

УДК 541.183.530.145

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА NaX
В РЕАКЦИИ *o*-*n*-КОНВЕРСИИ

Г. Г. Жунь, Ю. П. Благой

Изучена возможность существенного повышения каталитической активности цеолита NaX в реакции *o*-*n*-конверсии водорода предварительной адсорбцией кислорода. Установлена связь между избирательностью адсорбции изотопов водорода и скоростью *o*-*n*-превращений на данном адсорбенте.

Ранее нами показано, что эффективность разделения смеси H₂ и D₂ в процессе динамической низкотемпературной адсорбции как на окиси алюминия для хроматографии [1], так и на цеолите NaA [2, 3] существенно зависит от исходного *орто*-*пара*-состава водорода. При этом отмечена значительная каталитическая активность цеолита NaA в реакции *o*-*n*-конверсии водорода, которая стимулировала повышение концентрации *n*-модификации H₂ в адсорбционной системе и, тем самым, вызывала возрастание изотопных коэффициентов разделения *S* [3].

Регулируя каталитическую активность любых адсорбентов, в том числе и цеолитов, можно, по-видимому, существенно изменять избирательность низкотемпературной адсорбции изотопов водорода на них. Скорость *o*-*n*-конверсии водорода на цеолитах, так же как и каталитическую активность к различным химическим реакциям на них [4-6], возможно варьировать в широких пределах введением в адсорбционную емкость определенных количеств парамагнитных молекул, например кислорода, либо замещением в кристаллической решетке диамагнитных катионов на парамагнитные, такие как Cr⁺⁺⁺, Mn⁺⁺⁺, Co⁺⁺⁺ и др. Интересно отметить, что в работе [7] для повышения скорости *o*-*n*-конверсии водорода на древесном угле применяли предварительную адсорбцию на нем кислорода.

Цель данной работы — изучение возможности повышения эффективности выделения дейтерия из смеси H₂ и D₂ при динамической низкотемпературной адсорбции на цеолите NaX путем повышения его каталитической активности предварительной адсорбцией кислорода.

Экспериментальная часть

В работе использовали цеолит NaX производства ГрозНИИ; исходные гранулы дробили и просеивали на ситах и использовали фракции с размерами частиц 0,25—0,5 мм на количестве 35 г. Смеси для опытов приготавливали из очищенных от примесей газов: 1) нормальных водорода (*n*-H₂) и дейтерия (*n*-D₂), 2) *n*-водорода (*n*-H₂) (с примесью *орто*-модификации ~3%) и *n*-D₂, 3) из водорода с *o*-*n*-составом, близким к равновесному для данной температуры эксперимента (*e*-H₂) и *n*-D₂. Равновесный состав H₂ (с точностью ±1%) приготавливали смешением определенных количеств *n*-H₂ и *n*-D₂. Изотопные смеси содержали от 5 до 20 мол.% D₂. В выбранном интервале концентраций, как показали исследования, коэффициенты разделения пренебрежимо мало зависят от соотношения изотопов [8, 9]. Экспериментальные значения *S*, представленные в данной работе, относятся к смесям, содержащим 15 мол.% D₂.

Исследования проводили в интервале 25—50° К на установке [2], имеющей ряд усовершенствований по сравнению с ранее описанной в [10].

Цеолит подготавливали к эксперименту в адсорбере путем откачки при $\sim 360^\circ\text{C}$ в течение 8 час до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. После обработки адсорбент охлаждали в атмосфере изотопной смеси, предназначенной для разделения, до соответствующей температуры T , при которой проводили эксперимент. Далее, при $T = \text{const}$ и среднем давлении в адсорбционной системе ~ 300 мм рт. ст. осуществляли режим динамической адсорбции, для чего изотопную смесь со скоростью $\sim 0,02$ л/мин·см² пропускали через адсорбер. Небольшие отклонения давления от среднего значения были несущественны в силу слабой зависимости S от p в интервале 150—400 мм рт. ст. [8, 9, 11]. Прокачка 40—60 л изотопной смеси приводила к возрастанию процентного содержания D_2 в адсорбате до значения, соответствующего адсорбционному равновесию; после этого проводили форсированную десорбцию путем нагрева адсорбента до $\sim 150^\circ\text{K}$. Десорбированный газ собирался в баллон, охлаждаемый жидким азотом. Концентрацию D_2 в отобранной фазе определяли по методике, описанной в [4].

При исследовании зависимости величины S от скорости $o-n$ -конверсии N_2 на цеолите его начальную активность повышали введением в кристаллическую структуру адсорбента при комнатной температуре некоторого количества кислорода. Затем адсорбционную систему охлаждали до соответствующей температуры, а дальнейшую динамическую адсорбцию и все другие операции проводили по описанной выше методике. По данной схеме провели две серии опытов, в которых микропористый адсорбент насыщали кислородом соответственно до $\sim 0,06$ и $\sim 0,12$ ммоль/г (в пересчете на 1 г цеолита).

Результаты исследований выражали через изотопные коэффициенты разделения, которые определяли из соотношения

$$S = \frac{x_{ад}}{1 - x_{ад}} \cdot \frac{1 - x_{г}}{x_{г}},$$

где $x_{ад}$ и $x_{г}$ — мольные доли D_2 соответственно в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе. Абсолютная погрешность при определении величин S не превышала $\pm 0,3$ при 45°K и $\pm 0,6$ при 35°K .

Оценку каталитической активности цеолита NaX в реакции $o-n$ -конверсии проводили при 25 и 50°K измерением состава N_2 в газовой фазе, прошедшей при различных скоростях v через адсорбент для стационарного режима адсорбции. Исследования выполняли для $n-N_2$ и $o-N_2$. Методика этих экспериментов, за исключением операции по отбору газовой фазы для анализа в медный баллон, охлаждаемый жидким азотом, аналогична применяемой при изучении разделения изотопов водорода; $o-n$ -состав в отобранных пробах определяли по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального водорода [2, 10].

Усредненные результаты исследования зависимости $o-n$ -состава водорода, % $n-N_2$, в газовой фазе, прошедшей при различных скоростях v через цеолит NaX, от величины каталитической активности последнего (количества предварительного адсорбированного кислорода G , ммоль/г) приведены в табл. 1. Разброс значений концентраций пара-модификаций N_2 в отдельных измерениях не превышал $\pm 0,2\%$ при составе, близком к равновесному для соответствующей температуры, а во всех остальных случаях составлял $\pm 0,75\%$.

Обсуждение результатов

Из данных табл. 1 видно, что на цеолите с начальной каталитической активностью при скорости потока $\sim 0,02$ л/мин·см² состав N_2 в газовой фазе близок к равновесному (y) для 25 и 50°K . С увеличением v газовая фаза на выходе из адсорбера обеднялась n -модификацией по сравнению с составом y . Предварительная адсорбция кислорода на цеолите способствовала повышению его каталитической активности, о чем свидетельствовало расширение интервала скоростей потоков, для которых в газовой фазе получался равновесный состав N_2 (см. табл. 1).

Аналогичные исследования для NaX провели и при исходном $n-N_2$ и $v = 0,02$ л/мин·см². Оказалось, что во всех опытах, в результате прошедшей реконверсии, водород на выходе из адсорбера имел равновесный $o-n$ -состав.

Результаты изучения температурной зависимости изотопных коэффициентов разделения на цеолите NaX от его каталитической активности (количества предварительного адсорбированного кислорода G , ммоль/г) и

начального $o-n$ -состава газовой смеси, полученных при $v = 0,02$ л/мин·см², приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что на всех образцах цеолита наблюдалось значительное возрастание величины S с понижением температуры и повышенном содержании $n-H_2$ в исходной смеси.

Увеличение каталитической активности K адсорбента предварительной адсорбцией на его поверхности кислорода способствует, как уже отмечалось, обогащению адсорбционной системы n -модификацией водорода, что вызывает существенное повышение коэффициентов разделения для

Таблица 1

v , л/мин·см ²	0,02	0,04	0,06	0,08	0,02	0,04	0,06	0,08
	25° К				50° К			
$G = 0$	98,7	85,7	72,8	61,7	77,2	71,6	57,3	47,7
$G \simeq 0,06$	98,6	98,8	97,7	87,5	77,1	77,2	74,4	65,3
$G \simeq 0,12$	—	98,8	98,7	97,7	—	—	77,2	75,1

Таблица 2

T , °К	$n-H_2$ и $n-D_2$	$e-H_2$ и $n-D_2$	$n-H_2$ и $n-D_2$	$n-H_2$ и $n-D_2$	$n-H_2$ и $n-D_2$	$n-H_2$ и $n-D_2$	$n-H_2$ и $n-D_2$
	$G = 0$		$G \simeq 0,06$		$G \simeq 0,12$		
45	5,8	7,3	8,1	6,5	7,9	7,0	7,6
40	7,9	10,6	11,2	9,2	11,0	10,3	10,8
35	11,7	16,6	17,2	15,2	16,9	16,4	16,7

исходной смеси, состоящей из $n-H_2$ и $n-D_2$. Так, при 35° К на цеолите, активированном кислородом до $\sim 0,12$ ммоль/г, величина S возросла до $16,4 \pm 0,6$ по сравнению со значением $S = 11,7 \pm 0,5$ на данном адсорбенте с начальной каталитической активностью. Из табл. 2 видно, что с ростом скорости $o-n$ -конверсии H_2 на NaX коэффициенты разделения для изотопной смеси с «нормальным» $o-n$ -составом в пределе стремятся к значениям S , получаемым для системы из $e-H_2$ и $n-D_2$ на цеолите с начальной активностью.

Из полученных результатов следует, что процесс разделения изотопов водорода с «нормальным» $o-n$ -составом будет более эффективным на микропористых адсорбентах, обладающих высокой скоростью $o-n$ -конверсии H_2 . В этом случае вся адсорбционная емкость слоя цеолита в адсорбере будет использована наиболее рационально.

При изучении адсорбционного равновесия для смеси *пара*-водорода с дейтерием обнаружили, что с повышением каталитической активности микропористого адсорбента коэффициенты разделения уменьшаются. Этот эффект объясняется тем, что с ростом значений K увеличивается также и скорость реконверсии исходного $n-H_2$ в $e-H_2$, что приводит к обеднению адсорбционной системы *пара*-модификацией по сравнению с ее составом на неактивированном цеолите. Полученные результаты показывают, что для изотопной смеси, состоящей из $n-H_2$ и $n-D_2$, проведение низкотемпературного адсорбционного процесса разделения будет более эффективно на адсорбенте, который не стимулирует процесс $o-n$ -превращения модификаций водорода.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук УССР
Харьков

Поступила
2.VIII.1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, **43**, 1244, 1969.
2. Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Б. Н. Зимогляд, Г. О. Чуприна, Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, Харьков, **10**, 240, 1970.
3. Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Б. Н. Зимогляд, Г. О. Чуприна, IX Украинская республ. конф. по физ. химии, Тезисы докладов, Киев, 130, 1970.
4. В. Я. Николина, И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, Успехи химии, **29**, 1088, 1960.
5. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюнник, Сб. Синтетические цеолиты, Изд-во АН СССР, **49**, 1962.
6. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Сб. Синтетические цеолиты, Изд-во АН СССР, **117**, 1962.
7. W. J. Naubach, D. White, J. Phys. et phisico-chem. biol., **60**, 97, 1963.
8. А. М. Толмачов, Т. В. Зотова, Н. М. Елисеева, Ж. физ. химии, **39**, 1023, 1965.
9. В. С. Парбузин, Г. М. Панченков, Докл. АН СССР, **164**, 856, 1965.
10. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, **41**, 205, 1967.
11. D. Vasmadjian, Canad. J. Chem., **38**, 141, 1960.