

文章编号:0253-9950(2008)03-0129-05

# 水-氢同位素汽-气并流催化交换反应动力学研究

阮 皓<sup>1</sup>, 李金英<sup>1, 2</sup>, 胡石林<sup>1</sup>, 张 丽<sup>1</sup>, 窦勤成<sup>1</sup>

1. 中国原子能科学研究院 反应堆工程设计研究所, 北京 102413;

2. 中国核工业集团公司 综合计划部, 北京 100822

**摘要:**在憎水催化剂的作用下,于固定反应床中研究了水-氢同位素汽-气并流催化交换反应的宏观动力学,讨论了该反应的速率方程和反应级数,比较了反应温度和所研制的3种憎水催化剂对反应速率常数的影响关系。研究表明,在本工作所拟订的实验条件下,该反应具有一级反应的动力学特征;温度对反应速率常数的影响服从阿仑尼乌斯公式,温度越高,反应的速率常数越大;Pt-SDB类催化剂的活化能小于Pt-C-PTFE类催化剂。

**关键词:**憎水催化剂;水蒸气-氢交换;反应级数;动力学

中图分类号:O643.14 文献标志码:A

## Kinetics of Isotopic Exchange Reaction Between Hydrogen and Water Vapor Over Hydrophobic Catalyst in a Co-Current Bed

RUAN Hao<sup>1</sup>, LI Jin-ying<sup>1, 2</sup>, HU Shi-lin<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, DOU Qin-cheng<sup>1</sup>

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

2. China National Nuclear Corporation, P. O. Box 2102, Beijing 100822, China

**Abstract:** The kinetics of isotopic exchange reaction between hydrogen and water vapor over Pt-SDB as a hydrophobic catalyst was investigated in a fixed co-current bed. The influence of various factors on the rate constant of water vapor-hydrogen co-current exchange reaction were studied, including rate equation, order of reaction, temperature dependence of reaction and the species of catalysts. The results show that the overall reaction is first order. The relation of apparent rate constant with temperature accorded with Arrhenius and the apparent rate constant increases with temperature rising. The apparent activation energy of Pt-SDB is lower than Pt-C-PTFE and the rate constant of water vapor-hydrogen co-current exchange reaction increases when the apparent activation energy of the hydrophobic catalyst decreases.

**Key words:** hydrophobic catalyst; water vapor-hydrogen exchange; order of reaction; kinetics

水-氢同位素催化交换技术可用于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。20世纪70年代以来,法国<sup>[1]</sup>、加拿大<sup>[2]</sup>、罗马尼亚<sup>[3]</sup>、韩国<sup>[4]</sup>、日本<sup>[5]</sup>、俄罗斯<sup>[6]</sup>、印度<sup>[7]</sup>等围绕重水核电站或高通量重水研究堆运行

过程中产生大量的氘以及重水被降级的问题,相继开展了水-氢同位素催化交换方面的研究工作。近十几年来,随着聚变堆技术的兴起,世界上许多科技发达国家如美国<sup>[8]</sup>、德国<sup>[9]</sup>、英国<sup>[10]</sup>、日本<sup>[11]</sup>、加拿大<sup>[12]</sup>等针对聚变堆燃料循环方面的

问题,竞相开展水中氘的净化和回收方面的研究工作。我国已加入 ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)国际合作项目,并且我国有在役的重水核电站和即将退役以及正在兴建的重水研究堆,同样面临着产生大量的氘以及重水被降级的问题。因此,开展水-氢同位素催化交换方面的研究具有重要意义。本工作将对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应的动力学进行初步探索,通过对动力学的研究,拟为憎水催化剂的选型和水-氢同位素液相催化交换工艺条件的选择提供可参考的依据,以期为进一步深入进行这方面的研究打好基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验流程及参数

实验流程示于图 1。高纯氢气由钢瓶经稳压稳流,先经过水饱和器 1(根据实验要求在水饱和器内配制一定浓度、一定体积的稀重水,并通过循环泵使稀重水在水饱和器的底部至顶部间进行循环。为了增强稀重水在水饱和器内形成水蒸气的能力,于水饱和器内填装一定体积的亲水填料)预热到一定温度并携带该温度下的饱和水蒸气离开水饱和器 1,进入催化交换床 2 的底部。这样,氢气与含有稀重水的水蒸气就以并流方式通过催化交换床,在憎水催化剂的作用下进行氢同位素交换反应。交换后的含氘氢气(携带有水蒸气)从催化交换床顶部流出,然后进入冷凝器经冷凝分离以除去水蒸气,除去水蒸气后的含氘氢气最后进入氢氧合成室与由钢瓶经稳压稳流来的高纯氧气一起通过氢氧复合反应生成降级的稀重水(相对于水饱和器中的重水浓度)。

主要实验参数:催化床尺寸, $\phi 25 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ ;填装的催化剂体积,4 mL;不锈钢三角弹簧填料规格,2.2 mm $\times$ 2.2 mm $\times$ 0.2 mm;水饱和器内循环的稀重水浓度,19.1%(原子百分数)。Pt-PDB, Pt-C-PTFE 憎水催化剂,自制。

### 1.2 分析方法及仪器

稀重水中的氘含量利用密度计分析,氢气中的氘含量(氘化氢含量)利用气相色谱分析,密度计和气相色谱的分析结果通过氢同位素气体质谱进行校准。DMA-500 数字式密度计,奥地利 Anton Paar 公司产品;GC-4800A 气相色谱仪,北京东西电子产品;MAT-253 氢同位素气体质谱仪,美国 Thermo 公司产品。采用气相色谱法分

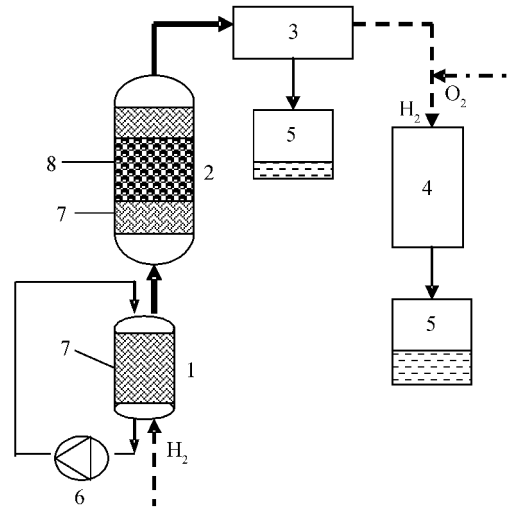


图 1 水-氢同位素汽-气并流催化交换实验流程图

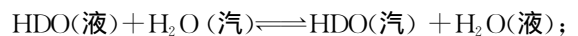
Fig. 1 Experimental flow sheet of water-hydrogen isotope exchange test  
1——水饱和器(Water saturator), 2——催化交换床(Catalytic exchange bed), 3——冷凝器(Condenser), 4——氢氧燃烧合成室(Recombiner for hydrogen and oxygen), 5——接液器(Receptor for water), 6——液体循环泵(Recycling bump for water), 7——亲水填料(Hydrophilic packing), 8——憎水催化剂(Hydrophobic catalyst)  
——稀重水(Diluted heavy water), ——氢气和重水蒸气的混合气体(Mixture of hydrogen and water vapour)

析氢气中的氘化氢含量时,色谱分析条件:色谱柱, $\phi 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 2 \text{ 000 mm}$ ;固定相,5A 分子筛;柱箱温度,60 $^{\circ}\text{C}$ ;热导检测器温度,100 $^{\circ}\text{C}$ ;TCD 桥温,130 $^{\circ}\text{C}$ ;汽化室温度,150 $^{\circ}\text{C}$ ;载气,高纯氢气,纯度 99.99%;载气流量,30 mL/min。

### 1.3 水-氢同位素液相催化交换反应过程

水-氢同位素液相催化交换反应体系实际上为气-液-固三相共存,是一复杂的传质-反应过程,主要包括了汽-液相间转化和氢同位素催化交换 2 个反应<sup>[13]</sup>,其过程如下:

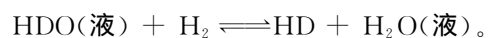
1) 汽-液相间转化:



2) 氢同位素汽-气催化交换:



3) 总反应:



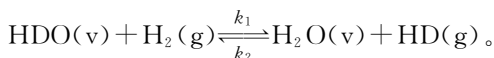
其中汽-液相间转换在亲水性填料上完成,是一物理过程,可通过增大填料的比表面、提高填料

的浸润性等实现。氢同位素汽-气并流催化交换反应在憎水催化剂上完成,实质上是一个气固多相催化反应过程,涉及因素较多,不仅与工艺本身有关,而且还与催化剂有关,甚至起着至关重要的作用。本工作在研究水-氢同位素汽-气并流催化交换反应动力学时,将着重讨论反应速率,了解温度、催化剂等因素对反应速率的影响。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率方程

**2.1.1 理论推导** 水-氢同位素汽-气并流催化交换反应过程是一个水蒸气和氢气混合同时经过催化床时发生的同位素交换过程,该过程可用下列方程式表示:



则反应的速率方程可表示为:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_1 c^a (\text{H}_2) c'^{\beta} - k_2 c^{\mu} (\text{H}_2\text{O}) c^{\nu}。 \quad (1)$$

式中,  $c'_0$  和  $c_0$ ,  $c'$  和  $c$ ,  $c'_e$  和  $c_e$  分别表示 HDO(v) 和 HD(g) 在  $t=0$ ,  $t=t$ ,  $t=\infty$  时的浓度;  $c(\text{H}_2\text{O})$  和  $c(\text{H}_2)$  分别表示  $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $t=t$  时的浓度;  $a$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  表示相应物质的反应级数; v, g 分别表示 vapour, gas。

由于在已知的反应级数中,三级反应为数不多<sup>[14]</sup>,先假设:  $a=\beta=\mu=\nu=1$ ,此时,反应速率方程(1)可变为:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_1 c(\text{H}_2) c' - k_2 c(\text{H}_2\text{O}) c。 \quad (2)$$

由于在实际反应过程中,  $c(\text{H}_2) \gg c$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) \gg c'$ , 所以当水蒸气与氢气流量一定时,  $c(\text{H}_2)$ ,  $c(\text{H}_2\text{O})$  可看成常数。令  $k_1 c(\text{H}_2) = k'_1$ ,  $k_2 c(\text{H}_2\text{O}) = k'_2$ , 则(2)式可简化为:

$$\frac{dc}{dt} = k'_1 c' - k'_2 c。 \quad (3)$$

当反应达到平衡时:

$$k'_1 c'_e = k'_2 c_e。 \quad (4)$$

且在任何时刻对氢同位素中的氘满足以下条件:

$$c'_0 + c_0 = c' + c = c'_e + c_e。 \quad (5)$$

联合(4)、(5)式代入(3)式消去  $c'$ , 可得:

$$\frac{dc}{dt} = (k'_1 + k'_2)(c_e - c)。 \quad (6)$$

在(6)式中, 如果将  $(c_e - c)$  看成是这一反应过程的传质推动力, 则  $(k'_1 + k'_2)$  可以看成是传质

系数。令  $k = k'_1 + k'_2$ , 则(6)式可变为:

$$\frac{dc}{c_e - c} = k dt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_e - c_0}{c_e - c_t} = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_t - c_0}{c_e - c_0}。 \quad (7)$$

式中  $c_t$  为反应后 HD(g) 的浓度。令  $E = \frac{c_t - c_0}{c_e - c_0}$  ( $E$  是催化平衡反应中的一个重要参数, 表征平衡反应的转化率), 则由(7)式可得到简化的水-氢同位素汽-气并流催化交换反应的速率方程:

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1-E)。 \quad (8)$$

**2.1.2 实验结果** 由式(8)可知, 以  $-\ln(1-E)$  对  $t$  作图, 如果得到的是直线, 则表明该反应就是一级反应, 即证明在推导水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率方程的过程中所利用的假设条件是正确的。以粒径为  $\phi 0.6$  mm 的 Pt-SDB 为憎水催化剂, 在水饱和器温度为  $60^\circ\text{C}$ , 反应温度(催化交换床温度)恒定在  $75^\circ\text{C}$ , 通过催化交换床的高纯氢气流量在  $70\sim 260$  L/h(标准状态)内变化时,  $-\ln(1-E)$  与反应时间  $t$  的关系示于图 2。

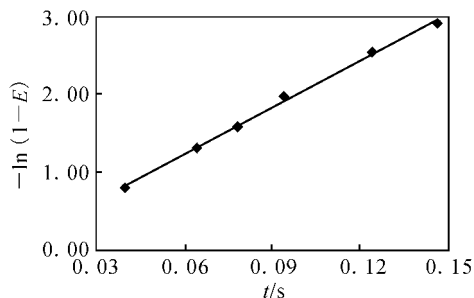


图2  $-\ln(1-E)$  与时间  $t$  的影响关系

Fig. 2 Relationship between  $-\ln(1-E)$  and  $t$

上述拟合曲线方程为  $y = 19.664x + 0.0501$ , 相关系数  $r^2 = 0.9949$ 。从图 2 及拟合的曲线方程和相关系数可知, 在上述实验条件下, 水-氢同位素汽-气并流催化交换反应对 HD(g) 为表观一级。

### 2.2 温度对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响

加拿大 AECL 对除氘试验装置进行过设计计算<sup>[15]</sup>, 结果表明, 在一定的除氘率(如 90%)下, 催化交换器的高度与催化温度有关, 如在  $25^\circ\text{C}$  时, 塔高约 40 m; 但在  $60^\circ\text{C}$  时, 塔高降为 20 m。可见选择合适的反应温度, 对水-氢同位素催化交换工艺非常重要。温度对反应速率的影响可用阿

仑尼乌斯公式定量表述,其定量关系为:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B.$$

式中,  $k$  为反应速率常数,  $E_a$  为反应的活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $B$  为常数。

从阿仑尼乌斯公式可以看出,在温度一定的条件下,速率常数  $k$  值由  $B$  和  $E_a$  两个参数决定。从阿仑尼乌斯公式还可以看出,反应速率常数  $k$  与  $E_a$  和绝对温度  $T$  成指数关系,显然这两个数值的微小变化,将导致  $k$  值的较大变化。在动力学研究中,求出反应的  $E_a$  值很重要。

在阿仑尼乌斯公式中,如果反应温度变化不大,则对给定的化学反应活化能  $E_a$  可视为不随温度的变化而变化,为一定值。一般求  $B$  和  $E_a$  的方法就是根据实验数据以  $\ln k$  对  $1/T$  作图,从直线的斜率和截距求  $B$  和  $E_a$ 。以粒径为  $\phi 0.6$  mm 的 Pt-SDB 为憎水催化剂,在水饱和器温度为  $50^\circ\text{C}$ ,高纯氢气流量为  $120$  L/h(标准状态),反应温度在  $55\sim 80^\circ\text{C}$  时,温度对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响关系示于图 3 曲线 1,拟合方程、反应速率常数  $k$ 、反应活化能  $E_a$ 、常数  $B$  以及相关系数  $r$  列入表 1。

由图 3 曲线 1 和表 1 可见,  $\ln k$  与  $1/T$  间呈现良好的线性关系,即在本实验体系中,反应的速率常数  $k$  与温度之间的关系服从阿仑尼乌斯公式。利用表 1 数据可以初步评价温度对反应速率常数的影响关系,为水-氢同位素交换工艺研究中温度的选择提供了理论依据。

### 2.3 催化剂对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响

在水饱和器温度为  $50^\circ\text{C}$ ,高纯氢气流量为

$120$  L/h(标准状态),反应温度在  $55\sim 80^\circ\text{C}$  时,考察了本实验室研制的 3 种催化剂对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响,其关系示于图 3。拟合方程、反应的活化能  $E_a$  及相关系数  $r$  列入表 2。

从图 3 以及拟合的曲线方程和相关系数可知:(1)  $\ln k$  与  $1/T$  间呈现较好的线性关系,即在本实验体系中,反应的速率常数  $k$  与温度之间的关系服从阿仑尼乌斯公式;(2) 催化剂不同,反应的活化能也不同。在一定的温度范围内,反应的活化能越小,反应的速率常数越大,反应越有利。本实验室所研制的 Pt-SDB 类催化剂的活化能 ( $16.32(\phi 0.6$  mm),  $24.78(\phi 1.0$  mm) kJ/mol) 小于 Pt-C-PTFE 类催化剂的 ( $37.23$  kJ/mol),这一规律与文献所报道的 Pt-SDB 活化能值为  $21^{[16]}$ ,  $23.9$  kJ/mol<sup>[17]</sup>, Pt-C-PTFE 活化能值为  $27^{[16]}$ ,  $63.4^{[17]}$  kJ/mol 相吻合。

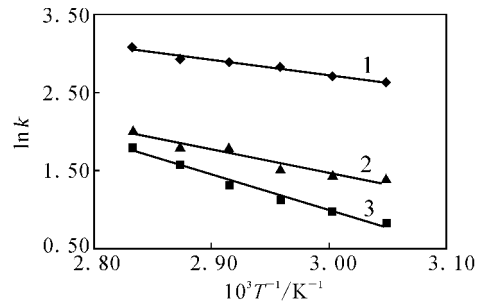


图 3  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

Fig. 3 Relationship between  $\ln k$  and  $1/T$   
1—Pt-SDB,  $\phi 0.6$  mm; 2—Pt-SDB,  $\phi 1.0$  mm;  
3—Pt-C-PTFE,  $\phi 3.0\sim 5.0$  mm

表 1 温度对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响

Table 1 Influence of rate constant of water vapor-hydrogen co-current exchange reaction on temperature

$T/\text{K}$	拟合方程 (Fit equation)	$k/\text{s}^{-1}$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$B$	$r^2$
328		13.83			
333		15.13			
338	$\ln k = -1962.6/T + 8.610$	16.50	16.32	8.610	0.972 2
343		17.96			
348		19.50			
353		21.12			

表 2 催化剂对水-氢同位素汽-气并流催化交换反应速率常数的影响

Table 2 Influence of rate constant of water vapor-hydrogen co-current exchange reaction on species of catalysts

催化剂种类 (Species of catalysts)	拟合方程 (Fit equation)	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r^2$
Pt-SDB( $\phi 0.6$ mm)	$\ln k = -1962.6/T + 8.610$	16.32	0.972 2
Pt-SDB( $\phi 1.0$ mm)	$\ln k = -2980.3/T + 10.412$	24.78	0.932 2
Pt-C-PTFE( $\phi 3.0 \sim 5.0$ mm)	$\ln k = -4478.2/T + 14.429$	37.23	0.977 9

### 3 结 论

通过实验研究,可得到如下结论:

(1) 在本工作所采用的实验条件下,水-氢同位素汽-气并流催化交换反应表现为一级反应的动力学特征;

(2) 反应的速率常数  $k$  与温度之间的关系服从阿仑尼乌斯公式,温度越高,反应的速率常数越大;

(3) 催化剂对反应的速率常数  $k$  有显著影响,本实验室所研制的粒径为  $\phi 0.6$  mm 的 Pt-SDB 类催化剂的活化能小,反应速率常数  $k$  大。

### 参考文献:

- [1] Pautrot G P, Amauld J P. The Tritium Extraction Plant at the Laue-Langevin Institute [C]. American Nuclear Society, 1975, 20: 202.
- [2] Dautovich D P, Miller J M. Overview of Canadian Activities in Tritium [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 439-448.
- [3] 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.
- [4] Paek S, Ahn D Y. Tritium Activities in Korea [J]. Fusion Technol, 2002, 41: 329-333.
- [5] 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.
- [6] Andreev B M, Sakharovsky Y A, Rozenkevich M B, 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.
- [7] Belapurkar A D, Gupta N M, Iyer R M. PTFE Dispersed Hydrophobic Catalysts for Hydrogen-Water Isotope Exchange [J]. App Catal, 1988, 43: 1-31.
- [8] Causey R A, Brooks J N. Tritium Inventory and Recovery in Next-Step Fusion Devices [J]. Fusion Eng Des, 2002, 61-62: 525-536.
- [9] Yoshida H, Glugla M. Design of the ITER Tritium Plant, Confinement and Detritiation Facilities [J]. Fusion Eng Des, 2002, 61-62: 513-523.
- [10] Perevezentsev A N, Bell A C. Development of a Water Detritiation Facility for JET [J]. Fusion Eng Des, 2002, 61-62: 585-589.
- [11] Iwai Y, Misaki Y. The Water Detritiation System of the ETER Tritium Plant [J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 1126-1127.
- [12] Spagnolo D A, Miller A I. 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.
- [13] 阮 皓,胡石林,胡振中,等.水-氢同位素液相催化交换反应过程 [J]. 原子能科学技术, 2005, 39(3): 218-221.
- [14] 傅献彩,沈文霞,姚天杨.物理化学 [M]. 第四版,下册.北京:高等教育出版社,1993: 723.
- [15] Harrison T E. Design of a Demonstration Tritium Recovery Plant for Chalk River, Proceedings of Tritium Technology in Fission, Fusion, and Isotopic Application [C]. American Nuclear Society, 1980: 337-351.
- [16] Enright J T, Chung T T. Deuterium Exchange Between Hydrogen and Water in a Trickle Bed Reactor [J]. Can J Chem Eng, 1978, 56: 246-250.
- [17] 但贵萍,卢瑶章,邱永梅,等.大粒径疏水催化剂的制备及氧化氘(D<sub>2</sub>O)的性能研究 [J]. 原子能科学技术, 1999, 33(1): 12-17.