

УДК 541.183

К ЭФФЕКТУ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
АДСОРБЦИИ *o*-ВОДОРОДА

Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь

Возможность избирательной адсорбции *o*-водорода впервые была обнаружена Сендлером [1] при исследовании кинетики *n* — *o*-конверсии водорода на двуокиси титана при 77,5° К. Эксперименты по адсорбции водорода на углях при 77,5—77,7° К [1] подтвердили наличие эффекта разделения. При понижении температуры до водородной наблюдалось увеличение избирательности адсорбции как в экспериментах Куннингема и Джонстона [2] по изучению скорости конверсии *o*-H<sub>2</sub> → *n*-H<sub>2</sub> в жидкой фазе на парамагнитных солях, так и в работе [3] Куннингема, Чапина и Джонстона, которые использовали в качестве адсорбента γ-окись алюминия.

Сендлер [1] полагал, что адсорбция избирательна благодаря различной заторможенности вращения адсорбированных молекул *o*-H<sub>2</sub> и *n*-H<sub>2</sub>. Уйат и Лессетре [4], развив идеи Хилла [5] и Сендлера [1], построили теорию избирательной адсорбции *o* — *n*-модификаций водорода и дейтерия при низких температурах. Квантово-механический расчет [4] позволил выяснить характер энергетического спектра адсорбированных модификаций водорода и найти выражения для коэффициентов разделения. Они оказались функциями разности энергии *o*-H<sub>2</sub> и *n*-H<sub>2</sub> в адсорбированном состоянии с параметрами, определяемыми характером взаимодействия адсорбент — адсорбат. Поскольку нет прямых методов определения этих параметров, сами коэффициенты разделения служат для их расчета и получения температурных зависимостей. Теория качественно объясняет наблюдаемые факты, но так как она не учитывает конверсию *o*-H<sub>2</sub>, то для количественного сравнения нужны опытные данные по коэффициентам разделения при адсорбции, влияние конверсии на которые сведено к минимуму. Такие результаты отсутствуют в литературе.

Избирательная адсорбция *o*-водорода и его конверсия — обычно конкурирующие процессы, и поэтому получаемые в адсорбционных экспериментах коэффициенты разделения являются заниженными. Неоправдано сравнение, например, в работах [4] и [6] теоретических коэффициентов разделения со значениями, полученными из адсорбционно-десорбционных или хроматографических экспериментов, где имеет место не только конверсия, но и разделение при десорбции и многократность процессов. Поскольку выводы о согласии теории с экспериментом делались на основе кинетических, адсорбционно-десорбционных или хроматографических данных, вопрос о количественном согласии остается открытым.

Ряд вопросов, относящихся к эффекту избирательной низкотемпературной адсорбции *o*-водорода, остается нерешенным, и среди них такие, как критерии подбора адсорбентов и возможность их специальной подготовки, воспроизводимость результатов, роль примеси кислорода и другие. Выяснению некоторых из этих вопросов и посвящена настоящая работа.

## Экспериментальная часть

Методика. Установка, схема которой приведена на рис. 1, состоит из следующих основных частей: адсорбера водорода 1, анализатора содержания ортоводорода 2, баллонов для водорода 3. Адсорбер, блок камер анализатора, баллон для сбора десорбированного водорода и соединительные трубки (кроме расположенных в жидком водороде) медные. Высота адсорбера 70 мм, а внутренний диаметр 40 мм; 50 г адсорбента заполняет пространство между двумя медными сетками 4. Ввод водорода в адсорбер и его вывод осуществляются по мельхиоровым трубкам 5. Через

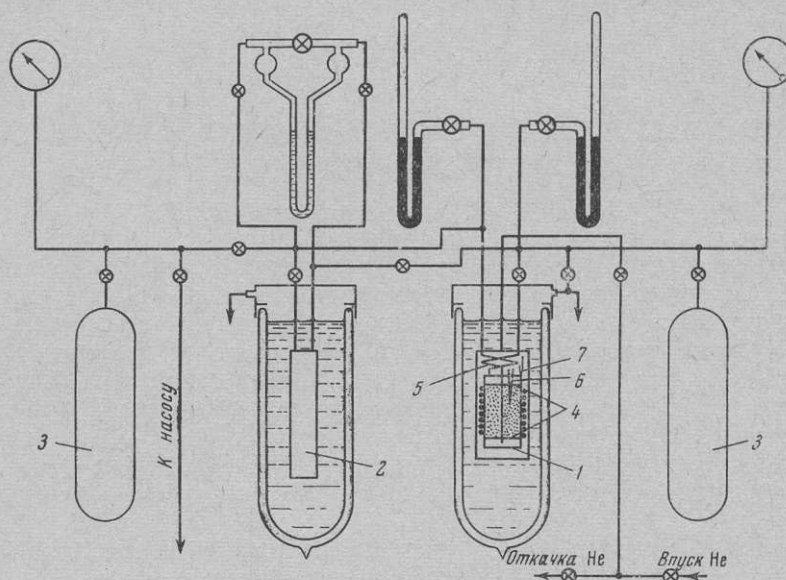


Рис. 1. Схема установки

гермоводы в адсорбер введена медно-константановая термопара 6 для измерения температуры адсорбента, такая же термопара 7 припаяна к наружной стороне корпуса адсорбера. На адсорбер по подложке из стеклоткани навит нагреватель мощностью  $\sim 130$  вт. Адсорбер помещен внутри кожуха, который заполняется газообразным гелием или водородом для теплоконтакта, но при десорбции вакуумируется. Давление водорода на входе и на выходе из адсорбера измерялось ртутными манометрами с точностью до  $\pm 0,5$  мм рт. ст.

Эффект избирательной адсорбции *o*-водорода исследовался при 20,4° К на окиси алюминия марки 2 ст. 5 для хроматографии. Основные черты методики заключались в следующем. Адсорбент охлаждали в среде водорода, испаряющегося из дьюара при давлении, близком к атмосферному. Обычно часа было достаточно для установления теплового равновесия, после чего водород из адсорбера откачивали до 25–30 мм рт. ст. и в течение 10–30 мин. осуществляли режим динамической адсорбции при давлении водорода на входе в адсорбер 70 мм рт. ст., а на выходе — 50 мм рт. ст. и расходе  $\sim 0,4$  л/мин. Затем в течение 1,5–2 мин. адсорбент отогревали до 100–150° К, что приводило к десорбции. Всего десорбировалось  $\sim 2,5$  л водорода, который собирали в охлаждаемый жидким азотом полуторалитровый баллон, откуда после отогрева отбирали пробы для анализа. Описанная последовательность операций от охлаждения адсорбента до его отогрева составляла один цикл.

Концентрация *o*-водорода в пробах определялась, главным образом, на анализаторе по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального водорода. Медный блок длиной 180 мм и диаметром 30 мм имеет два канала диаметром 4 мм и длиной 150 мм, которые служат камерами для конденсации анализируемого и нормального водорода. Масса блока камер  $\sim 1100$  г, что обеспечивало достаточную температурную инерционность для усреднения случайных температурных колебаний при измерениях.

Давления насыщенных паров водорода в камерах измеряли ртутными манометрами, а их разность — дифференциальным манометром, заполненным дибутилфталатом. Точность измерений разности давлений  $\pm 0,5$  мм столба дибутилфталата ( $\pm 0,039$  мм рт. ст.).

Доля *o*-водорода в жидкой фазе  $x$  определялась по давлению насыщенных паров ( $p$  в мм рт. ст.) при помощи уравнения  $p = 786,8 - (x - 0,0021)(21,6x + 19,6)$ , полу-

ченного с использованием результатов работы [7] для  $20,39^\circ \text{K}$ . Колебания температуры в криостате составляли  $\sim 0,05 \text{ град}$ . В таком интервале разность давлений анализируемого и нормального водорода в пределах точности опыта не зависит от температуры.

Водород, который использовался как стандартный, хранился в стальном баллоне под давлением  $\sim 100 \text{ атм}$  и содержал  $0,002\%$  по объему кислорода.

По оценкам, проведенным при помощи уравнения [9]  $\ln(\Delta x_0 / \Delta x_t) = kct$  ( $t$  — время конверсии,  $c$  — концентрация примеси кислорода,  $\Delta x_0$  и  $\Delta x_t$  — избытки содержания  $n$ -водорода над равновесным значением при  $t = 0$  и в момент  $t$ ,  $k$  — константа при постоянной температуре) в таких условиях достаточно нескольких дней для достижения равновесия между  $o$ -водородом и  $n$ -водородом. Вследствие этого с достаточной степенью точности используемый водород имел нормальный  $o$  —  $n$ -состав ( $75\% \text{ } o\text{-H}_2$ ). Точность определения концентрации  $o$ -водорода описанным способом  $\pm 0,15\%$ . Методом ядерного магнитного резонанса проводили контрольные измерения концентрации  $o$ -водорода в пробах с точностью  $\pm 1,5\%$ . В пределах этой точности результаты двух способов анализа согласуются.

**Результаты измерений.** Проведены три серии измерений, отличающиеся обработкой адсорбента. В серии *I* адсорбент откачан при комнатной температуре до давления  $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Для наблюдения эффекта использовался водород, испаряющийся из сосуда Дьюара, содержащий  $70$ — $65\% \text{ } o$ -водорода. На рис. 2*a* приведена зависимость  $X$  от  $N$ , где  $X$  — процентное содержание  $o\text{-H}_2$  в десорбированном водороде, а  $N$  — номер цикла измерений в серии. Как видно из рис. 2*a*, имеет место эффект избирательной адсорбции  $o$ -водорода, причем наблюдается тенденция к его возрастанию с ростом  $N$ . Параллельно с этим были проведены исследования скорости конверсии водорода на данном адсорбенте (циклы 2, 3, 4, 5, 7, 8), результаты которых качественно согласуются с возрастанием наблюдаемого эффекта. Так, за 10 мин. конверсии в статических условиях концентрация  $o$ -водорода в десорбированном водороде падает с  $\sim 77$  до  $70\%$ , а за 30 мин. — до  $67\%$  (циклы 1, 2 и 3), но к циклу 11 после 10 мин. конверсии она составляет  $\sim 78\%$ .

Перед серией *II* адсорбент откачивали в течение 8 час. при  $150^\circ \text{C}$ . Конечный вакуум при этой температуре был  $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Одним из последствий такой обработки было значительное уменьшение гидравлического сопротивления адсорбента. Для проведения опытов серий *II* и *III* использовали нормальный водород с примесью  $0,002$  объемн. % кислорода. В серии *I* и в части *a* серии *II* (циклы 1—7) после окончания измерений и отогрева адсорбента до комнатной температуры он откачивался и хранился в вакууме. В серии *II* также наблюдался эффект избирательной адсорбции и его возрастание с увеличением  $N$  (рис. 2*б*), причем более быстрое, чем в серии *I*.

Между циклами 7 и 8 адсорбент прогрет в течение 1,5 часа при  $50$ — $70^\circ \text{C}$  в атмосфере водорода с некоторым количеством примесного кислорода (остатка цикла 7). После такой обработки (серия *II*, часть *б*) увеличился эффект избирательной адсорбции. Концентрация  $o\text{-H}_2$  в водороде, обогащенном за счет адсорбции, возросла на  $\sim 3\%$ , превысив  $87\%$ . Измерения, выполненные в одинаковых условиях ( $N_{\text{ст}}$  — номер опыта), обнаружили стабилизацию свойств адсорбента, которая привела к воспроизводимости

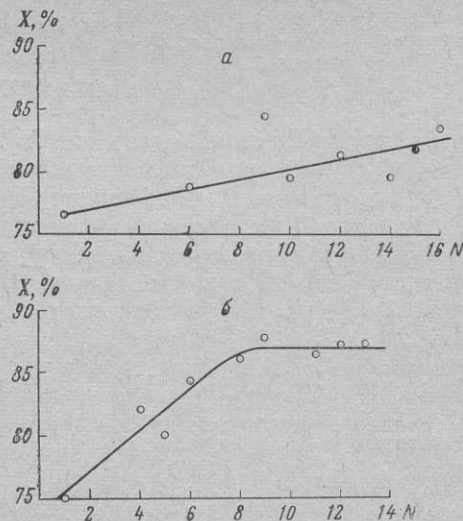


Рис. 2. Зависимость содержания  $o\text{-H}_2$  в десорбированном водороде  $X$  от номера цикла измерений  $N$ : *a* — серия *I*, *б* — серия *II*

результатов в пределах  $\pm 1\%$ :

$N_{\text{ст}}$	1	2	3	4	5	6	7
$X$	86,1	87,8	86,4	87,3	87,3	86,0	86,7

Коэффициенты разделения при адсорбции определялись из соотношения

$$S = (X_{\text{ад}} / 1 - X_{\text{ад}}) / (X_{\text{г}} / 1 - X_{\text{г}}),$$

где  $X_{\text{ад}}$  и  $X_{\text{г}}$  — доли  $o\text{-H}_2$  в адсорбате и в газовой фазе. Как следует из приведенных данных, среднее значение доли  $o\text{-H}_2$  в собранном после десорбции водороде составляет 0,868, откуда при  $X_{\text{г}} = 0,75$  и в предположении, что  $X_{\text{ад}} = X$ , среднее значение коэффициента разделения равно 2,19. Вычисленный таким образом коэффициент разделения является заниженным, так как вследствие конверсии при десорбции и изменения состава газа при сборе по проведенным оценкам  $X_{\text{ад}} - X \approx 1,5\%$ .

В экспериментах серий II и III время динамической адсорбции  $\tau$  15 мин. Эта величина выбрана на основе исследования зависимости эффекта разделения от времени  $\tau$ , которая представлена на рис. 3 (нижняя кривая относится к серии II а, верхняя — к II б).

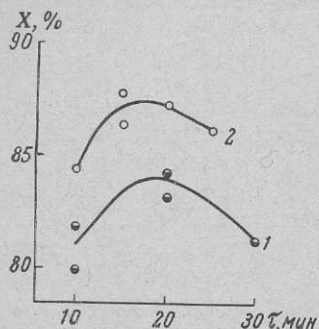


Рис. 3. Зависимость  $X$  от времени динамической адсорбции в серии II: 1 — часть а, 2 — часть б

По-видимому, возрастание  $X$  до максимума связано с установлением адсорбционного равновесия между модификациями водорода, а спад обусловлен увеличением скорости  $o - n$ -конверсии с ростом количества кисло-

рода, попадающего на адсорбент [9]. Соотношение скоростей установления адсорбционного равновесия и конверсии определяет положение максимумов, а их взаимное расположение связано с обработкой адсорбента.

В дальнейшем были проведены эксперименты (серия III) с целью выяснения роли кислорода на поверхности окиси алюминия и влияния различных режимов откачки, хранения и обработки адсорбента на разделение водорода. При  $\tau = 15$  мин. расход водорода в процессе динамической адсорбции  $\sim 6$  л. В нем содержится  $\sim 0,12$  мл кислорода, но вследствие вымораживания в трубках только часть его попадает на окись алюминия. В процессе десорбции и отепления адсорбера до  $150\text{--}200^\circ\text{K}$  на адсорбент попадает дополнительное количество кислорода. Если адсорбер после предыдущего цикла не откачивается или откачивается недостаточно, на адсорбенте накапливается кислород.

На рис. 4 представлены результаты серии III в координатах  $X - N$ . Точки, соединенные сплошными линиями, относятся к измерениям, выполненным в течение одной заливки водорода в один день с примерно равными промежутками времени между измерениями. Адсорбент хранили в атмосфере водорода, содержащего некоторое количество кислорода. В части серии III а (циклы 1—7) в максимуме отогрева при десорбции ( $200\text{--}230^\circ\text{K}$ ) адсорбент откачивали до  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., в части III б (8—18) адсорбент не откачивали. Перед проведением цикла 19 получасовая откачка проходила с продуванием через адсорбер водорода, испаряющегося из сосуда Дьюара, при равновесном давлении  $0,25\text{--}0,5$  мм рт. ст.

Из рис. 4 видно, что в части III а имеется тенденция к падению  $X$ , что резко выражено для измерений, выполненных непрерывно (1—2, 3—4, 5—6—7). В части III б, где происходило накопление кислорода на адсорбенте, обогащение  $o$ -водородом сменяется возрастанием концентрации  $n$ -водорода выше 25%. Удаление кислорода в цикле 19 привело к росту  $X$  до 86,7%. По-видимому, падение  $X$  в серии III связано с увеличением скорости конверсии  $o$ -водорода на кислороде.

Наблюдаемое усиление эффекта в сериях *I* и *II* могло иметь, по крайней мере, две причины: последовательное удаление кислорода с поверхности окиси алюминия и уменьшение поверхностного парамагнетизма адсорбента вследствие хемосорбции. С целью обнаружения последнего процесса перед циклами 5, 8, 11, 16, 17 адсорбент прогревали в течение полутора часа при 50—70° С в атмосфере водорода, примесь кислорода к которому в циклах 5 и 8, соответственно, менее 0,001% и 0,002%, а для циклов 11, 16 и 17 определялась режимом накопления кислорода в предыдущих циклах. Если

$X$ , %  
 бы в адсорбере удерживался весь попадающий кислород, то после 18 цикла на адсорбенте его было бы более  $6,7 \cdot 10^{-5}$  г-моля. Во всех случаях, кроме цикла 16, прогрев адсорбента в атмосфере водорода с примесями кислорода приводил к возрастанию  $X$  по сравнению с предыдущим циклом. Значительно меньшее возрастание было в случае, если температура оставалась комнатной (циклы 2 и 13). Связь температурного режима с эффективностью обработки, по-видимому, свидетельствует о протекании на поверхности химических реакций с уменьшением парамагнитных центров системы и уменьшением скорости *o*-*n*-конверсии, что приводит к возрастанию эффективного коэффициента разделения при адсорбции. Именно с такими процессами мог быть связан рост  $X$  с увеличением  $N$  в сериях *I* и *II*. Унос части кислорода при десорбции водорода, вымораживание вне окиси алюминия и, возможно, химические реакции с адсорбентом не позволяют, однако, делать количественных сопоставлений.

Остается неясным, каков вклад водорода и кислорода раздельно в эффективность обработки. Известны результаты по влиянию хемосорбции как  $H_2$ , так и  $O_2$  на скорость низкотемпературной конверсии водорода на различных веществах. Так, в работе [8] наблюдалось значительное понижение скорости конверсии при 21° К на меди, никеле и железе после хемосорбции ими водорода при комнатной температуре. Аналогичные эффекты известны для углей [9, 10]. Сложней влияние хемосорбции кислорода на конвертирующую активность веществ при низких температурах. Так, хемосорбция при комнатной температуре кислорода на угле [9] и двуокиси титана [1] приводит к уменьшению скорости конверсии, а на железе [8] — к увеличению.

В свете изложенного предпологаемый механизм изменения избирательности адсорбции *o*-водорода вероятен и требует дальнейшего изучения.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность проф. Б. Н. Есельсону за интерес к работе, а также И. В. Матяшу, М. Г. Старкову и В. В. Манку за измерения, выполненные методом ЯМР.

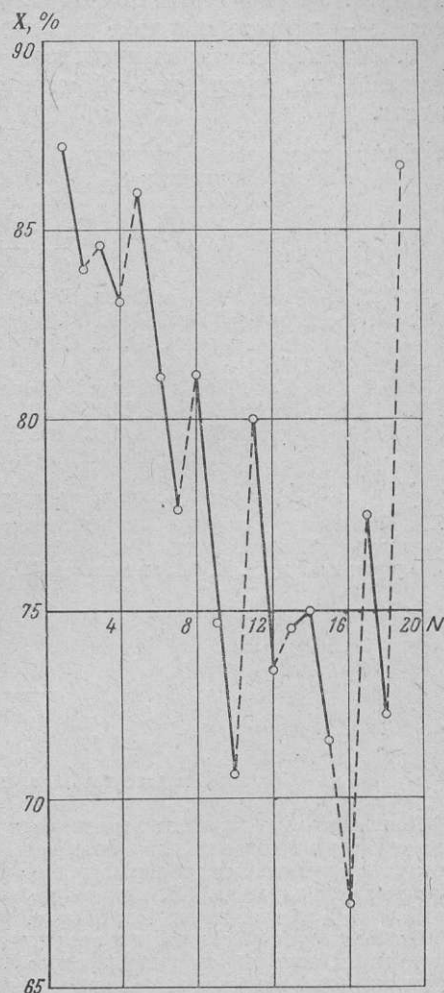


Рис. 4. Влияние на  $X$  накопления кислорода на окиси алюминия и термической обработки адсорбента в атмосфере водорода

## Выводы

1. Наблюден эффект избирательной адсорбции *o*-водорода из водорода при 20,4° К на окиси алюминия для хроматографии. Средняя концентрация *o*-H<sub>2</sub> в десорбированном водороде 86,8%, чему соответствует коэффициент разделения 2,19.

2. Исследована зависимость разделения при адсорбции от обработки адсорбента. Установленные закономерности связываются с изменением скорости *o* — *n*-конверсии на адсорбенте.

3. Выяснено влияние кислорода на процесс разделения. С ростом количества O<sub>2</sub> на адсорбенте эффективная избирательность адсорбции *o*-H<sub>2</sub> падает.

Физико-технический институт  
низких температур  
АН УССР

Поступила  
28.VII.1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Y. L. Sandler, J. Phys. Chem., 58, 58, 1954.
2. C. M. Cunningham, H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2377, 1958.
3. C. M. Cunningham, D. S. Chapin, H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2382, 1958.
4. D. White, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys. 32, 72, 1960.
5. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 16, 181, 1948.
6. A. Katorski, D. White, J. Chem. Phys., 40, 3183, 1964.
7. H. W. Woolly, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 379, 1948.
8. J. T. Kummer, J. Phys. Chem. 66, 1715, 1962.
9. А. Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, Главная редакция химической литературы, М., 1936, стр. 114.
10. Бурштейн, Л. И. Каштанов, Ж. физ. химии, 4, 243, 1935.

## Примечание при корректуре

Дополнительно изучены зависимости доли *o*-H<sub>2</sub> в десорбированном газе от полного количества водорода, поступающего в адсорбер при разделении, расхода и времени динамической адсорбции. Все полученные экспериментальные зависимости обнаруживают насыщение  $X$ , причем по координатам выхода на плато установлено, что  $X \approx 87\%$  соответствует равновесию.

Особо следует отметить, что повторная обработка адсорбента (аналогичная предшествующей измерениям части 2 серии II) привела к еще более высокой воспроизводимости и некоторому возрастанию доли *o*-H<sub>2</sub> в десорбированном газе, вследствие чего среднее значение  $X$  составило 88%.

Использование этих данных, а также учет *o* — *n*-конверсии модификаций водорода в адсорбате, позволили уточнить значение адсорбционного коэффициента разделения, которое оказалось равным  $2,7 \pm 0,1$ .