



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105692549 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201410709667. 9

(22) 申请日 2014. 11. 28

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 杨维慎 李文平 朱雪峰

(74) 专利代理机构 大连格智知识产权代理有限公司 21238

代理人 刘晓琴

(51) Int. Cl.

C01B 3/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制备高纯度氢气的系统及方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备高纯度氢气的系统及方法。所述系统包括：膜反应器；密封于膜反应器中的透氧膜；分别装填于透氧膜两侧的催化剂模块 I 和催化剂模块 II；用于向透氧膜一侧导入原料气的气体导入装置 I，以及向透氧膜的相对侧导入吹扫气的气体导入装置 II；作为原料气的水蒸气，以及作为吹扫气的低纯度氢气。本发明制备高纯度氢气的方法是以低纯度氢气为原料在混合导体透氧膜反应器中分离得到高纯度氢气。该方法的氢气的分离速率和所获得氢气的纯度可与钯膜相媲美，且该方法所用的膜材料易于制备且价格低廉，有望取代价格昂贵的钯膜来制备高纯度氢气。

1. 制备高纯度氢气的系统,包括:
膜反应器(1);
密封于膜反应器(1)中的透氧膜(2);
分别装填于透氧膜(2)两侧的催化剂模块 I(7)和催化剂模块 II(8);
作为原料气的水蒸气,以及作为吹扫气的低纯度氢气;
用于向透氧膜(2)一侧导入原料气的气体导入装置 I(3),以及向透氧膜(2)的相对侧导入吹扫气的气体导入装置 II(5);

其中,催化剂模块 I(7)为水分解催化剂,与气体导入装置 I(3)同侧设置;催化剂模块 II(8)为氧化催化剂,与气体导入装置 II(5)同侧设置。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的透氧膜(2)为同时传导电子和氧离子的混合导体透氧膜。

3. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的水分解催化剂为钌基催化剂、铈基催化剂、铂基催化剂或镍基催化剂。

4. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的吹扫气选自纯氢(4N)、工业氢气或合成气。

5. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的气体导入装置 I(3)包括:

至少1个用于储存原料气的原料气容器;
用于连接原料气容器和膜反应器的原料气管道;
用于控制原料气流量的流量控制设备。

6. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的气体导入装置 II(5)包括:

至少1个用于储存吹扫气的吹扫气容器;
用于连接吹扫气容器和膜反应器的吹扫气管道;
用于控制吹扫气流量的流量控制设备。

7. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述的系统还包括:

与气体导入装置 I(3)同侧设置的用于收集高纯度氢气的产品采集装置 I(4),以及
与气体导入装置 II(5)同侧设置的用于收集副产品的产品采集装置 II(5)。

8. 制备高纯度氢气的方法,使用如权利要求1所述的系统,包括如下步骤:

①将两侧分别装填了催化剂模块 I(7)和催化剂模块 II(8)的透氧膜(2)密封在膜反应器(1)中;所述催化剂模块 I(7)为水分解催化剂,催化剂模块 II(8)为氧化催化剂;

②由气体导入装置 I(3)向透氧膜(2)的一侧通入原料气,同时,由气体导入装置 II(5)向透氧膜(2)的对侧通入吹扫气;所述原料气是水蒸气;所述吹扫气是低纯度氢气。

③原料气在催化剂模块 I(7)的作用下高温分解生成氧离子与氢气,其中氧离子经透氧膜(2)到达对侧与吹扫气反应;未能通过透氧膜(2)的氢气即为目标产品。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于所述的步骤③中,高温是 400℃-1200℃。

制备高纯度氢气的系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氢气的纯化技术,特别涉及在透氧膜反应器中,由低纯度氢气制备高纯度氢气的系统及方法。

技术背景

[0002] 氢能作为一种清洁、高效、安全、可持续的新能源,被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源,是人类能源战略的发展方向。氢能的主要利用方式是燃料电池。以燃料电池为动力在汽车和商业船舶上的应用研究已经成为世界各国未来车用能源的研发重点。目前比较普遍有效的制氢方式是利用水气重整和水气变换反应制氢,但所制得气体中除含有 H_2 、 CO_2 、 H_2O 等气体以外,同时还含有少量的 CO,CO 对燃料电池的阳极 Pt 电极来说是一种很强的毒物。在较高的电流密度下,即使几个 ppm 浓度的 CO 就会使电池性能严重下降。鉴于 CO 对 Pt 电极的毒化作用,用于燃料电池的氢气其 CO 含量要低于 1ppm,这就对氢气的纯化提出了很高的要求。此外,随着电子信息、LED 照明和光伏发电产业的迅猛发展,对高纯度氢气的产量和纯度提出了越来越高的要求。现在使用的氢气纯度已经由 4N、5N,上升到 6N 及以上。

[0003] 目前氢气的纯化方法有催化纯化法、聚合物薄膜扩散法、金属氢化物分离法、低温吸附、低温分离法、变压吸附法、无机物薄膜扩散法等。各种纯化方法都有着各自的优缺点与适用领域。但在制备 6N 及其以上纯度的氢气时,可用的方法仅有低温吸附、金属氢化物分离法和无机物薄膜扩散法。其中,纯化效果最好且应用较多的是无机物薄膜扩散法中的钯膜或钯合金膜扩散法。半导体和 LED 照明产业所需要的超纯氢气 (8N) 几乎全部是通过金属钯管纯化生产的。但昂贵有限的 Pd 资源和钯膜的低稳定性 (氢脆以及 Pd 与含碳化合物形成 $PdC_{0.15}$ 合金) 限制了其广泛应用,其制氢成本和制氢规模无法满足未来规模化应用的需求。

[0004] 混合导体透氧膜材料是一类能够同时传导电子和氧离子的由氧化物组成的只渗透氧的致密陶瓷膜,只要膜的两侧存在氧化学势梯度,膜中的氧离子就会定向地从高氧化学势侧迁移至低氧化学势侧。在混合导体透氧膜的一侧通入水蒸气,水在高温下分解成氢气和氧离子,另一侧用低纯度的氢作为吹扫气与渗透过来的氧离子反应,这样在膜的水蒸气侧就可以得到氢气。在膜的水蒸气侧产生的氢等于吹扫气侧消耗的等价的氢,从而实现了氢分离。致密的混合导体透氧膜只能够透过氧的特性使得通过该方法分离制备高纯度氢气成为可能。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一,在于提供一种用于制备高纯度氢气的系统,包括:

[0006] 膜反应器;

[0007] 密封于膜反应器中的透氧膜;

[0008] 分别装填于透氧膜两侧的催化剂模块 I 和催化剂模块 II;

[0009] 作为原料气的水蒸气,以及作为吹扫气的低纯度氢气;

[0010] 用于向透氧膜一侧导入原料气的气体导入装置 I, 以及向透氧膜的相对侧导入吹扫气的气体导入装置 II;

[0011] 其中, 催化剂模块 I 为水分解催化剂, 与气体导入装置 I 同侧设置; 催化剂模块 II 为氧化催化剂, 与气体导入装置 II 同侧设置;

[0012] 所述原料气是水蒸气; 所述吹扫气是低纯度氢气。

[0013] 本发明另一方面的目的在于提供一种制备高纯度氢气的方法, 使用上述本发明的制备高纯度氢气的系统, 包括如下步骤:

[0014] ①将两侧分别装填了催化剂模块 I 和催化剂模块 II 的透氧膜密封在膜反应器中; 所述催化剂模块 I 为水分解催化剂, 催化剂模块 II 为氧化催化剂;

[0015] ②由气体导入装置 I 向透氧膜的一侧通入原料气, 同时, 由气体导入装置 II 向透氧膜的对侧通入吹扫气; 所述原料气是水蒸气; 所述吹扫气是低纯度氢气。

[0016] ③原料气在催化剂模块 I 的作用下高温分解生成氧离子与氢气, 其中氧离子经透氧膜到达对侧与吹扫气反应; 未能通过透氧膜的氢气即为目标产品。

[0017] 上述制备高纯度氢气的方法的步骤③中, 高温是 400℃ -1200℃。

[0018] 使用本发明的系统及方法来制备高纯度氢气, 其积极效果是显著的: 本发明提供了一种以低纯度氢气为原料, 在混合导体透氧膜反应器中分离制备高纯度氢气的方法。该方法分离氢气的速率和所获得的氢气纯度与钕膜相近, 并且还具有以下几点钕膜所不具备的优点: (1) 该方法所用膜材料的原料丰富、价格低廉、膜材料易于制备, 而钕膜的造价昂贵、原料钕储量有限, 无法大规模应用; (2) 该方法中, 低纯度氢气原料气无需净化, 而钕合金膜对原料气中的氧、水、重烃、硫化氢、烯烃等的含量要求苛刻, 如: 氢气进入钕合金膜之前, 其含氧要求降至 0.1ppm, 水和其它杂质量降到 1ppm 以下; (3) 该方法所用的膜材料不会发生氢脆, 稳定性好且寿命长。基于上述几点, 本方法所用的混合导体透氧膜有望取代价格昂贵的钕膜来制备高纯度氢气。

附图说明

[0019] 本发明附图 2 幅, 其中:

[0020] 图 1 是本发明的制备高纯度氢气的系统示意图;

[0021] 图 2 是本本发明制备高纯度氢气的方法过程示意图。

具体实施方式

[0022] 本发明首先提供一种制备高纯度氢气的系统, 包括:

[0023] 膜反应器 1;

[0024] 密封于膜反应器 1 中的透氧膜 2;

[0025] 分别装填于透氧膜 2 两侧的催化剂模块 I7 和催化剂模块 II8;

[0026] 作为原料气的水蒸气, 以及作为吹扫气的低纯度氢气;

[0027] 用于向透氧膜 2 一侧导入原料气的气体导入装置 I3, 以及向透氧膜 2 的相对侧导入吹扫气的气体导入装置 II5;

[0028] 其中, 催化剂模块 I7 为水分解催化剂, 与气体导入装置 I3 同侧设置; 催化剂模块 II8 为氧化催化剂, 与气体导入装置 II5 同侧设置;

[0029] 所述原料气是水蒸气；所述吹扫气是低纯度氢气。

[0030] 具体实施方式之一，所述的透氧膜 2 为同时传导电子和氧离子的混合导体透氧膜。进一步考虑到本发明中透氧膜工作所处的苛刻环境，优选稳定性很好的双相膜。另一方面，就相同材料来说，负载膜的透氧量是自支撑膜的好几倍，因此优选负载型透氧膜，以提高氢的分离速率。所述透氧膜 2 的形状可根据生产需求设计为片状膜或管状膜。关于将透氧膜 2 密封安装于膜反应器中的方法，本领域技术人员可根据现有技术中的记载完成，本发明优选使用银圈密封或金圈密封的密封方法，这两种密封方法的密封成功率高且密封好的膜反应器可在高温水蒸气的环境中长期运行而不会出现因密封问题导致的泄露。

[0031] 具体实施方式中，所述的水分解催化剂为钌基催化剂、铑基催化剂、铂基催化剂或镍基催化剂。优选钌基催化剂和镍基催化剂。

[0032] 具体实施方式中，所述的低纯度氢气选自纯氢（4N）、工业氢或合成气。优选合成气。

[0033] 另一具体的实施方式中，本发明所述的系统中的气体导入装置 I3 包括：

[0034] 至少 1 个用于储存原料气的原料气容器；

[0035] 用于连接原料气容器和膜反应器的原料气管道；

[0036] 用于控制原料气流量的流量控制设备，该设备有助于在生产中实现量化调节。

[0037] 又一具体的实施方式中，本发明所述的系统中的气体导入装置 II5 包括：

[0038] 至少 1 个用于储存吹扫气的吹扫气容器；

[0039] 用于连接吹扫气容器和膜反应器的吹扫气管道；

[0040] 用于控制吹扫气流量的流量控制设备，该设备有助于在生产中实现量化调节。

[0041] 本发明所述的系统在生产中，作为原料气的水蒸气在催化剂模块 I7 的作用下高温分解生成氧离子与氢气，其中氧离子经透氧膜 2 到达对侧与吹扫气反应；未能通过透氧膜 2 的氢气经后续收集则成为本发明的目标产物高纯度氢气。上述氧离子透过透氧膜 2 达到对侧与吹扫气反应后的气体经冷却干燥除去水后可作为吹扫气原料循环使用，与目标制备的高纯度氢气一样，需要适当地采集。

[0042] 鉴于此，本发明的具体实施方式之一提供的系统还包括：

[0043] 与气体导入装置 I3 同侧设置的用于收集高纯度氢气的产品采集装置 I4，以及

[0044] 与气体导入装置 II4 同侧设置的用于收集副产品的产品采集装置 II5。

[0045] 结合上述系统，本发明进一步提供一种制备高纯度氢气的方法。具体实施方式中，所使用的吹扫气优选合成气。合成气的来源丰富、价格低廉且用合成气作为吹扫气与渗透过来的氧离子反应时，合成气中的氢气和 CO 都会参与反应以降低吹扫气侧的氧分压，膜两侧的总反应为 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ，用合成气作为吹扫气不仅完成了氢分离，还实现了水气变换反应过程。

[0046] 以下具体实施例为进一步说明本发明的内容，不应理解为对本发明的任何形式的限定。

[0047] 系统实施例

[0048] 制备高纯度氢气的系统，如图 1，包括：

[0049] 膜反应器 1；

[0050] 密封于膜反应器 1 中的透氧膜 2；

[0051] 作为原料气的水蒸气,以及作为吹扫气的低纯度氢气;

[0052] 气体导入装置 I3,包括:1) 原料气储存罐;2) 连接原料气容器和膜反应器的原料气管道,作为原料气的水蒸气经由此管道进入膜反应器;3) 用于控制原料气水蒸气流量的流量控制设备。

[0053] 气体导入装置 II5,包括:1) 吹扫气容器:储存吹扫气的气罐;2) 连接吹扫气气罐和膜反应器的吹扫气管道,作为吹扫气的低浓度氢气经由此管道进入膜反应器;3) 用于控制吹扫气流量的流量控制设备。

[0054] 分别装填于透氧膜 2 两侧的催化剂模块 I7 和催化剂模块 II8:催化剂模块 I7 为水分解催化剂,与气体导入装置 I3 同侧设置,用以催化原料气进行水分解反应而产生氢气和氧离子;催化剂模块 II8 为氧化催化剂,与气体导入装置 II5 同侧设置,用以催化经透氧膜透过的氧离子与吹扫气的反应;

[0055] 与气体导入装置 I3 同侧设置的用于收集高纯度氢气的产品采集装置 I4,以及

[0056] 与气体导入装置 II4 同侧设置的用于收集副产品的产品采集装置 II5。

[0057] 如无特殊说明,在本发明的实施例中,分别通入原料气和吹扫气后,原料气在水分解催化剂的作用下,高温分解成为氢气和氧离子。氧离子透过透氧膜与吹扫气反应,从而促进水的持续分解和氢气的产生,而透氧膜原料气侧由水分解产生的氢气则不能通过透氧膜,它们由产品采集装置 I4 导出,经过冷却液化、干燥后得到高纯度氢气产品($\geq 5N$)。以合成气作吹扫气为例的反应过程如附图 2 所示。

[0058] 本发明实施例中:

[0059] 以气相色谱检测原料气侧反应后所得气体中是否含有除氢气以外的气体;

[0060] 以皂泡流量计检测原料气侧反应后所得气体经冷却干燥后的流速。在经气相色谱确认原料气侧反应后的气体经冷却干燥后是单组份氢气的前提下,通过以下公式计算所得氢气分离速率:

$$[0061] \quad r = F/S$$

[0062] 上述公式中,

[0063] r —单位膜面积对应的氢气分离速率, $\text{mL cm}^2 \text{min}^{-1}$;

[0064] F —皂泡流量计所测得的氢气的流速, mL min^{-1} ;

[0065] S —膜片的有效面积, cm^2 ;

[0066] 实施例 1

[0067] 将烧结致密的透氧膜 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (Balachandran U, et al. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as oxygen transport membrane for producing hydrogen via water splitting. ECS Trans 2008;13:393-403.) 用砂纸打磨到厚度 0.5mm 并在膜两侧装填 $\text{Ru/Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (SDC) 催化剂,装填有催化剂的膜用银圈于 961°C 密封在膜反应器中。膜的有效面积为 1cm^2 。缓慢降温至 900°C 后,膜的一侧通入流速为 50mL min^{-1} 的 H_2O ,另一侧用流速为 50mL min^{-1} 的合成气 ($n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1$) 作为吹扫气。

[0068] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 $\geq 5N$ 。氢气分离速率为 $3.3\text{mL cm}^2 \text{min}^{-1}$ 。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0069] 实施例 2

[0070] 将烧结致密的 GDC-Ni 双相膜 (Balachandran U, et al. Use of mixed conducting

membranes to produce hydrogen by water dissociation. *Int J Hydrogen Energy* 2004 ; 29:291-6) 用砂纸打磨到 0.2mm 并在膜两侧装填 Ni/GDC 催化剂,装填有催化剂的膜用银圈于 961°C 密封在膜反应器中。膜的有效面积为 1cm²。缓慢降温至 900°C 后,膜的一侧通入 50mL min⁻¹的 H₂O,另一侧用流速为 50mL min⁻¹的合成气 (n(H₂)/n(CO) = 2) 作为吹扫气。

[0071] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 ≥ 5N。氢气分离速率为 4.8mL cm²min⁻¹。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0072] 实施例 3

[0073] 将中空纤维膜 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.8}-La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3.8} (Chen CS, et al. Preparation and oxygen permeability of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.8}-La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_{3.8} dual-phase composite hollow fiber membrane. *Solid State Ionics* 2012 ;225:690-694.) 反应器两侧装填 Ru/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} 催化剂,膜的有效面积为 0.92cm²。缓慢降温至 800°C 后,膜的一侧通入流速 80mL min⁻¹的 H₂O,另一侧用流速为 50mL min⁻¹的合成气 (n(H₂)/n(CO) = 3) 作为吹扫气。

[0074] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 ≥ 5N。氢气分离速率为 0.78mL cm²min⁻¹。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0075] 实施例 4

[0076] 在 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.8} (Tan XY, et al. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique. *Ind Eng Chem Res* 2005 ;44:61-66.) 管状膜两侧装填 Ru/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2.8} 催化剂,装填有催化剂的膜密封在膜反应器中。膜的有效面积为 0.58cm²。缓慢降温至 700°C 后,膜的一侧通入流速为 80mL min⁻¹的 H₂O,另一侧用流速为 50mL min⁻¹的纯氢 (4N) 作为吹扫气。

[0077] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 ≥ 5N。氢气分离速率为 1.6mL cm²min⁻¹。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0078] 实施例 5

[0079] 制备好的负载膜 Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ (Li QM, et al. Single-step fabrication of asymmetric dual-phase composite membranes for oxygen separation. *J Membr Sci* 2008 ;325:11-15.) 其致密层厚度为 60 μm,载体层厚度为 0.5mm;并在膜两侧装填 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂,将装填有催化剂的膜用陶瓷胶于 1300°C 密封在膜反应器中。膜的有效面积为 1cm²。降温至 1200°C 后,膜的一侧通入流速为 50mL min⁻¹的 H₂O,另一侧用流速为 50mL min⁻¹的工业氢作为吹扫气。

[0080] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 ≥ 5N。氢气分离速率为 32mL cm²min⁻¹。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0081] 实施例 6

[0082] 制备好的负载膜 Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ (透氧膜粉体由文献 Zhu XF, et al. Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ dual-phase membranes: one-pot synthesis and stability in a CO₂ atmosphere. *Solid State Ionics* 2013 ;253:57-63. 报道的方法合成,负载膜由文献 Fang W, et al. Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3.8} (LSCrF) - Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.8} (YSZ) supported on porous YSZ. *Ceram Int* 2014 ;40:799-803. 报道的制备方法制备。) 其致密层厚度为 15 μm,载体层厚度为 0.5mm;并在膜两侧装填 Pt/Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925} 催化剂,将装填有催化剂的膜用银圈于 961°C

密封在膜反应器中。膜的有效面积为 1cm^2 。降温至 600°C 后,膜的一侧通入流速为 100mL min^{-1} 的 H_2O ,另一侧用流速为 50mL min^{-1} 的工业氢作为吹扫气。

[0083] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 $\geq 5\text{N}$ 。氢气分离速率为 $1.7\text{mL cm}^{-2}\text{min}^{-1}$ 。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

[0084] 实施例 7

[0085] 烧结好的 $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ 负载膜(粉体由文献 Zhu XF, et al. Partial oxidation of methane to syngas in $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ membrane reactors. Catal Lett 2006; 111:179-85. 中的方法制备,负载膜按照文献 Fang W, et al. Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCrF) - $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) supported on porous YSZ. Ceram Int 2014;40:799-803. 报道的制备方法制备。),其致密层厚度为 $10\ \mu\text{m}$,载体层的厚度为 0.5mm ,在膜两侧装填 $\text{Ru}/\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 催化剂,将装填有催化剂的膜用银圈于 961°C 密封在膜反应器中。膜的有效面积为 1cm^2 。缓慢降温至 400°C 后,膜的一侧通入流速为 150mL min^{-1} 的 H_2O ,另一侧用流速为 50mL min^{-1} 的合成气 ($n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$) 作为吹扫气。

[0086] 色谱检测结果证明在色谱的检测极限内,只有氢气的存在,氢气纯度 $\geq 5\text{N}$ 。氢气分离速率为 $0.34\text{mL cm}^{-2}\text{min}^{-1}$ 。进行 100h 的稳定性试验,氢气分离性能没有发生衰减。

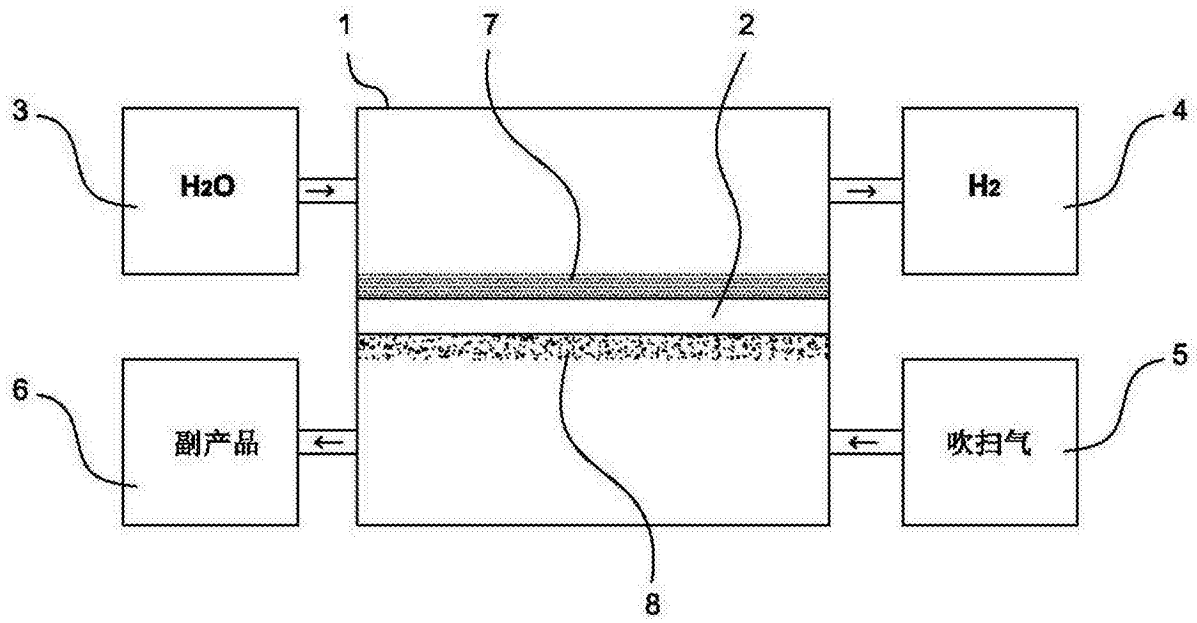


图 1

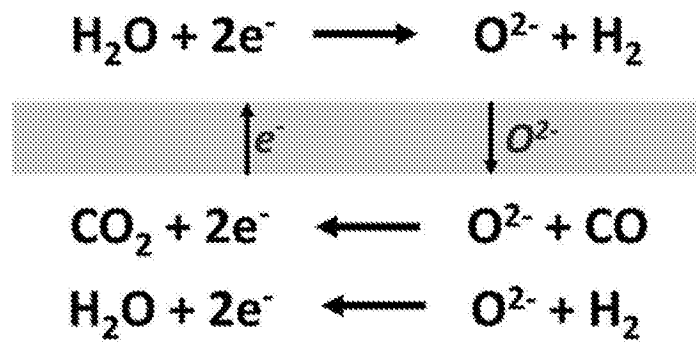


图 2