

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ И ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ NaA

Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогняд,
Г.О.Чуприна

Как известно, для эффективного разделения смесей в адсорбционно-десорбционных процессах адсорбенты, помимо высоких коэффициентов разделения, должны обладать также и благоприятными кинетическими характеристиками процессов адсорбции и десорбции.

При исследовании адсорбционного равновесия изотопов водорода (H_2 и D_2) на цеолите NaA в интервале температур (T) $25-78^\circ K$ [1, 2] было показано, что адсорбент характеризуется большой адсорбционной емкостью и крайне высокими коэффициентами разделения.

Если подобрать адсорбент с оптимальными кинетическими характеристиками, адсорбционный низкотемпературный способ концентрирования дейтерия может стать одним из наиболее эффективных. Для подбора адсорбентов с рациональной структурой и отыскания оптимальных режимов, кроме исследования адсорбционных равновесий, большое значение имеет изучение кинетики десорбции. Однако десорбционные процессы к настоящему времени мало изучены [3-5].

Настоящая работа предпринята с целью изучения десорбции изотопов водорода из цеолита NaA и концентрирования дейтерия при этом.

Эксперименты проводились на установке, описанной в [6].

Во всех опытах в качестве адсорбента использовался измельченный до частиц размерами $\sim 0,3$ мм цеолит NaA (производства ГрозНИИ) в количестве 42 г. Обработка адсорбента была такой же, как и в [1,2].

Основные методические особенности исследования кинетики сорбции и сопутствующего ей разделения изотопов водорода (D_2) в температурном интервале $25-78^\circ K$ заключались в следующем. При $T = const$ адсорбент насыщался в статических условиях известным количеством параводорода до равновесного давле-

$P = 300$ мм рт.ст. Затем адсорбер откачивался в изотермических условиях в течение определенного времени, после чего откачка прекращалась и остаток адсорбата десорбировался путем нагрева адсорбера. Для определения количества остатка последний собирался в баллон, охлаждаемый жидким азотом.

Изучение разделения H_2 и D_2 при десорбции проводилось на той же установке, что и исследования десорбционной кинетики посредством откачки адсорбата. Для экспериментальной методики наиболее характерны следующие моменты: цеолит NaA охлаждался до $25^\circ K$ в атмосфере смеси, состоящей из нормального дейтерия ($n-D_2$) и параводорода ($p-H_2$). Содержание дейтерия в исходной смеси составляло 25% (мол.). Для установления теплового и адсорбционного равновесия при статических условиях обычно достаточно было ~ 1 часа. Затем адсорбция проводилась в динамическом режиме при скорости газового потока $0,024$ л/мин.см² и среднем давлении в адсорбере 300 мм рт.ст.

По такой методике проведено три серии экспериментов: А, Б и В. В серии А адсорбат обогащался дейтерием до 34%, в Б — до 64%, а в В — до 71%. Во всех экспериментах первоначальное количество адсорбата составляло ~ 7 л.

После прекращения динамической адсорбции адсорбент откачивался с одновременным отогревом его с заданной скоростью, что достигалось при помощи регулируемого нагревателя.

Откачка с нагревом проводилась до температуры, при которой нужно было определить степень обогащения остатка. Затем путем быстрого нагревания адсорбера осуществлялась форсированная десорбция остатка адсорбата. Концентрация D_2 в десорбированном газе определялась по методике, описанной в [2,7].

Далее изучалось обогащение адсорбата дейтерием при 62 и $50^\circ K$ в режиме изотермической откачки. Содержание D_2 в исходной смеси составляло 15% (мол.). Адсорбция проводилась по той же методике, что и при $25^\circ K$, но содержание D_2 в адсорбате перед десорбцией составляло при $50^\circ K$ — 24%, а при $62^\circ K$ — 27%.

Результаты исследования кинетики изотермической десорбции H_2 из NaA путем вакуумирования приведены на рис.1 в координатах $\bar{z} - \tau$, где $\bar{z} = a_\tau/a_0$ — степень десорбции, τ — время (мин), a_τ — количество десорбированного вещества в момент τ , a_0 — заполнение адсорбата перед началом десорбции. Из данных на рис.1 следует, что скорость десорбции H_2 посредством вакуумирования сильно замедляется с понижением температуры и приближением к концу десорбции. Так, за 60 мин при $25^\circ K$ десорбировалось лишь $\sim 10\%$, а при $\sim 100^\circ K$ де-

сорбция за это время практически заканчивалась.

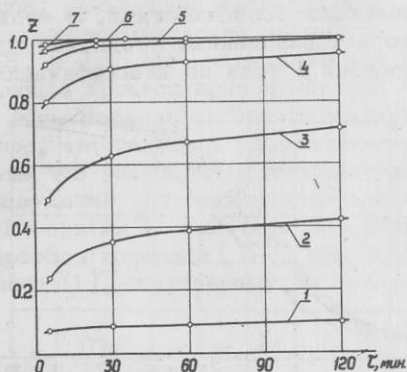


Рис. 1. Кинетика десорбции N_2 из цеолита NaA .
Температура: 1-25°, 2-50°, 3-62°, 4-77,4°,
5-90°, 6-100°, 7-110° К.

Заметим, что по сравнению со скоростью адсорбции скорость установления равновесия при десорбции значительно ниже [8]. В работе [8] скорость десорбции (точнее, скорость испарения молекул) рассматривается в связи с формой изотермы адсорбции: чем круче поднимается изотерма адсорбции в области малых равновесных давлений, тем дольше молекулы находятся в адсорбированном состоянии. Вследствие того, что градиент концентрации адсорбата у поверхности зерна для адсорбентов с резко выпуклыми изотермами мал, с потоком уносится очень малое количество десорбированного вещества даже при больших величинах адсорбции. В соответствии с этим, в наших экспериментах степень десорбции (как видно из рис.1) в температурной области ниже 77,4° К весьма скоро становится практически постоянной, не зависящей от скорости откачки.

Принято называть величину адсорбата, остающуюся при постоянной температуре под откачкой практически неизменной, удерживающей способностью [9-11]. Последняя для цеолита NaA с повышением температуры уменьшается, при этом скорость десорбции увеличивается.

При представлении данных наших измерений в координатах $z - T$ (рис.2) обнаружено сходство с закономерностями, установленными для десорбции криптона, аргона и др. газов из активированных углей [12]: в сопоставляемых случаях кривые тем круче и тем более смещены в сторону низких температур, чем

больше время десорбции. Вид кривых обусловлен характером межмолекулярного взаимодействия в адсорбционной системе, а также некоторыми кинетическими особенностями. В этой связи следует упомянуть, что активированный уголь так же, как и цеолиты, дает изотермы адсорбции 1 типа по классификации Брунауэра [13].

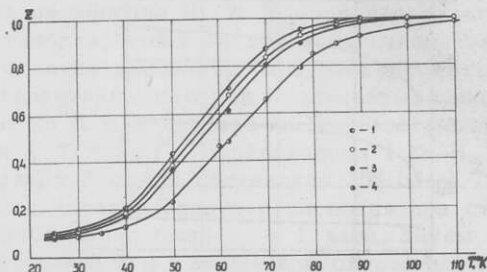


Рис. 2. Температурная зависимость степени десорбции H_2 из цеолита NaA. Время десорбции: 1—5 мин, 2—30 мин, 3—60 мин, 4—120 мин.

Интересно сопоставить кинетику десорбции из адсорбентов различной структуры. Ранее [14] при исследовании адсорбционно-десорбционного равновесия и кинетики адсорбции — десорбции D_2 на окиси алюминия для хроматографии (ОАХ) при 20,4 К было установлено, что в течение первой минуты десорбировалось не менее 40 % адсорбата, а для достижения такой же скорости десорбции с цеолита NaA необходима температура 62° К (рис.1). Отсюда ясно, что структура твердого тела существенно влияет на кинетику десорбции. Микропористость адсорбента (цеолита NaA), повышая избирательность и величину адсорбции при низких температурах, затрудняет кинетику не только адсорбции (особенно смесей), но и десорбции. В кинетическом отношении адсорбенты с поверхностью, близкой к плоской, предпочтительнее.

Итак, из полученных результатов следует, что для десорбции H_2 из цеолита NaA наиболее благоприятна температурная область 100—110° К.

Ранее на основе результатов исследования избирательной низкотемпературной адсорбции в ряду о-р-и изотопических модификаций на ОАХ была разработана адсорбционно-десорбционная методика, по которой при разделении "нормальных" H_2 и D_2 был получен весьма чистый ортоводород и парадейтерий [15, 16]. Этот успех был достигнут в основном благодаря обогащению адсорбата при десорбции. Для создания эффективного способа раз-

деления изотопов водорода при десорбции из микропористых адсорбентов необходимо дальнейшее исследование кинетики.

В этом плане экспериментально изучалось разделение изотопов водорода (H_2 и D_2) при изотермической десорбции из цеолита NaA. Последний процесс проводился при 50 и 62°K путем откачки; при этом остаток адсорбата уменьшался до 60 и 40 % соответственно, что близко к удерживающей способности адсорбента при только что упомянутых температурах (см. рис. 1, 2). Вместе с тем, содержание дейтерия возрастало с 24 до 35% при 50°K и с 27 до 51% при 62°K. Значения эффективных коэффициентов разделения изотопов водорода (S_3) при десорбции рассчитывались по выражению (1), полученному на основе уравнения Рэлея [15]:

$$(S_3 - 1) \lg \frac{m_0}{m_1} = S_3 \lg \frac{X_1}{X_0} + \lg \frac{1 - X_0}{1 - X_1}, \quad (1) \quad \checkmark$$

где m_0 , m_1 и X_0 , X_1 — количество адсорбата и доля D_2 в нем перед началом десорбции и в конце.

Согласно соотношению (1), эффективные коэффициенты разделения при изотермической десорбции (S_T) для 62 и 50°K равны соответственно 3,7 и 6,8. Отсюда видно, что изотопный коэффициент сильно возрастает с понижением температуры. Найденные величины S_T составляют около 90% от значений одноименных величин при адсорбции (S) при тех же температурах.

В связи с этим следует заметить, что при постоянных значениях температуры и заполнения адсорбата коэффициенты разделения при адсорбции и десорбции в силу обратимости этих процессов должны быть тождественными. В конечном итоге расхождение между величинами S и S_T обусловлено, наверное, экспериментальными неточностями, причем не столько погрешностями измерения температуры и заполнения, сколько, вероятно, недостаточной корректностью учета α - ρ -состава и, возможно, неравновесностью десорбционного процесса. Нельзя не отметить, что зависимость изотопного коэффициента разделения H_2 и D_2 при адсорбции на цеолите NaA ниже $\sim 40^\circ K$ характеризуется высокими коэффициентами разделения [1, 2]. Исходя из этого обстоятельства, а также равенства коэффициентов разделения при адсорбции и десорбции, можно было предполагать значительное усиление эффективности десорбционного обогащения при переходе в область температур ниже 50°K.

Несмотря на это, получение чистого дейтерия из его разбавленных растворов в области температур жидкого водорода, которая с вышеизложенной точки зрения представляется перспек-

тивной, видимо, неэффективно в силу большой остаточной адсорбции.

Для успешного решения этой технической важной задачи адсорбционно-десорбционным методом большое значение имеет исследование температурного режима десорбции. С этой целью нами изучалась зависимость эффективных коэффициентов разделения при десорбции (S_3) от скорости отогревания адсорбционной системы. Адсорбция проводилась при 25°K в динамическом режиме, а десорбция осуществлялась до 62°K с постоянной скоростью нагревания. На рис.3 приведены полученные экспериментальные ре-

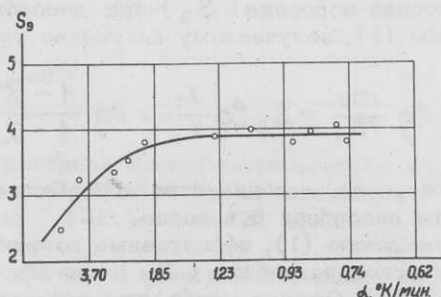


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента разделения изотопов водорода (H_2 и D_2) на цеолите NaA при десорбции от скорости нагревания адсорбента в интервале $25-62^\circ\text{K}$.

зультаты в виде зависимости S_3 от скорости нагревания адсорбента (α , $^\circ\text{K}/\text{мин}$). Из рисунка видно, что при быстром нагревании значения S_3 малы. Уменьшение скорости нагревания вплоть до $\alpha = 1,2^\circ\text{K}/\text{мин}$ вызывает возрастание эффективного десорбционного коэффициента до 3,9. При более низких скоростях S_3 сохраняет то же значение. Очевидно, что зависимость коэффициента разделения при десорбции обусловлена неравновесностью десорбционного процесса при скоростях отогревания больших $\sim 1,2^\circ\text{K}/\text{мин}$. Ясно, что эта зависимость характеризует кинетику установления десорбционного равновесия.

В этой связи интересно выяснить вклад эффектов, обусловленных о-р-модификациями, так как подобно адсорбционным изотопным коэффициентам при десорбции значения S_3 в области низких температур должны существенно зависеть от о-р-состава. Тем более, что в температурном интервале $25-62^\circ\text{K}$ изменение равновесного (относительно температуры) соотношения о-р-моди-

фикаций значительно, и поэтому кинетика конверсии может существенно влиять на десорбционное разделение.

Приведенные выше результаты позволили перейти к изучению температурной зависимости коэффициента разделения при равновесной десорбции.

Эксперименты проводились так, как и в предшествующем случае, за исключением того, что десорбция прекращалась при значениях температуры (T') соответственно 40, 50, 62, 70 и 77,4°K, а скорость нагревания составляла $\sim 1^\circ\text{K}/\text{мин}$ во всех опытах. Величина остатков адсорбата после десорбции была близка к значениям удерживающей способности цеолита NaA при названных температурах. Результаты измерений и расчетов $S'_3 = S_3(T')$, выполненных на их основе по уравнению (1), представлены на рис. 4 и в таблице.

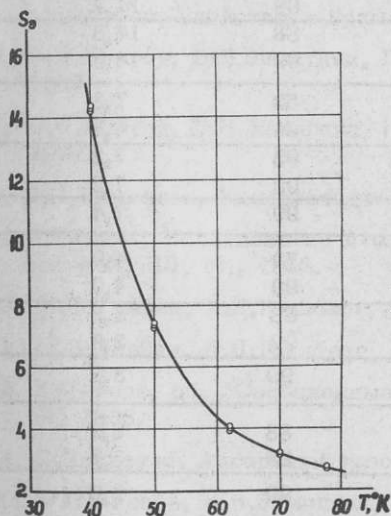


Рис. 4. Температурная зависимость эффективного коэффициента разделения изотопов водорода (H_2 и D_2) при десорбции на цеолите NaA.

Как видно из приведенных данных, значение эффективного десорбционного коэффициента разделения сильно возрастает с понижением T' . Величина S'_3 несколько меньше соответствующих значений $S_{\text{D}_2-\text{p}-\text{H}_2}$ (для изотопной смеси, где водород представлен пара-модификацией), но с точностью $\sim 5\%$ можно говорить о совпадении значений $S'_3(T)$ и $S_{\text{D}_2-\text{p}-\text{H}_2}$.

Итак, для получения чистого дейтерия из разбавленных растворов можно рекомендовать следующую схему адсорбционно-десорбционного обогащения на цеолите NaA: после предварительного превращения водорода в пара-модификацию проводить процесс

адсорбции в стационарном режиме при температуре $\sim 30^{\circ}\text{K}$ с последующей равновесной десорбцией в температурном интервале $\sim 30 - 70^{\circ}\text{K}$.

Таблица

$T^{\circ}\text{K}$	Серия	№№ п/п	Остаток адсорбата после десорбционного цикла (л.)	Содержание D_2 в остатке адсорбата (% D_2)	Эффективный коэффициент разделения при десорбции (S_3)
40	А	1	5,6	42	14,1
		2*	1,6	99	14,1
	Б	1	5,4	80	14,2
		2*	4,2	99	14,2
	В	1	5,3	88	14,3
		2*	4,7	99	14,3
50	А	1	3,9	52	7,3
		2*	1,0	99	7,3
	Б	1	3,6	93	7,2
		2*	3,0	99	7,2
	В	1	3,6	99	7,4
62	А	1	1,9	72	4,0
		2*	0,6	99	4,0
	Б	1	2,1	96	3,9
		2	1,9	99	3,9
	В	1*	2,7	99	3,9
70	А	1	1,9	88	3,2
		2*	0,3	99	3,2
	Б	1	0,8	99	3,2
	В	1	1,1	99	3,1

Примечание : Звездочкой отмечены рассчитанные по ур.(1) значения остатка адсорбата в случае обогащения его дейтерием до 99% (величина остатка меньше удерживающей способности).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, ДАН СССР (в печати).
2. Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна (печатается в настоящем сборнике).
3. Т.Г.Плаченов, А.А.Рыбкина и А.Н.Ширяев, Ж.прикл.химии, 8, 1771, 1968.
4. Т.Г.Плаченов, В.И.Редин, А.А.Себалло, А.Н.Ширяев, Ж.прикл. химии, 5, 1047, 1970.
5. Н.В.Кельцев, Н.С.Тороченщиков, Ю.И.Шумяцкий, сб. "Цеолиты, их синтез, свойства и применение", Наука, М., 1968.
6. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 41, 205, 1967.
7. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 43, 1244, 1969.
8. Д.П.Тимофеев, Кинетика адсорбции, АН СССР, М., 1962.
9. Ф.Кржиль, Исследование и оценка технических адсорбционных веществ, ИЛ, М., 1933.
10. М.В.Товбин, А.Д.Гринберг, Ж.физ.химии, 26, 156, 1952.
11. М.В.Товбин, А.Д.Гринберг, Ж.физ.химии, 28, 1755, 1954.
12. К.Петерс, сб. "Сорбционные проблемы в вакууме", Атомиздат, М., 1966.
13. С.Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, ГИИЛ, 1948.
14. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, ДАН СССР, 181, 630, 1968.
15. Б.Н.Зимогляд, Ю.П.Благой, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 40, 2871, 1966.
16. Ю.П.Благой, Б.Н.Зимогляд, Г.Г.Жунь, Ж.физ.химии, 41, 1519, 1967.

Получена редколлегией 12 августа 1970 г.