

文章编号:0253-9950(2004)03-0162-04

填料及填装工艺对水-氢同位素 液相催化交换效率的影响

阮 皓, 胡石林, 张 丽, 胡振中, 窦勤成

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:研究了填料及填装工艺对水-氢同位素液相催化交换效率的影响,讨论了亲水填料的选型原则、处理方式、亲水填料与憎水催化剂在催化反应床中的填装比例。结果表明:选用不锈钢三角填料,填料使用前进行表面处理,亲水填料与憎水催化剂按体积比为 1:4 分层有序填装,均能提高催化反应床的交换效率。

关键词: 填装工艺; 填料的处理; 氢同位素交换

中图分类号: TQ426.81 文献标识码: A

在水-氢同位素液相催化交换工艺研究中,以往人们只关注憎水催化剂的活性、反应温度、反应的气液比等因素对交换效率的影响^[1~3],而对填料选型、填料处理、填料与催化剂的填装比例和填装方式等因素重视不够。为此本文对填料的选型和处理、填料与催化剂的填装比例进行初步研究和探讨,以提高水-氢同位素液相催化交换的效率,降低水-氢交换成本。

1 实验部分

1.1 工艺实验流程及参数

实验流程示于图 1。高纯氢气由钢瓶经稳压稳流,先经过预热器预热到一定的温度后从底部进入催化反应床。稀重水经计量泵到达预热器,预热到一定温度后从顶部进入催化反应床,并从反应床的中间滴下,使氢气与稀重水以逆流方式通过反应床进行同位素交换。交换后的含氘氢气(伴随有水蒸汽)从反应床上端流出,进入冷凝器,经冷凝分离除去水蒸汽,然后进入干燥器,最后送入气相色谱仪测定氢气中的氘化氢含量。

实验参数:催化反应床, $\phi 40 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$;
反应温度, 333 K; 催化剂, 1 % Pt-SDB; 选用不锈
钢三角弹簧填料。

1.2 分析方法

采用气相色谱法分析氢气中的氘化氢含量。

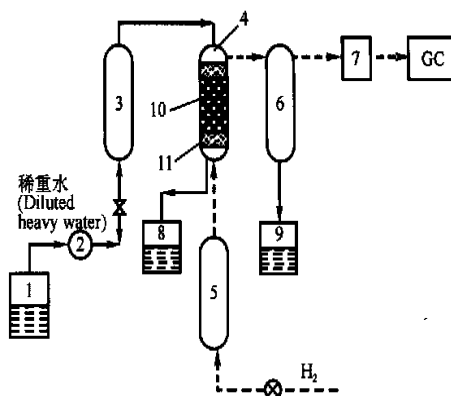


图 1 水-氢同位素液相催化交换实验流程图

Fig. 1 Experimental scheme of water-hydrogen

isotope exchange

——料液罐 (Water tank) , 2 ——计量泵 (Metering pump) , 3 ——水预热器 (Preheater for water) , 4 ——催化交换床 (Catalytic exchange bed) , 5 ——氢气预热器 (Preheater for hydrogen) , 6 ——冷凝器 (Condenser) , 7 ——干燥柱 (Dry cylinder) , 8、9 ——接液器 (Receptor for water) , 10 ——憎水催化剂 (Hydrophobic catalyst) , 1 ——亲水填料 (Hydrophilic packing)

色谱分析条件:色谱柱, ϕ 4 mm $\times$ 1 mm $\times$ 1 000 mm;固定相,5 A 分子筛;柱箱温度,333 K;热导检测器温度,373 K;TCD 桥温,403 K;汽化室温度,423 K;载气,高纯氢气(99.99 %);载气流量,30 mL/min。

收稿日期:2004-01-09; 修订日期:2004-04-28

作者简介:阮 皓(1971—),男,安徽桐城人,助理研究员,硕士,核燃料循环与材料专业。

1.3 单元塔板高度的计算

在水-氢同位素液相催化交换工艺研究中,用单元塔板高度 (HTU) 来评价催化反应床的交换效率。对气液逆流催化交换反应,传质单元数 NTU 的表示式为:

$$NTU = \int_{y_t}^{y_b} \frac{dy}{y - y_{eq}} \quad (1)$$

对式(1)积分可得:

$$NTU = \frac{y_b - y_t}{(y_b - y_{b,eq}) - (y_t - y_{t,eq})} \cdot \ln \frac{y_b - y_{b,eq}}{y_t - y_{t,eq}}, \quad (2)$$

$$y_{eq} = \frac{x}{a - x(a - 1)} \quad (3)$$

单元塔板高度 HTU 的表示式为:

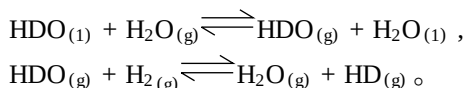
$$HTU = \frac{H}{NTU} \quad (4)$$

式中: y, x 分别表示氘在气相和液相中的摩尔分数;下标 t, b 分别表示催化反应床的顶部和底部;下标 eq 表示氘在相应相中的平衡浓度; a 为分离系数,当氘浓度低时近似等于氢同位素交换反应的平衡常数; H 为催化反应床的填装高度。

2 结果和讨论

2.1 填料的影响

水-氢同位素液相催化交换反应,实际上为气-液-固三相共存。主要包括两个反应过程,即发生在亲水填料上的气-液相间转换过程和发生在憎水催化剂活性中心上的氢同位素交换过程,其反应式如下:



为了有效地实现水-氢同位素液相催化交换反应,除了需要有性能优良的憎水催化剂和适宜的反应条件(温度、气液比)外,尚需解决以下两个问题:一是寻找一种合适的亲水填料和对填料的处理方式,使相间转换能够较快完成;二是研究催化剂与填料的填装方式和比例,使催化交换和相间转化处于最佳匹配,从而提高水-氢同位素交换的效率。

2.1.1 填料的选择 对填料的选择一般遵循下面几条原则:(1)材质的选择。要求亲水性好、壁薄、空隙率大。(2)品种的选择。要求传质效率高、通量大、填料的层压降较低、单位体积填料的表面积大、传质的表面利用率高。(3)尺寸的选

择。要求塔径与填料尺寸大小符合一定比例。

根据上述要求,在实验过程中,先后采用了 θ 环填料、压延环填料及三角弹簧填料,最后经过测试比较和借鉴国外已有的经验,选用了不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 三角弹簧填料进行工艺实验。该填料的主要特性参数为:外形尺寸, $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$;比表面积, $2700 \text{ m}^2/\text{m}^3$;空隙率, 0.84 ;堆积密度, 1.2 kg/L ;理论板数, $41 \sim 45 \text{ 块/m}$ 。

2.1.2 填料处理前后塔分离效率的比较 为了提高填料塔的分选效果,实验对商用三角填料的表面事先进行脱脂,然后再用化学方法进行表面处理,以改善填料表面的润湿性能和增大比表面。

填料的处理步骤:(1)表面脱脂除油;(2)用蒸馏水在室温下清洗;(3)表面化学处理;(4)用蒸馏水在室温下清洗;(5)将填料烘干备用。

填料与催化剂在催化反应床中的填装示意图示于图 2。为了验证处理后填料性能的改善,分别对处理前后的三角弹簧填料进行了测试,结果列入表 1。从表 1 可以看出,三角填料经处理后,交换塔的分选效率提高了近两倍,即单元塔板高度降低了约 35%。这是由于三角填料经脱脂处理后,亲水性增强了;另一方面填料经表面腐蚀处理后,表面积增加了。这两方面作用都增强了相交换的能力。填料处理后单元塔板高度的降低,进一步验证了在水-氢同位素液相催化交换的过程中,确实有相交换的存在,也表明了填料对整个

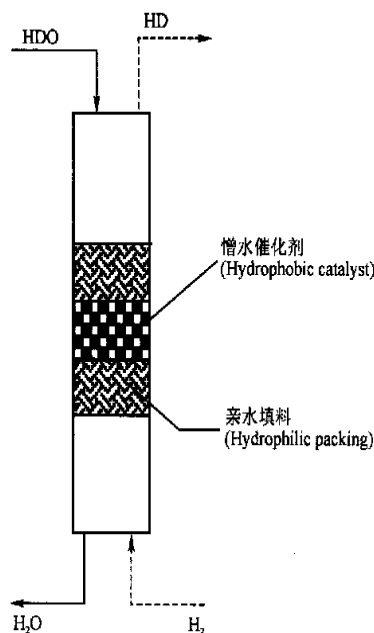


图 2 催化交换床的填装示意图

Fig. 2 Mode of filling up of catalyst and packing

交换过程的重要性,即相间转换对反应的控制作用十分明显。因此在工艺过程中,要力求提高填料表面的润湿性能,使相交换过程不成为总反应的速率控制步骤。

表 1 处理前后的三角填料对单元塔板高度的影响

Table 1 Influence of packing on HTU without and with the treatment

$r(\text{H}_2/\text{HDO})$	$10^3 \times (\text{HD})$		NTU		HTU/cm	
	A	B	A	B	A	B
0.5	19.41	28.10	1.073	2.776	27.97	10.81
1	13.56	25.40	0.640	2.185	46.88	13.73
2	10.65	18.98	0.494	1.323	60.72	22.67

注(Notes): 催化剂与填料的填装体积比为 1 : 4 (The volume rate of catalyst and packing is 1 : 4), 氢气流速为 250~1 000 L/h (Hydrogen flow is 250~1 000 L/h), 稀重水流速为 400 mL/h (The flow of diluted heavy water is 400 mL/h), A 表示处理前 (A is meaning packing without treatment), B 表示处理后 (B is meaning packing with treatment)

2.2 催化剂与填料的填装比例对单元塔板高度的影响

憎水催化剂和亲水填料对水-氢同位素液相催化交换反应都有显著的影响。若催化剂活性不高,发生在催化剂活性中心上的氢同位素交换反应就不能快速进行;若亲水填料的亲水性差,则气-液相间的质量转移就不能快速完成。为了提高整个交换过程的效率,降低交换塔的单元塔板高度,必须对催化剂与填料的填装方式和填充体积比例进行研究,以找出最佳的填装工艺条件。

在固定填充床中,催化剂与亲水填料的填装有两种最基本的方式:一,分层有序填装,即催化剂与填料按一定的体积比例分先后次序交替装入反应床;二,混合填装,即催化剂和填料按一定体积比例均匀混合后装入反应床。由于随着反应床内径的扩大,混合填装很难保证填装时催化剂和填料的均匀性,所以除文献[4]对这种填装方式进行过研究外,后来所有的工艺条件都是针对分层有序填装研究的。当氢气流速为 500 L/h,稀重水流速为 400 mL/h 时,催化剂与填料分层有序填装的体积比 ($V_{\text{catalyst}}/V_{\text{packing}}$) 对单元塔板高度的影响结果示于图 3。从图 3 可知,刚开始时,随

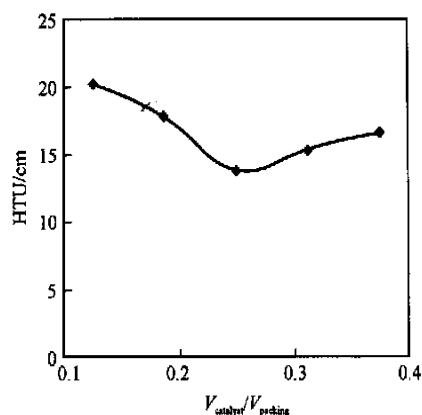


图 3 催化剂与填料的填装比例对单元塔板高度的影响

Fig. 3 Effect of rate of catalyst and packing on HTU

着催化剂比例的增加,单元塔板高度下降,即分离效率提高。说明在此过程中催化交换过程是总反应的速率控制步骤。随着催化剂比例的增加,发生在憎水催化剂表面上的催化交换反应加快,亦即总反应速度加快,使得交换塔的分离能力提高,单元塔板高度降低。当催化剂与填料的体积比增加到 1 : 4 时,单元塔板高度最小。这一方面说明此时交换塔的分离效率最高,另一方面也说明发生在憎水催化剂上的催化交换反应和发生在亲水填料上的气液相间质量转移两个过程都处于最优化。当催化剂与填料的体积比超过 1 : 4 时,随填装比例的增加,单元塔板高度反而呈升高趋势。这说明随着催化剂的增加,填料的相对减少,发生在亲水填料上的气液相间质量转移变为总反应的速率控制步骤。所以催化剂比例的增加,虽然能促进憎水催化剂上的催化交换反应,但由于整个交换过程是催化交换和相间转移的综合过程,必然同时抑制发生在亲水填料上的气液相间质量转移,使得二者不协调,从而最终导致交换塔分离效率的降低,单元塔板高度的升高。

3 结 论

(1) 不锈钢三角填料经酸洗、脱脂、钝化等表面化学处理后,亲水性增强,比表面增大,大大提高了水-氢同位素交换效率。

(2) 在分层有序填装时,当氢气流速和稀重水流速之比(气液比)约为 1 : 1,憎水催化剂与亲水填料体积比为 1 : 4 时,水-氢同位素交换的效果最佳。

参考文献:

- [1] Spagnolo D A , Miller A I. The CECE Alternative for Upgrading Detritiation in Heavy Water Nuclear Reactor and for Tritium Recovery in Fusion Reactor[J]. Fusion Technol , 1995 ,28 :748~754.
- [2] Butler J P , Hammerli M. Apparatus for Removal and Recovery of Tritium From Light and Heavy Water [P]. U. S , 4190515. 1980-08-15.
- [3] Quaiattini R J , Mcgauley M P , Burns D L , et al. Conversion of Deuterium Gas to Heavy Water by Catalytic Isotope Exchange Using Wetproofed Catalyst [J \]. Nucl Technol , 1987 , 77 :295~298.
- [4] 李俊华,康 艺,阮 皓,等. Pt-SDB 憎水催化剂氢-水液相催化交换工艺研究[J]. 原子能科学技术, 2002 ,36(2) :125~128.

Influence of Packing Material and Method on the Efficiency of Liquid Phase Water-Hydrogen Isotope Exchange

RUAN Hao , HU Shi-lin , ZHANG Li , HU Zhen-zhong , DOU Qin-cheng

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

Abstract : The influence of packing material in the countercurrent catalytic column on the efficiency of liquid phase water-hydrogen isotope exchange is studied. Stainless steel triangle spring packing demonstrates best performance among the tested three hydrophilic packing materials. Pretreatment of the stainless steel packing lowers the height of a mass transfer unit (HTU) by about 50 %. The effectiveness of a catalytic column for water-hydrogen isotope exchange is proved to be higher when the column is packed in layers with hydrophilic packing and hydrophobic catalyst in the volume ratio 1 : 4.

Key words : technology of filling up ; treatment of packing ; hydrogen isotopes exchange

启 事

自 2004 年起,《核化学与放射化学》加入台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)。读者可以通过网址:www.ceps.com.tw 检索本刊于 2004 年起的各期全文。凡向本刊投稿者,如无特殊说明,均视其文稿刊登后可供思博网(CEPS)收录、转载并上网发行。本刊所付稿酬,包括上述报酬。

《核化学与放射化学》编辑部