

# 分离高纯氢用钯基合金膜简述

李银娥, 姜 婷

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘要:** 在Pd中添加Y、Cu、Ru或In,进一步制备钯合金膜后,其透氢率和强度等性能会发生变化。介绍了钯基合金膜的透氢性能和物理性能,以及温度和气体成份对性能的影响;描述了PdAg、PdCu、PdY、PdRu和PdInRu的性能特点及应用领域。

**关键词:** 钯合金; 分离; 高纯氢

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0049-04

## Brief on Palladium-based Alloy Films for Separation of High-purity Hydrogen

LI Yin'e, JIANG Ting

(Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** After adding Y, Cu, Ru or In to Pd to further prepare the palladium alloy membrane, its hydrogen permeability and strength properties will change. The hydrogen permeability and physical properties of palladium-based alloy films, as well as the influence of temperature and gas composition on properties are introduced. The performance characteristics and application fields of PdAg, PdCu, PdY, PdRu and PdInRu are described.

**Key words:** palladium alloy; separation; high purity hydrogen

为了满足不断增长的能源需求,减少对石油和天然气的依赖,以及存在的环境污染和资源枯竭问题。目前,氢气是最有可能的替代燃料。相比较其它资源,氢气是一个取之不尽、清洁和对环境无污染的可持续资源。氢能源工程对高纯氢( $\varphi(\text{H}_2) > 99.9999$ )的需求快速增长。美国常用变压吸附法制高纯氢,然而,该方法因为使用大量的吸附剂,降低了氢气净化的效率。

生产高纯度氢的最佳方法目前是通过选择性扩散分离,通过钯合金膜来完成,其中杂质气体的渗透性无限小。本文简述几种钯基合金膜的透氢性能及其影响因素,并介绍一些在用钯基合金膜的应用。

## 1 钯基合金膜的性能和影响因素

### 1.1 氢分离膜性能要求

氢渗透性指钯对氢及其氢同位素具有选择性透

过能力。高效氢分离膜合金必须具有高的氢渗透性,饱和氢时的低膨胀以及在300~700℃温度下运行时具有良好的耐腐蚀性和高的塑性和强度<sup>[1]</sup>。膜的可靠性主要是耐腐蚀性要好,它们的氢渗透性变化和在工作期间发生的结构变化有关。

钯基固溶体合金具有高的渗氢性能,而且具有很好的塑性加工性,主要是以微米级箔和管材的形式使用。钯与许多金属能形成固溶体,如与含量(质量分数,下同)在10%~30%的铌、钼、钨、钽、钨、铼和钒等难熔金属及低熔点金属锂、镁、铟、铅、锡和铋等形成钯合金。而且钯的一大特征就是存在较宽的固溶体区域(质量分数10%~15%),能与大多数元素形成钯基二元合金固溶体。为了避免晶格内部氧化和夹杂物,所有原料的纯度应不低于99.95%。通过真空感应熔炼或电弧熔炼制备钯合金,经中间真空退火、冷轧或冷拉可以加工出微米级的箔材和毛细管材。

## 1.2 钯合金膜的透氢性能

表 1 为几种钯合金膜透氢性能<sup>[2]</sup>。从表 1 中可

以看出, Pd-7Y (质量分数, %)合金具有最高的氢渗透性。

表 1 不同温度下钯合金膜的透氢性能<sup>[2]</sup>

Tab.1 Specific hydrogen permeability of palladium-based membrane alloys at different temperature (mL/(s·cm<sup>2</sup>))

合金	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃
Pd	—	—	0.7	0.8	1.01	1.18	1.35	1.50	1.68
Pd-7Y	—	2.6	3.1	3.6	4.13	4.59	5.18	5.57	5.7
Pd-40Cu	—	1.1	1.3	1.5	1.65	1.75	—	—	—
Pd-6Ru	0.3	0.4	0.55	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.8
Pd-6In-0.5Ru	—	0.7	0.85	1.0	1.2	1.5	1.7	1.9	2.2

## 1.3 钯合金膜的力学性能

表 2 为几种钯合金膜的力学性能<sup>[3]</sup>。从表 2 中可以看出, 具有最高的氢渗透性的 Pd-7Y 合金同时具有最高强度(600 MPa), 但其塑性加工性能相对较差, 成材率比较低, 但也能加工出厚度为 5 μm 的膜材和壁厚为 5 μm 毛细管材。

表 2 不同钯合金膜退火态的力学性能<sup>[3]</sup>

Tab.2 Mechanical properties of palladium-based membrane alloys in the annealed state

合金	硬度(HV)	拉伸强度/MPa	延伸率/%
Pd	40	300	28
Pd-7Y	172	600	16
Pd-40Cu	120	500	22
Pd-6Ru	142	550	20
Pd-6In-0.5Ru	114	480	26

## 1.4 温度对钯合金膜性能影响

氢气在钯合金中的溶解度(x(H))约为 0.3%~0.6%, 氢溶解时会引起钯合金体积的增加, 是造成膜组件密封泄露的主要原因。因此, 研究氢气气氛中钯合金膜的热膨胀在设计膜组件时是比较重要的。钯合金在氢气压力为 0.1 MPa 时的线膨胀值见表 3。

表 3 钯基合金膜在氢气中的线膨胀<sup>[4]</sup>

Tab.3 Linear thermal expansion of palladium-based membrane alloys in hydrogen

合金成分	30℃	50℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
Pd-7Y	3.2	2.8	2.37	2.0	0.96	0.76	0.46	0.30	0.23	0.19	0.11
Pd-40Cu	3.1	2.7	2.2	1.8	0.57	0.50	0.43	0.28	0.20	0.14	—
Pd-6Ru	2.74	2.42	1.7	0.25	0.15	0.09	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04
Pd-6In-0.5Ru	4.1	3.5	3.2	2.3	0.76	0.63	0.5	0.32	0.25	0.19	0.13

正常工作时要求材料的热膨胀必须保持在 1% 以下, 根据表 3 可以判断不同合金膜的工作温度范围。对于 Pd-6Ru 合金, 最低的热膨胀工作温度范围为 150~500℃。Pd-40Cu 合金的最低工作温度范围为 200~450℃, 在 450℃ 以上, 出现无序的面心立方(fcc)相, 透氢率降低。Pd-7Y 和 Pd-6In-0.5Ru 合金的最低工作温度范围为 300~600℃。

## 1.5 气体成分的影响

钯合金膜和合金膜组件的稳定性取决于透氢性。在含氢气体混合物中将钯合金膜组件从室温加热至 300℃ 左右, 然后冷却会导致由于吸氢而出现

膜的体积增加。因此, 膜的加热和冷却通常在真空或惰性气体气氛中进行。在碳氢化合物燃料转化合成气中有二氧化碳存在的情况下, Song 等<sup>[5]</sup>研究了加热和冷却过程中合金膜的透氢性。50 μm 厚的合金膜在真空中反复加热和冷却, 然后放入二氧化碳气氛中, 再次在真空中冷却膜时, 在不同温度下测量透氢性。在 200~600℃ 的选定温度范围(Pd-Cu 合金, 200~400℃), 发现透氢性与膜的前后压差无关。除了 Pd-7Y 合金之外, 在二氧化碳中加热和冷却膜, 之前和之后比表面积没有变化, 表明在这个温度范围内膜结构没有变化。当合金膜在真空中加热和冷

却后观察到同样的结果。因此，我们得出结论：由 Pd-40Cu, Pd-6Ru 和 Pd-6In-0.5Ru 合金制成的膜组件可以在 CO<sub>2</sub> 气氛中加热至 300℃ 左右，这就不需要在真空或惰性气体中进行，简化过程并降低了生产成本。

## 2 几种钯合金膜的性能及应用

### 2.1 Pd-Ag 合金

钯-银合金膜已经得到了广泛应用。其中 Pd-23Ag 合金是常用的钯合金，其塑性很好，在 600℃ 时氢渗透率为 3.4。但高银含量的钯合金膜在 450℃ 以上的氢纯度会降低，因为在纯氢制备的中会有微量的氧存在，此外，钯-银合金在含有少量硫化氢的气体中会中毒，限制了其应用范围。

### 2.2 Pd-Y 合金

含有稀土金属钇的 Pd-7Y 合金具有最大的氢渗透率和强度。在某些温度下，其氢气渗透率超过了 Pd-23Ag。由于其在二氧化碳存在条件下的不稳定性，需要进一步优化该合金的使用条件<sup>[6]</sup>。

由 Pd-7Y 合金制成的膜在氩气和氢气，氮气和氢气，以及氮气和氢气的混合物中具有良好的耐腐蚀性和高的透氢率。因此，该合金用于从氢-氮混合物中分离高纯度氢(相对于氢同位素的氮净化)、氮解离产物和用于液氮的生产。另外，该 Pd-Y 合金对氢的同位素具有选择透过性，目前已广泛应用于氢气的纯化及氢同位素氘、氚的分离，纯化的氢气纯度可达 6N 以上。

### 2.3 Pd-Cu 合金

当钯与铜合金化时，较低的铜添加量最初导致氢气渗透率的下降。但是含铜 38%~42% 的钯合金中显示出低于 600℃ 的固态排序而氢渗透率增加。Pd-Cu 合金的塑型加工性能好，目前西北有色金属研究院已加工出 2~5 μm 的 Pd-40Cu 合金箔带。这种合金由于铜含量高而节省了大量成本，在碳氢化

合物介质中使用时具有耐腐蚀性。而且在 280~320℃ 的温度下能稳定运行，可用于从水蒸气-甲醇转化产物中分离氢。

### 2.4 Pd-6Ru 合金

该合金的氢渗透性最低，热膨胀小。它可以在低温(150℃)的烃介质和来自硅生产(H<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>+SiCl<sub>4</sub>+HCl+CnHn)的废物中分离氢。

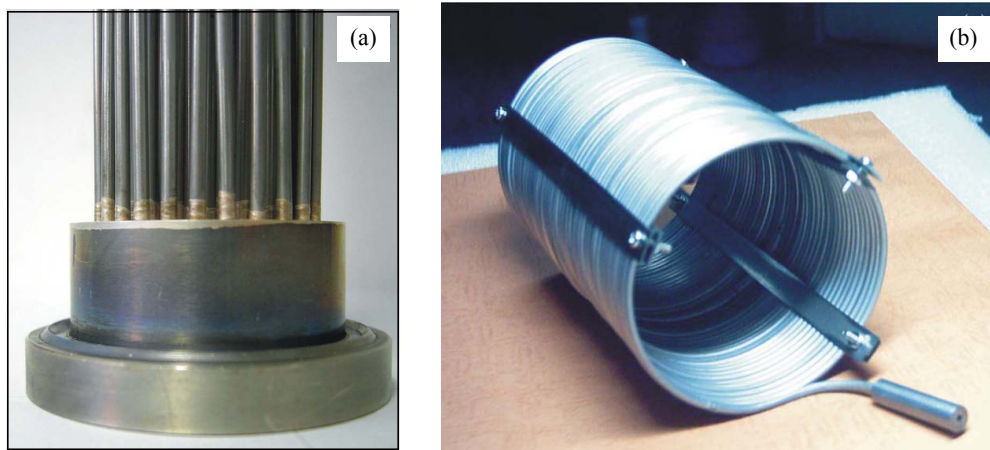
### 2.5 Pd-6In-0.5Ru 合金

向 Pd-6In 基体中添加 0.5% 的钌，所得 Pd-6In-0.5Ru 合金合金的强度明显地增加，该合金具有强度、塑性、氢渗透性和耐腐蚀性的最佳组合。在含氢气氛中的运行对其表面组成没有任何变化。并且在热循环和腐蚀性介质(CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>)中非常稳定，可用于从烃燃料和天然气转化产生的合成气中分离高纯度氢<sup>[7]</sup>。

## 3 氢气净化组件

目前，高纯度氢气的需求在不断增长，需要有效、可靠和低成本的氢气生产和净化的膜组件。因此，膜组件化是钯基合金膜生产的重要方向。膜组件可以以毛细管或箔膜材制成，由于圆盘型箔膜易于制备和易维修性，所以应用比较广。膜过滤组件由厚度为 20~50 μm 的钯基合金箔制成的直径为 50~150 mm 的圆盘膜形式应用。通过增加膜的压差，增加膜组件的数量或减小膜的厚度，提高膜氢分离单元的氢分离能力。

近年来西北有色金属研究院在钯合金多束毛细管组件和钯钌合金螺旋管组件应用方面做了许多工作，并且已大量应用于商业化生产。图 1 为制备的钯钌合金毛细管束过滤组件，管材的壁厚为 5~8 μm。该合金在钯基合金透氢材料中属塑性较差的，但通过研发优化工艺过程，产品成材率大幅度提高，且管材的壁厚可以做到更薄。



(a).  $\Phi 2 \times 0.08 \times 500$  mm, 50 根; (b).  $\Phi 2 \times 0.08$  mm 100 圈

图 1 钯钇合金管组件

Fig.1 The component of Pd-Y alloy tube

#### 4 结语

使用钯基合金膜从含氢气体混合物中分离高纯度氢气是工业生产高纯氢气最有效的、环保的、可持续和经济的方法，而且根据不同的钯合金类型应用于不同的工业领域，如石油化工业、原子能工业、燃料电池、质谱仪、单晶硅的拉制等。

#### 参考文献:

- [1] 徐恒泳. 高效钯膜氢气纯化器及其应用[J]. 工厂动力, 2010(3): 44-45.
- [2] NAVARRO R M, GUIL R, FIERRO J L G. Introduction to hydrogen production[M]//Compendium of hydrogen energy-hydrogen production and purification, Woodhead Publishing, 2015: 21-62.
- [3] SILVA B, SOLOMON I, RIBEIRO A M, et al.  $H_2$  purification by pressure swing adsorption using Cu-BTC [J]. Separation and purification technology, 2013, 118(6): 744-756.
- [4] LOPES F V S, GRANDE C A, RODRIGUES A E. Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: multicomponent breakthrough curves and PSA performance[J]. Chemical engineering science, 2011, 66(3): 303-317.
- [5] SONG C, KANSHA Y, ISHIZUKA M, et al. Conceptual design of a novel pressure swing  $CO_2$  adsorption process based on self-heat recuperation technology[J]. Chemical engineering and processing, 2015, 94: 20-28.
- [6] CASAS N, SCHELL J, PINI R, et al. Fixed bed adsorption of  $CO_2/H_2$  mixtures on activated carbon: experiments and modeling[J]. Adsorption-journal of the International Adsorption Society, 2012, 18(2): 143-161.
- [7] SCHELL J, CASAS N, MARX D, et al. Precombustion  $CO_2$  capture by pressure swing adsorption(PSA): Comparison of laboratory PSA experiments and simulations[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2013, 52(24): 8311-8322.