

О зависимости избирательности адсорбции изотопов водорода на цеолитах от каталитической реакции орто-пара-конверсии

Г. Г. Жунь, В. П. Малецкий

(ХПИ им. В. И. Ленина, ФТИНТ АН УССР, г. Харьков)

Исследована зависимость избирательности низкотемпературной адсорбции смеси H_2 - D_2 на синтетических цеолитах от концентраций их орто-пара (о-п)-модификаций в газовой фазе, характеризующих различную каталитическую активность данных адсорбентов в реакции о-п-конверсии модификаций изотопов водорода. Установлено, что на активированных цеолитах изотопные коэффициенты разделения имеют существенно большие величины, чем на неактивированных, особенно в температурной области ниже 78 К.

Исследования динамического адсорбционного равновесия смеси H_2 - D_2 на синтетических цеолитах в интервале 30...77,3 К показали, что уже в области азотных температур данный способ характеризуется значениями коэффициентов разделения, близкими к ректификации жидкого водорода, являющейся наиболее эффективным в настоящее время промышленным способом концентрирования дейтерия [1]. Для практической реализации перспективного адсорбционного способа разделения изотопов водорода необходимы дополнительные исследования особенностей этого процесса.

Ранее [2,3] нами установлено, что низкотемпературная адсорбция H_2 и D_2 на синтетических цеолитах сопровождается каталитической реакцией орто-пара (о-п)-конверсии (К) модификаций изотопов водорода, стимулирующей обогащение газовой фазы пара-водородом (п- H_2) и орто-дейтерием (о- D_2). При этом скорость каталитического о-п-превращения для модификаций H_2 на данных адсорбентах оказалась примерно в 17 раз выше, чем для дейтерия. Вследствие зависимости низкотемпературного адсорбционного равновесия смеси H_2 - D_2 от концентраций их о-п-модификаций в газовой фазе адсорбционной системы [4] следует, что каталитическая активность цеолитов в реакции о-п-конверсии может существенно влиять на их разделительную способность к изотопам водорода.

Природа каталитической активности синтетических цеолитов в реакции о-п-конверсии до конца еще не изучена. По-видимому, она связана с присутствием парамагнитных примесей в материалах, используемых для синтезирования и гранулирования микропористых адсорбентов [4]. Хотя на цеолитах скорость каталитической реакции о-п-конверсии значительна, однако она примерно на порядок ниже, чем на специальных промышленных катализаторах [5].

Каталитическую активность серийных синтетических цеолитов, по-видимому, возможно регулировать в широких пределах (от величины $K_1 = 0$ до значений K_2 , близких к характеристикам промышленных катализаторов о-п-конверсии водорода [5]) варьированием количества парамагнитных примесей, например, в их связующем. При этом на неактивированных цеолитах динамическая низкотемпературная адсорбция смеси изотопов водорода с нормальным о-п-составом (н- H_2 -н- D_2) будет осуществляться без значительного изменения концентраций отдельных модификаций H_2 и D_2 в газовой фазе адсорбционной системы. На цеолитах, характеризующихся каталитической активностью K_2 , данный адсорбционный процесс должен происходить с максимальным изменением о-п-состава H_2 и D_2 в газовой фазе, т.е. от нормальных до равновесных (для соответствующих температур эксперимента) соотношений о-п-модификаций изотопов водорода в смеси (е- H_2 -е- D_2) [6].

По-видимому, возможно также изготовление цеолитов с промежуточными (между величинами K_1 и K_2) значениями каталитической активности в реакции о-п-конверсии (K_3). Для этих цеолитов режим динамической низкотемпературной адсорбции исходной смеси н- H_2 -н- D_2 можно подобрать таким образом, чтобы в газовой фазе, сосуществующей с адсорбентом о-п-состав изотопов водорода оставался близким к е- H_2 -н- D_2 .

Целью настоящей работы является изучение динамического низкотемпературного адсорбционного равновесия на различных цеолитах изотопных смесей н- H_2 -н- D_2 , е- H_2 -е- D_2

и $e\text{-H}_2\text{-H-D}_2$, о-п-составы которых в газовой фазе адсорбционных систем характеризуют различную каталитическую активность данных адсорбентов (равную соответственно K_1 , K_2 и K_3) к исходной смеси $n\text{-H}_2\text{-H-D}_2$, подаваемой на разделение.

Экспериментальная установка и методика в основном аналогичны описанным в работах [7 - 10]. Отметим лишь некоторые методические особенности.

Для исследований были использованы цеолиты NaA и NaX производства ГрозНИИ. Их исходные гранулы дробились и просеивались на ситах. В опытах применяли фракции с размерами частиц 0,25...0,5 мм в количестве ~ 15 г.

Смеси для адсорбционного разделения приготавливали из очищенных от примесей газов: нормального водорода и дейтерия; высококонцентрированных $n\text{-H}_2$ и $o\text{-D}_2$ с содержанием о-модификации соответственно ~ 0,2 и ~ 98 мол.%; дейтерия, обогащенного п-модификацией до ~ 45 мол.%

Высококонцентрированные $n\text{-H}_2$ и $o\text{-D}_2$ приготавливали на специальной установке путем конверсии охлажденного $n\text{-H}_2(n\text{-D}_2)$ в течение 3...5 ч в реакторе с катализатором о-п-конверсии $Fe(OH)_3$ [5] при температуре ~ 19 К. Во время каталитического процесса охлажденный газ периодически перемешивался. Полученный $n\text{-H}_2(o\text{-D}_2)$ испарялся из реакторов и направлялся в медный сосуд для приготовления изотопной смеси $H_2\text{-D}_2$ необходимого о-п-состава.

Дейтерий, обогащенный п-модификацией выше ее содержания в $n\text{-D}_2$ (где она составляет 33,3 мол.% [6]), получали динамической адсорбцией нормального дейтерия на цеолите NaX при 25 К [3].

Перед основными исследованиями было изучено динамическое низкотемпературное адсорбционное равновесие $n\text{-H}_2(n\text{-D}_2)$ на цеолитах NaA и NaX . Полученные результаты позволили определить для каждой температуры эксперимента оптимальный расход V (в пределах 0,02...0,12 л/мин·см²), при котором о-п-состав D_2 и H_2 в газовой фазе U отклонялся от начального на минимальную величину, равную соответственно 2...3 и 9...12 мол.%. Состав газовой фазы U в данных измерениях аппроксимировался среднеарифметической величиной между концентрациями о-п-модификаций на входе и на выходе из адсорбера [3].

Концентрацию о-п-модификаций в отобранных пробах определяли по разности давлений насыщенных паров анализируемого и $n\text{-H}_2(n\text{-D}_2)$ [7, 8].

Адсорбционное равновесие смеси $H_2\text{-D}_2$ на цеолитах изучали при расходах $V \approx 0,02\text{...}0,12$ л/мин·см² и среднем давлении ~ $4 \cdot 10^4$ Па. Изотопные смеси содержали от ~ 4 до ~ 20 мол.% D_2 . Для данного интервала концентраций коэффициенты разделения смеси $H_2\text{-D}_2$ на цеолитах мало зависят от соотношения изотопов. Содержание дейтерия в изотопной смеси определяли по давлению насыщенных паров [8, 9].

Результаты исследований выражали через изотопные коэффициенты разделения, которые находили из соотношения

$$S_{D_2}^{H_2} = \frac{x_a}{1-x_a} \cdot \frac{1-x_r}{x_r},$$

где x_a и x_r - мольные доли D_2 соответственно в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе.

Усредненные результаты исследования температурной зависимости коэффициентов разделения смеси $e\text{-H}_2\text{-e-D}_2$ на цеолитах суммированы в таблице. Точность измерений меняется с увеличением значений изотопных коэффициентов разделения и составляет в среднем $\pm 3,5\text{...}5$ отн.% при $S_{D_2}^{H_2} = 2\text{...}30$; $\pm 7\text{...}8$ отн.% при $S_{D_2}^{H_2} = 50\text{...}80$; $\pm 9\text{...}10$ отн.% при $S_{D_2}^{H_2} = 100\text{...}130$ и $\pm 11\text{...}12$ отн.% при $S_{D_2}^{H_2} = 150\text{...}175$.

Характеристики системы цеолит $NaA(NaX)$ - смесь $n\text{-H}_2\text{-H-D}_2(e\text{-H}_2\text{-H-D}_2)$ были определены из результатов исследования зависимости значений $S_{n\text{-D}_2}^{H_2}$ и $S_{D_2}^{e\text{-H}_2}$ от концентраций о-п-модификаций соответственно H_2 и D_2 в газовой фазе адсорбционной системы в интервале 20,4...90 К. Результаты данных опытов при нескольких температурах представлены для примера на рис. 1 и 2, где штрих-пунктирными линиями обозначены равновесные концентрации $n\text{-D}_2$ и $n\text{-H}_2$ соответственно в нормальном дейтерии и водороде [6]. Пунктирными линиями показана экстраполяция экспериментальных зависимостей к нормальному о-п-составу H_2 . Крестиками на рисунках отмечены значения $S_{n\text{-D}_2}^{e\text{-H}_2}$ и $S_{n\text{-D}_2}^{H_2}$, которые получены на

пересечении экспериментальных кривых с штрих-пунктирными линиями. Найденные таким образом величины $S_{H-D_2}^{e-H_2}$ и $S_{H-D_2}^{H-H_2}$ в температурной области 20,4...90 К также приведены в таблице.

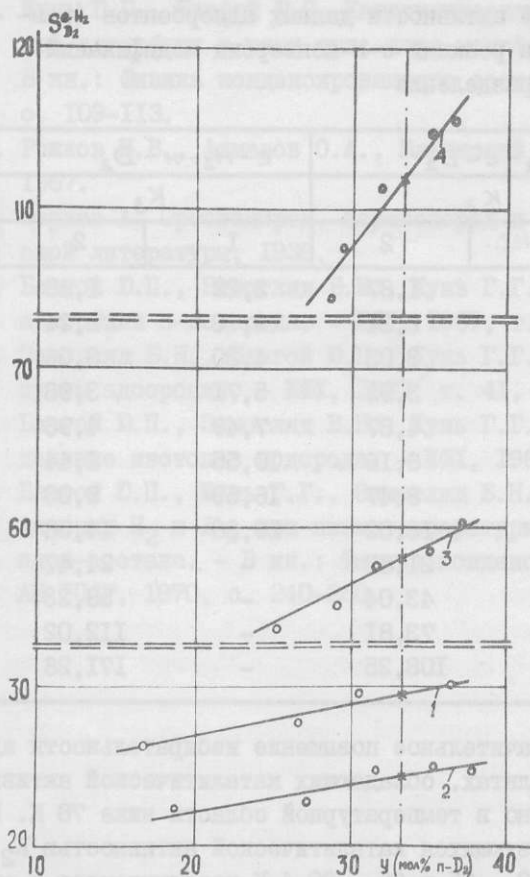


Рис. 1. Зависимость изотопного коэффициента разделения смеси $e-H_2-D_2$ от средней мольной доли $p-D_2$ в газовой фазе цеолитов NaA (1) и NaX (2-4) при температуре 35 (1), 30, (2) 25 (3) и 22 (4) К

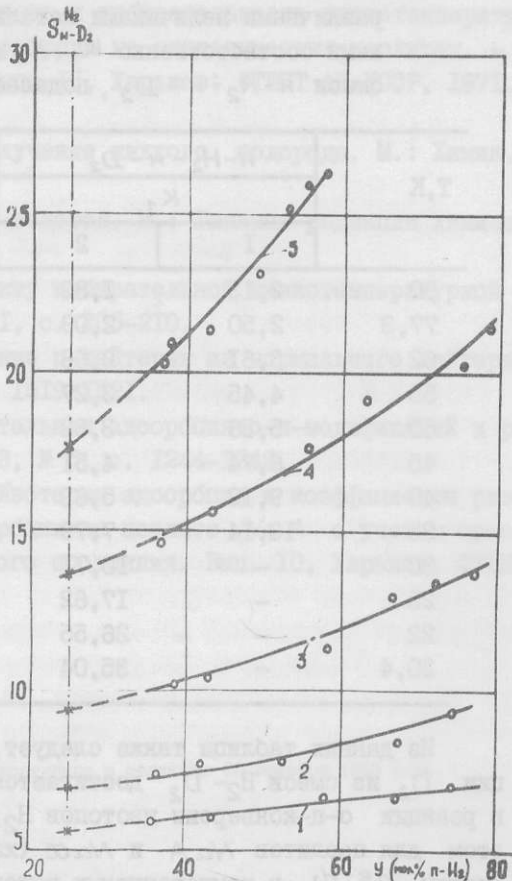


Рис. 2. Зависимость изотопного коэффициента разделения смеси H_2-n-D_2 от средней мольной доли $p-H_2$ в газовой фазе цеолитов NaX (1, 3, 5) и NaA (2, 4) при температуре 45 (1), 40 (2), 35 (3, 4) и 25 (5) К

Анализ результатов, представленных на рис. 1, показывает, что уменьшение концентрации $p-D_2$ в разделяемой смеси (которое происходит в результате каталитической реакции о-п-конверсии модификаций D_2 , сопровождающей адсорбционный процесс на цеолитах [1, 3]) существенно понижает разделительную способность данных адсорбентов к изотопам водорода, особенно в температурной области ниже 35 К. Из результатов рис. 2 следует противоположный вывод: обогащение адсорбционной системы пара-модификаций водорода (вследствие о-п-конверсии модификаций H_2 на цеолитах) способствует, наоборот, значительному повышению избирательности адсорбции дейтерия, особенно при температурах ниже 45 К.

Таким образом, каталитическая реакция о-п-конверсии изотопов водорода на цеолитах сложным образом влияет на их разделительную способность к смеси H_2-D_2 : с одной стороны — уменьшая ее, а с другой — увеличивая. Вследствие существенно большей каталитической скорости о-п-конверсии модификаций H_2 , по сравнению с D_2 [4], результирующая низкотемпературная избирательность адсорбции микропористых адсорбентов к дейтерию значительно возрастает с повышением их каталитической активности.

Представленные в таблице результаты показывают, что изотопные коэффициенты разделения на цеолите NaA выше, чем на цеолите NaX в сопоставимых условиях. Адсорбционное равновесие в системе цеолит $NaA(NaX)$ — смесь $H-H_2-n-D_2$, которую можно реализовать лишь в случае инертности данных адсорбентов в реакции о-п-конверсии модификаций изотопов H_2 (т.е. при значениях $K_1 = 0$), характеризуется наименьшими (по сравнению с другими, изученными в настоящей работе, адсорбционными системами) значениями коэффициентов разделения.

Температурная зависимость изотопных коэффициентов разделения на цеолитах NaA (I) и NaX (2) смесей $n-H_2-n-D_2$, $e-H_2-e-D_2$ и $e-H_2-n-D_2$, орто-пара-составы которых в газовой фазе адсорбционных систем определяются различными величинами каталитической активности данных адсорбентов (равными соответственно K_1 , K_2 и K_3) в реакции о-п-конверсии модификаций смеси $n-H_2-n-D_2$, подаваемой на разделение

T, K	$n-H_2-n-D_2$		$e-H_2-e-D_2$		$e-H_2-n-D_2$	
	K_1		K_2		K_3	
	I	2	I	2	I	2
90	2,13	1,82	2,21	1,87	2,22	1,88
77,3	2,50	2,09	2,72	2,21	2,73	2,24
62	3,61	2,68	4,25	3,03	4,30	3,06
55	4,45	3,27	5,54	3,92	5,71	3,98
50	5,36	3,82	7,16	4,87	7,49	4,96
45	6,74	4,51	9,88	6,16	10,55	6,44
40	9,12	5,62	14,97	8,47	16,59	9,03
35	13,14	7,79	25,16	13,02	29,30	14,58
30	-	10,71	-	21,83	-	24,47
25	-	17,62	-	43,04	-	58,23
22	-	26,55	-	73,81	-	112,02
20,4	-	35,04	-	108,25	-	171,26

Из данных таблицы также следует, что значительное повышение избирательности адсорбции D_2 из смеси H_2-D_2 достигается на цеолитах, обладающих каталитической активностью в реакции о-п-конверсии изотопов H_2 , особенно в температурной области ниже 78 К. При этом для цеолитов NaA и NaX (характеризующихся каталитической активностью K_2) величины $S_{e-D_2}^{e-H_2}$ в температурных интервалах 62...35 и 25...20,4 К увеличиваются в среднем соответственно на 15...80 и 140...210% по сравнению с значениями аналогичных параметров адсорбционного равновесия на данных адсорбентах, не стимулирующих о-п-конверсию.

Дополнительное повышение изотопных коэффициентов разделения можно получить согласно результатам таблицы на цеолитах NaA и NaX с каталитической активностью K_3 , позволяющей поддерживать о-п-состав разделяемой изотопной смеси в газовой фазе адсорбционной системы близким к $e-H_2-n-D_2$. В этом случае коэффициенты разделения $S_{n-D_2}^{e-H_2}$ превышают величины $S_{e-D_2}^{e-H_2}$ в температурном интервале 35...20,4 К в среднем на 12...55% при сопоставимых условиях.

На основании проведенных исследований можно заключить, что избирательность адсорбции изотопов водорода на синтетических цеолитах определяется не только их структурой и катионным составом [1], но и каталитической активностью в реакции о-п-конверсии. Использование для разделения исходной смеси $n-H_2-n-D_2$ активированных цеолитов (с каталитическими характеристиками, близкими к значениям K_2 и K_3), вероятно, позволит увеличить изотопные коэффициенты разделения в температурных интервалах 50...35 и 30...20,4 К в среднем соответственно на 30...110 и 120...300% по сравнению с параметрами адсорбционного равновесия на данных микропористых адсорбентах, не стимулирующих о-п-превращения.

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 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. Вып. 15, Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1971, с. 114-117.
4. 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. Вып. 15, Харьков; ФТИНТ АН УССР, 1971, с. 109-113.
5. Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. М.: Химия, 1967.
6. Фаркас А. Ортоводород, парагидрод и тяжелый водород. М.: Главная редакция химической литературы, 1936.
7. Благой Ю.П., Зимогляд Б.Н., Жунь Г.Г. К эффекту избирательной низкотемпературной адсорбции о-водорода. - ЖФХ, 1967, т. 41, № 1, с. 205-210.
8. 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.
9. Благой Ю.П., Зимогляд В.Н., Жунь Г.Г. Избирательная адсорбция о-п-модификаций и разделение изотопов водорода. - ЖФХ, 1969, т. 43, № 5, с. 1244-1248.
10. Благой Ю.П., Жунь Г.Г., Зимогляд Б.Н. и др. Изотермы адсорбции и коэффициенты разделения H_2 и D_2 при низкотемпературной адсорбции на цеолите NaA с учетом орто-пара-состава. - В кн.: Физика конденсированного состояния. Вып. 10, Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1970, с. 240-250.