

# 氢同位素氘从气相到液相的 催化交换实验研究

罗阳明, 王和义, 刘俊, 付中华, 王昌斌, 韩军, 夏修龙, 汤磊

(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:**采用 Pt-SDB 疏水催化剂与亲水填料按 1 : 4 混装进行氘从气相到液相的催化交换实验, 研究影响传质单元数及氘转化率的因素。结果表明: 为获得较大的传质单元数, 需选择合适的操作温度及交换气流速; 液体流量增加, 转化率提高, 但液体流量达到一定程度时, 氘转化率几乎不再变化; 催化柱长度对氘转化率有较大影响, 交换气流速  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 、液体流量  $1 \sim 2 \text{ kg}/\text{h}$ 、45 °C 时, 4 m 柱长下的氘转化率达到 90 %。

**关键词:**疏水催化剂; 氢同位素; 传质单元数; 转化率

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2005)01-0049-04

## Experimental Studies on Hydrogen Isotopic Deuterium From Gas to Liquid Phase by Catalytic Exchange

LUO Yang-ming, WANG He-yi, LIU Jun, FU Zhong-hua,  
WANG Chang-bin, HAN Jun, XIA Xiu-long, TANG Lei

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The experimental studies on hydrogen isotopic deuterium from gas to liquid phase were completed by mixed ratio 1 : 4 of Pt-SDB hydrophobic catalyst and hydrophilic packing. The influencing factors on number of transfer units (NTU) and transformation efficiencies of deuterium were researched. The results show that preferable NTU can be obtained by choosing suitable operational temperature and flux of exchange gas. The transformation rate increases with increasing liquid flux, but it cannot obviously be improved when liquid flux attains some level. The length of catalytic column has an obvious influence on transformation rate and 90 % of transformation rate is obtained by 4 m column length at gas flux with  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ , liquid flux with  $1 \sim 2 \text{ kg}/\text{h}$  and 45 °C.

**Key words:** hydrophobic catalyst; hydrogen isotope; number of transfer units; transformation rate

基于经济和安全原因, 含氘水及含氘重水的中间处理过程均选择催化交换工艺。20 世

纪 70 ~ 80 年代, 法国 Grenoble 和加拿大 Darlington 建成的工业规模含氘重水氘提取系

收稿日期: 2003-08-27; 修回日期: 2003-10-27

作者简介: 罗阳明(1964—), 男, 四川自贡人, 副研究员, 硕士, 核化学化工专业

统采用了 VPCE<sup>[1]</sup> (蒸汽催化交换);90 年代初,加拿大 Chalk River 实验室建成的中试规模含氙重水处理系统采用了 LPCE<sup>[2]</sup> (液相催化交换);80 年代初,Chalk River 实验室和美国 Mound 实验室联合开发了实验室规模的 CECE<sup>[3]</sup> (电解-催化交换组合系统);90 年代,印度<sup>[4]</sup>、俄罗斯<sup>[5]</sup> 等相继建成了中试规模的 CECE 系统。CECE 工艺结合了 LPCE 工艺简单和电解池浓集因子较高的优点,在含氙废水减容、含氙重水氙提取及反应堆重水升级等方面有较大的应用前景<sup>[6~8]</sup>。

LPCE 单元是 CECE 工艺中的关键技术之一,而疏水催化剂则是 LPCE 单元最为关键的材料。本工作采用自行研制的 Pt-SDB 疏水催化剂与亲水填料组合,装填于一套气-液催化交换系统中,演示氢同位素氙从气相交换到液相的过程,并计算不同温度、不同气液流量等条件下的传质单元数 (NTU) 及氙的转化率。

## 1 实验部分

### 1.1 气-液催化交换装置

气-液催化交换装置示于图 1。该装置由催化交换柱、质量流量计、计量泵、加热器、贮液槽及控制部分组成。催化交换柱直径 10 cm、有效高度 4.0 m,疏水催化剂与填料按 1:4 混装。

### 1.2 原料

交换气由含氙 99.97% 氙气与 99.99% 的氢气配制而成,氙含量为 0.1%。原料水用重水与去离子水配制,氙含量为 0.06%。

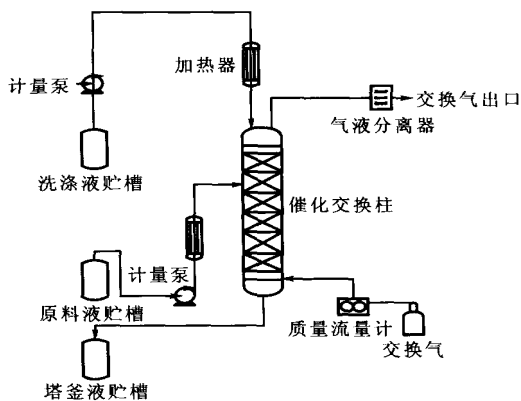


图 1 气-液催化交换装置示意图

Fig. 1 Scheme of gas-liquid catalytic exchange apparatus

### 1.3 实验测量与计算

经计量及预热的交换气、液逆流通过催化交换柱后,在疏水催化剂及填料表面发生气-液交换反应,交换气中的氙从气相交换到液相。在催化交换柱顶部及柱的不同位置处采集气体样,采用 Delta 气体质谱仪测定样品中的 HD。传质单元数 NTU 及氙的转化率 分别为:

$$NTU = \frac{y_b - y_i}{(y_b - y_b^*) - (y_i - y_i^*)} \ln \frac{y_b - y_b^*}{y_i - y_i^*} \quad (1)$$

$$= \frac{y_b - y_i}{y_b} \quad (2)$$

其中:  $y_b$ 、 $y_i$  分别为催化柱进、出口 HD 浓度;  $y_b^*$ 、 $y_i^*$  分别为达到平衡时催化柱进、出口 HD 浓度,  $y_b^*$ 、 $y_i^*$  根据物料平衡及分离因子的定义计算得到。

## 2 结果与分析

### 2.1 交换气流量对传质单元数的影响

采用液体从催化柱顶部进入、交换气从柱底部进入方式,于 45 °C 下测量了液体流量为 1 kg/h 时传质单元数与交换气流量间的关系,测量结果示于图 2。从图 2 可看到:随着交换气流量增大,传质单元数增加,当流量继续增大而超过 2 m<sup>3</sup>/h 时,传质单元数随之急剧下降。这一变化表明,交换柱有最佳操作气速,即气液交换传质存在最佳过程。

交换气流量增加到一定程度时,交换柱床层界面出现不稳定现象,气液交换过程中的床层阻力也相应增加,从而造成气体夹带液体而发生液泛,这是引起交换床层传质性能下降的主要原因。

### 2.2 操作温度对传质单元数的影响

图 3 为不同温度下的不同气液摩尔比对传质单元数影响的实验结果。

从图 3 可看到:在低气液摩尔比下,3 种温度下的传质单元数差别不大,随着气液摩尔比增大,常温条件下的传质单元数下降程度比 45 °C 和 65 °C 下的明显;65 °C 时的传质单元数与 45 °C 时的相比,后者的传质单元数更高一些,说明氢同位素从气相到液相的转化过程中存在最佳的操作温度。

氢同位素氙从气相到液相的转化是可逆反应,这一反应由催化剂活性中心上发生的

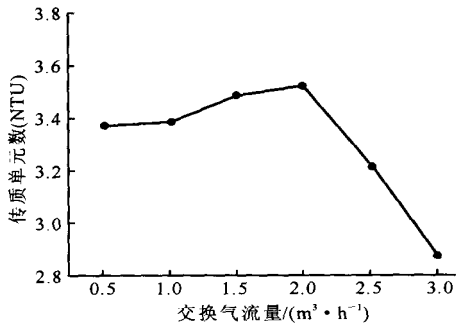


图2 NTU 与交换气流量关系

Fig. 2 Relation of NTU and exchange gas flux  
液体流量为 1 kg/h; 实验温度为 45

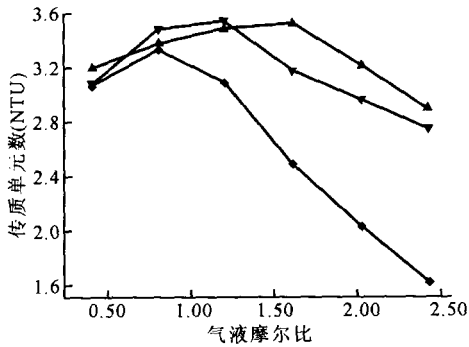


图3 不同温度及气液比下的传质单元数

Fig. 3 NTU at different temperature and ratio of gas and liquid  
—○— 29 ; —□— 45 ; ▼— 65

汽-气催化交换反应与填料表面发生的汽-液蒸发冷凝反应组成,而反应的平衡是趋于液相的,即从气相到液相的反应速度常数比液相到气相的大。温度低时,催化剂活性中心上的交换反应成为控制步骤,随着温度升高,填料表面发生的汽-液蒸发及冷凝反应成为控制步骤。因此,总的催化交换反应存在最佳的操作温度。四川大学原子与分子研究所<sup>[9]</sup>从微观热力学上计算的结果为,在 40 ~ 45 范围内,氘从气相到液相的转化程度最高,这一计算结果与本工作的实验结果一致。就工程应用而言,将 LPCE 应用于 CECE 时需考虑能耗、气-液分离能力以及与电解池的匹配等方面的因素。因此,催化柱的操作温度应选

择在 40 ~ 45 范围内。

### 2.3 不同液体流量下氘的转化率

理论上,液体流量一定时,随着交换气流量增加,氘从气相交换到液相的转化率下降;交换气流量一定时,增加液体流量,有利于提高氘的转化率。45 下不同气、液流量下氘的转化率示于图 4a。从图 4a 可看到:在小液体流量(如 1 kg/h)下,氘的转化率随交换气流量增加下降明显;增加液体流量,氘转化率随交换气流量增大下降的幅度变小,液体流量为 2 和 4 kg/h 时的氘转化率几乎一致。这表明,液体流量达到一定程度后,液体流量的增加导致在填料表面发生的汽液蒸发、冷凝反应成为反应控制步骤,增加液体量并不能提高氘转化率。

为进一步验证温度对传质单元数的影响和确定温度操作范围,计算了液体流量为 1 kg/h,温度分别为 29、45 及 65 下氘的转化率(图 4b)。从图 4b 可知:45 时的氘转化率

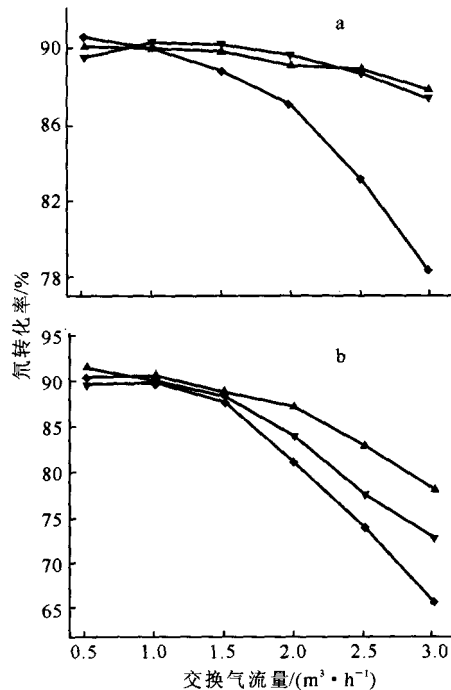


图4 不同气-液流量(a)和不同温度(b)下氘的转化率

Fig. 4 Transformation rate of deuterium at various gas-liquid flux(a) and temperature(b)

液体流量, kg/h: —□— 1; —○— 2; ▼— 4  
温度, : —○— 29; —□— 45; ▼— 65

较 29 及 65 的高,这与温度影响传质单元数的趋势是一致的。考虑到能耗、气-液分离能力及与电解池的匹配等,催化柱的操作温度选择在 40~45 范围内是合适的。

#### 2.4 催化柱高度对氘转化率的影响

在氢同位素氘从气相转化到液相过程中,理论上,催化柱越长,氘的转化率越高,当柱长度到一定程度时,氘的转化率随柱长增加的程度变得很小。在催化柱不同位置取样分析,测定了不同高度下的氘的转化率,结果示于图 5。

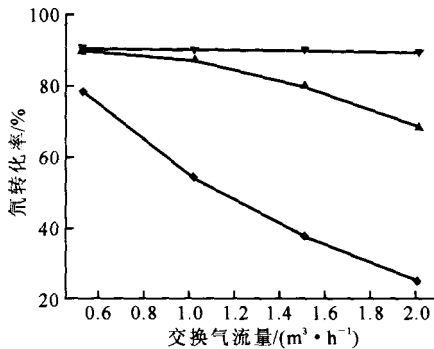


图 5 催化柱高度对氘转化率的影响

Fig. 5 Variation of transformation rate with length of catalytic column

液体流量, 2 kg/h; 温度, 45

柱高度: —●— 1.5 m; —■— 3.0 m; ▼— 4.0 m

从图 5 可看到:柱高度为 1.5 m 时,氘转化率随交换气流量增加下降较为明显;当柱高度达到 4 m 时,交换气流量为 0.5~2.0 m³/h 时的氘转化率基本上保持在 90%左右。这说明,若要提高氘转化率,增加柱高度是必要的,这在工程应用时尤为重要。由于氢同位素各体系(H-D、H-T、D-T)之间的分离因子差异很大,即使选择达到同样的转化率,柱的高度也是不一样的。因此,确定催化柱高度时,需明确针对的是氢同位素哪一种体系。

### 3 结论

1) 为获得最大的传质单元数,需控制合适的操作温度及交换气流量。

2) 当进料液流量达到一定程度时,进一步增大流量并不能明显提高氘转化率。

3) 增加催化柱高度是提高催化交换率的有效手段。在交换气流量为 2 m³/h、进料液流量为 1~2 kg/h 条件下,4 m 柱长度时的氘转化率达到 90%。

中国工程物理研究院核物理与化学研究所的但贵萍等为本实验提供了 Pt-SDB 疏水催化剂,在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] Davidson RB, Hatten FV, Schaub M. Commissioning and First Operation Experience at Darlington Tritium Removal Facility [J]. Fusion Technol, 1988, 11(9): 472~479.
- [2] Holtslander WJ, Harrison TE, Gallagher JD. The Chalk River Tritium Extraction Plant Construction and Early Commissioning [J]. Fusion Technol, 1988, 14(9): 484~487.
- [3] Ellis RE, Lentz JE, Rogers ML, et al. Development of Combined Electrolysis Catalytic Exchange: MLM-2952 [R]. USA: MLM, 1982.
- [4] Belapurka AD, Gupta NM, Lyer RM. PTFE Dispersed Hydrophobic Catalysts for Hydrogen-water Isotope Exchange [J]. Appl Catal, 1988, 43: 1~31.
- [5] Andreev BM, Sakharovsky YA, Rozenkevich MB, et al. Installation for Separation of Hydrogen Isotope by the Method of Chemical Isotope Exchange in the "Water Hydrogen" System [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 515~518.
- [6] Doenitz W, Schmidberger R, Steinheil E. Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor [J]. Int J Hydrogen Energy, 1979, 55(5): 480~486.
- [7] Harrison TE. Design of a Demonstration Tritium Recovery Plant for Chalk River [A]. Proceedings Tritium Technology in Fission Fusion and Isotopic Applications [C]. Dayton, Ohio, USA: [s. n.], 1980. 377~383.
- [8] Keil W, Erdle E. Tritium Enrichment via CECE process With High Temperature Steam Electrolysis [J]. Fusion Technol, 1988, 14(9): 513~519.
- [9] 张莉,朱正和,钟正坤,等. 计算氢同位素水分子汽化焓的比较法 [J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(4): 1~5.