

Pt-SDB 疏水催化剂的粒径效应

刘亚明, 胡石林, 黄 丽, 赵荣明, 阮 皓, 吴 栋

中国原子能科学研究院 特种材料专项工程部, 北京 102413

摘要:制备了三种不同粒径的 Pt-聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)催化剂(1.0、2.0、4.0 mm), 并对比研究了三种催化剂的水-氢交换反应性能。研究表明:同一工艺条件下制备的催化剂, 催化反应的同位素交换效率随着粒径的增大而降低, 催化剂的粒径效应明显; 为了减小粒径效应, 优化了催化剂的还原温度, 当粒径从 1.0 mm 增至 4.0 mm 时, 催化剂的最优还原温度从 240 °C 升高到 320 °C; 进一步结合程序升温还原的方法, 分析了还原反应的活化能, 发现随着粒径的增大, 最优还原温度的升高可能是改善了还原过程中的热量与质量传递。

关键词:粒径效应; 疏水催化剂; Pt-SDB; 氢同位素分离

中图分类号:TL922 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)01-0042-06

doi:10.7538/hhx.2017.YX.2016100

Exploring Size Effect of Pt-SDB Hydrophobic Catalysts

LIU Ya-ming, HU Shi-lin, HUANG Li, ZHAO Rong-ming, RUAN Hao, WU Dong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(83), Beijing 102413, China

Abstract: In this study, the catalysts with three kinds of particle size (1.0 mm, 2.0 mm and 4.0 mm) were fabricated to explore the size effect for hydrogen isotopes separation. It is found that the performance of the catalysts significantly decreases with the increasing size of the particles prepared using the same process. Furthermore, the optimal reduction temperature was identified for three kinds of catalysts to decrease the size effect. When the particle sizes increase from 1.0 mm to 4.0 mm, the reduction temperatures increase from 240 °C to 320 °C. In addition, the TPR (temperature programmed reduction) approach was deployed to investigate the underlying mechanism for the effect of reduction temperature. The results indicate that the higher reduction temperature maybe improve the transfer of heat and mass during the reduction process.

Key words: size effect; hydrophobic catalyst; Pt-SDB; hydrogen isotopes separation

水-氢同位素液相催化交换工艺在含氘重水除氘、重水升级和重水生产等氢同位素分离过程中具有重要的应用价值^[1-2]。由于该工艺过程必须使用疏水催化剂, 因此在一定程度上限制了该

工艺的工程应用。在进行催化交换反应时液态水一旦进入催化剂孔道, 不仅会覆盖活性金属粒子, 还可能会造成孔道堵塞, 导致催化性能急剧下降。以聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)为载体的 Pt-SDB

收稿日期:2016-12-23; 修订日期:2017-04-24

作者简介:刘亚明(1983—), 男, 湖南衡阳人, 博士研究生, 副研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: liuym83@163.com

网络出版时间:2018-01-12; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180110.1846.008.html>

催化剂由于不用进行疏水处理,可直接应用于水-氢液相催化交换,因此受到多国研究者关注。日本^[3-4]主要研究粒径大小为 4.0~6.7 mm 的 Pt-SDB 疏水催化剂用于含氙废水中氙的富集及废水减容。韩国^[5-6]在 2006 年设计建造了直径为 0.6 m 的水-氢液相催化交换塔用于含氙重水脱氙,处理量为 100 kg/h,采用的是 4.0 mm×4.0 mm 的柱型 Pt-SDB 疏水催化剂。俄罗斯^[7-9]则重点开发小粒径的 Pt-SDB 疏水催化剂(0.6~0.8 mm),主要应用于重水升级,其制备的催化剂催化性能较高,远大于日本研制的疏水催化剂^[10]。对于 Pt-SDB 疏水催化剂,从实验研究,经中试研究,到最后工程应用,随着水-氢液相催化交换装置规模的扩大,为了改善气体和液体在催化交换层的流体力学性能,降低催化交换塔的压力降,势必要采用大尺寸的 Pt-SDB 疏水催化剂。但是,一般情况下,随着催化剂尺寸的增大,催化剂性能存在一定程度的降低,即尺寸(粒径)效应。因此研究尺寸大小对催化剂活性的影响就尤为重要。本工作结合实际应用,主要研究水-氢交换过程中 Pt-SDB 疏水催化剂的粒径效应。研究目的为:(1) 系统研究1.0 mm、2.0 mm 和 4.0 mm 三种粒径 Pt-SDB 疏水催化剂的性能差异;(2) 探索减小粒径效应的催化剂制备工艺;(3) 分析粒径效应减小的深层次原因。通过本研究为不同粒径 Pt-SDB 催化剂的制备和应用提供有力技术支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

无水乙醇(C_2H_5OH)、丙酮(C_3H_6O)、甲醇(CH_3OH)等,分析纯,国药集团北京化学试剂公司;氯铂酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $w(Pt) \geq 38\%$),贵研铂业股份有限公司;高纯氢、高纯氮、高纯氙,纯度 99.999%,北京华通精科气体化工有限公司;SDB 载体,自制。

DZX-6210B 型真空干燥箱,上海福玛实验设备有限公司;DMA5000 型密度计,奥地利 Anton Paar 公司;Mat253 型质谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱(XPS),日本 ULVAC-PHI 公司;D07-19B 型质量流量计,北京七星华创电子股份有限公司;1 200 ℃管式还原炉,天津中环实验电炉股份有限公司;XOGH-20 型超高精度恒温水油槽、XODC-1006 型低温恒温水油槽,南京先欧仪器制

造有限公司;YZ1515X-A 型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;AL104 型电子天平,精度为 0.1 mg,梅特勒-托利多仪器上海有限公司。

1.2 Pt-SDB 疏水催化剂的制备

采用浸渍氢还原法制备 Pt-SDB 疏水催化剂^[11],制备流程示于图 1。先配制好一定浓度的氯铂酸溶液;用电子天平称取已预处理的 SDB 载体,加入氯铂酸溶液,室温下浸渍 24 h 以上,并适当搅拌;待载体自然干燥后再将其置于真空干燥箱中 50 ℃干燥 4 h;最后在管式还原炉中氢气高温还原 12 h,氩气保护冷却至室温后取出即可。

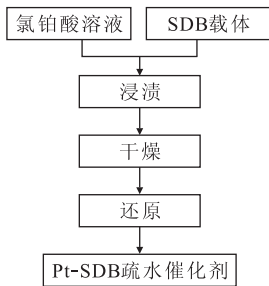


图 1 Pt-SDB 疏水催化剂制备工艺流程图
Fig. 1 Fabrication process of Pt-SDB hydrophobic catalyst

1.3 催化剂性能测试及评价

采用气汽并流方式测试催化剂性能,实验装置示于图 2:催化交换柱直径 20 mm,Pt-SDB 催化剂用量为 0.50 g,氢气流速 1.88 L/min,原料

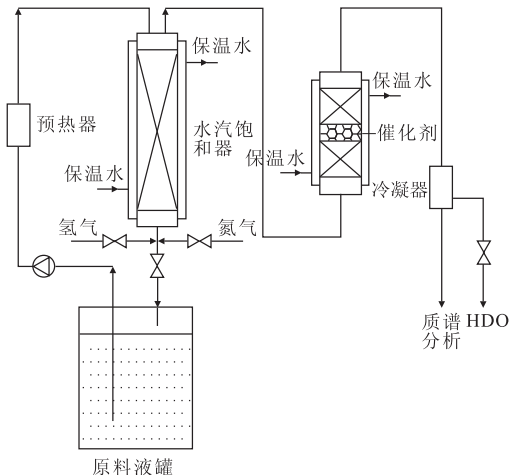


图 2 催化剂性能测试流程
Fig. 2 Flow sheet for measuring performance of Pt-SDB catalyst

水用 99.8% 的重水和去离子水配制, 氘含量为 5.0% (原子百分数)。

反应前, 系统先通 60 °C 的恒温水, 待温度稳定后, 先通高纯氮气吹扫反应器中的空气, 一定时间后切断高纯氮气, 将高纯氢经质量流量计通入水汽饱和器底部, 水汽饱和器中装一定量的原料水, 为了保持原料水的浓度不变, 用蠕动泵将原料水不断循环。反应物 (即氢气和饱和含氘水蒸气) 并流进入催化交换柱发生同位素交换反应后, 反应产物经冷凝器气液分离, 气相经硅胶干燥后进入取样器中, 每隔 20 min 分别取气样和液样分析, 直至同位素催化交换反应达到平衡。实验结束后, 先停止通氢气, 然后关闭蠕动泵, 接着用氮气吹扫整个反应器, 将柱内氢气排净。

采用同位素交换效率 η 表示催化剂的性能:

$$\eta = \frac{y_t - y_0}{y^* - y_0}$$

$$y^* = \frac{x}{\alpha - (\alpha - 1)x}$$

其中: α 为分离系数; x 为反应后气相冷凝液中的氘原子百分数, 可由密度计测定; y_0 、 y_t 分别为催化柱进、出口气相中的氘原子百分数, 可由质谱仪测定; y^* 为达平衡时催化柱出口气体中的氘原子百分数。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径催化剂的性能对比

采用同一种工艺制备了三种粒径 (1.0、2.0 mm 和 4.0 mm) 的 Pt-SDB 疏水催化剂, 并将三种催化剂应用于水-氢交换反应表征催化剂的性能, 结果示于图 3。由图 3 可知: 三种催化剂的同位素交换效率差别较大; 随着催化剂的粒径从 1.0 mm 增大到 4.0 mm, 同位素交换效率从 96% 降低至 46%, 降低幅度高达 52%, 这表明 Pt-SDB

疏水催化剂具有比较强的粒径效应。制备的三种催化剂, 在同样 Pt 负载量的情况下, 随着催化剂粒径的增大, 同位素交换效率降低。分析造成催化剂性能显著差别的原因可能是三种催化剂的 Pt 还原程度不同所引起, 依据水-氢交换反应的机理^[12], Pt 的还原程度决定水-氢交换反应的同位素交换效率。为此, 采用 XPS 对催化剂表面铂价态分布进行分析, 其 Pt4f 分峰曲线示于图 4。由图 4 可知, 根据铂价态分解为两组 (Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2}) 三对分峰曲线。电子结合能为 70.4~70.7 eV 与 74.1~74.4 eV 的一对峰对应于零价态铂; 电子结合能为 71.6~71.8 eV 和 75.1~75.4 eV 的一对峰对应于二价态铂; 电子结合能为 73.0~73.3 eV 和 76.6~76.8 eV 的一对峰对应于四价态铂。铂各价态对应结合能及相对含量列入表 1。由表 1 可知, 其中粒径为 1.0 mm 催化剂零价铂原子百分数远高于 2.0、4.0 mm 的催化剂, 为 48.1%, 2.0 mm 催化剂居中, 为 44.3%, 4.0 mm 催化剂零价铂含量最低, 仅为 38.3%。这就说明, 随着催化剂粒径越大, Pt 的还原程度降低, 还原不充分, 活性位点数减少, 使得催化剂性能降低。

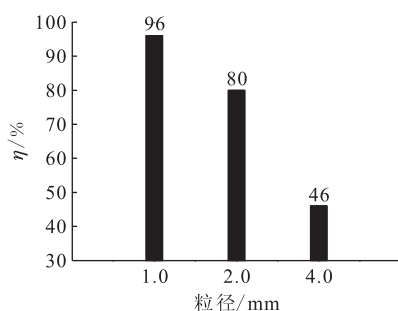
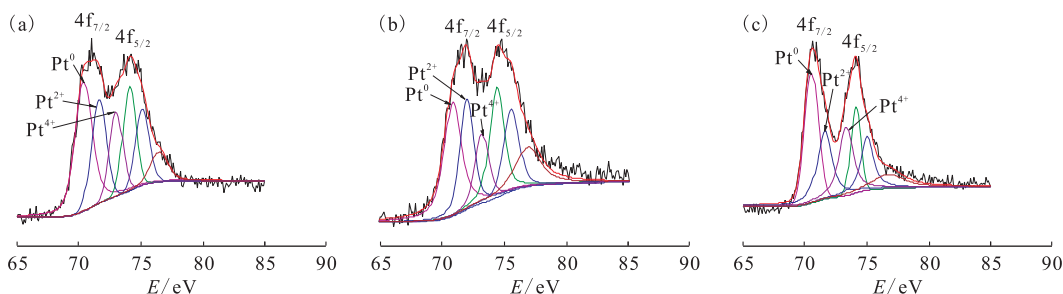


图 3 三种不同粒径催化剂的性能对比
Fig. 3 Catalytic activity of Pt-SDB catalysts with three kinds of particle size



粒径: (a)——1.0 mm, (b)——2.0 mm, (c)——4.0 mm

图 4 催化剂 Pt4f 的 XPS 图谱

Fig. 4 Pt4f XPS spectra in various catalysts

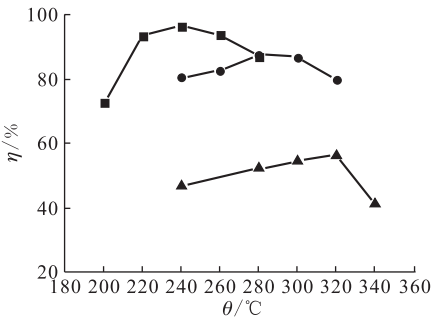
表 1 催化剂中不同价态 Pt4f 的结合能及相对含量

Table 1 Binding energies and relative content of Pt4f in various catalysts			
催化剂粒径	Pt 价态	E/eV	原子百分数/%
1.0 mm	Pt ⁰	70.4,74.1	48.1
	Pt ²⁺	71.6,75.1	31.8
	Pt ⁴⁺	73.0,76.6	20.1
2.0 mm	Pt ⁰	70.7,74.4	44.3
	Pt ²⁺	71.8,75.4	31.8
	Pt ⁴⁺	73.2,76.8	23.9
4.0 mm	Pt ⁰	70.5,74.1	38.3
	Pt ²⁺	71.6,75.1	34.0
	Pt ⁴⁺	73.3,76.7	27.7

2.2 不同粒径催化剂还原温度的优化

在催化剂制备过程中,三种粒径催化剂的制备工艺一致,结合前述分析引起催化剂同位素交换效率显著差别的原因可能是催化剂中 Pt 还原不充分引起的,而在催化剂的制备过程中,还原温度的高低对 Pt 的还原程度有重要的影响。为此,研究了三种粒径催化剂的最优还原温度,结果示于图 5。由图 5 可知,三种催化剂的同位素交换效率均随还原温度的升高,呈现先增大后降低的现象。开始随着温度的升高,Pt 的还原量逐渐增大,反应的活性位点数增多,同位素交换效率增大;随后温度继续升高,则可能会造成活性 Pt 粒子烧结团聚,晶粒增大,活性位点减少,同位素交换效率反而降低,因此每一种粒径的催化剂均有一个最优还原温度。结果同时表明,随着催化剂粒径的增大,催化剂的最优还原温度也逐渐升高,1.0、2.0 mm 和 4.0 mm 催化剂的最优还原温度分别为 240、290 ℃和 320 ℃。而前述制备工艺中

对三种粒径的催化剂采用的还原温度均为 240 ℃,这就说明对于粒径较大的催化剂,当还原温度较低时,Pt 不能够被完全还原,造成反应活性位点数相对较低,因此导致 2.0 mm 和 4.0 mm 催化剂的同位素交换效率比较低。



粒径: ■——1.0 mm, ●——2.0 mm, ▲——4.0 mm

图 5 三种不同粒径催化剂的最优还原温度

Fig. 5 Optimal reduction temperatures of Pt-SDB catalysts with three kinds of particle size

2.3 不同粒径催化剂的程序升温还原(TPR)研究

程序升温还原法(TPR)是一种具有高灵敏度、能在还原条件下进行动态研究的技术。采用流动系统操作,可方便地改变还原条件,为确定还原温度提供参考。

通过 TPR 实验,获得了三种粒径催化剂的 TPR 曲线,示于图 6。由图 6 可知:Pt-SDB 疏水催化剂的程序升温图均包含两个峰:第一个峰由于升温速率不同,峰温在 220~280 ℃,该峰为 Pt 的还原峰;第二个峰出现在 400 ℃以后,峰形较大,说明耗氢量较多,实验后发现载体大幅缩小,已经完全变黑,石英管壁有油状物,这说明第二个还原峰可能是载体分解大量耗氢所致。从图 6 还可发现:当升温速率相同时,三种粒径催化剂的第

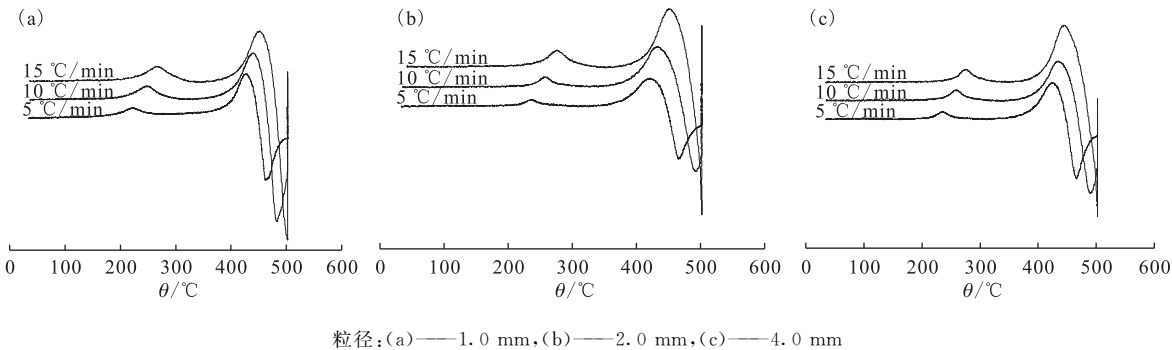


图 6 三种粒径催化剂的程序升温曲线

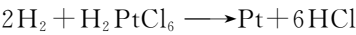
Fig. 6 TPR curves of Pt-SDB catalysts with three kinds of particle size

一个峰温差别不大,这就表明从本征还原反应过程来说,三种催化剂的还原温度也差别不大。

2.4 不同粒径催化剂的还原活化能

通常,程序升温还原法还可以建立还原动力学方程,并获得还原反应的活化能^[13]。

Pt-SDB 疏水催化剂还原反应方程式为:



反应速率(r)为:

$$r = \frac{1}{2} \frac{-\text{dc}(\text{H}_2)}{\text{dt}} = \frac{-\text{dc}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\text{dt}} = \frac{k c^p(\text{H}_2) c^q(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\quad} \quad (1)$$

根据 Arrhenius 方程:

$$k = \nu \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: k ,反应速率常数; ν ,指前因子; R ,摩尔气体常数; T ,温度; E_a ,还原反应活化能。

$$r = \frac{-\text{dc}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\text{dt}} = \nu c^p(\text{H}_2) c^q(\text{H}_2\text{PtCl}_6) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

对于 Pt-SDB 疏水催化剂,活性组分前驱体含量非常低,氢气大大过量,可以认为 $c(\text{H}_2)$ 在还原过程中始终保持不变。令 $\nu c^p(\text{H}_2) = \nu'$, 假设 $q=1$,则有:

$$r = \frac{-\text{dc}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\text{dt}} = \beta \frac{-\text{dc}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\text{dT}} = \nu' c(\text{H}_2\text{PtCl}_6) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

其中 β 为升温速率,两边对 T 取微分得:

$$\frac{\text{dr}}{\text{dT}} = \nu' \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot \left(c(\text{H}_2\text{PtCl}_6) \frac{E_a}{RT^2} + \frac{\text{dc}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)}{\text{dT}}\right) \quad (5)$$

当还原速率达到最大值时, $\frac{\text{dr}}{\text{dT}}=0$ 。

关联得:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \frac{\nu' \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right)}{\beta} \quad (6)$$

式中, T_m 为峰温。两边取对数,可得:

$$2\ln T_m - \ln \beta = \frac{E_a}{RT_m} + \ln \frac{E_a}{\nu'R} \quad (7)$$

以 $2\ln T_m - \ln \beta$ 对 $1/T_m$ 作图示于图 7, 从所得直线斜率可求得还原反应活化能。

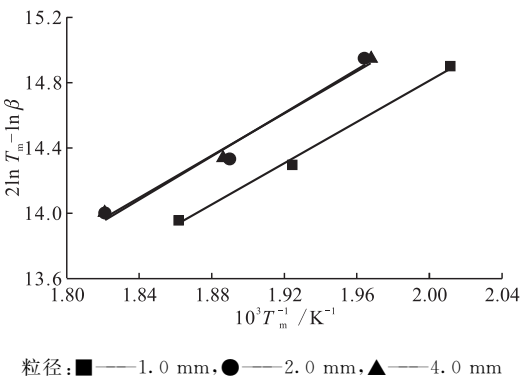


图 7 三种粒径催化剂的活化能拟合关系

Fig. 7 Fitting lines for activation energy of Pt-SDB catalysts with three kinds of particle size

对 TPR 数据进行拟合,拟合结果列入表 2。由表 2 可知,曲线拟合效果较好,相关系数均在 0.96 以上;但是三种粒径催化剂的活化能并没有明显的差别,1.0、2.0、4.0 mm 催化剂活化能分别为 52.72、55.24、53.74 kJ/mol,这也从还原动力学角度解释了不同粒径催化剂还原温度差别不大。结合前面论述的催化剂粒径大小对最优还原温度的影响,这表明,最优还原温度的变化并不是由还原过程中活化能的差别所引起,而是可能由于粒径大小的不同导致还原过程中传质传热有差别引起。

表 2 三种催化剂活化能拟合数据表

Table 2 Fitting data of activation energy of Pt-SDB catalysts with different particle size

粒径/mm	拟合方程	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r^2
1.0	$2\ln T_m - \ln \beta = \frac{6\,341.300\,26}{T_m} + 2.131\,94$	52.72	0.99
2.0	$2\ln T_m - \ln \beta = \frac{6\,643.919\,82}{T_m} + 1.861\,43$	55.24	0.96
4.0	$2\ln T_m - \ln \beta = \frac{6\,463.415\,38}{T_m} + 2.202\,18$	53.74	0.98

3 结 论

(1) 采用同一种工艺制备了三种不同粒径

(1.0、2.0、4.0 mm)的 Pt-SDB 疏水催化剂,催化剂的性能有显著差别;催化剂粒径效应明显,三种催化剂随着粒径的增大,对于水-氢交换反应的同

位素交换效率降低 52%。

(2) 为了减小粒径效应,优化了催化剂还原工艺:不同粒径催化剂在还原过程中均存在一个最优还原温度,且随着粒径的增大,最优还原温度也升高;当粒径从 1.0 mm 增至 4.0 mm 时,催化剂的最优还原温度从 240 °C 升高到 320 °C;

(3) 基于程序升温还原方法,获得了三种粒径催化剂还原反应的活化能,但是结果显示活化能差别不明显。这表明最优还原温度随着粒径的增大而升高可能只是加快了还原反应过程中的热量和质量传递,从而使 Pt 还原更充分。

参考文献:

- [1] Miller A I. Heavy water: a distinctive and essential component of CANDU[C]. Presented at the International Atomic Energy Agency Technical Committee Meeting, Toronto, Ontario, June 7-10, 1993.
- [2] Holtsander W J, Harrison T E, Goyette V, et al. Recovery and packaging of tritium from canadian heavy water reactors[J]. Fusion Technol, 1985, 8 (2): 2473-2477.
- [3] Izawa H, Isomura S, Nakane I, et al. Exchange reaction between deuterium and water on hydrophobic catalyst supporting platinum[J]. J Nucl Sci Technol, 1979, 16(10): 741-749.
- [4] Sugiyama T, Asakura Y, Uda T, et al. Preliminary experiments on hydrogen isotope separation by water-hydrogen chemical exchange under reduced prssure[J]. J Nucl Sci Technol, 2004, 41(6): 696-700.
- [5] Ahn D H, Paek S, Choi H J, et al. Development of water detritiation process using the hydrophobic platinum catalyst[C]. WM'06 Conference, February 26-March 2, Tucson, AZ, 2006.
- [6] Song K M, Sohna S H, Kang D W, et al. Installation of liquid phase catalytic exchange columns for the wolsongtritium removal facility[J]. Fusion Eng Des, 2007, 82: 2264-2268.
- [7] Andreev B M, Sakharovsky Y A, Rozenkevich M B, et al. Installations for separation of hydrogen isotopes by the method of chemical isotopic exchange in the water-hydrogen system[J]. Fusion Technol, 1995, 28(3): 515-518.
- [8] Perevezentsev A, Bell A, Andreev B M, et al. Measurement of pressure drop and HETP in columns packed with different hydrophobic catalysts for tritium isotopic exchange between water and hydrogen[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1102-1106.
- [9] Andreev B M, Sakharovsky Y A, Magomedbekov E P, et al. Difference in HETP and HTU for isotopic mixtures of protium-tritium and protium-deuterium in isotopic exchange between water and hydrogen on hydrophobic catalyst[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1107-1111.
- [10] Cristescu I, Tamm U, Ioana R, et al. Investigation of simultaneous tritium and deuterium transfer in a catalytic isotope exchange column for water detritiation[J]. Fusion Eng Des, 2002, 61-62: 537-542.
- [11] 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.
- [12] 胡胜,王和义,罗顺忠. Pt 催化氢水液相交换反应机理的理论研究[J]. 中国核科技报告,2008(2):11-21.
- [13] 彭峰,黄仲涛. Ni-ZnO/活性炭催化剂的程序升温还原研究[J]. 催化学报,1997,18(1):20-23.