

Академия наук СССР
Редколлегия "Журнала физической
химии"

№ 2084-76 Дев.

УДК 541.183

Г.Г. Жунь, Г.О. Гладченко

ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
НА ЦЕОЛИТАХ

Москва, 1976

2

Изучение кинетики адсорбции и изотопного обмена смеси H_2 , HD и D_2 на цеолите NaX для $77,6^\circ K$ при помощи статической методики на циркуляционной установке показало, что наиболее медленной стадией адсорбционного процесса является обменная адсорбция [1].

В наших исследованиях избирательности низкотемпературной адсорбции в ряду изотопических и орто-пара(о-п)-модификаций водорода на различных адсорбентах использован динамический метод. Поэтому представляет интерес изучение и для данной экспериментальной методики лимитирующей стадии кинетики адсорбции - обменной адсорбции изотопов, а также возможного влияния на этот процесс о-п-состава H_2 и D_2 , каталитической о-п-конверсии на поверхности адсорбента и структуры цеолита.

Экспериментальная установка и методика в основном аналогичны описанным в работах [2,3]. Отметим лишь некоторые методические особенности. Адсорбционная ячейка содержала 45 г воздушно-сухого цеолита. Опыты проводили на цеолитах NaA и NaX ГрозНИИ для температуры $41^\circ K$ и давления ~ 450 мм рт.ст.

В работе использовали газы: "нормальные" водород (н- H_2) и дейтерий (н- D_2), а также дейтерий с близким к равновесному о-п-составу (е- D_2) для $41^\circ K$ (с содержанием $\sim 14\%$ п- D_2) и орто-дейтерий (о- D_2) с примесью п- D_2 равной $\sim 4\%$. Орто-дейтерий и е- D_2 получали адсорбцией н- D_2 на исследуемом цеолите при температуре соответственно 25 и $41^\circ K$ и давлении ~ 450 мм рт.ст. После выдержки адсорбционной системы цеолит- D_2 в изотермических статических условиях в результате о-п-конверсии устанавливалось равновесное для данной температуры о-п-соотношение модификаций дейтерия [4]. Далее следо-

вал процесс форсированной десорбции адсорбата и его сбор в охлаждаемый сосуд.

Подготовка адсорбента осуществлялась непосредственно в адсорбере откачкой при $\sim 360^{\circ}\text{C}$ в течение 8 час. до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Эксперимент начинался с охлаждения адсорбента в атмосфере $n\text{-H}_2$ до температуры (T), при которой проводили эксперимент, и последующей выдержки системы цеолит- H_2 в течение 15-20 мин в изотермических условиях и давлении ~ 450 мм рт.ст. для установления о-п-равновесия. Затем, поддерживая в адсорбционной системе постоянными значения P и T , осуществляли режим динамической адсорбции, для чего некоторое количество $n\text{-D}_2$ ($e\text{-D}_2$ или $o\text{-D}_2$) с определенной скоростью V пропускали через адсорбер. После этого проводили форсированную десорбцию адсорбата и его сбор для анализа. Концентрацию D_2 в десорбированном газе определяли по методике, описанной в работе [5]. Скорость потока в экспериментах варьировали в пределах от $\sim 0,01$ до $\sim 0,1$ л/мин \cdot см 2 .

Результаты исследования обменной адсорбции между адсорбированным водородом и газообразным дейтерием Z (в % D_2) на цеолите NaA для различных значений V и $T = 41^{\circ}\text{K}$ представлены на рис. 1. Как видно, для каждой кинетической кривой увеличение расхода приводит к большему обогащению адсорбата дейтерием. При этом до величины $Z \approx 80\%$ интенсивность обмена происходит быстро, а в дальнейшем этот процесс замедляется.

Для удобства сравнения полученных результатов далее рассмотрим кинетику обменной адсорбции при постоянном расходе дейтерия B . В каждом эксперименте величина B соответствовала равновесному количеству водорода, адсорбированному на исследу-

емом цеолите при данной температуре и давлении ~ 450 мм рт.ст. Отметим, что прокачка такого количества D_2 была еще недостаточна для достижения максимального обогащения адсорбата дейтерием.

На рис. 2 представлена зависимость степени обмена в адсорбате H_2 на D_2 от скорости потока, полученная для цеолитов NaA и NaX при постоянном расходе и температуре $41^\circ K$.

Как видно из рисунка, для дейтерия с равновесным о-п-составом во всем исследованном интервале динамических потоков ($\sim 0,01-0,03$ л/мин \cdot см 3) достигается примерно постоянная степень изотопного обмена ($\sim 82\%$). Приведенные там же данные для $n-D_2$ и $o-D_2$ показывают, что при сопоставимых скоростях достигается для первого газа большее, а для второго меньшее обогащение адсорбата дейтерием, чем в случае $e-D_2$. Следовало предположить, что при использовании $n-D_2$ и $o-D_2$ на кинетику обменной адсорбции существенное влияние оказывает изменяющийся в результате конверсии или реконверсии, о-п-состав дейтерия в адсорбционной системе. Чтобы подтвердить это, были оценены изменения о-п-состава в газовой фазе для исходных $n-D_2$ и $o-D_2$ при прокачке через адсорбер. Измерения проведены по методике, описанной в работе [6]. Результаты опытов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, в результате конверсии и реконверсии о-п-модификаций дейтерия при низкотемпературном адсорбционном процессе на цеолите [4] газовая фаза исходных $n-D_2$ и $o-D_2$, в зависимости от скорости динамического потока, имеет различную концентрацию п-модификации дейтерия. Для $n-D_2$ во всех случаях в газовой фазе концентрация п- D_2 больше,

чем при использовании $o\text{-D}_2$.

Таблица. Зависимость о-п-состава дейтерия (в % $n\text{-D}_2$) в газовой фазе на выходе из адсорбера от скорости прокачки V исходных $n\text{-D}_2$ и $o\text{-D}_2$ через цеолит NaA при 41°K

V , л/мин·см ²	$n\text{-D}_2$, содержит ~33% $n\text{-D}_2$	$o\text{-D}_2$, содержит ~4% $n\text{-D}_2$
0,01	-	I4
0,02	22	II
0,03	25	9
0,04	27	7

Обогащение дейтерия п-модификацией, также как и водорода о-модификацией, как известно, приводит к возрастанию адсорбции этих газов [7,8] .

Из рис. 2 видно, что для наименьших скоростей потоков (из исследованного интервала) величина обменной адсорбции как для $o\text{-D}_2$, так и для $n\text{-D}_2$ минимальна и близка к соответствующему значению Z для дейтерия с равновесным о-п-составом. С увеличением скорости прокачки $n\text{-D}_2$ через адсорбер состав газовой фазы приближается к исходному "нормальному" о-п-составу. При этом возрастает и концентрация дейтерия в адсорбате.

Кинетическая кривая обменной адсорбции для исходного $o\text{-D}_2$ имеет несколько иной вид. С увеличением скорости потока величина Z уменьшается, что объясняется (как следует из таблицы) уменьшением содержания пара-дейтерия в газовой фазе.

На цеолите NaX процесс обменной адсорбции исследовался для $n\text{-D}_2$. Из рис. 2 видно, что полученная кинетическая кривая аналогична соответствующей зависимости для цеолита NaA. Но на цеолите NaX достигается большее обогащение адсорбата дейтерием.

Различие полученных результатов, по-видимому, обусловлено тем, что в сопоставимых условиях более широкопористый цеолит NaX характеризуется, как известно [4], меньшей скоростью о-п-конверсии изотопов водорода, а также большей интенсивностью массообмена между газовой фазой и адсорбатом [9].

Таким образом, проведенные в динамических условиях исследования обмена между адсорбированным водородом и газообразным дейтерием показали, что данный кинетический процесс зависит от о-п-состава дейтерия, скорости о-п-конверсии и структуры адсорбента.

На основании ранее полученных [7] и настоящих результатов можно сделать вывод, что динамический низкотемпературный процесс разделения смеси H_2 и D_2 с природным о-п-составом будет наиболее эффективным на цеолитах, обладающих каталитической активностью в реакции о-п-конверсии. Скорость о-п-конверсии цеолитом может быть оптимизирована введением в адсорбент примесей [7,10] таким образом, чтобы в процессе разделения изотопной смеси в газовой фазе водород имел равновесный для температуры опыта о-п-состав (т.е. достигалось максимально достижимое обогащение п-модификацией), а дейтерий, наоборот, сохранял бы концентрацию модификаций близкой к исходному "нормальному" [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Парбузин, Г.М. Панченков, *Isotopenpraxis*, 3 Jahrgang, Heft 2, 56, 1967.
2. Ю.П. Благой, Г.Г. Жунь, Б.Н. Зимогляд, Г.О. Чуприна, Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, Харьков, 10, 240, 1970.
3. Ю.П. Благой, Б.Н. Зимогляд, Г.Г. Жунь, Докл. АН СССР, 181, 630, 1968.
4. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, Харьков, 15, 109, 1971.
5. Ю.П. Благой, Б.Н. Зимогляд, Г.Г. Жунь, Ж.физ.химии, 43, 1244, 1969.
6. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, Харьков, 15, 114, 1971.
7. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Ж.физ.химии, 47, 154, 1973.
8. D.White, N.E.Lassette, *J.Chem.Phys.*, 32, 72, 1960.
9. Г.Г. Жунь, Кандидатская диссертация, Харьков, 1973.
10. Г.Г. Жунь, Ю.П. Благой, Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, Харьков, 15, 118, 1971.

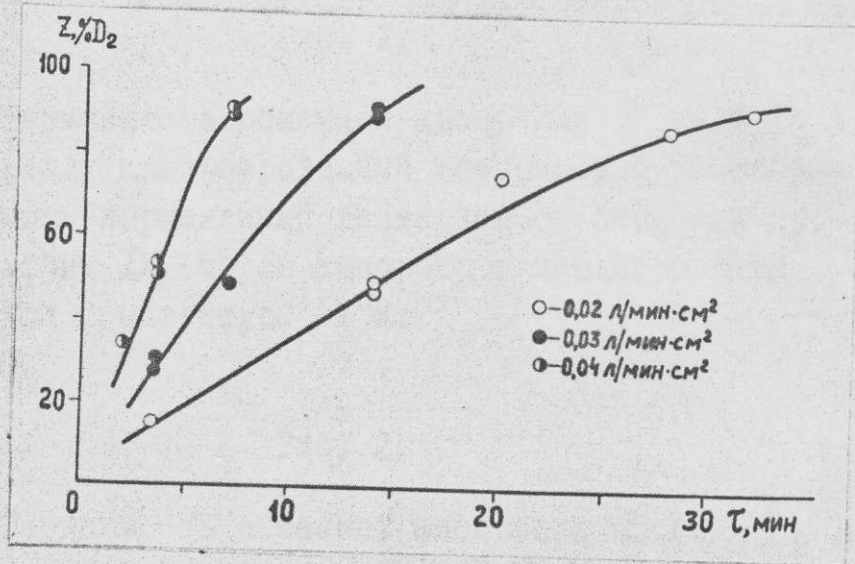


Рис. 1.

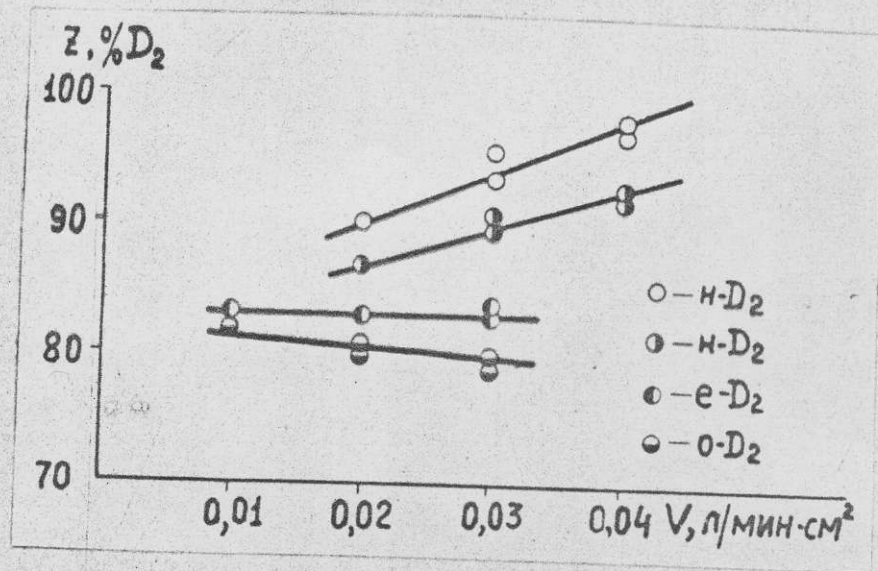


Рис. 2.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1.

Зависимость обменной адсорбции Z (в % D_2) между адсорбированным водородом и газообразным "нормальным" дейтерием от скорости прокачки D_2 через адсорбер с цеолитом NaA для температуры $41^\circ K$.

Рис. 2.

Зависимость обменной адсорбции Z (в % D_2) от скорости прокачки одинаковых количеств дейтерия с различным исходным орто-пара составом ($n-D_2$, $e-D_2$ и $o-D_2$) на цеолитах NaX (верхняя кривая) и NaA для температуры $41^\circ K$.