

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ХАРЬКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. В.И.ЛЕНИНА

N17

УДК 621.59:66.071.7:530.145

Г.Г.Жунь, Ю.П.Благой, В.П.Малецкий

ЗАВИСИМОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАВНОВЕСИЯ
П-О-МОДИФИКАЦИЙ D_2 НА ЦЕОЛИТАХ ОТ ДАВЛЕНИЯ
И ЗАПОЛНЕНИЯ

Государственная
республиканская научно-
техническая библиотека

Харьков-1985

При адсорбции изотопов водорода в области криогенных температур сдвиг энергетических уровней их орто-пара (о-п)-модификаций полем поверхности адсорбента оказывается различным для о-п-ветвей энергетического спектра [1,2], следствием чего является преимущественная адсорбция отдельных модификаций. Например, орто-водорода (о- H_2) и пара-дейтерия (п- D_2) из смесей о-п-модификаций соответственно H_2 и D_2 [3-8]. Это должно обуславливать зависимость адсорбционных свойств смесей изотопов водорода от их о-п-состава, что было рассчитано теоретически [1,2] и изучено экспериментально [9-12].

Исследование адсорбционного равновесия смеси H_2-D_2 на цеолитах NaA и NaX в области 30 К [12,13] показали, что низкотемпературную адсорбцию можно рассматривать как перспективный метод разделения изотопов водорода. Для успешной реализации данного метода необходимы дальнейшие исследования низкотемпературного адсорбционного равновесия изотопов водорода и их о-п-модификаций на различных адсорбентах.

Настоящая работа посвящена изучению избирательности низкотемпературной адсорбции п- D_2 из нормального дейтерия (н- D_2), состоящего из смеси 33,3 % п- D_2 и 66,7 % о- D_2 , на трех цеолитах при различных давлениях (Р) в адсорбтере и заполнениях (Q) адсорбционного пространства.

Экспериментальная установка и методика в основном были аналогичны описанным в работах [6-8,11]. Отметим лишь некоторые методические особенности.

Исследования проводили в режиме динамической адсорб-

ции на тех же образцах цеолитов NaA , NaX и CaX производства ГрозНИИ, на которых ранее изучалось низкотемпературное разделение изотопов водорода [8, 10-13].

Исходные гранулы цеолитов дробились и рассеивались на ситах, а в опытах использовались фракции с размерами частиц 2,5-5 мм в количестве 35 г.

Настоящие исследования проводили в диапазоне 20-90 К. В качестве хладагента использовались жидкие водород и азот. Термостатирование адсорбционной системы осуществлялось с точностью $\pm 0,15-0,25$ К с помощью регулируемого нагревателя и варьирования уровня жидкого криоагента в криостате.

Температура в адсорбере измерялась с точностью не хуже $\pm 0,1$ К дифференциальной медноконстантановой термопарой, градуированной по образцовому платиновому термометру.

Адсорбционное равновесие исследовалось в интервале от $\sim 7 \cdot 10^2$ до $\sim 5 \cdot 10^4$ Па. Давление измерялось U-образными манометрами. При $P < 6 \cdot 10^3$ Па в качестве манометрической жидкости использовался дибутилфталат, а в случае более высоких давлений - ртуть.

Адсорбер с исследуемым цеолитом перед экспериментом откачивался при температуре 633-673 К в течение примерно 8 ч до давления $\sim 0,7$ Па. Затем адсорбент охлаждался в атмосфере нормального D_2 . При этом давление в адсорбционной системе поддерживалось равным экспериментальному.

После установления теплового равновесия в течение 1,5-3 ч осуществлялся процесс динамической адсорбции при

рабочем давлении и скорости газового потока через адсорбер, равного 0,01–0,03 л/мин см². Данный процесс проводился до установления стационарного режима в адсорбционной системе, который фиксировался по о-п-составу, выходящего из адсорбера дейтерия. Для этого, через определенные промежутки времени, проводился отбор части газовой фазы на выходе из адсорбера в медный сосуд, охлажденный жидким азотом. После установления стационарного режима динамическую адсорбцию прекращали и осуществляли форсированную десорбцию адсорбата. Десорбированный газ для анализа собирался в медный сосуд, охлажденный жидким азотом.

Концентрацию п-D₂ в десорбированном и прошедшем через адсорбер дейтерия определяли по разности давлений насыщенных паров анализируемого и нормального D₂ с точностью ±1 % [6,14].

Результаты измерений представлены в настоящей работе в виде коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации ($S_{п-о}^{D_2}$). Значения $S_{п-о}^{D_2}$ определялись из соотношения

$$S_{п-о}^{D_2} = \frac{x/1-x}{y/1-y}, \quad (I)$$

где X и Y – равновесные доли п-D₂ в адсорбате и газовой фазе.

Вследствие значительной каталитической активности цеолитов в реакции п-о-конверсии изотопов водорода [8] истинный состав адсорбата X определялся с учетом скорости п-о-превращения модификаций дейтерия ($K_{п-о}^{D_2}$) на цеолитах. Величины $K_{п-о}^{D_2}$ были определены для всех исследуемых

цеолитов и соответствующих температур (при которых проводились настоящие измерения) в серии специальных экспериментов.

Каталитическая активность цеолитов к реакции п-о-превращения модификации дейтерия способствует значительному изменению п-о-состава, проходящего через адсорбер, D_2 . Это затрудняет определение истинного п-о-состава дейтерия в газовой фазе, находящейся в равновесии с адсорбтом. Поэтому, при определении значений $S_{п-о}^{D_2}$ п-о-состав D_2 в газовой фазе $У$ аппроксимировался среднеарифметической величиной между составами газа на входе и на выходе из адсорбера.

Точность измерения коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации составляет 4-7 %.

Исследования адсорбционного равновесия $H-D_2$ на цеолитах показали, что имеет место избирательная адсорбция пара-дейтерия во всем изученном интервале температур, давлений, заполнений адсорбционного пространства и скоростей газовых потоков через адсорбер. На рис. I представлены зависимости коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации для трех цеолитов от давления в адсорбционной системе при различных температурах. Из полученных данных следует, что с понижением температуры избирательность адсорбции $п-D_2$ существенно повышается.

Анализ графиков рис. I показывает, что в температурной области ниже 45 К избирательность адсорбции $п-D_2$ несущественно изменяется от давления. При температурах выше 40 К на всех цеолитах наблюдается зависимость $S_{п-о}^{D_2}$

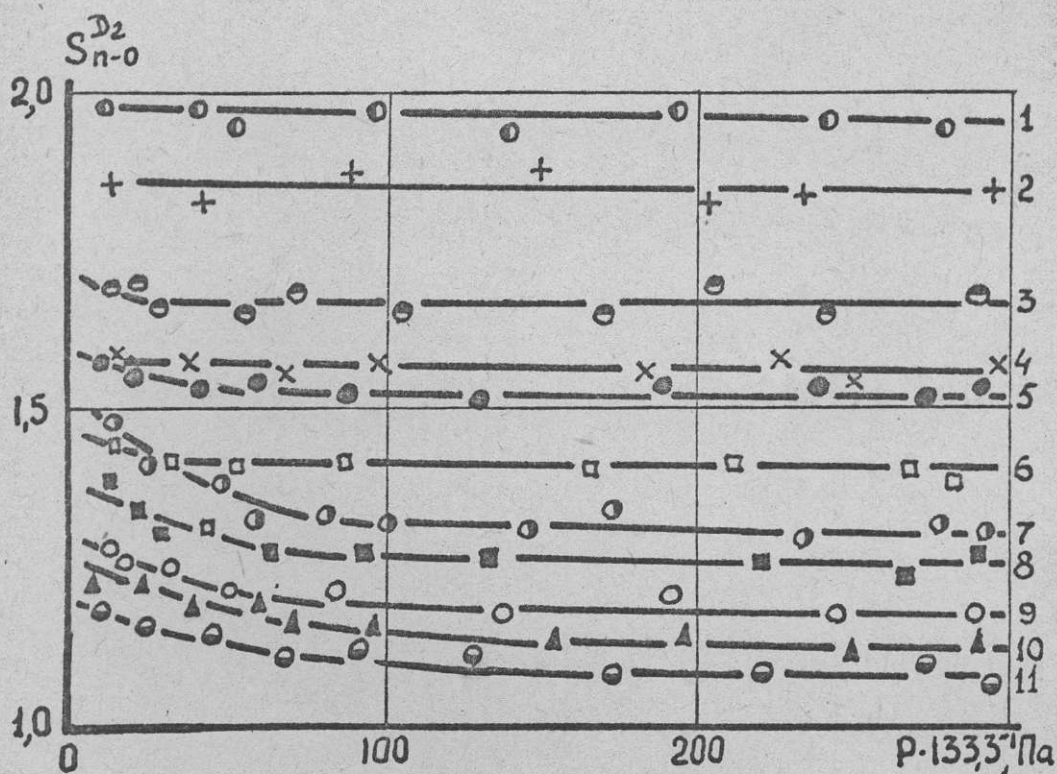


Рис. I. Зависимость средних значений коэффициентов разделения исходного $n\text{-D}_2$ на $p\text{-o}$ -модификации от давления в адсорбционной системе на цеолитах 1,3,5,7 - NaA ; 2,6,8,10 - NaX ; 4,9,11 - CaX при температурах 2-35; 1,4-40; 3-45; 5,6-50; 7,8,9 - 62 и 10,11 - 77,4 К

от величины P в определенном интервале низких давлений (ΔP). По мере увеличения температуры адсорбционного процесса интервал давлений ΔP расширяется. Например, на цеолите NaX избирательность адсорбции $p\text{-D}_2$ из смеси $p\text{-o}$ -модификаций дейтерия начинает существенно увеличиваться при температурах 50 и 77,4 К лишь при давлениях ниже соответственно $\sim 7 \cdot 10^3$ и $\sim 2,5 \cdot 10^4$ Па. Из результатов рис. I также следует, что в сопоставимых условиях на цеолитах

NaA и CaX наблюдается соответственно наибольшее и наименьшее возрастание величины $S_{п-о}^{D_2}$ с уменьшением давления. Отметим, что полученные профили для $S_{п-о}^{D_2}$ на цеолитах подобны кривым зависимости коэффициентов разделения изотопных смесей H_2-D_2 (H_2-HD) от давления на данных адсорбентах [15].

Однако, более правильно проводить сравнения значений $S_{п-о}^{D_2}$, полученных на различных адсорбентах, не при постоянных давлениях, а при одинаковых количествах адсорбированного вещества. Зная степень заполнения, можно связать значения $S_{п-о}^{D_2}$ с изотермами адсорбции D_2 на данных адсорбентах, а также рассчитать такие термодинамические величины как изостерическая теплота и энтропия адсорбции.

На рис. 2 представлены, измеренные в настоящей работе, зависимости коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации от заполнения для трех цеолитов при различных температурах.

Как видно из рис. 2, адсорбционное равновесие п-о-модификаций D_2 на цеолитах характеризуется двумя областями процесса. В одной из них (при заполнениях выше 100-120 $см^3/г$) наблюдается слабая зависимость значений $S_{п-о}^{D_2}$ от величины α . В другой области адсорбционного процесса (при $\alpha < 100-120$ $см^3/г$) наблюдается значительное возрастание избирательности адсорбции п- D_2 из смеси п-о-модификаций с уменьшением заполнения адсорбентов адсорбатом. При этом, для цеолита NaA наблюдается наибольшее возрастание $S_{п-о}^{D_2}$ с понижением количества адсорбиро-

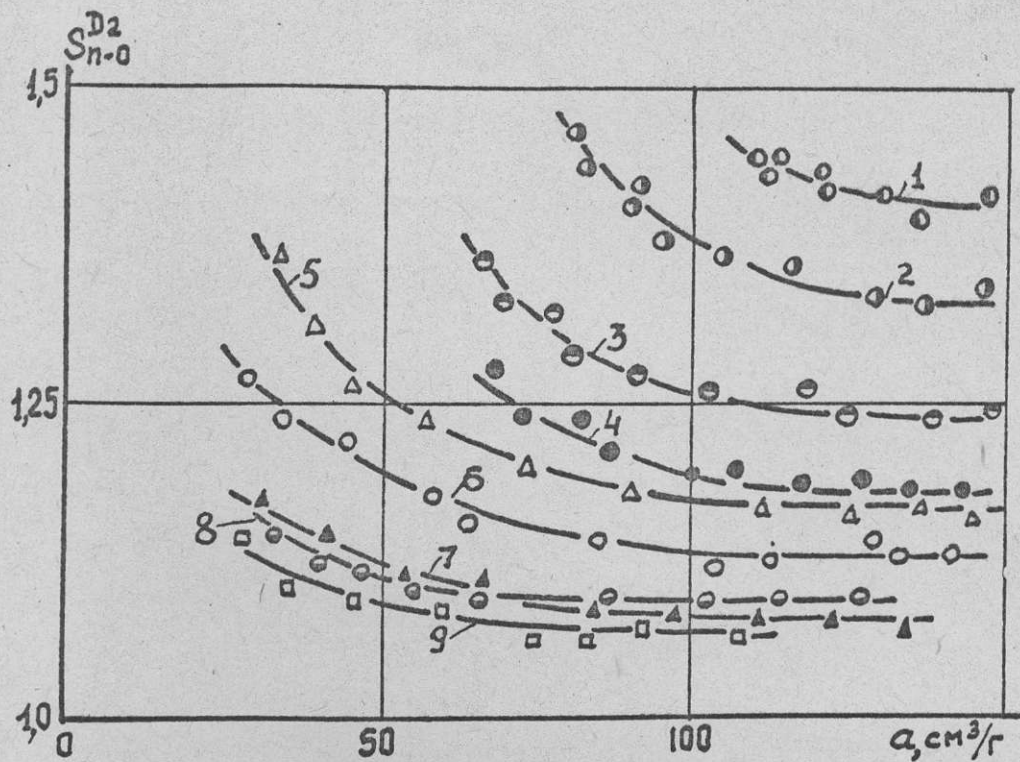
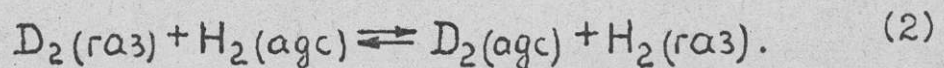


Рис. 2. Зависимость коэффициентов разделения исходного H-D_2 на p - o -модификации от заполнения для цеолитов 1,3,5,9- NaX , 2,5,8- NaA , 4,7- CaX при температурах 1-50 К, 2,3,4-62 К, 5,6,7-77,4 К и 8,9-90 К

ванного вещества.

Ранее [16,17] было предложено адсорбцию смеси $\text{H}_2\text{-D}_2$ представлять как обменную реакцию между газовой и адсорбированной фазами

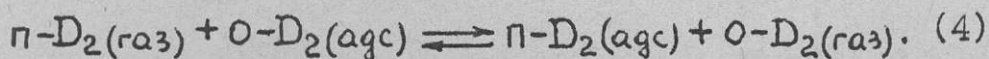


Тогда коэффициент разделения для данной изотопной смеси ($S_{\text{D}_2}^{\text{H}_2}$), рассматриваемый как константа равновесия этой реакции, может быть представлен так [17]

$$\lg S_{\text{D}_2}^{\text{H}_2} = (\Delta S^\circ / 2,3R) - (\Delta H^\circ / 2,3RT), \quad (3)$$

где ΔH° и ΔS° - стандартная теплота и энтропия реакции изотопного обмена (2). Если величины ΔH° и ΔS° постоянны, то температурная зависимость $S_{D_2}^{H_2}$ должна описываться прямой линией в координатах $\lg S_{D_2}^{H_2} - 1/T$ [11, 15-18].

Представляет интерес исследовать данный термодинамический метод для описания адсорбционного равновесия п-о-модификаций D_2 . В этом случае разделение пара и орто-модификаций дейтерия можно представить как обменную реакцию между п- D_2 и о- D_2 в газовой и адсорбционной фазах



Коэффициент разделения для орто-пара-смеси дейтерия (рассматриваемый также как константа равновесия этой обменной реакции) представлен по аналогии с уравнением (3) зависимостью

$$\lg S_{п-о}^{D_2} = (\Delta S_i^\circ / 2,3R) - (\Delta H_i^\circ / 2,3RT), \quad (5)$$

где ΔH_i° и ΔS_i° - стандартная теплота и энтропия реакции обмена пара- и орто-модификаций дейтерия между газовой и адсорбционной фазами.

Из спрямленных экспериментальных значений $S_{п-о}^{D_2}$ для одинаковых заполнений, полученных на цеолитах при 90,77 и 62 К, были рассчитаны величины ΔH_i° и ΔS_i° . На рис. 3 представлены зависимости значений ΔH_i° от заполнения для трех цеолитов.

Как видно из рис. 3, теплота обменной реакции на цеолите NaA имеет наибольшую величину и изменяется с за-

полнением более резко, чем на цеолитах NaX и CaX при сопоставимых условиях.

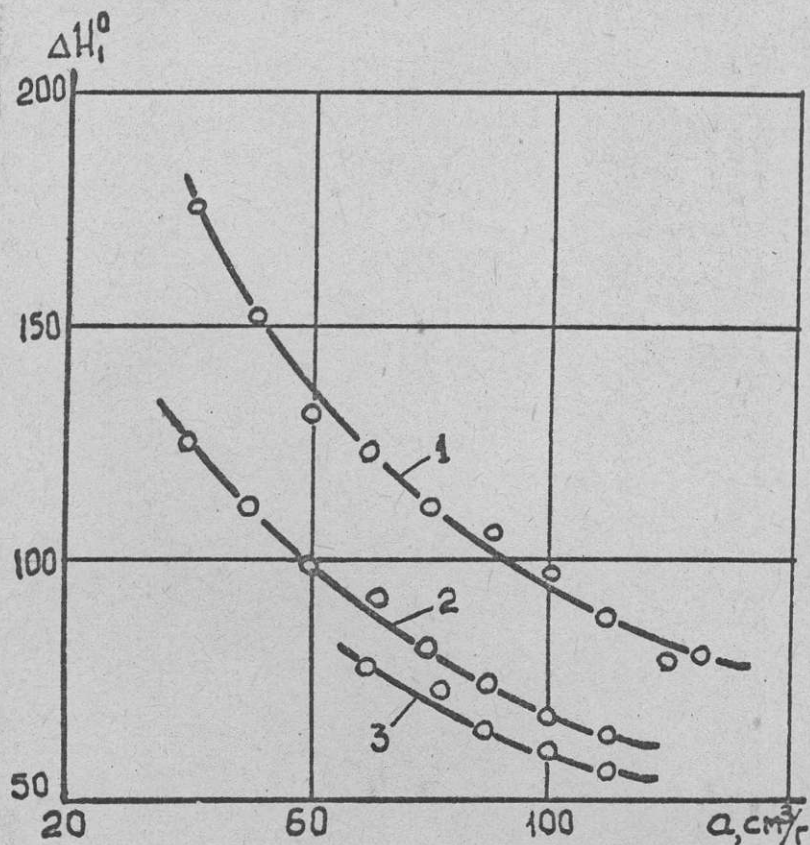


Рис. 3. Зависимость теплот ΔH_1^0 реакции обмена пара- и орто-модификаций дейтерия между газовой и адсорбционной фазами от заполнения на следующих цеолитах: 1 - NaA , 2 - NaX , 3 - CaX .

Сравнение кривых зависимостей $\Delta H_1^0(\alpha)$, $S_{\text{п-о}}^{\text{D}_2}(\alpha)$ и теплот адсорбции дейтерия $Q_{\text{D}_2}(\alpha)$ на исследуемых цеолитах [14,19] показывает, что между ними имеется большое сходство: с увеличением заполнения емкостей цеолитов адсорбатом коэффициенты разделения, теплоты обменной реакции и адсорбции монотонно уменьшаются. По величинам $S_{\text{п-о}}^{\text{D}_2}$, ΔH_1^0 и Q_{D_2} исследуемые цеолиты располагаются в той

же последовательности, что и в ряду избирательности адсорбции D_2 из изотопной смеси $H_2-D_2: NaA > NaX > CaX$ [II, I2] ..

Ранее [II] было показано, что изотопные коэффициенты разделения для смеси H_2-D_2 , измеренные в интервале 35-77 К на цеолитах NaA , NaX и CaX , удовлетворительно спрямляются в координатах $\lg S_{D_2}^{H_2} - 1/T$ уравнения (3). Экстраполяция данных результатов в область водородных температур позволила оценить значения $S_{D_2}^{H_2}$ при температуре 20,4 К, при которой настоящие исследования не проводились. В связи с этим, представляет интерес аналогичным образом рассчитать зависимость $S_{п-0}^{D_2}(\alpha)$ на цеолитах при температуре 20,4 К в области малых величин заполнений (где данные исследования затруднены) из экспериментальных значений $S_{п-0}^{D_2}$ для соответствующих цеолитов при 90, 77 и 62 К. Рассчитанные таким образом зависимости $S_{п-0}^{D_2}(\alpha)$ для цеолитов NaA и NaX представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4 при заполнениях цеолитов меньших ~ 120 см³/г наблюдается резкое увеличение коэффициентов разделения дейтерия на п-о-модификации с уменьшением количества адсорбированного вещества. Например, при адсорбции 40 см³/г смеси п-о-модификаций D_2 адсорбционное равновесие на цеолитах NaA и NaX характеризуется коэффициентами разделения, равными соответственно примерно I7 и II. Это в 3,5-4 раза выше значений $S_{п-0}^{D_2}$ на данных адсорбентах при заполнениях, соответствующих 180-240 см³/г.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

I. Исследована зависимость избирательности адсорбции пара-дейтерия из исходной нормальной смеси п-о-модификаций D_2 от давления на цеолитах NaA , NaX и CaX в области 20-90 К. Найдено, что в температурной области ниже 45 К значения $S_{п-о}^{D_2}$ несущественно зависят от давления в интервале от $\sim 7 \cdot 10^2$ до $\sim 5 \cdot 10^4$ Па.

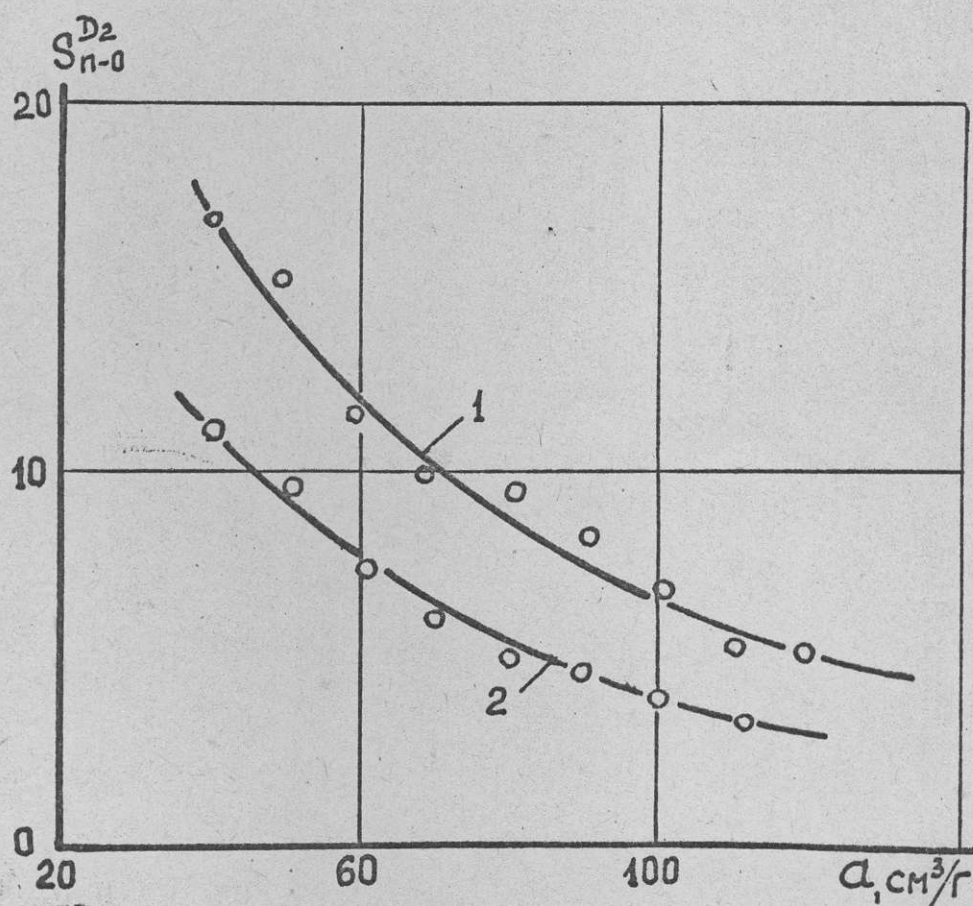


Рис. 4. Зависимость значений $S_{п-о}^{D_2}$ от заполнения для цеолитов: 1 - NaA , 2 - NaX при 20,4 К рассчитанная по уравнению (5) из спрямленных экспериментальных величин $S_{п-о}^{D_2}$ для данных адсорбентов при 90, 77,4 и 62 К

При температурах выше 40 К на всех исследованных цеолитах наблюдается зависимость избирательности адсорбции $p\text{-D}_2$ из смеси $p\text{-o}$ -модификаций дейтерия от величины P для определенного интервала самых низких (из исследованного диапазона) давлений. По мере увеличения температуры адсорбционного процесса разделения $p\text{-o}$ -модификаций D_2 интервал давлений ΔP расширяется.

2. Изучена зависимость значений $S_{p-o}^{D_2}$ от количества адсорбированного вещества на цеолитах. Установлено, что избирательность адсорбции $p\text{-D}_2$ из смеси $p\text{-o}$ -модификаций дейтерия характеризуется двумя областями процесса. В одной из них (при заполнениях больших $100\text{--}120 \text{ см}^3/\text{г}$) наблюдается слабая зависимость значений $S_{p-o}^{D_2}$ от количества адсорбированного вещества. В другой области данного адсорбционного процесса (при $\alpha < \sim 100\text{--}120 \text{ см}^3/\text{г}$) наблюдается существенное возрастание величин $S_{p-o}^{D_2}$ с уменьшением заполнения цеолитов.

Установлено, что, из трех исследованных микропористых адсорбентов, кривые зависимости $S_{p-o}^{D_2}(\alpha)$ на цеолитах NaA и NaX имеют соответственно наибольшую и наименьшую крутизну.

3. Найдено, что при одинаковых заполнениях цеолитов экспериментальные значения $S_{p-o}^{D_2}$ для интервала 62–90 К хорошо спрямляются в координатах $\lg S_{p-o}^{D_2} - 1/T$. Из спрямленных температурных зависимостей $S_{p-o}^{D_2}$ определены теплоты реакции обмена пара- и орто-модификаций дейтерия между газовой и адсорбированной фазами на цеолитах.

По величинам $S_{п-0}^{D_2}$, ΔH_1^0 и Q_{D_2} исследуемые цеолиты располагаются в той же последовательности, что и в случае их использования для разделения изотопных смесей $H_2-D_2 (H_2-HD): NaA > NaX > CaX$.

4. Из экстраполяции спрямленных экспериментальных значений $S_{п-0}^{D_2}$ для 62-90 К в область водородных температур определена зависимость $S_{п-0}^{D_2}(\alpha)$ для цеолитов NaA и NaX при 20,4 К. Найдено, что при данной температуре и заполнении адсорбционного пространства равного, например, 40 см³/г значения $S_{п-0}^{D_2}$ примерно в 3,5-4 раза превышают аналогичную характеристику адсорбционного процесса при заполнениях равных 180-240 см³/г.