

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ НИЗКО-  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ В РЯДУ ОРТО-ПАРА-МОДИФИКАЦИЙ  
ВОДОРОДА НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой

Исследован процесс разделения нормального  $H_2$  на орто-пара-модификации при динамической адсорбции на цеолитах  $NaA$ ,  $NaX$  и  $CaX$  в интервале 25–78° К. Установлено, что избирательность адсорбции орто- $H_2$  на цеолитах почти полностью подавляется конверсией последнего в пара- $H_2$  при адсорбции. Показана возможность повышения избирательности адсорбции орто- $H_2$  из нормального водорода на микропористых адсорбентах путем уменьшения их каталитической активности к реакции о-р-конверсии  $H_2$ .

Исследование адсорбционного равновесия смеси  $H_2$  и  $D_2$  в интервале 25–78° К на цеолите  $NaA$  [1–2] показало, что, так же, как и на окиси алюминия, для хроматографии (ОАХ) при 20,4° К [3], имеется существенная зависимость избирательности адсорбции изотопов водорода от их орто-пара (о-р)-состава. Предварительные эксперименты показали, что в статических условиях цеолит  $NaA$  обладает значительной скоростью конверсии о-р-модификаций водорода и дейтерия, стимулирующей процесс изотопного разделения.

Настоящая работа посвящена изучению взаимосвязи между избирательностью низкотемпературной адсорбции о-р-модификаций водорода и конверсией на различных типах цеолитов.

Для исследований были взяты фракции 0,25–0,5 мм цеолитов  $NaA$ ,  $NaX$  и  $CaX$  производства ГрозНИИ в количестве 35 г. Эксперименты проводились на установке, описанной в [2], основные методические особенности работы приведены ниже.

После обработки цеолита в адсорбере путем откачки в течение 8 часов до давления  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. при 360° С он охлаждался в атмосфере очищенного от примесей нормального водорода ( $n-H_2$ ) до нужной температуры. Далее при определенных значениях расхода и давления газа осуществлялся режим динамической адсорбции  $n-H_2$ . Скорость газового потока при этом варьировалась в интервале 0,01 – 0,08 л/мин.см<sup>2</sup>, а среднее давление в адсорбере изменялось в пределах 300–700 мм рт.ст. После достижения динамического стационарного режима адсорбции осуществлялась форсированная десорбция, во время которой десорбированный газ собирался в баллон, охлаждаемый жидким азотом.

В процессе динамической адсорбции через определенные промежутки времени проводился отбор части газовой фазы в целях изучения кинетики процесса и оценки каталитической активности адсорбентов. Анализ орто-пара-состава отбираемых проб проводился по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального водорода с точностью  $\pm 0,15\%$  [4].

Исследования избирательности адсорбции о-р-модификаций водорода на цеолитах показали, что содержание о- $H_2$  (X %) в десорбированном газе было ниже исходного (75%) и для каждой температуры опыта составляло величину, близкую к равновесному значению. По-видимому, в рассматриваемом случае избирательная адсорбция о- $H_2$  почти полностью подавлялась конверсией последнего в р- $H_2$  при адсорбции.

Для выяснения роли конверсии в процессе разделения водорода на модификации необходимо оценить скорость о-р-переходов в адсорбате ( $K_{o-p}^{H_2}$ ). Эксперименталь-

ное исследование кинетики о-р-конверсии  $H_2$  на цеолитах сопряжено с трудностями, связанными с их значительной каталитической активностью. Поэтому величины  $K_{o-p}^{H_2}$  были найдены из экспериментальных значений скоростей конверсии о-р-модификаций дейтерия на данных цеолитах ( $K_{p-o}^{D_2}$ ) [5] по приближенному соотношению [6-8]

$$K_{o-p}^{H_2} \approx K_{p-o}^{D_2} \left( \frac{M_H}{M_D} \right)^2, \quad (1)$$

где  $M_D$  и  $M_H$  - магнитные моменты дейтрона и протона.

В соответствии с (1) имеем следующие значения  $K_{o-p}^{H_2}$ : для цеолита  $NaA \sim 7,8\% \text{ мин}^{-1}$ , а для  $NaX$  и  $CaX$  соответственно  $\sim 6,8$  и  $\sim 6,6\% \text{ мин}^{-1}$ . Для сравнения укажем, что для ОАХ, на которой при  $20,4^\circ K$  в процессе динамической адсорбции исходный п- $H_2$  обогащался о-модификацией до  $\sim 88\%$ , скорость о-р-конверсии составляла всего  $0,5\% \text{ мин}^{-1}$  [9]. Высокая каталитическая активность цеолитов, по-видимому, связана с наличием примесей и дефектов в их кристаллической решетке, стимулирующих о-р-превращения модификаций изотопов водорода. В связи с этим представляет интерес работа Г.В.Цицишвили [10], в которой изучались магнитные свойства синтетических цеолитов. Из [10] следует, что очищенные натриевые, кальциевые и другие цеолиты, содержащие диамагнитные катионы, часто не являются "магнитохимически" чистыми и содержат следы ферромагнитных примесей. Последние, как известно, являются очень активными катализаторами превращения о-р-модификаций [11].

Для установления взаимосвязи между каталитической активностью и структурой цеолита необходимо учесть, что наибольшее количество примесей, стимулирующих о-р-конверсию, содержится в гидрате окиси алюминия, из которой образуются алюминиево-кислородные тетраэдры. Поэтому в случае цеолита  $NaA$ , содержащего большие количества  $Al_2O_3$ , чем цеолиты типа X [12], скорость о-р-превращения модификаций изотопов водорода будет выше, что и подтверждается экспериментально.

Следует отметить, что на исследуемых цеолитах типа X каталитическая активность в пределах точности экспериментального измерения является одинаковой, не зависящей от катионной формы адсорбентов, и имеет величину для дейтерия  $\sim 0,38\% \text{ мин}^{-1}$ , а для водорода  $\sim 6,7\% \text{ мин}^{-1}$ .

Значительная скорость конверсии о-р-модификаций  $H_2$  на цеолитах должна приводить к существенному изменению состава в газовой фазе ( $Y$ ), проходящей через адсорбер, по сравнению с исходным о-р-составом п- $H_2$ , что позволяет использовать их в качестве катализаторов для получения р- $H_2$ . Для изучения этого вопроса в широком интервале температур и скоростей ( $V$ ) исследован состав водорода, прошедшего через адсорбер с цеолитами  $NaA$ ,  $NaX$  и  $CaX$ . На рисунке приведены результаты этих измерений для динамического стационарного процесса адсорбции на данных адсорбентах.

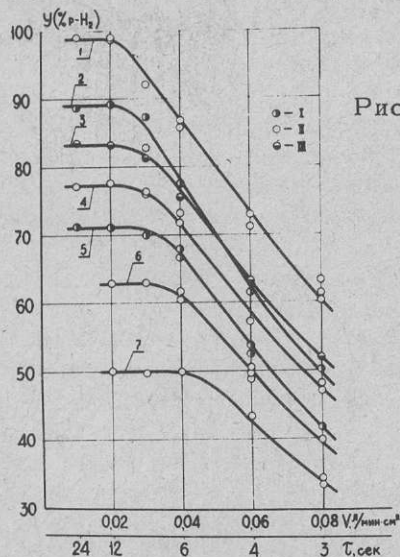


Рис. 1. Зависимость содержания р- $H_2$  в водороде, прошедшем через адсорбер с цеолитами  $NaA$  (1),  $NaX$  (II) и  $CaX$  (III) при среднем давлении  $\sim 300$  мм рт.ст., от скорости потока ( $V$ ) или времени контакта ( $\tau$ ) для следующих температур: 1 -  $25^\circ$ ; 2 -  $40^\circ$ ; 3 -  $45^\circ$ ; 4 -  $50^\circ$ ; 5 -  $55^\circ$ ; 6 -  $62^\circ$ ; 7 -  $77,4^\circ K$ .

Как видно из рисунка, для всех цеолитов имеются определенные интервалы скоростей потоков ( $V_1$ ) или времен контактов газовой фазы с адсорбентом ( $\tau$ ), для которых водород на выходе из адсорбера имеет о-р-состав, равновесный при температуре эксперимента. Так, например, в интервале 25–50°K равновесный состав достигался при  $V_1 \approx 0,02$  л/мин.см.<sup>2</sup>, а в остальной температурной области — при  $V_1 \approx 0,04$  л/мин.см.<sup>2</sup>.

Для каталитического процесса, протекающего со скоростями потоков  $V > V_1$ , состав газовой фазы отличался от равновесного и приближался к нормальному о-р-составу водорода с увеличением  $V$ . Эта область процесса характеризовалась меньшими временами контакта, чем для равновесных условий, что приводило к падению количества конвертированного орто-водорода в р-Н<sub>2</sub>.

Интересно отметить, что на NaA состав  $\gamma$  приближался к  $\pi$ -Н<sub>2</sub> быстрее, чем на остальных адсорбентах при сопоставимых условиях, хотя при статической адсорбции, как было показано, скорость о-р-конверсии Н<sub>2</sub> на цеолите типа А на ~ 16% выше, чем на NaX и CaX. Такое различие каталитического процесса в динамических условиях на цеолитах, по-видимому, связано с особенностями строения их кристаллической структуры. При этом более широкопористая структура цеолитов типа X обуславливает повышение скорости массообменных процессов на них по сравнению с цеолитом NaA.

Приведенные на рисунке результаты являются в какой-то мере характерными лишь для нашей экспериментальной методики (диаметр адсорбера  $d = 40$  мм, высота слоя цеолита в адсорбере  $l \approx 45$  мм). Изменения как  $d$ , так и  $l$  должны привести к иным характеристикам каталитического процесса, но закономерности кинетики о-р-превращения модификаций водорода, по-видимому, останутся такими же для исследуемых адсорбентов.

Из данных, представленных на рисунке, была оценена каталитическая активность цеолитов к реакции о-р-превращения модификаций Н<sub>2</sub> в процессе динамической адсорбции по уравнению, приведенному в [13].

$$K = \frac{\pi}{V_c} \ln \frac{1 - c_0/c_e}{1 - c/c_e}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа скорости реакции (моль/см<sup>3</sup>.сек);  
 $V_c$  — объем катализатора (цеолита) в (см<sup>3</sup>);  
 $\pi$  — количество полученного р-Н<sub>2</sub> (моль/сек);  
 $c_0$  — начальная концентрация р-Н<sub>2</sub> в %;  
 $c_e$  — равновесная концентрация р-Н<sub>2</sub> в %, определяемая температурой, при которой происходит каталитический процесс;  
 $c$  — полученная концентрация р-Н<sub>2</sub> в %.

Результаты оценки значений  $K$  на цеолите NaX для скорости газового потока через адсорбер  $\sim 0,08$  л/мин.см.<sup>2</sup> приведены в таблице 1. Абсолютная погрешность при определении величины  $K$  не превышала  $\pm 0,002 \cdot 10^4$  моль/см<sup>3</sup>.сек.

Таблица 1

Зависимость константы скорости реакции о-р-конверсии водорода ( $K$ ) на цеолите NaX от температуры каталитического процесса

$T, ^\circ K$	77,4	62	50	25	$\frac{K_{25^\circ K}}{K_{77,4^\circ K}}$
$K \cdot 10^4$ моль/см <sup>3</sup> .сек	0,066	0,076	0,083	0,103	1,56

Как видно, с понижением температуры константа скорости реакции существенно возрастает и при 25°K в ~ 1,5 раза превышает величину  $K$  при 77,4°K. Такой характер зависимости значений  $K$  от  $T$  был получен и в работе [14] при изучении активности ряда промышленных катализаторов о-р-конверсии Н<sub>2</sub> при 78,64 и 22°K. Сопоставление скоростей конверсии на различных катализаторах показывает, что хотя на микропористых адсорбентах каталитическая активность значительна, однако она примерно

на порядок ниже, чем на промышленных катализаторах.

Для цеолита  $NaX$  зависимость  $K$  от среднего давления в адсорбционной системе, была исследована при  $25^{\circ}K$  и скорости потока  $\sim 0,08$  л/мин.см<sup>2</sup>. Оказалось, что с увеличением давления скорость каталитического процесса изменялась незначительно, что согласуется с [15]. Например, для  $P \approx 700$  мм рт.ст. величина константы скорости реакции о-р-конверсии превышала соответствующее значение  $K$  при  $\sim 300$  мм рт.ст. всего на  $\sim 7\%$ .

При создании промышленных катализаторов для орто-пара-конверсии  $H_2$  была отмечена существенная зависимость их каталитической активности как от физико-химических, магнитных и структурных характеристик, так и от условий регенерации [16]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния режима обработки цеолитов на их каталитическую активность. С этой целью цеолит  $NaX$  регенерировался при различных температурах в интервале  $150-400^{\circ}K$  в атмосфере водорода, прокачиваемого через адсорбер в течение трех часов. После каждой обработки определялась константа скорости о-р-конверсии при  $25^{\circ}K$  и  $V \approx 0,08$  л/мин.см<sup>2</sup>. Полученные результаты приведены в таблице 2, из которой следует, что в интервале  $300-400^{\circ}C$  значения  $K$  остаются практически неизменными, а затем с понижением температуры обработки цеолита уменьшаются. Например, активация цеолита при  $150^{\circ}C$  понижала его каталитическую активность на  $\sim 60\%$  по сравнению со значением  $K$  при  $360^{\circ}C$ .

Таблица 2

Зависимость константы скорости реакции о-р-конверсии водорода ( $K$ ) от температуры обработки цеолита  $NaX$

$T, ^{\circ}K$	400	360	300	250	200	150
$K \cdot 10^4$ моль/см <sup>3</sup> .сек	0,105	0,103	0,104	0,097	0,082	0,063

Обработка цеолита в области  $360-400^{\circ}C$  при различных режимах (в атмосфере водорода и вакуумированием в течение 3,6 и 8 часов) не приводила к изменению каталитической активности исследуемых адсорбентов в пределах точности эксперимента.

Наблюдаемое уменьшение величины  $K$  с понижением температуры обработки цеолита (табл.2), по-видимому, объясняется тем, что из кристаллической структуры адсорбента удалялась не вся вода, а оставшаяся ее часть блокировала некоторое количество активных центров, стимулирующих орто-пара-конверсию. Значительное падение каталитической активности цеолита при более "мягкой" его обработке должно приводить также к изменению и равновесного о-р-состава адсорбата. Для выяснения этой взаимосвязи было проведено изучение о-р-состава адсорбата, полученного в процессе динамической адсорбции при температуре  $25^{\circ}K$ , среднем давлении  $\sim 300$  мм рт.ст и  $V = 0,02$  л/мин.см<sup>2</sup> на  $NaX$ , предварительно обработанного при  $150$  и  $200^{\circ}C$  в течение трех часов в атмосфере водорода. Оказалось, что при регенерации цеолита при более низкой температуре ( $\sim 150^{\circ}C$ ) десорбированный газ содержал всего  $\sim 30\%$  р- $H_2$  по сравнению с  $\sim 54\%$  р- $H_2$ , получаемому при более высокотемпературной обработке. Понятно, что при дальнейшем понижении температуры регенерации цеолита или, что то же самое, при большем насыщении его адсорбционной емкости водой, каталитическая активность адсорбента будет уменьшаться еще значительно. При некоторой малой величине скорости о-р-конверсии  $H_2$  станет возможным обогащение адсорбата в процессе динамической адсорбции о- $H_2$  выше исходного "нормального" о-р-состава.

Полученные результаты показывают, что избирательность низкотемпературной адсорбции о- $H_2$  из п- $H_2$  на цеолитах определяется величиной о-р-конверсии на поверхности данного адсорбента. В связи с этим применение цеолитов для разделения изотопов водорода на о-р-модификации при низкотемпературной адсорбции станет наиболее эффективным лишь в том случае, если данные адсорбенты не будут содержать примесей, стимулирующих о-р-конверсию или удастся разработать рациональный способ ее подавления.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, IX Украинская республиканская конференция по физической химии, Тезисы докладов, Киев, 130, 1970.
2. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, Физика конденсированного состояния, вып. X, ФТИНТ АН УССР, Харьков, 240, 1970.
3. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 43, 1244, 1969.
4. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 41, 205, 1967.
5. Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой, Ж.физ.химии (в печати)
6. E. P. Wigner, *Zs. Phys. Chem.*, B23, 28, 1933.
7. А.Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, М, 190, 1936.
8. I. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, 66, 4715, 1962,
9. Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой, Ж.физ.химии, 40, 2871, 1966.
10. Г.В.Цицишвили, Цеолиты, их синтез, свойства и применение, М., Наука, 87, 1965.
11. R. E. Svadlenak, A. V. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5385, 1957.
12. I. O. Неймарк, Вісник Академії наук Української РСР, 11, 37, 1970.
13. P. A. Буянов, А. Г. Зельдович, Ю. К. Пилипенко, *Cryogenics*, 3, 143, 1962.
14. И. В. Рожков, О. А. Алмазов, А. А. Ильинский, Получение жидкого водорода, Изд. Химия, М, 1967.
15. G. E. Schmauch, A. N. Singleton, *Industrial and Eng. Chemistry*, 56, No5, 20, 1964.
16. P. A. Буянов, О. П. Криворучко, Л. М. Кефели, А. А. Остацькович, Кинетика и катализ, 9, № 2, 379, 1968.

### CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY OF LOW TEMPERATURE ADSORPTION IN SEQUENCE OF ORTHO-PARA H<sub>2</sub> MODIFICATIONS ON SYNTHETIC ZEOLITES

G. G. Zhun, Yu. P. Blagoy.

The separation of ortho-para-modifications from normal H<sub>2</sub> has been studied under dynamic adsorption on zeolites NaA, NaX, and CaX in the temperature range 25-78 K. The selectivity of ortho-H<sub>2</sub> adsorption has been found to be completely suppressed on zeolites by H<sub>2</sub> conversion into para-H<sub>2</sub> under adsorption. The possibility is shown of intensifying the selectivity of ortho-H<sub>2</sub> adsorption from normal hydrogen on microporous adsorbents by decreasing their catalytic activity to the reaction of o-p-H<sub>2</sub> conversion.

Получена редколлегией 13 августа 1971 года.