

Академия наук СССР
Редколлегия "Журнала физической
химии"

№ 2085-76 Дви.

УДК 541.183

Г.Г. Жунь, Г.О. Гладченко

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АДсорбЦИОННОГО
РАВНОВЕСИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА
ЦЕОЛИТЕ СаХ

Москва, 1976

Ранее [1-3] было показано, что адсорбционное равновесие смеси H_2 и D_2 на цеолитах при температурах ниже $40^{\circ}K$ характеризуется чрезвычайно высокими значениями коэффициентов разделения S ($S = R(\text{цеолит}) / R(\text{газ})$, R — отношение мольных долей тяжелого и легкого изотопов), которые существенно зависят от орто-пара(о-п)-состава изотопов.

Однако, большие времена установления равновесия, избирательность к отдельным о-п-модификациям водорода и дейтерия, а также значительная каталитическая активность адсорбентов в реакции о-п-конверсии делают исследования системы цеолит-смесь H_2 и D_2 в динамических условиях весьма трудными [4-5]. Поэтому представляет интерес выяснение возможности вычисления температурной зависимости величины S непосредственно по изотермам адсорбции H_2 и D_2 [6] (измерение которых проще). Выполненные в работе [6] для трех цеолитов такие вычисления дали хорошее согласие с экспериментом в интервале $75-90^{\circ}K$.

Вместе с тем, аналогичный расчет проведенный нами по изотермам адсорбции H_2 и D_2 , измеренных на цеолите NaA для интервала $25-90^{\circ}K$, не привел к удовлетворительному согласию с экспериментом для температур ниже азотных [7]. Поэтому необходимо было продолжить исследование такого подхода к описанию адсорбционного равновесия изотопов водорода.

С этой целью на цеолите CaX ГрозНИИ объемным статическим методом в интервале температур ($25-90^{\circ}K$) и давлений ($\sim 10 \div 700$ мм рт.ст.) изучено адсорбционное равновесие чистых H_2 и D_2 . Результаты этих измерений представлены в данной работе.

Опыты проводили по методике, описанной в [7], на том же образце цеолита СаХ, для которого были получены коэффициенты разделения смеси H_2 и D_2 в интервале 30–78°К [2]. Во всех случаях воспроизводимость экспериментальных данных была хорошей.

На цеолите СаХ, также как и для цеолитов NaА и NaХ [3,7], время установления адсорбционного равновесия исходных "нормальных" H_2 и D_2 ($n-H_2$, $n-D_2$) лимитировалось (особенно в области водородных температур) скоростью превращения отдельных модификаций водорода и дейтерия, в результате о-п-конверсии, от "нормальных" соотношений до равновесных для данной температуры. При этом для водорода адсорбционное равновесие устанавливалось быстрее, чем для дейтерия, поскольку скорость каталитического о-п-превращения на исследуемом цеолите для первого газа значительно выше ($\sim 6,6\%$ мин⁻¹ [3,4]), чем для второго ($\sim 0,39\%$ мин⁻¹). Например, при 40°К равновесное давление на цеолите СаХ равно 749 ± 2 мм рт.ст. для $n-H_2$ устанавливалось за II минут быстрее, чем давление $P = 752 \pm 2$ мм рт.ст. для исходного $n-D_2$. По этой причине полученные изотермы адсорбции H_2 и D_2 на цеолите СаХ относятся не к "нормальным", а к равновесным для соответствующих значений температуры соотношениям о-п-модификаций.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. Количества адсорбированного газа даны в см³, приведенных к нормальным условиям, на грамм обезвоженного цеолита. Эти изотермы адсорбции, также как и измеренные нами ранее на цеолитах NaА и NaХ [3,7], описываются уравнением Дубинина-Радушкевича для сорбентов первого структурного типа [8].

Из рис. 3 видно, что несмотря на некоторый разброс экспериментальных точек, особенно в интервале 77–90°K, изотермы адсорбции на цеолите CaX весьма хорошо удовлетворяют уравнению Дубинина–Радускевича. Найденные значения параметров этого уравнения для исследуемого цеолита приведены в табл. I.

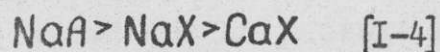
Таблица I. Значения констант уравнения Дубинина–Радускевича для цеолита CaX

$(a_0)_{\text{D}_2}$, н·см ³	$(a_0)_{\text{H}_2}$, н·см ³	$10^6 \cdot B_{\text{D}_2}$, град ⁻²	$10^6 \cdot B_{\text{H}_2}$, град ⁻²
199	191	4,58	5,29

Измеренные изотермы адсорбции H_2 и D_2 на цеолите CaX были представлены в виде изостер, которые во всем изученном интервале температур линейны. По изостерам адсорбции вычислены дифференциальные теплоты адсорбции дейтерия – Q_{D_2} и водорода – Q_{H_2} . Зависимость теплот адсорбции от заполнения цеолита CaX показана на рис. 4. Как следует из вида кривых, теплота адсорбции D_2 во всем интервале заполнений выше, чем теплота адсорбции H_2 . С увеличением степени заполнения кривые сближаются.

Сопоставление разности между теплотами адсорбции D_2 и H_2 (q) на цеолитах CaX , NaX и NaA [7] показывает, что при одинаковых заполнениях величина q имеет наибольшее значение на цеолите NaA , а наименьшее на цеолите CaX . Следует отметить, что и по разделительной способности к изотопи-

ческим и орто-пара-модификациям водорода данные адсорбенты располагаются в той же последовательности:



По изотермам адсорбции водорода и дейтерия на цеолите CaX при помощи уравнения (20) из работы [6] проведена оценка коэффициентов разделения для смеси H_2 и D_2 на этом адсорбенте. Результаты вычислений температурной зависимости величины S для $P = 300$ мм рт.ст. представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены экспериментальные значения коэффициентов разделения, полученных в процессе динамической адсорбции исходной изотопной смеси $n\text{-H}_2$ и $n\text{-D}_2$ при давлении ~ 300 мм рт.ст. [2].

Таблица 2. Температурные зависимости экспериментальных и расчетных коэффициентов разделения для смеси H_2 и D_2 на цеолите CaX

$T^{\circ}\text{K}$	Эксперимент	Расчет по уравнению (20) из [6]
90	$1,74 \pm 0,03$ из [9]	1,71
77	$2,10 \pm 0,10$	1,99
62	$2,68 \pm 0,11$	2,26
50	$3,87 \pm 0,14$	2,49
40	$6,21 \pm 0,25$	2,72

Как следует из данных табл. 2, лишь в интервале $62\text{-}90^{\circ}\text{K}$ имеется весьма неплохое согласие между расчетными и экспериментальными величинами коэффициентов разделения. С понижением

температуры отношение опытных значений S к вычисленным быстро возрастает и, например, для 40°K составляет $\sim 2,3$.

В настоящее время еще не развита последовательная теория, описывающая низкотемпературное равновесие изотопов водорода на цеолитах с учетом характерных особенностей адсорбции на адсорбентах такого типа. Однако, применение квантовомеханической теории Уайта-Лессеттра [IО, II] (разработанной в основном для плоской однородной поверхности) приводит, как было показано нами для цеолитов NaA и NaX , к удовлетворительному согласию с экспериментальными результатами в широком интервале температур ($30-77^{\circ}\text{K}$) [I-3].

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты, можно рассматривать как косвенное подтверждение необходимости учета квантовомеханических закономерностей низкотемпературной адсорбции изотопов водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.П. Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н. Зимогляд, Г.О. Чуприна, Докл. АН СССР, 201, 1134, 1971.
2. Ю.П. Благой, Г.Г. Дунь, Сб. трудов ФТИНГ АН УССР, Харьков, 16, 98, 1971.
3. Г.Г. Жунь, Канд. диссертация, Харьков, 1973.
4. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Сб. трудов ФТИНГ АН УССР, Харьков, 15, 109, 114, 118, 1971.
5. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Ж. физ. химии, 47, 154, 1973.
6. В.Е. Кочурихин, Я.Д. Зельвенский, Ж. физ. химии, 38, 2594, 1964.
7. Ю.П. Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н. Зимогляд, Г.О. Чуприна, Сб. трудов ФТИНГ АН УССР, Харьков, 10, 240, 1970.
8. К.М. Николаев, М.М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 7, 1153, 1960.
9. В.С., Парбузин, Г.М. Панченков, *Звовореаргаш*, ЗЗанцапу, Не?1г, 56, 1967.
10. *ВММЪе.*, Е.Ы-1а\$\$е *Иге* # *З.СНет.* РНуз., 32, 72, ^60.
11. В.Е. Кочурихин, Я.Д. Зельвенский, Ж. физ. химии, 42, 1490, 1968.