

氢同位素色谱分离柱程序升温解吸的理论研究

谢 波, 刘云怒

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在物理吸附动力学理论和多年色谱分离氢同位素实验的基础上, 针对氢同位素与 5A 分子筛表面的程序升温解吸过程开展了理论研究, 推导了一级无再吸附、一级再吸附、二级无再吸附和二级再吸附 4 种条件下的解吸速率方程, 并通过计算形状参数和解吸活化能对解吸过程的动力学特征加以鉴别。结果表明: 无再吸附时, 形状参数不随覆盖度变化而变化, 一、二级之间差别明显; 有再吸附时, 形状参数不但随解吸级数而变, 而且随起始覆盖度的变化而变化; 采用解吸速率等温线法得到的 H_2 、 D_2 的解吸活化能与文献值吻合, 与起始覆盖度无关。

关键词: 氢同位素; 解吸; 色谱分离; 再吸附

中图分类号: TL92; O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2008)01-0001-05

Theoretical Study of Temperature Programmed Desorption for Hydrogen Isotopes Separation by Chromatographic Columns

XIE Bo, LIU Yun-nu

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Theoretical study was carried on for a temperature programmed desorption process between hydrogen isotopes and 5A molecular sieve surface based on physical absorption dynamics and experiments of chromatographic separation hydrogen isotopes for many years. Desorption rate formulas were derived under four conditions of first-step non re-absorption, first-step re-absorption, second-step non re-absorption and second-step re-absorption, and dynamic characteristics of desorption process was identified by the calculation of shape parameters (SP) and desorption activation energy (DAE). The results show that SP don't change with cover level (CL), but exists obvious disparity between first-step and second-step under non re-absorption condition, and SP can change with desorption steps and initial CL, and DAE of H_2 and D_2 by the method of desorption rate isotherms be identical with documents and have nothing to do with initial CL.

Key words: hydrogen isotopes; desorption; chromatographic separation; re-absorption

氢同位素分离是核燃料循环与聚变反应堆中必须解决的重要问题之一, 国内外学者对其进行了大量的实验与理论研究, 已发展出低温蒸

馏、激光分离、薄膜渗透、热扩散柱、气相色谱等多种成熟的分离方法^[1]。与其它分离方法相比, 气相色谱法(Gas Chromatograph, GC)具有分离

因子高、操作简便的特点,是一种经典的分离氢同位素方法,其核心部件之一是特制的色谱分离柱。但由于气相色谱法的处理容量有限,停留在每天数百升的实验室水平,使该法一直没有应用于氙处理工程。本实验室自行研制的系列色谱柱中,柱长 0.5~60 m,柱内径 1~60 mm,内装 5A 分子筛及少量石英砂,以液氮为冷却剂,纯氮作载气,采用程序升温解吸法(Temperature Programmed Desorption, TPD)进行氢-氙-氪体系的同位素分离(Isotopic Separation System, ISS),原料气处理容量已超过 70 m³/d。虽然色谱分离系统经历了重水提氙项目中试规模的检验,实现了长期、连续、安全运行,但其理论方面的研究略显单薄^[2]。众所周知,氢同位素与分子筛在低温下的吸附-解吸(Absorption-Desorption)过程是一个物理过程,在国外的诸多文献中,对其吸附过程的理论研究十分充分,建立了多种吸附模型和吸附速率方程。但对其解吸过程的研究较少,并且多集中于自然升温解吸(Temperature Unforced Desorption, TUD)和闪烁解吸(Flash Desorption, FD)方面^[3]。为了进一步优化色谱柱的性能并升级控制软件,提高色谱分离的自动化水平,本工作拟对色谱柱内氢同位素与 5A 分子筛表面的 TPD 进行动力学理论研究,期望对现有的分离装置和今后聚变堆氙提取系统的设计与建造提供更完善的理论支撑。

1 动力学基础

氢同位素分离体系的程序升温解吸,是按照一定的程序缓慢加热升温,使吸附物(氢及其同位素)先后从分子筛表面上脱附,将解吸到气相的吸附质的浓度(或丰度)与时间 t (或温度 T)的函数关系用气相色谱仪记录下来,得到一个或多个峰的解吸谱图。在吸附动力学中,通常用表面覆盖度 θ 的变化表示解吸到气相的吸附质的浓度(或丰度)的变化。图 1 是一个典型的氢同位素解吸峰,由图 1 可以得到如下参数:解吸速率最大时的温度 T_m ,即 $\frac{d^2\theta}{dT^2}=0$ (或 $\frac{d^2\theta}{dt^2}=0$)处的温度;半峰宽 $\Delta T_{1/2}$;曲线拐点处的温度 T_1 、 T_2 ,即 $\frac{d^3\theta}{dT^3}=0$ (或 $\frac{d^3\theta}{dt^3}=0$)处的温度;最大峰高 H_{max} ;温度为 T_m 时的表面覆盖度 θ_m 。

根据物理吸附过程动力学的原理,对吸附过程作出的假设不同,定量分析吸附的实验数据时所用的吸附模型也不同。不管是 Langmuir 模型、Yalowich 模型还是 Takao Kwan 模型,吸附

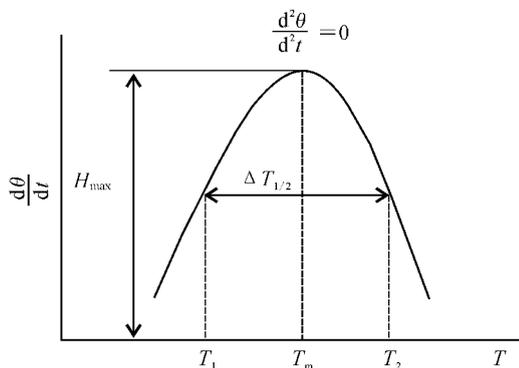


图 1 氢同位素分离解吸峰的示意图

过程都与气体分子对固体表面的碰撞频率、表面覆盖度和吸附活化能(Absorption Activation Energy, AAE)相关^[4]。同样道理,解吸过程则与表面覆盖度和解吸活化能(Desorption Activation Energy, DAE)密切相关。本着这一思想,本工作需首先寻找出适当的函数确立解吸速率方程,然后根据方程对解吸谱图进行分析,定义一个形状参数用于鉴别解吸的动力学特征,最后描述解吸活化能的计算方式。

2 结果与讨论

2.1 解吸速率方程的推导

在氢及其同位素的解吸过程中,净解吸速率等于解吸速率减去再吸附(Re-absorption)速率,即表面吸附质浓度的减少等于解吸速率与吸附速率之差。以一级解吸为例:

$$\frac{dn}{dt} = k_d n - k_a C(n_m - n) \quad (1)$$

(1)式中, n 为表面吸附质的数目; k_d 为解吸速率常数; k_a 为吸附速率常数; C 为吸附质气相中的浓度; n_m 为表面上铺满单分子吸附层时的吸附质数目。假设 $\theta = n/n_m$,则(1)式变为:

$$-n_m \frac{d\theta}{dt} = n_m k_d \theta - n_m k_a C(1 - \theta) \quad (2)$$

色谱分离过程为流动体系,若其流速为 F ,则单位时间内吸附质的流出量为 FC ,该值与净解吸量相等,则有:

$$FC = n_m k_d \theta - n_m k_a C(1 - \theta) \quad (3)$$

由(3)式可以得到:

$$C = \frac{n_m k_d \theta}{F + n_m k_a (1 - \theta)} \quad (4)$$

考虑下列 3 种特殊情况:

一是假设加大载气流速,忽略再吸附,即 $F \gg k_a(1 - \theta)n_m$,则有:

$$C = \frac{1}{F} n_m k_d \theta \quad (5)$$

二是当 $F \ll k_a(1-\theta)n_m$, 即有平衡再吸附时, 令 K 为吸附平衡常数, 则有:

$$C = \frac{k_d}{k_a} \frac{\theta}{1-\theta} = K \frac{\theta}{1-\theta} \quad (6)$$

三是假设分子筛表面为均匀表面, 即认为解吸常数 k_d 与 θ 无关, 与温度的关系满足 Arrhenius 方程:

$$k_d = A \cdot e^{-E_d/RT} \quad (7)$$

(7) 式中, E_d 为解吸活化能; A 为解吸表面积。若 E_d 、 A 均与 θ 和温度无关, 解吸升温成为线性升温条件, 即:

$$T = T_0 + \beta T \text{ 或 } \frac{dT}{dt} = \beta \quad (8)$$

(8) 式中, T_0 为起始解吸温度; β 为常数。氢同位素从分子筛表面解吸是一个多级累加过程, 存在一级无再吸附、一级再吸附、二级无再吸附、二级再吸附、三级无再吸附、三级再吸附等依次类推的情形, 为了简化计算, 对占主导地位的前 4 种情形推导出各自的解吸速率方程。

忽略再吸附, 则解吸速率为:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (9)$$

将(8)式代入(9)式:

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \theta \cdot A e^{-E_d/RT} \quad (10)$$

在解吸速率极大时对(5)式微分:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{n_m}{F} \left(\theta \frac{dk_d}{dT} + k_d \frac{d\theta}{dT} \right) = 0 \quad (11)$$

由于

$$\frac{dk_d}{dT} = A \frac{E_d}{RT^2} e^{-E_d/RT} \quad (12)$$

将(10)式、(12)式代入(11)式:

$$\theta \cdot A \frac{E_d}{RT_m^2} \cdot e^{-E_d/RT_m} = -k_d \frac{d\theta}{dT} = -k_d \left(-\frac{1}{\beta} \right) \theta \cdot A \cdot e^{-E_d/RT_m} \quad (13)$$

于是

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{1}{\beta} A \cdot e^{-E_d/RT} \quad (14)$$

取自然对数得到一级无再吸附的解吸速率方程:

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{RA} \quad (15)$$

采取同样的方法可以得到一级再吸附、二级无再吸附、二级再吸附的解吸速率方程, 分别如(16)、(17)、(18)式所示。

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E'}{RT_m} + \ln \frac{E'}{A'R} +$$

$$\ln \frac{(1-\theta_m)^2 n_m}{F} \quad (16)$$

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{RA} - \ln 2\theta_m \quad (17)$$

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E'}{RT_m} + \ln \frac{E'}{A'R} +$$

$$\ln \frac{n_m(1-\theta_m)^3}{2F\theta_m} \quad (18)$$

(16)、(18)式中, E' 为再吸附活化能; A' 为再吸附表面积。根据上述方程式, 可以对解吸谱图进行分析。当解吸过程为一级无再吸附时, T_m 与 θ_m 无关, 实验中可通过改变 θ_m 加以鉴别; 而二级无再吸附时, T_m 与 F 无关, 可以在实验中改变载气流速加以鉴别; 其它两种情况, 可先固定 β 和 T_0 , 再用 T_m 与 $(1-\theta_m)$ 的关系加以鉴别。在工作中, 从柱顶到柱尾依次间隔缓慢加热, 升温速率较慢, 完成一次鉴定十分费时费力。因此, 依靠气相色谱分析技术, 定义一个形状参数, 根据解吸峰的形状对解吸过程的动力学特征加以鉴别。

2.2 形状参数的计算

为了区分上述 4 种不同情况的解吸, 定义形状参数 S 为:

$$S = \frac{-(d^2\theta/dT^2) T_1}{(d^2\theta/dT^2) T_2} \quad (19)$$

无再吸附时的解吸方程为:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} \theta^x \cdot e^{-E_d/RT} \quad (20)$$

(20) 式中 x 为解吸反应级数。对(20)式微分:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\theta}{dT} \right) = \frac{d^2\theta}{dT^2} = \frac{d\theta}{dT} \left(\frac{x}{\theta} \frac{d\theta}{dT} + \frac{E_d}{RT^2} \right) \quad (21)$$

在解吸曲线的拐点(T_1, T_2)处:

$$\frac{d^3\theta}{dT^3} = 0 = \left(2 - \frac{1}{x} \right) \left(\frac{x}{\theta} \frac{d\theta}{dT} \right)^2 + \frac{3E_d}{RT^2} \left(\frac{x}{\theta} \frac{d\theta}{dT} \right) + \left(\frac{E_d}{RT} \right)^2 \quad (22)$$

对(20)式积分可以得到合理的近似解:

$$\frac{1}{x-1} \left(\frac{1}{\theta^{x-1}} - \frac{1}{\theta_0^{x-1}} \right) = \frac{AR}{\beta E_d} T^2 e^{-E_d/RT} \quad (23)$$

若 $x \neq 1$, 从(23)式解出 θ^x 后代入(20)式,

将所得到的 $\frac{d\theta}{dT}$ 表达式代入(23)式, 则有:

$$\left(2 - \frac{1}{x} \right) \left\{ \frac{x}{x-1} \left[\left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{x-1} - 1 \right]^2 + 3 \left(\frac{x}{x-1} \right) \left[\left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{x-1} - 1 \right] + 1 \right\} = 0 \quad (24)$$

于是在拐点处的覆盖度可由(24)式得到:

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(1 + \frac{-3 \pm (9 - 4(2 - \frac{1}{x}))^{1/2}}{2[(\frac{x}{x-1})](2 - \frac{1}{x})}\right)^{1/(x-1)} \quad (25)$$

当 $x = 2$ 时, $\frac{\theta}{\theta_0} = (0.789, 0.211)$; $x = 1$

时, $\frac{\theta}{\theta_0} = (0.680, 0.073)$

根据 S 的定义:

$$S = \frac{-(d^2\theta/dT^2)T_1}{(d^2\theta/dT^2)T_2} = \frac{-[\frac{d\theta}{dT}(\frac{x}{\theta} \frac{d\theta}{dT} + \frac{E_d}{RT^2})]_{T_1}}{[\frac{d\theta}{dT}(\frac{x}{\theta} \frac{d\theta}{dT} + \frac{E_d}{RT^2})]_{T_2}} \quad (26)$$

$x = 1$ 时,

$$S = \frac{-\theta_1 \ln(\frac{\theta_1}{\theta_0}) [\ln \frac{\theta_1}{\theta_0} + 1.0]}{\theta_2 \ln \frac{\theta_2}{\theta_0} [\ln \frac{\theta_2}{\theta_0} + 1.0]} \cdot (\frac{T_2}{T_1})^4 \quad (27)$$

$x = 2$ 时,

$$S = \frac{-\theta_1 (\frac{\theta_1}{\theta_0} - 1) [2 \frac{\theta_1}{\theta_0} - 1]}{\theta_2 (\frac{\theta_2}{\theta_0} - 1) (2 \frac{\theta_2}{\theta_0} - 1)} \cdot (\frac{T_2}{T_1})^4 \quad (28)$$

根据以往实验,取 T_2/T_1 的经验值为 1.1, 得到无再吸附时形状参数 S 的计算值,结果列于表 1。

从表 1 可以看出,无再吸附时,形状参数 S 不随覆盖度变化而变化,但在一、二级之间差别明显。

有再吸附时,(20)式变为:

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{F \cdot A/n_m}{\beta} \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^x e^{-E_d/RT} \quad (29)$$

采取上述类同的方法可推导出:

$$S = \frac{-\left(\frac{\theta}{1-\theta_1}\right)^x \cdot (I_n(\theta_1) \frac{x I_n(\theta_1) \theta_1^{x-1}}{(1-\theta_1)\theta^{x+1}} + 1)}{\left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2}\right)^x \cdot (I_n(\theta_2) \frac{x I_n(\theta_2) \theta_2^{x-1}}{(1-\theta_2)\theta^{x+1}} + 1)} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 \quad (30)$$

(30)式中 I_n 为积分函数: $I_n = \int_{\theta_0}^{\theta} \left(\frac{1}{\theta} - 1\right)^x$

$d\theta$ 。 $x = 1$ 时, $I_1(\theta) = \ln \frac{\theta}{\theta_0} - (\theta - \theta_0)$; $x = 2$

时, $I_2(\theta) = \left(\frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta}\right) - 2 \ln\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) (\theta - \theta_0)$ 。此解的计算结果列于表 2。

从表 2 可以看出,有再吸附时,形状参数 S 不但随解吸级数而变,而且随起始覆盖度 θ_0 的变化而变化。当 $\theta_0 \geq 0.75$ 时,级数之间的差异很明显。以形状参数 S 对起始覆盖度 θ_0 作图,结果示于图 2。由图 2 可以明显看到 S 随起 θ_0 的变化趋势, θ_0 接近 1 时,级数之间的差别十分明显。由于 TPD 的起始温度较低,为液氮温度 (77 K),一般认为 $\theta_0 > 0.75$,此时,除了依靠 S 判断解吸类型,还可以通过 θ_0 和 θ_m 的比值判断, $\theta_m/\theta_0 = 1/e$ 为 $x = 1$ 的一级解吸, $\theta_m/\theta_0 = 1/2$,则为 $x = 2$ 的二级解吸。

上述讨论中的再吸附,均指平衡再吸附,若为非平衡再吸附,其情况可能介于上述两种情形之间,只是目前还未得到实验证实。

表 1 无再吸附时形状参数的计算结果

x	$\theta_0 = 1.00$			$\theta_0 = 0.75$			$\theta_0 = 0.50$			$\theta_0 = 0.25$		
	θ_1	θ_2	S									
1	0.681	0.073	0.760	0.509	0.055	0.760	0.342	0.037	0.760	0.171	0.018	0.760
2	0.790	0.211	1.461	0.590	0.161	1.461	0.391	0.113	1.461	0.201	0.053	1.461

表 2 有再吸附时形状参数的计算结果

x	$\theta_0 = 1.00$			$\theta_0 = 0.75$			$\theta_0 = 0.50$			$\theta_0 = 0.25$		
	θ_1	θ_2	S									
1	0.681	0.073	0.552	0.561	0.410	0.691	0.360	0.032	0.781	0.171	0.018	0.790
2	0.692	0.110	1.321	0.660	0.110	0.843	0.420	0.090	0.710	0.201	0.054	0.731

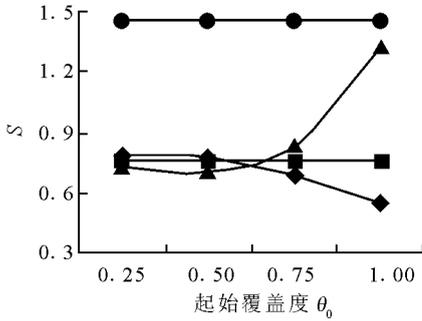


图 2 形状参数随起始覆盖度的变化

◆——一级再吸附; ■——一级不再吸附;
▲——二级再吸附; ●——二级不再吸附

2.3 解吸活化能的计算

计算活化能的方法很多,对氢同位素在分子筛表面的解吸活化能而言,一般有 3 种方式:一是由 T_m 和 β 的变化作图求解;二是由最大解吸速率 $(\frac{d\theta}{dT})_{\max}$ 和 T_m 的对应变化求解;三是解吸速率等温线法。第一种方法有局限性,只有 β 变化

表 3 氢同位素在 5A 分子筛表面解吸活化能的计算结果

样品	实验计算的解吸活化能/(kJ·mol ⁻¹)		文献 ^[5] 计算值/(kJ·mol ⁻¹)
	$\theta_0=0.75$	$\theta_0=1$	$\theta_0=0.75$
H ₂	76.85	77.04	70.63
D ₂	67.24	67.56	62.89
V(H ₂):V(D ₂)=1:1	69.96	70.24	暂缺
T ₂	暂缺	暂缺	60.11

注:载气流速 30 L·min⁻¹;解吸温度 170 K;柱压 100 kPa

3 结论

从上述理论研究不难看出,色谱柱程序升温解吸法分离氢同位素的最大特点是可以从图谱的信息比较直接地计算出解吸过程的动力学参数,即在实验数据的支持和适当的假设条件(平衡再吸附、均匀表面)下,依靠解吸速率方程、形状参数和解吸活化能的计算便可比较系统地描述其复杂的动力学过程。计算结果表明:无再吸附时,形状参数不随覆盖度变化而变化,一、二级之间差别明显;有再吸附时,形状参数不但随解吸级数而变,而且随起始覆盖度的变化而变化;采用解吸速率等温线法得到的 H₂、D₂ 的解吸活化能与文献值吻合,与起始覆盖度无关。

参考文献:

[1] ZHU Xin-liang, ZHU Hong-zhi, LI Jie. Hydro-

较大时才会有正确的结果;第二种方法主要用于无再吸附的情况;考虑到氢同位素色谱的解吸曲线有平稳的基线,检测灵敏度较高,数值计算的准确性远高于作图法,而分子筛既有均匀表面,也有活化能随覆盖度变化的非均匀表面,还必须考虑存在再吸附的真实情况,故采用第三种方法。

$$\ln H = n \ln \theta + \ln P \cdot A - \frac{E_d(\theta)}{RT} \quad (31)$$

$E_d(\theta)$ 表明 E_d 为 θ 的函数,在解吸实验中,解吸速率记录为温度的函数,对应于峰上的任何一点 i ,有一个解吸温度 T_i ,一个与 H 成正比的解吸速率和一个与该点左边峰面积成正比的覆盖度。在相同的实验条件下,测出 θ_0 从低到饱和的一系列解吸曲线,作 $\ln H - \ln \theta$ 等温曲线和某一 θ 下的 $\ln H - 1/T$ 曲线,便可求出 E_d 。通过此法计算得到的氢同位素在 5A 分子筛表面解吸活化能的结果列于表 3。由表 3 可以看出,此法所得表面解吸活化能与文献^[5]计算结果相符。

gen Isotopes Separation Using Twin Combined Columns Packed With Pd and LaNi_{4.7}Al_{0.3} [J]. Journal of Engineering Materials, 2006, 3(5): 46-50.

[2] 谢波,刘云怒,侯建平,等.气相色谱法浓缩氙的研究[J].核技术,2005,28(12):934-936.

[3] TANZAWA S. Preliminary Experiments on Continuous Separation of H₂/He Mixture Gas [J]. J Vac Soc, 2001, 44: 667.

[4] 刘旦初.多相催化原理[M].上海:复旦大学出版社,1997:81-84.

[5] ENOEDA M, KAWAMURA Y, OKUNO K. Recovery of Hydrogen Isotopes and Impurity Mixture by Cryogenic Molecular Sieve Bed for GDC Gas Cleanup [J]. Fusion Technology, 1995, 10(28): 591-596.