

TCAP用载钯氧化铝性能测试及除甲烷工艺研究

陈佳悦, 胡石林*

中国原子能科学研究院, 北京

收稿日期: 2025年3月22日; 录用日期: 2025年4月15日; 发布日期: 2025年4月22日

摘要

本研究针对TCAP分离氢同位素技术中载钯氧化铝(Pd/Al₂O₃)的性能测试及甲烷杂质除杂工艺进行深入研究。通过物化性能测试和甲烷除杂实验, 全面评估了Pd/Al₂O₃作为TCAP分离材料的可行性与优势。结果表明, Pd/Al₂O₃具有高载钯量(45wt%), 良好的比表面积和致密的晶体结构, 通过优化的除杂工艺可有效降低甲烷杂质的生成, 为提高TCAP分离效率和稳定性提供了理论依据和技术支持。

关键词

TCAP, 载钯氧化铝, 甲烷除杂, 氢同位素分离

Research on Performance Test and Methane Removal Technology of Palladium Loaded Alumina for TCAP

Jiayue Chen, Shilin Hu*

China institute of ATOMIC Energy, Beijing

Received: Mar. 22nd, 2025; accepted: Apr. 15th, 2025; published: Apr. 22nd, 2025

Abstract

This study conducts an in-depth investigation into the performance testing of palladium-loaded alumina (Pd/Al₂O₃) and the impurity removal process of methane in the TCAP hydrogen isotope separation technology. Through physical and chemical performance tests and methane impurity removal experiments, the feasibility and advantages of Pd/Al₂O₃ as a TCAP separation material are comprehensively evaluated. The results show that Pd/Al₂O₃ has a high palladium loading capacity

(45 wt%), good specific surface area, and a dense crystal structure. Through an optimized impurity removal process, the generation of methane impurities can be effectively reduced, providing a theoretical basis and technical support for improving the efficiency and stability of TCAP separation.

Keywords

TCAP, Palladium-Loaded Alumina, Methane Impurity Removal, Hydrogen Isotope Separation

Copyright © 2025 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

氢同位素(H/D/T)分离是核聚变燃料循环及氦处理工艺的核心技术之一。热循环吸附法(TCAP)因其操作简便、分离效率高而备受关注[1] [2], 其性能关键取决于分离填料的选择。载钯氧化铝($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)因机械强度高、抗粉化性能优异, 成为 TCAP 的理想填料[3]-[5]。然而, 传统制备工艺下, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载钯量普遍较低, 并且将钯负载到多孔介质后, 多孔介质本身以及制备过程中也会引入一些新的杂质, 在后续循环吸放氢过程中可能会生成杂质气体, 影响分离效率和产品纯度。

现有研究多聚焦于提高 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的载钯量以及吸放氢性能, 但对杂质生成机制及除杂工艺的系统探索仍显不足。例如, Fukada 等[4]利用模压法制成了 Pd 含量 40 wt% 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒, 研究其吸放氢速率和循环稳定性。龙培虹等[6]以 Pd/Cl_2 为浸渍液, 通过浸渍-还原法将纳米 Pd 颗粒均匀分散于多孔氧化铝载体中, 制备了载钯量为 40.1 wt% 的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 吸氢速率较纯钯得到了显著提升, 并且展示了优异的循环稳定性和抗粉化能力, 却未涉及杂质气体抑制策略。此外, 针对甲烷除杂的工艺优化多依赖经验性实验, 缺乏热力学与动力学的理论支撑。本研究以高载钯量 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (45.15wt%)为对象, 通过系统表征其物化性能, 揭示杂质碳的存在形式及其对甲烷生成的影响机制, 并创新性提出高温高压氢气浸泡除杂工艺。结合热力学与动力学分析, 阐明温度、压力对甲烷析出的协同作用规律, 旨在为 TCAP 填料的性能优化与工程化应用提供理论依据[7]。

2. 实验

2.1. 实验材料

氧化铝、载钯氧化铝(委托北京有色金属研究院以 PdCl_2 作为前驱体, 通过浸渍还原法得到了高纯 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 H_2 。

2.2. 实验仪器

物化性能测试仪器: 荷兰 Panalytical Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)、美国 Agilent 5800 ICP-OES 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP)、美国 Micromeritics ASAP 2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)、日本 Rigaku Smartlab SE 型 X 射线衍射仪(XRD)、德国 ZEISS Sigma 300 型场发射电子显微镜(SEM)、日本 JEOL JEM-F200 透射电子显微镜(TEM)。

气体杂质释放仪器: 包括进气管路、流量计、压力计、真空计、真空泵、样品室和手动阀, 后端留有取样口连接气相色谱仪。装置示意图如图 1 所示。

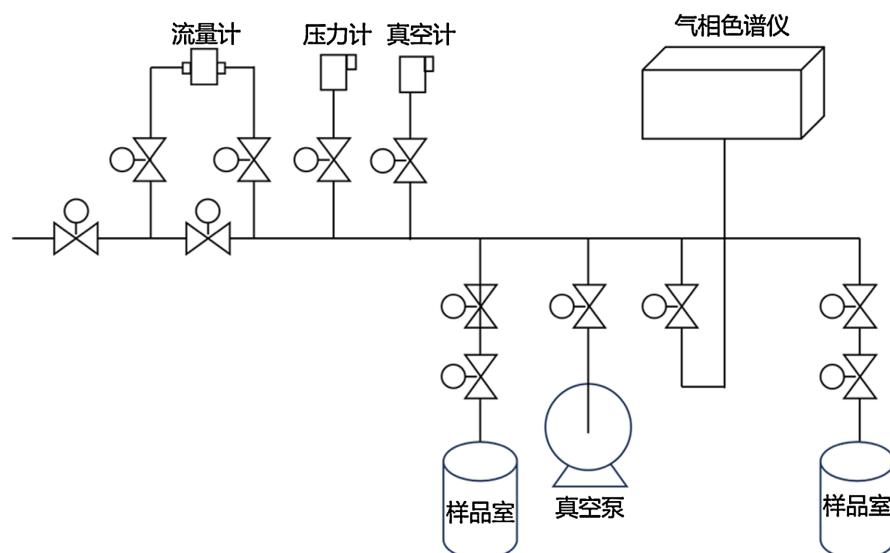


Figure 1. Schematic diagram of gas impurity release device
图 1. 气体杂质释放装置示意图

2.3. 实验方法

载钯量测试：采用 XRF 和 ICP-OES 技术，分别测定 Pd/Al₂O₃ 表面及整体钯含量。

比表面积及孔容、孔径分布测试：在液氮温度下测定 N₂ 吸/脱附等温线，采用 BET 法分析比表面积，BJH 法分析孔径分布。

晶体结构测试：采用 XRD 分析 Pd/Al₂O₃ 和空白 Al₂O₃ 的晶体结构。

显微形貌测试：利用 SEM 和 TEM 观察 Pd/Al₂O₃ 的显微形貌和 Pd 颗粒分布。

杂质含量测试：采用 GDMS 分析 Pd/Al₂O₃ 表面和近表面区域的杂质成分。

高温真空除杂：将 Pd/Al₂O₃ 样品在室温下抽真空至无气体释放，逐渐升温至 400℃，保持无气体释放后认为除杂成功。

浸泡法甲烷除杂实验：在气体杂质释放装置上，将高温除杂后 1.2 g 的 Pd/Al₂O₃ 样品在不同温度(300℃、400℃)和不同压力(0.4 MPa、0.6 MPa)下每浸泡 4 h，取气进行在线杂质气体含量测量。

3. 结果与分析

3.1. 物化性能分析

载钯量测试：采用 XRF 和 ICP-OES 技术，分别测定 Pd/Al₂O₃ 表面及整体钯含量。

比表面积及孔容、孔径分布测试：在液氮温度下测定 Al₂O₃ 和 Pd/Al₂O₃ 的氮气吸/脱附等温线。采用 BET 法分析材料的比表面积：
$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$
, $S = a_m \cdot n_m \cdot N_A$, $n_m = \frac{V_m}{22.414}$ 。V_a：吸附气体

体积；P/P₀：相对压力；V_m：单层吸附体积容量；C：常数；S：比表面积；a_m：氮气在 77 K 温度下液态六方密堆积的氮分子截面积，数值为 16.2×10⁻²⁰ m²；n_m：单层吸附容量；N_A：阿伏伽德罗常数。选取相对压力 0.05~0.3 之间的数据，作 $\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} \sim \frac{P}{P_0}$ 曲线，通过斜率和截距求得 V_m，进一步得材料比表面积

S。采用 BJH 法分析孔径分布。

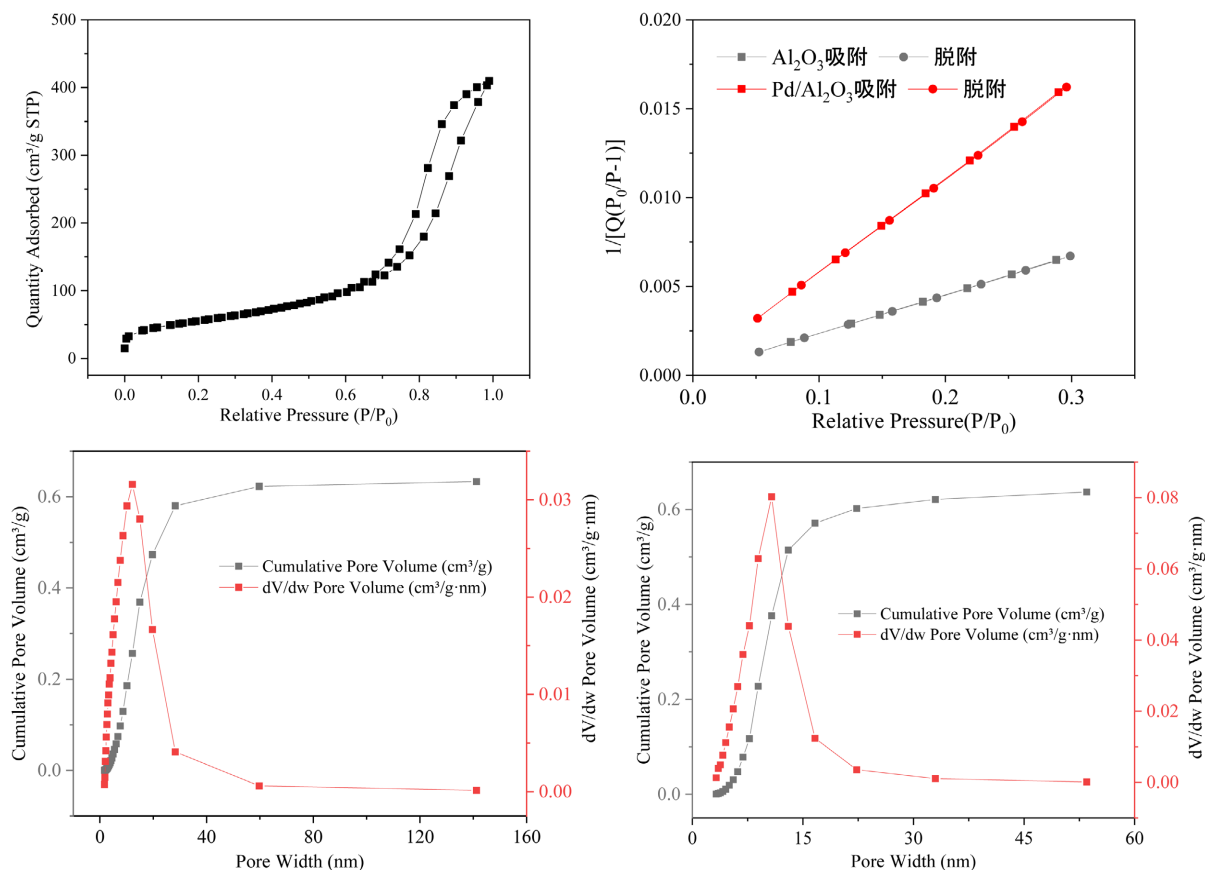


Figure 2. Diagram of the TCAP device [14]

图 2. TCAP 装置图[14]

由 N_2 吸/脱附等温线(图 2)可看出 Pd/Al_2O_3 和 Al_2O_3 均为 IV 型等温线, 具有显著的吸附 - 脱附滞后回环, 说明材料具有介孔结构(孔径在 2~50 nm 之间)。作 BET 曲线, 测得 Al_2O_3 比表面积为 $198.8 \text{ m}^2/\text{g}$, Pd/Al_2O_3 的比表面积为 $81.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。根据 Pd/Al_2O_3 和空白 Al_2O_3 的微分吸/脱附体积的孔径分布曲线可得, 空白 Al_2O_3 孔径主要集中于 12.2 nm 附近, 孔容为 $0.64 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而 Pd/Al_2O_3 的中孔孔径集中于 15.21 nm 附近, 孔容为 $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$, 说明说明 Al_2O_3 基体具有高比表面积, 负载的钯进入到了多孔 Al_2O_3 的孔洞中, 使其比表面积和孔容降低, 并且 Pd/Al_2O_3 表面也存在一定的孔隙, 并非是完整的钯膜, 可以便于氢与 Pd 进行充分接触。

晶体结构测试: XRD 衍射图如图 3 显示, Al_2O_3 粉末衍射峰强度相当弱, 表明可能不存在致密的晶体结构, 这有利于 Pd 和 Al_2O_3 之间的非结构性结合, Pd/Al_2O_3 粉末衍射峰显示出了 Pd 在 $20^\circ \sim 90^\circ$ 之间的所有峰, 未发现其它杂质的衍射峰, 表明 Pd/Al_2O_3 纯度较高, 还原过程比较完全。

显微形貌测试: 通过 SEM 技术可以观察到 Pd/Al_2O_3 样品表面显微形貌和结构特征。样品整球颗粒 SEM 结果如图 4 所示。样品整体呈现球形轮廓, 未看到裸露的白色基体部分, 说明在整个表面 Pd 均负载良好, 并且在较高放大倍数下可以观察到钯进入到氧化铝孔洞中, 氧化铝和钯之间形成了紧密结合, 有利于抑制吸放氢过程中钯的粉化现象。样品表面的钯膜比较疏松, 孔隙较多, 有利于钯和氢同位素之间的相互作用。这与上述 BET 测试结果一致, 钯进入到了氧化铝孔洞中导致了比表面积和孔容的降低, 并且钯膜表面也非完整光滑, 而是具有一定的孔隙。

通过 TEM 技术(图 5), 可以观察到 Pd/Al_2O_3 中 Pd 颗粒的微观情况。 Pd/Al_2O_3 粉末的 TEM 图像如

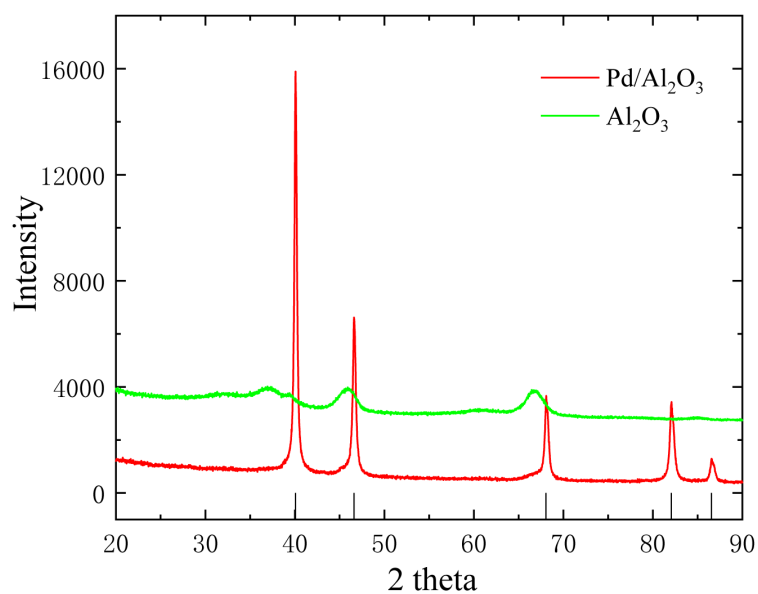


Figure 3. XRD diffraction patterns of Pd/Al₂O₃ and Al₂O₃ powders
图 3. Pd/Al₂O₃ 和 Al₂O₃ 粉末的 XRD 衍射图谱

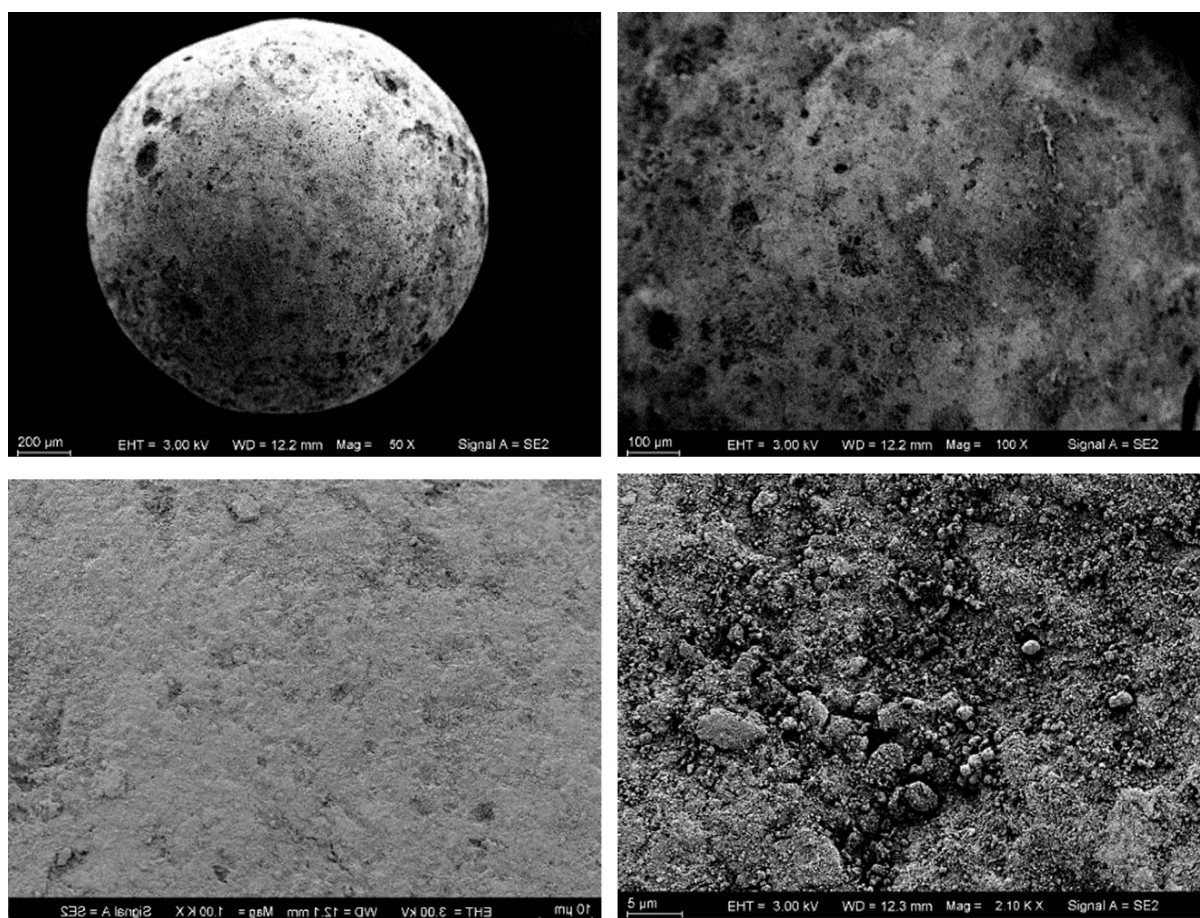


Figure 4. SEM image of Pd/Al₂O₃ whole sphere particles
图 4. Pd/Al₂O₃ 整球颗粒 SEM 图谱

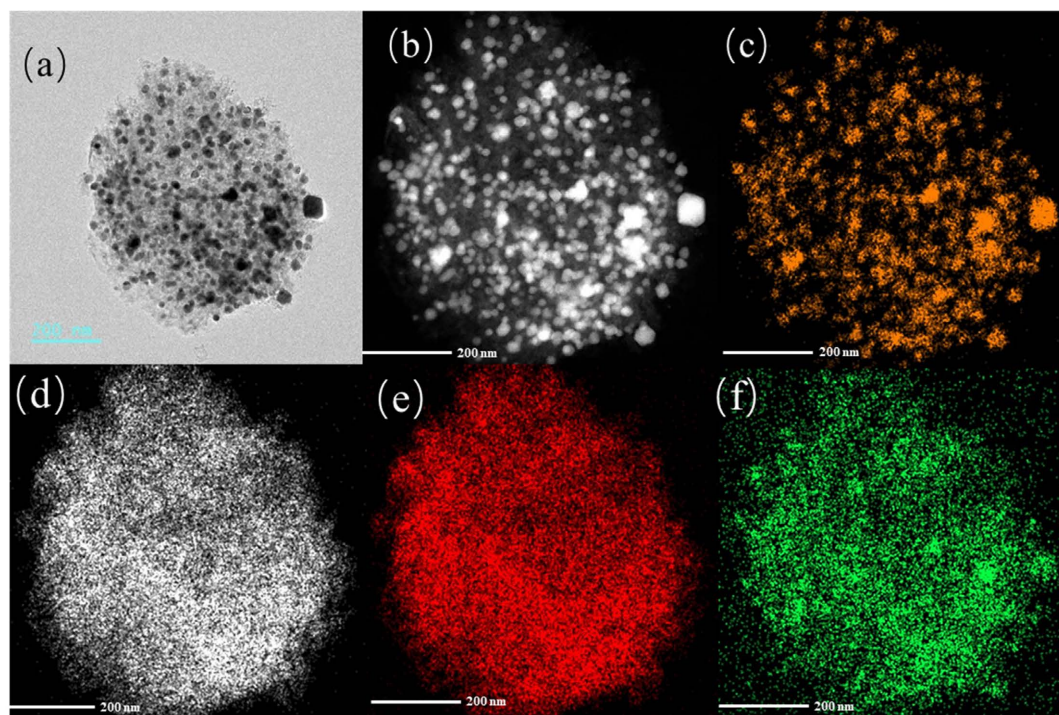


Figure 5. Brightfield TEM image (a), darkfield TEM image (b) and Pd (c), Al (d), O (e), C (f) of EDS spectrum scan of Pd/Al₂O₃
图 5. Pd/Al₂O₃ 的明场 TEM 图像(a), 暗场 TEM 图像(b)及 EDS 能谱面扫图 Pd (c)、Al (d)、O (e)、C (f)

图 5 所示, 图 a 为明场下(图 a 中黑色为 Pd 颗粒, 白灰色部分为 Al₂O₃ 基体), 图 b 为暗场下(图 b 中白色为 Pd 颗粒, 黑灰色部分为 Al₂O₃ 基体), 图像显示大部分 Pd 颗粒是均匀分散在 Al₂O₃ 上, 很少发生团聚, 钯颗粒尺寸最小在 10 纳米以下, 最大在 50 纳米左右, 这与 BET 测试中 Al₂O₃ 基体的孔洞分布一致, 也侧面表明钯颗粒进入了多孔基质 Al₂O₃ 孔洞内部。EDS 面扫图结果显示, 除了主要元素 Al、O、Pd, 还发现了杂质元素 C。由于 TEM 试样为极薄样品, 所选取的局部区域 C 元素含量可能较高, 并且由于 C 的分布与 Al、O 的分布趋于一致, 因此怀疑杂质 C 源可能来源于 Al₂O₃ 基体中。Pd 与 Al₂O₃ 中。在 TCAP 进行氢同位素分离过程中, 载 Pd 材料会在高低温下进行吸/放氢循环, 杂质 C 的存在可能会与 H 反应形成 CH₄ 气体, 杂质气体的生成会降低分离柱的分离效率和产品纯度, 因此有必要对材料进行一定的除杂处理。

3.2. 除甲烷分析

根据 TEM 图显示材料表面 C 杂质, 为防止其后续在氢气氛围下产生甲烷影响产品纯度, 将 Pd/Al₂O₃ 置于高温高压的氢气氛围下浸泡除甲烷, 保证 TCAP 入口洁净。

由图 6 可以看出, 第一次除杂时生成的甲烷含量是最高的, 第二次甲烷含量大幅度降低, 第三次基本降低至 10 ppm 左右, 至此以后降低的趋势非常缓慢, 第七次除杂时甲烷含量已经到了检测下限(0.7 ppm), 可认为除杂成功。将甲烷含量均换算成 0.6 MPa 下进行对比, 七次甲烷含量总和分别为 121.4 ppm (300℃/0.4 MPa), 259.8 ppm (400℃/0.4 MPa), 238.8 ppm (300℃/0.6 MPa), 582.4 ppm (400℃/0.6 MPa), 这表明这四个实验条件下, 400℃, 0.6 MPa 下除杂效果最好。温度和压力对载钯氧化铝中甲烷析出均有正相关, 高温及高压有利于甲烷析出。

温度影响: $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \Delta H < 0$ 。从热力学角度, 该反应为放热反应, 升高温度不利于反应正向进行, 但实验中高温反而促进甲烷析出, 表明动力学因素占主导。从动力学角度, 高温提高了反

应物分子动能, 降低活化能壁垒, 加速 C 与 H_2 的反应速率。 H_2 在钯表面可以解离形成活性 H 原子, 因此钯在甲烷生成过程中也起到了一定的催化作用。

压力影响: 高压增加 H_2 分压, 推动反应向气体分子数减少的方向(生成 CH_4)移动, 符合勒沙特列原理。

因此, 尽管热力学上高温不利于放热反应进行, 但动力学上高温高压显著提升了甲烷生成速率, 使其快速析出并被除去, 最终实现了高效除杂。

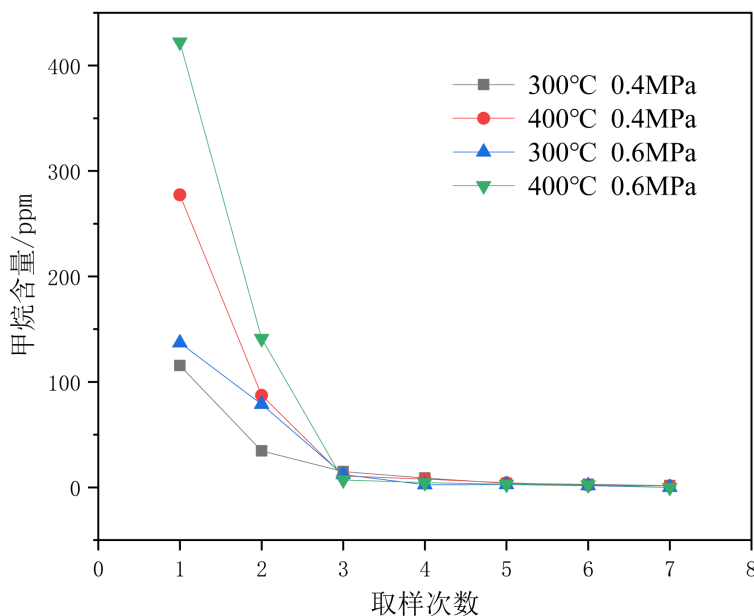


Figure 6. The graph of methane content precipitated under high temperature and high pressure conditions of Pd/Al₂O₃
图 6. Pd/Al₂O₃ 高温高压条件下析出的甲烷含量图

4. 小结

本研究通过物化性能测试与除杂实验, 明确了 Pd/Al₂O₃ 在 TCAP 中的应用潜力。具体结论如下:

1) Pd/Al₂O₃ 材料的载钯量为 45.15 wt%, 比表面积为 81.7 m²/g, 孔容为 0.32 cm³/g, 纳米钯颗粒均匀分散于 Al₂O₃ 孔道内, 兼具高活性与抗粉化性。

2) TEM 图像显示材料中存在杂质 C, 通过高温高压氢气浸泡可有效去除 C 杂质衍生的甲烷, 400°C、0.6 MPa 条件下经七次处理可使甲烷含量降至 0.7 ppm 以下。热力学与动力学分析表明, 高压促进反应平衡移动, 高温加速动力学过程, 二者协同提升除杂效率。

参考文献

- [1] Zhiznin, S.Z., Timokhov, V.M. and Gusev, A.L. (2020) Economic Aspects of Nuclear and Hydrogen Energy in the World and Russia. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 31353-31366. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.260>
- [2] Shahin, M.S., Orhan, M.F., Saka, K., Hamada, A.T. and Uygul, F. (2023) Energy Assessment of an Integrated Hydrogen Production System. *International Journal of Thermofluids*, **17**, 100262. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2022.100262>
- [3] Strzelczyk, F., Leterq, D., Wilhelm, A.M. and Steinbrunn, A. (1998) Gas-Solid Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes: A Comparison between Two Palladium Bearing Materials—Alumina and Kieselguhr. *Journal of Chromatography A*, **822**, 326-331. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(98\)00618-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(98)00618-9)
- [4] Fukada, S., Samsun-Baharin, M. and Fujiwara, H. (2002) Hydrogen Absorption-Desorption Cycle Experiment of Pd-Al₂O₃ Pellets. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 177-181. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00101-x](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00101-x)

- [5] 黄国强, 雷强华, 钱晓静, 等. 氢同位素分离用涂钼氧化铝性能研究[C]//中国仪器仪表学会仪表材料分会, 重庆仪表材料研究所, 中南大学, 《功能材料》期刊社. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第 5 分册). 2010.
- [6] 龙培虹, 白天驹, 熊良银, 等. 载钼氧化铝复合材料的制备及性能研究[J]. 原子能科学技术, 2023, 57(6): 1089-1098.
- [7] 王伟伟, 张玲, 余铭铭, 等. TCAP 氢同位素分离装置的小型化及分离性能[J]. 同位素, 2012, 25(1): 37-41.