

不同粒径Pt-SDB催化常温氢氧复合的研究

张瑞莹, 胡石林, 刘亚明

中国原子能科学研究院, 北京
Email: yuan_meng@yeah.net

收稿日期: 2021年3月27日; 录用日期: 2021年4月15日; 发布日期: 2021年4月29日

摘要

常温下铂催化氢氧复合是学术界非常熟悉的领域, 但焦点一直集中于电池、燃料等领域。重水除氘需要进行大量的常温氢氧复合, 该过程是在滴流床反应器中进行的气-气反应, 而关于滴流床反应器的研究绝大部分是关于气-液反应的。常温氢氧复合由于缺乏可借鉴的经验, 仍未得到深入研究。在Pt-SDB催化剂的制备得到一定研究结果的基础上, 本文研究了不同粒径Pt-SDB对常温氢氧复合过程的影响, 并推断出Pt与SDB之间的通过狭缝能够更好地相互作用, 达到更好的催化效果。

关键词

常温氢氧复合, Pt-SDB, 狭缝

Study on Hydrogen-Oxygen Recombination Catalyzed by Pt-SDB with Different Particle Sizes at Ambient Temperature

Ruiying Zhang, Shilin Hu, Yaming Liu

China Institute of Atomic Energy, Beijing
Email: yuan_meng@yeah.net

Received: Mar. 27th, 2021; accepted: Apr. 15th, 2021; published: Apr. 29th, 2021

Abstract

Hydrogen-oxygen recombination catalyzed by platinum at ambient temperature is a field which is familiar to academia, but the focus has always been on battery, fuel and other fields. The heavy water detritiation requires a large amount of ambient-temperature hydrogen-oxygen recombination, which is a gas-gas reaction carried out in a trickle bed reactor, but most of the research on

trickle bed reactors is about gas-liquid reactions. Due to the lack of experience which can be referenced, ambient-temperature hydrogen-oxygen recombination has not been studied further. Based on the study result of the Pt-SDB catalyst preparation, this paper studies the effect of Pt-SDB with different particle sizes on the hydrogen-oxygen recombination process at ambient temperature, and it is inferred that the slit between Pt and SDB can better interact with each other to achieve better catalytic effect.

Keywords

Ambient-Temperature Hydrogen-Oxygen Recombination, Pt-SDB, Slit

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氢氧疏水催化复合根据复合目的分为两种：一种为消除核电厂废气中的氢气，习惯称为气相消氢；另一种注重复合反应的大量及稳定性，反应方式为直接水冷式非预混常温氢氧复合。由于工程上将“常温氢氧复合”仅代表“直接水冷式非预混氢氧常温复合”，从方便叙述角度出发，本文所有的“常温氢氧复合”即特指“直接水冷式非预混氢氧常温复合”。

与气相消氢为了在各种工况下防止爆炸的目的不同，常温氢氧复合需要在保证安全的前提下，在短时间内进行大量的氢氧复合反应。其应用场景也比较单一，目前只作为 CECE 流程中浓集氙的其中一环。[1]-[6]常温氢氧复合是在 LPCE 柱的研究达到一定深度后才作为配角与其结合为 CECE 流程，所以国内外的研究关注度并不高，只是在应用上进行了工程试验。

我国目前在秦山三期核电站应用的常温氢氧复合技术，从疏水催化剂到反应器都是从国外引进的，基于“自主化”目标，从本世纪初开始国有化研究。中国原子能科学研究院[7] [8]最先开展了针对常温氢氧复合的疏水催化剂制备的探索，同时开发反应器[9] [10]以检验自主研发的疏水催化剂的活性指标，工艺条件从气相复合发展到直接水冷式，但由于预混气体爆炸极限的限制，氢气含量一直处于载气的 10% 以下，反应气与冷却水逆流。随后中国工程物理研究院[11]也进行了疏水催化剂和氢氧复合的研究，罗阳明[12]的综述中提到，其发展成型的采用亲水催化剂和流化床反应器，没有采用直接水冷式疏水催化，长期稳定运行的各工艺指标也远低于国外的疏水催化。所以，中国在常温氢氧复合领域，处于自主研发疏水催化剂的验证的起步阶段。

本文针对浸渍法制备的小粒径 Pt-SDB 建立了一套常温氢氧复合性能的评价体系——包括反应器设计与条件设定——并进一步筛选出适用于该体系的 SDB 载体。通过 TEM 表征及红外光谱分析等手段，得到了 Pt 在 SDB 上的固定机制，以及影响催化剂性能的主要因素。

2. 主要实验原料、仪器与 Pt-SDB 制备流程

2.1. 主要实验原料

氯铂酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

聚苯乙烯二乙烯基苯(SDB)，购买自南开大学化工厂，是一种球状、非极性大孔吸附树脂，该树脂是

交联聚合物, 具有较大的比表面积和适宜的孔径, 并且能够大量生产。

本文所涉及的所有气体均产自北京华通精科气体化工有限公司。

2.2. 主要仪器

超声波清洗器, 型号 KQ-50E, 产自昆山市超声仪器有限公司。

电热真空干燥箱, 型号 ZK-3 BS, 产自天津市中环实验电炉有限公司。

开启式真空/气氛管式电炉, 型号 SK-G12123K-5-900, 产自天津市中环实验电炉有限公司。

2.3. Pt-SDB 制备方法

Pt-SDB 催化剂采用浸渍法制备, 参照文献确定具体制备流程如下:

1) 载体预处理 SDB (聚苯乙烯二乙烯基苯)载体用无水乙醇淋洗至流出液澄清, 然后放置于 110°C 空气中干燥 6 h, 脱除上面吸附的有机溶剂等杂质, 然后冷却至室温备用。

2) 超声浸渍配置 4 g/L 氯铂酸的无水乙醇溶液作为前驱体, 称取 15.07 g SDB 载体, 按照铂的质量分数为 0.5% 量取 50 mL 溶液倒入载体中, 为使溶液浸入载体孔内, 在超声仪中浸渍搅拌 5 min。

3) 静置由于载体的孔径为纳米级而且溶液具有一定的粘度, 渗透阻力较大, 需要静置 2 天使得氯化铂微粒在载体的孔内渗入得更全面。

4) 干燥浸渍后, 通常要进行干燥以出去载体吸附的无水乙醇溶剂。把浸渍好的载体放置于 95°C 烘箱内进行干燥 3 小时, 蒸干其吸附的无水乙醇溶剂, 同时溶质氯铂酸在加热过程中也转化为稳定的状态。

5) 还原干燥后的产品装入不锈钢网制成的口袋中, 放置于管式电炉中, 先通 15 min 高纯氮气赶走管中的空气, 然后继续通氮气并开始升温, 升到 160°C 后通入高纯氢气。还原 12 小时后停止加热, 在高纯氮气的保护下降温并冷却至室温, 最终制得 Pt-SDB 疏水催化剂。

3. Pt-SDB 催化常温氢氧复合性能评价体系

上世纪八十年代, 国际上主要是加拿大原子能有限公司(Atomic Energy of Canada Limited, AECL)的乔克河实验室(Chalk River Nuclear Laboratories, CRNL)进行了从直径 5 cm 的小型塔到直径 30~60 cm 长 3 m 的商业规模反应器的一系列扩大化试验, 每批试验都高效稳定运行了足够长的时间。[13]上世纪末, 俄罗斯与罗马尼亚也开展了 CECE 流程的研究工作, [14] [15]但其关于常温氢氧复合工艺的英文文献鲜少见报。其他发表过相关英文文献的国家如日本、韩国等并未显示出系统性研究的形成。

3.1. 常温氢氧复合反应器设计

Pt-SDB 疏水催化剂粒径约为 0.4~0.9 mm, 选用 1.5 mm × 1.5 mm × 0.2 mm 的不锈钢微型三角螺旋填料。为避免空隙率的壁面效应, 反应器内径需大于填料粒径的 15 倍。同时要做活塞流处理, 需要避免径向梯度, 选定内径为 3.2 cm。

由前文其他国家的实验数据可知, 氢氧复合在单进氢口的情况下, 氢氧复合很快, 反应区不超过 1.5 cm。但是需要靠近活塞流状态, 要避免反应器内的轴向返混, 反应器高径比选用中试实验最低值 5, 得到反应器高度最低为 16 cm。因为本文重点在于反应过程的研究, 所以降低催化剂密度, 设定催化剂与填料的体积比为 1:30。进而加长催化剂床层高度至 33 cm。整个装置示意图见图 1。为营造绝热环境, 在反应器外部包裹一层保温棉。

氢气进气口不做分支或盘式端口等复杂化处理, 氧气根据工程应用也是直接通入, 冷却水进料口采

用花洒式喷头以保证径向温度梯度尽量小。其中,进气口都是处于反应器中轴线向下开口的,取样点位于反应器壁面。取样气路通过 Y 型接头接入储水囊,手动按压储水囊促使水气混合物进入取样气路并分离大部分的水,再通过硅胶干燥气体,进入气相色谱分析系统。

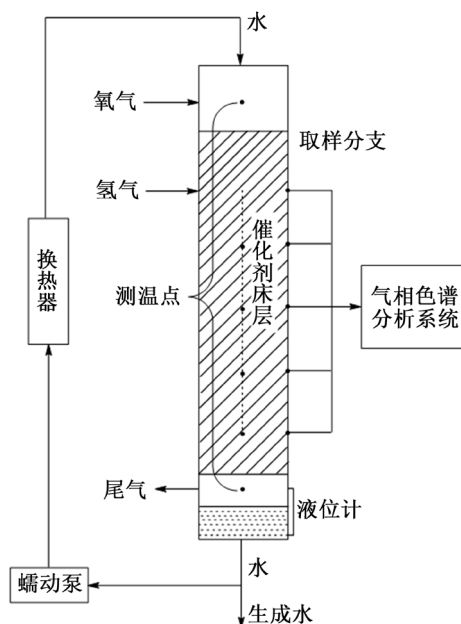


Figure 1. Schematic diagram of catalytic performance test device
图 1. 催化性能测试装置示意图

以催化剂床层上沿为零点,向下为正向,五个取样点的坐标依次为: 5 cm, 11 cm, 17 cm, 23 cm, 29 cm。测温点中的圆点部分代表处于反应器中轴线上的六个测温点,其中氧气进气口和尾气出气口处测得的温度可以近似为催化剂床层上、下沿的温度,因此六个测温点的坐标依次为: 0 cm, 11 cm, 17 cm, 23 cm, 29 cm, 33 cm。反应器中,由于氢氧没有预先混合,所以进氢口附近氢气与氧气是边径向混合边催化复合,同时轴向被水流挟带加速向下。测温点中的虚线部分代表在反应器外部径线上贴上的热电偶,用于对等温活塞流区域的辅助判定。

本测试采用的主要仪器有:产自北京七星华创电子股份有限公司的气体质量流量控制器(型号 CS200),产自南京先欧仪器制造有限公司的超高精度恒温水油槽(型号 XOGH-20),和产自北京东西电子研究所的气相色谱仪(型号 GC4000A)。其中气相色谱仪中色谱柱长 10 m,内装 5 A 分子筛;分析条件:柱箱温度 60℃,热导池检测器温度 100℃,载气为高纯氩气,流量用皂膜流量计测定为 35 mL/min。

3.2. 气相色谱仪的氢氧标定

气相色谱法是利用气体作流动相的色层分离分析方法,气体样品被载气(流动相)带入色谱柱中,柱中的固定相与试样中各组分分子作用力不同,各组分从色谱柱中流出时间不同,组分彼此分离。采用适当的鉴别和记录系统,制作标出各组分流出色谱柱的时间和浓度的色谱图。根据图中表明的出峰时间和顺序,可对组分进行定性分析;根据峰的高低和面积大小,可对组分进行定量分析。

由于每个物种的出峰面积与物质的量的比例不同,要想得到氢氧混合气中两种组分的比例,需要事先对氢氧进行标定。表 1 中列出了不同氢氧流速比时两种组分的出峰面积比值,每种比值重复测定五次取平均,最终得到氢氧比例的标定关系式。

Table 1. Hydrogen-oxygen ratio calibration
表 1. 氢氧气流比标定

| 氢/氧气速比 r | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 氢/氧峰面积比 1 | 1.6421 | 3.3904 | 5.1263 | 6.8518 | 8.9300 |
| 氢/氧峰面积比 2 | 1.6534 | 3.4010 | 5.1311 | 6.7985 | 8.8912 |
| 氢/氧峰面积比 3 | 1.6561 | 3.4002 | 5.1149 | 6.7684 | 8.9061 |
| 氢/氧峰面积比 4 | 1.6544 | 3.3936 | 5.0918 | 6.7662 | 8.8642 |
| 氢/氧峰面积比 5 | 1.6565 | 3.4474 | 5.1118 | 6.8214 | 8.9426 |
| 平均值 | 1.6524 | 3.4065 | 5.1152 | 6.8012 | 8.9068 |

$r = 0.1115x$, x ——氢/氧峰面积比。

3.3. 催化性能测试方法

催化剂床层容积 265 mL, 为保证催化剂的均匀填充, 平均分成五份填料与催化剂各自混合装样。每份量取 53 mL 1.5 mm × 1.5 mm × 0.2 mm 的不锈钢微型三角螺旋填料, 称取 0.42 g Pt-SDB 催化剂。

量取 4.5 mL 去离子水倒入填料中搅拌, 使得填料全部润湿的同时烧杯底部没有多余的水。填料润湿是为了消除催化剂自带的静电, 减少团聚, 使催化剂分散更均匀; 防止倒入多余的水, 是因为催化剂的疏水性以及小于水的密度, 使得水面的存在会推升催化剂的分布区域, 影响均匀分布。

边搅拌润湿的填料, 边缓慢倒入 0.42 g 的 Pt-SDB 催化剂, 完全倒入后继续搅拌 5 分钟, 使催化剂均匀附着在填料上。

将五份填料与催化剂的混合物依次倒入常温氢氧复合反应器中, 密封反应器并安装在催化测试系统当中。将换热器调温至 60℃, 开启蠕动泵使水循环流速为 16 mL/min, 反应器液位计显示液面处于一定位置, 未淹没尾气口同时达到液封目的。

当反应器内温度稳定时, 先通入高纯氧气, 气速为 180 mL/min, 通过气相色谱测试尾气全部为氧气时开始通入高纯氢气。直接通入大量氢气会使反应器内温度达到不稳定平衡, 取样过程的扰动非常容易改变反应状态导致结果偏差。所以氢气气速从 0 开始缓慢增加, 每 5 分钟增加 10 mL/min 的气速, 90 分钟后氢气气速达到 180 mL/min。

测温点连接吉时利表, 实时观测温度达到平衡后, 首先测试尾气, 由于尾气时直接通入气相色谱分析系统的, 气样充满气路较快, 大约五分钟后比例即可稳定, 可以认定为床层坐标 33 cm 的取样点。

按从下到上的次序取样: 29 cm, 23 cm, 17 cm, 11 cm, 5 cm。每次取样前, 用鼓风机使取样气路充满空气, 当气相色谱中显示氮气含量为零时, 则表明气样充满气路。气样大约需要 15~25 分钟才能充满气路, 继续取五次气样计算气速比取平均值。

氢氧进气气速比为 1:1, 氧气过量, 以氢气消耗程度来代表反应程度 n , 气速比 r 与反应程度 n 的关系为: $n = 2(1-r)/(2-r)$, 以催化剂床层为参考, 建立反应程度 n 、中心轴温与外部径温的分布变化, 以温度平台区域近似为等温活塞流计算催化效率。

4. 实验结果

载体 SDB 的各种物理性质说明见表 2, 由于是全粒度, 需要筛分出不同粒径的载体来进行比较分析。

筛选出五种粒径的 SDB 载体制备出 Pt-SDB 催化剂, 进行比较试验, 具体见表 3。

Table 2. Physical properties of SDB
表 2. SDB 物理性质

| 物理性质 | SDB |
|-------------------------|-----------|
| 粒度(粒径范围 0.3~1.25 mm), % | > 95 |
| 含水量, % | 56~66 |
| 湿真密度, g/mL | 1.00~1.07 |
| 湿视密度, g/mL | 0.61~0.70 |
| 比表面积, m ² /g | 500~600 |
| 骨架密度, g/mL | 1.03~1.07 |
| 平均孔径, nm | 29~30 |
| 孔隙率, % | 50~60 |
| 孔容, mL/g | 1.20~1.24 |

Table 3. Pt-SDB particle size table

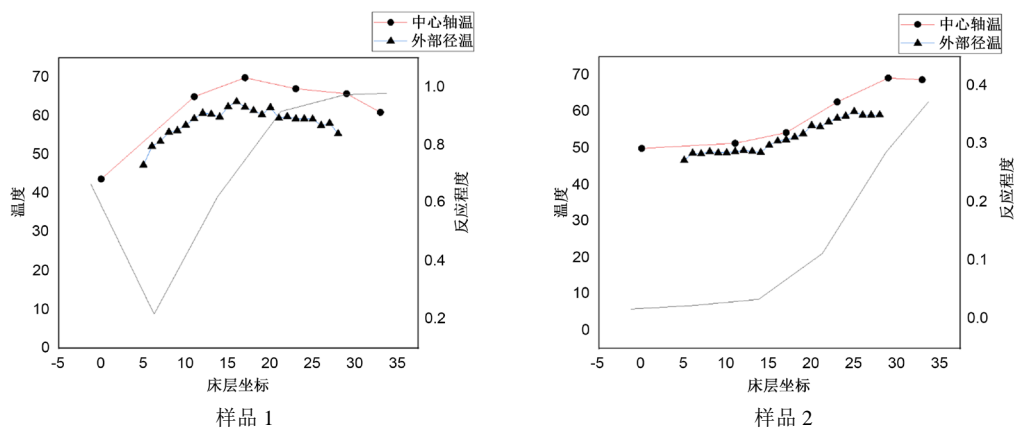
表 3. Pt-SDB 粒径表

| Pt-SDB 样品 | 目数(目) | 粒径(mm) | 平均粒径(mm) |
|-----------|-------|----------|----------|
| 1 | 45~40 | 0.4~0.45 | 0.425 |
| 2 | 40~35 | 0.45~0.5 | 0.475 |
| 3 | 35~30 | 0.5~0.6 | 0.55 |
| 4 | 30~25 | 0.6~0.71 | 0.655 |
| 5 | 25~20 | 0.71~0.9 | 0.805 |

五种粒径的 SDB 载体按照前文所述浸渍法制备成 Pt-SDB 样品 1、2、3、4、5，进行测试与分析比较。

4.1. 催化测试结果与分析

图 2 展示了五种 Pt-SDB 样品催化常温氢氧复合达到一定稳态时，反应器内温度分布及各个部位反应程度的变化。以中心轴温为主，外部径温为辅，确定近似等温区域，以反应程度做线性回归，得到的导数换算为以催化剂质量为基准的催化效率。表 4 中列出各样品的反应程度，阴影突出部分为近似等温区域。



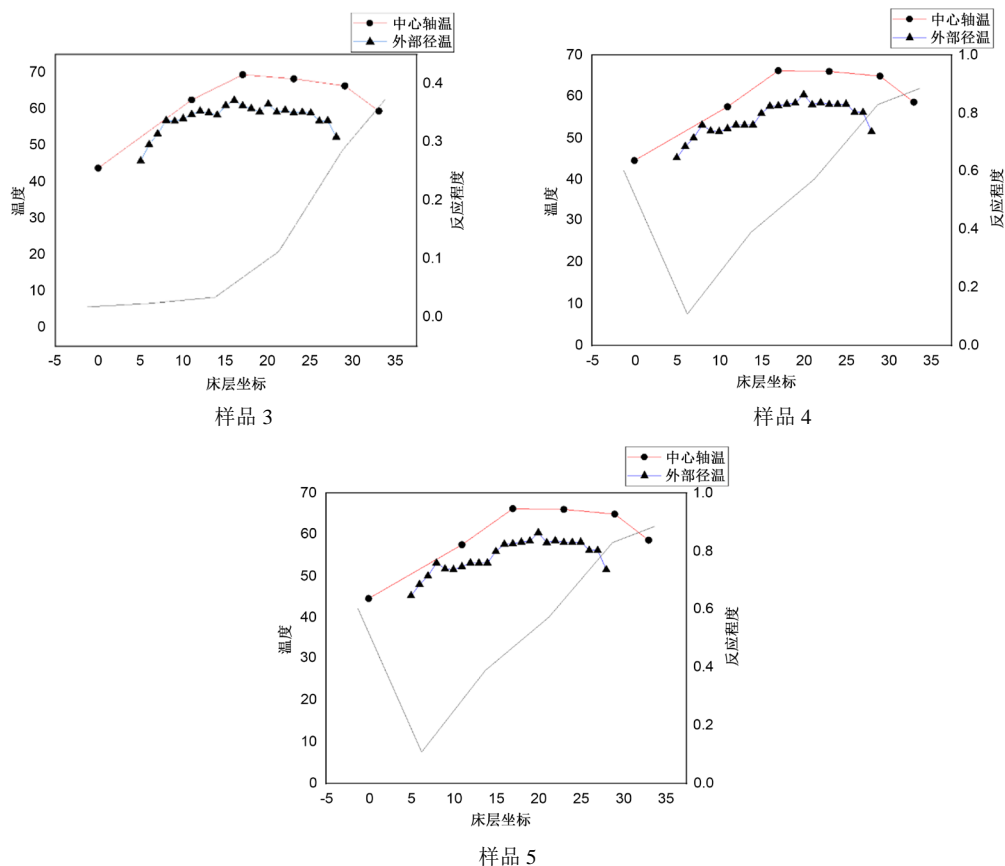


Figure 2. Catalytic performance test charts of the samples

图 2. 样品的催化性能测试图

Table 4. Catalytic test calculation results of Pt-SDB

表 4. Pt-SDB 催化测试计算结果

| 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5 cm | 0.6668 | 0.0174 | 0.4813 | 0.6022 | 0.0159 |
| 11 cm | 0.2174 | 0.0237 | 0.6434 | 0.1079 | 0.2205 |
| 17 cm | 0.6217 | 0.0340 | 0.7599 | 0.3890 | 0.3174 |
| 23 cm | 0.9162 | 0.1126 | 0.9390 | 0.5729 | 0.7007 |
| 29 cm | 0.9733 | 0.2866 | 0.9737 | 0.8298 | 0.9136 |
| 33 cm | 0.9789 | 0.3734 | 0.9788 | 0.8863 | 0.9492 |
| 催化效率/ g^{-1} | 0.4604 | 0.4133 | 0.3866 | 0.6160 | 0.7810 |
| 等温区温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 67.59 | 66.86 | 66.83 | 65.78 | 63.98 |

如图 3 所示, 随着样品粒径的增大, 催化剂催化常温氢氧复合反应的温度会下降, 前三种样品的催化效率也随之下降, 符合“温度越高, 催化效率越大”的基本认知。值得注意的是, 样品 4 与样品 5 呈现出很好的催化性能, 在保持反应等温区维持在低温状态的同时, 催化效率也明显高于前三种样品。

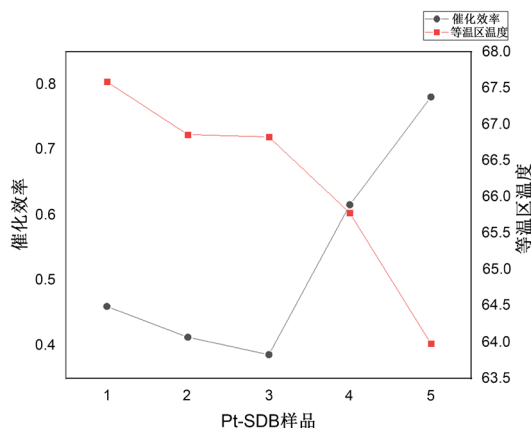
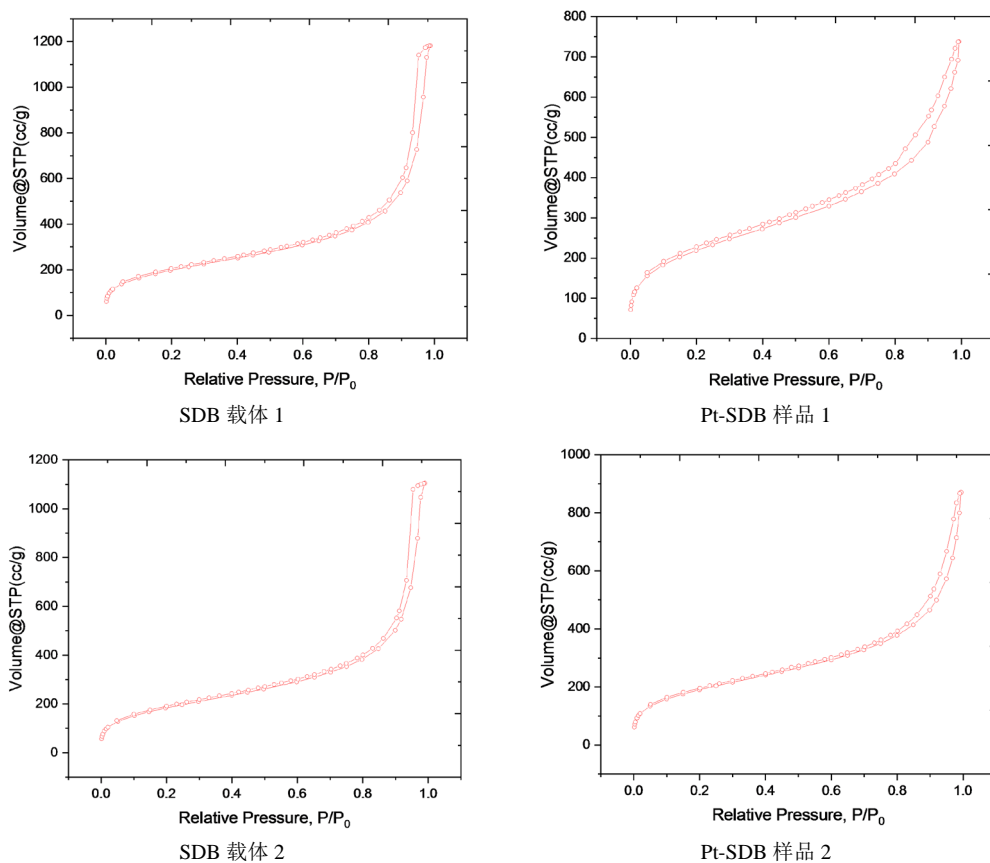


Figure 3. Comparison of catalytic performance of the samples
图 3. 样品的催化性能比较图

4.2. BET 分析

图 4 为五种粒径的载体 SDB 以及浸渍法制备成的 Pt-SDB 催化剂的氮气吸脱附等温线，与国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 分类的 6 种吸附等温线对比，发现载体的曲线均为 IV 型等温线，回滞环上均有饱和吸附平台，反映孔径分布较均匀。根据与 IUPAC 分类的 4 种回滞环对比，基本属于 H1 型，反映的是两端开口的管径分布均匀的圆筒状孔，H1 型回滞环可在孔径分布相对较窄的介孔材料，和尺寸较均匀的球形颗粒聚集体中观察到。



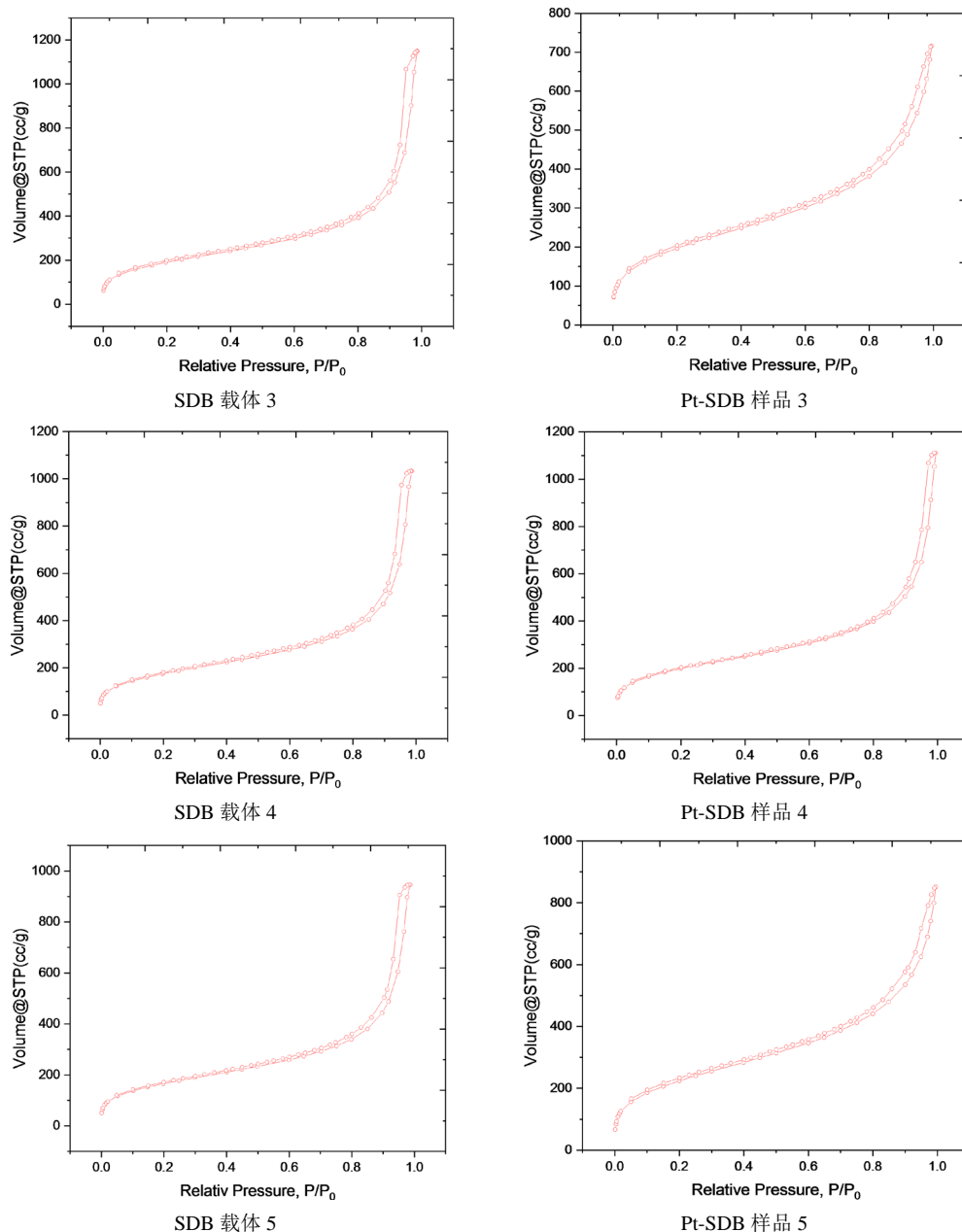
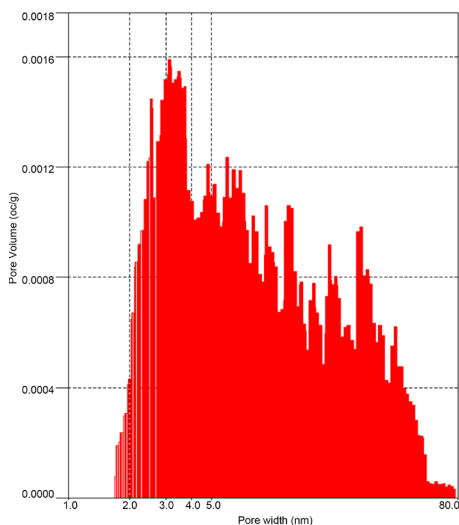


Figure 4. Adsorption isotherms of SDB and Pt-SDB

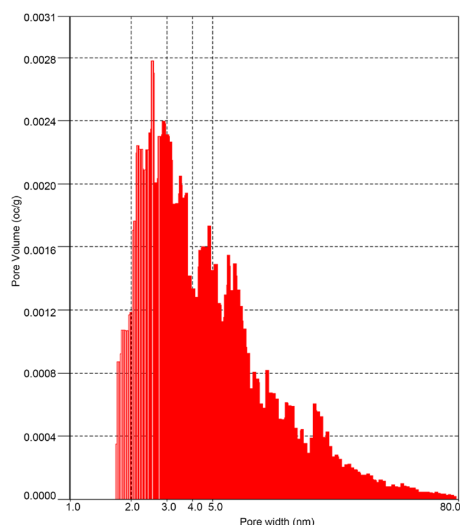
图 4. SDB 和 Pt-SDB 的吸附等温线

而通过浸渍高温氢气还原后, 五种催化剂样品除了样品 4 还能保持 IV 型等温线和 H1 型回滞环外, 其他四种样品的吸附等温线及回滞环表明催化剂的载体出现了不同程度的狭缝。为进一步分析其孔径变化, 采用 DFT 方法计算各个样品的孔径分布。

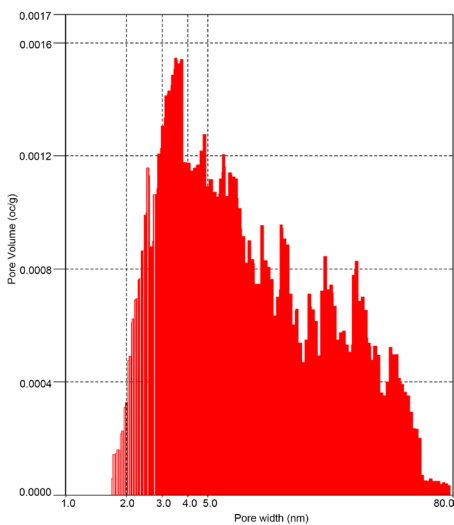
图 5 为五种粒径的载体及催化剂的孔径分布, 发现经过制备后, 催化剂 5 nm 以上的孔径发生了不同程度的损耗, 其中样品 4 的大孔结构得到了最好的保存, 表 5 列出了五种载体及催化剂的孔结构信息。由表中信息可知, 经过制备后, 催化剂的孔容相比于载体明显下降的同时, 比表面积却增加了(其中样品 3 的比表面积下降很小), 与前文根据吸附等温线及回滞环关于狭缝产生的判断相互支持。样品 5 与样品 4 的比表面积增加得最多, 与催化性能测试结果的变化相同。



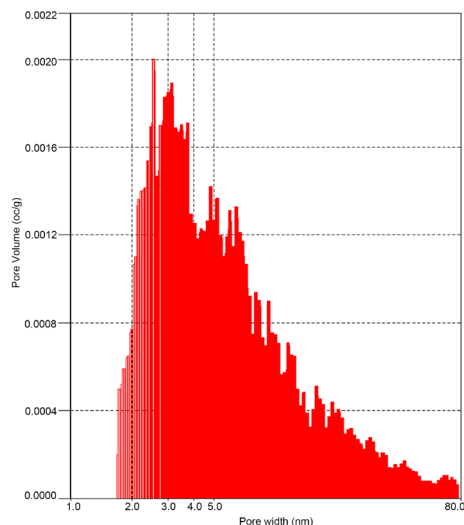
SDB 载体 1



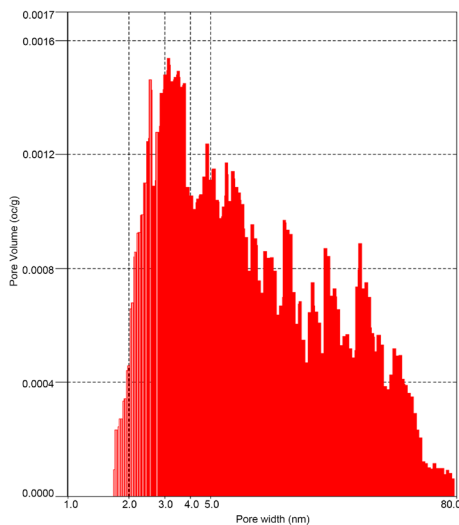
Pt-SDB 样品 1



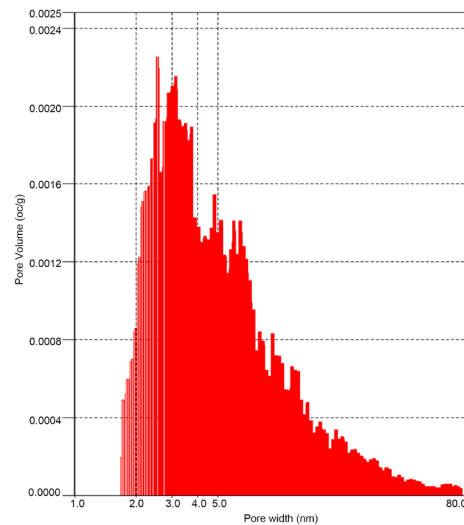
SDB 载体 2



Pt-SDB 样品 2



SDB 载体 3



Pt-SDB 样品 3

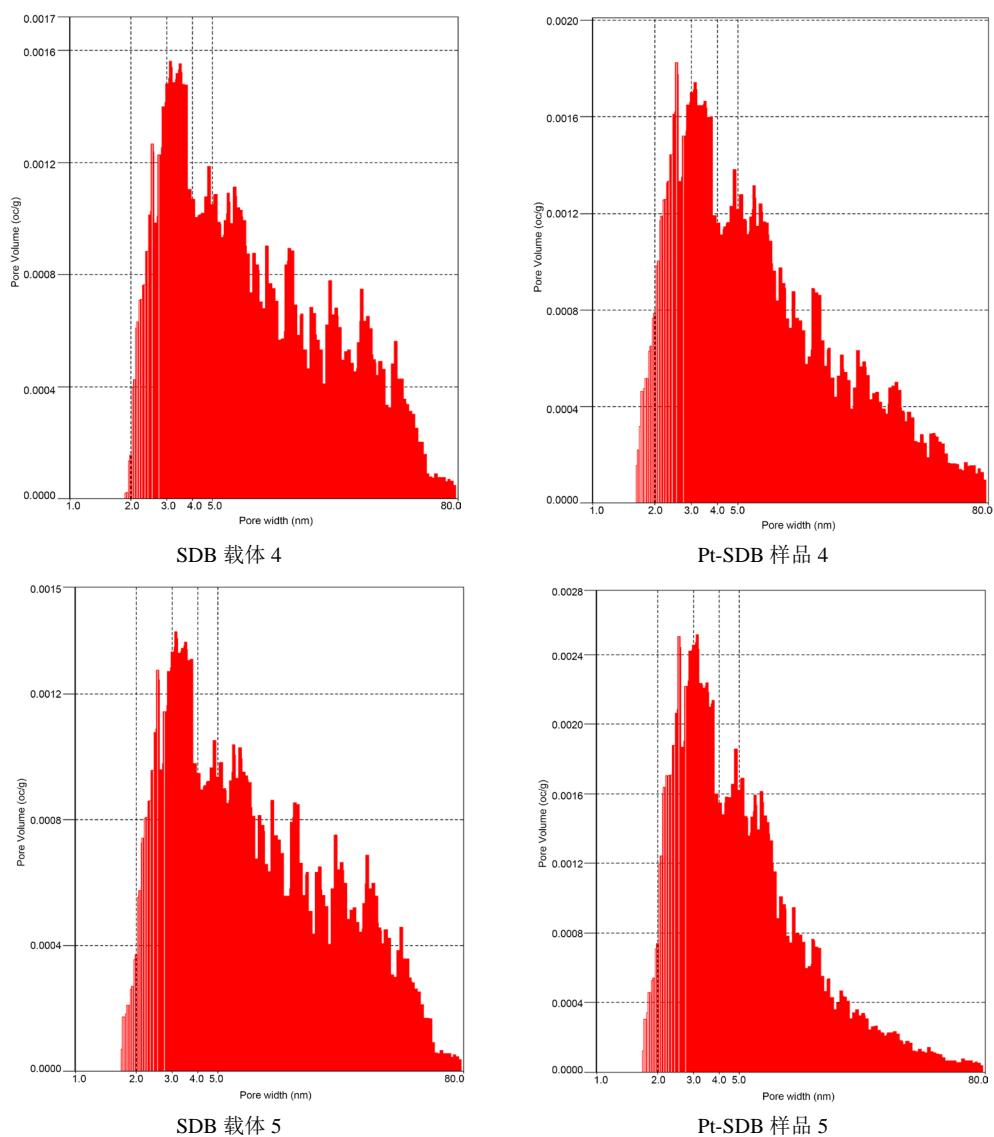


Figure 5. Pore size distributions of SDB and Pt-SDB
图 5. SDB 和 Pt-SDB 的孔径分布

Table 5. Pore structure information of SDB and Pt-SDB
表 5. SDB 和 Pt-SDB 的孔结构信息

| SDB 载体/Pt-SDB 催化剂 | 孔容(mL/g) | 比表面积(m ² /g) | 平均孔径(nm) |
|-------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| 1 | 1.776/1.012 | 583.734/616.740 | 3.179/2.583 |
| 2 | 1.645/1.139 | 540.635/544.995 | 3.537/2.583 |
| 3 | 1.713/0.988 | 561.300/556.164 | 3.179/2.583 |
| 4 | 1.549/1.482 | 512.784/575.326 | 3.179/2.583 |
| 5 | 1.420/1.162 | 486.978/632.810 | 3.179/3.179 |

4.3. TEM 表征

图 6 为五种 Pt-SDB 催化剂样品在相同放大倍数下的 TEM 图片, 其中样品 4 的 Pt 粒子明显少于其他

四种样品，并且在进行 TEM 表征的过程中，发现样品 4 中有大量 Pt 粒子呈喷洒状分布于铜电栅中，说明样品 4 的 Pt 粒子与载体 SDB 的附着度很低，不利于长时间催化常温氢氧复合。

样品 1 到样品 3 中，Pt 粒子的粒径分布逐渐趋于均匀，在孔结构改变类似的情况下，是由于 SDB 粒径逐渐增加，浸渍液分布逐渐深入孔内，最终生成粒径更均匀的 Pt 粒子。

样品 5 中的 Pt 粒子粒径均匀程度与样品 3 不相上下，但样品 5 中的 Pt 粒子明显更多，说明比表面积的增加以及狭缝的产生有利于更多 Pt 粒子的生成与附着。

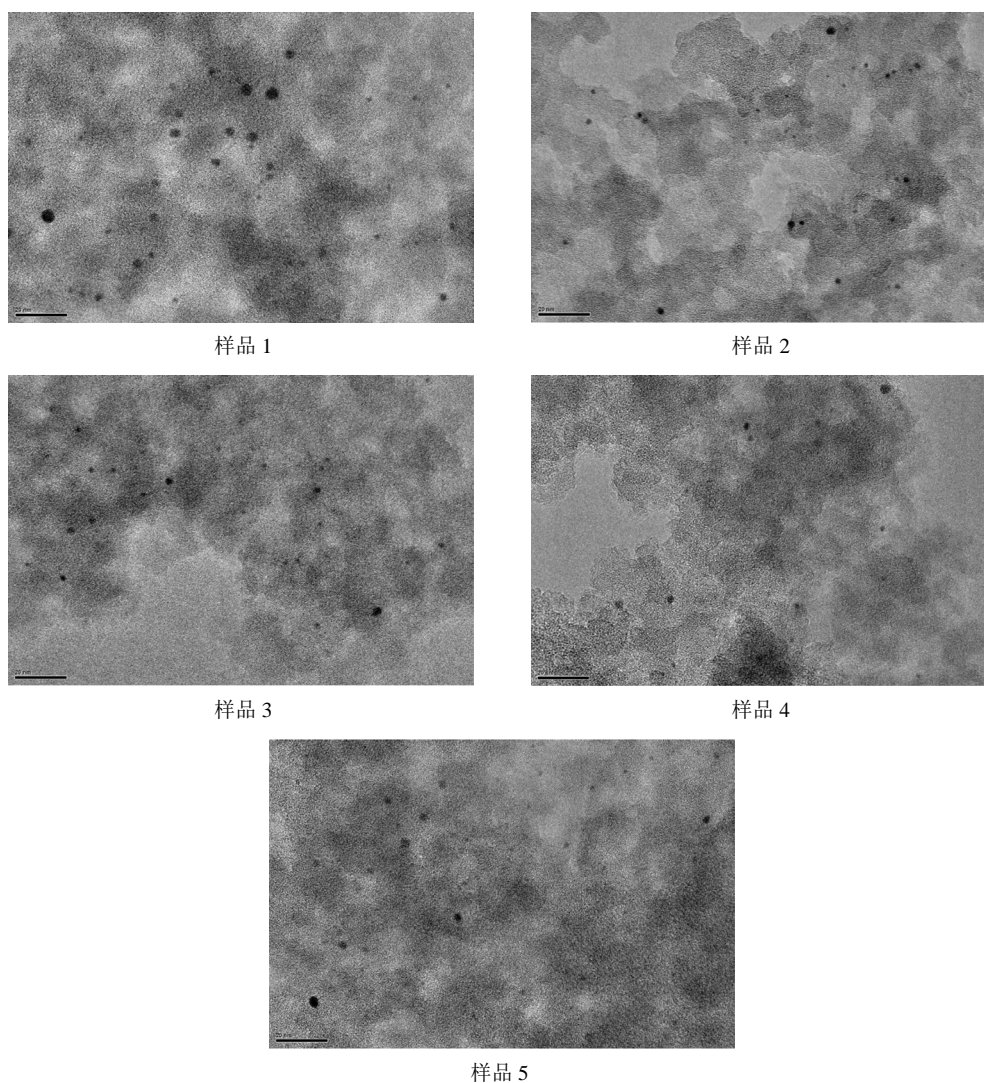


Figure 6. TEM characterizations of Pt-SDB samples
图 6. Pt-SDB 样品的 TEM 表征

4.4. 红外光谱分析

如图 7 所示为载体与五种 Pt-SDB 催化剂样品的红外光谱曲线，六条曲线的出峰位置与强度大致相同，说明催化剂中 Pt 粒子与载体 SDB 之间并未形成共价键，Pt 粒子通过范德华力附着在载体 SDB 的孔内。结合 TEM 表征分析，通过范德华力附着在 SDB 的大孔中的 Pt 粒子很容易在各种操作过程中大量损耗，而狭缝的产生能够更好地固定 Pt 粒子，同时为更多的 Pt 粒子提供附着点。

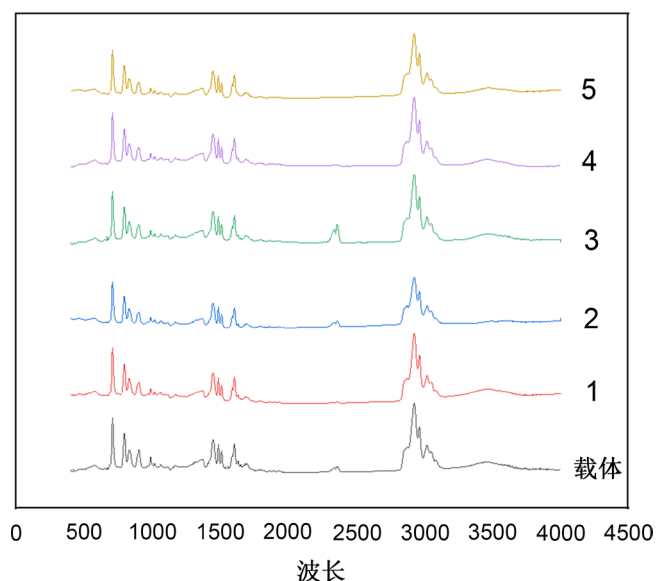


Figure 7. Infrared spectrum curves of the carrier and the samples
图 7. 载体和样品的红外光谱曲线

4.5. 综合比较

在浸渍静置之后、干燥之前，观察到随着粒径的增大，载体 SDB 外表面逐渐由湿润状态变为干燥状态，结合 TEM 表征结果，浸渍液停留在表面导致浅层 Pt 粒子生长更大，进而使得 Pt 粒子粒径更不均匀。样品 1 到样品 3 的催化效率降低，等温区温度降低，说明浅层生成的大粒径 Pt 粒子有利于提高催化效率，但对散热性不友好。

高温氢气还原之后，样品孔结构发生改变，不同程度地产生狭缝，减少大孔占比。狭缝的产生降低了催化剂的散热性，但能固定住更多的 Pt 粒子，同时使 Pt 粒子分散度大大增加，大粒径 Pt 粒子的减少也降低了反应热量的积累，总体上是利于 Pt-SDB 催化常温氢氧复合的。

在常温氢氧复合的装料过程中，观察到前三种样品由于粒径过小，会团聚于填料内腔；而样品 4 和样品 5 由于粒径与填料尺寸相近，只要充分搅拌，就可以在填料中以单个颗粒的状态分散开来。催化剂的团聚近似于 Pt 粒子分布不均的大粒径催化剂，导致催化性能变差，这解释了催化测试结果中，样品 4 和样品 5 的表现明显优于前三种样品的现象。

样品 4 与样品 5 粒径相差不大，作用机制不同。样品 4 的大孔结构使其散热性很强，但 Pt 粒子通过范德华力附着于大孔孔壁并不稳固，Pt 粒子损耗太大是不可忽视的缺点。样品 5 的狭缝增大了比表面积，Pt 粒子的良好分散大大降低了对散热性的需求，最终表现出最优催化性能。

5. 结论

本文参考国外文献以及国内工程经验，设计出针对 Pt-SDB 催化常温氢氧复合的性能测试体系。其中，直接水冷式的反应形式填补了国内常温氢氧复合催化剂的测试空白；反应条件的设置能够充分体现出样品的催化性能，在反应器中间部分取样的操作难点也得到了突破。

通过对不同粒径 Pt-SDB 催化剂的比较分析，得到以下结论：

- 1) 催化剂的大孔结构在增加散热性的同时，会导致大量的 Pt 粒子流失，并不利于催化性能的提升。
- 2) 由于不锈钢填料最小的尺寸为 $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ ，所选用的催化剂粒径必须大于 0.6 mm 才能良好分散于填料中，进而充分体现其催化性能。

3) 狭缝的产生增加了催化剂的比表面积, 能够固定住大量的、粒径更均匀的 Pt 粒子, 同时增加气固接触面积, 使催化剂上的反应更加均匀平稳, 减少了反应热量的积累, 更有利于 Pt-SDB 在常温氢氧复合中的工程应用。

参考文献

- [1] Trenin, V.D., Vasyanina, T.V., Alekseev, I.A., *et al.* (1995) Full-Scale Experimental Facility for the Development Technologies for the Reprocessing of Tritium Contaminated Light and Heavy Water Wastes by CECE Process and Cryogenic Distillation. *Fusion Technology*, **28**, 767-771. <https://doi.org/10.13182/FST95-A30497>
- [2] Alekseev, I.A., Bondarenko, S.D., Vasyanina, T.V., *et al.* (1998) The Study of CECE Process at the Experimental Industrial Plant. *Fusion Technology*, **1**, 959-962.
- [3] Miller, J.M., Graham, W.R.C., Celovsky, S.L., *et al.* (2002) Design and Operational Experience with a Pilot-Scale CECE Detritiation Process. *Fusion Science and Technology*, **41**, 1077-1081. <https://doi.org/10.13182/FST02-A22749>
- [4] Kitabata and Takuya (2002) Tritium Handling Experience in 165MWe Power Generating Station, Fugen. *Fusion Science and Technology*, **41**, 356-360. <https://doi.org/10.13182/FST02-A22611>
- [5] Iwai, Y., Misaki, Y., Hayashi, T., *et al.* (2002) The Water Detritiation System of the ITER Tritium Plant. *Fusion Science and Technology*, **41**, 1126-1130. <https://doi.org/10.13182/FST02-A22759>
- [6] Cristescu, I., Cristescu, I.R., Dörr, L., *et al.* (2005) TRENDA Facility for Trade-Off Studies between Combined Electrolysis Catalytic Exchange and Cryogenic Distillation Processes. *Fusion Science and Technology*, **48**, 97-101. <https://doi.org/10.13182/FST48-97>
- [7] Zhang, H., Hu, S. and Wu, Q. (2003) Preparation of Hydrophobic Catalyst for Hydrogen-Oxygen Recombination. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, **25**, 146-150.
- [8] 张红见. 氢氧复合疏水催化剂的制备[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2002.
- [9] 邵明昶, 胡石林, 吴全锋. 常温催化氢氧化合过程研究[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(3):129-129.
- [10] 邵明昶. 常温催化氢氧化合过程研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2002.
- [11] 胡胜, 杨亮, 熊亮萍, 等. 基于 Pt/C/FN 疏水催化剂的常温氢氧复合反应[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 134-139.
- [12] 罗阳明, 孙颖, 彭述明, 等. 含氚重水提氚工艺技术进展[C]//第二届全国核技术及应用研究学术研讨会大会论文摘要集, 2009.
- [13] Chuang, K.T., Seddon, W.A., Quaiattini, R.J., *et al.* (1986) Safe Recombination of Hydrogen and Oxygen with Wet-proofed Catalysts. Hydrogen Systems. *The International Symposium on Hydrogen Systems*, Beijing, 7-11 May 1985, 507-514. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8375-3.50106-5>
- [14] Rozenkevich, M., Andreev, B., Magomedbekov, E., *et al.* (2005) Development and Improvement of Devices for Hydrogen Generation and Oxidation in Water Detritiation Facility Based on CECE Technology. *Fusion Science and Technology*, **48**, 124-127. <https://doi.org/10.13182/FST05-A894>
- [15] Ionita, G. and Stefanescu, I. (1998) Catalytic Mixed Packing for H₂-O₂ Recombination at Low Temperature. In: Saetre T.O., Ed., *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, Springer, Dordrecht, 419-424. https://doi.org/10.1007/978-94-015-9054-9_56