

水-氢同位素液相催化交换工艺研究

阮 皓, 胡石林, 张 丽, 胡振中, 窦勤成

(中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413)

摘要:以 Pt-SDB 为憎水催化剂研究了水-氢同位素液相催化交换工艺, 讨论了反应温度、氢气流量、低浓重水流量等工艺条件对催化交换塔传质单元高度 (HTU) 的影响和反应温度、气液比对催化交换塔阻力降的影响。结果表明:当反应温度为 60 °C、气液比为 1:1 时, 水-氢同位素液相催化交换工艺是比较适宜的。

关键词:憎水催化剂; 水-氢交换; 氢同位素; 传质单元高度

中图分类号: O643.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2005)04-0318-04

Study on Liquid Catalytic Isotopic Exchange of H₂O-H₂

RUAN Hao, HU Shi-lin, ZHANG Li, HU Zhen-zhong, DOU Qin-cheng

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-53, Beijing 102413, China)

Abstract: The process conditions are experimentally studied for H₂O-H₂ liquid catalytic isotopic exchange with Pt-SDB as hydrophobic catalyst. The results show that the pressure drop of the catalytic exchange bed is caused mainly by temperature and hydrogen flow rate. The efficiency of catalytic exchange reaction is high with a packing ratio of 1:4 of hydrophobic catalyst and hydrophilic packing. The height of a mass transfer unit (HTU) decreases with increasing temperature, but the trend is slow down when the temperature is above 60 °C. The HTU increases with increasing the mole rate of hydrogen flow and the diluted heavy water flow.

Key words: hydrophobic catalyst; water and hydrogen exchange; hydrogen isotopes; height of a mass transfer unit

水-氢同位素液相催化交换工艺在重水生产和重水升级、轻水或重水脱氘, 以及热核聚变堆净化回收氘等方面的应用前景十分广阔。上世纪 70 年代以来, 加拿大^[1,2]、日本^[3]、俄罗斯^[4]、印度^[5]、罗马尼亚^[6]等相继开展了这方面的研究工作, 但见诸文献报道的却很少, 有关液

相催化交换的具体工艺较少涉及, 因此, 水-氢同位素液相催化交换工艺条件需自行探索。本工作将研究影响水-氢同位素液相催化交换的主要因素, 以为进一步深入进行这方面的研究工作打好基础。

收稿日期: 2004-01-09; 修回日期: 2004-03-17

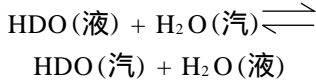
作者简介: 阮 皓 (1971—), 男, 安徽桐城人, 助理研究员, 硕士, 核燃料循环与材料专业

1 实验方法

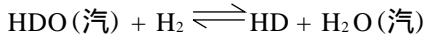
1.1 水-氢同位素交换反应过程

水-氢同位素交换反应体系为气-液-固三相共存,是一复杂的传质-反应过程。在催化交换床上进行的水-氢同位素交换反应涉及相间转化和催化交换反应两个过程,即在亲水填料上主要进行汽-液相间转化,在憎水催化剂上主要进行氢同位素催化交换反应。具体过程如下。

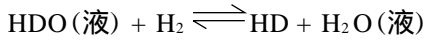
汽-液相间转化:



氢同位素催化交换:



总反应:



1.2 工艺实验流程及参数

水-氢同位素液相催化交换工艺流程示于图1。预热后的高纯氢气和低浓重水分别从底部和顶部进入催化交换床,以逆流方式通过催化交换床并进行氢同位素催化交换反应。反应生成的氘化氢气体用色谱仪进行分析。

催化交换床尺寸为40 mm ×300 mm,催化剂为1% Pt-SDB,经过表面处理的不锈钢三角弹簧填料与催化剂按4:1分层有序填装。

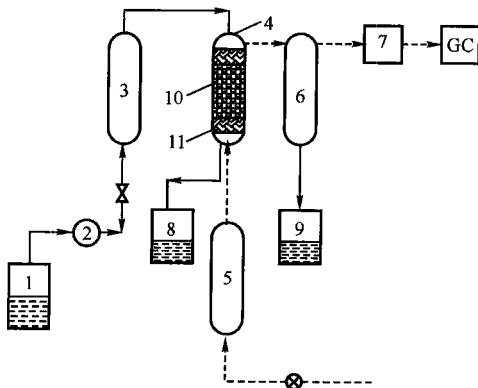


图1 水-氢同位素液相催化交换工艺实验流程图

Fig.1 Experimental flow sheet of H₂O-H₂ isotope exchange reaction

- 1——料液罐;2——恒流泵;3——水预热器;
- 4——催化交换柱;5——氢气预热器;6——冷凝器;
- 7——干燥器;8,9——接液器;
- 10——憎水催化剂;11——亲水填料
- 低浓重水;---——氢气

2 结果与讨论

2.1 反应温度对传质单元高度的影响

加拿大 AECL 曾对脱氘的实验装置进行过设计计算。若脱氘率为90%、反应温度为25℃,催化交换塔高度则约为40 m;温度升高到60℃时,催化交换塔高度可降低至20 m。由此可见,温度对水-氢同位素液相催化交换反应的影响十分明显,所以,选择合适的反应温度尤为重要。氢气流量和低浓重水流量均为22.22 mol/h时,反应温度(30~80℃)与传质单元高度(HTU)之间的关系示于图2。

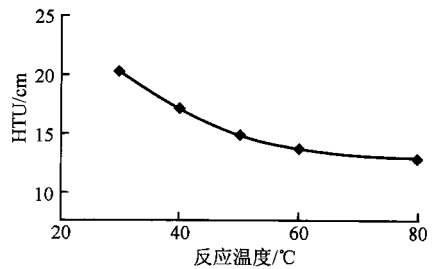


图2 反应温度与传质单元高度的关系

Fig.2 Relation of temperature vs. HTU

从图2可知,随着反应温度的升高,传质单元高度总体上呈下降趋势。因此,升高温度对水-氢同位素液相催化交换反应有利。因为无论是对憎水催化剂上的催化交换反应还是对亲水填料上的汽-液相间质量转移来说,升高温度均能提高交换过程的速率,所以,交换塔的效率提高,传质单元高度下降。

在实际工艺过程中,通常选择60℃作为水-氢同位素液相催化交换反应的温度。这是因为:1) 温度高于60℃时,继续升高反应温度,交换塔的效率提高的趋势不明显,而升高温度却带来能耗的增加;2) 温度太高时,水的汽化增大,使得实际的气液比变得很大,阻碍液体水的下流与均匀分布而影响交换效果,甚至发生液泛,从而破坏了交换过程的顺利进行。

2.2 气液比对传质单元高度的影响

在水-氢同位素液相催化交换反应中,作为反应物的氢气和低浓重水的流量均对交换塔的分选效果产生一定影响,因此,确定适宜的氢气流量和低浓重水流量(气液比)十分必要。

1) 氢气流量对传质单元高度的影响

对于一定塔径 D 的反应床, 气体体积流量 $G(\text{m}^3/\text{h})$ 为:

$$G = \frac{\pi}{4} D^2 v_{\text{空}}$$

式中: $v_{\text{空}}$ 为空塔线速度, m/s 。

空塔线速度越大, 塔的处理能力就越大。空塔线速度是设计交换塔的一重要参数, 也是衡量交换塔好坏的一个重要指标。图 3 示出气体流量对传质单元高度的影响。

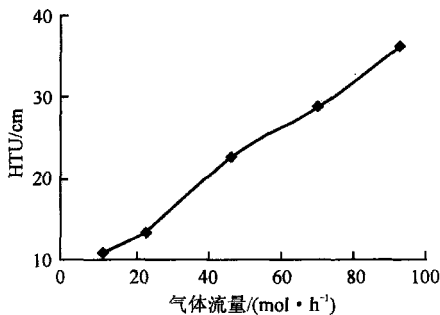


图 3 气体流量对传质单元高度的影响

Fig. 3 Effect of hydrogen flow rate on HTU
低浓重水流量 22.22 mol/h; 反应温度 60

从图 3 可知: 随着气体流量增大, 传质单元高度上升。造成这一结果的可能原因是: 气体流速增大, 塔板上气液接触时间变短, 导致塔板交换效率降低; 气体流速增大, 水汽挟带现象变得严重, 气体流速大到一定程度时, 气体将把反应床中所有的液体泛起, 即发生液泛。发生液泛不仅与反应床中催化剂与填料的填装方式和比例有关, 而且主要受流量控制。

2) 低浓重水流量对传质单元高度的影响

在常温常压下, 低浓重水的摩尔体积比氢气的小很多, 当两者变化相同的摩尔量时, 体积流量或线速度的变化量差别很大, 这对催化交换塔的传质单元高度的影响是不同的。图 4 所示为低浓重水流量与传质单元高度的关系。

从图 4 可知: 随着低浓重水流量增大, 即气液比的降低, 传质单元高度呈下降趋势。但这种趋势比氢气流量对传质单元高度的影响小。这可能由以下两方面原因造成: 一是低浓重水流量增大, 塔板上(填料层)液-汽接触的机会增多, 相交换能力增强, 导致塔板交换效率的提高; 二是低浓重水的单位摩尔流速 (mol/h) 变

化量虽然与氢气的相同, 但线速度 (m/s) 的变化量却比氢气的小很多, 所以, 低浓重水流量对传质单元高度的影响比氢气的小。

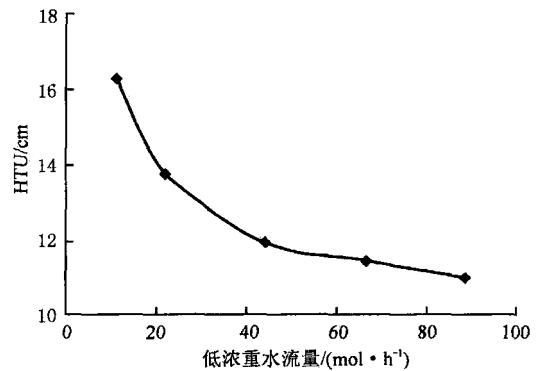


图 4 低浓重水流量对传质单元高度的影响

Fig. 4 Effect of diluted heavy water flow rate on HTU

氢气流量 22.22 mol/h; 反应温度 60

从氢气流量和低浓重水流量对传质单元高度影响的实验结果可知: 1) 无论是氢气还是低浓重水, 随着气液比的增大, 传质单元高度皆升高, 即塔的分离效率降低; 2) 低浓重水流量对传质单元高度的影响比氢气的小; 3) 氢气流量增大, 气液比增大, 传质单元高度升高, 即塔的分离效率降低; 低浓重水流量增大, 气液比减小, 传质单元高度降低, 即塔的分离效率提高。从工程角度考虑, 对于一定的催化交换塔, 希望氢气流量和低浓重水流量越大越好, 但随着氢气流量的增大, 塔的分离效率迅速降低(与低浓重水流量的增大相比), 所以, 应严格控制氢气的流量。为了同时兼顾处理量即氢气流量、低浓重水流量和塔的分离效率, 实际工艺过程中氢气流量和低浓重水流量之比(气液比)约取 1。

2.3 温度和氢气流速对塔阻力降的影响

催化交换塔有两个最重要的参数, 一为传质单元高度, 另一个则是阻力降, 它们是设计催化交换塔时的重要依据。传质单元高度决定着催化交换塔的高度, 阻力降则决定催化交换塔处理能力的大小。研究表明, 在塔的填装确定后, 温度和氢气流速对交换塔阻力降的影响最大。图 5 所示为温度和氢气流速对交换塔阻力降的影响。

从图5可知,随着温度和氢气流速的增加,阻力降上升。

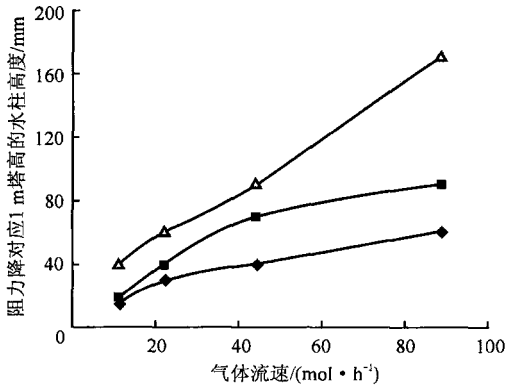


图5 温度和氢气流速与交换塔阻力的关系

Fig. 5 Effects of temperature and hydrogen flow rate on the pressure drop
 —333 K; —318 K; —298 K
 低浓重水流量 22.22 mol/h

3 结论

通过实验研究,可得到如下结论:

1) 60 是水-氢同位素液相催化交换反应的适宜温度;

2) 氢气流量和低浓重水流量对塔的分效率来说是一对矛盾因素,所以,在实际工艺过程中,应选择合适的氢气流量和低浓重水流量,一般应取氢气流量和低浓重水流量之比(气液比)约为 1 : 1;

3) 在塔的填装方式确定后,温度和氢气流速是影响催化交换塔阻力降的主要因素。

参考文献:

- [1] Spagnolo DA, Miller AI. The CECE Alternative for Upgrading Detritiation in Heavy Water Nuclear Reactor and for Tritium Recovery in Fusion Reactor [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 748 ~ 754.
- [2] Dautovich DP, Miller JM. Overview of Canadian Activities in Tritium [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 439 ~ 448.
- [3] Wei Yuezhou, Shimizu M. Kinetics of Iodine Poisoning of Hydrophobic Pt/SDBC Catalyst for Hydrogen Isotopic Exchange Reaction [J]. Can J Chem Eng, 1997, 75(6): 502 ~ 528.
- [4] Andreev BM, Sakharovsky YA, Rozenkevich MB, et al. Installation for Separation of Hydrogen Isotopes by the Method of Chemical Isotopic Exchange in the "Water-Hydrogen" System [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 515 ~ 518.
- [5] Belapurkar AD, Gupta NM, Iyer RM. PTFE Dispersed Hydrophobic Catalysts for Hydrogen-Water Isotope Exchange [J]. Appl Catal, 1988, 43: 1 ~ 31.
- [6] Ionita G, Stefanescu I. The Separation of Deuterium and Tritium on Pt/SDB/PS and Pt/C/PTFE Hydrophobic Catalysts [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 641 ~ 646.