# 整体式除氚催化剂的制备及催化氧化性能

# 肖 超,杨 勇,陈志林

中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:针对大型核设施产生的大流量废气的处理,发展低气阻的整体式催化剂尤为必要。本工作在整体式堇 青石载体上生长分子筛涂层,以离子交换法负载活性组分 Pt,获得的整体式催化剂具有高的金属分散度,达 到了 60%。使用该催化剂,在 15 ℃、体积空速为 10 000~40 000 h<sup>-1</sup>、1.0%(体积分数)H<sub>2</sub> 的条件下实现大 于 99.9%的 H<sub>2</sub> 转化率;在 25 ℃、体积空速为 50 000 h<sup>-1</sup>、1.0% H<sub>2</sub> 的条件下实现 H<sub>2</sub> 的完全转化。在更低 的 H<sub>2</sub> 浓度下(0.1% H<sub>2</sub> 和 0.5% H<sub>2</sub>),该催化剂在湿条件下的 H<sub>2</sub> 转化率低于干条件下的 H<sub>2</sub> 转化率,表明 水蒸气会抑制室温催化活性。由于分子筛涂层较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层具有更低的吸水性,整体式 Pt/sil-cord 催化剂 在湿条件下具有比 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高得多的室温催化活性(0.1% H<sub>2</sub> 下,转化率为 80%,而在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的转化 率为 13%),表现出较好的抗湿性。

关键词:催化氧化;整体式催化剂;除氚技术;氚辐射防护 中图分类号:O643.3 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2021)03-0286-05 doi:10.7538/hhx.2021.43.03.0286

# Preparation of Monolithic Catalyst and Its Catalytic Oxidation Performance for Detritiation Technology

XIAO Chao, YANG Yong, CHEN Zhi-lin

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Development of monolithic catalyst is vital for the treatment of high flow exhaust gas generated in large nuclear facilities. Herein, a new method including zeolite washcoat growth on cordierite monolith followed by ion exchange of Pt was reported. The obtained monolithic Pt/zeolite catalyst possesses high metal dispersion (60%). At 15 °C and 1.0% H<sub>2</sub>, a conversion of >99.9% is achieved with a gas hourly space velocity(GHSV) of 10 000-40 000 h<sup>-1</sup> over the monolithic Pt catalyst, and complete conversion is achieved with a GHSV of 50 000 h<sup>-1</sup> at 25 °C and 1.0% H<sub>2</sub>. At 0.1% H<sub>2</sub> and 0.5% H<sub>2</sub>, the catalytic activity is lower in wet conditions than that in dry conditions because the water vapor can inhibit the room temperature catalytic activity. Since the zeolite coating has lower water absorption capacity than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the hydrogen conversion over monolithic Pt/sil-cord remains 80% at 0.1% H<sub>2</sub> while the conversion over monolithic Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is only 13%. Thus the monolithic Pt/zeolite catalyst shows obvious steam-tolerance.

**Key words**: catalytic oxidation; monolithic catalyst; detritiation technology; tritium radioprotection

氚是一种迁移性很强的放射性核素,对环境 和人有极大的危害。凡是涉氚操作的工艺设备和 场所必须设计相应的除氚系统以满足严格的辐射 防护和环境排放要求。催化氧化联合分子筛吸收 是除氚系统的核心工艺,其中含铂、钯的催化氧化 催化剂又是除氚系统的关键材料<sup>[1]</sup>。对于大型核 设施,如国际热核聚变实验堆(International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER), 中国聚变工程实验堆(China Fusion Engineering Test Reactor, CFETR)等的除氚系统,其尾气流 量很大,在10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h 量级,此时使用低气阻 的整体式催化剂(monolithic catalyst)是较为合 适的选择。如使用传统的颗粒型催化剂(如 Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),将产生很大的床层压降,极大地增加工 艺设计和工程实施难度。此外,整体式催化剂还 有活性组分利用率高、易于放大、无过热点、不易 堵塞等优点<sup>[2]</sup>。

实际的含氚废气中往往含有大量的水蒸气, 这就要求催化剂在湿条件下仍能有较高的活性。 常用的 Pt/Al₂O<sub>3</sub> 催化剂在接近室温时的耐湿性 能很差<sup>[3]</sup>。Munakataa<sup>[4]</sup>、Uda<sup>[5]</sup>等制备了堇青石 或不锈钢作为载体的整体式催化剂用于除氚系 统,但催化剂的近室温活性较差,且在低体积空速 (1 000 h<sup>-1</sup>)下测试,未能充分体现整体式催化剂 的优势。虽然 Iwai 等<sup>[6]</sup>报道了颗粒型 Pt/烷基苯 乙烯-二乙烯基苯共聚物(ASDBC)催化剂,但存 在导热差、强度低的缺点。

整体式催化剂由载体、涂层和活性组分三部分 构成,涂层的制备和活性组分的负载是制备催化剂 的两个重要步骤。本工作拟在堇青石整体式载体 上,原位生长分子筛为涂层材料,然后以离子交换 法负载活性组分 Pt,得到催化性能较好的催化剂。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

硅溶胶,w=30%,Aldrich 公司;四丙基氢氧 化铵(TPAOH),w=40%,Adamas 公司;董青石 载体, $\phi20 \text{ mm}(\text{内径}) \times 30 \text{ mm}, 62 个孔/cm<sup>2</sup>(400$ 个孔/in<sup>2</sup>),江阴华音陶瓷机电有限公司;其它试剂均为市售分析纯。

X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD),荷兰 Panalytical公司;Autochem II 2920化学吸附仪、 ASAP 2010 物理分析仪,美国 Micromeritics 公 司;Ultra 55 场发射扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;Tecnai F30 高分辨透射电子显微镜(TEM)、 高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)及能量色散 X 射线元素分析仪(EDX), 荷兰 Philips-FEI 公司;PHI Quantum 2000 X 射 线扫描微探针电子能谱仪(XPS),美国 Physical electronics 公司;GC7890A 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;3H-2000PW 重量法蒸汽吸附仪, 北京贝士德仪器公司。

#### 1.2 催化剂的制备

载体的制备:将硅溶胶、氯化铝、蔗糖、TPAOH、 水按一定摩尔比(1:0~0.05:0.02~1:0.08~ 0.20:10.3~40)预混合 15 min,加入载体堇青 石浸渍几分钟后取出,于175 ℃水热一天。样品取 出后于550 ℃焙烧5h。Pt的负载:将 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液与载体接触 24h,干燥后于400 ℃空气焙烧 2h,再在350 ℃下用氢气还原2h。催化剂载体 和最终催化剂记为 sil-cord 和 Pt/sil-cord,Pt 的 负载量为 0.19%(质量分数)。作为对比,以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶为前驱体采用相似方法制备含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的整体式催化剂,记为 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord。以 Pt 溶胶为前驱体制备无涂层的整体式催化剂<sup>[7]</sup>, 记为 Pt/cord。

#### 1.3 催化性能测试

催化氧化性能测试在固定床反应器( $\phi$ 20 mm× 300 mm)中进行,常压下反应。反应气氛为含氢 或氚的空气,氢的浓度采用在线气相色谱测量,氚 的活度浓度采用电离室在线测量(图 1)。在反应 前,催化剂用  $\varphi$ =2.0% H<sub>2</sub>/Ar 预还原 2 h 并冷却 到室温。反应的体积空速(gas hourly space velocity, GHSV)用单位时间通过单位体积催化剂的反应 物气体的速率表示,单位为 h<sup>-1</sup>。湿条件测试时, 以干气体通过一定温度的鼓泡器后测试。



图 1 催化性能测试装置的流程图 Fig. 1 Flow chart of catalytic activity evaluation system

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 整体式催化剂的表征

具有分子筛涂层的整体式载体 sil-cord 和催 化剂 Pt/sil-cord 的 XRD 谱图示于图 2(a)。由 图 2(a)可知:载体上形成了结晶度高的分子筛 (ZSM-5),它们的衍射峰位于 7°~10°、13°~16° 和 22°~25°,其余的衍射峰是载体堇青石所致<sup>[8]</sup>。 Pt/sil-cord 的 SEM 照片示于图 2(b)。由图 2(b) 可知:Pt/sil-cord 中涂层由大小为 200~250 nm 的 六边形分子筛晶粒堆积而成,具有晶体间堆积孔。 整体式催化剂 Pt/sil-cord 的氮气吸附等温线及孔 径分布示于图 3。由图 3 可知:Pt/sil-cord 的氮气 吸附等温线为IV型等温线,在  $p/p_0 = 0.55 \sim 0.95$ 处出现 H1 型滞后环,表明存在约 8~32 nm 的晶 粒间介孔;Pt/sil-cord 的比表面积和介孔孔容分 别为 43.5 m²/g 和 0.061 cm³/g,而空白的堇青 石比表面积非常低,为0.182 m²/g。因此,堇青石 载体在生长分子筛涂层后(分子筛的负载量为 20%(质量分数)),比表面积和介孔孔容显著提 高,有利于活性组分 Pt 的负载和稳定。

Pt/sil-cord 涂层的 TEM 照片、HAADF-STEM 图片及选区的 EDX 能谱图示于图 4。由 图 4 可知:其中有高度分散的铂粒子,粒径在 0.7~ 1.1 nm,这些铂粒子并没有在 XRD 谱图中观察 到(图 2(a)中没有位于 39.9°处的 Pt(111) 衍射 峰),是因为其质量分数低(0.19%)及分散度高。 Pt/sil-cord 的 Pt 4f XPS 谱图示于图 5。由图 5 可知:Pt/sil-cord 中 Pt 的 4f<sub>7/2</sub>结合能为 71.8 eV, 表明 Pt 以金属态存在。

#### 2.2 催化剂的催化氧化性能

Pt/sil-cord 催化剂在干或湿条件下、15 ℃时 的催化氧化性能列入表 1。由表 1 可知:无论有 无水蒸气, Pt/sil-cord 均可以在极高的体积空速 (10 000~40 000 h<sup>-1</sup>)下实现大于 99.9%的 H<sub>2</sub> 转化率,即使在体积空速为50 000 h<sup>-1</sup>时,水蒸气





图 2 Pt/sil-cord 的 XRD 谱图(a)及 SEM 照片(b) Fig. 2 XRD patterns(a) and SEM images(b) of Pt/sil-cord



图 3 Pt/sil-cord 的氮气吸附等温线(a)及由 BJH 模型得到的孔径分布(b) Fig. 3 N<sub>2</sub> sorption isotherms(a) and corresponding pore size distribution patterns(b) obtained with the BJH model of Pt/sil-cord



图 4 Pt/sil-cord 涂层的 TEM 照片(a)、HAADF-STEM 图片(b)及选区的 EDX 能谱图(c) Fig. 4 TEM images(a) and HAADF-STEM images(b) with EDX spectrum(c) of selected area of Pt/sil-cord washcoat

的影响也不大,在 15 °C、体积空速为 50 000 h<sup>-1</sup> 下实现 95% H<sub>2</sub> 的转化,将温度提高到25 °C可实 现 H<sub>2</sub> 的完全转化。需要注意的是,催化剂床层 的温度在反应运行期间保持不变,表明氢氧化反 应的热效应对 H<sub>2</sub> 转化的贡献不显著。



图 5 Pt/sil-cord 的 Pt 4f XPS 谱图 Fig. 5 Pt 4f XPS spectrum of Pt/sil-cord

表 1	Pt/sil-cord 催化剂的 H <sub>2</sub> 转化率
Table 1	Conversion of H <sub>2</sub> over Pt/sil-cord

体积空速 $/h^{-1}$	干/湿条件	转化率/%
10 000	Ŧ	100
	湿	100
30 000	干	100
	湿	100
40 000	干	100
	湿	99.9
50 000	干	100
	湿	95
	湿	100(25°C)

注:15 ℃, q(H<sub>2</sub>)=1.0%

为了研究该催化剂的抗湿性,制备了以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为涂层和没有涂层的整体式催化剂 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>cord 和 Pt/cord 作为对比。Pt 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的负载量 与 Pt/sil-cord 相似。Pt/sil-cord、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 和 Pt/cord 中 Pt 的金属分散度(CO 化学吸附法) 分别为  $60\%(d_{chem} = 1.8 \text{ nm}, d_{chem}: 平均粒径)$ 、  $43\%(d_{chem} = 2.4 \text{ nm})$ 和  $6\%(d_{chem} = 18.8 \text{ nm})$ 。 可以看到 Pt/cord 由于堇青石载体的低比表面积 (<1 m<sup>2</sup>/g)导致金属分散度很低。

Pt/sil-cord、Pt/Al2O3-cord 和 Pt/cord 催化 剂上不同氢浓度下的催化反应数据列入表 2。由 表 2 可知:对于干条件下的 0.1% H<sub>2</sub>,在 Pt/silcord 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 上的 H<sub>2</sub> 转化率超过 97%,然而,在湿条件(含饱和水蒸气)下,在 Pt/ sil-cord 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 上的 H<sub>2</sub> 转化率分别为 80%和13%。虽然这两种催化剂的湿条件活性 都会下降,但 Pt/sil-cord 的下降程度小得多,这 应是由于它们不同的吸水性所致。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>cord 和 Pt/sil-cord 中涂层的水蒸气吸附等温线 示于图 6。由图 6 可看出: Pt/sil-cord 涂层的水 蒸气吸附量远低于 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 涂层,尤其是 高分压下更为明显。随着氢气浓度的增加,Pt/ sil-cord 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 在湿条件下 H<sub>2</sub> 转化率 之间的差异逐渐变小(表 2),这可能是由于氢氧 化反应释放的局部热量更有效地驱除水蒸气、削 弱其抑制作用、从而减小两种催化剂之间的差异 所致。对于 Pt/cord,其低的金属分散度导致即使 在干燥条件下其催化活性也很低。在湿条件下, Pt/cord 的催化活性远远低于 Pt/sil-cord 和 Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord。因此,为了分散和稳定活性组分 Pt, 增加催化活性,必须在堇青石上制备涂层作为第二 载体。

## 表 2 Pt/sil-cord、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cord 和 Pt/cord 的 H<sub>2</sub> 转化率 Table 2 Hydrogen conversion over Pt/sil-cord,

 $Pt/Al_2O_3$ -cord, and Pt/cord catalysts

$\varphi(\mathrm{H_2})/$	干/湿	转化率/%		
%	条件	Pt/sil-cord	$Pt/Al_2O_3\text{-}cord$	$\mathrm{Pt}/\mathrm{cord}$
0.1	干	100	97	40
	湿	80	13	3
0.5	干	100	99	55
	湿	90	35	5
1.0	干	100	100	60
	湿	100	97	8

注:25 ℃,体积空速为5000 h<sup>-1</sup>





in  $Pt/Al_2O_3$ -cord and Pt/sil-cord

Lalik 等<sup>[3]</sup>观察到的二氧化硅负载的铂催化 剂比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的表现出更好的耐湿性。对湿 条件下的 0.5% H<sub>2</sub>,他们观察到在 Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上没有 H<sub>2</sub> 转化。Iwai 等<sup>[9]</sup> 报道他们 制备的 Pt/ASDBC 催化剂的 H<sub>2</sub> 转化率约为 97.2%~99.6%,而 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在潮湿条件下的 H<sub>2</sub> 转化率约为 7.4%~21.2%。但由于聚合物 ASDBC 的导热性低,Pt/ASDBC 床层温度的升 高有助于 Pt/ASDBC 的耐湿性。事实上,Pt/ ASDBC在体积空速 1 290 h<sup>-1</sup>时的床层升温是 12 K,而本工作制备的 Pt/sil-cord 即使在体积空 速 50 000 h<sup>-1</sup>时也没有观察到床层的升温。因此, 本工作观测到的催化活性更接近于催化材料本身 的特性。把催化剂 Pt/sil-cord 应用到含氚废气处理 上,结果表明:室温下,用其转化活度浓度为 1.5× 10<sup>7</sup> Bq/m<sup>3</sup>的含氚潮湿空气,氚转化率为 85%。

### 3 结 论

在整体式堇青石载体上,原位生长分子筛作 为涂层,结合离子交换法负载 Pt,得到的催化剂 具有高金属分散度。所得催化剂在高体积空速下 依然保持 H<sub>2</sub> 的高转化率。由于其吸水性更低, 因此湿条件下的室温活性相比常规催化剂更高, 有更好的抗湿性。

#### 参考文献:

- [1] 杨怀元. 氚的安全与防护[M]. 北京:中国原子能出版社,1997.
- [2] Avila P, Montes M, Miro E E. Monolithic reactors for environmental applications [J]. Chem Eng J, 2005, 109(1-3): 11-36.
- [3] Lalik E, Kosydar R, Tokarz-Sobieraj R, et al. Humidity induced deactivation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> supported Pd, Pt, Pd-Pt catalysts in H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> recombination reaction: the catalytic, microcalorimetric and DFT studies[J]. Appl Catal A, 2015, 501: 27-40.
- [4] Munakataa K, Haraa K, Wajimaa T, et al. Detritiation system of air with honeycomb catalyst and adsorbent[J]. Fusion Sci Technol, 2011, 60(4): 1440-1443.
- [5] Uda T, Sugiyama T, Asakura Y, et al. Development of high performance catalyst for oxidation of tritiated hydrogen and methane gases[J]. Fusion Sci Technol, 2005, 48(1): 480-483.
- [6] Iwai Y, Sato K, Yamanishi T. Development of Pt/ ASDBC catalyst for room temperature recombiner of atmosphere detritiation system[J]. Fusion Eng Des, 2011, 86: 2164-2167.
- [7] Sonstrom P, Halbach B, Djakpou S T, et al.
  Foam, fleece and honeycomb: catalytically active coatings from colloidally prepared nanoparticles[J].
  Catal Sci Technol, 2011, 1(5): 830-838.
- [8] 王爱琴,梁东白,孙孝英,等.一种在堇青石蜂窝陶 瓷上合成 ZSM-5 分子筛的新途径[J].催化学报, 2000,21(5):395-396.
- [9] Iwai Y, Sato K, Yamanishi T. Development of Pt/ ASDBC catalyst applicable for hydrogen oxidation in the presence of saturated water vapor at room temperature[J]. J Plasma Fusion Res Series, 2010, 9: 332-337.