

简报

## 用于水/氢同位素交换的Pt/SDB疏水性催化剂的研究

毛世奇 繆增星 李洪 高文尚

(中国原子能科学研究院, 北京)

严发敏 吴企华 成志

(西南化工研究院, 四川)

**关键词:** 同位素交换; 氚; 疏水性催化剂。

### 一、前言

随着核工业的发展, 各种核设施不断产生大量的含氚轻水或重水。考虑到工作人员的安全和防止天然水源的污染, 必须除去水中的氚。许多学者在这方面作了大量的工作<sup>[1-5]</sup>。这里主要介绍铂/聚苯乙烯-二乙烯基苯(Pt/SDB)疏水性催化剂的制备及水/氢间T-H交换实验。

### 二、实验

**1. 催化剂的制备** 把适量的苯乙烯-二乙烯基苯单体和过氧化苯乙酰、明胶、水及汽油加到三颈瓶中进行反应。过滤后用去离子水洗涤、干燥和过筛, 制成多孔聚苯乙烯-二乙烯基苯小球。把小球放到氯铂酸丙酮溶液里浸渍、吹干, 然后用超纯氢加热还原, 即可得到所需要的催化剂。

**2. 水/氢间T-H同位素交换实验** 图1为催化交换实验流程。所用含氚去离子水的氚放射性强度~370MBq/l。催化床是一个直径10mm带夹套的玻璃反应器。它的上端和下端各有一个填有直径为3mm的玻璃小球和不锈钢丝制成的三角填料。每次实验时高纯氢先通过一个与催化床温度相同的装有氚化水的预热饱和器, 从底部鼓泡。氢气与水汽进入催化床, 进行交换反应。从催化床上端出来的气体经过冷凝器, 把水汽冷凝下来取样, 然后用液体闪烁仪测量氚的放射性强度。

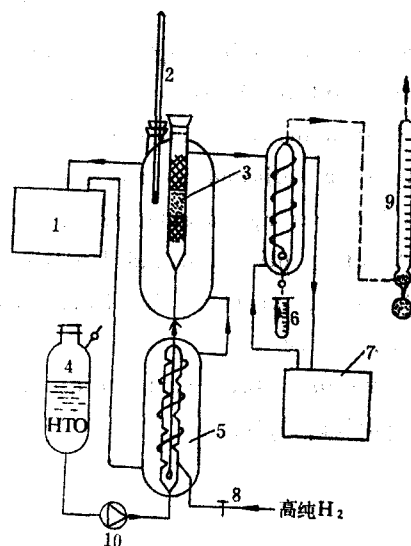
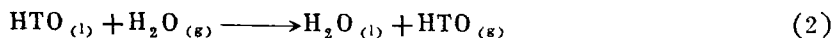
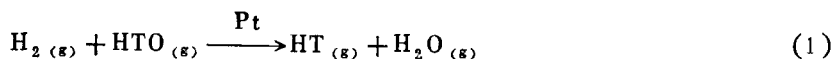


图1 催化交换实验流程

- 1—加温恒温器; 2—温度计; 3—催化床;
- 4—料液; 5—预热器; 6—取样试管;
- 7—低温恒温器; 8—调节阀;
- 9—泡沫流量计; 10—计量泵。

1985年3月7日收到。

水/氢同位素交换包含以下两个连续反应:



反应(1)是在催化剂铂的表面进行,反应(2)是在水和水汽接触面上进行。通常活性用总气相传质系数 $K_{y_s}$ 来表示<sup>[3]</sup>,其表达式为:

$$K_{y_s} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{G_c} [-\ln(1-\eta)] \quad (3)$$

式中 $Q_{\text{H}_2}$ 为氢气流量( $\text{m}^3/\text{s}$ ), $G_c$ 为催化床体积( $\text{m}^3$ ), $\eta$ 为催化效率,它等于 $(y_1 - y_0)/(y_0 - y_0)$ 。这里 $y_0$ 、 $y_1$ 和 $y_0$ 分别代表催化床入口、出口和平衡态气相中的氘浓度。当入口处氢为纯氢时,式(3)可写成:

$$K_{y_s} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{G_c} \left[ -\ln\left(1 - \frac{y_1}{y_0}\right) \right] \quad (4)$$

根据测得液样的氘浓度。利用物料平衡关系可推导出所要求的最终表达式:

$$K_{y_s} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{G_c} \left\{ -\ln\left[ \frac{x_1}{x_0} + \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2} \cdot \alpha} \left( \frac{x_1}{x_0} - 1 \right) \right] \right\} \quad (5)$$

这里 $x_0$ 和 $x_1$ 分别表示催化床入口和出口处液样中的氘浓度, $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{H}_2}$ 分别为氘化水和氢气的流量( $\text{mol}/\text{s}$ ), $\alpha$ 为反应平衡常数。

### 三、结果与讨论

1. **催化剂小球粒度及比表面积** 催化剂载体的比表面大有利于铂的分散。我们用色谱法测得的比表面积在 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上,小球直径在 $0.5-1\text{mm}$ 之间。

2. **催化剂表面铂粒分布** 用电子显微镜观察了载铂量为1.5%的铂粒大小及数目,在 $70\text{\AA}$ 附近有一个峰值(图2)。图3为该催化剂的电子显微照片。

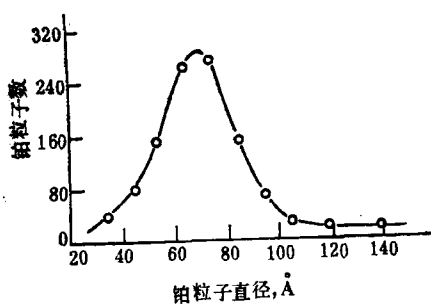


图2 铂粒子直径分布曲线

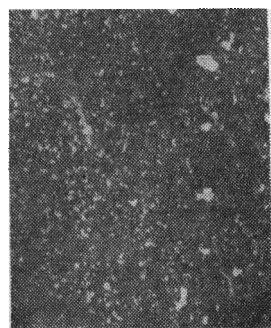
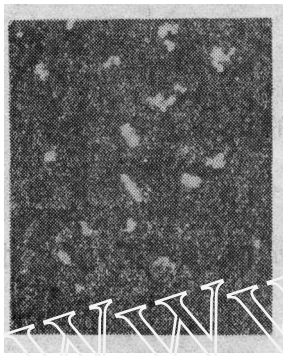
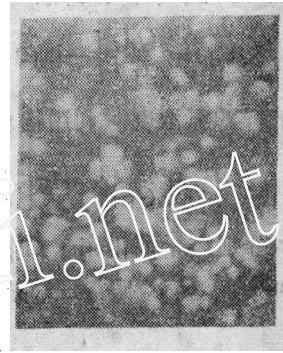


图3 水合肼还原铂粒子的电子显微照片(放大10000倍)

为了观察铂含量及还原方式对铂粒子大小的影响,采用水合肼和氢两种还原方法分别对铂含量为1%、1.5%、2%和4%的催化剂中铂粒子平均直径进行了测定,结果列入表1。从表1可以看出,铂粒子直径随铂含量的增加而增大。当铂含量为4%时,铂粒子大部呈堆聚状(见图4)。还发现用水合肼还原得到的铂粒直径小,而氢还原得到的铂粒边界模糊(见图)。

表1 不同方法试制的催化剂铂粒子大小比较

铂含量, %	还原方式	平均铂粒子直径, Å
1	水合肼	54
1.5	水合肼	70.75
2	水合肼	110
2	H <sub>2</sub> 还原	177
4	水还原	225
4	H <sub>2</sub> 还原	324

图4 水合肼还原铂粒子的电子显微照片  
载铂4%, 放大10000倍。图5 H<sub>2</sub>还原铂粒子的电子显微照片  
载铂4%, 放大10000倍。

### 3. 反应温度对活性的影响

实验结果列于表2。

表2 反应温度对活性的影响

装量0.25g; 氢气流量11.5m<sup>3</sup>/s。

反应温度, °C	气液比, mol(H <sub>2</sub> )/mol(H <sub>2</sub> O)	活性, s <sup>-1</sup>
30	37.59	8.59
50	11.22	9.59
70	3.66	3.33

### 4. 载铂量对活性的影响

载铂量大于0.7%, 活性基本维持在10s<sup>-1</sup>以上。如果把催化剂活性除以每克催化剂载铂量, 载铂量在0.5%—1.5% (取其半高值) 之间为好 (见图6)。载铂量过高会出现堆聚状, 由于毛细管的作用使其疏水性下降, 同时造成铂的浪费。如果铂含量过低则载体表面不能充分利用。

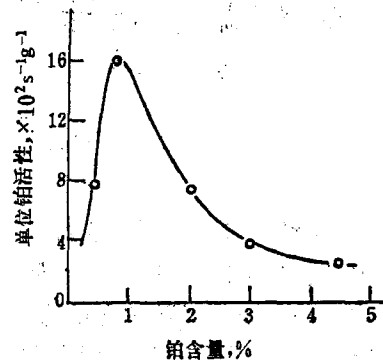


图6 单位铂活性与载铂量的关系

#### 四. 结 论

1. 载铂多孔的聚苯乙烯-二乙烯基苯催化剂具有良好的疏水性, 载体直径在 0.5—1 mm 之间, 比表面积大于 400 m<sup>2</sup>/g。
  2. 水/氢 T-H 交换的活性在 70 °C 时明显下降。
  3. 催化剂载铂量在 0.5—1.5% 的范围为佳。
- 本工作是在汪德熙教授关怀与指导下完成的。特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] Stevens, W.H., Canadian patent No. 907292, Aug., 15(1972).
- [2] Butler, J.P., *Separation Science and Technology*, 15(3), 371(1980).
- [3] Chuang, K. T. et al., CONF-800427, p.425(1980).
- [4] 磯村昌平, 化学化工(日), 8(46), 417(1982).
- [5] Yamato Asakura et al., *J.Nucl.Science and Technology*, 20(5), 422(1983).

## STUDY OF Pt/SDB HYDROPHOBIC CATALYST FOR T-H ISOTOPIC EXCHANGE BETWEEN WATER AND HYDROGEN

MAO SHIJI MIAO ZENGXING LI HONG GAO WENSHANG

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

YAN FAMIN WU QIHUA CHENG ZHI

(South-western Institute of Chemical Technology, Sichuan)

#### ABSTRACT

This paper presents methods of preparing platinum/polystyrene divinyl benzene (Pt/SDB) hydrophobic catalyst for hydrogen isotopic exchange between water and hydrogen. Specific surface of the support is more than 400 m<sup>2</sup>/g. Two approaches of reduction are used for platinum dispersion and comparison is made with each other. Platinum particles obtained by reduction of hydrazine hydrate are smaller. Particles obtained by reduction of hydrogen are larger and their shapes of boundary are unclear. Dispersion of platinum on the support decreases with increasing the amount of platinum. When the amount of platinum is increased to 4 percent, granules of platinum exist as colony. The T-H catalytic exchange at 30 °C, 50 °C and 70 °C has been measured. The activity at 50 °C is the best. Optimum amount of platinum on the SDB is between 0.5% to 1.5%.

**Key words** Isotopic exchange, Tritium, Hydrophobic catalyst.