

2 结果和讨论

2.1 催化剂制备工艺

活性炭因其特有的孔结构, 对氯铂酸有机溶液吸附很快。因此, 活性炭浸渍前先用湿润, 再浸入溶剂过量的氯铂酸溶液中, 浸渍时间至少要保持 24 h, 使溶液中氯铂酸能够充分均匀地被吸附到活性炭上。

根据载铂活性炭程序升温曲线结果, 催化剂的还原温度应控制在 340 ~ 360 之间。通过 X 光电子能谱 (XPS) 分析, 此温度下还原的铂基本都是零价态, 表明催化剂还原程度很好。

2.2 催化剂活性评价

2.2.1 载体对催化剂活性的影响 制备了铂的质量分数为 0.5 % 的 Pt-C-PTFE, Pt-SiO₂-PTFE, Pt-SiO₂(nm)-PTFE, Pt-Al₂(SiO₃)₃-PTFE 憎水催化剂, 催化剂中 PTFE 与 Pt-C 粉的质量比为 1.5。在催化剂活性测试装置上, 进行了氢-水气液逆流氢同位素交换反应, 每种催化剂在催化床上的装量为 3 g。因为每种催化剂载体的密度不同, 所以在催化床中的填装高度不同。另外, 还采用了与上述 4 种催化剂的制备方法不同的 Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂。这种催化剂中 PTFE 既为憎水剂又为粘接剂。Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂中铂的质量分数为 0.09 %。5 种催化剂活性测试结果列入表 1。由表 1 可知, 在铂的质量分数及组分比例相同的条件下, 以活性炭为载体的憎水催化剂具有较高的活性。这主要是因为活性炭具有发达的细孔结构, 这些细孔提供了巨大的表面积, 从而使活性炭具有很强的吸附氯铂酸性能并使 Pt 在 Pt-C 粉中分散性好。而二氧化硅和硅酸铝粉状载体的孔容、孔分布不如活性炭, 它们的比表面积约为 200 m²/g, 吸附氯铂酸的能力比较差。纳米粉虽然具有较大的外表面积, 但对氯铂酸的吸附能力并不理想。这是由于纳米晶体的粒径已经很小, 不再具备丰富的孔体积、孔径及孔分布, 即使在浸渍中氯铂酸能够比较均匀地分布在外表面, 但在随后的蒸发、干燥及还原过程中, 这种均匀分布会遭到破坏, 从而使铂的晶粒长大, 铂分散度降低, 最终导致催化剂活性较小。

表 1 载体不同的 Pt-PTFE 类催化剂活性比较
Table 1 Activity of hydrophobic catalyst with different carriers

催化剂(catalyst)	H/ cm	N	K_{ya}/ s^{-1}	$K'_{ya}/ (s^{-1} \cdot kg^{-1})$
Pt-C-PTFE	2.6	0.422	1.530	0.260 0
Pt-SiO ₂ -PTFE	2.0	0.296 1	1.397	0.279 4
Pt-SiO ₂ (nm)-PTFE	2.2	0.221 1	0.907 3	0.181 4
Pt-Al ₂ (SiO ₃) ₃ -PTFE	2.1	0.260 6	1.182	0.236 4
Al ₂ O ₃ -Pt-C-PTFE	2.2	0.290 0	1.197	1.219

表 1 中的 Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂的活性虽然小于机械混合法制备的 Pt-C-PTFE 的活性,但是如果将总体积传质系数换算成单位质量铂的总体积传质系数(比活性 K'_{ya}),则 Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂的比活性 K'_{ya} 几乎是机械混合法制备的 Pt-C-PTFE 憎水催化剂的 5 倍。可见 Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂中活性成分铂的利用率很高。这是由于选用了高强度的陶瓷载体,在其表面反复喷涂、干燥 Pt-C-PTFE 乳液,最后还原制得 Al₂O₃-Pt-C-PTFE 憎水催化剂。虽然该催化剂具有强度高、外形尺寸可随载体的形状而定,尤其是铂的利用率很高等优点,但制备技术比较复杂,因此该种憎水催化剂还须进行深入研究,尤其是制备技术的改进和完善。

2.2.2 Pt-C-PTFE 催化剂中铂及 PTFE 质量分数对活性的影响 Pt-C-PTFE 催化剂中铂及 PTFE 的质量分数不同均对催化剂的活性产生影响。改变铂或 PTFE 的质量分数,制备出 6 种催化剂。由于 Pt-C 粉与 PTFE 粉密度不同,改变铂或 PTFE 的质量分数制备的催化剂密度也不同,因此催化床中装入相同质量的催化剂填装高度不同。6 种催化剂分别在活性测量装置中进行了评价,实验采用相同的工艺条件,所得结果列入表 2 和表 3。从表 2 看出, GPC-1 和 GPC-2 具有相同的 PTFE/ (Pt-C) 质量比(1.0),而铂的质量分数不同,但 GPC-1 比 GPC-2 的 K_{ya} 值高。GPC-3 和 GPC-4 的数据也得出了同样的结果。这说明聚四氟乙烯与铂碳粉的质量比相同时,催化剂的活性随铂的质量分数增加而增加。

从表 3 看出, GPC-2 和 GPC-3 具有相同的铂质量分数(0.5 %),而 PTFE/ (Pt-C) 质量比不同,但 GPC-3 比 GPC-2 的 K_{ya} 值高。GPC-5 和 GPC-6 的数据也得到同样结果。这说明,铂质量分数相同时,催化剂的活性随聚四氟乙烯与铂碳粉的质量比增加而增加。

表 2 Pt 的质量分数对催化剂活性的影响
Table 2 Effect of Pt content on catalyst activity

催化剂(catalyst)	H/ cm	$R_m(PTFE/ (Pt-C))$	w (Pt)/ %	K_{ya}/ s^{-1}
GPC-1	2.8	1.0	0.625	1.560
GPC-2	2.8	1.0	0.50	1.275
GPC-3	2.6	1.5	0.50	1.531
GPC-4	2.2	1.5	0.40	1.017

表 3 PTFE 与 Pt-C 粉的质量比对催化剂活性的影响
Table 3 Effect of PTFE to Pt-C weight ratio on catalyst activity

催化剂(catalyst)	H/ cm	$R_m(\text{PTFE}/(\text{Pt-C}))$	$w(\text{Pt})/\%$	K_{ya}/s^{-1}
GPC-2	2.8	1.0	0.50	1.275
GPC-3	2.6	1.5	0.50	1.531
GPC-5	2.4	2.0	0.33	0.832 3
GPC-6	1.9	2.5	0.33	0.884 4

2.3 温度及氢气流速对催化剂活性的影响

不同温度下的催化剂活性测试结果列入表 4。结果表明,总体积传质系数随着温度的升高而增大,氢气流量的增加对总体积传质系数的提高也有影响。温度变化对总传质系数的影响结果示于图 2。从图 2 看出,总体积传质系数与温度倒数呈线性关系,符合 Arrhenius 公式:

$$\ln K_{ya} = -\frac{3.477.8}{T} + 11.13。$$

得到的表观活化能为 28.91 kJ/mol。

表 4 温度和氢气流速对催化剂活性 (K_{ya}) 的影响
Table 4 Effect of temperature and hydrogen flow rate on catalyst activity s^{-1}

T/ K	λ			
	0.5	1	2	3
303	0.75	1.03	1.25	1.33
323	1.14	1.53	1.81	2.01
343	1.58	1.82	2.72	3.1

3 结 论

(1) 以比表面积大的活性炭作载体的 Pt-C-PTFE 憎水催化剂对氢-水同位素交换具有较高的活性,纳米材料不适合作催化剂的载体;

(2) 与 Pt-C-PTFE 催化剂相比, Al_2O_3 -Pt-C-PTFE 催化剂铂的利用率高;

(3) 当铂的质量分数相同时, Pt-C-PTFE 催化剂的活性随着聚四氟乙烯与铂碳粉的质量比增加而增加;当聚四氟乙烯与铂碳粉的质量比相同时,催化剂的活性随着铂的质量分数增加而增加。

(4) 反应温度升高,气液比增大,总体积传质系数提高,氢-水液相催化交换反应的表观活化能为 28.91 kJ/mol;

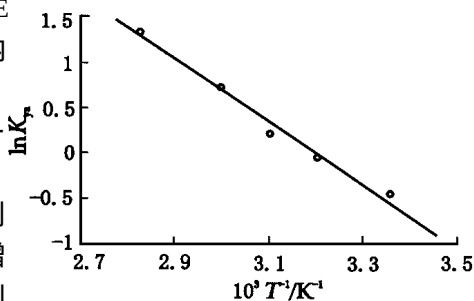


图 2 总体积传质系数对数与温度倒数的关系

Fig. 2 The relationship between $\ln K_{ya}$ and $1/T$

致谢:对罗上庚,张伟国和林芳良研究员的关心和指导表示感谢。

参考文献:

- [1] STEVENS W H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid With Hydrogen Isotopes[P]. Canadian Patent, 907292. 1972-08-15.
- [2] SPAGNOLO D A, MILLER I. The CECE Alternative for Upgrading Detritiation in Heavy Water Nuclear Reactor and for Tritium Recovery in Fusion Reactor [J]. Fusion Tech, 1995, 28, 748~754.
- [3] BRUGGEMAN A, MEYNENDONCKX L. Method for Preparing a Catalyst for an Isotope Exchange Column[P]. Eup Patent, 0045552. 1988-10-10.
- [4] BELAPURKAR A D, GUPTA N M, IYER R M. PTFE Dispersed Hydrophobic Catalysts for Hydrogen-Water Isotope Exchange[J]. App Catal, 1988, 43:1~31.
- [5] IONITA G, STEFANESCU I. The Separation of Deuterium and Tritium on Pt/ SDB/ PS and Pt/ C/ PTFE Hydrophobic Catalysts[J]. Fusion Tech, 1995, 28:641~646.
- [6] 毛世奇,郁婷婷,李洪,等. Pt-C-PTFE 憎水性催化剂的 H_2O-H_2 同位素交换研究[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(2):107~112.
- [7] 但贵萍,卢瑶章,邱永梅,等. 大粒径疏水催化剂的制备及氧化氚氢 (HT) 的性能研究[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(1):12~17.

PREPARATION OF Pt-PTFE HYDROPHOBIC CATALYST FOR HYDROGEN-WATER ISOTOPE EXCHANGE

LI Jun-hua, KANG Yi, HAN Yan-de, RUAN Hao, DOU Qin-cheng, HU Shi-lin

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(53), Beijing 102413, China)

Abstract: The hydrophobic catalyst used in the hydrogen-water isotope exchange is prepared with Pt as the active metal, PTFE as the hydrophobic material, active carbon or silicon dioxide as the support. The isotope catalytic exchange reaction between hydrogen and water is carried out in the trickle bed and the effects of different carriers, mass fraction of Pt and PTFE on the catalytic activity are discussed. The experimental results show that the activity of Pt-C-PTFE hydrophobic catalyst with the ratio between PTFE and Pt-C from 1 to 2 is higher than other kinds of catalysts and the overall volume transfer coefficient is increased with the increase of the hydrogen flow rate and reaction temperature.

Key words: hydrophobic catalyst; hydrogen isotope; H_2-H_2O isotope exchange