

文章编号: 0253-9950(2002)03-0129-05

常温催化氢氧化合过程研究

邵明昶, 胡石林, 吴全锋

中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413

摘要: 采用本实验室制备的 Pt-SDB(聚乙烯-二乙烯苯)疏水催化剂, 研究了在管式反应器中氢气和氧气的化合反应。考察了冷却方式、惰性填料、温度、空速和催化剂用量等因素对常温催化氢氧化合过程的影响, 并进行了宏观动力学研究, 测定了表观活化能。实验结果表明: 疏水催化剂 Pt-SDB 能够在常温下高效催化氢氧化合反应, 而且具有良好的疏水性。建立了反应物氢气的连续性方程。

关键词: 氢氧化合; 疏水催化剂; 常温催化工艺; 连续性方程

中图分类号: TQ 02 **文献标识码:** A

氢氧催化反应的研究是一项既有理论意义又有实用价值的工作, 因此该课题得到广泛、深入的研究^[1, 2]。使氢气和氧气化合生成水的常用工艺方法大体上可分为以下三类: (1) 直接燃烧法。在氧气或空气中直接点燃氢气, 通过燃烧生成水。(2) 加热催化法。将氢氧混合气体与催化剂加热到所需的温度时(大致的温度范围为 120 ~ 400 °C), 氢氧在加热和催化双重作用下迅速化合生成水。这是目前应用较多的一类工艺。(3) 常温催化法。这是一类新型的氢氧化合工艺, 此法只依靠催化剂的作用, 不需要预热反应气体, 氢氧混合气体在环境温度或稍高温条件下(大致温度范围是 20 ~ 90 °C)就能迅速化合生成水。常温催化法的反应体系温度较低, 能有效防止氢氧混合气体发生爆炸, 具有更高的安全性。另外, 常温催化法不需要预热反应气体, 而且流程中的冷却系统也大大简化, 所以有耗能低、工艺流程简单等优点。

实现常温催化工艺的关键是使用常温氢氧化合催化剂。加拿大乔可河实验室^[3]在上世纪 70 年代发明的铂疏水催化剂, 与传统氢氧化合催化剂相比, 克服了在常温下易吸附水分而中毒的缺点, 能够在潮湿的环境中保持良好的活性。在上

世纪 80 年代被应用于常温氢氧化合工艺, 并取得成功^[4]。在加拿大, 以铂疏水催化剂为基础的常温催化氢氧化合技术已经被应用到结合电解的催化交换(CECE)重水除氘工艺, 并达到工业示范规模阶段。近几年罗马尼亚也对该技术进行了研究, 并建立了中试规模的实验装置。

本文采用本实验室研制的 Pt-SDB 疏水催化剂^[5], 在自制的氢氧化合实验回路上, 系统研究各种操作条件对反应过程的影响, 优化操作条件, 以期获得较为接近实际反应操作的基础数据, 在条件实验的基础上, 采用等温活塞流模型建立氢气的连续性方程, 为该技术的进一步开发和应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置流程示于图 1。压缩过的氢氧混合气体经稳压器减压, 由反应器(10 mm × 30 mm)底部进入。反应后从反应器顶部流出, 进入低温冷却系统, 大部分气体直接放空, 部分气体由干燥器进一步干燥, 进入分析系统, 用气相色谱法测定反应尾气中氢气和氧气的剩余浓度, 然后放

收稿日期: 2002-03-20; 修订日期: 2002-05-09

作者简介: 邵明昶(1972—), 男, 山东平邑人, 硕士, 核燃料循环与材料专业。

空。内循环冷却水由反应顶部滴下,直接和催化剂床接触,冷却反应体系,最后由反应器底部流出,经冷却系统,一部分作为产品取出,一部分作为冷水循环使用。另外,反应器还有一个冷却水

套,反应体系也可采用间接冷却方式。选用热电耦测量催化剂床的温度。

原料气组成:氢气, = 1%; 氧气, = 5%; 氩气作稀释气体。反应温度为 30 ~ 80 。

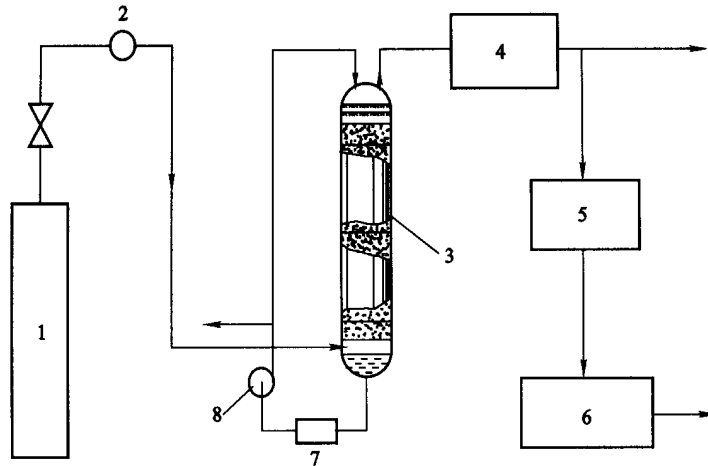


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1 — 压缩原料气 (Compressed Ar-H₂-O₂); 2 — 流量计 (Flow meter); 3 — 反应器 (Reactor); 4 — 冷却系统 (Cooling system); 5 — 干燥器 (Drier); 6 — 气相色谱仪 (Gas chromatograph); 7 — 冷却器 (Cooling means); 8 — 计量泵 (Pump)

1.2 分析方法

本实验采用气相色谱仪测定反应尾气中氢气与氧气的体积分数。分析方法是单点校正法。色谱仪为北京东西电子仪器厂生产的 A4900 气相色谱仪,色谱柱长 10 m,内装 5A 分子筛;分析条件:柱箱温度 50,热导池检测器温度 100,载气为高纯氩气,流量为 35 mL/min。

2 结果和讨论

2.1 反应条件的影响

2.1.1 冷却方式对催化剂活性的影响 氧气与氢气的化合是一强放热反应,及时散热是常温催化工艺成功的关键。否则,热量积累会导致温度升高,加快反应速度,从而增加反应放热,最终造成反应器温度失控,烧毁催化剂,并有可能引起爆炸。本实验考察了两种冷却方式:一是间接冷却,即冷却水流过冷却水套,带走反应热。当反应放热较少时,宜选用这种方式。另一种是直接冷却,即内循环冷却水从反应器顶部的入口滴下,直接冷却反应床。直接冷却具有吸热量大,便于调节反应温度,特别适用于反应放热量比较大的情况。但是采用直接冷却的前提是冷却水不会造成催化

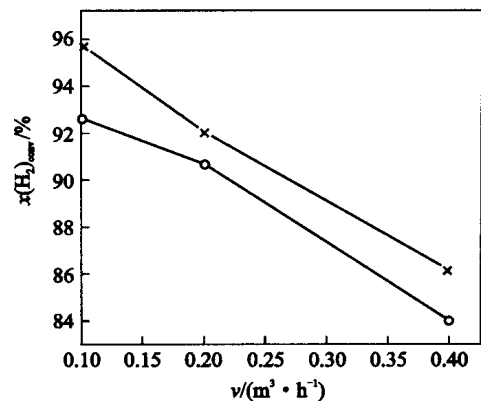


图 2 冷却方式对氢气转化率的影响

Fig. 2 Effect of cooling type on H₂ conversion

$t = 35$

x — 间接冷却 (Indirect cooling),
o — 直接冷却 (Direct cooling)

剂中毒。Pt-SDB 疏水催化剂在干燥状态(即间接冷却)和潮湿状态(即直接冷却)时,氢气转化率 ($x(\text{H}_2)_{\text{conv}}$) 的差异示于图 2。从图 2 看出,间接冷却时转化率高。虽然内循环冷却水会带走少量催化剂颗粒,改变催化剂床层的结构,影响转化率,但是内循环冷却水不会引起催化剂中毒,对催

化剂的活性没有重大影响,因此采用直接冷却也是可行的。

2.1.2 惰性填料的影响 在催化剂床中加入不锈钢惰性填料对反应过程的影响有两个方面:对传热的作用和对转化率的作用。不锈钢三角惰性填料对催化剂床层中传热影响列入表 1。在设计实验时,选择反应条件使反应气体中的氢气基本全部反应。因此在不同的填装方式下,只要反应气体流速相同则反应的放热相同。表 1 的实验结果表明:在催化剂床中加入易导热的三角形不锈钢惰性填料,可以有效地改善床层中的传热状况。惰性填料吸收反应热可以降低催化剂的表面温

度,避免催化剂活性点局部温度升高,而且惰性填料的加入也增大了固体与流体之间的传热面积,使床层中的温度分布更均匀稳定。因此惰性填料的加入使反应器的温度更容易控制。

惰性填料对转化率的影响列入表 2。从表 2 看出,惰性填料的加入提高了反应器的单程转化率。催化剂床中催化剂与填料体积比对传热和转化率的影响列入表 3。从表 3 看出,填料用量的增加,有利于传热,但对转化率有不利影响。本文选择二者的比例为 1:1,当反应放热量比较大时,可考虑增加填料用量。

表 1 填料对床层传热的影响

Table 1 Influence of packing on heat transfer

v / (L · min ⁻¹)	填装方式 (Packing type)	t_{bed} /	t /	注释 (Note)
0.5	(1)	64	+3	温度变化快 (Temperature change quickly)
	(2)	63	+2	温度变化慢 (Temperature change slowly)
0.8	(1)	66	+5	温度变化快 (Temperature change quickly)
	(2)	65	+4	温度变化慢 (Temperature change slowly)
1.0	(1)	70	+9	温度变化快 (Temperature change quickly)
	(2)	68	+7	温度变化慢 (Temperature change slowly)

注(Notes): (1) 指无惰性填料(Without packing);

(2) 指惰性填料与催化剂混装(Catalysts mixed with packing $V_{cat} : V_{packing} = 1 : 1$), $V_{cat} = 3$ mL

2.1.3 温度的影响 氢气转化率随反应温度的变化示于图 3。由图 3 可见,在反应温度范围内(20 ~ 90 °C),氢气的转化率随温度的升高而增大,但升高的幅度,随温度的升高有降低的趋势。另外,当反应体系的温度达到 100 °C 左右时,内循环冷却水大量汽化,使反应器内压力增大,同时增加了后续冷却系统的负担,且 Pt-SDB 疏水催化剂的长期使用,温度也不宜超过 100 °C,所以反应器的操作温度宜在 80 °C 左右为佳。

温度对反应过程的影响,实质上是对反应速率常数的影响。宏观动力学研究表明,温度对反应表观速率常数的影响服从阿伦尼乌斯公式,结果如图 4 所示。反应的表观活化能为 21.12 kJ/mol。

表 2 填料对氢气转化率的影响

Table 2 Influence of packing on H₂ conversion

v / (L · min ⁻¹)	填装方式 ¹⁾ (Packing type)	$x(\text{H}_2)$ / %
0.3	(1)	93.6
	(2)	95.2
0.5	(1)	91.1
	(2)	93.9
0.8	(1)	90.3
	(2)	92.9
1.0	(1)	88.0
	(2)	91.5

注(Notes): $V_{cat} = 0.2$ mL, (1) 同表 1 (Same as the table 1)

表 3 填料用量对转化率和传热的影响
Table 3 Influence of packing volume on H_2 conversion and heat transfer

V_{cat}	$V_{packing}$	$x(H_2)/\%$	$t_{bed}/$
1	1	100	66
1	2	99.7	65
1	3	99.4	64

注(Notes): $V_{cat} = 3 \text{ mL}$, $v = 0.1 \text{ m}^3/\text{h}$

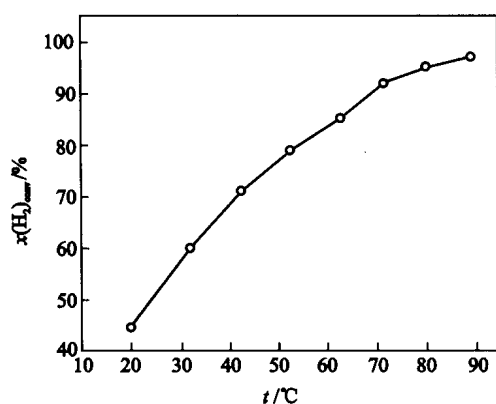


图 3 反应温度对氢气转化率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on H_2 conversion

$V_{cat} = 0.5 \text{ mL}$, $V_{packing} = 0.5 \text{ mL}$, $v = 0.1 \text{ m}^3/\text{h}$

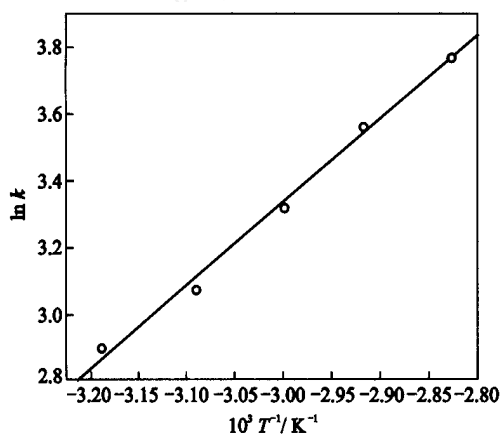


图 4 反应温度对速率常数的影响

Fig. 4 Effect of temperature on rate constant

$V_{cat} = 0.5 \text{ mL}$, $V_{packing} = 0.5 \text{ mL}$, $v = 0.2 \text{ m}^3/\text{h}$

2.1.4 空速的影响 空速对催化反应的影响示于图 5。在催化反应中,反应物分子的扩散是催化反应的重要步骤,空速的大小决定了物质扩散速度,因此也影响着催化剂的活性。一般情况下,空速增大有利于扩散,可以加快反应速度,但是空速太大时,由于接触时间太短,反应进行不够充

分,转化率甚少而失去工业意义,因此选择反应气体的空速时应综合考虑。

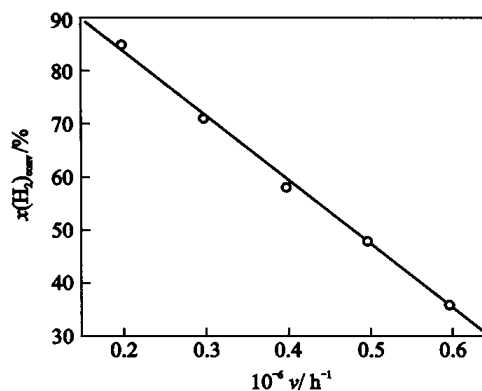


图 5 空速对氢气转化率的影响

Fig. 5 Effect of space velocity on H_2 conversion

$V_{cat} = 0.5 \text{ mL}$, $V_{packing} = 0.5 \text{ mL}$, $t = 80$

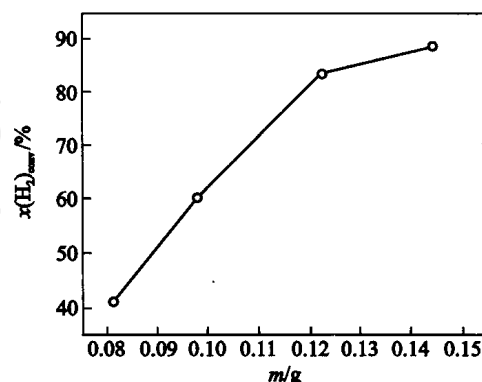


图 6 催化剂用量对氢气转化率的影响

Fig. 6 Effect of the weight of catalysts on

H_2 conversion

$t = 80$, $v = 0.2 \text{ m}^3/\text{h}$

2.1.5 催化剂用量的影响 催化剂是催化工艺中最重要的影响因素。催化剂用量对氢气转化率的影响示于图 6。从图 6 可以看出,催化剂用量对氢气的转化率有明显影响。对图 6 进行数值分析,表明氢氧化合的初始速率与催化剂用量呈线性关系。这也从侧面说明,本研究体系已无内外扩散的影响。

2.2 连续性方程

在理想的等温活塞流管式反应器中,假定没有轴混,而且无浓度和流体速度的径向梯度,则反应物的浓度只是催化剂用量的函数。对于固定床催化反应器,若要它与理想的活塞流流型得到较好的近似,一般应满足以下要求:管道直径 D_t 与催化剂颗粒直径 D_c 相比足够大。按粗略估计,

比值应不小于 10; 填充床从中心至管壁是整个横断面内要具有均匀的空隙率。本实验体系在设计、加工、调试后基本满足上述要求。

微元质量催化剂上氢气进行的物料衡算如下:

$$F - (F + dF) = r dm. \quad (1)$$

式中, F 为反应物氢气的摩尔流量 (mol/s), m 为催化剂质量 (kg), r 为单位质量催化剂的反应速率。

令 x 为氢气的转化率, F_0 为反应器入口的氢气的摩尔进料率, 则

$$F = F_0(1 - x). \quad (2)$$

将式(2)代入式(1), 得到:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{m}{F_0}\right)} = r. \quad (3)$$

其积分形式为:

$$\frac{m}{F_0} = \int_0^x \frac{dx}{r}. \quad (4)$$

上式即为简化的连续性方程。本实验体系中氧气的浓度大大过量, 反应消耗对其浓度影响可忽略, 在这种情况下, 假设反应体系对于氢气是表观一级反应^[6~8], 其速率方程为:

$$r = kc = c_0(1 - x). \quad (5)$$

将式(5)代入式(4), 并积分得到:

$$k \frac{m}{F_0 c_0} = \ln \frac{1}{1 - x}. \quad (6)$$

表 4 是在 80 °C 下的实验数据, 按照上式进行数据处理, 设式(6)中 $\frac{m}{F_0 c_0}$ 为 t 得到一系列的 k 值。实验结果表明, k 值变化不大, 能满足该反应为表观一级反应的假设。

连续性方程给出了进料量 (F), 转化率 (x) 和催化剂质量 (m) 三者之间的关系式, 只要已知其中的两者就可以求出第三者。特别是在反应器设计中, 经常是给定进料量 (F) 和要求转化率 (x), 利用连续性方程来确定所需催化剂的质量。

表 4 速率常数的计算

Table 4 The rate constant at 80 °C

$10^3 t$	$x(\text{H}_2) / \%$	$10^{-2} k$
3.394	0.84	5.40
2.263	0.71	5.47
1.697	0.58	5.11
1.357	0.49	4.96

3 结 论

(1) 本实验室研制的 Pt-SDB 疏水催化剂对氢氧化合反应具有较高的活性, 在常温下能快速催化氢氧化合反应。

(2) Pt-SDB 催化剂具有良好疏水性能, 内循环冷却水对催化剂的活性不产生重大影响, 采用直接冷却法是可行的。

(3) 催化剂床中混入惰性填料对改善反应床的传热状况, 提高反应物转化率都有明显的作用。二者体积比为 1:1 时最佳。

(4) 在本实验条件下, 催化氢氧化合反应对氢气为表观一级反应, 反应温度对表观速率常数的影响服从阿伦尼乌斯公式。表观活化能为 21.12 kJ/mol。

参考文献:

- [1] WILLIAM W R, MARKS C M, SCHMIDT L D. Steps in the Reaction $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ on Pt: OH Desorption at High Temperature [J]. J Phys Chem, 1992, 96: 5 922 ~ 5 931.
- [2] HELLSING B, KASEMO B, ZHDANOV V P. Kinetic of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum [J]. J Catal, 1991, 132: 210 ~ 228.
- [3] BUTLER J P, ROLSTON J H, STEVENS W H. Novel Catalysts for Isotopic Exchanger Between Hydrogen and Liquid Water [A]. Anon Separation of Hydrogen Isotopes. Washington: DC American Chemical Society, 1978. 93 ~ 109.
- [4] CHUANG K T, QUAIATTINI R J, THATCHER D R P, et al. Development of a Wetproofed Catalyst for Removal of Airborne Tritium [J]. Appl Catal, 1987, 30: 215 ~ 224.
- [5] 李俊华. 憎水催化剂的研制及氢-水液相催化交换工艺研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [6] 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 (HT) 的性能研究 [J]. 原子能科学技术, 1999, 33(1): 12 ~ 17.
- [7] HANSOX F W, BOUDART M. The Reaction Between H_2 and O_2 Over Supported Platinum Catalysts [J]. J Catal, 1978, 53: 56 ~ 67.
- [8] 邵明昶. 常温催化氢氧化合过程研究 [D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2002.

(下转第 178 页, Continued on page 178)

参考文献:

- [1] 刘国范. 食品的减钾总放射性测定[J]. 辐射防护, 1985, 5(4): 315 ~ 320.
- [2] 王功鹏, 赵法. 生物和环境样品放化分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 169 ~ 172.
- [3] 李培泉. 海洋放射性及其污染[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 340 ~ 351.
- [4] 环境放射性监测方法编写组. 环境放射性监测方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1977. 295 ~ 299.
- [5] 陈国珍. 海水分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 1965. 271 ~ 299.
- [6] 韩景泉. 关于氯化钾的衰变率[J]. 辐射防护通讯, 1986, 4: 39 ~ 40.

DETERMINATION OF ^{40}K IN THE ENVIRONMENTAL SAMPLES

GUO Yi-fei, FENG Yu-ying, LIU Xiu-qin, JIAO Rong-zhou

Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China

Abstract: Leaching out K from ash of the environmental samples and slag of water samples using HNO_3 , as well as from soil using simple acid-base are studied. Contents of K in the samples have been determined with volumetric and gravimetric methods. Effects of some impurity ions are examined. Relative deviation of volumetric method is 2% and the recovery is 98% ~ 102%. Correlation analysis is completed by γ -Spectrum analysis, the determined result of ^{40}K in IAEA-326 standard substance fits well with the recommended value. Radioactivity of ^{40}K is compared with total K in the environmental samples, radioactivity of ^{40}K is 80% of total K in uncontaminated environmental samples.

Key words: environmental samples; ^{40}K ; determination

(上接第 133 页, Continued from page 133)

STUDY OF THE RECOMBINATION OF H_2 AND O_2 AT AMBIENT TEMPERATURE

SHAO Ming-chang, HU Shi-lin, WU Quan-feng

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

Abstract: The hydrophobic catalyst (Pt-SDB) prepared in our laboratory is used to catalyze the recombination of H_2 - O_2 at ambient temperature. The influence factors, such as cooling type, non-catalytic packing, temperature, space velocity and catalyst amount, are investigated. The experimental results show the hydrophobic catalyst can efficaciously catalyze the reaction between H_2 and O_2 at ambient temperature. A mass balance model is obtained and agreed well with the experimental results.

Key words: recombination of H_2 - O_2 ; hydrophobic catalyst; Pt-SDB; mass balance model