

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ДЕЙТЕРИЯ  
С РАЗЛИЧНЫМ ОРТО-ПАРА-СОСТАВОМ В ИНТЕРВАЛЕ  
ТЕМПЕРАТУР 20—90 К**

Адсорбционное равновесие в системе смесь  $H_2-D_2$ —цеолиты при водородных температурах характеризуется высокими коэффициентами разделения  $S_{D_2}^{H_2}$ , в десятки раз превышающими аналогичную характеристику для дистилляции жидкого водорода, и существенно зависит от орто-пара (о-п)-состава изотопов водорода [1, 6, 9]. Для успешной реализации адсорбционного способа разделения изотопов водорода необходимы дальнейшие исследования низкотемпературного адсорбционного равновесия не только смесей  $H_2-D_2(H_2-HD)$ , но и их о-п-модификаций. Настоящая работа посвящена изучению избирательности адсорбции п- $D_2$  из смесей о-п-модификаций дейтерия различного состава на перспективных адсорбентах (синтетических цеолитах) в интервале температур 20—90 К.

Адсорбционное равновесие о-п-модификаций дейтерия исследовалось в режиме динамической адсорбции при скоростях газового потока  $v = 0,01...0,03$  л/(мин · см<sup>2</sup>). Экспериментальная установка и методика в основном аналогичны описанным в работах [3, 5, 7]. Отметим лишь некоторые методические особенности. Адсорбционная ячейка содержала 45 г воздушно-сухого цеолита. Измерения проводились на тех же образцах синтетических цеолитов NaA, NaX и CaX, на которых ранее исследовалось адсорбционное равновесие изотопических и о-п-модификаций изотопов водорода в интервалах температур соответственно 30—78 и 25—50 К [1, 5, 6].

В качестве хладагента в работе использовался жидкий водород и азот. Термостатирование адсорбционной системы осуществлялось с точностью  $\pm 0,15-0,25$  К регулируемым нагревателем и изменением уровня жидкого криоагента в криостате. Температура в адсорбере измерялась дифференциальными медь-константановыми термопарами с точностью  $\pm 0,1$  К. Термопары предварительно градуировались по образцовому платиновому термометру.

Динамическая адсорбция п-о-модификаций дейтерия проводилась в интервале  $(2,6-5,3) \cdot 10^4$  Па, где, как показали предварительные эксперименты и бирательность адсорбции п- $D_2$  несущественно изменяется с давлением  $p$ . Давление измерялось дифференциальными манометрами. При  $p < 6$  к Па в качестве манометрической жидкости использовался дибутилфталат, а для более высоких давлений — ртуть.

В настоящей работе исследовалась зависимость избирательности адсорбции п- $D_2$  от концентрации данной модификации в равновесной с адсорбатом газовой фазе. С этой целью содержание пара-

модификации в дейтерии, подаваемом на адсорбционное разделение изменялось в пределах от 11 до 52 %. Необходимое соотношение между о-п-модификациями дейтерия достигалось путем смещения следующих газов: а) нормального дейтерия ( $n-D_2$ ), содержащего 33,3 % п- $D_2$  и 66,7 % о- $D_2$ ; б) равновесного дейтерия (е- $D_2$ ), содержащего 4 % п- $D_2$ ; в) дейтерия, обогащенного до 56 % пара-модификацией.

Равновесный дейтерий получали при 20,4 К на вспомогательной установке путем пропускания исходного  $n-D_2$  со скоростью около 0,02 л/(ми<sup>2</sup> · см<sup>2</sup>) при давлении 0,1 МПа через реактор с катализатором п-о-превращения модификаций дейтерия. В качестве катализатора п-о-конверсии использовалась гидроокись железа [11]. Полученный таким образом е- $D_2$  затем охлаждался в медный сосуд, охлаждаемый жидким водородом.

Дейтерий, обогащенный п-модификацией до 56 %, получали на специальной установке в режиме динамической адсорбции  $n-D_2$  на цеолите NaA при 20,4 К и давлении около 0,03 МПа [3, 5, 7]. Перед каждым опытом адсорбент вакуумировался в течение 8 ч при температуре 633—673 К до конечного давления 0,7 Па. Затем он охлаждался в среде газа, приготовленного для разделения, до установления теплового равновесия. При этом давление в адсорбционной системе поддерживалось равным экспериментальному. Содержание пара-модификации в дейтерии, десорбированном с цеолитов, а также приготовленном для адсорбированного разделения, определялось по разности давлений насыщенных паров анализируемого и  $n-D_2$  с точностью  $\pm 1$  % [2, 3, 8].

Проведенные в широком диапазоне температур исследования показали, что на всех цеолитах наблюдается преимущественная адсорбция п- $D_2$  из подаваемого на разделение дейтерия различного о-п-состава. Полученные результаты представлены на рис. 1 в виде коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации ( $S_{п-о}^{D_2}$ ). Значения  $S_{п-о}^{D_2}$  определялись из соотношения

$$S_{п-о}^{D_2} = [X/(1 - X)]/[Y/(1 - Y)], \quad (1)$$

где  $X$  и  $Y$  — равновесные доли п- $D_2$  в адсорбате и газовой фазе.

В работах [4, 5] установлено, что синтетические цеолиты отличаются значительной каталитической активностью к реакции п-о-превращения (конверсии) модификаций изотопов водорода. Поэтому концентрация п- $D_2$  в десорбированном газе сложным образом зависит от избирательности адсорбции данной модификации на цеолитах и скорости ее конверсии в о- $D_2$  ( $K_{п-о}^{D_2}$ ) в адсорбате и в находящейся с ним в равновесии газовой фазе. При расчетах по уравнению (1) истинный о-п-состав адсорбата  $X$  определяется с учетом величины  $K_{п-о}^{D_2}$  на данном цеолите, измеренной в специальных экспериментах.

Значительная каталитическая активность цеолитов к реакции п-о-превращения модификаций  $D_2$  вызывает также существенное изменение о-п-состава дейтерия и в газовой фазе по высоте адсорбера в процессе динамической адсорбции [5]. По этой причине при определении значений  $S_{п-о}^{D_2}$  п-о-состав газовой фазы аппроксимировался среднеарифметической величиной составами газа на входе и выходе из адсорбера.

Исследования адсорбционного равновесия п-о-модификаций  $D_2$  на трех цеолитах в температурной области 20—90 К показали, что величина  $S_{п-о}^{D_2}$  не зависит от содержания п-модификации в исходном разделяемом дейтерии. Это видно из рис. 1, где представле-

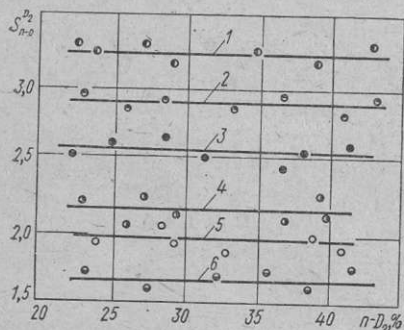


Рис. 1. Графики зависимости коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации от концентрации п- $D_2$  в равновесной с адсорбатом газовой фазе для цеолитов NaA (1, 6), NaX (2, 4), CaX (5) при температурах 22 (2), 25 (1, 3), 30 (4, 5) и 45 (6) К.

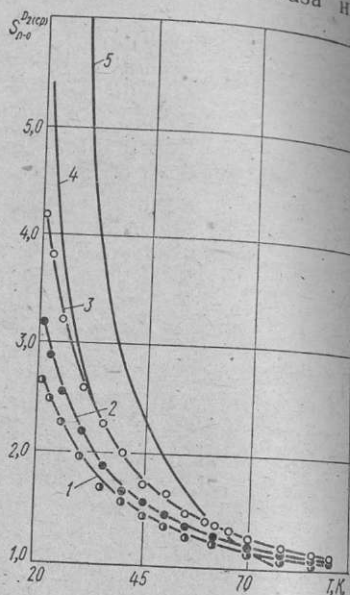


Рис. 2. Температурные зависимости средних значений коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации, измеренных на цеолитах CaX (1), NaX (2), NaA (3) и вычисленных согласно теории Сандлера [12] по уравнениям (2) и (3) (кривые 4, 5).

ны результаты данных измерений на трех цеолитах в интервале температур 22—45 К. Экспериментальные результаты при всех температурах удовлетворительно усредняются прямыми линиями. Отклонения отдельных опытных значений  $S_{п-о}^{D_2}$  от их средних величин  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$  не превышают  $\pm 6\%$ . Полученные таким образом температурные зависимости величин  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$  на исследуемых адсорбентах представлены на рис. 2.

Из графиков рис. 2 следует, что адсорбционное равновесие п-о-модификаций  $D_2$  на цеолитах при температуре 90 К характеризуется малыми значениями  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$ . При понижении температуры коэффициенты разделения дейтерия на о-п-модификации экспо-

Таким образом, теоретическая зависимость имеет наилучшее согласие в интервале 20—90 К с экспериментальными величинами для цеолита NaA, т. е. для того адсорбента, который характеризуется наибольшими по сравнению с цеолитами NaX и CaX теплотами адсорбции дейтерия [6, 8]. Полученное согласие, по-видимому, является случайным, так как теория Сандлера [12] не учитывает влияния характера поверхности адсорбента, его природы, катионного состава и других параметров на избирательность адсорбции отдельных о-п-модификаций изотопов водорода. Анализ данных рис. 2 также показывает, что теоретическая зависимость  $S_{\text{п-о}}^D(T)_2$ , рассчитанная по уравнению [3], в несколько раз хуже согласуется с экспериментом, чем в предыдущем случае.

#### Список литературы

1. Благой Ю. П., Жунь Г. Г. Исследование избирательности низкотемпературной адсорбции изотопов водорода на синтетических цеолитах с учетом орто-пара-состава // Физика конденсиров. состояния. — 1971. — Вып. 16. — С. 98—99.
2. Благой Ю. П., Зимогляд Б. Н., Жунь Г. Г. Избирательная адсорбция о-п-модификаций и разделение изотопов водорода // Журн. физ. химии. — 1969. — Т. 43, № 5. — С. 1244—1245.
3. Благой Ю. П., Зимогляд Б. Н., Жунь Г. Г. К эффекту избирательной низкотемпературной адсорбции о-водорода // Журн. физ. химии. — 1967. — Т. 41, № 1. — С. 205—208.
4. Жунь Г. Г., Благой Ю. П. Каталитическая активность и избирательность низкотемпературной адсорбции в ряду орто-пара-модификаций водорода на синтетических цеолитах // Физика конденсиров. состояния. — 1971. — Вып. 15. — С. 109—111.
5. Жунь Г. Г., Благой Ю. П. Низкотемпературная избирательность адсорбции пара-дейтерия из нормального дейтерия и конверсия на синтетических цеолитах // Физика конденсиров. состояния. — 1971. — Вып. 16. — С. 114—117.
6. Жунь Г. Г. Исследование разделения изотопических и орто-пара-модификаций водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолитах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Х., 1973. — 24 с.
7. Зимогляд Б. Н., Благой Ю. П., Жунь Г. Г. Выделение п-дейтерия из нормального дейтерия путем адсорбции // Журн. физ. химии. — 1967. — Т. 41, № 6. — С. 1519—1520.
8. Изотермы адсорбции и коэффициенты разделения  $H_2$  и  $D_2$  при низкотемпературной адсорбции на цеолите NaA с учетом орто-пара-состава / Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Б. Н. Зимогляд и др. // Физика конденсиров. состояния. — 1970. — Вып. 10. — С. 240—244.
9. О температурной зависимости коэффициентов избирательности адсорбции  $H_2$  и  $D_2$  на цеолите NaA с учетом орто-пара-состава / Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Б. Н. Зимогляд и др. // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201, № 5. — С. 1134—1137.
10. Парбузин В. С., Панченков Г. М. Термодинамика сорбции изотопов водорода на синтетических цеолитах // J. isotop. praxis, 3 Jahrgang. — Н. 2. — 1967. — С. 56.
11. Рожков И. В., Алмазов О. А., Ильинский А. А. Получение жидкого водорода. — М.: Химия, 1967. — 65 с.
12. Sandler Y. L. The Adsorption and Ortho—Para Conversion of Hydrogen on Diamagnetic Solids // J. Phys. Chem. — 1954. — Vol. 58, N 1. — P. 58—60.

Значительная каталитическая активность цеолитов к реакции п-о-превращения модификаций  $D_2$  вызывает также существенное изменение о-п-состава дейтерия и в газовой фазе по высоте адсорбера в процессе динамической адсорбции [5]. По этой причине при определении значений  $S_{п-о}^{D_2}$  п-о-состав газовой фазы аппроксимировался среднеарифметической величиной составов газа на входе и выходе из адсорбера.

Исследования адсорбционного равновесия п-о-модификаций  $D_2$  на трех цеолитах в температурной области 20—90 К показали, что величина  $S_{п-о}^{D_2}$  не зависит от содержания п-модификации в исходном разделяемом дейтерии. Это видно из рис. 1, где представле-

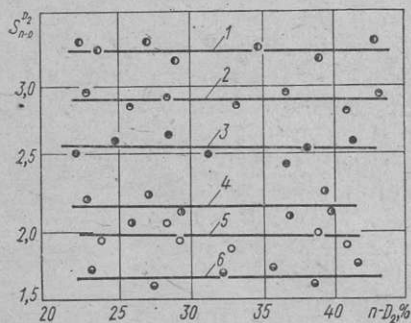


Рис. 1. Графики зависимости коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации от концентрации п- $D_2$  в равновесной с адсорбатом газовой фазе для цеолитов NaA (1, 6), NaX (2, 4), CaX (5) при температурах 22 (2), 25 (1, 3), 30 (4, 5) и 45 (6) К.

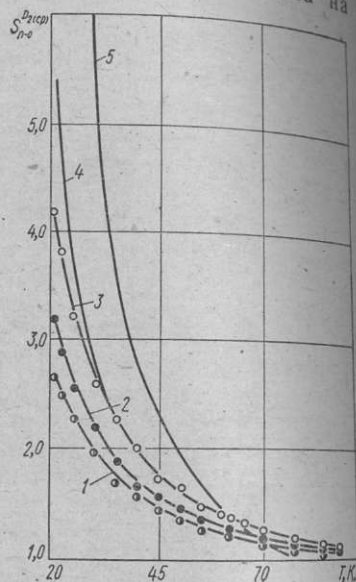


Рис. 2. Температурные зависимости средних значений коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации, измеренных на цеолитах CaX (1), NaX (2), NaA (3) и вычисленных согласно теории Сандлера [12] по уравнениям (2) и (3) (кривые 4,5).

ны результаты данных измерений на трех цеолитах в интервале температур 22—45 К. Экспериментальные результаты при всех температурах удовлетворительно усредняются прямыми линиями. Отклонения отдельных опытных значений  $S_{п-о}^{D_2}$  от их средних величин  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$  не превышают  $\pm 6\%$ . Полученные таким образом температурные зависимости величин  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$  на исследуемых адсорбентах представлены на рис. 2.

Из графиков рис. 2 следует, что адсорбционное равновесие п-о-модификаций  $D_2$  на цеолитах при температуре 90 К характеризуется малыми значениями  $S_{п-о}^{D_2(ср)}$ . При понижении температуры коэффициенты разделения дейтерия на о-п-модификации экспо-

значительно увеличиваются и при 20,4 К достигают рекордных величин [7]. Например, на цеолитах NaA и NaX они равняются соответственно 4,2 и 3,2, что примерно в 3—4 раза выше значения при 90 К. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования микропористых адсорбентов для концентрирования  $p\text{-D}_2$ .

Анализ графиков, представленных на рис. 2, показывает, что избирательности адсорбции к  $p\text{-D}_2$  исследуемые цеолиты располагаются в той же последовательности  $\text{NaA} > \text{NaX} > \text{CaX}$ , как и при их использовании для выделения  $D_2(\text{HD})$  из изотопных смесей  $\text{H}_2\text{—D}_2(\text{H}_2\text{—HD})$  [1, 6, 9, 10]. Это указывает на возможность нахождения наиболее перспективных адсорбентов для разделения изотопных молекул водорода по значениям  $S_{\text{п-о}}^{D_2}$ , измерение которых легче по сравнению с изотопным  $S_{\text{п-о}}^{H_2}$ .

Вопрос о низкотемпературном адсорбционном разделении изотопов водорода на  $p\text{-o}$ -модификации ранее рассматривался в теории Сандлера [12]. В соответствии с данной теорией молекулы отдельных  $o\text{-p}$ -модификаций изотопов водорода аппроксимируются жесткими ротаторами. Избирательность адсорбции отдельных модификаций, например  $o\text{-D}_2$  или  $p\text{-D}_2$ , обусловливается заторможенностью вращения адсорбированного  $p\text{-D}_2(\text{O—H}_2)$  полем поверхности твердого тела [12]. При этом в теории Сандлера рассматривается два предельных случая: 1) адсорбированные молекулы ведут себя как двумерные ротаторы; 2) при адсорбции происходит потеря двух вращательных степеней свободы.

Температурные зависимости коэффициентов разделения дейтерия на  $p\text{-o}$ -модификации для обоих вариантов данной теории описываются соответственно уравнениями

$$S_{\text{п-о}}^{D_2} = (2/3) \exp(E/2KT); \quad (2)$$

$$S_{\text{п-о}}^{D_2} = (1/3) \exp(E/KT), \quad (3)$$

где  $K$  — постоянная Больцмана;  $E$  — энергия  $p\text{-o}$ -превращения, осуществленного переходом между основными вращательными состояниями  $p\text{-o}$ -модификаций дейтерия,  $E = 740$  Дж · моль<sup>-1</sup>. Рассчитанные по уравнениям (2) и (3) температурные зависимости коэффициентов разделения дейтерия на  $p\text{-o}$ -модификации представлены на рис. 2. Из графиков (рис. 2) следует, что вычисленная по уравнению (2) зависимость  $S_{\text{п-о}}^{D_2}(T)_1$  согласуется в пределах погрешности эксперимента ( $\pm 4\text{—}5\%$ ) с опытными величинами для цеолитов NaA, NaX и CaX соответственно в температурной области 30—90, 70—90 и 85—90 К. При понижении температуры наблюдается увеличение расхождения между опытными и теоретическими значениями  $S_{\text{п-о}}^{D_2}$ , например, при 20,4 К различия между данными величинами для цеолитов NaA, NaX и CaX достигают уже соответственно 30, 70 и 200 %.