

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ ОРТО-ПАРА-МОДИФИКАЦИЙ ВОДОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ЦЕОЛИТЕ NaX

Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой

Изучена возможность регулирования каталитической активности к реакции орто-пара-конверсии H_2 на цеолите NaX в интервале 25–50°K путем преадсорбции некоторого количества воды, азота, а также кислорода. Установлено, что введение в адсорбционную емкость микропористого адсорбента H_2O или N_2 вызывает значительное уменьшение каталитической активности адсорбента, что приводит к повышению избирательности адсорбции орто- H_2 из нормального водорода. Преадсорбция на NaX кислорода, наоборот, существенно повышает интенсивность каталитического процесса о-р-конверсии H_2 .

Ранее [1–5] при изучении адсорбционного равновесия смеси H_2 и D_2 на цеолитах NaX , NaA и CaX в области 25–78°K нами были установлены важные в теоретическом и прикладном отношении особенности избирательности адсорбции в ряду орто-пара (о-р) – и изотопических модификаций водорода. Была отмечена значительная каталитическая активность исследуемых адсорбентов к реакции о-р-конверсии, которая, существенно стимулируя эффективность разделения изотопов водорода, в то же время несколько уменьшает избирательность адсорбции парадеутерия из нормального дейтерия и делает данные цеолиты непригодными для получения водорода, обогащенного орто-модификацией выше "нормального" о-р-состава (75% о- H_2).

Для повышения эффективности процессов разделения в ряду изотопов водорода и их о-р-модификаций при низкотемпературной адсорбции на цеолитах необходимо разработать методы регулирования их каталитической активности с целью уменьшения ее в случае разделения H_2 и D_2 на о-р-модификации и увеличения – при разделении изотопов.

Из литературных данных известно, что скорость адсорбции различных молекул, адсорбционная емкость и каталитическая активность к различным химическим реакциям на цеолитах может быть искусственно изменена следующими двумя основными способами. Во-первых, введение в адсорбционную емкость предварительно регенерированного цеолита определенных количеств легко поглощаемых примесей – обычно небольших полярных молекул воды, аммиака и др. [6–7]. Во-вторых, путем замещения катионов в кристаллической решетке микропористых адсорбентов [8–9].

По-видимому, как первый, так и второй способы можно применить для регулирования скорости о-р-конверсии на цеолитах. Так, при первом способе каталитическая активность адсорбентов может быть как уменьшена преадсорбцией воды или других непарамагнитных молекул, так и повышена введением в полости адсорбента парамагнитных молекул, например, кислорода. Здесь интересно отметить, что в работе [10] при изучении разделения изотопов водорода на о-р-модификации при низкотемпературной адсорбции на $\gamma-Al_2O_3$ применялась преадсорбция неона для получения более однородной поверхности исследуемого адсорбента и уменьшения его каталитической активности.

При втором способе варьирования скорости о-р-превращения модификаций водорода замена диамагнитных катионов в кристаллической решетке цеолита на парамагнитные, например, Cz^{+++} , Mn^{+++} , Co^{+++} и др. должна привести к существенному увеличению каталитической активности данного адсорбента.

В [5] нами изучена еще одна возможность регулирования как каталитической

активности, так и избирательности адсорбции о-р-модификаций водорода на цеолитах путем изменения условий их термической обработки. Однако этот метод является мало приемлемым, так как не дает возможности проводить тонкое регулирование каталитического процесса.

Таким образом, подобрав рациональный для изучаемого цеолита способ изменения его скорости о-р-конверсии, а также необходимую концентрацию компонентов для стимулирования или подавления каталитической активности, можно достичь наиболее благоприятных условий для проведения процесса разделения изотопов водорода и их о-р-модификаций на микропористых адсорбентах.

Целью настоящей работы является изучение возможности широкого регулирования каталитической активности цеолитов путем преадсорбции определенных количеств воды, азота и кислорода.

Для исследований был использован цеолит NaX производства ГрозНИИ. Его исходные гранулы дробились и отсеивались на ситах. В опытах применялись фракции с размером частиц 0,25 - 0,5 мм в количестве 35 г.

Эксперименты проводились на установке, описанной в [3], основные методические особенности работы приведены ниже.

Цеолит NaX подготавливался к исследованиям в адсорбере путем откачки при $\sim 360^\circ\text{C}$ в течение 8 часов до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. После обработки адсорбент насыщался при комнатной температуре определенным количеством воды, вакуумировался до давления менее 1 мм рт.ст., а затем охлаждался в атмосфере очищенного от примесей нормального водорода ($n\text{-H}_2$) до 25°K , при этом в адсорбере поддерживалось давление ~ 300 мм рт.ст. Обычно было достаточно ~ 1 часа для установления теплового равновесия, после чего осуществлялся процесс динамической адсорбции при скорости газового потока через адсорбер (V) $\sim 0,02$ л/мин.см² и среднем давлении ~ 300 мм рт.ст. После достижения стационарного режима адсорбции осуществлялась десорбция нагревом адсорбента до $\sim 100^\circ\text{K}$. Десорбированный газ собирался в баллон, погруженный в жидкий азот. В процессе динамической адсорбции через определенные промежутки времени проводился отбор части газовой фазы, необходимый для изучения кинетики адсорбции и каталитической активности адсорбента.

Эксперименты по исследованию влияния преадсорбированных азота и кислорода на скорость о-р-превращений модификаций водорода на цеолите NaX проводились по следующей методике. Адсорбент, предварительно обработанный при $\sim 360^\circ\text{C}$ с откачкой в течение 8 часов до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., насыщался при комнатной температуре определенным количеством кислорода или азота. После этого адсорбционная система охлаждалась в атмосфере очищенного от примесей $n\text{-H}_2$ до температуры, при которой проводился эксперимент. Затем осуществлялся процесс динамической адсорбции при среднем давлении в адсорбционной системе ~ 300 мм рт.ст. При этом через определенные промежутки времени часть газовой фазы отбиралась в баллон, охлаждаемый жидким азотом. Анализ орто-пара-состава отбираемых проб проводился по разности давления насыщенных паров искомого и нормального водорода [3,11].

Степень насыщения цеолита NaX водой или азотом определялась при 25°K и давлении в адсорбционной системе, равном 300 ± 1 мм рт.ст., из соотношения

$$A = \frac{a}{a_0}, \quad (1)$$

где a_0 и a - количества H_2 с равновесным при температуре эксперимента (25°K) о-р-составом (в см³, приведенных к нормальным условиям на грамм адсорбента), которые адсорбируются на цеолите до и после насыщения его определенными количествами H_2O и N_2 .

Каталитическая активность оценивалась константой скорости реакции о-р-конверсии водорода по уравнению, приведенному в [12],

$$K = \frac{n}{V_c} \ln \frac{1 - c_0/c_e}{1 - c/c_e}, \quad (2)$$

где K - константа скорости реакции (моль/см³·сек);
 n - объем катализатора (цеолита) в (см³);
 V_c - количество полученного р- H_2 (моль/сек);
 c_0 - начальная концентрация р- H_2 в %;

C_e – равновесная концентрация $p\text{-H}_2$ в %, определяемая температурой, при которой происходит каталитический процесс;

C – полученная концентрация $p\text{-H}_2$ в %.

Абсолютная погрешность при определении величин K не превышала $\pm 0,002 \cdot 10^4$ моль/см³ сек.

Результаты исследования зависимости $o\text{-}p$ -состава водорода (Y в % $p\text{-H}_2$), прошедшего при $V = 0,02$ л/мин.см² через адсорбер с цеолитом NaX , от степени заполнения его адсорбционной емкости водой или азотом приведены на рис.1. Данные зависимости были получены в условиях динамического стационарного процесса.

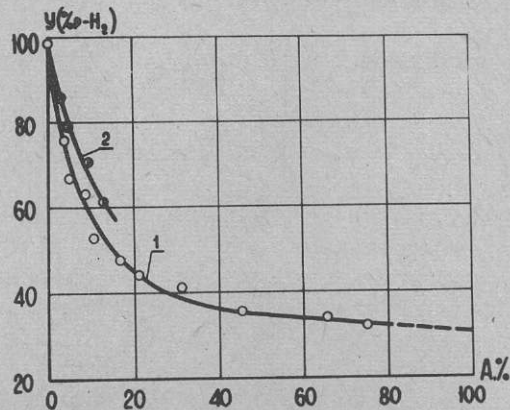


Рис. 1. Зависимость орто-пара-состава водорода (Y), прошедшего со скоростью $\sim 0,02$ л/мин.см² через адсорбер с цеолитом NaX при 25°K и $p \approx 300$ мм рт.ст., от степени заполнения последнего (A %) : 1 – водой и 2 – азотом.

Как видно из рис. 1, преадсорбция воды или азота на цеолите уменьшает его каталитическую активность, что вызывает резкое падение концентрации пара-модификаций в водороде, прошедшем через данный адсорбент.

Из зависимостей, приведенных на рис.1, и по уравнению (2) были оценены константы скорости реакции. Результаты расчетов, представленных в табл.1, показывают, что с увеличением количества как азота, так и воды, введенных в адсорбционную емкость, значения K существенно уменьшаются.

Таблица 1

Зависимость константы скорости реакции $o\text{-}p$ -конверсии водорода на цеолите $NaX - K \cdot 10^4$ (моль/см³.сек) от степени заполнения адсорбционной емкости водой или азотом (A%)

Характеристика адсорбционной емкости цеолита	Значения A%												
	0	!	5	!	10	!	20	!	40	!	60	!	100
Насыщ. водой	0,163		0,035		0,022		0,012		0,006		0,004		0,003
Насыщ. азотом	0,161		0,045		0,031		-		-		-		-

При этом каталитическая активность цеолита при введении воды в его адсорбционную емкость понижается в несколько большей степени, чем при введении азота. Наибольшее снижение скорости $o\text{-}p$ -конверсии H_2 на цеолите происходит при заполнении его адсорбционной емкости водой на 15–20% (см.табл.1), а в дальнейшем в широком интервале значений A происходит менее резкое падение скорости каталитического процесса.

В связи с этим интересно отметить, что полученные зависимости подобны кривой падения дифференциальных теплот адсорбции H_2O на цеолите NaX как функции

заполнения адсорбента, полученной в работе [13].

В [5] выявлена возможность применения данных адсорбентов в качестве катализаторов о-р-превращения модификаций водорода. Приведенные на рис.1 и в табл. 1 экспериментальные зависимости показывают, насколько необходима тщательная очистка исходного H_2 от примесей перед проведением каталитического процесса о-р-конверсий на цеолите для сохранения на более длительный период его начальной каталитической активности.

Представляет интерес оценить вклад внешней поверхности цеолита, состоящей в основном из связующей глины, в общую каталитическую активность данного адсорбента. Для этого кривая зависимости величины Y от значения A для воды на рис.1 была проэкстраполирована к 100% заполнению, и таким образом был найден о-р-состав водорода ($\sim 30\%$ о- H_2) для каталитического процесса на внешней поверхности цеолита. Для полученного состава газовой фазы по уравнению (2) была рассчитана константа скорости реакции, которая составила всего $\sim 2\%$ от значения K для цеолита с неактивированной поверхностью. Хотя вклад внешней поверхности в величину K оказался незначительным, тем не менее, при грануляции цеолитов, которые могут быть использованы специально для разделения изотопов водорода на о-р-модификации, в качестве связующего необходимо применять вещества, не содержащие парамагнитные примеси.

При изучении адсорбционного равновесия N_2 на цеолитах [2,5] нам не удалось получить обогащение орто-модификацией выше исходного "нормального" о-р-состава водорода (75% о- H_2). Поэтому представляет значительный интерес проведение данных исследований на NaX , каталитическая активность которого значительно понижена преадсорбцией воды. В табл. 2 представлены усредненные результаты таких измерений. Следует отметить, что приведенные в таблице составы десорбированного газа являются несколько заниженными, так как не учитывают некоторого их изменения при десорбции в результате реконверсии о- H_2 в р- H_2 . Расчет поправок в данном случае затруднителен ввиду значительной каталитической активности цеолита и сложности десорбционного процесса.

Таблица 2

Зависимость составов десорбированной - x (% о- H_2) и газовой фаз - Y_1 (% о- H_2), а также коэффициентов разделения ($S_{o-p}^{H_2}$) от степени заполнения адсорбционной емкости цеолита водой ($A\%$)

Обозначения определяемых величин	Значения $A\%$			
	0	5	11	17
x	$2 \pm 0,5$	48 ± 1	77 ± 1	81 ± 1
Y_1	3 ± 1	33 ± 2	47 ± 1	53 ± 2
$S_{o-p}^{H_2}$	-	-	$2,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$

Как видно из таблицы 2, с увеличением заполнения, т.е. с уменьшением каталитической активности адсорбента, десорбированный газ все в большей степени обогащается о- H_2 по сравнению с составом водорода ($\sim 2\%$ о- H_2), получаемом на цеолите до преадсорбции на нем H_2O или N_2 ($A=0$). При значениях A , равных 11 и 17% нами было наблюено избыточное обогащение исходного N_2 орто-модификацией, которое достигало ~ 77 и $\sim 81\%$ о- H_2 , соответственно.

Полученные в табл. 1 и 2 экспериментальные результаты наглядно показывают связь между избирательностью адсорбции цеолита к о- H_2 и его каталитической активностью.

Для результатов избыточного обогащения десорбированного газа о- H_2 были определены коэффициенты разделения из соотношения

$$S_{o-p}^{H_2} = \frac{x/1-x}{y/1-y}, \quad (3)$$

где X и Y - доли $o\text{-H}_2$ в адсорбате и в газовой фазе. Следует отметить, что при вычислении величины $S_{o-p}^{H_2}$, по причинам, изложенным в [5], средняя концентрация $o\text{-p}$ -модификаций H_2 в газовой фазе аппроксимировалась среднеарифметической величиной (Y_1) между концентрациями исходного газа и на выходе из адсорбера (рис.1). В таблице 2 представлены составы Y_1 и вычисленные относительно них значения коэффициентов разделения. Как видно, с уменьшением каталитической активности цеолита величина $S_{o-p}^{H_2}$ возрастает.

Для изучения влияния парамагнитных молекул кислорода на каталитическую активность цеолита было проведено по 2 серии экспериментов при 25 и 50°K, в которых адсорбционная емкость насыщалась кислородом (из расчета на 1г адсорбента) соответственно до $\sim 0,06$ и $\sim 0,12$ ммоль/г. Результаты исследований приведены на рис.2 в виде зависимости $o\text{-p}$ -состава H_2 , прошедшего через активированный кислородом цеолит, от скорости потока через адсорбер (от времени контакта газового потока с адсорбентом). На этом же рисунке для сравнения приведен состав газовой фазы на выходе из адсорбера с неактивированным цеолитом NaX [5]. Из данных рис.2 видно, что преадсорбция кислорода на микропористом адсорбенте приводит к значительному увеличению доли $p\text{-H}_2$ в газовой фазе. При этом с повышением количества O_2 , введенного в адсорбционную емкость цеолита, расширялся интервал скоростей газовых потоков, для которых на выходе из адсорбера H_2 имел близкий к равновесному при температуре эксперимента $o\text{-p}$ -состав.

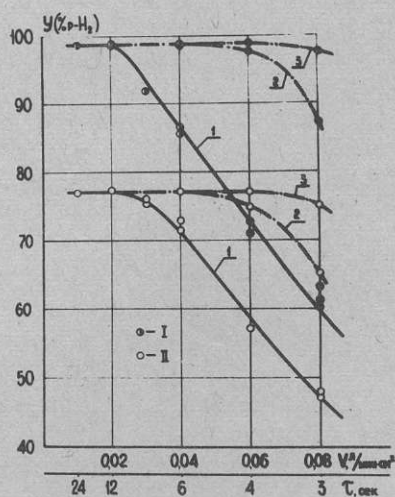


Рис. 2. Зависимость содержания $p\text{-H}_2$ (Y) в водороде, прошедшем при среднем давлении ~ 300 мм.рт.ст. через адсорбер с неактивированным цеолитом NaX (1), а также активированного кислородом до $\sim 0,06$ (2) и $\sim 0,12$ ммоль/г (3) от скорости потока (V) или времени контакта (τ) для следующих температур: I - 25° и II - 50°K.

По уравнению (2) из экспериментальных результатов на рис.2 были проведены оценки влияния кислорода на константу скорости реакции (табл.3).

Из таблицы видно, что каталитическая активность адсорбента существенно повышается с увеличением количества кислорода, введенного в адсорбционную емкость. Так, преадсорбция $\sim 0,12$ ммоль/г O_2 на NaX вызывает повышение величины K в ~ 6 раз по сравнению со значением соответствующей величины на цеолите с начальной каталитической активностью.

Зависимость константы скорости реакции о-р-конверсии водорода на цеолите *NaX* - $K \cdot 10^4$ моль/см³·сек. от количества пред-адсорбированного кислорода (*С*)

Характеристика цеолита	Температура, °К	
	25	50
Неактивированный (A = 0)	0,103	0,083
<i>С</i> ≈ 0,06 ммоль/г	0,277	0,227
<i>С</i> ≈ 0,12 ммоль/г	0,604	0,490

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе данные показывают целесообразность синтезирования цеолитов, обладающих большой каталитической активностью к реакции о-р-конверсии. Такие адсорбенты могут найти эффективное применение в ожижителях для одновременного выполнения двух задач :

- 1) извлечение из природного водорода дейтерия ,
- 2) осуществление каталитического процесса о-р-конверсии с целью получения H_2 с высокой концентрацией парамодификации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.П.Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, ДАН (в печати).
2. Ю.П.Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, IX Украинская республиканская конференция по физ.химии, Тезисы докладов, Киев, 130, 1970.
3. Ю.П.Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н.Зимогляд, Г.О.Чуприна, Физика конденсированного состояния, вып. X, ФТИНТ АН УССР, Харьков, 240, 1970.
4. Г.Г. Жунь, Ю.П.Благой, Ж. физ. химии (в печати).
5. Г.Г. Жунь, Ю.П.Благой (см.настоящий сборник).
6. И.Е.Неймарк, М.А.Пионтковская, А.Е.Лукаш, Р.С.Тютюнник, сб.Синтетические цеолиты, АН СССР, 49, 1962.
7. В.Я.Николина, И.Е.Неймарк, М.А.Пионтковская, Успехи химии, 29, 1088, 1960.
8. Г.В.Цицишвили, Т.Г.Авдроникашвили, сб. Синтетические цеолиты, АН СССР, 117, 1962.
9. И.Е. Неймарк, А.И.Растропенко, В.П.Федоровская, А.С.Плачинда, сб. Синтетические цеолиты, АН СССР, 46, 1962.
10. W.I.Naubach, D.White, J.Phys.et.phys.-chem.biol., 60, 97, 1963.
11. Ю.П.Благой, Б.Н. Зимогляд, Г.Г. Жунь, Ж. физ.химии. 41, 205, 1967.