

# 钯合金膜分离器的氕氘分离系数测定

宋江锋, 罗德礼, 熊义富, 刘从贤

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 本工作涉及钯合金膜氢同位素分离器设计, 以及分离器的分离系数与温度、分流比、气体流速等因素间关系的实验研究。研究表明: 分离系数随温度的升高而下降, 当温度从 573 K 升至 723 K 时, 对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub>, 在进料流速为 5 L/min、分流比为 0.1 条件下, 分离系数由 2.09 降至 1.85, 分流比为 0.2 时, 分离系数由 1.74 降至 1.52; 分流比增大, 分离系数降低, 在 573 K、进料流量为 5 L/min 时, 对于 15.0% H<sub>2</sub>-85.0% D<sub>2</sub>, 当分流比由 0.050 升至 0.534 时, 分离系数由 2.43 降至 1.35, 对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub>, 分流比由 0.050 升至 0.688 时, 分离系数由 2.87 降至 1.30; 对于一定的分离过程, 原料气体流速存在最佳值, 达到该值时, 分离系数最大。

**关键词:** H-D 分离系数; 钯合金膜; 氢同位素分离

中图分类号: TG146.41

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)06-0667-04

## H-D Separation Factor Measurement by Palladium Alloy Membrane Separator

SONG Jiang-feng, LUO De-li, XIONG Yi-fu, LIU Cong-xian

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** A palladium alloy membrane separator was designed in order to develop its separation performance between H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. The separation factor of the single stage was affected by the temperature, the feed gas component, the split ratio and the gas flow rate, etc. The H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> separation factor decreases with the increasing of temperature. In the range of 573-723 K, when the feed rate is 5 L/min, the separation factor of 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub> decreases from 2.09 to 1.85 at 0.1 of split ratio and from 1.74 to 1.52 at 0.2 split ratio. At 573 K and the feed rate of 5 L/min, the separation factor of 15.0% H<sub>2</sub>-85.0% D<sub>2</sub> decreases from 2.43 to 1.35 with the increasing of split ratio from 0.050 to 0.534, and for 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub>, the separation factor decreases from 2.87 to 1.30 with the increasing of split ratio from 0.050 to 0.688. When the separation factor is the biggest, the flow rate of feed gas is in a perfect value. In order to obtain a best separation performance, perfect flow rate, lower temperature and reflux ratio should be chosen.

**Key words:** H-D separation factor; palladium alloy membrane; hydrogen isotope separation

钯合金膜对氢气具有较好的选择性透过能力、良好的机械性能和可逆吸放氢能力,已广泛应用于催化加氢、催化裂解反应器和氢气的净化工艺中<sup>[1-3]</sup>。20世纪80年代以来,Wileman等<sup>[4-6]</sup>研究了钯合金膜的氢同位素选择性透过能力,提出了用钯合金膜分离氢同位素的设想。罗德礼等<sup>[7-9]</sup>对一系列钯合金膜的氢同位素分离效应进行了研究,进一步证实了钯合金膜用于氢同位素分离的可行性。钯钇合金膜与其它合金膜相比,具有更好的氢同位素分离能力<sup>[3,4]</sup>。本工作采用Pd-8%Y(原子百分比)合金管作为分离膜设计钯合金膜分离器,初步的实验结果和理论估算<sup>[8]</sup>表明,该分离器完全适合大规模应用的需要。但到目前为止,尚未见有关钯合金膜分离氢同位素的分离系数与温度、分流比等的关系方面的系统研究,对钯合金膜级联分离氢同位素的研究尚停留在理论阶段。因此,本工作针对该分离器进一步应用的需要,研究温度、分流比、流量等因素对钯合金膜分离器氢同位素分离效率的影响,为级联分离系统的设计提供数据支持。

## 1 实验原理

### 1.1 钯合金膜分离氢同位素

钯合金膜分离氢同位素基于氢气在钯中的溶解度、扩散系数和表面反应动力学特征的差异。将一定组成的氢同位素混合气体 $F_{in}$ 按图1所示的方式通过钯合金膜,该膜将流入分离器的混合气体分为透过气体 $F_p$ 和未透过气体 $F_{unp}$ 两部分。由于钯合金膜对氢气的同位素效应,透过端气体和未透过端气体组成将发生变化。对于氢气二元气体,透过端气体中的氘得到富集,而未透过端气体中的氘则得到富集。

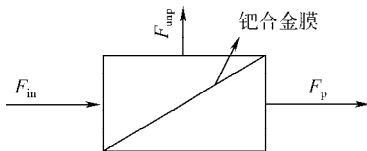


图1 钯合金膜分离氢同位素示意图

Fig. 1 Sketch diagram of hydrogen isotope separation by palladium alloy membrane

### 1.2 分离系数

为度量同位素分离的效果,引入分离系数 $q_{ij}$ 。对于氢气混合气体,分离系数 $q_{ij}$ ( $i, j = H, D$ )定义为:

$$q_{ij} = f(\varphi, T) = \frac{(\varphi_i/\varphi_j)_{F_p}}{(\varphi_i/\varphi_j)_{F_{unp}}} \quad (1)$$

其中: $\varphi_i, \varphi_j$ 分别为混合气体中同位素 $i, j$ 的体积分数。 $q_{ij}$ 越大,同位素分离效果越好, $q_{ij}$ 通常与气体组成、膜温度、气体分流比、流速等因素有关。

### 1.3 分流比

分流比定义为分离过程中“产品气”与“原料气”之间的比例,它定量描述分离过程中产品气的产率。在图1中,分流比 $\lambda$ 可表示为:

$$\lambda = F_{unp}/F_{in} \quad (2)$$

## 2 实验

实验所用钯合金膜购自西北有色金属研究院,为管状结构,长9 m、直径2 mm、膜厚0.08 mm。实验装置示于图2。分离器的加热采用管式电炉外加热方式。实验时,首先在573 K下通入氢气一定时间,对钯合金膜进行活化;然后让一定流量的氢同位素混合气体通过钯合金膜分离器,待进料口和未透过端的流量稳定一段时间后,同时快速关闭气体出口、泵和取样器的阀门,分别收集未透过和透过气体进行质谱分析。

在实验过程中,为使流经分离过程的气体对后续分离过程的影响达到最小,采用大体积容器收集未透过气体,对于透过的气体,则采用抽真空的方法维持膜后的压力基本为0。

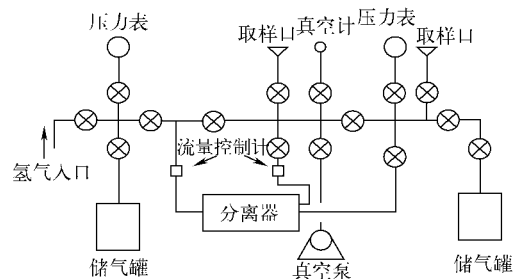


图2 氢同位素分离实验系统示意图

Fig. 2 Schematic drawing of hydrogen isotope separation system

### 3 结果与讨论

#### 3.1 温度对氢同位素分离的影响

钼合金膜分离器对氢同位素的分离基于氢同位素在钼合金膜中的渗透率的差异。温度的变化会对氢和氘的渗透率产生影响,进而影响到氢和氘在钼合金膜分离器中的分离系数。当进料流量为 5 L/min 时,不同分流比下温度与钼合金膜分离器对氢气混合气体的分离系数间的关系示于图 3。由图 3 可见:分流比一定时,氢气分离系数随温度升高而降低,对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8%D<sub>2</sub> 气体,温度从 573 K 升至 723 K 时,在分流比为 0.1 条件下,分离系数由 2.09 降至 1.85;分流比为 0.2 时,分离系数由 1.74 降至 1.52。

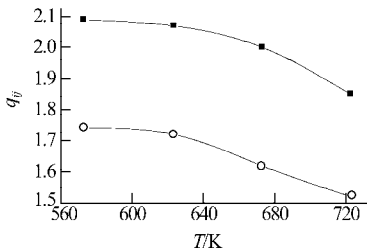


图 3 一定分流比下钼合金膜分离器对 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub> 的分离系数与温度的关系

Fig. 3 Relationships between separation factors and temperatures at certain split ratios

■——分流比 0.1; ○——分流比 0.2

#### 3.2 分流比对分离系数的影响

当进料流量为 5 L/min 时,573 K 下对富氢和富氘的氢同位素混合气体的分离实验结果示于图 4。由图 4 可见,分离系数随着分流比的增大而降低。对于 15.0% H<sub>2</sub>-85.0% D<sub>2</sub> 气体,当分流比由 0.050 升至 0.534 时,分离系数由 2.43 降至 1.35;对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub> 气体,当分流比由 0.050 升至 0.688 时,分离系数由 2.87 降至 1.30。

#### 3.3 气体流速对分离系数的影响

不同温度和流速下的分离系数测定结果示于图 5。在本实验中,由于采用几乎不含其它杂质的氢同位素混合气体,且未加入载气,因此,在气体流速较低情况下,分离系数较低。由于膜的选择透过性因素,气体从高压侧透过膜到低压侧,未透过侧氘所占的比例较大,氘在膜

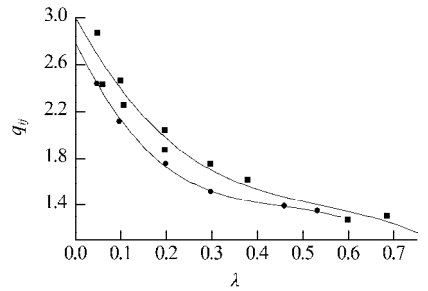


图 4 573 K 下不同丰度气体分流比与分离系数的关系

Fig. 4 Relationships between split ratios and separation factors at 573 K for various isotopic abundance

■——15.0% H<sub>2</sub>-85.0% D<sub>2</sub>;  
●——66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub>

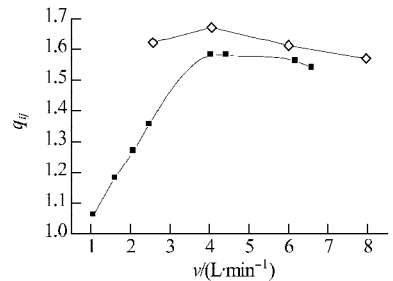


图 5 不同流速下氢气混合气体的分离系数

Fig. 5 Separation factors of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> at various gas flow velocity

■——60.8% H<sub>2</sub>-39.2% D<sub>2</sub>, 773 K;  
◇——84.3% H<sub>2</sub>-15.7% D<sub>2</sub>, 573 K

表面附近积累,形成了由膜表面到气体之间的具有浓度梯度的边界层,它将引起气体从膜表面通过边界层向气体主体扩散。因此,随着气体流速的增加,分离系数逐渐增大;气体流速特别大时,氢同位素混合气体中的大部分尚未经过分离膜时已流出,由此造成气体分离效率降低。这样,在分离过程中,气体的流速存在一最佳值,在该值下,分离系数可达到最大值。对于 60.8% H<sub>2</sub>-39.2% D<sub>2</sub> 气体,在 773 K 时,最佳流速为 4.2 L/min,此时的分离系数为 1.58;对于 84.3% H<sub>2</sub>-15.7% D<sub>2</sub> 气体,在 573 K 时,最佳流速为 4.05 L/min,此时的分离系数为 1.67。

### 4 结论

1) 钼合金膜分离器的氢气分离系数随温

度的升高而下降。在进料流量为 5 L/min 条件下,对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub> 气体,温度由 573 K 升高至 723 K 时,分流比为 0.1 下的分离系数由 2.09 降至 1.85;分流比为 0.2 时的分离系数由 1.74 降至 1.52。

2) 分流比增大,分离系数降低。在 573 K、进料流量为 5 L/min 条件下,对于 15.0% H<sub>2</sub>-85.0% D<sub>2</sub>,当分流比由 0.050 增至 0.534 时,分离系数由 2.43 降至 1.35;对于 66.2% H<sub>2</sub>-33.8% D<sub>2</sub>,当分流比由 0.050 升至 0.688 时,分离系数由 2.87 降至 1.30。

3) 对于一定的分离过程,原料气体流速存在最佳值,达到该值时,分离系数最大。

4) 为获得最佳的氘气分离效果,在确定丰度下,应选择合适的流量,并在尽可能低的温度和分流比下进行分离。

#### 参考文献:

- [1] SHU J, GRANDJEAN B, NESTE A, et al. Catalytic palladium-based membrane reactors: A review[J]. Can J Chem Eng, 1991, 69: 1 036-1 061.
- [2] HUGHES R. Composite palladium membranes for catalytic membrane reactors[J]. Membrane Technology, 2001, 131: 9-13.
- [3] 陈绍华, 邢丕峰, 陈文梅. 稀有金属在氢气纯化中的应用[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 8-17.  
CHEN Shaohua, XING Pingfeng, CHEN Wenmei. The application of rare-noble metals to the purification of hydrogen[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 8-17(in Chinese).
- [4] WILEMAN R, HARRIS I. The permeability behavior of protium and deuterium through a Pd-7.5% Y membrane[J]. Journal of Less-Common Metals, 1985, 109: 367-374.
- [5] RUMYANTSEV V, SHATALOV V, MISUNA G. Gas separation of hydrogen isotopes by means of multicell metal membrane [J]. Desalination, 2002, 148: 293-296.
- [6] AOKI K, OGATA Y, KUSAKABE K, et al. Applicability of palladium membrane for the separation of protium and deuterium[J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(5): 325-331.
- [7] LUO D L, SHEN C S, MENG D Q. Hydrogen isotope separation factors on palladium alloy membranes [J]. Fusion Science and Technology, 2002, 41(3): 1 142-1 145.
- [8] LUO D L, XIONG Y F, SONG J F, et al. Hydrogen isotope separation factors measurement for single stage hydrogen separators and parameters for a large-scale separation system [J]. Fusion Science and Technology, 2005, 48(1): 156-158.
- [9] 宋江锋, 罗德礼, 熊义富, 等. 钯合金膜分离器级串分离氢同位素[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 545-548.  
SONG Jiangfeng, LUO Deli, XIONG Yifu, et al. Separation of hydrogen isotopes with cascade palladium alloy membranes unit [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(4): 545-548(in Chinese).