

УДК 541.183 : 536.558 543.544.25 : 546.11.02,2.3

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ДИВОДОРОДОВ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ТИПА А

В. С. Парбузин, А. А. Лукьянов, В. А. Яковлев

(кафедра физической химии: vsp@physch.chem.msu.su)

Впервые методом газодсорбционной радиохроматографии в интервале температур 77–70К определены теплоты криогенной адсорбции молекул НТ, ДТ и Т₂ на внешней поверхности кристаллов цеолита типа А (в калиевой форме). Они равны (кДж/моль): 8,5 (НТ), 9,9 (ДТ), 10,7 (Т₂), что примерно на 15% ниже аналогичных параметров при объемной адсорбции цеолитом А (NaA). Найдено, что для КА область Генри достигается при содержании трития в пробе менее 170 фемтомоль.

Девять изотопных и *орто-пара*-форм молекулярного водорода (диводороды: *o,p*-H₂, HD, *p,o*-D₂, НТ, ДТ, *o,p*-Т₂), адсорбированные при низких температурах на различных поверхностях, в особенности на цеолитах, проявляют ряд интересных свойств, имеющих существенно квантовую природу, что позволяет отнести их к квантовым адсорбатам. Микроскопическая теория таких систем находится в стадии разработки [1, 2] и для ее дальнейшего развития особую роль играют измерения важнейших термодинамических парамет-

ров, в первую очередь, теплот адсорбции, для хорошо охарактеризованных систем.

Иными словами, теоретическую ценность имеют лишь те результаты, которые получены в условиях, исключающих какие-либо неопределенности со стороны как сорбента, так и газовой фазы. В идеале речь идет об измерениях теплот адсорбции индивидуальных диводородов на различных гранях совершенных монокристаллов в возможно более широком интервале температур и заполнений.

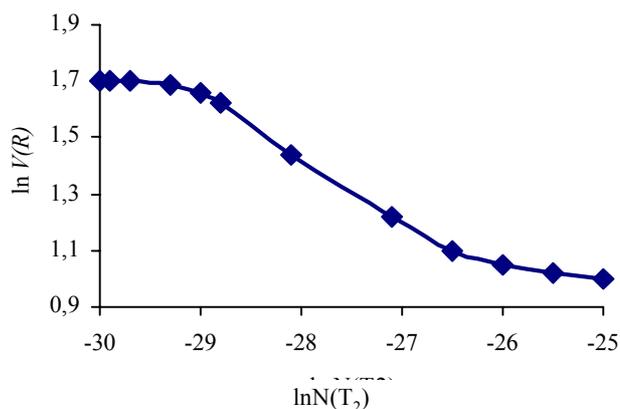


Рис. 1. Зависимость удерживаемого объема трития от величины пробы при 77,3 К на цеолите КА

Пока что реальность далека от такого идеала. В большинстве проведенных измерений имели дело с аморфными или со смешанными аморфно-кристаллическими сорбентами, поэтому возможность построения микроскопических моделей, адекватных эксперименту, достаточно проблематична на сегодняшний день. Дополнительное осложнение вносит наличие практически во всех сорбентах неконтролируемого количества парамагнитных примесей, катализирующих *орто-пара*-конверсию симметричных диводородов. Неопределенность со стороны газовой фазы вносит отсутствие контроля *орто-пара*-состава диводородов в ходе адсорбционного эксперимента.

Настоящая работа явилась попыткой сделать первый шаг в направлении сформулированного выше идеала. Попытка оказалась успешной благодаря правильному выбору двух составляющих: объекта исследования – кристаллического цеолита КА, и методики эксперимента – газо-адсорбционной хроматографии с радиометрическим детектированием трития.

Выбор калиевого цеолита типа А обусловлен его неспособностью объемно сорбировать молекулы диводородов при азотных температурах [3, 4]. Это позволяло надеяться на достижение области Генри, для которой легко сформулировать адекватную теоретическую модель. До сих пор такие попытки достигнуть области Генри для диводородов при использовании хроматографической методики успеха не имели. Известно, например, что даже при частичном отравлении углекислым газом широкопористого (объемно сорбирующего) фожазита (NaX) начальные участки изотерм адсорбции диводородов были криволинейными и описывались уравнением Фрейндлиха [5].

Эксперимент и обсуждение результатов

Измерения проводили на радиохроматографе, конструкция которого, а также методика работы описаны ранее [6, 7].

Методика состояла в следующем. Перед измерениями цеолит КА прогревали в токе чистого гелия при постепенном подъеме температуры до 400° в течение суток и охлаждали в токе гелия сначала до комнатной

температуры, а затем (в криостате) – до криогенной. Температуры ниже точки кипения азота получали откачкой паров азота в герметизированном криостате.

Смеси тритиевых диводородов известного состава с гелием вводили в поток носителя (гелия) с помощью вакуумной стеклянной системы ввода проб. После прохождения колонки с цеолитом КА разделенные компоненты регистрировали проточным пропорциональным счетчиком, результаты интегрировали и записывали на потенциометре.

Далее из экспериментальных данных рассчитывали удельный удерживаемый объем с помощью известного соотношения [8]:

$$V_R = F(t_R - t_{He})w/m,$$

где F – поправочный коэффициент; t_R и t_{He} – время удерживания компонента и изотопной метки He-3 соответственно; w – расход газа-носителя, м³/с; m – масса сорбента (кг). Размерность V_R [м³/кг].

Пример зависимости удерживаемого объема от размера пробы молекулярного трития в билогарифмических координатах при температуре 77,3 К представлен на рис. 1. На достижение области Генри (размера пробы меньше 170 фемтомоль) четко указывает горизонтальный участок вблизи оси ординат.

Температурная зависимость удерживаемых объемов НТ, DT и T₂ показана на рис. 2. Расположение спрямленных зависимостей, а также наклоны этих прямых определяются сродством молекул к внешней поверхности цеолита КА. Выше всех и с наибольшим наклоном идет прямая для T₂, затем идут DT и НТ. Найденные из этого графика теплоты адсорбции на наружной поверхности КА равны (кДж/моль): 8,5 (НТ), 9,9 (DT), 10,7 (T₂), что приблизительно на 15% ниже, чем соответствующие величины для объемной адсорбции на NaA [9].

Из полученных данных можно также рассчитать коэффициенты разделения тритиевых молекул при 77,3 К в области Генри. Они составляют 2,20 (для пары T₂/НТ) и 1,26 (для пары T₂/DT). Эти величины также заметно ниже тех,

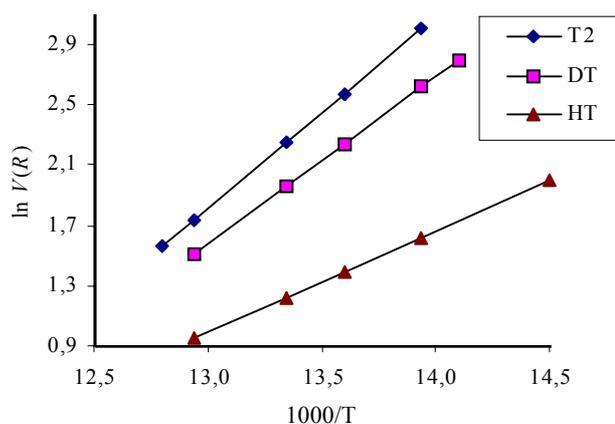


Рис. 2. Температурные зависимости удерживаемых объемов НТ, DT и T₂ на цеолите КА в области Генри

которые получают для NaA с помощью экстраполяции к «нулевым» заполнениям [9].

Полученные данные будут использованы при формулировании теоретической модели адсорбции диводородов на «плоской» цеолитной поверхности.

Здесь мы ограничимся чисто качественными рассуждениями о причинах меньшего сродства и меньшей селективности при экзоадсорбции диводородов по сравнению с объемным вариантом. Основная причина заключается в суммировании адсорбционных силовых полей во внутрицеолитных полостях NaA, имеющих размеры, сопоставимые с размерами молекул водорода (диаметр вписанной в большую полость сферы равен 12 Å [3]). В

отличие от этого на внешней поверхности молекулы испытывают только одностороннее притяжение со стороны «плоского» субстрата. Определенную роль может играть и бо́льший, по сравнению с натрием, радиус иона калия, что, собственно, и определяет невозможность проникновения молекул водорода через окна, закупоренные катионом калия [3]. Поэтому преимущество в энергии взаимодействия будет иметь цеолит NaA.

Заметим, что разработанная нами высокочувствительная радиохроматографическая методика может быть использована для исследования не только цеолитов, но и других кристаллических объектов с малой внешней поверхностью – солей, фуллеренов, нитрида бора и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парбузин В.С., Малявский Н.И. / Современные проблемы физической химии. Т. 10. М., 1978, С. 191.
2. Larin A.V., Parbuzin V.S. // Mol. Phys. 1992. 77. P. 869.
3. Брек Д. / Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976.
4. Толмачев А.М., Зотова Т.В., Елисеева Н.М. // ЖФХ. 1965. 39. С. 1021.
5. Bachman L., Bechtold E., Cremer E. // J. Catal. 1962. 1. P. 113.
6. Парбузин В.С., Лукьянов А.А., Филатов Э.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. 28. С. 509.
7. Парбузин В.С., Лецев Ю.А., Лукьянов А.А., Щербакова К.Д. // ЖФХ. 1987. 61. С. 3077.
8. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. / Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М., 1986.
9. Лукьянов А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.

Поступила в редакцию 21.02.01