

Т Р У Д Ы  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР  
АН УССР  
ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

1970

выпуск X

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ  
 $H_2$  и  $D_2$  ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ НА  
ЦЕОЛИТЕ  $NaA$  С УЧЕТОМ ОРТО-ПАРА-СОСТАВА

Ю.Л.Благой, Г.Г.Жуль, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна

Одной из наиболее важных характеристик эффективности разделения смесей при адсорбции является коэффициент адсорбционной избирательности, или коэффициент разделения  $S$ .

Исследования адсорбции изотопов водорода на одном из наиболее активных адсорбентов — цеолите  $NaA$  [1] показали, что прямое экспериментальное определение коэффициентов избирательности низкотемпературной адсорбции изотопов вследствие больших скоростей конверсии о-р-модификаций и избирательности адсорбции по отношению к ним, а также в силу больших времен установления адсорбционного равновесия при температурах жидкого водорода является весьма трудной задачей. Поэтому представляет интерес исследование другого пути определения  $S$ : вычисления коэффициентов избирательности по изотермам адсорбции индивидуальных  $H_2$  и  $D_2$  [2-4], измерение которых проще.

В связи с этим в настоящей работе статическим методом [4,5] в температурном интервале 25-90°K измерены изотермы адсорбции  $H_2$  и  $D_2$  на цеолите  $NaA$  с учетом о-р-состава.

По экспериментальным изотермам адсорбции вычислены изотопные коэффициенты адсорбционной избирательности, значения которых сопоставлены, с одной стороны, с величинами  $S$ , измеренными стационарным методом [1], и, с другой стороны, с результатами расчетов, выполненных на иных основах.

Экспериментальная установка аналогична описанной в работах [6,7], но имеет ряд существенных усовершенствований, позволивших проводить измерения температурных зависимостей характеристик процесса адсорбции как статическим, так и стационарным [7] методами. Температура в адсорбере измерялась с точностью не хуже  $\pm 0,1$ °K медноконстантановой дифференциальной термопарой,

проградуированной в температурной области жидкого водорода по давлению насыщенных паров нормального водорода. Один из спаев термопары был погружен в жидкий водород, находившийся под нормальным давлением, другой непосредственно контактировал с адсорбентом, заполняющим адсорбер. Термостатирование адсорбционной системы осуществлялось с помощью регулируемого нагревателя с точностью  $\pm 0,15^\circ\text{K}$  в температурной области жидкого водорода и  $\pm 0,25^\circ\text{K}$  — при высоких температурах. Во всех опытах в качестве адсорбента использовался цеолит  $\text{NaA}$  (производства ГрозНИИ) в количестве 35 г. Адсорбент подготавливался непосредственно в адсорбере, который после заполнения цеолитом откачивался при  $360^\circ\text{C}$  в течение 8 часов до давления  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст.

Содержание  $\text{D}_2$  в газе, использовавшемся в адсорбционных опытах, составляло 99,6% (объем). Водород имел изотопный состав, близкий к природному. Предварительно дейтерий и водород очищали от примесей, пропуская их через активированный уголь, охлаждаемый жидким азотом.

Одно из важных достоинств экспериментальной установки состоит в том, что после достижения в адсорбционной системе равновесия последующая десорбция адсорбата могла быть проведена так быстро, что проходящая при этом конверсия о-р-модификаций была незначительной. Десорбированную смесь собирали в медный баллон, погруженный в жидкий азот.

Благодаря незначительному различию соотношений о-р-модификаций для обоих изотопов в адсорбате и в десорбированном газе, оказалось возможным определить состав первого по данным о фазовом равновесии жидкость — пар.

С этой целью, развивая работу [7], мы измерили зависимость давления насыщенных паров в системе  $\text{H}_2 - \text{H} - \text{D}_2$  (нормальный дейтерий) от концентрации дейтерия и о-р-модификаций  $\text{H}_2$  в жидкой фазе при  $20,30 \pm 0,02^\circ\text{K}$ .

При этом была подтверждена предполагавшаяся в работе [7] независимость от о-р-состава величины отклонения давления насыщенных паров растворов от идеальных значений. Точность анализа, определяющего содержание  $\text{D}_2$ , составила  $\pm 0,5\%$ . Соотношение о-р-модификаций в водороде (дейтерии) определялось по разности давлений насыщенных паров  $\text{H} - \text{H}_2$  — нормального водорода — ( $\text{H} - \text{D}_2$ ) и водорода (дейтерия) искомого о-р-состава с точностью  $\pm 0,3\%$  и соответственно  $\pm 1\%$ , т.е. так же, как и в работах [8-10].

Измерение изотерм адсорбции индивидуальных  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  выполнено объемным статическим методом [4,5]. Установление адсорбционного равновесия заканчивалось в зависимости от температуры и заполнения адсорбента за 15-25 минут, причем при больших дав-

лениях скорость приближения к равновесию была выше, чем при малых. Давление (Р) в адсорбционных системах измерялось дифференциальными манометрами. При  $P < 15$  мм рт.ст. в качестве манометрической жидкости использовался дибутилфталат, а при более высоких давлениях — ртуть. Погрешность измерения давления не превышала  $\pm 0,5$  мм рт.ст.

Следует подчеркнуть, что одной из примечательных характеристик цеолита  $NaA$ , которая важна в связи с исключительно сильной избирательностью адсорбции на нем о-р-модификаций изотопов водорода, является большая скорость о-р-конверсии [1]. Известно, что адсорбция и конверсия весьма чувствительны к различным примесям. Поэтому для достижения более высокой воспроизводимости результатов измерений адсорбент перед измерениями каждой изотермы откачивался при одновременном нагревании.

В предварительных экспериментах для измерения изотерм адсорбции использовались водород и дейтерий "нормального" о-р-состава. При этом оказалось, что адсорбционное равновесие водорода достигается значительно быстрее, чем дейтерия. Поскольку установлено, что адсорбция о-р-модификаций изотопов водорода на цеолите  $NaA$  сопровождается значительной конверсией, а для о-р-модификаций дейтерия скорость последнего процесса значительно меньше, чем для водорода, естественно было предположить, что о-р-конверсия дейтерия лимитирует скорость приближения к адсорбционному равновесию.

Эксперименты, поставленные для выяснения роли о-р-конверсии в установлении равновесия, подтвердили вышеприведенное предположение. Так, замена "нормального" соотношения о-р-модификаций на равновесные (по отношению к температурам измерения изотерм) существенно не повлияла на кинетику и величину адсорбции в случае водорода. Напротив, для дейтерия значительно возросла скорость установления адсорбционного равновесия и, вероятно, несколько уменьшилась величина адсорбции.

Независимость величины адсорбции водорода от исходного о-р-состава и одновременно ее избирательность по отношению к о-р-модификациям означает, что в равновесном адсорбате и о-р-состав является равновесным независимо от того, каким он был первоначально, что подтверждается анализом о-р-состава десорбированного водорода. Таким образом, измеренные в данной работе изотермы адсорбции относятся не к нормальному водороду, а к равновесному соотношению о-р-модификаций ( $e-H_2$ ) и температура соответствующей изотермы адсорбции. То же справедливо и для изотермы адсорбции  $D_2$ . Но, как оказалось, дейтерий с равновесным для нужной температуры соотношением о-р-мо-

дификаций ( $e-D_2$ ) рационально получать путем конверсии  $n-D_2$  на цеолите  $NaA$ . Обычно на приготовление  $e-D_2$  уходило до 3-х часов. Относительная погрешность определения величины адсорбции составила  $\pm 1,5\%$ .

Результаты измерений изотерм адсорбции  $e-H_2$  и  $e-D_2$  на цеолите  $NaA$  в температурном интервале 25-90°K приведены на рис.1 и 2.

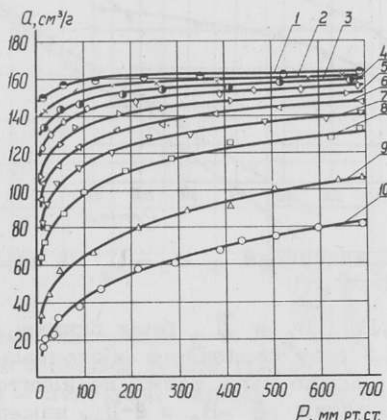


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $e-H_2$  на цеолите  $NaA$ . Величина  $Q$  дана для нормальных условий. Здесь и на рис.2 обозначения относятся к следующим изотермам: 1-25°, 2-30°, 3-35°, 4-40°, 5-45°, 6-50°, 7-55°, 8-62°, 9-77,4°, 10-90°K.

Вид представленных на рис.1 и 2 графиков сходен с изотермами адсорбции на цеолитах, которые ранее исследовались рядом авторов [2,4,11], но в менее широком температурном интервале (62-90°K) и, в сущности, без учета влияния  $o-p$ -состава.

Как видно из рис. 1 и 2, изотермы адсорбции и  $e-H_2$  и  $e-D_2$  имеют специфический для цеолитов "Г-образный" вид - крутой участок графика при малых давлениях, резко переходящий в пологое плато.

Типична и температурная эволюция формы изотермы: с понижением температуры растет крутизна начального участка графика. Качественное согласие наших данных с результатами, полученными без учета адсорбционных эффектов  $o-p$ -модификаций, вполне закономерно, поскольку вблизи области температур жидкого азота и коэффициенты разделения, и обусловленные конверсией изменения соотношения  $o-p$ -модификаций невелики. Кроме того, по-ви-

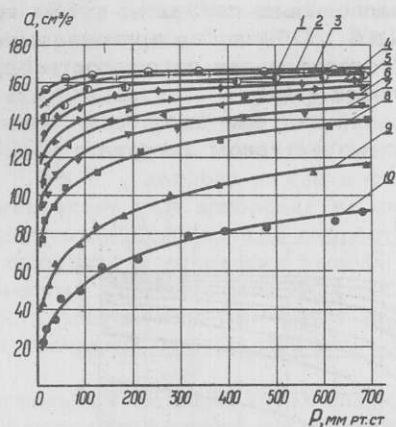


Рис. 2. Изотермы адсорбции  $e-D_2$  на цеолите NaA

димому, в работах [4,11]  $H_2$  и  $D_2$  были близки к равновесному о-р-составу. Именно в силу последнего обстоятельства количественное расхождение должно быть также незначительным. Действительно, величины адсорбции  $e-H_2$  и  $e-D_2$ , измеренные нами, например, при  $77,4^{\circ}K$ , превосходят не более чем на 8% значения, приведенные в работах [4,11]. Отметим, что одна из причин расхождения могла быть обусловлена различием адсорбционных свойств образцов цеолита NaA, использовавшихся в сопоставляемых работах.

Представляет интерес нахождение аналитического вида изотерм адсорбции с целью определения адсорбционных характеристик. Известно, что к настоящему времени еще отсутствует удовлетворительная теория адсорбции на цеолитах. Однако установлено, что изотермы адсорбции на цеолитах в ряде случаев хорошо описываются уравнением Дубинина-Радushkevича:

$$a = a_0 \exp \left\{ -B T^2 \left[ \ln \frac{P_{кр}}{P} \tau^2 \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

где  $a_0 = W_0 / \beta$ ,  $a$  - величина адсорбции,  $W_0$  - предельный объем адсорбционного пространства,  $\beta$  - константа Ван-дер-Ваальса,  $a_0$  - максимальная величина адсорбции,  $B$  - структурная постоянная, характеризующая адсорбент (коэффициент аффинности  $\beta$  включен в величину  $B$ ),  $P_{кр}$  - критическое давление,  $\tau = T / T_{кр}$  приведенная температура.

В случае выполнения уравнения (1) график, построенный в

координатах  $\lg a - (T \lg \frac{P_{кр}}{P} \tau^2)^2$  представляет собой ✓  
 прямую линию, инвариантную относительно температуры. Как вид-  
 но из рис.3, изотермы адсорбции  $e-H_2$  и  $e-D_2$  весьма хорошо

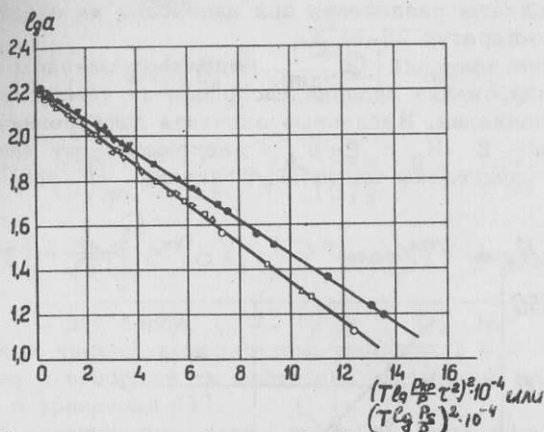


Рис. 3. Изотермы адсорбции  $e-H_2$  и  $e-D_2$  на цеолите NaA в линейной форме уравнения (1). Верхняя прямая - дейтерий, нижняя - водород.

описываются уравнением (1) при всех температурах и давлениях, при которых проводились измерения. В таблице приведены значения констант уравнения (1) для  $H_2$  и  $D_2$ , вычисленные по графикам на рис.3.

Таблица

Значения констант уравнения (1) для  
 цеолита NaA

$(a_0)_{D_2}$	$H \text{ см}^3 / \Gamma$	171
$(a_0)_{H_2}$	$H \text{ см}^3 / \Gamma$	165
$10^6 \cdot B_{D_2}$		3,36
$10^6 \cdot B_{H_2}$		3,85
$\beta = \sqrt{B_{H_2} / B_{D_2}}$		1,07

Из сопоставления данных для  $e-H_2$  и  $e-D_2$ , приведенных на рис. 1,2,3 и в таблице, следует, что дейтерий адсорбируется лучше водорода и в том же соотношении находятся их максималь-

ные величины адсорбции.

Отметим согласие этих результатов с выводами работы [4]. По изотермам адсорбции  $e-N_2$  и  $e-D_2$  рассчитаны значения дифференциальной теплоты адсорбции ( $Q_{\text{диф}}$ ) и интегральные изотопные коэффициенты разделения при адсорбции на цеолите NaA в интервале температур 25–78°K.

Вычисление значений  $Q_{\text{диф}}$  выполнено методом графического дифференцирования величин адсорбции по температуре при постоянном заполнении. Найденные значения дифференциальной теплоты адсорбции  $e-N_2$  и  $e-D_2$  в зависимости от заполнения цеолита NaA приведены на рис. 4. Величина  $Q_{\text{диф}}$  для  $D_2$

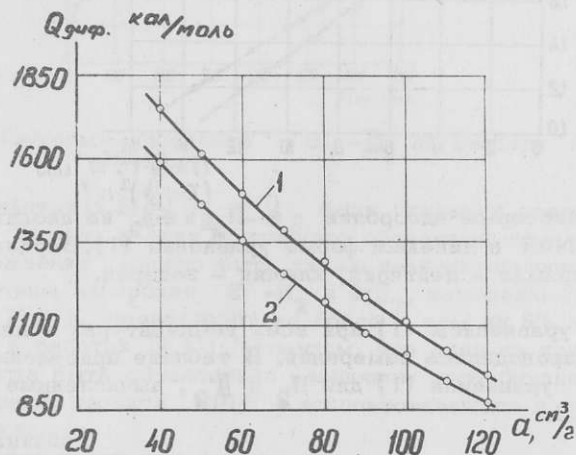


Рис. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции на цеолите NaA от степени заполнения.

при постоянном заполнении больше, чем для  $N_2$ , и с увеличением заполнения эта разность уменьшается, что находится в согласии с преимущественной адсорбцией дейтерия из смеси  $D_2$  и  $N_2$  и уменьшением коэффициента адсорбционной избирательности с ростом заполнения. Температурная зависимость изотопного коэффициента разделения  $D_2$  и  $N_2$  рассчитана при  $P = 300$  мм рт.ст. на основе экспериментальных изотерм адсорбции по уравнению (2), полученному в работе [12] при условии выполнения (1) :

$$\frac{(S-1)\lambda}{S-\lambda} e_n \frac{S}{\lambda} = \frac{\lambda+1}{2} \left[ e_n \frac{P_1^*}{P_2^*} + \frac{1}{T\sqrt{B_2}} - \frac{1}{T\sqrt{B_1}} \right] + \quad (2)$$

$$+ \frac{\sqrt{\pi}}{2(a_i^0)_p} \left\{ \frac{(a_0)_2}{T\sqrt{B_2}} [1 - \operatorname{erf}(t'_2)] - \frac{(a_0)_1}{T\sqrt{B_1}} [1 - \operatorname{erf}(t'_1)] \right\},$$

где  $t'_1 = \sqrt{e_n} \frac{(a_0)_1}{(a_i^0)_p}$ ,  $t'_2 = \sqrt{e_n} \frac{(a_0)_2}{(a_i^0)_p}$ ,  $\lambda = \left( \frac{a_2^0}{a_1^0} \right)_p$ ,

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-x^2} dx, \quad P^* = P_{кр} \tau^2 \quad \text{— для газов}$$

и  $P^* = P_s$  — для паров,  $(a_i^0)_p$  и  $(a_2^0)_p$  — величины адсорбированных чистых компонентов; индексы 1 и 2 относятся соответственно к водороду и дейтерию; остальные обозначения те же, что и в уравнении (1).

На рис.5 рассчитанная таким способом температурная зависимость  $S$  (кривая 1) сопоставлена с экспериментальными данными, полученными нами стационарным методом, и с результатами расчета, выполненного иными методами (кривые 2,3,4).

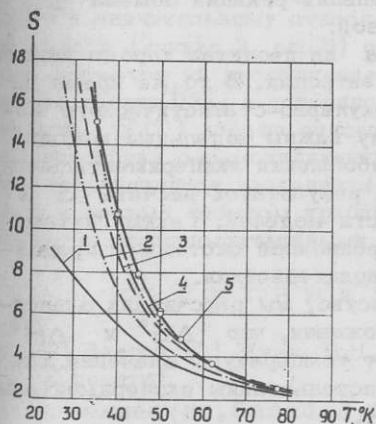


Рис. 5. Температурная зависимость изотопного коэффициента разделения  $H_2$  и  $D_2$  на цеолите NaA при  $P = 300$  мм рт.ст.

Вычисленные зависимости :

- 1 — по ур. (2),
- 2,3 — по [13] без учета и соответственно с учетом конверсии о-р-модификаций при адсорбции,
- 4 — по ур. (3),
- 5 — экспериментальные данные.



Как видно из рис.5, экспериментальная температурная зависимость  $S$  и вычисленная в приближении [12] удовлетворительно согласуются лишь при температурах жидкого азота, где, например, при  $77,4^{\circ}\text{K}$ , расхождение между коэффициентами разделения составляет около 7%. С понижением температуры отношение экспериментальных значений  $S$  к расчетным быстро возрастает и при  $35^{\circ}\text{K}$  составляет  $\sim 2,3$ .

В работе [4] подобный метод расчета  $S$  дал хорошее согласие с экспериментальными значениями для температурного интервала  $75-90^{\circ}\text{K}$ . Последний результат, близкий к полученному нами для этой температурной области, связан, по-видимому, с тем обстоятельством, что эффекты избирательной адсорбции о-р-модификаций малы.

Известно, что вследствие сложности адсорбционных процессов термодинамический подход является наиболее распространенным способом исследования адсорбции. Для цеолитов применение термодинамики оправдано тем, что многие закономерности, характерные для этих адсорбентов, в том числе и их высокая избирательность, отчетливо отражаются в энтропии и энтальпии адсорбционного процесса:

$$\lg S = \Delta S^{\circ}/2,3R - \Delta H^{\circ}/2,3RT, \quad (3)$$

где  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$  — энтропия и энтальпия реакции обмена  $D_2$  и  $H_2$  между адсорбатом и газовой фазой.

Для адсорбции изотопов водорода на цеолитах хорошо известна важная, часто определяющая роль энтропии. В то же время не существует удовлетворительного молекулярно-статистического метода расчета значений  $\Delta S^{\circ}$ . Поэтому важны модельные методы, в основе которых лежат результаты обобщения экспериментальных данных об адсорбции. Мера согласия результатов расчета  $S$  и эксперимента — критерий реалистичности моделей. Таким путем иногда удается уточнить модель адсорбционной системы и предварительно вычислить адсорбционные характеристики.

Учитывая отмеченное обстоятельство, мы рассчитали зависимость  $S$  от температуры в предположении, что  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$  сохраняют постоянные, независимые от температуры значения. Для вычисления значений  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$  использованы экспериментальные значения  $S$  при  $77,4^{\circ}\text{K}$  и  $62^{\circ}\text{K}$ .

На рис.5 результаты этого расчета представлены кривой 4. Следует подчеркнуть хорошее согласие этих результатов с экспериментом. Отчасти оно может быть объяснено корректности учета адсорбционной избирательности о-р-модификаций, но удивительно,

что значение  $\Delta S^\circ$  в таком широком температурном интервале остается постоянным.

В этой связи представляется интересным вычисление температурной зависимости  $S$  по квантовой теории Уайта-Лессеттра [13]. В работе [12] такой расчет выполнен для температурного интервала 62-90 К в однопараметрическом варианте теории [13]. Вопреки тому, что в теории адсорбированный газ рассматривается как идеальный (а это, очевидно, несовместимо по меньшей мере с корректным вычислением энтропии адсорбции), обнаружено хорошее согласие экспериментальной и теоретических зависимостей  $S(T)$ . Заметим, что в этом случае согласие достигнуто, несмотря на то, что в теоретических вычислениях [12] и в эксперименте, с результатами которого проведено сопоставление [14], на наш взгляд, недостаточно корректен учет адсорбционной избирательности о-р-модификаций.

Ввиду этого результаты сопоставления в значительно более широком интервале, особенно в области более низких температур, где адсорбированная избирательность о-р-модификаций велика, имеют важное значение. Как видно из рис.5, рассчитанная в таком приближении зависимость  $S(T)$  с учетом избирательной адсорбции о-р-модификаций (кривая 3) хорошо согласуется с опытными результатами, а пренебрежение о-р-составом изотопов приводит к значительному отклонению вычисленной температурной зависимости (кривая 2, рис.5) от экспериментальной. Таким образом, несмотря на расхождение между допущениями, лежащими в основе теории [13], и особенностями адсорбции на цеолитах, зависимость  $S(T)$  хорошо описывается теорией с учетом избирательной адсорбции о-р-модификаций. Напротив, вычисление адсорбционных коэффициентов разделения по изотермам адсорбции  $H_2$  и  $D_2$ , даже в весьма сложном приближении (2), не дает хорошего согласия с экспериментальными результатами.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, ДАН СССР (в печати).
2. D. Basmadjan, *Canad. J. Chem.*, 38, 141, 1960.
3. W.K.Lewis, E.R.Gilliland, B.Chertow, *Industr. and Engng. Chem.*, 42, 1359, 1960.
4. В.Е.Кочурихин, Я.Д.Зельвенский, *Ж. физ. химии*, 38, 2594, 1964.
5. Г.М.Панченков, А.М.Толмачев, Г.В.Зотова, *Ж. физ. химии*, 38, 1961, 1964.