

Ю. П. БЛАГОЙ, Г. Г. ЖУНЬ, Б. Н. ЗИМОГЛЯД, Г. О. ЧУПРИНА

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ АДсорбЦИИ H_2 И D_2 НА ЦЕОЛИТЕ NaA
С УЧЕТОМ ОРТО-, ПАРА-СОСТАВА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 VI 1971)

Ранее при исследовании адсорбции изотопов водорода на цеолитах в температурной области жидкого азота была обнаружена высокая избирательность адсорбции по отношению к изотопам, особенно на цеолите NaA (¹⁻⁵). С целью усиления изотопного разделения как за счет перехода в более низкотемпературную область (^{2, 6, 7}), так и возможной избирательности адсорбции по отношению к *o-n*-модификациям (^{3, 4, 8, 9}) в данной работе исследовалась температурная зависимость изотопного коэффициента разделения H_2 и D_2 — $S(t)$ — при адсорбции на цеолите NaA в интервале 25—78° К с учетом *o-n*-состава.

Экспериментальная установка и методика в основном аналогичны описанным в работах (⁹⁻¹¹). Отметим лишь некоторые методические особенности. В адсорбционных опытах использовалось 35 г цеолита NaA. Подготовка адсорбента осуществлялась непосредственно в адсорбере, который после заполнения цеолитом откачивался при 360° С в течение 8 час. до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Смеси, использовавшиеся для адсорбционного разделения, состояли либо из *n-D*₂ и *n-H*₂, либо из *n-D*₂ и *n-H*₂ (примесь *o-H*₂ $\sim 2\%$). В них содержалось от 5 до 15% мол. D₂. В выбранном интервале концентраций коэффициенты разделения пренебрежимо мало зависят от соотношения изотопов. Экспериментальные значения S , представленные в данной работе, относятся к смесям, содержащим 15% D₂. Динамический режим адсорбции изотопных смесей осуществлялся при давлении (P) приблизительно 300 мм рт. ст. Отклонения давления от среднего значения в силу слабой зависимости S от P были несущественны.

Изучению изотопного разделения предшествовало исследование избирательной адсорбции и конверсии *o-n*-модификаций H_2 и D_2 . Во всем изученном температурном интервале, который составлял 25—78° К, так же как и ранее при 20,4° (⁸), вследствие сильной *o-n*-конверсии нормальный водород не удалось обогатить ортомодификацией, а для дейтерия, скорость конверсии *o-n*-модификаций которого значительно меньше, получены значения коэффициентов разделения $S_{no}^{D_2}$ (например, $\sim 2,3$ при $T = 25^\circ$ К), превосходящие ранее известные (^{11, 12, 13}).

Сильная конверсия, которая сама по себе существенно затрудняет исследование адсорбции, была использована для регулирования в широких пределах среднего значения концентрации *o-n*-модификаций в газовой фазе, сосуществующей с адсорбатом, посредством варьирования расхода изотопной смеси. Следует подчеркнуть, что точное определение *o-n*-состава газовой фазы над адсорбатом сопряжено с трудностями, для преодоления которых необходимы специальные экспериментальные исследования. Поэтому средняя концентрация *o-n*-модификаций H_2 и D_2 в газовой фазе аппроксимировалась среднеарифметической величиной между концентрациями исходной и после контакта с адсорбентом, а зависимость коэффициентов разделения от соотношения *o-n*-модификаций выражалась через

расход. Значение последнего варьировалось в пределах 0,2—4,8 л/мин·сек², что соответствовало изменению содержания *n*-H₂ от 30 до 98%. Абсолютная погрешность при определении равновесного изотопного коэффициента разделения не превышала ± 0,2.

Результаты исследования температурной зависимости изотопного коэффициента разделения H₂ и D₂ в интервале 25—78° К при адсорбции на цеолите NaA приведены на рис. 1.

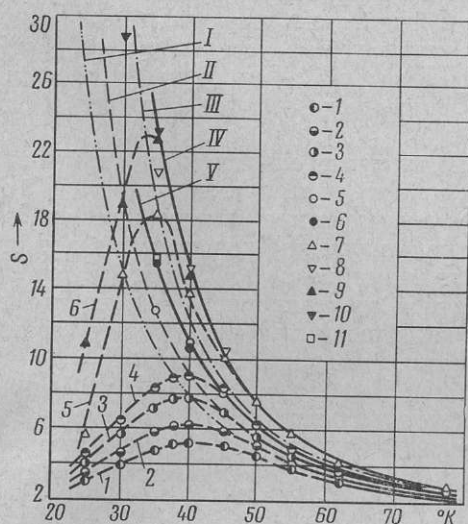


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость изотопного коэффициента разделения H₂ и D₂ на цеолите NaA при 300 мм рт. ст. Сплошные линии — равновесные экспериментальные коэффициенты разделения, пунктир — неравновесные. Исходная изотопная смесь: 1—6, 11 — *n*-D₂ — *n*-H₂; 7—10 — *n*-D₂ — *n*-H₂. Скорость потока через адсорбер (л/мин·см²): 1—4,8; 2—0,8; 3—0,4; 4—11—0,2. Количество пропускаемой смеси (л): 10, 11—130; 1—3—95; 5, 8—60; 4—7—40; I, II и III — рассчитаны по (6)

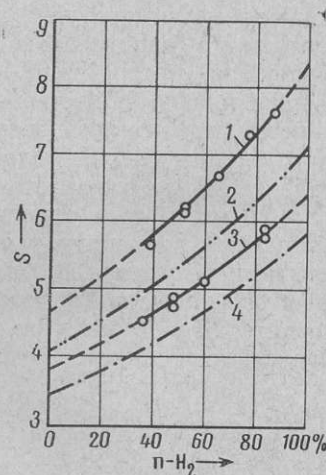


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изотопного коэффициента разделения *n*-D₂ и H₂ на цеолите NaA при P = 300 мм рт. ст. от средней мольной доли *n*-H₂ в газовой фазе: 1, 3 — экспериментальные данные; 2, 4 — рассчитаны по (6); температура для 1, 2 — 50° К, для 3, 4 — 55° К

Каждая из экспериментальных кривых рис. 1 получена при условии постоянства расхода и, по большей части, при постоянном количестве (95 л) изотопной смеси, расходовавшейся при разделении. С целью изучения кинетики установления адсорбционного равновесия были проведены измерения S, в которых в пределах 40—130 л варьировалось количество изотопной смеси, пропускаемой через адсорбер при разделении. При этом оказалось, что с понижением температуры скорость установления адсорбционного равновесия существенно падает, вследствие чего ниже 30—40° К оно становится трудно достижимым. По этой причине в области низких температур адсорбционное равновесие не было достигнуто — для кривых 1—3 ниже 60—55°, для 4, 5 — 45° и 6 — 35° К. Здесь наиболее существенны, на наш взгляд, следующие из полученных результатов: 1) в температурной области жидкого водорода значения S характеризуются чрезвычайно высокими величинами; 2) использование H₂ в виде *n*-модификации значительно усиливает эффект разделения изотопов по сравнению с изотопной смесью «нормального» *o*-*n*-состава; 3) величина S сильно зависит от расхода, т. е. от *o*-*n*-состава; 4) экспериментальная температурная зависимость S(T) в интервале 30—40° К проходит через максимум.

Последняя особенность $S(T)$, как может показаться, находится в противоречии с прогнозами как теоретическими (^{6, 7}), так и основанными на экстраполяции экспериментальных данных, относящихся к более высокотемпературной области (²).

В связи с этим существенно подчеркнуть, что предсказанный в работах (^{2, 3, 6, 7}) характер температурной зависимости S относится к адсорбционному равновесию, а максимумы на графиках рис. 1 являются, наоборот, следствием неравновесности изотопных коэффициентов разделения в отмеченной области низких температур. Равновесные значения S , как можно видеть на рис. 1, в согласии с (^{6, 7}) действительно монотонно возрастают с понижением температуры, причем имеет место их хорошее согласие с изотопными коэффициентами разделения, полученными в работе (³) для температурного интервала 62—90° К.

Вообще говоря, существование экстремумов на температурной зависимости коэффициентов разделения не противоречит термодинамической теории (¹⁴), однако требует сильного взаимодействия между компонентами в адсорбате, что не характерно (но не исключено) для изотопов водорода. В то же время следует отметить, что кинетические эффекты, обусловленные большими временами установления адсорбционного равновесия при низких температурах, наблюдались нами ранее при исследовании разделения *o*- и *n*-водорода и кинетики их конверсии при адсорбции ($T = 20,4^\circ \text{K}$) на цеолите NaA и на угле БАУ (⁸).

Представляет интерес сопоставление значений $S(T)$, полученных на цеолитах в значительно более широком, чем ранее (^{3, 4}), температурном интервале с предсказаниями теории (⁶). Ранее сопоставление в температурном интервале 62—90° К выполнено в работе (¹⁵), где, несмотря на коренное (с точки зрения классификации адсорбентов) отличие модели, лежащей в основе теории, от обычно используемой для интерпретации адсорбции на цеолитах, а также на экспериментальные неточности, которые связаны с неоправданным пренебрежением влиянием на изотопное равновесие *o*-*n*-конверсии в условиях избирательной адсорбции *o*-*n*-модификаций, обнаружено хорошее согласие экспериментальной и теоретической зависимостей $S(T)$.

В связи с этим результаты сопоставления в значительно более широком температурном интервале представляют интерес как с точки зрения возможности количественного описания разделения изотопов водорода на цеолитах, что имеет прикладное значение, так и для создания основ теории низкотемпературной избирательной адсорбции изотопов водорода на микропористых адсорбентах, в том числе на цеолитах.

В однопараметрическом варианте теории (⁶) для вычисления температурных зависимостей коэффициентов разделения в ряду орто-пара-изотопических модификаций водорода следует по экспериментальным значениям S для данного адсорбента найти параметр C . Благодаря согласию опытных данных, использованных для анализа в (¹⁵) с нашими результатами, представилось возможным по приведенной в этой работе зависимости от этого параметра при 77,3° К, определить C . Таким образом, найдено: $C = 1580$ кал/моль (при $S = 2,54$), что позволило определить вращательный спектр компонентов адсорбата и рассчитать температурные зависимости коэффициентов разделения на *o*-*n*-модификации водорода и дейтерия. Рассчитанные в таком приближении зависимости $S(T)$ с учетом избирательной адсорбции *o*-*n*-модификаций (II и III, рис. 1) хорошо согласуются с соответствующими опытными результатами, представленными кривыми IV и V. И, наоборот, пренебрежение изменением *o*-*n*-состава изотопов, обусловленным конверсией на цеолите, приводит к значительному отклонению вычисленной температурной зависимости (рис. 1, I) от экспериментальной IV. Зависимость S от *o*-*n*-состава водорода иллюстрируется данными, приведенными на рис. 2.

Очевидно, что в силу избирательности адсорбции относительно *o*-*n*-мо-

дификаций учет *o-n*-состава и его изменения, обусловленного конверсией при установлении адсорбционного равновесия, необходим для описания разделения изотопов водорода на цеолите NaA при низких температурах. Таким образом, несмотря на расхождение между моделью теории и характерными особенностями адсорбции на цеолитах, теория хорошо описывает зависимость $S(T)$ с учетом избирательной адсорбции *o-n*-модификаций. В свете этого представляет интерес дальнейшее расширение экспериментальных и теоретических исследований в этой области для выяснения причин, обуславливающих применимость теории ⁽⁶⁾ к адсорбции на цеолитах. Сопоставление экспериментально достигнутого при 30° К значения S , равного ~ 29, и равновесного при 20,4° К значения S , составляющего в соответствии с оценками, полученными на основе ⁽⁶⁾, около 200, с одной стороны, с изотопным коэффициентом разделения, характерным для ректификации смеси D₂ и H₂ (~ 3) — с другой, свидетельствует о перспективности низкотемпературного адсорбционного способа разделения изотопов водорода.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. В. В. Серпинскому за интерес к работе и плодотворные обсуждения и В. Н. Григорьеву за ценные критические замечания.

Физико-технический институт низких температур
Академии наук УССР
Харьков

Поступило
30 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Rasmadjan, *Canad. J. Chem.*, 38, 141 (1960). ² В. С. Парбузин, Г. М. Панченков, ДАН, 104, 856 (1965). ³ В. С. Парбузин, Г. М. Панченков и др., ЖФХ, 41, 193 (1967). ⁴ В. С. Парбузин, Г. М. Панченков, *Isotopenpraxis*, 3 Jahrgang, N. 2, 56 (1967). ⁵ В. Е. Кочурихин, Я. Д. Зельвенский, ЖФХ, 38, 2594 (1964). ⁶ D. White, E. N. Lassettre, *J. Chem. Phys.*, 32, 72 (1960). ⁷ A. Katorski, D. White, *J. Chem. Phys.*, 40, 3183 (1964). ⁸ Б. Н. Зимогляд, Кандидатская диссертация, Харьков, 1968. ⁹ Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 43, 1243 (1969). ¹⁰ Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 41, 205 (1967). ¹¹ Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ДАН, 181, 630 (1968). ¹² W. J. Haubach, D. White, *J. Phys. et phys.-chem. biol.*, 60, 97 (1963). ¹³ W. J. Haubach, C. M. Knobler et al., *J. Phys. Chem.*, 71, 1398 (1967). ¹⁴ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, С. И. Суринова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2611. ¹⁵ В. Е. Кочурихин, Я. Д. Зельвенский, ЖФХ, 42, 1490 (1968).