

**АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
o-ВОДОРОДА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ****В. Н. Зимогляд, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь**

При 20° К равновесный *o* — *n*-состав соответствует 99,814% *n*-водорода. Поскольку *o* — *n*-равновесие может быть легко достигнуто благодаря каталитическому действию парамагнитных веществ, на применении последних основан один из способов получения *n*-водорода. Свойства *n*-H₂ довольно хорошо исследованы, что в значительной степени обусловлено его доступностью, стабильностью при низких температурах и практическим применением.

o-Модификация мало изучена; одна из причин этого — трудности получения *o*-водорода. Непосредственное использование *o* — *n*-равновесия не может дать чистого *o*-H₂, так как при возрастании температуры до бесконечности концентрация *o*-водорода, увеличиваясь, асимптотически стремится к 75%.

Известно несколько способов обогащения водорода *o*-модификацией. Методом термической диффузии Шефер и Корте [1] пытались разделить нормальный водород, однако концентрация *o*-H₂ в наиболее обогащенной фракции возросла менее чем на 1%. Значительно лучшие результаты получены ректификационным методом. Так, В. Н. Григорьеву [2] на безнасадочной ректификационной колонке удалось получить водород, содержащий ~ 92% *o*-водорода.

Более перспективными, по-видимому, являются адсорбционные методы, которые отличаются от других известных способов обогащения значительно более высокими коэффициентами разделения. При выборе наиболее эффективного метода получения *o*-водорода отмеченное преимущество адсорбционного способа, вероятно, является решающим. Такая оценка согласуется с результатами работы [3], где описана методика концентрирования *o*-H₂ за счет избирательной адсорбции *o*-модификации на γ -окиси алюминия при 20,4° К и последующей десорбции, причем содержание *o*-водорода в фракции десорбированного водорода с наибольшим обогащением составляло 93,5%. Троекратное повторение процедуры позволило повысить содержание *o*-H₂ в водороде до ~ 99%.

Полученные результаты далеко не исчерпывают возможности адсорбционного способа. Из анализа результатов предшествующих работ [3—4] следует, что уменьшение времени адсорбции водорода и десорбции последнего не только значительно сократит время эксперимента, но и позволит достигнуть более высокого обогащения H₂ *o*-модификацией.

Ранее изучался эффект избирательной адсорбции *o*-водорода при 20,4° К на окиси алюминия для хроматографии и выяснена зависимость разделения при адсорбции от обработки адсорбента, режима адсорбции, примесного кислорода в адсорбате и некоторых других факторов.

Наблюденная значительная избирательность адсорбции *o*-модификации позволила использовать эффект для получения *o*-водорода, чему и посвящается настоящая работа.

Экспериментальная часть

Установка, подготовка адсорбента, режим адсорбции и анализ водорода на поддержание *o*-модификации описаны в [4], причем использован тот же адсорбент, на котором проводилась серия измерений работы [4].

Основное отличие данной методики от использованной ранее в исследованиях коэффициентов разделения *S* на *o* — *p*-модификации при адсорбции состоит в ином режиме десорбции, позволяющем к обогащению, обусловленному избирательной адсорбцией *o*-водорода, получить дополнительное увеличение доли *o*-H₂ в процессе десорбции. При определении *S* осуществлялись форсированная полная десорбция и сбор всего десорбированного водорода, что позволяло оценить среднюю долю *o*-H₂ в адсорбате. Существенно, однако, что концентрация *o*-водорода на адсорбенте в процессе десорбции должна увеличиваться, так как те же механизмы, которые приводят к избирательной адсорбции *o*-водорода, обуславливают преимущественную десорбцию *p*-водорода (процесс аналогичен разделению смесей при фракционной перегонке). Легко видеть, что предел и скорость обогащения определяются соотношением скоростей *o* — *p*-конверсии на адсорбенте и десорбции. Несмотря на очевидность возможности разделения водорода при десорбции, последнее обстоятельство не только не было достаточно четко сформулировано, но и часто не учитывалось предшествующими авторами. Отсюда не только отсутствие достаточного анализа полученных экспериментальных данных, но и ошибки при использовании последних для построения теории и сопоставления ее с результатами эксперимента (например, в работе [5]).

Основные черты экспериментальной методики следующие. Окись алюминия для хроматографии охлаждалась до 20,4° К в атмосфере водорода, испаряющегося из сосуда Дьюара, при давлении, близком к атмосферному. Обычно было достаточно 1 часа для установления теплового равновесия, после чего в течение 15 мин. осуществлялся режим динамической адсорбции при давлении водорода на входе в адсорбер 70 мм рт. ст., а на выходе 50 мм рт. ст., и расходе ~ 0,4 л/мин. Для обогащения использовался нормальный водород, содержание кислорода в котором составляло ~ 0,001% по объему. После прекращения динамической адсорбции водород в течение некоторого времени откачивался из адсорбера при ~ 20,4° К, затем за счет быстрого повышения температуры адсорбента осуществлялась форсированная десорбция H₂, некоторая фракция которого отбиралась в анализатор в качестве пробы. Последняя часть десорбированного водорода (~ 200 см³ при нормальных условиях) оставалась в адсорбере. Концентрация *o*-водорода в пробах определялась главным образом по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального водорода с точностью ± 0,15%. Методом ядерного магнитного резонанса проводились параллельные измерения доли *o*-H₂ в обогащенном водороде с точностью ± 1,5%. В пределах этой точности результаты двух способов анализа согласуются.

Поскольку из теоретических соображений следует, что эффективный коэффициент разделения при десорбции сильно чувствителен к особенностям температурного хода десорбции, проведены три серии (A, B, C) измерений, отличающихся десорбционным режимом.

Результаты каждой серии приведены в таблице. Разброс значений концентраций отдельных измерений в каждой серии не превышал ± 1%.

Как видно из таблицы, более высокая концентрация *o*-водорода в некоторой фракции десорбированного водорода достигается в случае, когда

Серия измерений	Время полной десорбции, мин	Время десорбции* при 20,4° К, мин	Время начала и конца отбора пробы, мин.	Содержание** <i>o</i> -H ₂ в пробе, %	Содержание <i>o</i> -H ₂ в остатке H ₂ в адсорбере, %
A	3	1	2—3	93,5	97—99
B	6	1	3—4	97—99	95—97
C	2	0	1,5—2	92—93	95

* За 1 мин. десорбции при 20,4° К откачивается ~ 1 л водорода (из общего количества адсорбата ~ 2,5 л).

** Объем проб составляет 200—300 см³. Все значения объемов, приведенных в тексте, относятся к нормальным условиям.

десорбция проходит по режиму *A* или *B*, при которых часть водорода десорбируется путем откачки при $\sim 20,4^\circ \text{K}$. Так как средняя концентрация *o*-H₂ в адсорбате составляет $\sim 88\%$, то возрастание содержания *o*-модификации до 99% означает, что максимальное обогащение соответствует уменьшению концентрации примесного *n*-водорода в 12 раз. Существенно меньшее обогащение происходит в случае *C*, когда вся десорбция осуществляется при нагреве адсорбента. Обращает на себя также внимание то, что при режиме *B*, отличающемся большим временем десорбции, в конце процесса наблюдается спад концентрации *o*-водорода.

Процесс обогащения адсорбата *o*-модификацией при десорбции водорода может быть описан уравнением Рэлея

$$\ln \frac{m_0}{m_1} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x-y}, \quad (1)$$

где *x* и *y* — равновесные доли *o*-водорода в адсорбате и в газовой фазе соответственно, *m*₀, *m*₁ — массы (или объемы при нормальных условиях) адсорбата в начальный момент, когда *x* = *x*₀, и при *x* = *x*₁.

Для расчетов нужно знать связь *y* и *x*, которая может быть получена из уравнения

$$S = \frac{(1-y)/y}{(1-x)/x}, \quad (2)$$

если известна функциональная зависимость эффективного коэффициента разделения *S* от концентрации, степени заполнения поверхности адсорбтом и температуры. Хотя в работе [5] выяснен характер температурного хода коэффициента разделения, а из предварительных измерений следует, что *S* слабо чувствует изменения *y*, все же этого недостаточно для нахождения интересующей функции изучаемого конкретного процесса разделения.

Эффективный коэффициент *S* разделения водорода, равный $\sim 2,2$, на модификации при адсорбции на окиси алюминия для хроматографии при $20,4^\circ \text{K}$. Как отмечалось, такое значение *S* является заниженным, так как оно не учитывает как уменьшение содержания *o*-водорода в газовой фазе вследствие его конверсии в равновесном адсорбате, так и отклонение концентрации *o*-H₂ в десорбированном водороде от доли его на поверхности. С целью получения данных для вычисления поправок были проведены прямые эксперименты по определению скорости *o* — *n*-конверсии водорода на адсорбенте, которые дали значение скорости перехода $\sim 0,5\%$ в мин. С учетом поправок, использующих полученное значение скорости *o* — *n*-конверсии водорода на окиси алюминия для хроматографии, коэффициент разделения должен быть повышен до $2,7 \pm 0,1$.

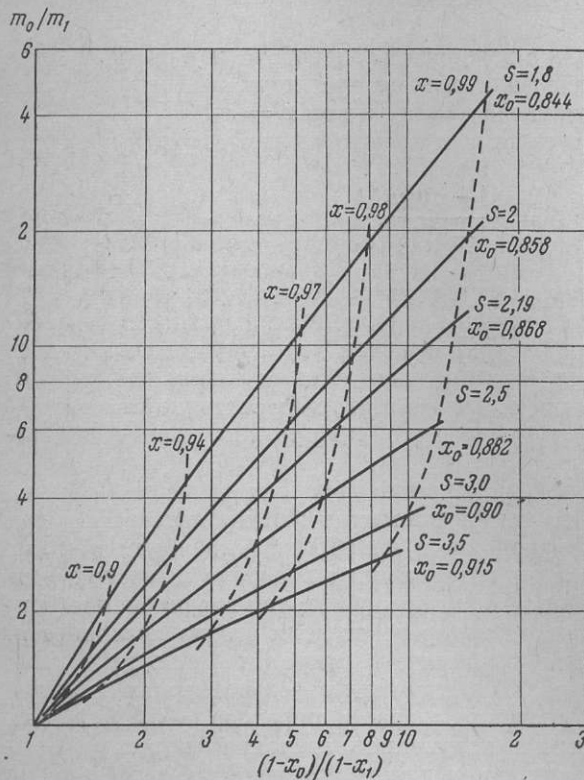
При повышении температуры десорбции в соответствии с [5] должно происходить уменьшение *S* (при этом делается предположение, что зависимостью *S* от степени заполнения можно пренебречь). Однако при скорости десорбции H₂ существенно большей, как скорости *o* — *n*-конверсии, так и скорости установления адсорбционного равновесия, коэффициент разделения может превосходить значение *S* для адсорбции при той же температуре, так как на первый в меньшей степени сказывается конверсия *o*-водорода. Если при некотором режиме десорбции происходит компенсация вклада в коэффициент разделения от двух отмеченных конкурирующих факторов, то процесс десорбции может быть рассчитан по уравнению (1), полагая, что эффективный коэффициент разделения остается постоянным. При таком предположении, подставляя в (1)

$$y = \frac{x}{S - xS + x}, \quad (3)$$

получаем после интегрирования

$$m_1 = \frac{m_0}{\left(\frac{x_1}{x_0}\right)^{S/(S-1)} \left(\frac{1-x_0}{1-x_1}\right)^{1/(S-1)}} \quad (4)$$

На рисунке в логарифмическом масштабе приведен график зависимости m_0/m_1 от $(1-x_0)/(1-x_1)$ при значениях S , соответственно равных 1,8; 2,0; 2,19; 2,5; 3 и 3,5. Доля *o*-водорода в адсорбате к началу десорбции определяется отношением $x_0 = Sy_0 / (1 - y_0 + Sy_0)$, причем для всех рассчитанных случаев $y_0 = 0,75$. На графике приведены также пять изоконцентрат, соответствующих обогащению адсорбата *o*-модификацией (в долях) до 0,9; 0,94; 0,97; 0,98; 0,99. Как видно из уравнения (4) и приведенного графика, относительное количество водорода, обогащенного



Расчетная зависимость относительного количества обогащенного *o*-модификацией водорода от $(1-x_0)/(1-x_1)$ при различных значениях S (сплошные линии). Пунктирные линии — изоконцентраты

o-водородом до заданной концентрации, является быстро растущей функцией коэффициента разделения. При любом значении последнего может быть получен *o*-водород нужной чистоты, но его количество сильно зависит от S . Так, при $S = 1,8$ количество адсорбата в процессе десорбции надо уменьшить в ~ 45 раз для достижения 0,99, а при $S = 3,5$ необходимо уменьшение лишь в $\sim 2,7$ раза.

В данных экспериментах $m_0 \sim 2500 \text{ см}^3$, а обогащение остатка адсорбата *o*-водородом до 99% достигается при $m_1 \sim 200 \text{ см}^3$, чему соответствует среднее значение эффективного коэффициента разделения в процессе десорбции $\sim 2,2$. Это составляет $\sim 80\%$ от S при $20,4^\circ \text{ K}$ и свидетельствует о большом вкладе в коэффициент разделения при десорбции температурного фактора.

В серии *C*, где десорбция начиналась отогревом без предварительной откачки при $20,4^\circ \text{ K}$, получено меньшее обогащение, чем в *B*. Монотонно нарастающая концентрация *o*-водорода поднимается лишь до 95% в последних $\sim 200 \text{ см}^3$ адсорбата, что, по-видимому, обусловлено более высокой средней по массе десорбированного водорода температурной десорбции и понижением вследствие этого среднего значения эффективного коэффициента разделения.

В серии *B* концентрация *o*-модификации в водороде при десорбции проходит через максимум, который соответствует 97–99% *o*-H₂ (аналогичное распределение *o*-водорода получено в работе [3]). Максимальное обогащение в этой серии то же, что и в *A*, но достигнуто оно после де-

сорбции меньшего количества водорода, и поэтому является результатом более высокого коэффициента разделения по сравнению с серией А в интервале от начала десорбции до максимума. По-видимому, возрастание эффективного коэффициента разделения в этом интервале обусловлено более низкой, чем в сериях А и С, средней по массе десорбированного водорода температурой адсорбционной системы. Средняя концентрация о-водорода в адсорбате определяется эффективной избирательностью адсорбции о-модификации, а распределение о-Н₂ в десорбированном газе зависит от соотношения скоростей конверсии о-водорода на адсорбенте и обогащения адсорбата за счет преимущественной десорбции п-водорода. Если же режим десорбции таков, что с некоторого момента скорость конверсии превосходит скорость обогащения, концентрация о-водорода в десорбированном газе должна проходить через максимум, что и имело место в серии В. Существенное влияние на вид обсуждаемого распределения могут оказывать и температурные градиенты, возникающие при быстром нагреве адсорбента в процессе десорбции.

Из приведенных сопоставлений экспериментальных результатов легко видеть, что с понижением средней по массе десорбированного водорода температуры и сокращением времени десорбции обогащение о-модификацией водорода возрастает.

Это определяет пути приближения к оптимальному режиму десорбции и составляет одну из возможностей дальнейшего совершенствования способа получения о-водорода. Разработанная методика позволяет в одностадийном процессе обогатить нормальный водород о-модификацией до 99% и выше по сравнению с 93,5% по способу [3]. Выгодные отличия обнаруживаются и при сравнении с результатами, достигнутыми в [1] и [2], поскольку, как и при первом сопоставлении, по данной методике о-водород получается не только быстрее, но и со значительно более высоким содержанием концентрируемого компонента.

Авторы выражают искреннюю благодарность И. В. Матяшу, М. Г. Старкову и В. В. Манку за измерения, выполненные методом ЯМР.

Выводы

1. На основе эффекта избирательной адсорбции о-Н₂ на окиси алюминия для хроматографии разработан способ получения в одностадийном процессе водорода, содержащего до 99% и выше о-модификации. Как по чистоте концентрируемого вещества, так и по производительности данная методика превосходит ранее известные.

2. Выяснена качественная зависимость коэффициента разделения от режима десорбции и указывается на возможность совершенствования методики.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук УССР

Поступила
25.II.1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Schafer, Corte, Naturwissenschaften, 33, 92, 1946.
2. В. Н. Григорьев, Канд. дисс., Киевский гос. ун-т им. Т. Г. Шевченко, 1963.
3. C. M. Cunningham, D. S. Chapin, H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2382, 1958.
5. D. White, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys., 32, 72, 1960.

(4. Ю. П. Флави, Б. Н. Зинюгу, Т. Т. Жунь. Ж. физ. химии,
41, 205, 1967.