

高温气冷堆 He 载气中 H₂ 和 CO 转化实验研究

廖翠萍 郑振宏

施福恩

(中国科学院广州能源研究所, 510070) (北京核工程研究设计院, 100840)

研究了 H₂ 和 CO 在 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化床中转化成 H₂O 和 CO₂ 的实验装置和实验结果, 论证了不同床层工作温度、系统压力、杂质浓度、流量及露点温度等因素对氧化铜床工作性能的影响; 测得了 H₂ 和 CO 在 CuO-ZnO-Al₂O₃ 床上的转化特性曲线等变化规律, 获得了转化容量、工作周期和转化效率等实验数据, 确定了最佳运行参数。结果表明, 使用 CuO-ZnO-Al₂O₃ 床可使净化后的 H₂ 和 CO 的体积分数都小于 2×10^{-6} , 满足高温气冷堆的净化要求。为高温气冷堆中氧化铜床装置提供了可靠的设计数据。

关键词 高温气冷堆 氦气净化 氧化铜

高温气冷堆工作过程中的一回路工作介质 He 冷却剂中将产生 H₂、CO、H₂O、CO₂ 及放射性物质 Kr、Xe 等有害杂质。为了保证反应堆的正常运行, 必须对 He 加以净化, 以除去这类化学杂质和放射性杂质。各种杂质的净化方法由以下几部分组成:

- 1) 分子筛常温下吸附水和二氧化碳;
- 2) 氧化铜床处理 H₂ 和 CO, 使之转化成 H₂O 和 CO₂, 再由分子筛吸附^[1];
- 3) 深冷活性炭床吸附 Kr、Xe 等放射性裂变产物。

本文研究的内容是利用氧化铜床, 通过氧化-还原反应, 直接将混合在 He 中的非极性分子 H₂ 和弱极性分子 CO 转化成可被分子筛吸附的极性分子 H₂O 和 CO₂, 以达到气体净化的目的。它的化学反应动力学机理为: 1) 反应物 H₂ 和 CO 自气体中向 CuO 表面扩散; 2) CuO 表面氧键断裂, 形成离子状态氧吸附在表面; 3) H₂ 与 CuO 表面吸附状态的氧结合, 生成吸附状态的 H⁺ 和 OH⁻, 并在其表面进一步结合成 H₂O, CO 与 CuO 表面吸附状态的氧结合, 生成游离状态的 CO₂^[2]; 如果少量的 CO 被氧化时, H₂ 也极易被氧化。这是 1 个强烈的竞争反应, 据 Darid W. Dabill 等的报道, H₂ 的氧化也会被 CO 所抑制, CO 的氧化却为 H₂ 所加速; 4) H₂O 和 CO₂ 分子从催化剂表面解析并向气体中扩散。由于化学反应动力学机理和速度方程随反应物的浓度、温度、压力、氧化剂种类等条件而异, 无法得到普遍适用的动力学方程^[3-7]。

本实验研究的目的是, 为高温气冷堆中的氧化铜床装置提供可靠的设计和运行数据。

1 实验部分

收稿日期: 1994-05-02 收到修改稿日期: 1993-08-06

1.1 选择催化剂

氧化铜有粉状、线型、粒状及带载体的 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 4 种类型。前 3 种在比表面积、活性、耐热性、抗毒性、强度及效率等方面均不适应工程应用。为此,采用 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 作为实验用催化剂。

1.2 实验工艺流程

实验由配气、预热、催化床、分子筛尾气处理、检测及分析 6 部分组成。实验工艺流程示于图 1。

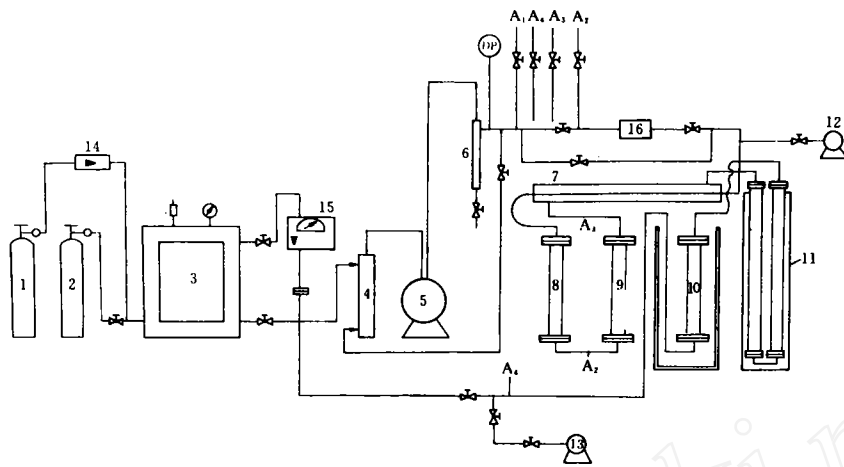


图 1 实验系统工艺流程简图

Fig. 1 Flow sheet of the experimental system of helium purification

1— $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气瓶; 2— N_2 瓶; 3—贮气罐; 4—稳压罐;

5—膜压机; 6—油气分离器; 7—回热式热交换器; 8, 9— CuO 床; 10—分子筛床;

11—冷却器; 12—空压机; 13—真空泵; 14—量热式质量流量计; 15—金属转子流量计; 16—涡轮流量计

全套实验设备装置采用不锈钢制造。预先在高纯 N_2 中配入一定浓度的高纯 H_2 和高纯 CO , 经 2 次配气进入贮气罐。由膜压机压入系统, 在氧化铜床中, 混合气体中杂质组分在一定温度下发生氧化-还原反应, H_2 和 CO 分别被转化成 H_2O 和 CO_2 , 并随气体带出, 在分子筛床中 H_2O 和 CO_2 被吸附。至此, 完成了气体净化过程。由于每根柱子前后处均有分析口, 经 $\phi 3$ 铜管将样品气体引至分析仪器, 可对气体中的杂质浓度实行监测。 CO 、 CO_2 浓度由 102G-D 气相色谱仪分析; H_2 由气敏色谱仪分析, 水分由 MP-1 型直读露点仪测定。

2 实验数据处理

衡量 CuO 床工作性能通常采用如下指标:

1) 转化容量——单位质量氧化铜所能转化的气体量。 C_{H_2} 、 C_{CO} 分别表示 CuO 床对 H_2 及 CO 的转化容量, ml/g 。

$$C_{H_2} = \frac{[(H_2)_i - (H_2)_E] \cdot Q_{SN} \cdot t}{W}$$

$$C_{CO} = \frac{[(CO)_i - (CO)_E] \cdot Q_{SN} \cdot t}{W}$$

式中: W 为 CuO 床内所装 CuO 重量, g; $(H_2)_i$ 、 $(CO)_i$ 为 H₂ 和 CO 的原始浓度, 10^{-6} ; $(H_2)_E$ 、 $(CO)_E$ 为到达穿透点时, H₂ 和 CO 的尾气浓度, 10^{-6} ; Q_{SN} 为单位时间内原料气体在标准状态下的体积流量, m³/h; t 为工作周期, h。

2) 工作周期为 CuO 床到达穿透点时所工作的时间。本实验穿透点为尾气中 CO 浓度达 2×10^{-6} 时所经过的时间 t , h。

3) 转化效率为 CuO 床对 H₂ 及 CO 的转化率, 分别用 E_{H_2} 与 E_{CO} 表示。表达式如下:

$$E_{H_2} = \frac{(H_2)_i - (H_2)_E}{(H_2)_i} \times 100\%$$

$$E_{CO} = \frac{(CO)_i - (CO)_E}{(CO)_i} \times 100\%$$

以下, 文中如无特别指出, 均为 CuO 床对 H₂ 的转化效率。

3 实验结果与讨论

3.1 各因素对 CuO 床工作性能的影响

全面考察工作温度、压力、浓度、流量、露点对 CuO 床转化效率的影响; 确定诸因素的波动范围, 得到 CuO 床的转化容量、工作周期等实验数据。绘出 CuO 床转化 H₂ 和 CO 的转化特性曲线, 以获得可靠的设计和运行参数。

3.1.1 温度的影响 从图 2 转化效率 E_{H_2} 随温度 T 的变化曲线可以看出, 温度低于 200℃ 时, 尾气中杂质浓度很高, 转化效率较低, 说明在 200℃ 以下, CuO 床不能正常工作。这是由于 CuO 对 H₂ 和 CO 的转化需要一定的活化能, 反应温度偏低时, 反应物活化能偏低, 使得反应难于进行。温度升高, 尾气浓度降低, 转化率提高。在 $T = 250^\circ\text{C}$ 左右, 转化效率达 99.95%; 当温度升到 353℃ 时, 尾气中 CO 和 H₂ 的浓度已低于检测分析仪的最小检出量(注: 102G-D 气相色谱仪氢焰对 N₂ 中 CO 的最小检出量为 0.19×10^{-6} , 气敏色谱仪对 N₂ 中 H₂ 的最低检出量为 6×10^{-9})。转化率可达 99.97%。可见, CuO 床转化效率随温度的升高而升高。反复实验表明, 温度在 250—450℃ 范围内均可有效地工作。图 3、4 分别是温度对 CuO 床工作周期及对 H₂ 的转化容量的关系曲线。实验证明, 随着温度升高, CuO 床工作周期增加, 转化容量也明显增大。因此, 增加温度, 有利于 CuO 床工作性能的提高。

3.1.2 压力的影响 压力由 0.99MPa 增高到 1.2MPa, H₂ 的转化效率基本不变, 其值处于 99.97%—99.98% 之间。图 5 和 6 是压力对 H₂ 和 CO 转化容量及工作周期的关系曲线。压力的影响表现在压力升高, CuO 床对 H₂ 和 CO 的转化容量增加, 工作周期缩短。

3.1.3 杂质气体浓度对 CuO 床工作性能的影响 图 7—9 分别表示转化效率与 H₂ 原始浓度的关系, H₂ 和 CO 浓度与 CuO 床工作周期的关系以及 H₂ 浓度与转化容量的关系曲线。随着杂质气浓度的升高, 转化效率降低; CuO 床工作周期缩短, CuO 床对 H₂ 和 CO 的转化容量降低。实验得到 CuO 床对于原料气中杂质组分浓度范围在体积分数 $\leq 1.2 \times 10^{-4}$ 内能达到满意的净化效果, 即能使原料气中的 H₂ 和 CO 转化为 H₂O 和 CO₂。在反应堆正常运行工况下, 载

气中的杂质含量一般在 1×10^{-5} 以下, 所以, CuO 床可在相对实验条件更优良的环境下工作, 能具有更好的工作性能。

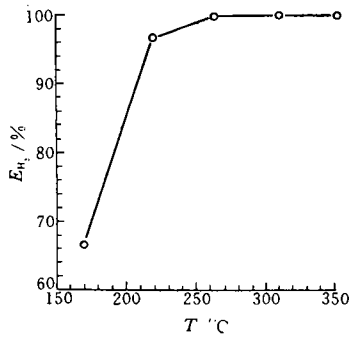


图 2 温度对 H₂ 的转化效率的关系曲线

Fig. 2 Relation curve between conversion efficiency and temperature

实验条件: 压力—0.66MPa;

床高—0.425m; 流量—15.55Nm³/h;

(H₂)_i— 17.33×10^{-6} ; (CO)_i— 17.15×10^{-6}

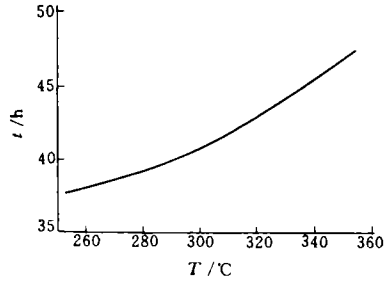


图 3 温度对工作周期的关系曲线

Fig. 3 Relation between temperature and action period

实验条件: 压力—0.91MPa;

床高—0.400m; 流量—21.99Nm³/h;

(H₂)_i— 58.80×10^{-6} ; (CO)_i— 49.61×10^{-6}

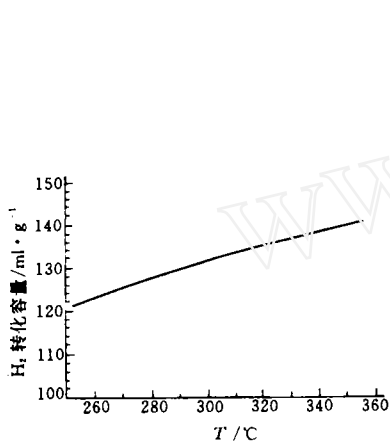


图 4 温度对 H₂ 的转化容量的关系曲线

Fig. 4 Relation between temperature and conversion capacity of H₂

实验条件: 压力—0.91MPa;

床高—0.400m; 流量—21.99Nm³/h;

(H₂)_i— 58.80×10^{-6} ; (CO)_i— 49.61×10^{-6}

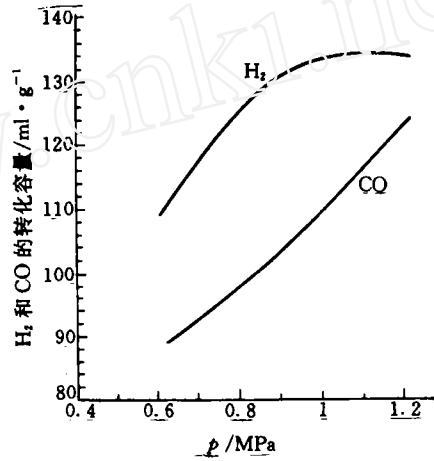


图 5 压力对转化容量的影响曲线

Fig. 5 Effect of atmospheric pressure on conversion capacity

实验条件: 温度—303°C;

床高—0.400m; 流量—22.86Nm³/h;

(H₂)_i— 60.09×10^{-6} ; (CO)_i— 48.56×10^{-6}

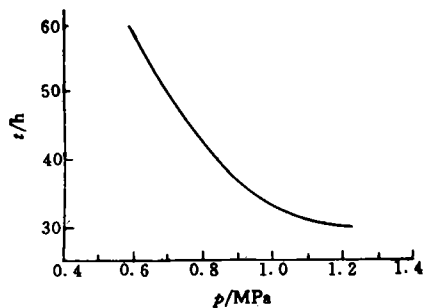


图 6 压力对 CuO 床工作周期的影响曲线

Fig. 6 Effect of atmospheric pressure on action period for CuO bed

实验条件:温度——303℃;
床高——0.400m;流量——22.86Nm³/h;
(H₂)_i——60.09 × 10⁻⁶; (CO)_i——48.56 × 10⁻⁶

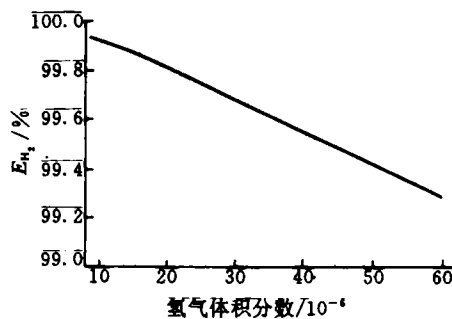


图 7 杂质浓度对转化效率的影响曲线

Fig. 7 Effect of impurity gas concentration on conversion efficiency

实验条件:温度——275℃;压力——0.97MPa;
床高——0.387m;流量——24.07Nm³/h

3.1.4 流量的影响 由图 10 可知,随流量的增加,转化效率呈降低的趋势,说明降低流量,有利于高转化效率。

3.1.5 露点的影响 露点温度与系统中的水分含量有一定的关系。露点温度高,即系统中水分含量大,氧化铜床转化效率很差;随露点温度降低,其转化效率线性增加。结果示于图 11。工艺上应用的露点应控制在 -72℃。

3.2 对比实验结果

由于 He 价格昂贵,为全面考察各因素对 CuO 床工作性能的影响,用高纯 N₂ 进行多方面的实验,以得到比较完整的数据。作了 1 次对比实验来比较不同载气对 CuO 床工作性能的影响。下面是对比实验的实验结果和讨论。

3.2.1 实验条件比较 从表 1 可以看到,对比实验在相同条件下进行,排除了其它因素的影响。

表 1 对比实验条件

Table 1 Conditions of comparative experiment

介质	表压/MPa	床高/m	载气流量/Nm ³ ·h ⁻¹	温度/℃	(H ₂) _i /10 ⁻⁶	(H ₂) _E /10 ⁻⁶	(CO) _i /10 ⁻⁶	(CO) _E /10 ⁻⁶	剂重/g
N ₂	0.91	0.40	30.78	303	50.34	2.27	56.77	9.50	390
He	0.90	0.40	30.32	307	57.20	2.00	60.15	15.99	395

3.2.2 实验结果比较 对比实验结果列于表 2。

表 2 对比实验结果

Table 2 Results of comparative experiment

介质	尾气出峰 时间/h	氮介质延 迟时间/h	工作周 期/h	氮介质延 迟时间/h	H ₂ 尾气达 2× 10 ⁻⁶ 的时间/h	氮介质延 迟时间/h	C _{H₂} /ml·g ⁻¹	E _{H₂} /%	C _{CO} /ml·g ⁻¹	E _{CO} /%
N ₂	15.4	0	22.4	0	29.9	0	113.4	95.49	111.5	83.27
He	24.7	9.3	26.9	4.5	42.3	12.4	179.2	96.50	143.4	73.42

注:102G-D 色谱仪氢焰对 He 中 CO 的最小检出量为 0.24×10^{-6} , 气敏色谱仪对 He 中 H₂ 的最小检出量为 0.099×10^{-6} ; 尾气出峰时间指检测仪开始检测到尾气中出现杂质时 CuO 床工作的时间

从表 2 可以看到, 用氦气作载气比氮气作载气具有更好的工作性能, 它使尾气出峰时间延长了 60%, 转化容量明显提高。实验证明了氦气作载气比以高纯氮作载气时 CuO 床具有更好的转化 H₂ 和 CO 的能力。

4 结论

用 CuO-ZnO-Al₂O₃ 净化高温气冷堆 He 载气中 H₂ 和 CO 的实验研究, 得到如下结论: 1) 用 CuO-ZnO-Al₂O₃ 净化 He 载气中的 H₂ 和 CO 效果很好, 满足净化要求; 温度对转化性能的影响较大, 随着温度升高, CuO 床转化效率升高, 工作周期增长, 转化容量增大, 温度应 $\geq 250^\circ\text{C}$; 2) CuO 床在杂质气体浓度低时具有更好的转化容量和工作周期; CuO 床随压力升高, 工作周期缩短, 对 H₂ 和 CO 的转化容量增加; 3) 降低流量, 有利于转化效率的提高。对比实验证明, He 中的 H₂ 和 CO 比高纯 N₂ 中的 H₂ 和 CO 更易被 CuO 床转化成 H₂O 和 CO₂, 即 CuO 床以 He 作载气时, 比以 N₂ 作载气时有更好的工作性能。

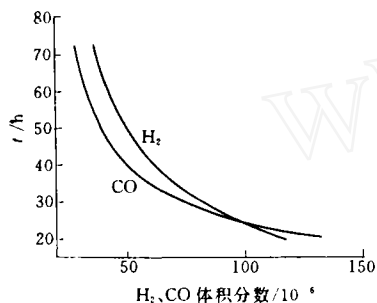
图 8 H₂、CO 浓度与 CuO 床工作周期关系曲线

Fig.8 Relation between concentration and operation period

实验条件: 温度—— 300°C ; 压力—— 0.91MPa ;
床高—— 0.400m ; 流量—— $22.15\text{Nm}^3/\text{h}$

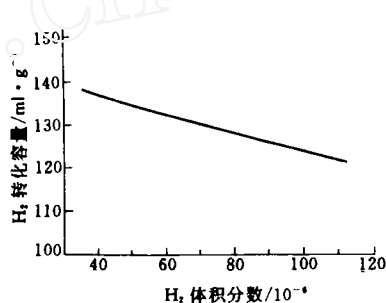
图 9 H₂ 浓度与 H₂ 转化容量的关系曲线

Fig.9 Relation between concentration and conversion capacity

实验条件: 温度—— 300°C ; 压力—— 0.91MPa ;
床高—— 0.400m ; 流量—— $22.15\text{Nm}^3/\text{h}$

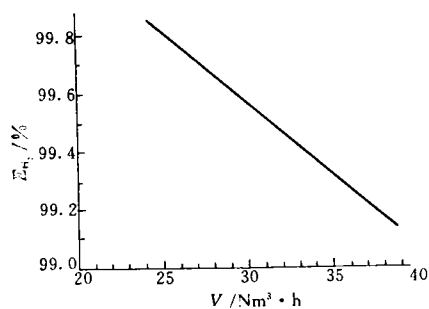


图 10 流量对转化效率影响曲线

Fig. 10 Effect of flow on conversion efficiency

实验条件:温度——253℃;压力——0.97MPa;
床高——0.480m; $(\text{H}_2)_i$ —— 14.06×10^{-6} ;
 $(\text{CO})_i$ —— 28.28×10^{-6}

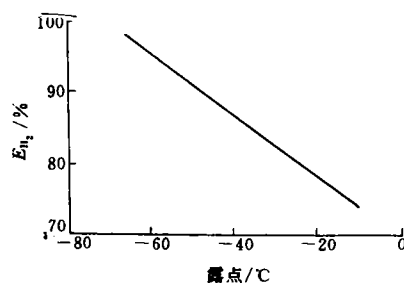


图 11 露点对转化效率影响曲线

Fig. 11 Effect of dew point on conversion efficiency

实验条件:温度——312℃;压力——0.44MPa;
床高——0.480m;流量—— $9.53 \text{Nm}^3/\text{h}$

参加此项工作的还有缪曦、周大森、杨雪莲、黄雪珠、余鸿文、何亘、殷强和符美珍等,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 1 吴彦敏. 超纯氮气的制取. 天然气化工, 1981, (3):37.
- 2 吴彦敏. 气体纯化. 北京:国防工业出版社, 1983.
- 3 刘建文. 一氧化碳选择氧化反应和催化剂的研究. 天然气化工, 1981, (6):61.
- 4 Rodrigues A, Ahn B, Zoulalian A. Intraparticle - forced Convection Effect in Catalyst Diffusivity Measurements and Reactor Design. AICHE J, 1982, 28:541 - 546.
- 5 Sloczynski J, Grabowski R, Janas J. Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalyst - 1. Adsorption on the Catalyst. Chem Eng Sci, 1991, 46:2599 - 2610.
- 6 Sloczynski J, Grabowski R, Janas J. Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalyst - 2, Adsorption on the Individual Components of the Catalyst. Chem Eng Sci, 1991, 46:2611 - 2633.
- 7 Sloczynski J, Grabowski R, Janas J. Adsorption Model of Methanol Synthesis Reactants on CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalyst - 3, CO - adsorption Effects. Chem Eng Sci, 1991, 46:2809 - 2813.

STUDY ON THE CONVERSION OF H₂ AND CO FROM THE HELIUM CARRIER GAS OF HIGH TEMPERATURE GAS-COOLED REACTOR

LIAO CUIPING ZHENG ZHENHONG
(*Guangzhou Institute of Energy Conversion, 510070*)

SHI FUEN
(*Beijing Institute of Nuclear Engineering, 100840*)

ABSTRACT

The conversions of hydrogen and carbon monoxide into water vapor and carbon dioxide on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst are studied. The effects of different temperature, system atmospheric pressure, impurity gas concentration, flow and dew point on properties of cupric oxide bed are investigated. The conversion characteristics curves of H₂ and CO are given. Experimental data of conversion capacity, action period and conversion efficiency of CuO-ZnO-Al₂O₃ are obtained and the optimal parameters are determined. The results show that the concentration of H₂ and CO of the effluent gas after purification can reach below 2×10^{-6} , respectively. So it can meet the demands of high temperature gas-cooled reactor and also provided optimal design parameters and reliable data for conversion of H₂ and CO on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst.

Key words High temperature gas-cooled reactor Helium purification Cupric oxide