

## طراحی و ساخت سامانه پیش تغلیظ مناسب به منظور اندازه‌گیری مقادیر اندک ناخالصی‌ها در هیدروژن با خلوص بالا

علی صابری مقدم<sup>۱\*</sup> و وحید خبری<sup>۲</sup>

۱- دانشیار دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۵، بازنگری: تیر ۹۵ و پذیرش: تیر ۹۵

**چکیده:** در این مطالعه طراحی و ساخت سامانه پیش تغلیظ برای اندازه‌گیری مقادیر اندک ناخالصی‌های موجود در هیدروژن (اکسیژن، نیتروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و متان) با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی انجام شد. پیش تغلیظ ناخالصی‌ها با استفاده از فرایند جذب سطحی بر روی سیلیکاژل در دمای نیتروژن مایع (۷۷ K)، صورت پذیرفت. طراحی ستون پیش تغلیظ به منظور محاسبه مقدار جاذب موردنیاز با استفاده از روش BET انجام شد. اندازه‌گیری ناخالصی‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارسازهای TCD، FID و ستون‌های غریبال مولکولی 5A و پروپک Q به منظور بهینه‌سازی مقادیر به دست آمده از طریق محاسبات انجام گرفت. با انجام آزمایش‌ها، دبی بهینه هیدروژن عبوری از ستون پیش تغلیظ به اندازه ۱۰۰ ml/min و مشخصات ستون پیش تغلیظ: لوله مسی پر شده با استفاده از ۱ گرم جاذب سیلیکاژل (ویژه کروماتوگرافی با مش ۲۳۰-۷۰) با قطر اسمی  $\frac{1}{4}$  اینچ به طول ۵ cm، به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** کروماتوگرافی گازی، پیش تغلیظ، هیدروژن، ناخالصی و سیلیکاژل.

### مقدمه

خالص‌سازی هیدروژن به‌طور معمول با استفاده از روش‌های جذب با فشار نوسانی<sup>۱</sup>، خالص‌سازی غشایی (غشای پالادیم)<sup>۲</sup>، جذب سطحی سرمازا<sup>۳</sup> انجام می‌گیرد. به‌طور معمول با استفاده از روش‌های ذکر شده می‌توان هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و یا بالاتر تولید کرد [۳]. اندازه‌گیری خلوص هیدروژن تولید شده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با افزایش مقدار خلوص هیدروژن برای اندازه‌گیری دقیق خلوص هیدروژن، به جای اندازه‌گیری

بخش عمده هیدروژن تولید شده در جهان از طریق تبدیل هیدروکربن‌ها و یا آبکافت تولید می‌شود [۱]. همراه با هیدروژن تولید شده با استفاده از فرایند تبدیل، ناخالصی‌هایی همچون کربن دی‌اکسید، کربن مونوکسید، متان، نیتروژن، اکسیژن و غیره وجود دارد. هم‌چنین در هیدروژن تولید شده از طریق آبکافت آب، ناخالصی‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن و بخار آب وجود دارند [۲].

1. Pressure Swing Adsorption

2. Palladium membrane purification

3. Cryogenic Adsorption

که مقدار ناخالصی‌های موجود در هیدروژن کمتر از این مقدار باشد، اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از آشکارساز TCD امکان پذیر نیست. به‌طور معمول به منظور اندازه‌گیری مقادیر اندک ناخالصی‌ها و غلبه بر این مشکل از روش پیش تغلیظ<sup>۵</sup> استفاده می‌شود [۹]. در سال‌های اخیر توجه زیادی در جهت اندازه‌گیری مقادیر اندک ترکیبات با استفاده از روش پیش تغلیظ و اندازه‌گیری با استفاده از روش‌هایی مانند کروماتوگرافی گازی صورت پذیرفته است. چن و همکارانش [۱۰] اندازه‌گیری مقادیر اندک ترکیبات فرار آلی را به روش پیش تغلیظ در دمای پایین و اندازه‌گیری با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی با بازجذب ترکیبات مورد نظر از سطح جاذب در دماهای بالاتر مورد بررسی قرار دادند و برای پیش تغلیظ ترکیبات فرار از Tenax TA و Tenax GR استفاده کردند. فریرا<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۱] برای اندازه‌گیری هالو استیک اسید<sup>۷</sup> در آب از روش تغلیظ مقادیر اندک این ترکیبات در یک بستر جاذب پر شده و سپس اندازه‌گیری ترکیبات تغلیظ شده استفاده کردند. ویلسون<sup>۸</sup> و همکارانش [۱۲] به منظور اندازه‌گیری مقادیر اندک هیدروکربن‌های آروماتیک از روش پیش تغلیظ ترکیبات مورد نظر بر روی جاذب ژئولیت و اندازه‌گیری با استفاده از روش‌های طیف سنجی استفاده کردند. اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از روش پیش تغلیظ توسط زیوکی<sup>۹</sup> و همکارانش [۴] در سال ۱۹۸۸ ارایه شد و در سال‌های بعد به تقلید از وی کارهای مشابهی در این زمینه انجام شده [۱۳]. اساس روش به کار گرفته شده توسط زیوکی بر مبنای تغلیظ ناخالصی‌ها در ستون پیش‌تغلیظ که توسط ذرات جاذب پر شده است و در دمای نیتروژن مایع قرار دارد، است. از آن جایی که هیدروژن دارای ضریب نفوذ بسیار بالایی است با عبور از بستر جاذب، بدون آن که بر روی سطوح و یا حفرات موجود در جاذب به دام افتد، به آسانی از بستر جاذب عبور می‌کند،

هیدروژن موجود در مخلوط گاز، مقدار ناخالصی‌های موجود در هیدروژن اندازه‌گیری می‌شود. به‌طور معمول بسته به نوع ناخالصی موجود در هیدروژن روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری خلوص هیدروژن به کار گرفته می‌شوند. روش کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup>، روش طیف سنجی فروسرخ با استفاده از تبدیل فوریه<sup>۲</sup>، طیف‌سنجی جرمی در فشار اتمسفریک<sup>۳</sup> از جمله روش‌هایی هستند که برای اندازه‌گیری ناخالصی‌هایی مانند کربن دی‌اکسید، کربن مونوکسید، اکسیژن، بخار آب، هیدروکربن‌ها موجود در هیدروژن در حد ppm و حتی ppb به کار گرفته می‌شوند [۴ و ۵]. روش مناسب برای اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن استفاده از روش کروماتوگرافی گازی است که می‌تواند با انتخاب ستون و آشکارساز مناسب طیف گسترده‌ای از ترکیب‌ها را مورد شناسایی کیفی و کمی قرار دهد [۶]. کروماتوگرافی گازی روشی است که در آن، جداسازی اجزای تشکیل دهنده مخلوط یک نمونه، در اثر برهم کنش‌های متفاوت اجزای نمونه گاز با فاز ساکن (ترکیبات موجود در ستون کروماتوگرافی) اتفاق می‌افتد. در مواردی که خلوص هیدروژن تولید شده بسیار بالا باشد ممکن است حد تشخیص آشکارسازهای معمول دستگاه کروماتوگرافی گازی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار اندک ناخالصی‌های موجود در هیدروژن کافی نباشد. برای مثال، آشکارساز رایج دستگاه کروماتوگرافی گازی، آشکارساز رسانایی حرارتی (TCD)<sup>۴</sup> است. این آشکارساز، بر اساس اندازه‌گیری رسانایی حرارتی گازها استوار است که با استفاده از آن می‌توان به تقریب تمامی ناخالصی‌های موجود در هیدروژن را اندازه‌گیری کرد [۷]، اما مشکل اصلی آشکارساز TCD عدم توانایی آن در اندازه‌گیری مقادیر اندک ناخالصی‌های موجود در هیدروژن است. به‌طور معمول با استفاده از این آشکارساز می‌توان ناخالصی‌ها با گستره‌ی غلظتی حدود ppm ۱۰۰ و بیشتر از آن را با دقت بسیار بالا اندازه‌گیری کرد [۸]. در مواردی

1. Gas chromatography

2. FT- IR

3. Atmospheric Mass Spectroscopy

4. TCD (Thermal Conductivity Detector)

5. Preconcentration

6. Ferreira

7. Haloacetic acid

8. Wilson

9. Xiuqi

داراست، استفاده شد. با توجه به این که تمام ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از یک ستون و آشکارساز قابل اندازه‌گیری نیستند، لازم است از دو ستون و دو آشکارساز متناسب با نوع ناخالصی‌ها استفاده شود. در هنگام نمونه برداری (قرارگیری شیر نمونه‌گیری در حالت بارگیری<sup>۶</sup>) ستون پیش تغلیظ که با استفاده از سیلیکاژل مخصوص کروماتوگرافی (مش ۷۰ تا ۲۳۰) پر شده است در حمام نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و دبی هیدروژن عبوری از ستون با استفاده از کنترل‌کننده دبی جرمی<sup>۷</sup> (ساخت شرکت Alicat<sup>۸</sup> آمریکا) اندازه‌گیری می‌شود. به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های اکسیژن، نیتروژن از ستون غربال مولکولی 5A و آشکارساز TCD استفاده شد. ستون پر شده غربال مولکولی 5A از جنس فولاد ضد زنگ، دمای ستون کروماتوگرافی ۵۰ °C، گاز حامل هیدروژن با دبی ۳۰ ml/min در شرایط استاندارد، دمای آشکارساز ۵۰ °C و شدت جریان مربوط ۸۰ mA بود.

برای اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید، متان و کربن مونوکسید از ستون پروپک Q، متانایزر و آشکارساز FID استفاده شد. ستون پر شده پروپک Q با قطر  $\frac{1}{8}$  اینچ و طول ۲ m، دمای ستون ۵۰ °C، گاز حامل هیدروژن با دبی ۳۰ ml/min استاندارد، آشکارساز FID با دمای ۹۰ °C، دمای متانایزر ۳۸۰ °C، دبی هوا ۲۰۰ ml/min استاندارد و دبی هیدروژن ورودی به آشکارساز ۲۰ ml/min استاندارد بود. برای انجام آزمون‌های مربوط به پیش تغلیظ ناخالصی‌ها، سامانه اندازه‌گیری با استفاده از ستون پیش تغلیظ، مورد استفاده قرار گرفت.

شکل ۱ چیدمان مربوط به اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن (متناسب با نوع ناخالصی که قرار است مورد اندازه‌گیری قرار گیرد) را نشان می‌دهد. در شکل مورد نظر A ستون خالص‌ساز گاز حامل هیدروژن (لوله مسی با قطر  $\frac{1}{4}$  اینچ و به طول ۱ m) که با استفاده از سیلیکاژل با مش ۷۰ تا ۲۳۰ پر شده است و در حمام نیتروژن مایع

ولی سایر ناخالصی‌هایی که همراه با هیدروژن حضور دارند بر روی سطح جاذب که در دمای نیتروژن مایع قرار دارد جذب سطحی شده و غلظت این اجزا با گذشت زمان در ستون پیش تغلیظ افزایش می‌یابد (مرحله پیش تغلیظ). پس از مرحله پیش تغلیظ با مشخص بودن حجم هیدروژن عبور داده شده از ستون پیش تغلیظ، دمای ستون افزایش داده می‌شود، با افزایش دمای ستون و با عبور گاز حامل ناخالصی‌ها از سطح جاذب بازجذب شده و برای جداسازی و اندازه‌گیری وارد ستون کروماتوگرافی و آشکارساز دستگاه می‌شوند. با استفاده از روش پیش تغلیظ، بسته به حجم گاز عبوری از ستون در مرحله پیش تغلیظ، می‌توان مقادیر اندک ناخالصی‌های موجود در هیدروژن در حد ۱ ppb و حتی کمتر از آن را با استفاده از آشکارسازهای معمول دستگاه کروماتوگرافی گازی (آشکارساز TCD) اندازه‌گیری کرد [۴].

هدف از این پژوهش طراحی و ساخت سامانه پیش تغلیظ مناسب به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی و تعیین شرایط بهینه اندازه‌گیری است.

## بخش تجربی

### روش‌ها و دستگاه‌ها

به منظور انجام آزمایش‌های از دستگاه کروماتوگرافی گازی (مدل TG2552 ساخت شرکت طیف گستر، ایران) مجهز به آشکارسازهای رسانایی حرارتی (TCD) و یونش شعله (FID)<sup>۱</sup> همراه با متانایزر (به منظور اندازه‌گیری متان، کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید با استفاده از آشکارساز FID)، ستون‌های غربال مولکولی 5A<sup>۲</sup> و پروپک Q<sup>۳</sup> (۲ m) ستون پر شده با قطراسمی<sup>۱</sup> اینچ ساخت شرکت طیف گستر، شیر نمونه‌گیری ۱۰ طرفه<sup>۴</sup> (ساخت شرکت Valco، آمریکا) که قابلیت نصب دو لوله حلقه‌ای نمونه‌برداری<sup>۵</sup> را

1. Flame Ionization Detector

2. 5A Molecular sieve

3. Propack Q

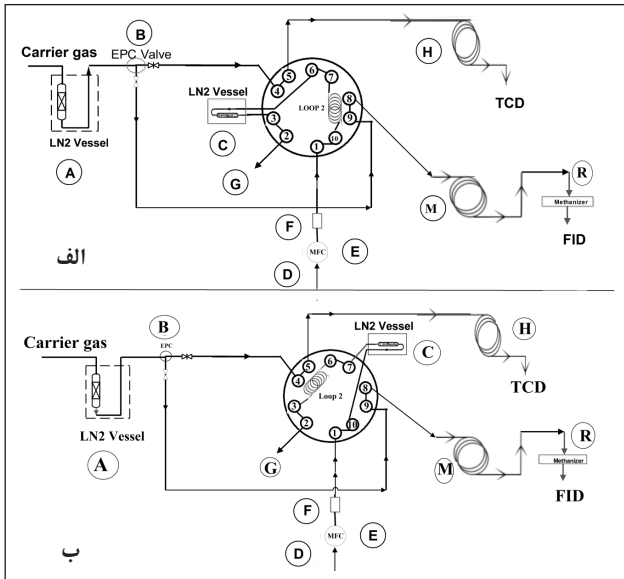
4. 10 port gas sampling valve

5. Sampling loop

6. Loading mode

7. Mass Flow Controller

ناخالصی‌ها از طریق گاز حامل وارد ستون پروپک Q و آشکارساز FID می‌شوند. اندازه‌گیری کربن دی اکسید مانند آن‌چه که در قسمت قبل توضیح داده شد شامل دو مرحله نمونه‌برداری و تزریق است. اندازه‌گیری کربن دی اکسید بر طبق روش شرح داده شده در قسمت قبل انجام گرفت.



شکل ۱ شمایی از سامانه اندازه‌گیری ناخالصی‌ها در هیدروژن با خلوص بالا (الف) نصب ستون پیش تغلیظ بر روی لوله مربوط به ستون غربال مولکولی و آشکارساز TCD و (ب) نصب ستون پیش تغلیظ بر روی لوله مربوط به ستون پروپک Q و آشکارساز FID

#### طراحی و ساخت ستون پیش تغلیظ

در این پژوهش به منظور تغلیظ ناخالصی‌های موجود در هیدروژن از روش جذب سطحی ناخالصی‌ها بر روی جاذب مناسب (دارای ظرفیت جذب بالا) در دمای نیتروژن مایع (۷۷ K) استفاده شده است. بنابراین، به منظور تعیین شرایط بهینه اندازه‌گیری مقادیر ناخالصی‌ها (گازها) با استفاده از روش پیش تغلیظ، ابتدا ستون پیش تغلیظ مناسب (نوع جاذب موجود در ستون، قطر داخلی ستون، طول ستون، جنس ستون) طراحی و پس از آن آزمایش‌های تجربی به منظور تأیید عملکرد ستون طراحی شده، انجام پذیرفت.

جهت حذف ناخالصی‌های موجود در گاز حامل قرار دارد، B شیر کنترلی ورود جریان گاز حامل، C ستون پیش تغلیظ، D ورودی نمونه هیدروژن با خلوص بالا که قرار است مورد آنالیز قرار گیرد، E کنترل کننده دبی جرمی، F محل تزریق نمونه به صورت دستی به دستگاه، G محل خروج نمونه هیدروژن با خلوص بالا، H ستون غربال مولکولی 5A، M ستون پروپک Q و R متانایزر است. Loop2 (لوله‌ی حلقه‌ای مخصوص تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگرافی گازی) با حجم ۱ ml (ساخت شرکت valco امریکا) است. در شکل ۱-الف، ستون پیش تغلیظ به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از ستون غربال مولکولی و آشکارساز TCD بر روی شیر نمونه‌گیری قرار گرفته است. اندازه‌گیری شامل دو مرحله‌ی نمونه‌برداری و تزریق است. در مرحله نمونه برداری شیر نمونه‌گیری در حالت بارگیری قرار داده شد و هیدروژن از طریق مسیر D وارد کنترل کننده دبی جرمی شده و با دبی مشخص از ستون پیش تغلیظ (C) غوطه‌ور در حمام نیتروژن مایع (به منظور جذب ناخالصی‌های موجود در هیدروژن بر روی سیلیکاژل در دمای نیتروژن مایع)، عبور می‌کرد. مرحله تزریق با حذف حمام نیتروژن مایع و با افزایش دمای ستون پیش تغلیظ (به منظور بازجذب ناخالصی‌های جذب شده بر روی سیلیکاژل موجود در ستون در مرحله تزریق) انجام گرفت. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است با تغییر وضعیت شیر به حالت تزریق، گاز حامل از مسیر (۴) شیر نمونه‌گیری وارد ستون پیش تغلیظ شده و ناخالصی‌هایی را که با افزایش دمای ستون بازجذب شده‌اند را همراه با خود به ستون کروماتوگرافی گازی هدایت می‌کند. چیدمان اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کربن دی‌اکسید به منظور تعیین شرایط بهینه اندازه‌گیری با استفاده از روش پیش تغلیظ، در شکل ۱-ب، نشان داده شده است، همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ستون پیش تغلیظ به گونه‌ای بر روی شیر نمونه‌گیری قرار گرفته که در مرحله تزریق و بازجذب،

تغلیظ می‌توان از حمام آب جوش استفاده نمود. سیلیکاژل ماده‌ای متخلخل با سطح ویژه بین ۵۰۰ تا ۸۰۰ m<sup>2</sup>/g است که به دلیل تخلخل زیاد قابلیت جذب سطحی طیف گسترده‌ای از ترکیبات معدنی و آلی را داراست [۲۰]. قبل از انجام آزمون‌ها پیش تغلیظ به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن ابتدا باید جرم جذب مورد نیاز برای اندازه‌گیری تمام ناخالصی‌های موجود در هیدروژن محاسبه شود. انتخاب جرم جذب مورد نیاز به منظور جذب سطحی تقریباً تمام ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از رابطه ۱ که به عنوان رابطه BET شناخته می‌شود [۱۵] با در نظر گرفتن فرضیات زیر انجام گرفت:

الف) جذب به صورت تک لایه انجام می‌شود. ب) تمام گازها به صورت ایده آل رفتار می‌کنند. ج) حد تشخیص آشکارساز دستگاه کروماتوگرافی گازی به اندازه ۵۰۰ ppm در نظر گرفته شد. (بنابراین، با توجه به تعریف غلظت، لازم است جذب توانایی جذب حداقل ۵۰۰ میکرولیتر ناخالصی را به ازای عبور ۱ لیتر از هیدروژن را داشته باشد. بنابراین، با توجه به این فرض مقدار هر یک از اجزای ناخالص (نیتروژن، اکسیژن، مونوکسید کربن، متان و دی‌اکسید کربن) به اندازه ۵۰۰ میکرولیتر در نظر گرفته می‌شود (جدول ۱).

$$\frac{V}{m_a} = \frac{V_m Z \left(\frac{P}{P_0}\right)}{1 + Z \left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (1)$$

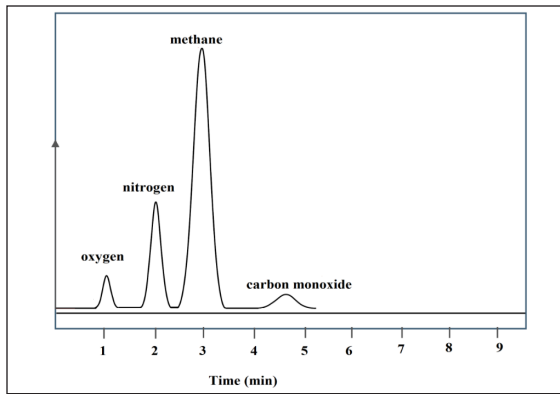
که در این رابطه، P فشار کل سیستم، P<sub>0</sub> فشار بخار اشباع گاز، V حجم گاز دارای قابلیت جذب سطحی بر روی جذب، m جرم جذب و V<sub>m</sub> حداکثر حجم گاز یا جزء ناخالص که می‌تواند به صورت تک لایه بر روی جذب جذب شود، هستند. Z عاملی است که انرژی جذب را نشان می‌دهد و مطابق با رابطه ۲ تعریف می‌شود.

$$Z = e^{\frac{\theta}{T}} \quad (2)$$

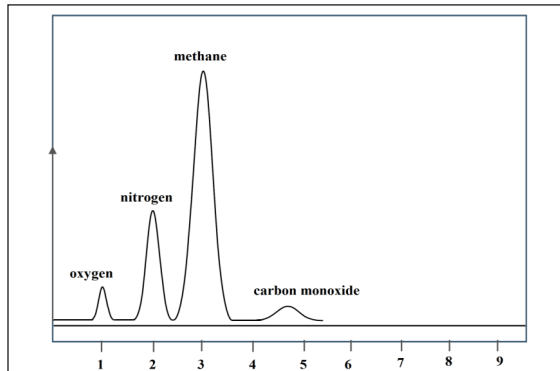
که در این رابطه، θ انرژی جذب و T دمای جذب را نشان می‌دهد. در فرایند جذب سطحی کرایوژنیک (جذب سطحی در دمای نیتروژن مایع) به‌طور معمول جذب به صورت تک لایه در نظر گرفته می‌شود [۲۱]. لذا همان‌طور که در

انتخاب جذب مناسب و محاسبه مقدار جذب مورد نیاز برای ساخت ستون پیش تغلیظ

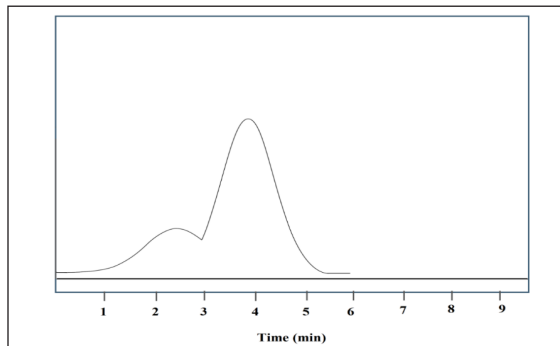
جاذب‌های متفاوتی برای این منظور قابل استفاده است که از جمله آن‌ها می‌توان به کربن فعال، سیلیکاژل و انواع ژئولیت‌های غربال مولکولی (4A، 5A و 13X) اشاره کرد [۱۴]. به منظور انتخاب جاذب مناسب، با توجه به این که اساس روش پیش تغلیظ بر مبنای جذب و بازجذب ناخالصی‌ها استوار است، ظرفیت ماده جاذب و دمای احیای آن نقش بسزایی در انتخاب جاذب ایفا می‌کند. به دلیل این که فرایند پیش تغلیظ در دمای نیتروژن مایع انجام می‌شود، از این رو تمایل مواد جذب شونده در دمای مورد نظر برای جذب سطحی شدن بسیار بالا بوده و می‌توان گفت به دلیل غالب بودن جذب سطحی فیزیکی و تحرک کمتر مولکول‌های گاز در دمای نیتروژن مایع، به تقریب تمام جاذب‌های ذکر شده (سیلیکاژل، کربن فعال و ژئولیت غربال مولکولی که دارای ظرفیت جذب بالایی هستند) کارایی به تقریب مشابه‌ای برای تغلیظ ناخالصی‌ها دارند، چرا که در دمای نیتروژن مایع، پدیده جذب سطحی غالب، به صورت جذب سطحی فیزیکی انجام می‌شود [۱۵]. در جذب سطحی فیزیکی، جذب به صورت چند لایه انجام می‌گیرد در نتیجه جاذب می‌تواند مقادیر بیشتری از ناخالصی‌ها را جذب کند [۱۶]. بنابراین، عامل دیگر یعنی دما و زمان احیای جاذب، به عنوان معیار تعیین کننده در انتخاب جاذب مناسب در نظر گرفته می‌شود. دمای احیای ژئولیت‌ها حدود ۳۵۰ °C [۱۷]، دمای احیای کربن فعال حدود ۲۰۰ °C [۱۸] و دمای احیای سیلیکاژل حدود ۹۰ تا ۱۱۰ °C [۱۹] است، در این دماها به تقریب تمام مواد جذب شده از جمله بخار آب از سطح جاذب، بازجذب می‌شوند. با توجه به اینکه سیلیکاژل دارای دمای احیای پایین‌تری نسبت به سایر جاذب‌های ذکر شده است، به عنوان مناسب‌ترین جاذب به منظور جذب ناخالصی‌های موجود در هیدروژن انتخاب شد زیرا در صورت استفاده از سیلیکاژل بازجذب ناخالصی‌ها در دمای پایین‌تری اتفاق می‌افتد. از این رو، با انتخاب سیلیکاژل در مرحله تزریق جهت احیای ستون پیش



شکل ۲ پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های موجود در هیدروژن (ستون پیش تغلیظ حاوی ۰٫۵ گرم سیلیکاژل، آشکارساز TCD، ستون غربال مولکولی 5A، دمای ستون کروماتوگرافی °C ۵۰، دبی گاز حامل هیدروژن با دبی ۳۰ ml/min و پیش تغلیظ با دبی ۱۰۰ ml/min هیدروژن به مدت ۲ دقیقه)



شکل ۳ پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های موجود در هیدروژن (ستون پیش تغلیظ حاوی ۱ گرم سیلیکاژل، آشکارساز TCD، ستون غربال مولکولی 5A دمای ستون کروماتوگرافی °C ۵۰، دبی گاز حامل هیدروژن با دبی ۳۰ ml/min و پیش تغلیظ با دبی ۱۰۰ ml/min هیدروژن به مدت ۲ دقیقه)



شکل ۴ عدم جدایی پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های موجود در هیدروژن (ستون پیش تغلیظ حاوی ۲ گرم سیلیکاژل، آشکارساز TCD، ستون غربال مولکولی 5A دمای ستون کروماتوگرافی °C ۵۰، دبی گاز حامل هیدروژن با دبی ۳۰ ml/min و پیش تغلیظ با دبی ۱۰۰ ml/min هیدروژن به مدت ۲ دقیقه)

رابطه ۱ مشاهده می‌شود با داشتن سایر عامل‌ها حداقل جرم جاذب مورد نیاز برای جذب ناخالصی‌های موجود در هیدروژن، محاسبه شد. مقادیر هر یک از عامل‌ها و حداقل مقدار جاذب مورد نیاز در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ مقادیر مربوط به عامل‌های موجود در رابطه BET

عامل (واحد)	$\theta$ (K)	Z	V (ml)	$V_m$ ( $\frac{ml}{g}$ )	T(K)	$P_0$ (atm)	m (g)
مقدار	۱۹۲٫۵	۱۲/۱۸	۵	۲۴۰	۷۷	۰٫۲	۰٫۰۲

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود حداقل مقدار سیلیکاژل مورد نیاز برای جذب ناخالصی‌ها با استفاده از روش پیش تغلیظ برابر با ۰٫۰۲ گرم است در عمل به منظور اطمینان از جذب کامل ناخالصی‌ها لازم است از مقادیر سیلیکاژل (بیش از مقدار محاسبه شده) در ساخت ستون پیش تغلیظ استفاده شود که لازم است مقدار بهینه سیلیکاژل مورد نیاز تعیین شود. به منظور تعیین مقدار بهینه سیلیکاژل آزمایش‌ها زیر با انتخاب مقادیر ۰٫۵، ۱ و ۲ گرم سیلیکاژل انجام گرفت. با بارگذاری هر یک از مقادیر ذکر شده در لوله مسی  $\frac{1}{4}$  اینچی، طول ستون پیش تغلیظ به ترتیب برابر با ۲٫۵، ۵ و ۱۱ شد. آزمایش‌ها به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از روش و شرایطی که توضیح داده شد، انجام گرفت. (دلیل انتخاب قطر  $\frac{1}{4}$  اینچ برای ساخت ستون پیش تغلیظ در ادامه ذکر خواهد شد). نمودارهای به دست آمده از بارگذاری ۰٫۵، ۱ و ۲ گرم سیلیکاژل به ترتیب در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود جدایش پیک‌های مربوط به ناخالصی‌های موجود در هیدروژن به هنگام استفاده از ۰٫۵ گرم سیلیکاژل به عنوان جاذب در ستون پیش تغلیظ به خوبی اتفاق می‌افتد. با افزایش مقدار سیلیکاژل بارگذاری شده در ستون پیش تغلیظ از ۰٫۵ گرم به ۱ گرم در شکل ۳ پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها پهن‌تر شده، اما جدایش پیک‌ها همچنان به خوبی اتفاق می‌افتد.

لوله که قابلیت بارگذاری سیلیکاژل را داشته باشد، استفاده شود، از این رو، برای ساخت ستون پیش تغلیظ از دو لوله با قطرهای  $\frac{1}{8}$  و  $\frac{1}{4}$  اینچ استفاده شد و کارایی هر یک بر اساس آزمایشات تجربی مورد بررسی قرار گرفت. با بارگذاری ۱ گرم سیلیکاژل در لوله  $\frac{1}{8}$  اینچ، ستون پیش تغلیظ با طول حدود ۱ متر به دست آمد. با توجه به اینکه به هنگام تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگرافی گازی (قرار دادن شیر در حالت تزریق) گاز حامل از هر دو مسیر ستون پیش تغلیظ و کروماتوگرافی گازی عبور می کند، گاز حامل دچار افت فشار شدید شده و به دلیل عبور مقادیر کم گاز حامل، پیکهای ناخالصیها به صورت پیکهای پهن ظاهر شده و در برخی موارد پیکها در یکدیگر فرو می روند. افزون بر این ایجاد افت فشار در ستون پیش تغلیظ و عدم عبور گاز حامل برای آشکارساز TCD مضر است چرا که در صورت قطع شدن جریان گاز حامل احتمال وارد آمدن آسیب جدی به فیلمان آشکارساز TCD وجود دارد. با بارگذاری کاتالیست در لوله  $\frac{1}{4}$  اینچ جدایش پیکها به خوبی اتفاق افتاد و افت فشار در مسیر جریان گاز حامل مشاهده نشد (شکل ۳). لذا با توجه به نکات ذکر شده و نتیجه های به دست آمده از آزمایشها برای ساخت ستون جذب از لوله مسی  $\frac{1}{4}$  اینچی استفاده شد. به منظور انتخاب دبی بهینه هیدروژن عبوری از بستر جذب در فرایند پیش تغلیظ، با در نظر گرفتن قطر ستون پیش تغلیظ با قطر اسمی  $\frac{1}{4}$  اینچ و گستره ی سرعت بهینه عبور گاز هیدروژن (به منظور جذب سطحی بهینه ناخالصیها در فرایند پیش تغلیظ)، در گستره ی  $10^{-2}$  تا ۱ m/s (۱ محاسبات با استفاده از رابطه (۳) صورت گرفت:

$$Q\left(\frac{m^3}{s}\right) = A(m^2) \times v\left(\frac{m}{s}\right). A = \pi \frac{D^2}{4} \rightarrow Q = \frac{v \times \pi D^2}{4} \quad (3)$$

در رابطه بالا، Q دبی گاز ورودی به ستون پیش تغلیظ، A سطح مقطع ستون، D قطر داخلی ستون و v سرعت جریان گاز ورودی به ستون است. بنابراین، با قرار دادن حدود بالا و پایین گستره ی سرعت بهینه و قرار دادن قطر داخلی ستون (۰٫۶۳۵ میلی متر)، مقادیر مجاز مربوط به دبی

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود با قرار دادن ۲ گرم سیلیکاژل در ستون پیش تغلیظ پیکهای به دست آمده، پهن شده و تداخل پیکها اتفاق می افتد. نکته ای که در رابطه با انتخاب مقدار بهینه جاذب وجود دارد این است که چنانچه در اندازه گیریها از مقادیر زیاد جاذب استفاده شد، به دلیل طویل بودن ستون پیش تغلیظ، جذب ناخالصیها در نقاط متفاوت ستون (در طول ستون) انجام می گیرد و در نتیجه به هنگام بازجذب (افزایش دمای ستون) به دلیل پراکندگی ناخالصیهای جذب شده پیکهای ظاهر شده در کروماتوگرام پهن می شوند که در این مورد عدم تفکیک مناسب پیکها و در نتیجه بروز خطا در اندازه گیری اتفاق خواهد افتاد. بنابراین، با توجه به نتیجه محاسبات و نتیجه های آزمایشها می توان نتیجه گیری کرد که با استفاده از ۱ گرم سیلیکاژل در ستون پیش تغلیظ علاوه بر حصول اطمینان از کافی بودن مقدار جاذب برای جذب ناخالصیهای موجود در هیدروژن، جدایش پیکها نیز به خوبی انجام خواهد شد.

#### تعیین قطر مناسب ستون پیش تغلیظ و دبی بهینه هیدروژن عبوری در فرایند پیش تغلیظ

قطر ستون پیش تغلیظ و دبی هیدروژن عبوری از ستون در فرایند پیش تغلیظ، باید به اندازه ای انتخاب شوند تا گازی که از بستر جذب عبور می کند فرصت کافی برای برهم کنش با سیلیکاژل را داشته باشد. به عبارت دیگر، سرعت عبور گاز از بستر جذب باید به قدری باشد تا فرصت جذب به اجزای موجود در نمونه گازی داده شود. طبق اطلاعات مندرج در منابع علمی برای اینکه جذب سطحی بر روی بستر جذب به خوبی اتفاق بیفتد باید سرعت سیال عبوری از بستر جذب در گستره  $10^{-2}$  تا ۱ m/s باشد [۲۲]. برای ساخت ستون پیش تغلیظ باید از لوله با قطرهای استاندارد موجود در بازار استفاده شود و با توجه به کم بودن مقدار جاذب (۱ گرم) لازم است از کوچکترین قطر

سبب بسیار طولانی شدن زمان آزمایش خواهد شد. با توجه به نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۲ به نظر می‌رسد در صورت استفاده از دبی ۱۰۰ ml/min، افزون‌بر تکرارپذیر بودن نتیجه‌های آزمایش‌ها (دارا بودن کمترین مقدار انحراف استاندارد) زمان کافی نیز برای انجام آزمایش‌ها وجود خواهد داشت. بنابراین، دبی ۱۰۰ ml/min به منظور اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از روش پیش تغلیظ به عنوان دبی بهینه پیشنهاد می‌شود. با اعمال شرایط بهینه به دست آمده برای اندازه‌گیری کربن دی اکسید با استفاده از روش پیش تغلیظ (ستون پیش تغلیظ)، ستون پر شده پروپک Q، آشکارساز FID و متانایزر، جدایش پیک‌های مربوط به متان، کربن دی اکسید و کربن مونوکسید که به وسیله متانایزر و آشکارساز FID قابل شناسایی و اندازه‌گیری هستند، مناسب و تکرارپذیری خوبی برای اندازه‌گیری‌ها مشاهده شد. طیف مربوط در شکل ۵ و نتیجه‌ها مربوط به تکرارپذیری آزمایش‌ها در ادامه بیان شده است.

به منظور بررسی تکرارپذیری و صحت روش، اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن با استفاده از روش پیش تغلیظ، با شرایط زیر انجام گرفت. دبی هیدروژن نمونه عبوری از ستون پیش تغلیظ ۱۰۰ ml/min استاندارد و مدت زمان اندازه‌گیری ۵ دقیقه بود. نتیجه‌ها مربوط به ۳ بار اندازه‌گیری هر یک از ناخالصی‌های موجود در هیدروژن

هیدروژن عبوری از ستون پیش تغلیظ در مرحله بارگیری، محاسبه شد.

این مقادیر برای حد بالای سرعت برابر با ۱۸۹۹ ml/min و برای حد پایین سرعت برابر با ۱۸۹۹ ml/min است. به بیان دیگر گستره‌ی دبی برای حداکثر مقدار جذب سطحی در فرایند پیش تغلیظ بین مقادیر تقریبی ۱۹ تا ۱۹۰۰ ml/min است. با توجه به گستره‌ی وسیع دبی به دست آمده از طریق محاسبات، تعیین دبی بهینه در آزمایش‌ها پیش تغلیظ، با عبور ۵۰۰ ml گاز هیدروژن در گستره دبی ۱۰۰ تا ۵۰۰ ml/min انجام گرفت. نتیجه‌های مربوط به ۳ بار تکرار آزمایشات در هر یک از دبی‌ها در جدول ۲ نمایش داده شده است.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود دبی هیدروژن در فرایند پیش تغلیظ بر روی زمان تجزیه تأثیر می‌گذارد، در صورت بالا بودن دبی عبوری از بستر جاذب زمان مورد نیاز برای عبور حجم مشخصی از نمونه بسیار کم خواهد شد در نتیجه فرصت کافی برای اندازه‌گیری وجود نخواهد شد و هر تاخیر زمانی ناچیز در باز و بسته شدن شیر ورودی و خروجی نمونه، می‌تواند سبب بروز خطای تأثیر گذار در نتیجه‌ها آزمایش شد اما با افزایش زمان تجزیه تاخیرات احتمالی (در حد چند ثانیه) با توجه به طولانی بودن زمان تجزیه سبب ایجاد خطای کمتری در روند انجام آزمایش‌ها خواهد شد. از سوی دیگر انتخاب دبی‌های بسیار پایین نیز

جدول ۲ اثر دبی هیدروژن در مرحله پیش تغلیظ بر مساحت پیک‌های اکسیژن و نیتروژن (۳ بار اندازه‌گیری)

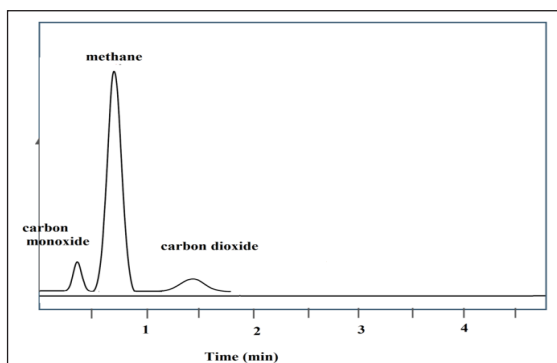
انحراف استاندارد	مساحت پیک اکسیژن			انحراف استاندارد	مساحت پیک نیتروژن			زمان اندازه‌گیری (min)	دبی هیدروژن (ml/min)
	(۳)	(۲)	(۱)		(۳)	(۲)	(۱)		
۱۲۰	۶۷۱۶	۶۸۰۶	۶۵۰۹	۲۴۴	۱۱۰۸۰۲	۱۰۶۱۵۱	۱۰۵۲۱۷	۵	۱۰۰
۲۶۰	۶۱۴۲	۶۷۵۴	۶۳۱۲	۷۵۳	۹۵۱۳۲	۱۱۲۴۲۶	۹۸۲۱۴	۵/۲	۲۰۰
۱۶۰	۶۰۲۲	۵۸۴۳	۶۱۰۱	۲۵۶	۱۰۱۶۱۴	۹۷۷۳۲	۹۵۴۲۹	۶۶/۱	۳۰۰
۲۰۰	۵۸۱۲	۵۹۶۷	۵۴۷۸	۷۹۳	۹۵۹۳۲	۸۰۴۹۲	۸۹۴۱۱	۲۵/۱	۴۰۰
۲۲۰	۵۳۹۷	۴۸۶۲	۵۱۲۹	۶۳۴	۸۵۱۴۰	۷۰۵۴۶	۷۳۲۴	۱	۵۰۰



### نتیجه گیری

با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده، شرایط اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در هیدروژن به این شرح است: برای اندازه‌گیری نیتروژن، اکسیژن، کربن دی‌اکسید، کربن مونوکسید و متان از لوله مسی با قطر اسمی  $\frac{1}{8}$  اینچ به طول 5 cm حاوی 1 گرم سیلیکاژل، به عنوان پیش‌تغلیظ استفاده شد. دمای بازجذب ناخالصی‌ها در ستون پیش‌تغلیظ  $100^{\circ}\text{C}$  و دبی هیدروژن نمونه در مرحله پیش‌تغلیظ 100 ml/min استاندارد بود. برای جداسازی نیتروژن و اکسیژن از ستون پر شده غربال مولکولی 5A با قطر  $\frac{1}{8}$  اینچ و طول 2 m، دمای ستون  $50^{\circ}\text{C}$ ، گاز حامل هیدروژن با دبی 30 ml/min استاندارد، آشکارساز TCD و برای جداسازی کربن دی‌اکسید از ستون پر شده پروپیک Q با قطر  $\frac{1}{8}$  اینچ و طول 2 m، دمای ستون  $50^{\circ}\text{C}$ ، گاز حامل با دبی 30 ml/min استاندارد، آشکارساز FID با دبی هوا 200 ml/min استاندارد و دمای متناویز  $380^{\circ}\text{C}$  استفاده شد. کربن مونو اکسید و متان با استفاده از هر دو ستون قابل اندازه‌گیری بود.

به صورت مساحت زیر پیک (به‌دست آمده از کروماتوگرام) همراه با مقادیر انحراف استاندارد در جدول 3 گزارش شده است. برای تعیین غلظت هر یک از ناخالصی‌های موجود در هیدروژن لازم است نمودار درجه بندی با استفاده از مخلوط گازهای استاندارد و یا گازهای خالص تهیه شود. در این راستا، لازم است نمودار درجه بندی برای هر جزء به صورت حجمی و با تزریق حجم‌های متفاوت از گاز مورد نظر (با خلوص مشخص) تهیه شود.



شکل 5 کروماتوگرام مربوط به اندازه‌گیری کربن دی‌اکسید در شرایط بهینه شده با استفاده از ستون پروپیک Q، آشکارساز FID و متناویز (ستون پیش‌تغلیظ حاوی 1 گرم سیلیکاژل و پیش‌تغلیظ با دبی 100 ml/min هیدروژن به مدت 2 دقیقه)

جدول 3 نتیجه‌های مربوط به 3 بار اندازه‌گیری ناخالصی‌های موجود در یک نمونه هیدروژن با استفاده از روش پیش‌تغلیظ (حجم تزریق شده به ستون پیش‌تغلیظ 500 میلی‌لیتر استاندارد)

جزء ناخالص	مساحت پیک (اندازه‌گیری 1)	مساحت پیک (اندازه‌گیری 2)	مساحت پیک (اندازه‌گیری 3)	انحراف استاندارد
متان	822,416	781,732	870,402	36,24
کربن دی‌اکسید	3,341	2,906	3,154	0,18
کربن مونو اکسید	10,581	9,451	11,123	0,70
اکسیژن	6,509	6,806	6,716	0,12
نیتروژن	105,217	106,151	110,802	2,44

### مراجع

[1] K. Liu, C. Song, V. Subramani, "Hydrogen and syngas production and purification technologies": Wiley Online Library, 2010.

[2] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, International Journal of Hydrogen Energy, 32,3797-3810,2007.

- [3] G. Grashoff, C. Pilkington, C. Corti, *Platinum Metals Review*, 27,157-169,1983.
- [4] L. Xiuqi, H. Huannan, Z. Jianying, Y. Bohua, M. Pingtian, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 331,520-524,1988.
- [5] J. Miyazaki, T. Kajiyama, K. Matsumoto, H. Fujiwara, M. Yatabe, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21,335-341,1996.
- [6] C.J. Cowper, A.J. Derose, "The analysis of gases by chromatography": Elsevier2013.
- [7] F. Bruner, "Gas chromatographic environmental analysis: principles, techniques, instrumentation": John Wiley & Sons1993.
- [8] J.M. Hiller, N.M. Baldwin, *Thermal Conductivity Detectors*,417-431,2005.
- [9] R.G. Dolatto, I. Messerschmidt, B.F. Pereira, R. Martinazzo, G. Abate, *Talanta*, 148,292-300,2016.
- [10] F. Chen, Y. Su, F. Zhang, Y. Guo, *Journal of Separation Science*, 38,670-676,2015.
- [11] A.M.C. Ferreira, M.E.F. Laespada, J.L.P. Pavón, B.M. Cordero, *Journal of Chromatography A*, 1318,35-42,2013.
- [12] W.B. Wilson, A.A. Costa, H. Wang, A.D. Campiglia, J.A. Dias, S.C. Dias, *Microchemical Journal*, 110,246-255,2013.
- [13] L.X. WU, *Chromatographia*, 35,339-343,1993.
- [14] S. Sircar, T. Golden, *Separation Science and Technology*, 35,667-687,2000.
- [15] M. Mukhopadhyay, "Fundamentals of cryogenic engineering": PHI Learning Pvt. Ltd, 2010.
- [16] K. Munusamy, G. Sethia, D.V. Patil, P.B.S. Rallapalli, R.S. Somani, H.C. Bajaj, *Chemical Engineering Journal*, 195,359-368,2012.
- [17] P. Jadhav, R. Chatti, R. Biniwale, N. Labhsetwar, S. Devotta, S. Rayalu, *Energy & Fuels*, 21,3555-3559,2007.
- [18] M. Sheintuch, Y.I. Matatov-Meytal, *Catalysis Today*, 53,73-80,1999.
- [19] K. Ng, H. Chua, C. Chung, C. Loke, T. Kashiwagi, A. Akisawa, B. Saha, *Applied Thermal Engineering*, 21,1631-1642,2001.
- [20] D.M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption processes": John Wiley & Sons,1984.
- [21] B. Hands, "Cryogenic engineering", Academic Press, Inc, USA,1986.
- [22] D. Basmadjian, "The little adsorption book: a practical guide for engineers and scientists": CRC press,1996.

## Design and construction of a preconcentration system for determination of trace impurities in ultra pure hydrogen

A. Saberi moghaddam<sup>1,\*</sup> and V. Khebri<sup>2</sup>

1. Asosiated Prof. of Chemical engineering, Faculty of Chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar university of technology, Tehran, Iran
2. PhD Student in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and chemical engineering, Malek Ashtar university of technology, Tehran, Iran

**Abstract:** In this study, design and construction of a preconcentration system for determination of trace impurities in ultra pure hydrogen were performed. Preconcentration of impurities was done by adsorption of impurities on silica gel (as adsorbent) in liquid nitrogen temperature (77K). Experiments were carried out by a gas chromatograph equipped with TCD and FID detectors, molecular sieve 5 A, and propack Q columns, for optimization of theoretic values from calculations. The optimum conditions have been determined by experiments: as adsorbent (silica gel 70-230 mesh, chromatography grade, 1 g), preconcentration column: 1/4 inch×5 cm copper tube, hydrogen flow rate in preconcentration process: 100 ml/min.

**Keywords:** Gas chromatography, Preconcentration, Pure hydrogen, Silica gel.