

## Оценка параметров адсорбционного равновесия системы смесь (e-H<sub>2</sub>-e-D<sub>2</sub>)-цеолит СаХ в интервале 20,4...90 К

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

Исследована избирательность адсорбции D<sub>2</sub> из смеси водорода и дейтерия с равновесными (для каждой температуры эксперимента) орто-пара (o-p)-составами e-H<sub>2</sub>-e-D<sub>2</sub> на цеолите СаХ в интервале 20,4...90 К. Показано, что в области водородных температур адсорбционный коэффициент разделения изотопной смеси примерно в 25 раз превышает аналогичную характеристику для ректификации жидкого водорода.

Высокие значения коэффициентов разделения, полученные при низкотемпературной адсорбции смесей изотопов водорода на синтетических цеолитах, стимулируют в течение длительного времени работу многих исследователей, направленную на теоретическое и экспериментальное изучение данного перспективного способа концентрирования дейтерия [1-3].

Изучение адсорбционного равновесия изотопических и o-p-модификаций водорода проводят, в основном, следующими методами: хроматографическим [4], статическим [1], циркуляционным [2] и динамическим [5,6]. В наших исследованиях [3,7] был использован динамический способ, являющийся некоторым видоизменением адсорбционно-десорбционной методики [5,6]. Применение этого экспериментального способа, в отличие от других, позволяет: 1) изучать разделение изотопических молекул водорода на o-p-модификации [7,8]; 2) регулировать в широких пределах концентрацию o-p-модификаций изотопов водорода в адсорбционной системе и, таким образом, изучать зависимость изотопного коэффициента разделения от o-p-состава [3,7]; 3) исследовать каталитическую активность адсорбентов в реакции o-p-конверсии и ее влияние на низкотемпературную избирательность адсорбции изотопов водорода [9,10].

Исследование динамического адсорбционного равновесия H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> на различных синтетических цеолитах в интервале ~18...110 К позволило впервые установить, что данные адсорбенты обладают каталитической активностью в реакции o-p-конверсии [3,9]. Она играет важную роль при адсорбции смеси H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>, так как стимулирует (в зависимости от скорости o-p-конверсии) различное изменение концентрации o-p-модификаций изотопов водорода и селективность цеолитов к дейтерию [10]. Например, при максимальном изменении соотношения o-p-модификаций в разделяемой смеси n-H<sub>2</sub>-n-D<sub>2</sub> в процессе низкотемпературной адсорбции (т.е. от исходного "нормального" o-p-состава до равновесного для каждой температуры эксперимента) изотопные коэффициенты разделения на цеолитах NaA, NaX и СаХ в температурных интервалах 77,3...90, 35...50 и 20,4...25 К увеличиваются в среднем соответственно на 2...3, 30...70 и 130...180% [9,10].

Полученные результаты показывают, что изменение o-p-состава изотопов водорода в процессе низкотемпературной адсорбции незначительно влияет на величины коэффициентов разделения при температурах выше кипения жидкого азота и существенно увеличивает избирательность адсорбции в температурной области ниже 78 К. Становится очевидным, что разделительную способность адсорбентов к изотопам водорода в низкотемпературной области необходимо характеризовать не только значениями коэффициентов разделения, температурой и адсорбционным заполнением, но также и концентрациями их o-p-модификаций, для которых они измерены.

Изучение зависимости избирательности адсорбции дейтерия от соотношения o-p-модификаций изотопов водорода в адсорбционной системе статическим, циркуляционным или хроматографическим методами представляет значительные трудности. По этой причине для получения сопоставимых результатов адсорбционное низкотемпературное разделение смесей H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-HD-D<sub>2</sub>) целесообразно исследовать (с помощью различных экспериментальных методик) для равновесных o-p-составов водорода (e-H<sub>2</sub>) и дейтерия (e-D<sub>2</sub>), которые легко предварительно приготовить на любом катализаторе o-p-конверсии [9-11].

Целью настоящей работы является исследование на цеолите СаХ в температурном интервале 20,4...90 К коэффициентов разделения  $S_{e-H_2}^{e-D_2}$  для смесей изотопов водорода с равно-

весными (для каждой температуры эксперимента) о-п-составами  $e-H_2-e-D_2$ . Данный цеолит выбран для измерений потому, что в температурной области жидкого водорода он может оказаться (согласно предварительным опытам [7]) эффективным адсорбентом для концентрирования дейтерия из изотопных смесей.

Опыты проводились на динамической установке по методике, описанной в [8,10]. В экспериментах использовали тот же цеолит  $CaX$  производства ГрозНИИ, на котором ранее было исследовано адсорбционное равновесие для исходных смесей  $n-H_2-n-D_2$  и  $n-H_2-n-D_2$  в интервале 30...77,3 К [7].

Изотопные смеси с необходимыми равновесными концентрациями с-п-модификаций получали путем смешения  $n-H_2(n-D_2)$  соответственно с  $n-H_2(o-D_2)$ . Высококонцентрированные  $n-H_2$  (с примесью о-модификации около 0,1...0,2 мол.%) и  $o-D_2$  (с содержанием п-модификации около 1,9...2,1 мол.%) приготавливали в медных сосудах путем каталитической о-п-конверсии на катализаторе  $Fe(OH)_3$  [11] сконденсированного  $n-H_2(n-D_2)$  при температурах 19...20 К. После окончания каталитического процесса о-п-конверсии полученные  $n-H_2(o-D_2)$  испарялись из сосудов с катализатором и собирались в медные баллоны, охлаждаемые жидким азотом.

Концентрации о-п-модификаций в приготавливаемых изотопных смесях определяли по разности давлений насыщенных паров анализируемого и "нормального"  $H_2(D_2)$  [12,13].

Адсорбционные смеси содержали от 4 до 20 мол.%  $D_2$ .

Динамический режим адсорбции изотопной смеси  $e-H_2-e-D_2$  осуществлялся при среднем давлении в адсорбционной системе  $P \approx 4 \cdot 10^4$  Па и расходе  $V \approx 0,02$  л/мин·см<sup>2</sup>.

Коэффициент изотопного разделения при адсорбции определялся из соотношения

$$S_{e-D_2}^{e-H_2} = (X_{адс}/1 - X_{адс}) / (X_r/1 - X_r),$$

где  $X_{адс}$  и  $X_r$  - мольные доли  $D_2$  соответственно в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе. Усредненные значения  $S_{e-D_2}^{e-H_2}$  представлены в таблице.

Значения экспериментальных и теоретических [14] коэффициентов разделения изотопной смеси  $e-H_2-e-D_2$  на цеолите  $CaX$  в интервале 20,4...90 К

T, К	Эксперимент	Теория	T, К	Эксперимент	Теория
90	1,74±0,05	1,75	40	6,95±0,26	6,22
77,3	2,11±0,07	2,04	35	10,11±0,56	8,81
62	2,76±0,08	2,70	30	16,23±0,77	13,77
55	3,47±0,11	3,25	25	30,54±2,03	25,14
50	4,02±0,14	3,85	22	50,25±5,02	40,34
45	5,07±0,17	4,77	20,4	70,5±7,06	55,81

Как видно из таблицы, значение  $S_{e-D_2}^{e-H_2}$  с понижением температуры возрастает, и при 20,4 К достигает величины равной ~70, которая более чем в 25 раз превышает аналогичную характеристику дистилляционного метода разделения смеси  $H_2-D_2$ . Это свидетельствует о перспективности низкотемпературного адсорбционного метода разделения изотопов водорода.

Сравнения результатов исследования низкотемпературного адсорбционного равновесия изотопов водорода с различными о-п-составами, полученными на цеолите  $CaX$ , в настоящей работе и в [7] (для исходных смесей  $n-H_2-n-D_2$  и  $n-H_2-n-D_2$ ) показывают, что по величине избирательности адсорбции коэффициенты разделения для данных смесей располагаются в ряд:

$$S_{n-D_2}^{n-H_2} > S_{e-D_2}^{e-H_2} > S_{n-D_2}^{n-H_2}$$

Представляет интерес сравнение экспериментальной зависимости  $S_{e-D_2}^{e-H_2}(T)$ , впервые полученной в температурной области 20,4...90 К, с предсказаниями квантовомеханической теории [14]. Ранее [3,7] выполненное сопоставление опытных зависимостей  $S_{n-D_2}^{n-H_2}(T)$  и  $S_{n-D_2}^{n-H_2}(T)$  (измеренных на цеолитах  $NaA$  и  $NaX$  в интервале 30...77,3 К) с теоретическими [14] позволило установить, что между ними имеются различия, которые при температурах 62...77,3 и 30...40 К составляют примерно 1...3 и 30...45% соответственно. Значительное расхождение между теорией и экспериментом в области температур ниже азотных, по-видимому,

связано с недостаточно точным учетом изменяющихся в процессе адсорбции о-п-составов изотопных смесей  $n\text{-H}_2\text{-}n\text{-D}_2$  и  $p\text{-H}_2\text{-}n\text{-D}_2$ .

Лучшее согласие теории с экспериментом следовало ожидать в настоящих исследованиях, проведенных для изотопных смесей, концентрации о-п-модификаций которых в процессе адсорбции оставались близкими (с точностью  $\pm 0,2 \dots 0,3$  мол.%) к равновесным для каждой температуры эксперимента. Теоретический расчет зависимости  $S_{e\text{-D}_2}^{e\text{-H}_2}(T)$  в настоящей работе был проведен в соответствии с [3,7] по значению коэффициента разделения для смеси  $n\text{-H}_2\text{-}n\text{-D}_2$  на цеолите  $\text{CaX}$  при 90 К (равному  $1,72 \pm 0,05$ ). Данный равновесный адсорбционный параметр для смеси  $n\text{-H}_2\text{-}n\text{-D}_2$  на микропористом адсорбенте был определен методом динамической адсорбции при расходе  $V \approx 0,04$  л/мин·см<sup>2</sup> и среднем давлении  $P \approx 4 \cdot 10^4$  Па [8,10]. Полученные теоретические значения  $S_{e\text{-D}_2}^{e\text{-H}_2}$  также представлены в таблице.

Анализ результатов таблицы показывает, что более точный учет о-п-состава разделяемой изотопной смеси в адсорбционной системе обуславливает лучшее (чем в работах [3,7]) согласие теории с экспериментом во всем диапазоне температур. Например, в интервале 30...40 К различие между ними составляет около 12...18%, а в области водородных температур примерно 22...26%.

Таким образом, несмотря на различия между моделью теории [14] и характерными особенностями адсорбции на цеолите, расчетная зависимость  $S_{e\text{-D}_2}^{e\text{-H}_2}(T)$  (с учетом избирательности адсорбции о-п-модификаций изотопов водорода) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными в интервале 20,4...90 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панченков Г.М., Толмачев А.М., Зотова Т.В. Разделение изотопов  $\text{H}_2$  при сорбции его на синтетических цеолитах // ЖФХ. - 1961. - Т.38. - № 5. - С. 1964-1969.
2. Парбузин В.С., Панченков Г.М., Рахмуков В.Х., Сандул Г.В. Сорбционные равновесия тройных смесей водорода на синтетических цеолитах // ЖФХ. - 1967. - Т. 41. - № 1. - С.193-199.
3. Благой Ю.П., Жунь Г.Г., Зимогляд Б.Н., Чуприна Г.О. О температурной зависимости коэффициента избирательности адсорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  на цеолите  $\text{NaA}$  с учетом орто-пара-состава // ДАН СССР. - 1971. - Т. 201. - № 5. - С. 1134-1137.
4. Haubach W.I., White D. Chromatographic Separation of the Isotopic and Nuclear Spin Species of the Hydrogens at Low Temperatures // J.Chim.Physique et de Physico-chimie biologique. - 1963. - Vol.60. - N 1. - P. 97-99.
5. Cunningham C.M., Chapin D.S., Johnston H.L. Separation of Orthohydrogen from Parahydrogen and Paradeuterium from Orthodeuterium by Preferential Adsorption // J.Am.Chem.Soc. - 1958. - Vol.80. - N 10. - P. 2382-2384.
6. White D., Haubach W.J. Separation of the Hydrogen Isotopes by Preferential Adsorption at 20,4 K // J.Chem.Phys. - 1959. - Vol.30. - N 5. - P.1368-1369.
7. Жунь Г.Г. Исследование разделения изотопических и орто-пара-модификаций водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолитах. Автореф.дис...канд. физ-мат. наук. - Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1973. - 34 с.
8. Благой Ю.П., Зимогляд Б.Н., Жунь Г.Г. К эффекту избирательной низкотемпературной адсорбции о-водорода // ЖФХ. - 1967. - Т. 41. - № 1. - С. 205-210.
9. Жунь Г.Г., Благой Ю.П. Каталитическая активность и избирательность низкотемпературной адсорбции в ряду орто-пара-модификаций водорода на синтетических цеолитах // Физика конденсированного состояния. - Харьков: ФТИНТ АН УССР; 1971. - Вып. 15. - С. 109-113.
10. Жунь Г.Г., Благой Ю.П. Каталитическая активность цеолита  $\text{NaX}$  в реакции о-п-конверсии // ЖФХ. - 1973. - Т. 47. - № 1. - С. 154-157.
11. Рожков И.В., Алмазов О.А., Ильинский А.А. Получение жидкого водорода. - М.: Химия, 1967. - 198 с.
12. Зимогляд Б.Н., Благой Ю.П., Жунь Г.Г. Адсорбционно-десорбционный способ получения о-водорода на окиси алюминия для хроматографии // ЖФХ. - 1966. - Т.40. - №11. - С.2871-2875.
13. 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.
14. 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.