

Ni 基催化剂的氢-水汽相催化交换性能

喻 彬, 唐 涛, 熊仁金, 宋江锋, 张 志,
陈 闽, 安永涛, 吕 超, 罗德礼*

中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621908

摘要: 汽相催化交换 (VPCE) 是水除氘的重要手段之一, 本研究采用金属 Ni 替代常用的贵金属 Pt 作为逆流型 VPCE 工艺的催化剂, 研究了其在多种实验条件下 HDO-H₂ 反应体系中的静态及动态催化交换性能。实验结果表明: 静态实验时, 催化剂在温度大于 200 ℃、压力和反应物浓度的摩尔比值 (HDO : H₂) 越大的条件下, 催化交换反应向正方向移动, 催化性能更好; 在 Ni 高负载率的情况下, 其催化性能优于 Pt 基催化剂。动态实验时, 产物平衡氘浓度与静态实验一致, H₂ 中氘摩尔浓度均为 1% 左右; 且进料比例对结果的影响规律与静态实验一致, 反应物 HDO 越多, 产物氘浓度越大。本研究表明了纯 Ni 催化剂在 HDO-H₂ 催化交换反应体系中有较为明显的催化作用, 可以替代传统贵金属 Pt 作为逆流型 VPCE 工艺的催化剂。

关键词: 水除氘; 水-氢交换; 汽相催化交换; 镍催化剂

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)01-0001-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.01.0001

Ni Catalyst for Hydrogen Isotope Exchange Between Hydrogen and Vapor Water

YU Bin, TANG Tao, XIONG Ren-jin, SONG Jiang-feng, ZHANG Zhi,
CHEN Min, AN Yong-tao, LU Chao, LUO De-li*

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China

Abstract: Vapor phase catalytic exchange (VPCE) is one of the important methods for water detritiation. This paper focuses on investigating the catalytic performance of the nickel which could replace platinum catalyst for HDO-H₂ static and dynamic experiment under different conditions. The experimental results show that when the temperature is over 200 ℃, and the pressure as well as the mole ratio of HDO-H₂ are higher, the nickel catalyst exhibits better catalytic effect in static experiment. It is also found that Ni with high loading has a better catalytic performance than Pt. In the dynamic experiments, the resultant deuterium concentration is about 1% which is in agreement with the results of static experiments. The resultant deuterium concentration is higher when there is more HDO. This study shows that cheap metal Ni catalyst can effectively replace noble metal Pt in HDO-H₂ exchange reaction, which

收稿日期: 2015-10-10; 修订日期: 2015-12-08

基金项目: 国家磁约束聚变能发展专项(2013GB08002); 四川省青年科技计划项目(2013TD0017)

作者简介: 喻 彬(1991—), 男(布依族), 贵州织金人, 硕士研究生, 核技术及应用专业

* 通信联系人: 罗德礼(1962—), 男, 四川蓬溪人, 博士, 研究员, 长期从事氘燃料循环技术等相关研究, E-mail: luodeli2005@hotmail.com

is of importance in the practical application.

Key words: water detritiation; HDO-H₂ exchange reaction; vapor phase catalytic exchange; nickel catalyst

随着各类型反应堆在世界范围内的应用,氚的产生越来越多。例如 1 000 MWe 的压水堆和沸水堆,随废水排出的氚分别为 3.7×10^{13} Bq/a 和 5.6×10^{12} Bq/a^[1]。对于 CANDU 堆,据加拿大 Chalk River 实验室报道^[2],每年氚的产生量约为 51.8~74 MBq/W (0.14~0.2 g/MW)。乏燃料后处理和各类氚处理系统中,也不可避免地产生含氚废水。此外,建造中的国际热核聚变实验堆(International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER)将使用 D+T 反应作为聚变反应的方式,在其运行过程中,会产生大量的含氚废水。

含氚水提氚或除氚属于氢同位素分离领域,是将氢同位素氚从水中分离或交换出来,从而得到或去除某种氢同位素(水)^[3]。液相催化交换(LPCE)和汽相催化交换(VPCE)是实现氢-水氢同位素催化交换反应的两种主要的技术途径,其原理均是通过氢气与水(液态或气态)发生氢同位素交换反应来实现水中所含的氢同位素向气相转移的目的。其中,LPCE 反应一般在约 70 ℃ 进行,在这一温度条件下水呈液态,若使用亲水催化剂,水会在催化剂表面聚集,将催化剂的活性组分覆盖,阻碍 H₂(或 D₂)到达催化剂表面,从而使得氢-水氢同位素交换反应无法进行,即发生所谓的催化剂中毒现象。因此,LPCE 反应要求使用疏水催化剂,发展至今,主要使用贵金属 Pt 作为催化剂活性成分,且要进行疏水处理,制备工艺较为复杂^[4]。在 LPCE 长期运行过程中,水蒸气会在疏水催化剂空隙内发生毛细管冷凝现象,形成液态水覆盖活性位点导致催化活性降低。而 VPCE 反应由于一般在约 200 ℃ 下进行。在此温度下,由于水呈汽态,不需要考虑液态水覆盖催化剂活性中心表面致催化剂失活的情况发生,因此使用普通的亲水催化剂即能满足要求。亲水催化剂制备工艺简单,只需要简单负载即可,且在特定工艺条件下其催化效率明显高于疏水催化剂。

汽相催化交换(VPCE)最早出现于美国曼哈顿计划中^[3],用于生产重水过程中的初浓,以及反应堆重水除氚;20 世纪 70 年代,法国的 Lane-Langevin 研究所采用 VPCE+低温精馏(CD)的

技术进行重水提氚,这是世界上最早利用 VPCE 进行重水提氚的工业化应用装置^[5-6]。聚变反应堆中会产生大量的氚水,排出这些氚水必须达到允许排放的标准。国际热核聚变实验堆(ITER)计划中曾经提出过使用 VPCE 反应装置进行水降氚,使得高浓度的氚水浓度降低到可以排放的标准浓度^[7]。近年来,我国内陆核电站正处于前期论证筹建阶段,有望建成我国内陆省份的第一批内陆核电站,而内陆核电站液态流出物氚达标排放控制是制约内陆核电稳定和可持续发展的重要因素之一。对此,中国工程物理研究院(China Academy of Engineering Physics, CAEP)研发了一种新型蒸汽相催化交换方法^[8],采用逆流交换塔柱取代传统的并流型工艺来进行水除氚,本工作利用该装置测试催化剂的催化性能。

最早使用的催化剂为 Pt/C 和 Ni/Cr₂O₃,后来发展为 Pt/Al₂O₃ 催化剂。催化剂的活性金属都来自于过渡金属元素,这是因为过渡金属元素半充满的 d 能带结构,d 能带上的空穴能从外部接受电子并且吸引分子成键^[9],Hundt 等^[10] 研究结果显示,氚水在金属 Ni 的(111)晶面很容易解离。研究表明,Ni 在 H/D 催化交换方面有明显的催化作用^[11-12]。不仅如此,Ni 作为一种廉价高效的催化剂,在加氢、脱氢、氧化脱卤、脱硫等方面均有很好的应用^[13-14]。本工作使用纯 Ni 代替贵金属 Pt 作为催化剂,研究了其在多种实验条件下 HDO-H₂ 反应体系中的静态及动态催化交换性能。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

H₂、N₂ 均购于四川梅赛尔气体产品有限公司,H₂ 纯度大于 99.999%,N₂ 纯度 99.999%。氚水购于美国 Sigma-Aldrich 公司,纯度为 99.9%。氯铂酸购于昆明贵研铂业股份有限公司,铂质量分数为 37.94%。

202-1 型电热恒温干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司。微色谱 Agilent Technologies 490 Micro-GC,美国安捷伦科技有限公司。X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),

荷兰帕纳科公司(PANalytical)。Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),德国蔡司 Carl Zeiss SMT Pte Ltd.。

1.2 Ni 催化剂的制备

采用四川塞尚科技有限公司的纯镍催化剂,其主要成分是氧化铝负载 NiO(质量分数 $\geq 14.5\%$),适用于以天然气、煤造气、焦炉气、炼厂气等制取甲醇、合成氨、氢气的同类装置中。用去离子水冲洗催化剂颗粒,然后在马弗炉内空气气氛下烘干,最后在管式炉中用 $\varphi=10\% \text{ H}_2+\text{N}_2$ 的混合气体还原 4~6 h,流量为 500 mL/min,还原温度为 750 $^{\circ}\text{C}$,最终得到 Ni 负载率大于

11.5%(质量分数)的纯 Ni 催化剂颗粒。

1.3 Ni 催化剂的氢同位素催化交换静态实验

将制备好的 Ni 催化剂置于静态反应器中进行氢同位素交换反应实验,用 HDO- H_2 交换反应交换到 H_2 中的 HD 浓度表征催化剂的交换性能。实验装置示于图 1,将催化剂置于密闭的反应器内,注入定量的 HDO,在 32 $^{\circ}\text{C}$ 下通入定量的高纯氢,使用恒温炉进行加热,设定温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。当系统温度大于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,注入的氘水转化为蒸汽相,交换反应随之开始,用微色谱 Agilent Technologies 490 Micro-GC 开始取样分析,取样步长 5 min。实验条件和参数列于表 1。

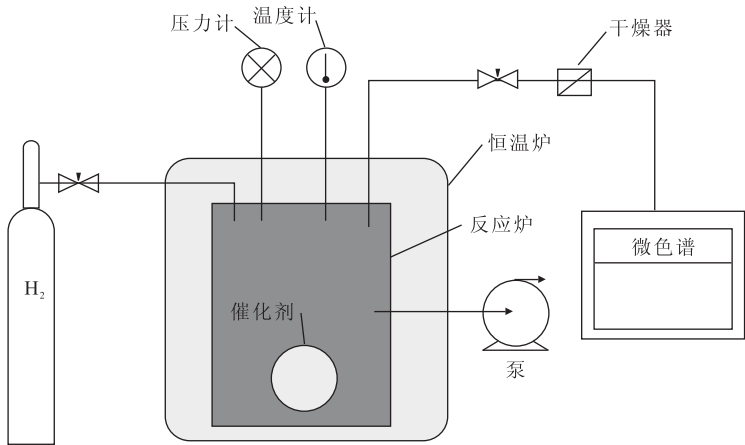


图 1 氢同位素交换静态反应实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus for hydrogen isotope exchange reaction

表 1 实验条件和参数

Table 1 Experiment conditions and parameters

实验条件	参数
催化剂质量	324 g
反应器容积	6.3 L
设定温度	110~280 $^{\circ}\text{C}$
注入 HDO 中氘浓度(摩尔分数)	4.84%
注入的高纯 H_2 氘浓度(质量分数)	150×10^{-6} ($\approx 0\%$)

1.4 Ni 催化剂的 VPCE 动态实验

近年来 CAEP 设计建造了一种新型 VPCE 装置,采用逆流工艺替代传统的并流工艺,原理示于图 2。

对于逆流型 VPCE(N-VPCE),有下列质量平衡:

$$w_{w,i} - w_{w,e} = w_{g,e} - w_{g,i} \quad (1)$$

其中: w_w 是 D 在水中的质量分数, w_g 是 D 在气

体中的质量分数,下角标 i 表示进料,w 表示水中,e 表示出料,g 表示气体中。

假设交换反应在出口处达到平衡,得到:

$$w_{g,e} = w_{w,e} / \alpha \quad (2)$$

α 是分离因子,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\alpha \approx 2$,由式(1)、(2)得到:

$$w_{w,e} = (1 - 1/\alpha) w_{w,i} + w_{g,i} = 0.5 w_{w,i} + w_{g,i} \quad (3)$$

同样的,对于传统并流 VPCE,得到:

$$\begin{aligned} w'_{w,e} &= (w_{w,i} + w_{g,i}) / (1 + 1/\alpha) \\ &= 0.67 (w_{w,i} + w_{g,i}) \end{aligned} \quad (4)$$

而 $w_{g,i} \approx 0$,对比式(3)和(4),可以看出 $w'_{w,e}$ 是 $w_{w,e}$ 的 1.34 倍,表明逆流型 N-VPCE 的效率大于传统并流 VPCE 的效率^[15]。

本工作所用的 VPCE 逆流交换装置,具体实施示于图 3。催化剂装填于 T2 反应段内,高纯氢从底部向上输送, $x(\text{D})=4.84\%$ 的氘水从顶部输

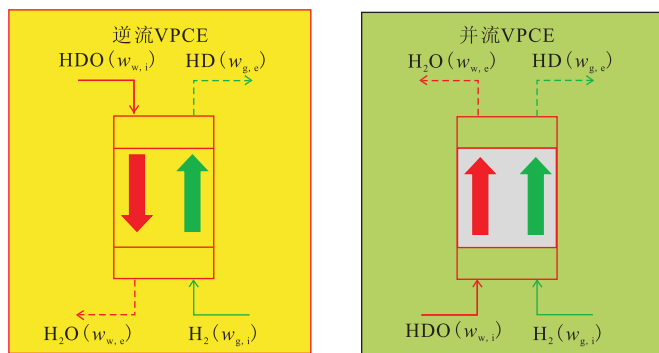


图 2 逆流(a)和并流(b)VPCE 示意图

Fig. 2 Schematic of new(a) and conventional(b) VPCE

入,经由 T1 加热段加热蒸发转换为蒸汽相,T1 段压力略大于大气压,驱动蒸汽相水下行至 T2 段与氢气在催化剂作用下进行催化交换反应。反应过后的 HD 从上端输出,低浓度汽相水下行至 C2 冷凝为液相输出至储液罐 L2。在尾气端接入 Agilent Technologies 490 Micro-GC 微色谱对尾气进行氘浓度分析。

从图 4 可以看出,催化剂还原充分,只含有基底 Al_2O_3 和活性成分单质 Ni。图 5 为催化剂成品的外观和 SEM 图。由图 5 可以看出,基底 Al_2O_3 为多孔结构,Ni 单质颗粒较均匀地分散在基底材料中,Ni 单质颗粒尺寸约为 100 nm。此结构有利于降低氢气及水蒸气的压降,且能提供更多有效催化交换位点,从而提高催化交换效率。

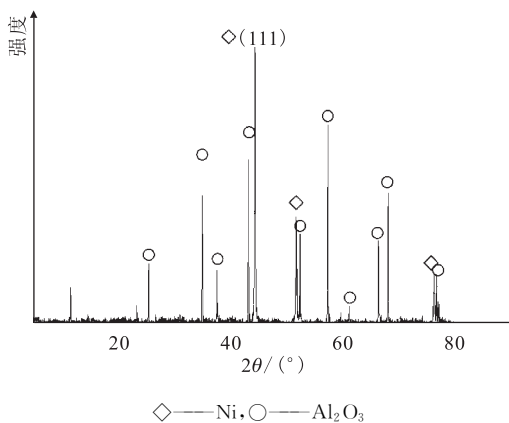


图 4 Ni 催化剂 XRD 图

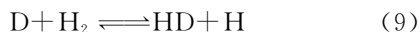
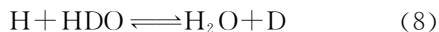
Fig. 4 XRD pattern of the synthesized Ni catalyst

2.2 Ni 催化剂氢同位素催化交换静态实验

氢同位素催化交换实验中,氘水与氢气在 Ni 催化剂表面发生如下交换反应:



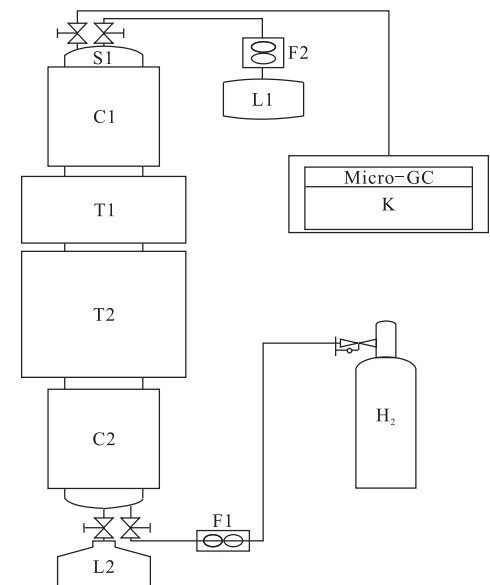
催化交换过程为扩散、化学吸附、表面反应、脱附和反方向扩散(以 H_2 和 HDO 为例):



2 结果与讨论

2.1 Ni 催化剂的表征

图 4 为 Ni 催化剂的 XRD 分析测试谱图。



S1——交换柱;C1、C2——冷凝器;T1、T2——加热器;
L1、L2——储液罐;F1、F2——流量计;
K——Agilent Technologies 490 Micro-GC 微色谱

图 3 VPCE 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of experimental apparatus
for hydrogen isotope exchange reaction

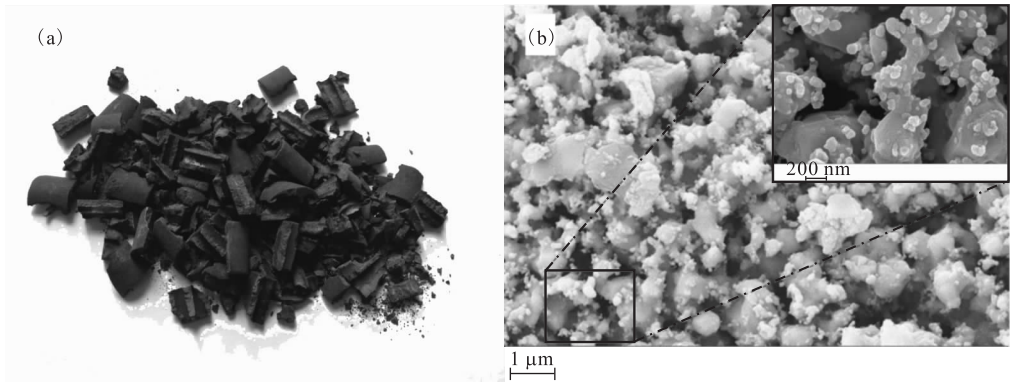


图 5 Ni 催化剂外观(a)和 SEM 图像(b)

Fig. 5 Appearance(a) and SEM micrograph(b) of Ni catalyst

反应物氢气和水汽分子扩散进入催化剂颗粒的内部(内扩散),反应物化学吸附,在催化剂的作用下, H_2 或氢同位素气体在活性金属表面上进行吸附解离,为反应提供活性氢原子,在催化剂上进行同位素交换,最后完成脱附以及氢原子结合^[16]。

图 6(a)为 110、140、170、200 °C 条件下,氢同位素催化交换反应随时间变化的曲线,进料氘水 2.92 mL,氢气约 3.83 L,取样步长为 5 min。由图 6(a)可见,反应平衡物中, H_2 中 HD 的摩尔分数(x)随着温度由高到低递减,依次为 1.37% (200 °C) > 1.31% (170 °C) > 1.27% (140 °C) > 1.19% (110 °C),表明该反应在高温时平衡向正方向移动,有利于提高氢同位素催化交换效率。图 6(b)为 Ni 催化剂催化交换效果与 Pt 催化交换效果的对比图, Ni 催化剂装填量为 166 g,其中 $w(Ni) \approx 10\%$, Pt 催化剂装填量为 151 g,其中 $w(Pt) = 0.5\%$ 。在 140、200 °C 的条件下,反应平衡物 H_2 中 HD 的摩尔分数从上到下依次为

1.41% (Ni, 200 °C)、1.34% (Ni, 140 °C)、1.33% (Pt, 200 °C)、1.26% (Pt, 140 °C),可以看出,在 Ni 高负载量的情况下,氢同位素催化交换效果略优于 Pt 的催化效果。

表 2 为不同压力、不同温度、不同进料比例的氢同位素催化交换静态实验结果。从表 2 第(1)组结果来看,压力越高,平衡向反应正方向移动,产物气体氘浓度越大;第(2)、(3)组结果显示,反应物中氘水越多,反应产物气体中含氘量越大,且分别从第(2)、(3)组前两个数据看出,在压力相当的情况下,温度越高,反应平衡向正方向移动,产物气体氘浓度越大。由此可见,在实际应用中,增大 VPCE 反应的压力、提高反应温度、调整进料比例,能有效提高氢同位素催化交换效率。

由表 2 静态实验结果可知, Ni 催化剂在 $HDO-H_2$ 催化交换反应体系中有较为明显的催化作用,另外,贵金属 Pt 的市场价格是 Ni 的 3 500 倍以上。所以, Ni 替代 Pt 作为逆流型 VPCE

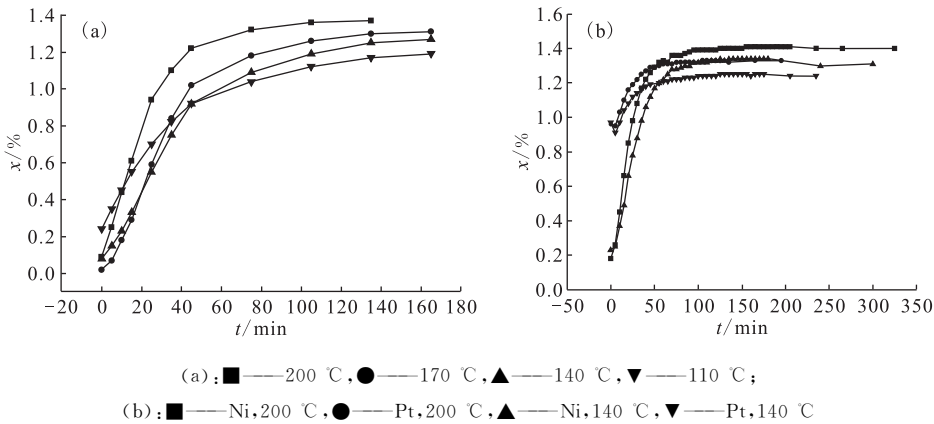


图 6 不同温度下 Ni 催化静态实验结果曲线(a)和与 Pt 催化性能对比图(b)

Fig. 6 Static experiment(a) by Ni catalyst at different temperature and platinum experiment(b)

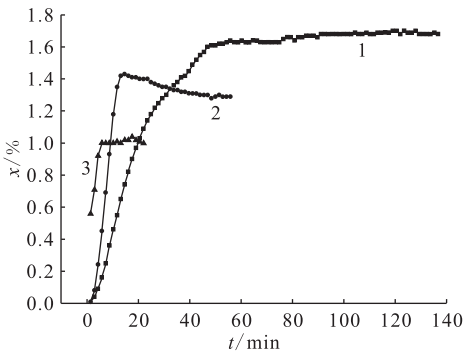
的催化剂活性组分,不仅有效,而且可以大大降低工业应用的成本。

表 2 Ni 催化静态实验结果

Table 2 Results of static experiment by Ni catalyst				
序号	H ₂ : HDO 摩尔比	温度/ ℃	压力/ kPa	产物氘 摩尔分数/%
(1)	1 : 1	209	303	1.46
		205	193	1.40
		227	108	1.07
		205	101	1.03
(2)	1 : 3	283	108	1.95
		229	101	1.78
		162	78	1.60
(3)	3 : 1	254	115	0.97
		220	108	0.94
		161	89	0.87

2.3 Ni 催化剂 VPCE 动态实验

实验室规模逆流型 VPCE 实验结果示于图 7 和表 3,实验设计了不同的氘水与氢气进料比例。图 7 装填了过量的催化剂,进料氘水流量 64 mL/h,不同的氢气流量(0.2、1、2 L/min),温度大于 200 ℃,气压略大于常压。图 7 结果显示,随着时间增加,同时温度升高,氢气与氘水进料比例为 0.2 L/min : 64 mL/h 时,大约需要 45 min 达到反应平衡,氢气与氘水进料比例为 1 L/min : 64 mL/h 和 2 L/min : 64 mL/h 时,大约需要 15 min 达到反应平衡,说明了原料比例影响反应达到平衡的



氢气与氘水进料比例:1——0.2 L/min : 64 mL/h,
2——1 L/min : 64 mL/h,3——2 L/min : 64 mL/h
图 7 VPCE 动态实验尾气氘浓度随时间变化曲线
Fig. 7 Deuterium concentration of the product gas
from VPCE dynamic experiment

时间;氘水与氢气进料比例越大,平衡时产物气体氘浓度越高。进料比例 1 L/min : 64 mL/h 的曲线在达到顶点后缓慢下降至平衡点,这可能是因为实验温度的改变造成的。其中进料比例 2 L/min : 64 mL/h 的曲线产物氘摩尔分数为 1% 左右,这与静态实验中表 2 第(1)组的第三个数据 $x(D)=1.07\%$ 一致,说明动态实验达到了理论平衡状态。表 3 给出了更多具体的实验数值,给实际应用提供了数据支持,实际应用中可根据工况及成本选择不同进料比例。

表 3 VPCE 动态实验数据

Table 3 Data of VPCE dynamic experiment			
原料水中 氘摩尔分数/%	进料水流量/ (mL · h ⁻¹)	进料氢气流量/ (L · min ⁻¹)	GC 分析氘 摩尔分数/%
4.84	64	3	0.78~0.83
		2	0.98~1.00
		1	1.27~1.37
		0.2	1.62~1.68
		0.1	1.96~1.98

3 结 论

本研究采用廉价金属 Ni 替代常用的贵金属 Pt 作为逆流型 VPCE 工艺的催化剂,得到主要结论如下:

(1) 在 HDO-H₂ 静态实验中,在温度大于 200 ℃、压力和反应物 HDO 与 H₂ 的摩尔比值越大的条件下,催化交换反应向正方向移动,Ni 催化性能更好;在 Ni 负载大于 10% (质量分数) 的情况下,其催化性能优于 0.5% 负载量的纯 Pt。

(2) 在 HDO-H₂ 动态实验中,实验室规模逆流型 VPCE 实验结果显示,同一条件下,动态实验产物平衡氘浓度与静态实验一致,均为 1% (摩尔分数) 左右;且进料比例对结果的影响规律与静态实验一致,反应物 HDO 含量越多,产物氘浓度越大。

(3) 本研究表明了纯 Ni 催化剂在 HDO-H₂ 催化交换反应体系中有较为明显的催化作用,可以替代传统贵金属 Pt 作为逆流型 VPCE 的催化剂。

参考文献:

[1] 罗上庚. 含氘废水的处理与处置[J]. 辐射防护,

- 1993, 13(2): 159-160.
- [2] Holtslander W J, Harrison T E, Goyette V, et al. Recovery and packaging of tritium from Canadian heavy water reactors[J]. *Fusion Technology*, 1985, 8(9): 2473-2477.
- [3] 叶林森. 疏水催化剂及氢-水液相催化交换性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [4] Belapurkar A D, Gupta N M, Lyer R M, et al. PTFE dispersed hydrophobic catalysts for hydrogen-water isotopic exchange I: preparation and characterization[J]. *Appl Catal*, 1988, 43: 1-13.
- [5] Pautrot P H, Damiani M. Operating experience with the tritium and hydrogen extraction plant at the laue-langevin institute [C] // ACS Symposium Series. US: American Chemical Society, 1978, 68: 163-170.
- [6] Pautrot P H. The tritium extraction facility at the institute LAUE-LANGEVIN experience of operation with tritium[J]. *Fusion Technology*, 1988, 14: 480-483.
- [7] Boccaccini L V. Design description document for the European helium cooled pebble bed (HCPB) test blanket module: FZKA 6723[R]. Karlsruhe, Germany: Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, 2002.
- [8] 罗德礼. 一种蒸汽相催化交换方法: 中国, ZL201410173594.6[P]. 2014-10-17.
- [9] 王桂茹. 催化剂与催化作用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2000: 83-90.
- [10] Hundt P M. Vibrationally promoted dissociation of water on Ni(111)[J]. *Science*, 2014, 344: 504-507.
- [11] Almasan V, Hodor I, Marginean P. A dynamic method for the study of H/D exchange on Ni catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 1997, 120(3-4): 335-339.
- [12] Sagert N H, Shaw-Wood P E, Pouteau R M L. Hydrogen-water deuterium exchange over metal oxide promoted nickel catalysts[J]. *Can J Chem*, 1975, 53: 3257-3262.
- [13] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst[J]. *J Nat Gas Chem*, 2008, 17(3): 268-272.
- [14] Chu Y H, Guo J X, Juan L, et al. Ni supported on activated carbon as catalyst for flue gas desulfurization[J]. *Science China (Chemistry)*, 2010, 53(4): 846-850.
- [15] Huang F, Meng C G. Method for the production of deuterium-depleted potable water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 378-381.
- [16] Enoeda M, Higashijima T, Nishikawa M, et al. Recovery of tritium in inert gas by precious catalyst supported by hydrophilic substrate[J]. *J Nucl Sci Tech*, 1986, 23: 1083-1093.