

高温高压下甲烷对透氢钯合金膜的影响

李亚宁¹, 李广忠¹, 王建忠¹, 任常弈凡², 金 辉², 郭烈锦²

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 以多元钯(Pd)合金膜为研究对象, 在 $H_2+0.1\%CH_4$ (体积分数) 混合气体中进行静态透氢实验。研究了高温(450, 550, 650 $^{\circ}C$)和高压(1, 10 MPa)下 CH_4 气体对 Pd 合金膜的影响。采用 SEM、金相显微镜、XPS 对与 CH_4 作用前后的 Pd 合金膜的表面形貌、微观组织和表面状态进行了表征与分析。结果表明, 与 CH_4 作用后 Pd 合金膜的质量仍保持稳定, 微观形貌没有变化。XPS 结果表明 CH_4 在高温高压下对 Pd 合金膜的表面化学状态也没有影响, 高温高压下 CH_4 既未发生碳化生成碳化物也未发生分解, 碳单质是通过表面吸附在 Pd 合金膜表面以 $-CH-$ 键的方式存在。与低温低压条件相比, 高温高压下 CH_4 分子与 H_2 分子在 Pd 合金膜表面的竞争吸附很弱, Pd 合金膜的 CH_4 吸附量很少, 可以忽略。

关键词: 甲烷; 钯合金膜; 高温高压; 影响

中图分类号: TG146.3⁺6; TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)12-0981-05

Influence of Methane on Hydrogen Permeation Pd Alloy Membrane in High Temperature and High Pressure

LI Yaning¹, LI Guangzhong¹, WANG Jianzhong¹, REN Changyifan²,
JIN Hui², GUO Liejin²

(1. State Key Laboratory of Porous Metals Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, static hydrogen permeation experiment of multicomponent palladium (Pd) alloy membranes was investigated in hydrogen gas with the presence of 0.1vol% methane gas. The influences of methane gas on Pd alloy membranes at high temperatures (450, 550, and 650 $^{\circ}C$) and high pressures (1, 10 MPa) were studied. Surface morphologies, microstructures and surface states of Pd alloy membranes were characterized and analyzed by SEM, metallurgical microscope and XPS. The results show that the quality of Pd alloy membrane is almost unchanged after being exposed in hydrogen gas with the presence of 0.1% methane gas. Furthermore, there is no variation on the surface morphology of Pd alloy membranes. XPS analysis shows that methane gas has no effect on the surface chemical state of Pd alloy membrane. Characterization peak of either carbides or decomposition was not observed. Carbon is adsorbed on the surface of Pd alloy membrane existing in the form of $-CH-$. Compared with low temperature and low pressure condition, there is a little methane gas adsorbed on the surface of Pd alloy membrane under high temperature and high pressure. It might result from that the competitive adsorption between methane and hydrogen on the surface of Pd alloy membrane at high temperature and high pressure is very weak, which could be ignored.

Key words: methane; Pd alloy membrane; high temperature and high pressure; influence

1 前 言

在天然气/水蒸气重整、煤炭超临界水气化等制氢技

术中, 除 H_2 外还会产生 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 等杂质。正是由于这些杂质的存在, 使钯(Pd)合金膜在实际应用中的透氢速率远低于其在纯氢体系中的理论值^[1-7]。文献报道造成该现象的主要原因是除 H_2 以外的杂质气体对 Pd 合金膜表面的毒化。这些杂质气体对 Pd 合金膜有两个方面的影响: 一方面是杂质气体分子与 H_2 分子在膜表面发生竞争吸附, 占据了膜表面 H_2 分子解离吸附活性位点, 导致膜的透氢性能下降; 另一方面是杂质气体分子在膜表

收稿日期: 2020-08-27 修回日期: 2020-09-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0600103)

第一作者: 李亚宁, 女, 1980 年生, 高级工程师,

Email: xiaoxi80625@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202008019

面发生化学反应,生成了金属碳化物或硫化物^[8-12]。目前,研究人员对 CO ^[13]、 CO_2 ^[14]、 H_2S ^[15] 等杂质气体影响 Pd 合金膜透氢性能进行了一些研究,初步系统分析了它们的毒化机理。然而,关于 CH_4 对 Pd 合金膜透氢性能的影响还没有系统的研究,也未形成统一的结论。

史蕾等^[16]研究发现,在温度为 200~450 °C、压力为 0.14 MPa 时,不同 CH_4 浓度(体积分数分别为 1%、2%、5%、10%)混合气体对 Pd 合金膜透氢性能的影响很小。Yoshida 等^[17]研究发现在 370 °C、0.1 MPa,低浓度 CH_4 (体积分数为 0.001%~1%)对商用 Pd-Ag-Au-Ru(Pd 的质量分数为 75%)合金膜的透氢性能不会产生影响。Chen 等^[18]在 250~450 °C 时将 $\text{H}_2 + 10\% \text{CH}_4$ (体积分数)混合气体通入纯 Pd、Pd-Ag、Pd-8%Gd(原子百分数)合金膜中,除纯 Pd 膜外,其它合金膜的透氢量均随温度的升高而明显下降。Moulder 等^[19]研究发现,当温度为 350~600 °C、混合气体压力为 0.1 MPa 时,与 CH_4 作用后 50 μm 厚的纯 Pd 膜的透氢量降低,同时 Pd 合金膜表面出现了积碳。综上所述,关于 CH_4 对 Pd 合金膜影响的研究主要集中在中低温(<450 °C)和低压(<0.2 MPa)下,而对于高温(>450 °C)、高压(>1 MPa)下的影响几乎没有研究。因此,本文重点研究 CH_4 在高温高压下对 Pd 合金膜的影响规律。

CH_4 是吸附在 Pd 合金膜表面还是在其表面形成含碳层抑制氢的渗透,与温度、压力以及 CH_4 浓度等有很大的关系。为了排除其他混合工质影响,采用 CH_4 与 H_2 的混合气体进行静态模拟实验,由于 CH_4 在以煤炭超临界水气化技术制得的富氢气体中的体积分数不超过 0.1%,因此从实际应用角度考虑,研究高温高压下体积分数为 0.1% 的 CH_4 对 Pd 合金膜的影响,为 Pd 合金膜在高温高压下的应用提供可行性。

2 实 验

将厚度为 80 μm 、直径为 2 mm 的轧制 Pd 合金膜管裁成长度为 14 mm 的样品,其名义成分为 Pd-20Ag-3Au-2Ni。Pd 合金膜透氢实验装置如图 1 所示,Pd 合金膜管与管式反应器由石墨套圈密封连接,管式反应器可通过程序升温系统加热到所需温度。将 H_2 和 CH_4 (体积分数为 0.1%)的混合气体通入实验装置 50 h,实验温度分别为 450, 550, 650 °C,混合气体压力分别控制在 1 和 10 MPa。实验前后的所有样品使用 METTLER TOLEDO 型天平(精度为 0.0001 g)进行称重,采用 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,日本)观察表面形貌,并用 EDS 分析表面化学成分;选取垂直于轧制方向的横截面,按照 GB/T 13298-91 标准(《金属显微组织检验方法》),以体积比为 3:2 的硝酸和盐酸混合溶液为腐蚀介

质腐蚀样品横截面 30 s,用棉花擦拭 30 s 后用去离子水冲洗干净,最后喷洒酒精吹干后,用 Olympus CX33 型金相显微镜观察实验前后 Pd 合金膜的显微组织和晶粒度变化。此外,采用 XEscalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS,美国)分析了所有样品表面的化学状态。



图 1 Pd 合金膜透氢实验装置

Fig. 1 Apparatus of H_2 permeation experiment for Pd alloy membrane

3 结果与讨论

3.1 Pd 合金膜的质量变化

在不同压力和温度下,将 Pd 合金膜置于 $\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$ 混合气体中 50 h 后,得到的 Pd 合金膜质量变化如表 1 所示,可以看出作用前后 Pd 合金膜的质量几乎没有变化。

表 1 与 CH_4 作用前后 Pd 合金膜的质量

Table 1 Weight of Pd alloy membranes before and after being exposed in methane gas

Sample	Pressure /MPa	Temperature /°C	Before exposure /mg	After exposure /mg
JW-1	1	650	0.1231	0.1229
JW-2	1	550	0.1231	0.1230
JW-3	1	450	0.1233	0.1232
JW-4	10	650	0.1233	0.1231
JW-5	10	550	0.1207	0.1208
JW-6	10	450	0.1229	0.1230

3.2 Pd 合金膜的表面微观形貌和显微组织

图 2 和图 3 分别是当 $\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$ 混合气体压力为 1 和 10 MPa 时,经过不同温度的静态试验后, Pd 合金膜的 SEM 照片。

由图 2a 可见,轧制拉拔完的 Pd 合金膜管的表面微观形貌并不是很光滑,有类似褶皱一样的突起。当混合气体压力为 1 MPa, Pd 合金膜在不同温度下暴露于 $\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$ 混合气体后,其表面微观形貌并没有变化(图 2b~2d)。当混合气体压力升高到 10 MPa 时, Pd 合金膜的表面微观形貌也没有发生改变,如图 3 所示。由

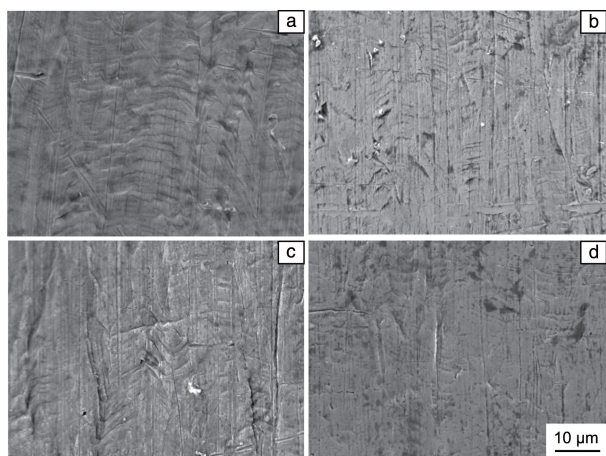


图 2 不同 Pd 合金膜表面的 SEM 照片：(a) 原始样品，(b) JW-1 样品，(c) JW-2 样品，(d) JW-3 样品

Fig. 2 SEM images of the surfaces to different Pd alloy membranes: (a) original sample, (b) JW-1 sample, (c) JW-2 sample, (d) JW-3 sample

此可以看出，无论在高压、低压或者高温、低温下， CH_4 对 Pd 合金膜的表面微观形貌均没有影响。图 4 是

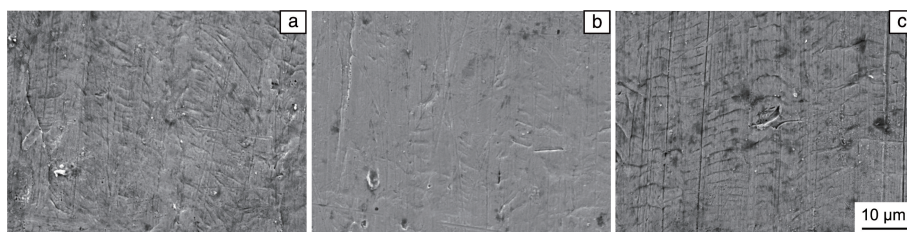
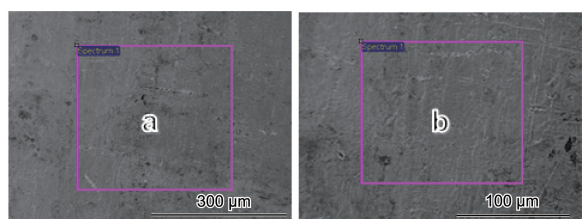


图 3 不同 Pd 合金膜表面的 SEM 照片：(a) JW-4 样品，(b) JW-5 样品，(c) JW-6 样品

Fig. 3 SEM images of the surfaces to different Pd alloy membranes: (a) JW-4 sample, (b) JW-5 sample, (c) JW-6 sample



Area	C	Ni	Pd	Ag	Au	Total
a	-	0.66	77.27	18.33	3.75	100.00
b	-	0.42	78.25	17.75	3.58	100.00

图 4 原始样品(左)和 JW-6 样品(右)的选区 EDS 分析结果

Fig. 4 EDS analysis results of original sample(left) and JW-6 sample (right) at selected areas

3.3 Pd 合金膜的表面化学状态

为了排除有机物的影响，先用 Ar 离子轰击刻蚀 Pd 合金膜样品 5 min，随后采用 XPS 对样品表面元素进行化学状态分析。图 6 是 Pd 合金膜与 $\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$ 混合气体在不同温度和不同压力下作用 50 h 后合金膜表面各金属

Pd 合金膜与 CH_4 作用前后其表面微区的 EDS 分析结果，它们的化学成分基本一致。

Pd 合金膜的显微组织和晶粒大小对其透氢性能有着非常重要的影响。所选择的合金膜在含 CH_4 富氢的高温高压气体中，能否继续保持组织不变化、晶粒不长大，是该合金膜能否在高温高压条件下使用的重要依据。因此，高温高压下 Pd 合金膜与 CH_4 作用后，需要对其横截面的显微组织和晶粒度进行评价。图 5 是 Pd 合金膜原始样品与 JW-4 样品的金相组织照片。Pd 合金膜在 650°C 、10 MPa 的 $\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$ 混合气体中暴露 50 h 后，与原始样品相比其显微组织没有变化，未出现新相。在此实验条件下，Pd 合金的再结晶温度提高了，因此其晶粒大小也未发生明显变化。综上， CH_4 并没有在 Pd 合金膜表面发生化学反应，它既没有分解也没有形成金属碳化物，故 CH_4 对 Pd 合金膜的表面微观形貌和显微组织都没有影响。与钯银合金 (PdAg_{23}) 相比，该四元合金的再结晶温度有所提高，经历 650°C 热处理后，晶粒没有明显长大，为其在高温高压下应用提供了可行性依据。

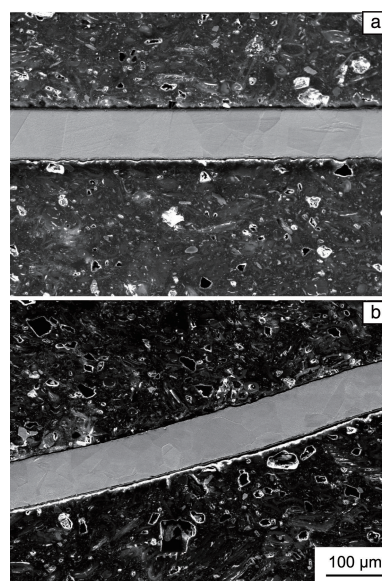


图 5 Pd 合金膜的金相组织照片：(a) 原始样品，(b) JW-4 样品

Fig. 5 Metallographic images of Pd alloy membranes: (a) original sample, (b) JW-4 sample

元素的 XPS 图谱。图 6a 中结合能为 335.00 和 340.36 eV 的特征峰分别对应 Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2}, 图 6b 中结合能为 368.30 和 374.00 eV 的特征峰分别对应 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2}^[19], 虽然与 CH₄ 作用后 Pd 合金膜中的 Pd 元素和 Ag 元素的特征峰轻微地向低能级端移动, 但都在 0.1 eV 以内, 因此, 与 CH₄ 作用后 Pd 合金膜中的 Pd 元素和 Ag 元素的化学状态没有改变。同样地, 如图 6c 和

6d 所示, Au 元素在 84.00 和 88.00 eV 处的特征峰, 以及 Ni 元素在 852.70 eV 处的特征峰分别对应于 Au 4f_{7/2}、Au 4f_{5/2} 和 Ni 2p_{3/2}^[19], 他们的结合能也轻微地向低能级端移动了 0.1 eV 左右, 故化学状态也没有发生改变。因此, Pd 合金膜与 H₂+0.1%CH₄ 混合气体在不同温度和不同压力下作用后, Pd 合金膜中的 Pd, Ag, Au, Ni 4 种元素仍然以金属态存在, 化学状态并未发生变化。

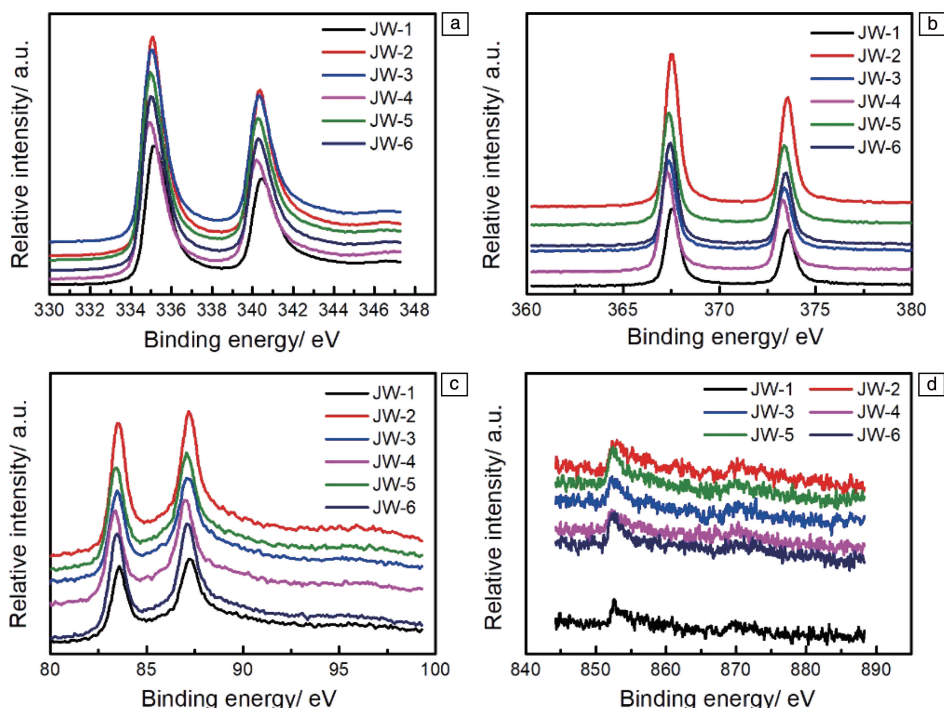


图 6 不同 Pd 合金膜表面金属元素的 XPS 图谱: (a) Pd 3d, (b) Ag 3d, (c) Au 4f, (d) Ni 2p_{3/2}

Fig. 6 XPS spectrum of metal elements on the surfaces of different Pd alloy membranes: (a) Pd 3d, (b) Ag 3d, (c) Au 4f, and (d) Ni 2p_{3/2}

图 7 是 Pd 合金膜与 H₂+0.1%CH₄ 混合气体在不同温度和不同压力下相互作用前后表面 C 元素的 XPS 图谱。结合能为 284.50 eV 的特征峰对应的是—CH—^[19], 说明 Pd 合金膜表面化学吸附的是—CH—。CH₄ 通过 Pd 合金膜后, 其分子经历键的断裂, 与合金膜表面的自由键形成化学键。此外, JW-4、JW-5、JW-6 3 个样品在此处的峰强明显低于 JW-1、JW-2、JW-3 的峰强, 而低温、低压(300 ℃、0.2 MPa)条件下的 JW-0 样品在此处的特征峰峰强最大, 说明该样品的 CH₄ 吸附量最大。随着温度升高、压力增大, Pd 合金膜的 CH₄ 吸附量逐渐降低。高温高压下, Pd 合金膜的 CH₄ 吸附量很少, 可以忽略不计。这是由于 CH₄ 分子占据 H₂ 分子解离吸附活性位的作用较弱, 因此在高温高压条件下 CH₄ 对 Pd 合金膜透氢速率的影响比低温低压下的小。H₂ 分子在 Pd 合金表面活性位的解离吸附是影响 Pd 合金膜透氢速率的关键步骤, 而 CH₄ 分子会与 H₂ 分子形成竞争吸附, 占据了 H₂ 分子解离吸附活性位, 从而影响 Pd 合金膜的透氢速率。

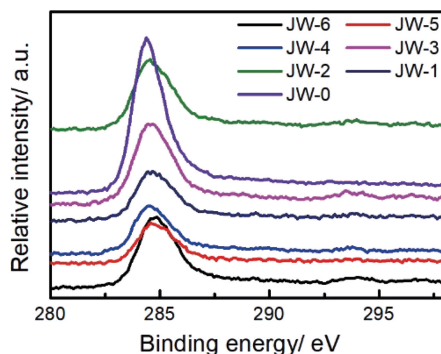


图 7 不同 Pd 合金膜表面 C 元素的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS spectrum of C 1s on the surfaces of different Pd alloy membranes

4 结 论

(1) Pd 合金膜与 CH₄ 作用前后其质量保持稳定, 表面微观形貌和显微组织没有变化。这是由于 CH₄ 没有发

生分解积炭反应，也未与 Pd 或 Pd 合金反应生成其他化合物，因此，Pd 合金膜的微观结构未发生改变。

(2) XPS 结果表明 CH_4 在高温高压条件下对 Pd 合金膜的表面化学状态无明显影响。与低温低压 (300 $^{\circ}\text{C}$ 、0.2 MPa) 条件相比，高温高压 (≥ 450 $^{\circ}\text{C}$ ， ≥ 1 MPa) 下 CH_4 在 Pd 合金膜表面的吸附量更小，这是由于 CH_4 分子在高温高压下占据 H_2 分子解离吸附活性位的作用较弱，故 CH_4 在高温高压下对 Pd 合金膜透氢速率的影响较低温低压下的小。

参考文献 References

- [1] GALLUCCI F, CHIARALLOTTI F, TOSTI S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2007, 32(12): 1837–1846.
- [2] MIGUEL V, MENDES A, TOSTI S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(17): 12680–12687.
- [3] LI H, GOLDBACH A, LI W Z, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2007, 299(1/2): 130–137.
- [4] LI H, GOLDBACH A, LI W, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters B[J], 2008, 112(39): 12182–12184.
- [5] CHABOT J, LECOMTE J, GRUMET C, *et al.* Fusion Technology[J], 1988, 14(2P2A): 614–618.
- [6] 卢成壮, 张瑞云, 程健, 等. 热力发电[J], 2019, 48(7): 142–148. LU C Z, ZHANG R Y, CHENG J, *et al.* Thermal Power Generation[J], 2019, 48(7): 142–148.
- [7] 陈兵兵, 林定标, 李慧. 天然气化工[J], 2018, 43(6): 100–106. CHEN B B, LIN D B, LI H. Natural Gas Chemical Industry[J], 2018, 43(6): 100–106.
- [8] MEJDELL A L, JØNDAHL M, PETERS T A, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2009, 68(2): 178–184.
- [9] DIDENKO L P, BABAK V N, SEMENSOVA L A, *et al.* Petroleum Chemistry[J], 2017, 57(11): 935–946.
- [10] 向富乐, 郭秀梅, 蒋利军. 稀有金属[J], 2019, 43(5): 461–469. XIANG F L, GUO X M, JIANG L J. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(5): 461–469.
- [11] HOU K, HUGHES R. Journal of Membrane Science[J], 2002, 206(1/2): 119–130.
- [12] 冯威, 刘颖, 连利仙, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2013, 42(4): 797–798. FENG W, LIU Y, LIAN L X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2013, 42(4): 797–798.
- [13] KATOH M, NISHIHARA K, KINOUCHI K, *et al.* International Journal of Modern Physics B[J], 2010, 24(15): 2833–2837.
- [14] UNEMOTO A, KAIMAI A, OTAKEA T, *et al.* Hydrogen Permeability of Palladium Alloy Membrane at High Temperatures in the Impurity Gases Co-Exisiting Atmospheres[C]//Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference 2006. Lyon: French Association for Hydrogen and Fuel Cells, 2006.
- [15] KAMAKOTI P, MORREALE B, CIOCCO M V, *et al.* Science[J], 2005, 307(5709): 569–573.
- [16] 史蕾, 洪学伦, 侯守福, 等. 石油化工[J], 2007, 36(7): 690–692. SHI L, HONG X L, HOU S F, *et al.* Petrochemical Technology[J], 2007, 36(7): 690–692.
- [17] YOSHIDA H, KONISHI S, NARUSE Y. Journal of the Less Common Metals[J], 1983, 89(2): 429–436.
- [18] CHEN F L, KINARI Y, SAKAMOTO F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 1996, 21(7): 555–561.
- [19] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOLE P E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.

(编辑 王 瑶)