

Б. Н. ЗИМОГЛЯД, Ю. П. БЛАГОЙ, Г. Г. ЖУНЬ, С. Н. ДОШИНА

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ *o-n*-МОДИФИКАЦИЙ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 IV 1970)

Коэффициенты разделения *o-n*-модификаций изотопов водорода (s) при адсорбции из газовой фазы ранее изучались при температуре 20,4° К стационарным (¹, ²), при 27 и 55° хроматографическим (³, ⁴) и при 77° К хроматографическим и статистическим методами (⁵⁻⁷). Однако из совокупности данных, представленных в (¹⁻⁷), нельзя получить корректной температурной зависимости коэффициентов разделения, поскольку, во-первых, в работах (³⁻⁷) измерения проводились на неоднородных адсорбентах без контроля степени их заполнения (θ) и, во-вторых, разными авторами использовались неодинаковые адсорбенты. Наш выбор экспериментальной методики исходил из того, что при хроматографических методах исследования коэффициентов адсорбционной избирательности невозможно с удовлетворительной точностью контролировать θ , а при статических — степень заполнения хотя и фиксируема, но коэффициенты разделения, вообще говоря, могут сильно искажаться *o-n*-конверсией. В отличие от этих и других известных методов, стационарная методика позволяет исследовать зависимость s от заполнения неоднородных адсорбентов с учетом конверсии модификаций, более того, она оказалась удобной для исследования кинетики последней, знание скорости которой необходимо для вычисления s . Поэтому в данной работе использован стационарный метод, с помощью которого исследована температурная зависимость коэффициента разделения водорода на *o-n*-модификации ($s_{on}^{H_2}$) при адсорбции на окиси алюминия для хроматографии (о.а.х.) по изобаре и при приблизительно постоянном заполнении адсорбента. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами других авторов и предсказаниями теории (⁵, ⁸).

Экспериментальная установка усовершенствована по сравнению с использованной в работах (¹, ², ⁹): улучшение теплофизических характеристик адсорбера (уменьшение температурных градиентов, увеличение скорости форсированной десорбции и др.) было достигнуто введением в него крестообразных медных пластин. Перед поступлением на адсорбент *n*-H₂ проходил последовательно через охлаждаемые жидким водородом два змеевика. Первый из них — ловушка примесей, второй обеспечивал приближенное равенство температур газового потока водорода и адсорбента перед их контактом. Термостатирование при стационарном режиме адсорбции осуществлялось при температурах выше нормальной точки кипения *n*-H₂ с помощью регулируемого нагревателя, а ниже — откачкой паров водорода. Температура в адсорбере измерялась с точностью $\pm 0,2^\circ$ медно-константановой дифференциальной термопарой, проградуированной по давлению насыщенных паров *n*-H₂. Градуировочные результаты совпали со стандартными. Относительное содержание *o*-водорода в десорбированном газе (X) определялось с точностью $\pm 0,2\%$ по разности давлений смеси искомого *o-n*-состава и *n*-H₂.

Необходимые для вычисления $s_{on}^{H_2}$ молярные доли *o*-H₂ в равновесном адсорбате (x) и газовой фазе (y) находились так: значение y вычислялось по величинам адсорбции, скорости *o-n*-конверсии и расходу водорода в ста-

ционарном режиме в предположении, что отклонение y от исходного «нормального» значения обусловлено $o-n$ -превращением водорода на о.а.х., x определялся по X с учетом поправки на массу газовой фазы. Максимальная абсолютная погрешность определения $s_{on}^{H_2}$ составляла $\pm 0,15$. Температурная зависимость давления, необходимого для заполнения монослоя, предварительно приближенно оценивалась при помощи уравнения БЭТ. Окончательно степень заполнения определялась после десорбции водорода. Предварительная подготовка адсорбента о.а.х. состояла в откачке при 200°C до остаточного давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; затем каталитические парамагнитные центры $o-n$ -конверсии на о.а.х. блокировались или устранялись хемосорбцией водорода при температуре $75-100^\circ\text{C}$.

Результаты наших измерений $s_{on}^{H_2}$, проведенных в температурном интервале $19-34,5^\circ\text{K}$ по изобаре (1) и при постоянном заполнении (2), представлены на рис. 1. Для изобары давление составляло 40 ± 1 мм рт. ст., при таком давлении адсорбция с понижением температуры вплоть до 19°K остается мономолекулярной. Это обстоятельство имеет принципиальное значение, поскольку адсорбционная избирательность $o-n$ -модификаций плоскими поверхностями имеет место лишь в пределах монослоя (2). Обращает на себя внимание существенное различие между изобарной зависимостью (1, рис. 1), для которой намечается прохождение через максимум, с одной стороны, и «изостерой» (2), а также экспоненциальными теоретическими зависимостями (3) и (4) — с другой. Как видно из рис. 1, различия между изобарной и изостерической зависимостью велики как по температурному ходу, так и по абсолютным значениям $s_{on}^{H_2}$. Это делает очевидным необходимость фиксировать заполнение поверхности, а также некорректность хроматографических методов, неудовлетворяющих этому требованию (3, 6, 7).

Существенно, что наиболее последовательные и общие микроскопические теории адсорбционного разделения $o-n$ -модификаций изотопов водорода (7, 10) развиты в предположении однородности поверхностей адсорбентов, а представляющие интерес адсорбенты, в том числе и о.а.х., суще-

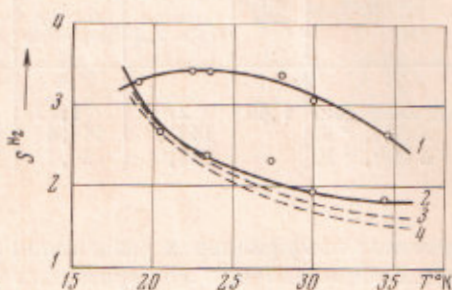


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента разделения $o-n$ -модификаций H_2 при мономолекулярной адсорбции на о.а.х.: 1 — изобара, относящаяся к полному давлению 40 мм рт. столба; 2 — изостера $\theta = 0,95$; 3 и 4 — теория (8).

Таблица 1

Т-ра, $^\circ\text{K}$	H_2 s_{on}				D_2 s_{no}				
	эксперим. о.а.х. (лит. дан- ные)	по Уайту — Лессетру			по Сенд- леру	эксперим. о.а.х. (лит. дан- ные)	по Уайту — Лессетру		
		$D = 2,5$ (ab) $^2 = 0,25$	$D = 2,0$ (ab) $^2 = 0,35$	$D = 2,0$ (ab) $^2 = 0,4$			$D = 2,5$ (ab) $^2 = 0,25$	$D = 2,0$ (ab) $^2 = 0,35$	$D = 2,0$ (ab) $^2 = 0,4$
19,0	3,0	2,91	2,84	3,07	59,5		2,10	2,14	2,17
20,4	2,7	2,64	2,59	2,78	43,6	1,9	1,94	1,97	2,00
23,4	2,38	2,20	2,19	2,34	25,7		1,72	1,73	1,76
27,0	(4,3)	1,91	1,89	1,99	15,7	(1,5)	1,52	1,54	1,55
27,3	2,32	1,89	1,87	1,97	15,3		1,51	1,53	1,54
30,0	1,95	1,74	1,72	1,81	11,5		1,42	1,43	1,44
34,5	1,84	1,56	1,55	1,62	7,92		1,30	1,32	1,33
55,0	(1,6)	1,23	1,21	1,25	3,14	(1,27)	1,10	1,11	1,11
77,0	(1,2)	1,12	1,13	1,13	2,2	(1,1)	1,04	1,04	1,04

ственно неоднородны. Поскольку из (11) следует, что адсорбционная неоднородность должна приводить к зависимости коэффициентов избирательности от заполнения, можно было ожидать, что обсуждаемое различие является следствием изменения среднего значения адсорбционного потенциала с изменением θ при движении по (I). Это предположение согласуется с результатами наших вспомогательных изотермических измерений $s_{on}^{H_2}$, выполненных при 30 и 34,5° К, где обнаружено возрастание $s_{on}^{H_2}$ с уменьшением θ от $\theta = 0,9$ и в пределах экспериментальной точности постоянное

Таблица 2

Характер адсорбата	Водород				Дейтерий			
	эксперим.	по Уайту — Лессеттру			эксперим.	по Уайту — Лессеттру		
		$D = 2,5$ (ab) ² =0,25	$D = 2,0$ (ab) ² =0,35	$D = 2,0$ (ab) ² =0,4		$D = 2,5$ (ab) ² =0,25	$D = 2,0$ (ab) ² =0,35	$D = 2,0$ (ab) ² =0,4
$Q_{ад}$, ккал/моль	1,40	2,03	1,52	1,49	1,58	2,13	1,62	1,59
$E(11)$, °К		143,0	143,4	141,8		64,4	64,05	63,7
$E(10)$, °К		226,0	220,3	225,5		144,0	143,15	148,4

значение коэффициента разделения в интервале $\theta = 0,9 \div 1$. Поэтому для целей сопоставления экспериментальных и теоретических результатов особый интерес представляет «изостера» (2). Она относится к $\theta \approx 0,95$. Некоторое колебание значения θ в данном случае не имеет существенного значения, поскольку при этом изменения $s_{on}^{H_2}$ оставались в пределах экспериментальной точности.

Перейдем к сравнению теоретических результатов с экспериментальными. Естественно, что такое сравнение законно лишь тогда, когда экспериментальные данные относятся к постоянному заполнению или к такому его интервалу, в которых сопоставляемые характеристики (коэффициенты разделения, теплоты адсорбции и т. д.) инвариантны относительно θ .

В табл. 1 и 2 сравниваются характеристики эффекта разделения на o - n -модификации соответственно водорода и дейтерия для о.а.х. при $\theta \approx 1$ с литературными данными (3-7) хроматографических измерений, с одной стороны, и с теоретическими значениями, вычисленными по квантовой теории Уайта — Лессеттра (8) и квазиклассической теории Сендлера (5) — с другой.

В таблицах приведены значения $s_{on}^{H_2}$ и $s_{no}^{D_2}$ в зависимости от температуры, теплоты адсорбции ($Q_{ад}$), а также обусловившие их вращательно-колебательные уровни, вычисленные по теории (5) при трех наборах параметров. Как видно из таблиц, квантовомеханический подход (8) дает хорошее приближение для коэффициентов разделения и теплот адсорбции, причем лучшее, чем в других случаях, согласие теории с экспериментом достигается при $D = 2,0$ ккал·моль⁻¹; (ab)² = 0,4. Именно при этих значениях параметров вычислена зависимость \mathcal{Z} , приведенная на рис. 1. При вычислении зависимости \mathcal{Z} учтена заселенность лишь основных уровней адсорбированных o - n -модификаций $E(00)$ и $E(11)$, однако ее согласие с \mathcal{Z} оказалось вполне удовлетворительным, поскольку лишь при $T > 33^\circ$ К различие сопоставляемых зависимостей выходит за пределы экспериментальных погрешностей. Из сопоставления \mathcal{Z} с \mathcal{Z} следует, что учет вклада в температурную зависимость $s_{on}^{H_2}$, обусловленного заселенностью $E(10)$ первого возбужденного уровня адсорбированного o -водорода, приводит к улучшению согласия вычисленной и экспериментальной зависимостей.

Как и ожидалось, квазиклассическое описание (5) взаимодействия модификаций водорода с полем адсорбента оказалось несостоятельным: между теорией и экспериментом нет согласия даже по порядку величин и оче-

видно, что это противоречие принципиально неразрешимо в рамках классических приближений.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность проф. В. В. Серпинскому за интерес к работе и ценные замечания.

Физико-технический институт низких температур
Академии наук УССР
Харьков

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 41, 205 (1967).
² Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ДАН, 181, 630 (1968). ³ W. I. Haubach, D. White, J. Phys. et phys-chem. biol., 60, 97 (1963). ⁴ W. I. Haubach, C. M. Knobler et al., J. Phys. Chem., 71, 1398 (1967). ⁵ Y. L. Sandler, J. Phys. Chem., 58, 58, (1954). ⁶ W. R. Moore, H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 80, 2909 (1956). ⁷ M. Mohrke, W. Soffert, Gas Chromatogr. Proc. Symp., 4 (1962).
⁸ D. White, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys., 32, 72 (1960). ⁹ Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 43, 1244 (1969). ¹⁰ A. Katorski, D. White, J. Chem. Phys., 40, 3183 (1964). ¹¹ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, С. И. Суринова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 12, 2611.