

На правах рукописи

Третьякова Светлана Георгиевна

**Разделение изотопов кислорода методом
каталитического изотопного обмена
в системе вода - углекислый газ**

05.17.01 - технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель

кандидат технических наук, доцент
Растунова Ирина Леонидовна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

кандидат физико-математических наук
доцент
Сулаберидзе Георгий Анатольевич
Национальный исследовательский ядер-
ный университет «МИФИ»

Ведущая организация:

Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

Защита состоится 29 февраля 2012 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан ____ января 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.05
доктор химических наук, профессор

М.Б. Алехина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В настоящее время продукция на основе изотопов кислорода находит широкое применения в различных областях исследовательской химии, биохимии, медицины и энергетики. Наиболее востребованным является изотоп ^{18}O , применяемый в качестве стартового материала для позитронно-эмиссионной томографии.

Основным промышленным методом разделения изотопов кислорода была и остается ректификация воды под вакуумом, благодаря сравнительно простому аппаратурному оформлению, термическому обращению потоков, отсутствию потребности в катализаторе и дополнительных реагентах. Однако малые значения коэффициента разделения (например, при $T = 373 \text{ K}$ $\alpha = 1,004$) обуславливают низкую степень извлечения целевого изотопа, что на начальном этапе концентрирования приводит к необходимости переработки больших сырьевых потоков и, соответственно, огромным энергозатратам на обращение потоков фаз. Кроме того для требуемого концентрирования изотопа в десятки раз необходимо большое число теоретических ступеней разделения, для чего применяют вертикальные колонны высотой более 10 метров. Таким образом, разработка альтернативных способов разделения изотопов кислорода является актуальной. В этом направлении перспективными являются методы химического изотопного обмена (ХИО), характеризующиеся большими значениями α . Наиболее привлекательной с термодинамической точки зрения является химобменная система вода - углекислый газ, для которой коэффициент обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$ на порядок больше соответствующей величины для ректификации воды. Соответственно, при одинаковой разделительной способности и производительности установки увеличение ε на порядок приводит к пропорциональному уменьшению требуемого ЧТСР и потоков по колонне, что, вероятно, можно использовать для уменьшения объема разделительного оборудования и снижения эксплуатационных расходов.

Для проведения противоточного разделительного процесса необходима активация изотопного обмена между H_2O и CO_2 . Гомогенные активирующие добавки, действие которых сводится к увеличению растворимости CO_2 в воде (аммиак, некоторые первичные и вторичные амины) или к ускорению гидратации растворенного CO_2 (сульфиты, селениты, теллуриды и арсениты), позволяют значительно интенсифицировать массообмен, однако являются нетехнологичными. С другой стороны можно осуществлять изотопный обмен кислорода с применением гетерогенного катализато-

ра, для чего предложено использовать контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [Патент № 2375107 РФ]. Для организации противотока фаз в разделительной колонне необходима технологическая схема, позволяющая осуществлять химическое обращение потоков фаз на богатом конце колонны с требуемой полнотой.

Цель работы: Разработка способа разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе.

Задачи и направления работы: 1) поиск гетерогенного катализатора для активации реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды, 2) создание системы обращения потоков для организации противотока обменивающихся фаз, удовлетворяющей требованиям по полноте обращения; 3) создание разделительной установки на основе КУМТ с гетерогенным катализатором и проведение ее испытаний.

Научная новизна:

1. Впервые реализован противоточный процесс ХИО кислорода между жидкой водой и CO_2 в КУМТ с каталитической стадией, протекающей в парогазовой фазе.
2. Впервые исследованы каталитические свойства гетерогенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды.
3. Определена емкость по железу мембраны МФ-4СК и показано влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в контактном устройстве мембранного типа.

Практическая значимость:

1. Создана экспериментальная противоточная установка разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена углекислого газа с водой на гетерогенном катализаторе.
2. Показана возможность использования цементного катализатора НТК-10-ФМ для осуществления химического изотопного обмена кислорода в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.
3. Предложена технологическая схема верхнего узла обращения потоков для количественной конверсии CO_2 в воду и её возврата в разделительную установку.
4. Продемонстрирована устойчивая работа опытной разделительной установки на основе КУМТ в комбинации с верхним узлом обращения потоков для разделения

изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой.

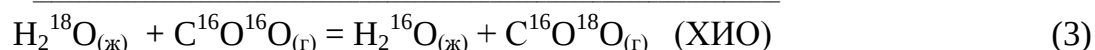
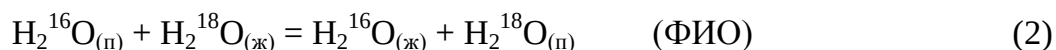
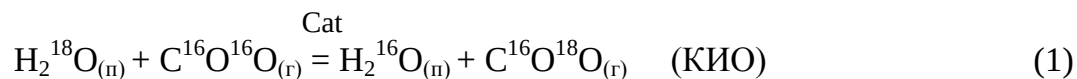
Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XII - XIV Международной конференции «Физико-химические, процессы при селекции атомов и молекул» (Звенигород 2008 - 2010 г.); XXI - XXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «Успехи в химии и химической технологии» «МКХТ - 2007» - «МКХТ - 2011» (Москва 2007-2011 г.); международной конференции «Мембраны-2010» (Москва).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы тезисы 3 докладов на конференциях и 9 статей, в том числе 3 - в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы - 131 страница, включая 21 рисунок, 24 таблицы и библиографию из 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор. В данной главе проведен обзор литературы по гетерогенному катализу реакций с участием СО и СО₂ с целью выбора катализатора для активации реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой. Наиболее подходящими являются катализаторы на основе оксидов переходных металлов. При применении гетерогенного катализатора реакция изотопного обмена между жидкой водой и углекислым газом и водой включает две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен воды (ФИО).



Поскольку оксидные катализаторы по природе своей гидрофильны, то во избежание блокирования активных центров катализатора жидкой водой процесс ХИО может быть реализован в КУМТ, в котором катализатор, находящийся в парогазовом пространстве, изолирован от потока жидкой воды с помощью полимерной мембраны МФ - 4СК (аналогичная мембране Nafion от Dupont), обеспечивающей транспорт во-

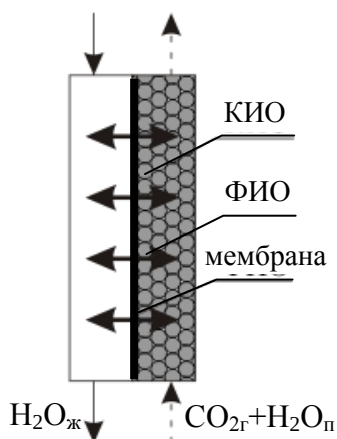


Рисунок 1. Схематическое изображение одной ячейки КУМТ

ды между фазами, но непроницаемой для газа (рис.1). При этом стадия КИО протекает на катализаторе, помещенном в парогазовое пространство, а стадия ФИО - на мембране.

В рабочей системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ тяжелый изотоп кислорода концентрируется в газовой фазе, поэтому для организации противоточного разделительного процесса необходимо осуществлять обращение потоков на верхнем конце установки, то есть конвертировать CO_2 в воду. Для этого можно использовать реакцию метанирования (реакция Сабатье), которую катализируют d - металлы. На основании обзора литературных данных по гетерогенным катализаторам

реакции метанирования предпочтение отдано катализатору $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$, который характеризуется высокой активностью и селективностью в рассматриваемой реакции, а также невысокой стоимостью. Помимо проведения химической реакции в узле обращения потоков должна решаться задача количественного выделения продуктовой воды из смеси продуктов реакции метанирования (осушки газовой смеси) с последующим возвратом извлеченной воды в разделительную колонну. На основании литературных данных сделано заключение о целесообразности использования адсорбционного метода с применением цеолита в качестве сорбента для решения этой задачи.

Глава 2. Выбор гетерогенного катализатора химического изотопного обмена между углекислым газом и водой. На основании обзора литературных данных для исследования были выбраны два катализатора: гопкалит марки ГФГ, применяемый для окисления CO , и низкотемпературный катализатор реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO - НТК-10-2ФМ. Активность обоих катализаторов пропорциональна содержанию действующих оксидов на их поверхности, поэтому оба образца были дополнительно активированы путем выдерживания в атмосфере кислорода в течение нескольких часов при температуре около 523 К. Исследование активности катализаторов до и после активации проводили в прямоточном реакторе, в который подавали углекислый газ природного изотопного состава, насыщенный парами воды, обогащенной по ^{18}O .

По результатам изотопного анализа* рассчитывали следующие характеристики:

*- концентрацию ^{18}O в рабочих веществах здесь и далее определяли методом масс-спектрометрии на приборе МИ - 1309.

- степень обмена:

$$F = \frac{x_k - x_0}{x^* - x_0} \quad (4)$$

где x_0 и x_k – начальная и конечная концентрации ^{18}O в CO_2 ; $x^* = \alpha_{\text{КИО}} \cdot z$ – концентрация ^{18}O в CO_2 , равновесная выходящим водяным парам с концентрацией z ; $\alpha_{\text{КИО}}$ – коэффициент разделения для реакции (1) при температуре в реакторе (T);

- наблюдаемую константу скорости реакции изотопного обмена:

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau} \quad (5)$$

где τ – время контакта реакционной смеси со слоем катализатора (с);

- скорость изотопного обмена:

$$R = k \cdot \left(\frac{n \cdot m \cdot n_A \cdot n_B}{n \cdot n_A + m \cdot n_B} \right) \quad (6)$$

где n , m – число обменивающихся атомов в реагирующих веществах, n_A и n_B – концентрация углекислого газа и водяного пара в смеси соответственно (моль/м³);

- мольное отношение потоков по кислороду:

$$\lambda = \frac{G_{\text{CO}_2}}{2 \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

где G_{CO_2} и $G_{\text{H}_2\text{O}}$ – потоки углекислого газа и паров воды (моль/ч).

В таблицах 1 и 2 приведены условия проведения и результаты экспериментов.

Таблица 1

Условия экспериментов и данные по скорости изотопного обмена на гопкалите

T , К	$\alpha_{\text{КИО}}$	Исходный образец				Активированный образец			
		$T_{\text{нас}}$, К	λ	k , с ⁻¹	R , моль/м ³ с	$T_{\text{нас}}$, К	λ	k , с ⁻¹	R , моль/м ³ с
354	1,036	—	—	—	—	342,1	4,79	2,92	23,05
368	1,033	345	3,57	0,48	3,86	342,1	4,79	3,56	27,19
400	1,027	342,5	3,50	0,65	4,84	342,3	4,58	3,7	30,33
430	1,024	342,9	4,44	0,72	4,86	—	—	—	—

Таблица 2

Условия экспериментов и данные по скорости изотопного обмена на НТК-10-2ФМ

T , К	$\alpha_{\text{КИО}}$	Исходный образец				Активированный образец			
		$T_{\text{нас}}$, К	λ	k , с ⁻¹	R , моль/м ³ с	$T_{\text{нас}}$, К	λ	k , с ⁻¹	R , моль/м ³ с
339	1,039	—	—	—	—	323,6	13,5	1,11	4,57
354	1,036	—	—	—	—	323,8	12,87	6,61	23,91
354	1,036	—	—	—	—	340,9	5,63	7,72	62,58
430	1,024	342,3	4,58	1,29	8,38	—	—	—	—

На основании полученных данных была проведена оценка наблюдаемой энергии активации реакции изотопного обмена кислорода, которая для неактивированного гопкалита составила $E_{акт} = 8,4$ кДж/моль, для активированного $E_{акт}^{набл} = 5,4$ кДж/моль, а для активированного НТК-10-2ФМ $E_{акт}^{набл} = 122,7$ кДж/моль. Очевидно преимущество использования активированного НТК - 10 - 2ФМ при высоких температурах, однако проведение противоточного процесса ХИО между углекислым газом и водой при рабочем давлении около 0,1 МПа предполагает рабочий интервал температур 333 - 353 К. При экстраполяции температурных зависимостей активности активированных образцов катализаторов было показано, что в данном температурном интервале значения наблюдаемой каталитической активности близки между собой. Учитывая, что при высокой относительной влажности (выше 80 %) гопкалит легко отравляется парами воды, в дальнейших исследованиях предпочтение было отдано НТК-10-2ФМ, как потенциально более устойчивому.

Глава 3. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой в КУМТ. Фазовый изотопный обмен воды в КУМТ в зависимости от состояния мембраны. Данная глава посвящена исследованию возможности проведения противоточного разделительного процесса изотопного обмена между CO_2 и жидкой водой в КУМТ с использованием выбранного катализатора НТК - 10 - 2ФМ. Эксперимент проводили с использованием одной ячейки КУМТ (площадь мембраны $42,3\text{см}^2$, объем катализатора 6 см^3), в которую противотоком друг к другу подавали воду, обогащенную по ^{18}O , и углекислый газ природного изотопного состава, насыщенный парами воды, покидающей КУМТ. В таблице 3 представлены экспериментальные значения начальных и конечных концентраций ^{18}O в воде и в углекислом газе (x_0 , x_k , y_0 и y_k соответственно), полученные при температуре проведения ХИО $T_{КУМТ} = 348\text{ К}$, температуре насыщения углекислого газа $T_{нас} = 343\text{ К}$ и потоках рабочих веществ $G_{\text{CO}_2} = 18\text{ нл/ч}$ и $L_{\text{H}_2\text{O}} = 29\text{ мл/ч}$, и значения массообменных характеристик процесса ХИО в КУМТ, которые рассчитывали по следующим формулам:

- число теоретических ступеней разделения (ЧТСР):

$$n = \lg \frac{\Delta x_B}{\Delta x_M} / \lg \frac{\alpha_{ХИО}}{\lambda} \quad (8)$$

- число единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе:

$$N_x = \frac{x_k - x_0}{\Delta x_{cp}} \quad (9)$$

где средняя движущая сила процесса массопереноса по газовой фазе:

$$\Delta x_{cp} = \frac{(x_k^* - x_k) - (x_0^* - x_0)}{\ln \frac{x_k^* - x_k}{x_0^* - x_0}} \quad (10)$$

- коэффициент массопередачи, приведенный к движущей силе в газовой фазе

$$K_{ox} = G_{п-г} \cdot N_x / S_M \quad (11)$$

где $G_{п-г}$ - объемный расход парогазовой смеси ($\text{м}^3/\text{с}$), S_M - площадь мембраны (м^2).

Таблица 3

Данные изотопного анализа рабочих веществ и массообменные характеристики процесса ХИО между CO_2 и H_2O на катализаторе НТК - 10 - 2ФМ в КУМТ

№	$[^{18}\text{O}]$ в CO_2 , ат. %		$[^{18}\text{O}]$ в H_2O , ат. %		n	N_x	$K_{ox} \cdot 10^4$ $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
	x_0	x_k	y_0	y_k			
1	0,208	0,257	1,213	1,142	0,07	0,05	1,4
2		0,277		1,122	0,09	0,07	1,9

Из данных таблицы видно, что в ходе эксперимента было достигнуто изменение концентрации ^{18}O в обоих рабочих веществах. Таким образом, показана принципиальная возможность проведения противоточного процесса ХИО между углекислым газом и водой на гетерогенном гидрофильном катализаторе НТК-10-2ФМ в КУМТ.

Эффективность массообмена в КУМТ определяется не только каталитической составляющей, но и стадией ФИО, которая протекает с участием мембраны. Поскольку мембрана МФ-4СК является катионообменной, то в процессе эксплуатации возможно внедрение в нее ионов металлов, являющихся продуктами коррозии конструкционного материала КУМТ, что приводит к снижению проницаемости мембраны по воде. В связи с этим проведены исследования влияния состояния мембраны на эффективность ФИО воды в КУМТ, которая зависит от проницаемости мембраны и в свою очередь определяет общую скорость массообмена в КУМТ. Для этого исходную мембрану МФ-4СК толщиной 250 мкм в H^+ -форме, модифицировали ионами железа путем выдерживания в растворе FeCl_3 , после чего повторно переводили в H^+ -форму путем кипячения в азотной кислоте.

При проведении модификации мембраны, для оценки количества железа перешедшего в мембрану измеряли концентрацию ионов железа в растворе методом спектрофотометрии с применением стандартной методики с о-фенантролином. Емкость мембраны по Fe^{3+} при $T=291 \text{ K}$ составила $(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ г-ат. $\text{Fe}^{3+}/\text{г}$ влажн. мембр.

Для мембраны в различном ее состоянии проводили исследование стадии ФИО с использованием колонны, состоящей из 10 ячеек КУМТ, в каталитическое про-

странство которых был помещен носитель катализатора для имитации гидродинамики рабочего процесса. Проводимые ранее исследования и литературные данные показали, что перенос воды через мембрану осуществляется в молекулярной форме, при этом скорость переноса не зависит от изотопомера. Ввиду малого значения коэффициента разделения изотопов кислорода в стадии ФИО в данной серии экспериментов использовали тритиевую метку. Изменение активности жидкой и парообразной воды после ФИО в КУМТ определяли сцинтилляционным методом на приборе СЖС-04 К. В таблице 4 приведены массообменные характеристики ФИО в КУМТ: ЧТСР, ЧЕП по газовой фазе (N_y), коэффициент массопередачи (K_{oy}), отнесенный к движущей силе в газовой фазе, а также литературные данные^{**} по проницаемости мембраны по воде (W_{H_2O}).

Таблица 4

Влияние состояние мембраны МФ-4СК на ФИО воды в КУМТ
(газ-носитель-воздух, $T = 333 \text{ K}$, $P = 0,15 \text{ МПа}$, $G_{n-z} = 100 \text{ л/ч}$, $L_{H_2O} = 40 \text{ мл/ч}$)

Состояние мембраны	n	N_y	$K_{oy} \cdot 10^3$, моль/(с·м ³)	$W_{H_2O} \cdot 10^3$, моль/(с·м ³)
Н-форма (исх.)	$2,78 \pm 0,42$	$4,82 \pm 0,72$	$22,8 \pm 4,0$	$73,0 \pm 4,0$
Fe-форма (мод.)	$1,03 \pm 0,11$	$1,72 \pm 0,24$	$8,1 \pm 0,9$	$52,0 \pm 1,0$
Н-форма (реген.)	$9,77 \pm 0,58$	$16,91 \pm 0,87$	$77,0 \pm 2,0$	$146,0 \pm 5,0$

Как видно из представленных данных, вследствие «отравления» ионами железа (III) наблюдается снижение значений ЧТСР, ЧЕП и K_{oy} примерно в 2,8 раза. Последующая регенерация мембран приводит к существенному росту эффективности ФИО - примерно в 3,5 раза по сравнению с исходной, что в свою очередь должно привести к улучшению массообмена при проведении противоточного процесса ХИО в КУМТ.

Глава 4. Разработка верхнего узла обращения потоков. Данная глава посвящена разработке верхнего узла обращения потоков (ВУОП), включающего в себя каталитический узел (КУ) для конверсии углекислого газа в воду по реакции метанирования и узел осушки (УО) для глубокого извлечения продуктовой воды из парогазовой смеси продуктов реакции адсорбционным методом. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.

^{**} - Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионной мембраны МФ-4СК. Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 18-22.

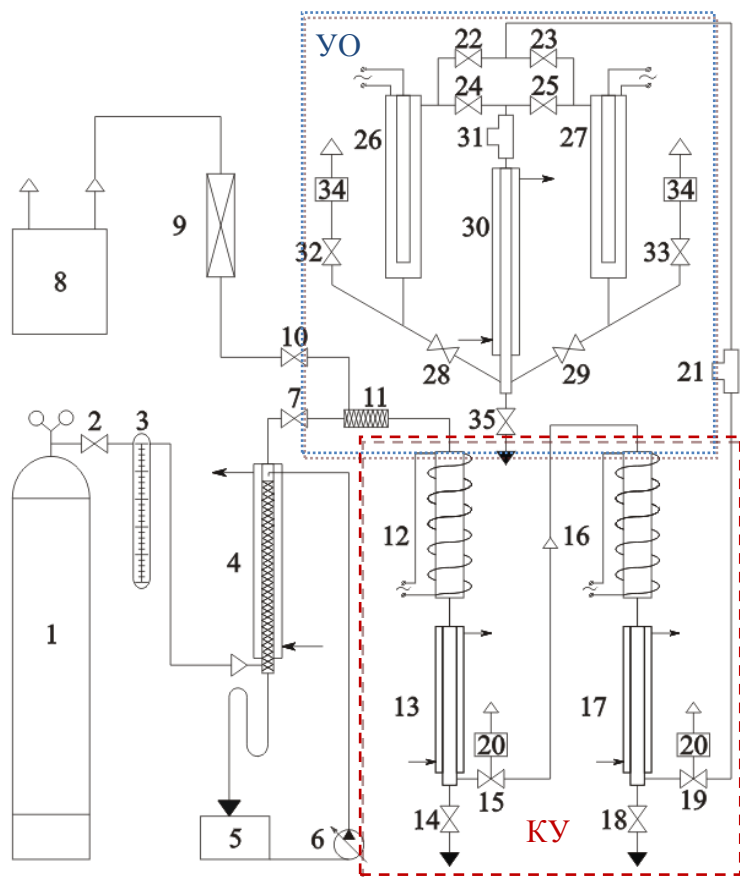


Рисунок 2. Схема ВУОП:

- 1 - баллон с CO_2 ;
- 2 - регулировочный вентиль;
- 3 - расходомер CO_2 ; 4 - насытитель;
- 5 - емкость для воды;
- 6 - циркуляционный насос;
- 7, 10, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 33 - запорные краны;
- 8 - электролизная установка;
- 9 - колонка с силикагелем;
- 11 - смеситель газов;
- 12 - I реактор метанирования;
- 16 - II реактор метанирования;
- 13, 7 - теплообменники - конденсаторы;
- 14, 15, 19, 18, 35 - краны-пробоотборники;
- 20 - датчик ПГА-12;
- 21, 31 - датчики гигрометра Center - 314;
- 26 - адсорбер I;
- 27 - адсорбер II;
- 34 - датчик гигрометра ИВГ-1

В основу КУ заложена концепция двухступенчатого превращения. КУ включает два последовательных реактора метанирования (12) и (16), снабженных на выходе теплообменниками (13) и (17), в которых конденсируются пары продуктовой воды. Для активации реакции используется катализатор $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$. На выходе каждого реактора КУ определяют состав газовой смеси методом газовой хроматографии на приборе Цвет - 500 и содержание остаточного углекислого газа с помощью портативного газоанализатора ПГА-12 (20). Также измеряют объемный поток газовой смеси на выходе КУ и ее влагосодержание (гигрометр Center - 314 (21)), а также скорость накопления конденсата воды в пробоотборниках (14) и (18). УО включает два попеременно работающих адсорбера (26) и (27), заполненных цеолитом марки NaX, и промежуточный теплообменник (30). Принцип действия УО состоит в том, что после проведения адсорбции паров воды в адсорбере I его постепенно прогревают до температуры регенерации при проток осушаемой газовой смеси, при этом основная часть десорбированной влаги конденсируется в промежуточном теплообменнике, откуда потом отводится через кран (35), а остаточные пары поглощаются цеолитом адсорбера II. По окончании десорбции цеолит охлаждается без протока газа, в то время как адсорбер II продолжает поглощать пары воды из осушаемой смеси. Таким образом адсорберы ра-

ботають в режимі адсорбції по череді. Глибина осушки газової суміші продуктів реакції метанірування визначається з допомогою гігрометра ИВГ-1.

При проведенні попередніх експериментів на КУ була визначена мінімальна температура проведення реакції метанірування на катализаторі $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$, яка склала ~ 443 К. Також показана можливість підтримання робочої температури в першій ступені КУ в режимі автонагріву, т.е. за рахунок тепла, виділяемого при реакції метанірування ($\Delta H_p(500 \text{ К}) = -175$ кДж/моль).

В процесі проведення попередніх експериментів спостерігали проскок CO_2 на виході КУ, що, ймовірно, пояснюється частичною дезактивацією катализатора внаслідок закоксування. В роботі була запропонована методика регенерації катализатора шляхом обробки його потоком вологого водороду при $T = 573$ К. В процесі обробки в водороді, виходящем з катализатора, відзначали присутність слідових кількостей вуглекислого газу і метану, що підтверджує наявність вуглеродсодержащих сполучень на поверхності катализатора. Ресурсне випробування регенерованого катализатора впродовж 40 годин при потоках робочих речовин $G_{\text{CO}_2} \approx 20$ нл/ч і $G_{\text{H}_2} = 100$ нл/ч і температурах реакторів $T_I = 558$ К (режим автонагріву) і $T_{II} = 523$ К показало стабільну ефективність КУ на рівні 98,2 % (відносна помилка визначення 3 - 7 %) без тенденції до погіршення, при цьому вміст залишкового CO_2 знаходився на рівні фону (0,01-0,04). В даній серії експериментів реакція метанірування повністю протікала в I реакторі КУ.

При проведенні експериментів з зміненим співвідношенням реагентів $G_{\text{CO}_2}:G_{\text{H}_2}=1:4,5$ ($G_{\text{CO}_2}=20$ л/ч, $G_{\text{H}_2}=90$ л/ч) були отримані значення ступені конверсії вуглекислого газу, близькі до 100%. Це свідчить про принципову можливість ефективної роботи КУ при зниженні споживання водороду на 10%.

При збільшенні потоків реагентів в 1,5 рази $G_{\text{CO}_2}=30$ л/ч, $G_{\text{H}_2}=135$ л/ч ($G_{\text{CO}_2}:G_{\text{H}_2}=1:4,5$) вихід реакції по воді після I реактора КУ зменшився в зв'язі з зменшенням часу контакту, тим не менше використання II реактора дозволило досягти загальної ефективності КУ не нижче 97,7 %.

Для проведення попередніх експериментів на УО була використана модельна суміш повітря - пари води. Була експериментально визначена ємкість однієї колонки по парам води до проскоку - 52,8%, що еквівалентно динамічній ємкості сорбента 13,7 г води/100 г цеоліта. В перерахунок на робочі умови в КУ потік осушуваного газу повинен складати ~ 40 л/ч з максимальною вологістю, відповід-

вующей точке росы 298 К. При этом в среднем поток паров воды равен 0,98 г/ч. При запасе по сорбционной емкости 100 % максимальная продолжительность работы одного адсорбера в режиме поглощения должна составлять 26,9 часа.

Критериями эффективной работы УО осушки являются глубокое извлечение воды из смеси продуктов реакции метанирования и количественный возврат воды, т.е. полная десорбция поглощенной влаги и ее конденсация. При проведении циклических испытаний адсорберов была получена глубина осушки, соответствующая точке росы осушенного газа 205-222 К, что удовлетворяет требованиям по извлечению воды из продуктов реакции метанирования, а степень возврата воды составила $\eta_{H_2O} = 97 \pm 3\%$. При этом длительная работа УО (284 ч для адсорбера I и 209 ч для адсорбера II) не показала тенденции к снижению его эффективности. Максимальная продолжительность регенерации цеолита составила 8,2 часа при допустимом времени адсорбции 26,9 часа, что подтверждает возможность эксплуатации УО в непрерывном режиме. Таким образом, работу УО следует считать стабильной, а предлагаемую схему извлечения воды из парогазовой смеси – эффективной.

Испытания ВУОП показали согласованную и стабильную работу КУ и УО в течение 24 часов с эффективностью не менее 98,4%, что удовлетворяет требованиям по полноте обращения потоков в разрабатываемой лабораторной установке для обеспечения ее разделительной способности.

Глава 5 посвящена созданию и испытанию лабораторной установки для разделения изотопов кислорода методом ХИО между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе с обращением потоков на богатом конце (см. рис. 3).

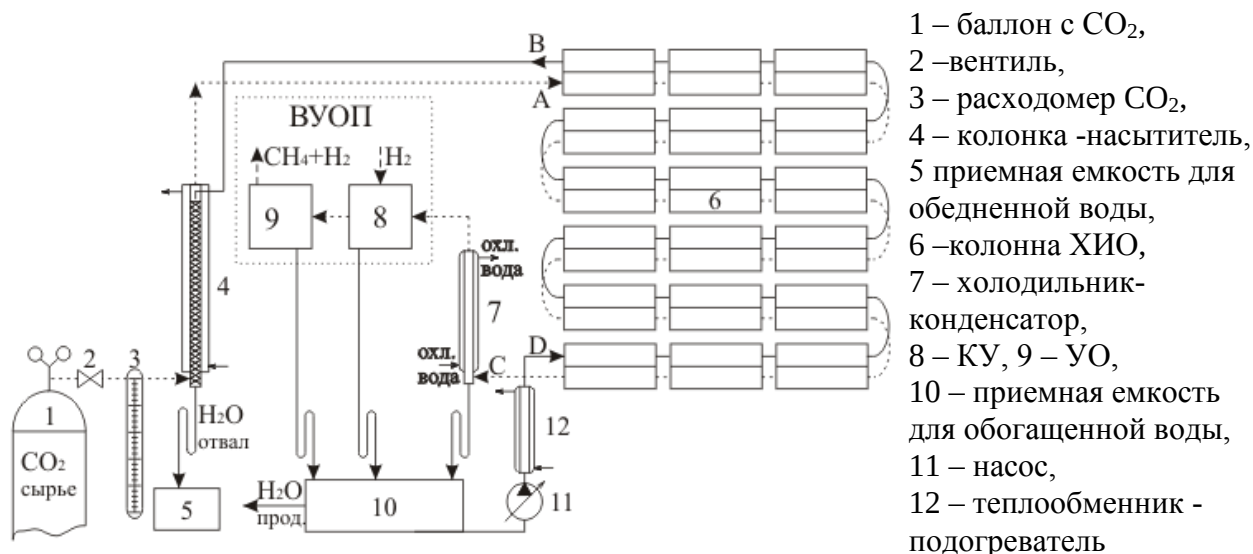


Рисунок 3. Принципиальная схема установки для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе с обращением потоков

Центральным элементом установки является колонна ХИО (6), состоящая из 18 КУМТ (площадь мембраны 42,5 см²/КУМТ, объем катализатора НТК-10-2ФМ 8 см³/КУМТ), помещенная в воздушный термостат. В колонну подают насыщенный парами воды углекислый газ природного изотопного состава, который на выходе из колонны поступает в ВУОП для конверсии в воду. Полученная вода подается в колонну изотопного обмена противотоком углекислому газу.

Экспериментальные данные по изотопному составу CO₂, отобранного на выходе из колонны через разные промежутки времени после начала эксперимента, помещены на диаграмму (рис.4), где приведены кривые выхода на стационар колонны, работающей с обращением потоков в безотборном режиме, рассчитанные с использованием уравнения Бабкова - Жаворонкова для разных допускаемых значений ЧТСР.

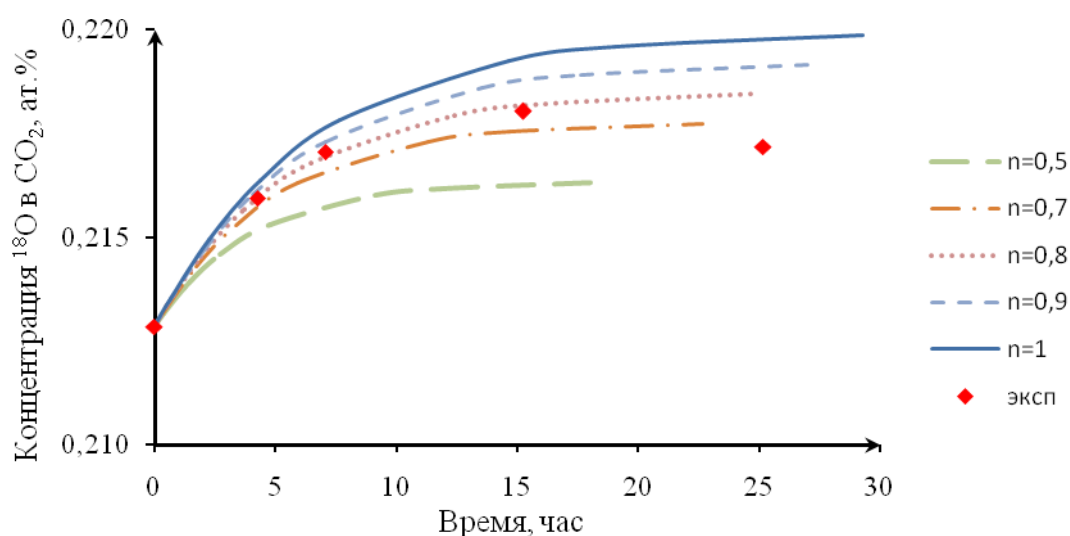


Рисунок 4. Экспериментальные данные и расчетные кривые изменения концентрации ¹⁸O в обогащенном углекислом газе во времени

Как видно из рисунка 4, экспериментально полученные точки в начальный период времени укладываются на кривую для $n = 0,8$, в этом случае один КУМТ при данных условиях проведения процесса эквивалентен $0,8/18=0,044$ ТСР. Следует отметить, что вскрытие колонны после эксперимента обнаружило значительное намокание катализатора (до 60%), которое вероятно возникает в процессе эксплуатации колонны вследствие конденсации паров воды на зернах катализатора, что объясняется недостаточно эффективным термостатированием колонны. Очевидно, при намокании катализатора блокируются его активные центры, что приводит к частичному или полному прекращению реакции КИО на данном участке колонны, и CO₂, не обмениваясь с водой, проходит далее, сохраняя изотопный состав. В то же время реакция ФИО, проте-

кающая на мембране, не вносит существенного изменения в установившийся профиль концентраций, ввиду малого изотопного эффекта, сопровождающего реакцию ФИО воды по кислороду. Таким образом, реально работают не более 40% ячеек, в связи с чем целесообразно пересчитать полученное число ступеней на ячейки с рабочим катализатором (8 ячеек). При этом один КУМТ будет эквивалентен $0,8/8=0,1$ ТСР.

Для точного определения разделительной способности КУМТ были проведены дополнительные эксперименты. Чтобы сократить время выхода на стационарный режим и избежать сложностей, связанных с анализом проб воды с концентрациями $[^{18}\text{O}]$, близкими к природному уровню, эксперимент проводили на колонне из 6 КУМТ на независимых потоках с использованием воды, обогащенной по ^{18}O . Кроме того, чтобы исключить ошибку определения разделительной способности колонны, связанную с техническими причинами, были проведены дополнительные работы, направленные на повышение эффективности прогрева колонны.

В таблице 5 приведены данные по изотопному составу рабочих веществ до и после колонны ХИО, полученные при рабочей температуре в колонне $343,3 \pm 1,1$ К, температуре в насытителе (4) 338 К и давлении в установке $\sim 0,1$ МПа, а также значения массообменных характеристик процесса ХИО, рассчитанных по аналогии с расчетом для эксперимента с независимыми потоками на одной ячейке КУМТ.

Таблица 5

Условия проведения ХИО между CO_2 и H_2O в разделительной колонне на основе КУМТ и данные изотопного анализа рабочих веществ

№	Поток		λ	$[^{18}\text{O}]$ в CO_2 , ат. %		$[^{18}\text{O}]$ в H_2O , ат. %		ЧТСР	ЧЕП	$K_{ox} \cdot 10^4$ $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
	G_{CO_2} , л/ч	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, мл/ч		x_0	x_k	y_0	y_k			
1	20	30	1	0,218	0,737	1,578	1,235	0,443	0,532	1,2
2	12,5		1,6		0,277		1,122	0,582	0,632	1,4

Из полученных данных видно, что снижение потока CO_2 в 1,6 раза при прочих одинаковых условиях позволяет интенсифицировать массообмен примерно в 1,2 раза, что может объясняться увеличением времени контакта парогазовой смеси со слоем катализатора и с поверхностью мембраны. При этом одна ячейка КУМТ эквивалентна 0,074 - 0,097 ТСР, что удовлетворительно согласуется с данными, полученными при проведении эксперимента на одиночной ячейке КУМТ и при оценке разделительной способности лабораторной колонны ХИО, работающей с обращением потоков.

На основании полученных данных проведена сравнительная оценка объема одной теоретической ступени разделения для разных способов проведения противоточного процесса ХИО между углекислым газом и водой. Показано, что при использова-

нии КУМТ объем ТСР составляет 0,12 - 0,2 дм³ (343 К, 0,1 МПа), что значительно меньше, чем при проведении процесса в насадочной колонне без использования гомогенных активирующих добавок (4 дм³ при 298 К и 1,5 МПа), но почти на порядок больше, чем для варианта с использованием добавок (0,03 дм³ при 323 К и 1,0 МПа). Однако учитывая технические проблемы, связанные с рециркуляцией этих добавок, можно сделать вывод о перспективности дальнейшего изучения процесса ХИО в этой системе с использованием КУМТ.

С технологической точки зрения скорость массообмена в колонне низкая, что обусловлено рядом причин: малой движущей силой процесса массопереноса (малое значение ϵ), медленным переносом воды через мембрану (стадия ФИО) и низкой скоростью стадии КИО (наблюдаемая активность катализатора не превышает 1,5 с⁻¹). Поиск или разработка более активного катализатора для проведения реакции КИО при данных рабочих условиях является самостоятельной задачей и требует отдельного рассмотрения. Для интенсификации ФИО можно использовать два не исключающих друг друга подхода. Во-первых, можно повысить проницаемость мембраны по воде, для этого можно проводить модификацию используемой мембраны МФ-4СК или подобрать/создать другую мембрану (в т.ч. композитную), создающую меньшее сопротивление переносу воды. Во-вторых, с учетом того, что рассматриваемая конструкция КУМТ характеризуется низкой удельной поверхностью контакта фаз (на порядки меньше соответствующей величины для высокоэффективной насадки), можно развить удельную поверхность мембраны. В этом направлении наиболее перспективным является создание мембранных модулей на основе полого волокна.

ВЫВОДЫ

1. Подобран гетерогенный катализатор реакции химического изотопного обмена между углекислым газом и парами воды - НТК-10-2ФМ.
2. Показана возможность осуществления ХИО между жидкой водой и углекислым газом на гетерогенном катализаторе НТК-10-2ФМ с использованием контактного устройства мембранного типа. При проведении экспериментов с независимыми потоками на колонне, содержащей от 1 до 6 ячеек КУМТ при температуре 333 – 348 К и давлении 0,1 МПа получено значение коэффициента массопередачи, приведенного к движущей силе в газовой фазе $K_{ox} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, при этом одна ячейка КУМТ эквивалентна 0,07-0,09 ТСР.

3. Показано, что проведение модификации мембраны МФ-4СК ионами железа (III) с последующим переводом в Н-форму позволяет не только восстановить, но и повысить проницаемость мембраны.
4. Создан лабораторный стенд, имитирующий работу ВУОП и включающий каталитический узел конверсии углекислого газа в воду и узел глубокого извлечения воды из продуктов реакции метанирования адсорбционным методом, обеспечивающий степень возврата воды не менее 98,4 %, что удовлетворяет заданным требованиям по полноте обращения потоков.
5. Создана первая лабораторная установка для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе с верхним узлом обращения потоков. Показана устойчивая работа отдельных узлов и установки в целом в течение 32 часов непрерывной работы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Создание верхнего узла обращения потоков для установки разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой // Перспективные материалы. 2010. Спец. вып. 8. С. 247 -251.
2. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Особенности фазового изотопного обмена воды в контактных устройствах мембранного типа // Химическая технология. 2010. Том 11. № 9. С. 543-548.
3. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б., Третьякова С.Г. Влияние состояния мембраны на эффективность фазового изотопного обмена воды в мембранных контактных устройствах // Перспективные материалы. 2011. Спец. вып. 10. С. 258 -262.
4. Третьякова С.Г., Розенкевич М.Б., Растунова И.Л. Совершенствование спектрофотометрической методики определения железа в растворе при его комплексообразовании с о-фенантролином // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2007. Т. XXI. № 8 (76). С. 18-22.
5. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Исследование возможности использования реакции Сабатье как способа обращения потоков для изотопного обмена в системе углекислый газ – вода // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2008. Т. XXII. № 8 (88). С. 70-75.

6. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Разработка узла обращения потоков для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой // «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул в лазерных, плазменных и нано-технологиях»: Сб. докл. XII Междунар. науч. конф., Звенигород, 2008. С. 346-351.
7. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Разработка конструкции верхнего узла обращения потоков для установки разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между водой и углекислым газом // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2009. Т. XXIII, № 8 (101). С. 56-61.
8. Нагурный О.А., Третьякова С.Г., Прокунин С.В., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Взаимодействие катионообменной мембраны МФ-4СК с водными растворами соли Fe^{3+} // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2009. Т. XXIII, № 8 (101). С. 51-56.
9. Третьякова С.Г., Любшина Д.В., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Исследование полноты конверсии углекислого газа в воду в верхнем узле обращения потоков для установки разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2010. Т. XXIV, № 8 (113). С. 8-13.
10. Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Третьякова С.Г. Перспективы использования мембраны «Nafion» для осуществления многоступенчатого каталитического изотопного обмена с участием воды // Мембраны - 2010: Тез. докл. Всерос. науч. конф. Москва, 2010. С. 139-140.
11. Чеботов А.Ю., Третьякова С.Г., Растунова И.Л. Разделительная установка с мембранными контактными устройствами для детритизации легкой воды методом изотопного обмена в системе вода-водород // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: материалы школы-конференции. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. С. 180-181.
12. Третьякова С.Г., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю. Установка для разделения изотопов кислорода методом химического изотопного обмена между углекислым газом и водой с обращением потоков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2011. Т. XXV, № 7 (123). С. 60-65.