

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ АДСОРБЦИИ
ПАРА-ДЕЙТЕРИЯ ИЗ НОРМАЛЬНОГО ДЕЙТЕРИЯ И
КОНВЕРСИЯ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Г.Г.Жунь, Ю.Л.Благой

Исследован процесс разделения нормального дейтерия на орто-пара-модификации при динамической адсорбции на цеолитах NaA , NaX и CaX в интервале $25-78^\circ K$. Установлено, что данные цеолиты обладают значительной каталитической активностью к реакции о-р-превращения модификаций дейтерия. Определены коэффициенты разделения дейтерия на о-р-модификации, которые являются наивысшими из всех известных к настоящему времени, особенно для цеолитов NaA и NaX при $25^\circ K$.

Сопоставление результатов разделения изотопной смеси H_2 , HD и D_2 , полученных на различных цеолитах и окислах в азотной области температур [1-5], а также смеси H_2 и D_2 на цеолите NaA в интервале $25-78^\circ K$ [6-7] с данными, полученными на окиси алюминия для хроматографии (ОАХ) при $20,4^\circ K$ [8], показывает, что более значительная избирательность адсорбции изотопов водорода наблюдается на микропористых адсорбентах. В связи с универсальностью эффекта разделения при низкотемпературной адсорбции в ряду изотопов водорода и их орто-пара (о-р)-модификаций, следует предположить, что и разделение H_2 и D_2 на о-р-модификаций на цеолитах будет более эффективно, чем на других адсорбентах. В настоящее время нет работ, посвященных систематическому исследованию процессов разделения изотопов водорода на о-р-модификации при низкотемпературной адсорбции на цеолитах.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению разделения нормального дейтерия ($n-D_2$) на о-р-модификации при низкотемпературной адсорбции на различных типах цеолитов, а также исследованию конверсии о-р-модификаций дейтерия на данных адсорбентах, которая обычно сопровождает адсорбционный процесс разделения.

Эксперименты проводились в интервале $25-78^\circ K$ на установке [7], имеющей ряд усовершенствований по сравнению с ранее описанной [9]. Для исследований были взяты цеолиты NaA , NaX и CaX производства ГрозНИИ. Их исходные гранулы были раздроблены и рассеяны на ситах, а в экспериментах использовались фракции с размером частиц $0,25-0,5$ мм в количестве 35 г.

Основные методические особенности работы заключались в следующем. После регенерации цеолита в адсорбере по методике, описанной в [7], он охлаждался в атмосфере очищенного от примесей нормального дейтерия ($33,3\% p-D_2$) до нужной температуры, при этом поддерживалось давление ~ 300 мм.рт.ст. Обычно было достаточно ~ 1 часа для установления теплового равновесия, после чего в течение $1,5 - 2$ часов осуществлялся процесс динамической адсорбции при скоростях газового потока $0,01-0,05$ л/мин.см² и среднем давлении в адсорбере ~ 300 ммрт.ст. После достижения стационарного режима адсорбции при нагреве проводилась полная десорбция. Десорбированный газ собирался в баллон, погруженный в жидкий азот. Одновременно исследовался о-р-состав прошедшего через адсорбент дейтерия, который необходим для изучения кинетики процесса. Для этого через определенные промежутки времени часть газовой фазы отбиралась в баллоны, охлаждаемые азотом. Анализ орто-пара-состава отбираемых проб производился по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального дейтерия [10].

Исследования адсорбционного равновесия $n-D_2$ на цеолитах показали, что имеет место избирательная адсорбция пара-дейтерия во всем изученном интервале температур и скоростей газовых потоков. При этом средняя концентрация $p-D_2$

в десорбированном дейтерии (\mathcal{X}) для стационарного режима процесса адсорбции в пределах точности эксперимента не зависела от скорости газового потока. На рис. 1, в верхней части (а) приведены усредненные результаты данных измерений. Разброс значений концентраций отдельных измерений для каждой температуры не превышал $\pm 1\%$.

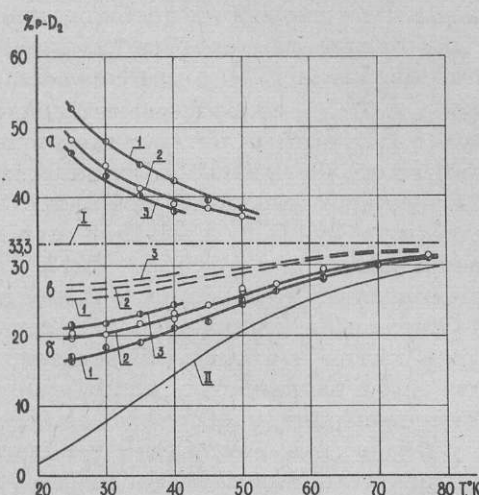


Рис. 1. Температурная зависимость содержания $p\text{-D}_2$

- а) в десорбированном газе ;
- б) в газовой фазе на выходе из адсорбера;
- в) в газовой фазе, о-р-состав которой является средним между соотношениями модификаций в исходном нормальном дейтерии и составом $\bar{b}(\delta)$.

Результаты относятся к следующим цеолитам: 1- NaA , 2 - NaX и 3- CaX . Для сравнения приведены составы нормального (I) и равновесного (II) дейтерия [13,14].

Следует отметить, что изображенные на рисунке составы дейтерия в десорбированных фазах не учитывают некоторого их изменения, происходящего при десорбции в результате реконверсии. Расчет поправок в данном случае является затруднительным ввиду сложности десорбционных процессов, поэтому концентрации $p\text{-D}_2$ в десорбированном газе являются несколько заниженными по сравнению с равновесными составами адсорбатов.

Как видно из рисунка, в сопоставимых условиях наибольшей избирательностью адсорбции к $p\text{-D}_2$ обладает цеолит NaA , далее идут последовательно NaX и CaX . С понижением температуры доля $p\text{-D}_2$ в десорбированном газе на всех цеолитах возрастает. Полученные результаты для удобства дальнейшего обсуждения можно выразить в коэффициентах разделения $(S_{p-o}^{D_2})$ — одной из наиболее важных характеристик адсорбционного процесса. Значения $S_{p-o}^{D_2}$ определялись из соотношения

$$S_{p-o}^{D_2} = \frac{x/1-x}{y/1-y},$$

где x и y — равновесные доли $p\text{-D}_2$ в адсорбате и в газовой фазе. Состав последней обычно обуславливается величиной скорости конверсии о-р-модификаций дейтерия ($K_{p-o}^{D_2}$) на цеолитах. Для оценки значений $K_{p-o}^{D_2}$ при 25°K

были проведены эксперименты, которые показали, что наибольшей скоростью о-р-конверсии обладает цеолит NaA — 0,45% мин⁻¹, а на цеолитах NaX и CaX интенсивность этого процесса была $\sim 0,39$ и $\sim 0,38\%$ мин⁻¹, соответственно, что в ~ 8 -9 раз превышает скорость о-р-превращения модификаций дейтерия на OAX [11]. Природа столь значительной каталитической активности цеолитов к настоящему времени не совсем ясна.

Оценки показывают, что при такой скорости конверсии о-р-состав дейтерия в

газовой фазе будет существенно отличаться от исходного. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты по изучению состава газовой фазы, прошедшей через адсорбент при различных скоростях потоков. Было найдено, что для каждого адсорбента, в зависимости от температуры, при которой идет процесс разделения, имеется некоторый интервал объемных скоростей газовых потоков (V), для которых состав газовой фазы на выходе из адсорбера в пределах точности эксперимента остается неизменным. При скоростях потоков, превышающих соответствующее значение $V(V_1 > V)$ для данной температуры, о-р-состав дейтерия на выходе из адсорбера изменялся с повышением V_1 , приближаясь к составу п- D_2 .

Очевидно, что значения $S_{p-o}^{D_2}$ необходимо вычислять для адсорбционного процесса, протекающего с такими скоростями потоков через адсорбер, при которых о-р-состав газовой фазы остается неизменным. Составы дейтерия в газовых фазах для данного адсорбционного процесса приведены в нижней части (б) рис.1. Они были получены: для NaA в области 25-50°K и 50-78°K при скоростях $\sim 0,02$ и $\sim 0,35$ л/мин.см², соответственно; для цеолита NaX в интервалах 25-40°K, 40-55°K и 55-78°K при скоростях $\sim 0,02$, $\sim 0,035$ и $\sim 0,045$ л/мин.см². Для CaX во всем изученном интервале температур скорость была $\sim 0,02$ л/мин.см².

Как видно из рис.1, о-р-состав дейтерия, прошедшего через цеолиты, находится в прямой связи с каталитической активностью адсорбентов. Так, например, в случае цеолита NaA , имеющего наибольшую скорость конверсии, газовая фаза содержала наименьшее количество р- D_2 . В результате конверсии о-р-состав газовой фазы, сосуществующей с адсорбентом, значительно изменяется по высоте адсорбера. Это приводит к затруднениям в определении ее истинного состава. Поэтому при определении $S_{p-o}^{D_2}$ концентрация о-р-модификаций D_2 в газовой фазе (средняя часть рис.1) аппроксимировалась среднеарифметической величиной между концентрациями исходного газа и на выходе из адсорбера. Результаты вычислений представлены на рис.2 в виде зависимости $S_{p-o}^{D_2}$ от температуры. Как видно, для NaA коэффи-

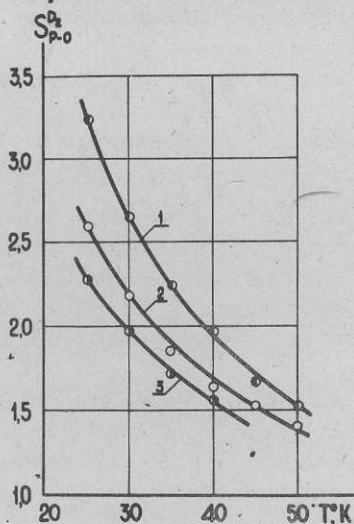


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов разделения дейтерия на о-р-модификации на цеолитах: 1 - NaA , 2 - NaX и 3 - CaX .

циенты разделения имеют наибольшие величины. С понижением температуры значения $S_{p-o}^{D_2}$ существенно увеличиваются для всех цеолитов.

Интересно отметить, что по избирательности адсорбции к р- D_2 исследуемые цеолиты располагаются в той же последовательности, как и в случае их применения для разделения изотопной смеси, состоящей из H_2 , $H D$ и D_2 [2]: $NaA > NaX > CaX$. Это лишний раз свидетельствует об универсальности механизмов, ответственных за эффекты разделения изотопов водорода и их о-р-модификаций при низкотемпературной адсорбции.

Достигнутые в настоящей работе результаты по обогащению исходного п- D_2 пара-дейтерием (особенно на цеолитах NaA и NaX при 25°K) значительно

превосходят ранее известные в работах [10, 14, 15].

Полученные высокие значения $S_{p-o}^{D_2}$ свидетельствуют о перспективности применения цеолитов при низкотемпературном адсорбционном способе разделения дейтерия на о-р-модификации. Эффективность данного процесса может быть существенно повышена, если будет выяснена природа значительной каталитической активности цеолитов и возможные способы ее уменьшения.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Basmadjian, *Canad. J. Chem.*, **38**, 141, 1960.
2. В.С.Парбузин, Г.М.Панченков, *Isotopenpraxis 3 Jahrgang Heft*, **2**, 56, 1967.
3. Г.М.Панченков, А.М.Толмачев, Т.В.Зотова, *Ж.физ.химии*, **38**, 1361, 1964.
4. В.Е.Кочурихин, Я.Д.Зельвенский, *ЖФХ*, **38**, 2594, 1964.
5. В.С.Парбузин, Г.М.Панченков, Б.Х.Рахмуков, Г.В.Сандул, *Ж.физ.химии*, **41**, 193, 1967.
6. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, IX Украинская республиканская конференция по физ.химии, Тезисы докладов, Киев, 130, 1970.
7. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, Физика конденсированного состояния, вып. X, ФТИНТ АН УССР, Харьков, **1**, 240, 1970.
8. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, *Ж.физ.химии*, **43**, 1244, 1969.
9. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, *Ж.физ.химии*, **41**, 205, 1967.
10. Б.Н.Зимогляд, Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, *Ж.физ.химии*, **41**, 1519, 1967.
11. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, *ДАН*, **181**, 630, 1968.
12. W. M. Jones, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1398, 1968.
13. А.Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, М., ОНТИ, 1936.
14. W. J. Haubach, D. White, *J. Phys. et. phys.-chem. biol.*, **60**, 97, 1963.
15. W. J. Haubach, C. M. Knobler, A. Katorski, D. White, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1398, 1967.

LOW TEMPERATURE SELECTIVITY OF PARA-DEUTERIUM ADSORPTION FROM NORMAL DEUTERIUM AND CONVERSION ON SYNTHETIC ZEOLITES

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

The separation of ortho-para-modifications from normal deuterium has been studied under dynamic adsorption on zeolites NaA, NaX, and CaX in the temperature range 25-78^oK. These zeolites are found to possess a considerable catalytic activity to the reaction of o-p-modification conversion of deuterium, which are the highest of all presently known modifications, especially for NaA and NaX at 25^oK.

Получена редколлегией 13 августа 1971 года.