

УДК 541.183:530.145

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНО-СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ

В. П. Быстров, Е. Б. Иванов¹, В. С. Парбузин¹

Сообщаются экспериментально измеренные коэффициенты однократного разделения при низкотемпературной адсорбции ядерно-спиновых модификаций водорода и дейтерия для двух новых высокоэффективных неорганических адсорбентов – цеолитов LiX и NaY . Применение новых адсорбентов делает доступной реализацию адсорбционного разделения орто-парамодификаций H_2 и D_2 при температурах жидкого азота ($T = 77 - 50 K$) вместо ранее использовавшихся температур жидкого водорода ($20 K$). Новый адсорбент LiX прошел экспериментальную проверку при получении параводорода в рамках проекта ЕС “Орто- и паравода”.

В последнее время все большее внимание привлекает проблема получения индивидуальных членов диводородного семейства, состоящего из 9 гомо- и гетероядерных двухатомных молекул (диводородов): пара- H_2 , орто- H_2 , пара- D_2 , орто- D_2 , пара- T_2 , орто- T_2 , HD , HT , DT [1, 2]. Появление новых и разнообразных областей применения отдельных диводородов ведет к быстрому росту количественных потребностей и, одновременно, повышаются требования к их индивидуальной чистоте. Есть приложения, где требуются отдельные диводороды чистотой до 99.9999 об.% [3]. Из числа наиболее значимых фундаментальных приложений ортодейтерия и параводорода можно сослаться

¹МГУ им. М.В.Ломоносова; vsp@phys.chem.msu.ru.

на эксперименты по измерению времени жизни нейтрона с использованием гравитационных ловушек ультрахолодных нейтронов [4], по физике квантовых кристаллов [5], по криогенной матричной спектроскопии ультравысокого разрешения [6а, б], по метрологии (тройная точка дейтерия) [7], в лазерной технике (раман-лазеры на параводороде и ортодейтерии [8]). В девяностые годы открыт и интенсивно развивается метод ядерного магнитного резонанса с индуцируемой параводородом или ортодейтерием поляризацией ядер (PHIP—Para Hydrogen Induced Polarization [9]). Большие возможности этот метод открывает для ЯМР-медицинской томографии, в частности, с применением *параводы* — одной из ядерно-спиновых модификаций воды [10].

Наиболее существенным недостатком известных на сегодня вариантов получения параводорода (каталитическая орто-параконверсия при 20 K) и ортоводорода (адсорбция на оксиде алюминия при 20 K) является необходимость проведения процессов при температуре жидкого водорода [11, 12], что делает их практически недоступными для обычных лабораторий либо из-за дефицитности негорючего жидкого хладагента (гелия), сложности и громоздкости аппаратуры (гелиевый рефрижератор), либо из-за высокой взрыво- и пожароопасности при работе с жидким водородом.

В отличие от этого “водородного” варианта, по мнению авторов, существенно большей простотой и доступностью обладает разработанная в МГУ универсальная техника разделения диводородов селективной адсорбцией в диапазоне “азотных” температур 77 – 50 K [13, 14]. Температура 50 K легко достигается с помощью форвакуумной откачки твердого азота [15]. Возможность такого существенного перехода в область более высоких температур обусловлена детальным знанием тех “рычагов”, которые позволяют управлять селективностью адсорбционного разделительного процесса, количественной характеристикой которой является однократный коэффициент разделения α (см ниже). Именно величина α в конечном итоге определяет эффективность метода разделения. При работе с орто-парадиводородами важнейшую роль играет тот факт, что фактически все промышленные адсорбенты из-за наличия парамагнитных примесей проявляют орто-паракаталитическую активность. В результате этого эффективность разделения может быть существенно снижена, а в некоторых случаях — сведена к нулю.

Цель настоящей работы — сообщить результаты экспериментального измерения величин α для двух найденных нами новых высокоселективных адсорбентов (LiX и NaY), сочетающих высокую селективность с низкой каталитической орто-параактивностью. Это неорганические алюмосиликатные цеолиты типа X и Y с адсорбционными полостями в диапазоне 0.8 – 1.0 нм. Из этих двух адсорбентов специально синтезированный

лабораторный образец высокочистого кристаллического цеолита LiX (цеолит типа X в литиевой форме) проявляет несколько большую селективность. Легко доступный цеолит NaY (цеолит типа Y в натриевой форме) производится в промышленном масштабе как катализатор для нефтепереработки. Этот цеолит проявляет несколько меньшую селективность.

Использованные в работе аппаратура и методика измерений селективности методом газoadсорбционной криогенной хроматографии описаны в [16 – 18], за исключением того, что новый вариант криогенного хроматографического стенда существенно модернизирован за счет подключения персонального компьютера.

Результаты измерений

С точки зрения термодинамики, адсорбционный коэффициент разделения α_{ij} представляет собой отношение констант распределения R_{ij} компонентов i, j между адсорбированной (ads) и газовой (gas) фазами [13]. Например, для смеси ортоводорода и параводорода ($i = o-H_2$ – более сорбируемый изомер; $j = p-H_2$ – менее сорбируемый изомер), обозначив квадратными скобками объемные (молярные) концентрации, можно записать:

$$\alpha_{ij} = R_{ads} / R_{gas}, \quad (1)$$

$$R_{ads} = [o-H_2]^{ads} / [p-H_2]^{ads}; \quad R_{gas} = [o-H_2]^{gas} / [p-H_2]^{gas}.$$

Аналогичное соотношение справедливо для молекул para- D_2 и ortho- D_2 . В варианте динамического (хроматографического) измерения коэффициентов распределения соотношение (1) принимает вид [17]:

$$\alpha_{ij} = (t_i - t_0) / (t_j - t_0), \quad (1a)$$

где t_i, t_j – определяемые из хроматограммы времена удерживания компонентов i, j , t_0 – время удерживания несорбирующегося газа (метки). Соотношение (1a) служило для расчета коэффициентов разделения.

Сводка всего массива полученных нами экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициентов разделения для различных сочетаний ядерно-спиновых диводородных молекул в виде аппроксимационных уравнений $\ln \alpha_{ij} = f(1/T)$ представлена в табл. 1. Отклонения точек при аппроксимации не превышали 1.5 – 2%. Для удобства анализа полученных результатов в табл. 2 представлены рассчитанные по найденным уравнениям значения коэффициентов разделения для трех выбранных

температур: $T = 77\text{ K}$ (температура кипения жидкого азота), $T = 63\text{ K}$ (тройная точка азота) и $T = 50\text{ K}$ (эту температуру легко получить откачкой твердого азота).

Т а б л и ц а 1

Температурные зависимости селективностей сорбентов LiX и NaY при адсорбции орто-параводорода и пара-ортодейтерия в интервале температур 112 – 52 K

Сорбент	Изомеры	Эмпирическое уравнение
LiX	$o\text{-}H_2/p\text{-}H_2$	$\ln \alpha_{ij} = 61.5/T - 0.365$
LiX	$p\text{-}D_2/o\text{-}D_2$	$\ln \alpha_{ij} = 35/T - 0.360$
NaY	$o\text{-}H_2/p\text{-}H_2$	$\ln \alpha_{ij} = -3206/T^2 + 138.98/T - 0.9401$
NaY	$p\text{-}D_2/o\text{-}D_2$	$\ln \alpha_{ij} = -2471/T^2 + 112.77/T - 0.954$

Т а б л и ц а 2

Сглаженные значения α_{ij} для сорбентов LiX и NaY при адсорбции орто-параводорода и пара-ортодейтерия в интервале температур 112 – 52 K

Температура T, K	Адсорбент LiX		Адсорбент NaY	
	$o\text{-}p\text{-}H_2$	$p\text{-}o\text{-}D_2$	$o\text{-}p\text{-}H_2$	$p\text{-}o\text{-}D_2$
77	1.54	1.10	1.38	1.10
63	1.84	1.22	1.58	1.24
50	2.38	1.40	1.75	1.37

Таким образом, найдены новые высокоэффективные адсорбенты для реализации процесса разделения спиновых модификаций водорода и дейтерия в области легкодоступных “азотных” температур. Как видно, по своей селективности [$\alpha(o\text{-}H_2/p\text{-}H_2) = 2.4$] цеолит LiX уже при $T = 50\text{ K}$ может быть сопоставим с “классическим” сорбентом для разделения спин-изомеров – оксидом алюминия, для которого при $T = 20\text{ K}$ $\alpha_{ij} = 3.0$ [19]. Промышленный адсорбент NaY проявляет несколько меньшую селективность ($\alpha_{ij} = 1.75$), что компенсируется его легкой доступностью. Отметим, что новый сорбент LiX прошел экспериментальную проверку при получении спиновых модификаций водорода и дейтерия на лабораторном газоадсорбционном трехступенчатом каскаде МГУ-ДЕТРА при температуре 63 K.

Работа частично финансировалась по Проекту ЕС No 5032 “Орто- и паравода”.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Van Kranendonk J. Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H_2 , HD , and D_2 . Plenum Press, New York, 1983.
- [2] Silvera I. Rev. Mod. Phys., **52**, 393 (1980).
- [3] Honig A. et al. LEPS-2000, p. 33, Japan, Oct. 14 – 15 (2000).
- [4] Серебров А. П. УФН, **175**, 905 (2005).
- [5] Storchak V. G. and Prokof'ev N. V. Rev. Mod. Phys., **70**, 929 (1998).
- [6] а) Ока Т. <http://fermi.uchicago.edu/publications/>; б) Момосе Т. Vibr. Spectroscopy, **34**, 95 (2004).
- [7] Khnykov V. M., Losev M. I., and Parbuzin V. S. Comité Consult. Thermometrie Doc. CCT, 89-42, Bureau Int. Poids Mesures, 1989, Sevres, Paris.
- [8] Suda A. et al. SPIE, **2987**, 122 (1997).
- [9] Duckett S. B. and Sleight C. J. Prog. Nucl. Mag. Res. Sp., **34**, 71 (1999).
- [10] Ortho and para water. NEST Adventure. <http://www.cordis.lu/nest>.
- [11] Cunningham C. M. and Johnston H. L. J. Am. Chem. Soc., **80**, 2377 (1958).
- [12] Clouter M. J. J. Phys. E: Sci. Instrum., **5**, 1099 (1972).
- [13] Parbuzin V. S. et al. Ars Separatoria Acta, **2**, 84 (2003).
- [14] Парбузин В. С., Яковлев В. А. Вестник МГУ. Химия, **44**, 299 (2003).
- [15] Парбузин В. С., Яковлев В. А. Вестник МГУ. Химия, **42**, 254 (2001).
- [16] Парбузин В. С. и др. ЖФХ, **61**, 3077 (1987).
- [17] Parbuzin V. S. and Guliants V. V. Chromatographia, **30**, 283 (1990).
- [18] Парбузин В. С. и др. Вестник МГУ. Химия, **28**, 509 (1987).
- [19] Зимогляд Б. Н., Благой Ю. П., Жунь Г. Г. ЖФХ, **40**, 2871 (1966).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 26 декабря 2005 г.