УДК 533.583

Оценка параметров адсорбционного равновесия системы смесь (e-H_2-e-D_2)-цеолит CaX в интервале 20,4...90 К

Г.Г.Жунь, В.П.Малецкий
(*ХПИ им. В.И.Ленина, ФТИНТ АН УССР, г.Харьков*)

Исследована избирательность адсорбции D_2 из смеси водорода и дейтерия с равновесными (для каждой температуры эксперимента) орто-пара (о-п)-составами e-H_2-e-D_2 на цеолите CaX в интервале 20,4...90 К. Показано, что в области водородных температур адсорбционный коэффициент разделения изотопной смеси примерно в 25 раз превышает аналогичную характеристику для ректификации жидкого водорода.

Высокие значения коэффициентов разделения, полученные при низкотемпературной адсорбции смесей изотопов водорода на синтетических цеолитах, стимулируют в течение длительного времени работу многих исследователей, направленную на теоретическое и экспериментальное изучение данного перспективного способа концентрирования дейтерия [1-3].

Изучение адсорбционного равновесия изотопических и о-п-модификаций водорода проводят, в основном, следующими методами: хроматографическим [4], статическим [1], циркуляционным [2] и динамическим [5,6]. В наших исследованиях [3,7] был использован динамический способ, являющийся некоторым видоизменением адсорбционно-десорбционной методики [5,6]. Применение этого экспериментального способа, в отличие от других, позволяет: 1) изучать разделение изотопических молекул водорода на о-п-модификации [7,8]; 2) регулировать в широких пределах концентрацию о-п-модификаций изотопов водорода в адсорбционной системе и, таким образом, изучать зависимость изотопного коэффициента разделения от о-п-состава [3,7]; 3) исследовать каталитическую активность адсорбентов в реакции о-п-конверсии и ее влияние на низкотемпературную избирательность адсорбции изотопов водорода [9,10].

Исследование динамического адсорбционного равновесия H_2 и D_2 на различных синтетических цеолитах в интервале ~18...110 К позволило впервые установить, что данные адсорбенты обладают каталитической активностью в реакции о-п-конверсии [3,9]. Она играет важную роль при адсорбции смеси H_2-D_2, так как стимулирует (в зависимости от скорости о-п-конверсии) различное изменение концентрации о-п-модификаций изотопов водорода и селективность цеолитов к дейтерию [10]. Например, при максимальном изменении соотношения о-п-модификаций в разделяемой смеси $н$-H_2-$н$-D_2 в процессе низкотемпературной адсорбции (т.е. от исходного "нормального" о-п-состава до равновесного для каждой температуры эксперимента) изотопные коэффициенты разделения на цеолитах NaA, NaX и CaX в температурных интервалах 77,3...90, 35...50 и 20,4...25 К увеличиваются в среднем соответственно на 2...3, 30...70 и 130...180% [9,10].

Полученные результаты показывают, что изменение о-п-состава изотопов водорода в процессе низкотемпературной адсорбции незначительно влияет на величины коэффициентов разделения при температурах выше кипения жидкого азота и существенно увеличивает избирательность адсорбции в температурной области ниже 78 К. Становится очевидным, что разделительную способность адсорбентов к изотопам водорода в низкотемпературной области необходимо характеризовать не только значениями коэффициентов разделения, температурой и адсорбционным заполнением, но также и концентрациями их о-п-модификаций, для которых они измерены.

Изучение зависимости избирательности адсорбции дейтерия от соотношения о-п-модификаций изотопов водорода в адсорбционной системе статическим, циркуляционным или хроматографическим методами предоставляет значительные трудности. По этой причине для получения сопоставимых результатов адсорбционное низкотемпературное разделение смесей H_2-D_2 (H_2-HD-D_2) целесообразно исследовать (с помощью различных экспериментальных методик) для равновесных о-п-составов водорода (e-H_2) и дейтерия (e-D_2), которые легко предварительно приготовить на любом катализаторе о-п-конверсии [9-11].

Целью настоящей работы является исследование на цеолите CaX в температурном интервале 20,4...90 К коэффициентов разделения $S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2}$ для смесей изотопов водорода с равно-

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ.
Серия: ОБЩАЯ И ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА, 1987, вып. 1(7), 1-84.

весными (для каждой температуры эксперимента) о–п–составами $e\text{-}H_2\text{-}e\text{-}D_2$. Данный цеолит выбран для измерений потому, что в температурной области жидкого водорода он может оказаться (согласно предварительным опытам [7]) эффективным адсорбентом для концентрирования дейтерия из изотопных смесей.

Опыты проводились на динамической установке по методике, описанной в [8,10]. В экспериментах использовали тот же цеолит CaX производства ГрозНИИ, на котором ранее было исследовано адсорбционное равновесие для исходных смесей $н\text{-}H_2\text{-}н\text{-}D_2$ и $п\text{-}H_2\text{-}н\text{-}D_2$ в интервале 30...77,3 К [7].

Изотопные смеси с необходимыми равновесными концентрациями о–п–модификаций получали путем смешения $н\text{-}H_2(н\text{-}D_2)$ соответственно с $п\text{-}H_2(о\text{-}D_2)$. Высококонцентрированные $п\text{-}H_2$ (с примесью о–модификации около 0,1...0,2 мол.%) и $о\text{-}D_2$ (с содержанием п–модификации около 1,9...2,1 мол.%) приготавливали в медных сосудах путем каталитической о–п–конверсии на катализаторе $Fe(OH)_3$ [11] сконденсированного $н\text{-}H_2(н\text{-}D_2)$ при температурах 19...20 К. После окончания каталитического процесса о–п–конверсии полученные $п\text{-}H_2(о\text{-}D_2)$ испарялись из сосудов с катализатором и собирались в медные баллоны, охлаждаемые жидким азотом.

Концентрации о–п–модификаций в приготавливаемых изотопных смесях определяли по разности давлений насыщенных паров анализируемого и "нормального" $H_2(D_2)$ [12,13].

Адсорбционные смеси содержали от 4 до 20 мол.% D_2.

Динамический режим адсорбции изотопной смеси $e\text{-}H_2\text{-}e\text{-}D_2$ осуществлялся при среднем давлении в адсорбционной системе $P \approx 4\cdot10^4$ Па и расходе $V \approx 0{,}02$ л/мин·см^2.

Коэффициент изотопного разделения при адсорбции определялся из соотношения

$$S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2} = (X_{адс}/1 - X_{адс})/(X_г/1 - X_г),$$

где $X_{адс}$ и $X_г$ – мольные доли D_2 соответственно в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе. Усредненные значения $S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2}$ представлены в таблице.

Значения экспериментальных и теоретических [14] коэффициентов разделения изотопной смеси $e\text{-}H_2\text{-}e\text{-}D_2$ на цеолите CaX в интервале 20,4...90 К

Т,К	Эксперимент	Теория	Т,К	Эксперимент	Теория
90	1,74±0,05	1,75	40	6,95±0,26	6,22
77,3	2,11±0,07	2,04	35	10,11±0,56	8,81
62	2,76±0,08	2,70	30	16,23±0,77	13,77
55	3,47±0,11	3,25	25	30,54±2,03	25,14
50	4,02±0,14	3,85	22	50,25±5,02	40,34
45	5,07±0,17	4,77	20,4	70,5±7,06	55,81

Как видно из таблицы, значение $S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2}$ с понижением температуры возрастает, и при 20,4 К достигает величины равной ~70, которая более чем в 25 раз превышает аналогичную характеристику дистилляционного метода разделения смеси $H_2 - D_2$. Это свидетельствует о перспективности низкотемпературного адсорбционного метода разделения изотопов водорода.

Сравнения результатов исследования низкотемпературного адсорбционного равновесия изотопов водорода с различными о–п–составами, полученными на цеолите CaX, в настоящей работе и в [7] (для исходных смесей $н\text{-}H_2\text{-}н\text{-}D_2$ и $п\text{-}H_2\text{-}н\text{-}D_2$) показывают, что по величине избирательности адсорбции коэффициенты разделения для данных смесей располагаются в ряд:

$$S^{п\text{-}H_2}_{н\text{-}D_2} > S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2} > S^{н\text{-}H_2}_{н\text{-}D_2}.$$

Представляет интерес сравнение экспериментальной зависимости $S^{e\text{-}H_2}_{e\text{-}D_2}(T)$, впервые полученной в температурной области 20,4...90 К, с предсказаниями квантовомеханической теории [14]. Ранее [3,7] выполненное сопоставление опытных зависимостей $S^{н\text{-}H_2}_{н\text{-}D_2}(T)$ и $S^{п\text{-}H_2}_{н\text{-}D_2}(T)$ (измеренных на цеолитах NaA и NaX в интервале 30...77,3 К) с теоретическими [14] позволило установить, что между ними имеются различия, которые при температурах 62...77,3 и 30...40 К составляют примерно 1...3 и 30...45% соответственно. Значительное расхождение между теорией и экспериментом в области температур ниже азотных, по-видимому,