

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 (<sup>1-5</sup>). С целью усиления изотопного разделения как за счет перехода в более низкотемпературную область (<sup>2, 6, 7</sup>), так и возможной избирательности адсорбции по отношению к *o-n*-модификациям (<sup>3, 4, 8, 9</sup>) 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 (<sup>9-11</sup>). 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*<sub>2</sub> и *n-H*<sub>2</sub>, либо из *n-D*<sub>2</sub> и *n-H*<sub>2</sub> (примесь *o-H*<sub>2</sub>  $\sim 2\%$ ). В них содержалось от 5 до 15% мол. D<sub>2</sub>. В выбранном интервале концентраций коэффициенты разделения пренебрежимо мало зависят от соотношения изотопов. Экспериментальные значения  $S$ , представленные в данной работе, относятся к смесям, содержащим 15% D<sub>2</sub>. 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 незначительны.

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° (<sup>8</sup>), 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 (<sup>11, 12, 13</sup>).

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·сек<sup>2</sup>, что соответствовало изменению содержания *n*-H<sub>2</sub> от 30 до 98%. Абсолютная погрешность при определении равновесного изотопного коэффициента разделения не превышала ± 0,2.

Результаты исследования температурной зависимости изотопного коэффициента разделения H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> в интервале 25—78° К при адсорбции на цеолите NaA приведены на рис. 1.

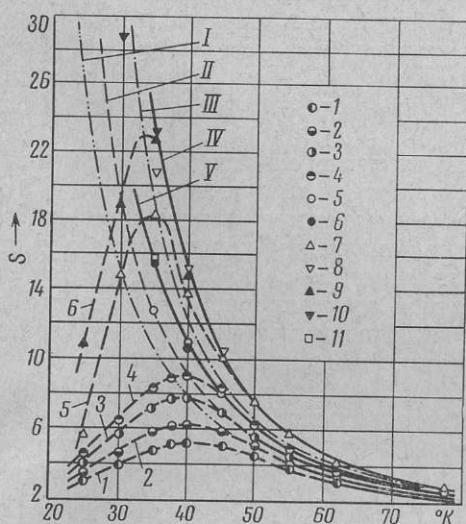


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость изотопного коэффициента разделения H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> на цеолите NaA при 300 мм рт. ст. Сплошные линии — равновесные экспериментальные коэффициенты разделения, пунктир — неравновесные. Исходная изотопная смесь: 1—6, 11 — *n*-D<sub>2</sub> — *n*-H<sub>2</sub>; 7—10 — *n*-D<sub>2</sub> — *n*-H<sub>2</sub>. Скорость потока через адсорбер (л/мин·см<sup>2</sup>): 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)

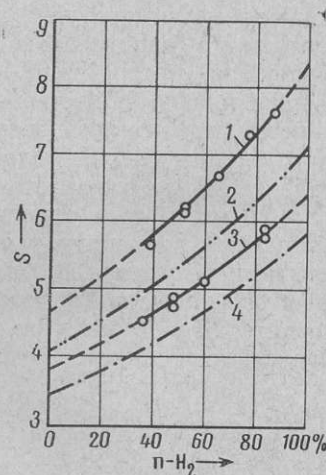


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изотопного коэффициента разделения *n*-D<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на цеолите NaA при P = 300 мм рт. ст. от средней мольной доли *n*-H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 (<sup>6, 7</sup>), так и основанными на экстраполяции экспериментальных данных, относящихся к более высокотемпературной области (<sup>2</sup>).

В связи с этим существенно подчеркнуть, что предсказанный в работах (<sup>2, 3, 6, 7</sup>) 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 (<sup>6, 7</sup>) действительно монотонно возрастают с понижением температуры, причем имеет место их хорошее согласие с изотопными коэффициентами разделения, полученными в работе (<sup>3</sup>) для температурного интервала 62—90° К.

Вообще говоря, существование экстремумов на температурной зависимости коэффициентов разделения не противоречит термодинамической теории (<sup>14</sup>), 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 (<sup>8</sup>).

Представляет интерес сопоставление значений  $S(T)$ , полученных на цеолитах в значительно более широком, чем ранее (<sup>3, 4</sup>), температурном интервале с предсказаниями теории (<sup>6</sup>). Ранее сопоставление в температурном интервале 62—90° К выполнено в работе (<sup>15</sup>), 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 (<sup>6</sup>) 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 (<sup>15</sup>) 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-

