

Исследование адсорбционного разделения орто-пара-модификаций H_2 и D_2 на цеолитах в интервале 20...90 К

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

Изучено динамическое низкотемпературное адсорбционное равновесие орто-пара-модификаций нормальных водорода ($n-H_2$) и дейтерия ($n-D_2$) на цеолитах NaA , NaX и CaX . Значительная каталитическая активность данных адсорбентов в реакции о-п-конверсии модификаций H_2 не позволяет получить адсорбат, обогащенный о- H_2 по сравнению с его содержанием в исходном $n-H_2$. Меньшая скорость о-п-конверсии модификаций дейтерия на цеолитах дает возможность получать избыточное насыщение адсорбата п- D_2 . Сделан вывод, что по значениям коэффициентов разделения о-п-модификаций дейтерия можно подбирать эффективные адсорбенты для разделения изотопов водорода. Проведено сравнение экспериментальных результатов с теоретическими. Получено удовлетворительное согласие между ними.

Ранее [1] показано, что низкотемпературное равновесие смеси H_2-D_2 на синтетических цеолитах характеризуется высокими значениями коэффициентов разделения ($S_{D_2}^{H_2}$). При удачном выборе эффективного адсорбента данный способ разделения изотопов водорода может оказаться перспективным [1].

Измерения показали, что величины $S_{D_2}^{H_2}$ существенно зависят от орто-пара (о-п)-состава изотопов водорода [1, 2]. В связи с этим при поисках перспективных адсорбентов исследованиями низкотемпературной избирательности адсорбции, например, D_2 из смеси H_2-D_2 на новых цеолитах, должны предшествовать измерения коэффициентов разделения о-п-модификаций $H_2(S_{o-p}^{H_2})$ и $D_2(S_{p-o}^{D_2})$ на данных адсорбентах.

Исследование динамического адсорбционного равновесия нормального дейтерия ($n-D_2$) на цеолитах NaA , NaX и CaX в диапазоне 25...50 К показали, что из смеси о-п-модификаций преимущественно адсорбируется пара-дейтерий (п- D_2), т.е. та модификация, которая вне поля адсорбента обладает вращательной энергией, отличной от нуля [1, 3]. Представляет интерес расширение температурного интервала данных измерений.

В связи с этим, настоящая работа предпринята с целью изучения избирательности адсорбции пара-орто-(п-о)-модификаций H_2 и D_2 на трех цеолитах при температуре жидкого водорода, а также в интервале 50...90 К.

Экспериментальная установка и методика измерений были аналогичны описанным в работах [3-5]. Исследования проводили в режиме динамической адсорбции исходного $n-D_2$ ($n-H_2$) на тех же образцах цеолитов NaA , NaX и CaX , которые ранее использовались для изучения разделения п-о-модификаций дейтерия при 25...50 К [3]. Равновесное давление в адсорбере поддерживалось в интервале $(2,6...5,3) \cdot 10^4$ Па, где, как показали предварительные эксперименты, избирательность адсорбции п- D_2 несущественно меняется с давлением.

Наряду с исследованием избирательности адсорбции отдельных модификаций D_2 и H_2 изучалась также конверсия о-п-модификаций дейтерия на цеолитах, которая обычно сопровождается адсорбционным процессом разделения [3].

Полученные значения равновесных коэффициентов разделения $S_{p-o}^{D_2}$ ($S_{p-o}^{D_2} = R$ (адсорбат) / R (газ), R - отношение равновесных мольных долей п-дейтерия и о-дейтерия) с учетом о-п-конверсии приведены в табл. I. Здесь также представлены экспериментальные результаты, полученные для температурного интервала 25...50 К [3] с учетом о-п-конверсии.

Точность измерений меняется с увеличением значений коэффициентов разделения п-о-модификаций дейтерия и составляет в среднем $\pm 3,8...4,2$ отн.% при $S_{p-o}^{D_2} = 1,05...1,5$; $\pm 4,6...4,7$ отн.% при $S_{p-o}^{D_2} = 1,9...2,5$ и $\pm 4,8...5,0$ отн.% при $S_{p-o}^{D_2} = 3,0...5,0$.

Таблица I

Сравнение экспериментальных коэффициентов разделения о-п-модификаций D_2 на цеолитах NaA , NaX и CaX с теоретическими, рассчитанными по уравнению (I) с использованием значений энергетических уровней E_m^e вращательно-колебательных спектров адсорбированных молекул D_2 [6,7], найденных из опытных величин $S_{n-o}^{D_2}$ для данных адсорбентов при 20,4 К

Т, К	NaA		NaX		CaX	
	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория
20,4	4,96	4,96	3,89	3,89	3,34	3,34
22	4,24	4,29	3,44	3,42	2,96	2,97
25	3,41	3,43	2,85	2,31	2,48	2,49
30	2,68	2,61	2,27	2,21	2,03	2,00
35	2,28	2,15	1,93	1,85	1,83	1,71
40	2,02	1,86	1,71	1,63	1,62	1,52
50	1,60	1,51	1,49	1,37	1,37	1,30
62	1,34	1,34	1,23	1,21	1,20	1,17
77,4	1,17	1,16	1,13	1,11	1,08	1,09
90	1,09	1,12	1,07	1,08	1,05	1,07

Из табл. I следует, что адсорбционное равновесие п-о-модификаций D_2 на цеолитах при 90 К характеризуется малыми значениями коэффициентов разделения. Например, на цеолитах NaA и CaX эти величины равняются соответственно 1,09 и 1,05. С понижением температуры, в соответствии с квантовомеханической теорией [6,7] значения $S_{n-o}^{D_2}$ монотонно возрастают и при 20,4 К достигают рекордных величин. Они в 1,8 – 2,6 раза превышают аналогичную характеристику системы п-о- D_2 -окись алюминия (для хроматографии) при данной температуре [5]. Это свидетельствует о перспективности применения микропористых адсорбентов для разделения о-п-модификаций дейтерия.

Анализ полученных результатов показывает, что по избирательности адсорбции к пара- D_2 исследуемые цеолиты располагаются в той же последовательности $NaA > NaX > CaX$, как и в случае их использования для выделения $D_2(HD)$ из изотопных смесей [1,2,8,9]. Это указывает на возможность подбора наиболее перспективных цеолитов для разделения изотопных молекул по значениям $S_{n-o}^{D_2}$, измерение которых методически проще.

Проведем сопоставление найденных опытных величин $S_{n-o}^{D_2}$ с рассчитанными по теории низкотемпературной избирательности адсорбции п-о- и изотопических модификаций водорода [6]. В рамках однопараметрического варианта теории [6] для температуры 20,4 К была определена зависимость $S_{n-o}^{D_2}$ ($S_{o-n}^{H_2}$) от константы C (интерпретированной как вращательный барьер молекулы в поле адсорбента). Воспользовавшись данной зависимостью, по экспериментальным значениям $S_{n-o}^{D_2}$ для цеолитов NaA , NaX и CaX при 20,4 К были определены параметры C и соответствующие им величины энергетических уровней E_m^e вращательно-колебательных спектров адсорбированных молекул H_2 и D_2 [6, 10]. Численные значения найденных энергетических уровней суммированы в табл. 2.

Расчеты зависимости $S_{n-o}^{D_2}(T)$ проведены с учетом как самых нижних, так и более высоких вращательно-колебательных уровней адсорбированных молекул D_2 по уравнению [10]:

$$S_{n-o}^{D_2} = \frac{\left[\exp\left(-\frac{E_1^o - E_o^o}{KT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{E_1^i - E_o^o}{KT}\right) \right] \left[1 + \delta \exp\left(-\frac{3\hbar^2}{2KT}\right) \right]}{\left\{ 1 + \exp\left(-\frac{E_2^o - E_o^o}{KT}\right) + 2 \left[\exp\left(-\frac{E_2^i - E_o^o}{KT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2^2 - E_o^o}{KT}\right) \right] \right\} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2KT}\right)}, \quad (I)$$

где E_o^o , E_1^i , E_1^o , E_2^2 , E_2^i и E_2^o – вращательно-колебательные уровни молекул D_2 в адсорбате, определяемые значениями параметра C и квантовыми числами ℓ и m ; j – момент инерции D_2 . Результаты вычислений для трех цеолитов представлены в табл. I.

Таблица 2

Значения вращательно-колебательных уровней $E_0^o, E_1^o, E_1^1, E_2^o, E_2^1$ и E_2^o (К) адсорбированных молекул H_2 и D_2 на цеолитах NaA, NaX, CaX

Энергетические уровни	NaA		NaX		CaX	
	H_2	D_2	H_2	D_2	H_2	D_2
E_0^o	284,6	243,3	176,7	154,7	171,9	142,1
E_1^o	392,7	281,2	301,5	206,2	299,2	196,6
E_1^1	793,7	614,0	534,3	415,4	532,5	398,2
E_2^o	744,1	449,3	667,0	378,2	655,6	373,2
E_2^1	1052,5	695,8	861,3	550,2	853,8	527,9
E_2^o	1302,6	972,4	982,9	692,7	964,9	653,4

Анализ данных табл. 1 показывает, что расчетные и экспериментальные зависимости $S_{p-o}^{D_2}(T)$ для трех цеолитов согласуются между собой в пределах погрешностей эксперимента.

Теория избирательности низкотемпературной адсорбции в ряду о-п- и изотопических модификаций водорода предполагает общий механизм для разделения всех модификаций [6,7]. Имея это в виду, из факта преимущественной адсорбции на цеолитах NaA, NaX и CaX п- D_2 из смеси п-о-модификации дейтерия следовало ожидать разделение и о-п-модификаций H_2 при низкотемпературной адсорбции на данных адсорбентах. В силу этого, из смеси о-п-модификации водорода должен преимущественно адсорбироваться орто- H_2 , т.е. та модификация, энергия которой в свободном состоянии отлична от нуля [6, 7]. Однако исследования адсорбционного равновесия о-п-модификаций H_2 при температурах 20...25 и 50...90 К на трех цеолитах показали, что избирательность адсорбции о- H_2 (также как в температурной области 25...50 К [11]) подавляется конверсией последнего в пара-водород при адсорбции.

Вследствие этого представляет интерес определение коэффициентов разделения H_2 на о-п-модификации по уравнению (1) из значений E_m^o для адсорбированных молекул H_2 на исследуемых цеолитах. Рассчитанные таким образом зависимости $S_{o-p}^{H_2}(T)$ для трех исследуемых цеолитов суммированы в табл. 3.

Таблица 3

Температурная зависимость коэффициентов разделения о-п-модификаций водорода, рассчитанная по уравнению (1) для трех цеолитов NaA, NaX, CaX

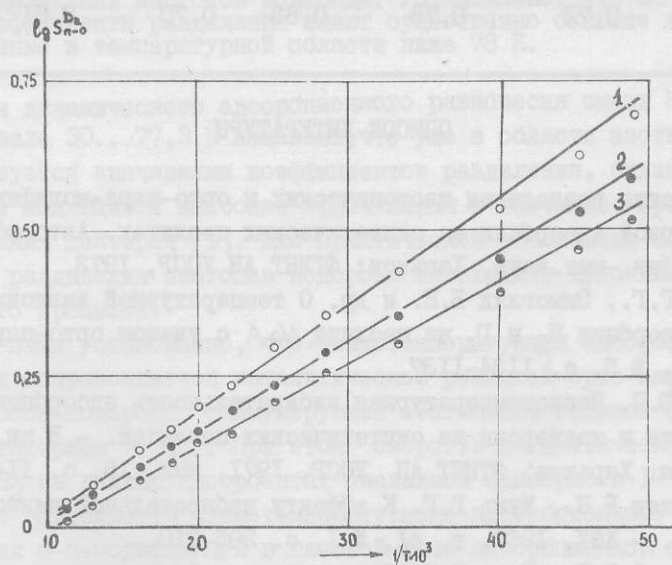
T, K	NaA	NaX	CaX
20,4	17,19	7,58	6,71
22	13,57	6,35	5,67
25	9,46	4,85	4,39
30	6,08	3,48	3,20
35	4,43	2,75	2,56
40	3,50	2,31	2,17
50	2,51	1,81	1,72
62	1,94	1,50	1,44
77,4	1,58	1,30	1,28
90	1,40	1,21	1,17

Сравнение значений коэффициентов разделения о-п-модификаций дейтерия (см. табл. 1) и водорода (представленных в табл. 3) на цеолитах показывает, что в соответствии с теорией [6, 7] избирательность адсорбции о- H_2 выше по сравнению с пара-дейтерием. Это согласуется с значениями $S_{o-p}^{H_2}$ и $S_{p-o}^{D_2}$ на окиси алюминия для хроматографии [4, 5].

Ранее было показано, что экспериментальные коэффициенты разделения для изотопов водорода $S_{D_2}^{H_2}$ ($S_{HD}^{H_2}$), измеренные в интервалах 62...115 К [9,10] и 30...77 К [1,2,8], удовлетворительно спрямляются в координатах $\lg S_{D_2}^{H_2}$ ($\lg S_{HD}^{H_2}$) - $1/T$ линейного уравнения вида

$$\lg S_{D_2}^{H_2} (\lg S_{HD}^{H_2}) = (\Delta S^\circ / 2,3R) - (\Delta H^\circ / 2,3RT), \quad (2)$$

где ΔH° и ΔS° - теплота и энтропия реакции обмена тяжелой и легкой молекул изотопов водорода между газовой и адсорбционной фазами. В работах [1,8] уравнение (2) было использовано для оценки величин изотопных коэффициентов разделения на цеолитах для температурной области жидкого водорода, в которой данные измерения не проводились. При этом предполагалось, что величины ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.



Зависимость коэффициентов разделения п-о-модификаций дейтерия $S_{n-o}^{D_2}$ от температуры (в координатах уравнения (2)) для следующих цеолитов: 1 - NaA, 2 - NaX, 3 - CaX

Представляет интерес исследование уравнения (2) для описания экспериментальных коэффициентов разделения п-о-модификаций дейтерия. С этой целью на рисунке представлены в координатах уравнения (2) температурные зависимости $S_{n-o}^{D_2}$ для трех изученных цеолитов. Как видно, опытные результаты для интервала 30...90 К хорошо спрямляются. В области 30...20,4 К наблюдается отклонение экспериментальных коэффициентов разделения от прямой линии, проведенной через значения $S_{n-o}^{D_2}$ для интервала 30...90 К. Однако различия между опытными и определенными из прямых линий значениями $S_{n-o}^{D_2}$ в температурной области 20,4...30 К не выходят за пределы погрешностей эксперимента.

Из спрямленных экспериментальных зависимостей $S_{n-o}^{D_2}(T)$ для исследуемых цеолитов были рассчитаны величины теплот и энтропий реакций обмена п- и о-модификаций дейтерия между газовой и адсорбционной фазами. Их значения представлены в табл. 4. Здесь также приведены аналогичные характеристики для о-п-модификаций H_2 , рассчитанные из спрямленных теоретических зависимостей $S_{o-p}^{H_2}(T)$.

Анализ данных табл. 4 показывает, что на всех цеолитах величины теплот и энтропий реакции обмена для о- и п-модификаций H_2 между газовой и адсорбционной фазами больше, чем для п- и о-модификаций D_2 . Это находится в соответствии с большей избирательностью низкотемпературной адсорбции орто- H_2 по сравнению с пара- D_2 на любых адсорбентах [3-6]. По величинам ΔH_1° изучаемые микропористые адсорбенты располагаются в той же последовательности, что и в ряду избирательности адсорбции изотопов водорода и их о-п-модификаций: $NaA > NaX > CaX$ [1-3,8].

Таблица 4

Значения теплот (ΔH_1°) и энтропий (ΔS_1°) реакций обмена п- и о-модификаций D_2 (H_2) между газовой и адсорбционной фазами на цеолитах NaA , NaX и CaX в интервале 20...90 К

Обозначение величины	NaA		NaX		CaX	
	D_2	H_2	D_2	H_2	D_2	H_2
$-\Delta H_1^\circ$, кал/моль	80,6	129,4	68,5	95,7	61,6	89,9
$-\Delta S_1^\circ$, кал/моль·К	0,72	0,75	0,63	0,70	0,61	0,66

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунь Г.Г. Исследование разделения изотопических и орто-пара-модификаций водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолитах. Автореферат дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук, Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1973.
2. Благой Ю.П., Жунь Г.Г., Зимогляд Б.Н. и др. О температурной зависимости коэффициента избирательности адсорбции H_2 и D_2 на цеолите NaA с учетом орто-пара-состава. - ДАН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1134-1137.
3. Жунь Г.Г., Благой Ю.П. Низкотемпературная избирательность адсорбции пара-дейтерия из нормального дейтерия и конверсия на синтетических цеолитах. - В кн.: Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1971, вып. 15, с. 114-117.
4. Благой Ю.П., Зимогляд Б.Н., Жунь Г.Г. К эффекту избирательной низкотемпературной адсорбции о-водорода. - ЖФХ, 1967, т. 41, № 1, с. 205-210.
5. Зимогляд Б.Н., Благой Ю.П., Жунь Г.Г. Выделение п-дейтерия из нормального дейтерия путем адсорбции. - ЖФХ, 1967, т. 41, № 6, с. 1519-1521.
6. White D., Lassetre E.N. Theory of Ortho-Para hydrogen separation by adsorption at low temperatures, isotope separation. - J. Chem. Phys., 1960, vol.32, N 1, p. 72-76.
7. Katorski A., White D. Theory adsorption of isotopic hydrogen molecules at low temperatures. - J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, N 11, p. 3183-3196.
8. Благой Ю.П., Жунь Г.Г. Исследование избирательности низкотемпературной адсорбции изотопов водорода на синтетических цеолитах с учетом орто-пара-состава. - В кн.: Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1971, вып. 16, с.98-106.
9. Парбузин В.С., Панченков Г.М. Термодинамика сорбции изотопов водорода на синтетических цеолитах. Sonderdruck aus "Isotopenpraxis", 3 Jahrgang, Heft 2, 1967, Seite 56-59.
10. Кочурихин В.Е., Зельвенский Я.Д. Расчет коэффициентов разделения изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции. - ЖФХ, 1968, т. 42, № 6, с. 1490-1494.
11. Жунь Г.Г., Благой Ю.П. Каталитическая активность и избирательность низкотемпературной адсорбции в ряду орто-пара-модификаций водорода на синтетических цеолитах. - В кн.: Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1971, вып. 15, с.109-113.