

61:03-5/1728-7

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

ЛИЗУНОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА С ТЕРМИЧЕСКИМ ОБРАЩЕНИЕМ ПОТОКОВ В  
СИСТЕМЕ  $\text{CO}_2$  – КАРБАМАТ ДЭА В ТОЛУОЛЕ

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель

д.х.н., проф. Андреев Б.М.

Москва, 2002

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Литературный обзор.....</b>	<b>10</b>
1.1 Основные методы получения $^{13}\text{C}$ .....	10
1.1.1 Цианидный способ.....	10
1.1.2 Бикарбонатный способ .....	14
1.1.3. Разделение изотопов углерода методом химобмена между окисью углерода и её комплексом с водным раствором однохлористой меди и хлористого аммония.....	19
1.1.4 Разделение изотопов углерода методом ректификации .....	24
1.1.5 Диффузионные методы получения $^{13}\text{C}$ .....	31
1.1.6 Оптические методы получения $^{13}\text{C}$ . ....	36
1.1.6.1. Принципы оптических методов разделения изотопов применительно к разделению изотопов углерода. ....	36
1.1.6.2. Лазерный разделительный комплекс “Углерод” .....	41
1.2 Карбаматный способ разделения изотопов углерода.....	44
1.2.1. Основы карбаматного способа .....	44
1.2.2. Химическое равновесие при абсорбции $\text{CO}_2$ безводными растворами аминов .....	46
1.2.3 Коэффициент разделения изотопов углерода в системах состава $\text{CO}_2$ – аминокомплекс .....	55
1.2.4. Массообмен при разделении изотопов углерода в системах состава $\text{CO}_2$ – аминокомплекс.....	63
1.3 Сравнение различных методов получения $^{13}\text{C}$ .....	90
1.4. Выводы из литературного обзора .....	93
<b>2. Исследование основных физико-химических свойств растворов карбаматов аминов. Выбор оптимальной пары амин-растворитель. ....</b>	<b>95</b>
2.1. Исследование основных физико-химических свойств растворов карбаматов аминов .....	96

2.1.1 Подготовка исходных растворов аминов.....	реагентов и приготовление	
		96
2.1.2 Определение основных физико-химических свойств растворов карбаматов аминов. ....		100
2.2. Выбор оптимальной пары амин-растворитель. ....		131
2.3. Выводы из главы 2 .....		139
3. Исследование гидродинамических характеристик системы $\text{CO}_2$ – карбамат ДЭА в толуоле.....		140
3.1. Лабораторная установка для изучения процесса разделения изотопов методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков фаз .....		141
3.1.1 Схема лабораторной установки.....		141
3.1.2 Описание работы лабораторной установки .....		144
3.1.3 Порядок пуска и остановки лабораторной установки .....		146
3.1.4 Методика измерения и контроля концентрации ДЭА в рабочем растворе .....		148
3.2 Исследование гидравлического сопротивления насадочного слоя и пропускной способности насадок СПН .....		151
3.3 Исследование удерживающей способности насадок СПН.....		161
3.4. Выводы из главы 3 .....		165
4. Исследование процесса обращения потоков фаз в системе $\text{CO}_2$ – аминокомплекс ДЭА в толуоле.....		166
4.1 Методика анализа микроконцентраций $\text{CO}_2$ в безводных растворах аминов.....		167
4.2 Процесс обращения потоков фаз в системе $\text{CO}_2$ - карбамат ДЭА в толуоле.....		176
4.3. Выводы из главы 4 .....		180
5. Разделение изотопов углерода в системе $\text{CO}_2$ – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле.....		181

5.1      Анализ изотопного состава газа. Принципы и методики обработки экспериментальных данных.....	181
5.1.1. Состав газовой фазы. ....	181
5.1.2 Изотопный анализ газа .....	184
5.1.2.1 Назначение и устройство масс-спектрометра МИ-1309.....	184
5.1.2.2 Методика отбора проб на изотопный анализ, обработка масс-спектров.....	186
5.1.2.3 Частота отбора проб на изотопный анализ. ....	188
5.1.2.4 Особенности изотопного анализа. ....	191
5.1.3 Методики обработки экспериментальных данных. ....	194
5.1.3.1. Методика определения эффективности массообмена в системе CO <sub>2</sub> – карбамат ДЭА в толуоле. ....	196
5.1.3.2. Методика определения коэффициента разделения в системе CO <sub>2</sub> – карбамат ДЭА в толуоле.....	197
5.1.3.3 Методика определения удерживающей способности нижнего узла обращения потоков фаз. ....	198
5.2 Исследование процесса разделения изотопов в системе CO <sub>2</sub> – карбамат ДЭА в толуоле.....	199
5.2.1 Определение эффективного коэффициента разделения в системе CO <sub>2</sub> – карбамат 3М ДЭА в толуоле .....	203
5.2.2. Исследование эффективности массообмена в системе CO <sub>2</sub> – карбамат 3М ДЭА в толуоле. ....	210
5.3 Сравнение различных систем при реализации карбаматного процесса ....	221
5.4. Выводы из главы 5 .....	225
Выводы .....	226
Список использованной литературы.....	227

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод имеет два наиболее распространённых стабильных изотопа:  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  с атомными массами 12,000000 и 13,003355 соответственно. Всего данный элемент имеет 8 изотопов (с учётом ядерных изомеров). Диапазон изотопных масс: 9 ÷ 16. Перечень основных изотопов углерода представлен в табл. 1.

Таблица 1.

### Характеристики основных изотопов углерода [1]

нук- лид	атомная масса	распрост- ранённость в природе, %	$T_{1/2}$	тип и энергия распада, М	ядерный спин, L	применение
$^{11}\text{C}$	11,011430	0	20,3 мес	$\beta^-$ (1,982); $\gamma$	$3/2^-$	метка
$^{12}\text{C}$	12,000000	98,90	стабилен		$0^+$	
$^{13}\text{C}$	13,003355	1,10	стабилен		$1/2^-$	ЯМР, медицина
$^{14}\text{C}$	14,003241	следы	5730 лет	$\beta^-$ (0,15648); нет $\gamma$	$0^+$	метка

Как видно из табл. 1, природная концентрация редкого изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1,10 %. Стандарт природной изотопной концентрации - PDB (США, известняк штата Южная Каролина).

На сегодняшний день редкий стабильный изотоп  $^{13}\text{C}$  нашёл достаточно широкое применение. Он используется для изучения механизма химических реакций и биохимических реакций в медицине, там, где невозможно использование радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  [2, 3-6].

В физике стабильные изотопы углерода используют при изучении ядерных реакций, определении ядерных констант, исследовании неупругого рассеяния поляризованных протонов и т. д. [7-10] Особое значение тяжелый изотоп углерода  $^{13}\text{C}$  имеет для выяснения механизмов процессов, происходящих в живых организмах [2, 11-12].

Создание ЯМР-спектрометров и методов, позволяющих определить положение метки  $^{13}\text{C}$  в сложных органических соединениях и даже в биологических объектах без их разрушения, послужили мощным стимулом для разработки эффективных методов разделения стабильных изотопов углерода, синтеза широкого спектра изотопомодифицированных соединений и различных вариантов спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . С ее помощью можно быстро получать ценную информацию о строении и динамике структурных компонентов, природе внутриклеточной среды, первичных и вторичных путях обмена в культуральной среде и т. д [11].

Перспективной сферой применения стабильных изотопов углерода является диагностика различных функциональных нарушений в организме: почечной недостаточности, нарушения обменных процессов печени, диабета, кислородного голода сердечной мышцы, легочной недостаточности и др. [13-15] Имеется большое число публикаций по диагностике ряда метаболических нарушений, обусловленных дисфункцией эндокринных и других органов с применением соединений, модифицированных углеродом-13 [13-17].

Разработан уникальный метод диагностики заболеваний с применением меченых  $^{13}\text{C}$  соединений. Это так называемые тесты дыхания. Препарат, принимаемый пациентом, претерпевает в организме изменения, связанные с протеканием биохимических реакций в разных органах. Через некоторое время препарат частично или полностью разлагается и выводится из организма. Содержащийся в препарате углерод в процессе реакций обмена окисляется и выводится в виде углекислого газа через легкие в выдыхаемом воздухе [18 - 20]. Если изотопный состав содержащегося в препарате углерода отличен от

природного, то появление в выдохе углекислоты, содержащей углерод препарата, приводит к отличию от природного изотопного состава углерода углекислоты, что может быть зарегистрировано с помощью соответствующей аппаратуры [11, 21, 22]. Имея информацию о путях и скоростях метаболических превращений препарата в исследуемом органе и вводя в него изотопную углеродную метку, можно сделать вывод о состоянии органа по содержанию введенного в препарат изотопа в выдыхаемом воздухе. Исследования такого рода, проводимые ранее в основном для решения научных биомедицинских задач, начали с недавнего времени использоваться в повседневной клинической практике. Краткий перечень приложений теста дыхания представлен в табл. 2.

Наибольшее распространение получил так называемый уреазный тест, призванный определять наличие в желудочно-кишечном тракте *helicobacter pilory* - бактерии, ответственной за возникновение подавляющего числа наиболее распространенных заболеваний желудочно-кишечного тракта - язвенных болезней и

Таблица 2.

Тесты с использованием веществ, меченных  $^{13}\text{C}$  [2]

Диагностируемый	Заболевание	Вещество для теста	Результат теста
Желудок	Язва, гастрит, лимфома	Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Наличие H-pilory
Кишечник	Диарея	D-ксилоза $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$	Нарушение бактериального
Печень	Гепатит, цирроз	L-аминофенолпропионовая кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH})_2\text{CO}_2\text{H}$	Нарушение функции печени
Печень	Для определения концентрации в крови фармпрепаратов, впитываемых через печень	Кофеин	Определение содержания цитохрома CYP IA2 в печени

гастритов. Более того, есть предварительные указания на то, что устранение этой бактерии в 70% случаев приводит к регрессии ранних стадий лимфомы желудка [18,19]. Тест основан на способности выделяемого бактерией фермента - уреазы быстро разлагать мочевину на аммиак и углекислоту. Таким образом, присутствие в выдыхаемом воздухе (вскоре после приема препарата с изотопно меченной мочевиной) углекислоты с увеличенным содержанием изотопа углерода свидетельствует об инфицированности пациента указанной бактерией. Простота, надежность, быстрота проведения и безопасность тестов дыхания для пациентов позволяют делать оптимистический прогноз относительно этой диагностики. Определенным ориентиром здесь могут служить США - ежегодно здесь проводится около 2 млн. тестов с использованием препаратов, меченых изотопами углерода [2].

Второй по количеству используемого изотопа  $^{13}\text{C}$  областью является агрохимия, где препараты, меченные тяжелым изотопом углерода  $^{13}\text{C}$ , применяются для изучения структуры органических веществ почвы, процессов их взаимодействия между собой, с минеральными частицами и низкомолекулярными ксенобиотиками типа пестицидов и гербицидов [23]. В конце 80-х годов произошел качественный скачок в применении метода ЯМР для биохимических исследований — наряду с расширением возможностей ЯМР в изучении ядер Н, С, М, Р и др. был разработан так называемый CPMAS-метод твердофазной регистрации спектров, включающий в себя кросс-поляризационную спектроскопию с вращением образца под определенным углом, названным позднее "магическим". Это позволило получать в импульсном режиме достаточно удовлетворительные по разрешению спектры ЯМР твердофазных препаратов. Серьезный прогресс в параметрической интерпретации таких спектров был достигнут с применением специальной математической обработки спектров на основе рядов Фурье (так называемая фурье-трансформация спектров), позволяющей выделить и количественно

оценить синглетные линии ЯМР при высоком уровне шумов. Это позволило к настоящему времени разработать достаточно надежную методику изучения состояния и структурного окружения атомов  $^{2}\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{K}$   $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  и в препаратах гумусовых веществ [24].

Широкое использование изотопов углерода, в свою очередь, стимулирует дальнейшее развитие методов и технологии их разделения. Накоплен обширный материал по разделению изотопов углерода такими традиционными методами, как химический изотопный обмен, ректификация и диффузия газообразных соединений углерода и др.[25] Первым в промышленных масштабах был реализован цианидный способ [26]. В настоящее время основные количества  $^{13}\text{C}$  получаются путём низкотемпературной ректификации окиси углерода [27-28]. Также имеются сообщения в печати о промышленной реализации лазерного метода разделения изотопов углерода [29]. Перспективными являются два метода, основанные на реакциях химического изотопного обмена: карбаматный способ и система оксид углерода – комплекс СО с водным раствором однохлористой меди и хлористого аммония [30, 31]. Интересным, но имеющим существенный недостаток, можно назвать бикарбонатный способ [32]. Далее в разд. 1 будут подробно описаны все вышеперечисленные методы.

Мировое производство изотопа  $^{13}\text{C}$  на сегодняшний день находится на уровне 300 кг/год. Практически весь получаемый  $^{13}\text{C}$  производится методом низкотемпературной ректификации [33].

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Основные методы получения $^{13}\text{C}$

В данном разделе рассматриваются основные особенности, достоинства и недостатки химобменных систем, с помощью которых можно осуществлять концентрирование изотопа  $^{13}\text{C}$ : цианидной, бикарбонатной и системы  $\text{CO} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{CO})$ . Кроме химобменных систем, рассмотрены метод получения  $^{13}\text{C}$  низкотемпературной ректификацией, диффузионные, термодиффузионные и лазерный методы получения  $^{13}\text{C}$ . Проводится краткий сравнительный анализ изложенных методов.

#### 1.1.1 Цианидный способ

Описываемый в настоящем разделе способ основан на реакции химического изотопного обмена между газообразным  $\text{HCN}$  и раствором цианистого натрия, в результате которого  $^{13}\text{C}$  концентрируется в газообразном  $\text{HCN}$  по реакции (1.1) [26]:



Расчетная константа равновесия этой реакции изотопного обмена  $K_1$  имеет следующие значения, приведенные в табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Значения константы равновесия химического изотопного обмена между  $\text{HCN}$  и  $\text{NaCN}$  [34]

T, K	273	298	400
$K_1$	1,034	1,030	1,020

Цианистый водород хорошо растворяется в водном растворе  $\text{NaCN}$ . Процесс растворения  $\text{HCN}$  сопровождается изотопным эффектом ( $\alpha_p = 0,995$ ) [35]. Это означает, что в процессе абсорбции изотопный эффект противоположен направлению разделения основной реакции изотопного обмена. Эффективный коэффициент разделения в данной системе  $\alpha_{\text{эфф}}$  выражается уравнением (1.2):

$$\bar{\alpha} = \alpha_{x_{\text{но}}} M_1 + \alpha_p M_2 \quad (1.2)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – доли  $\text{NaCN}$  и  $\text{HCN}$ , растворенных в жидкой фазе, от суммарного количества углерода в растворе [25, 36]. Как известно, во многих процессах разделения изотопов необходимо сводить к минимуму роль абсорбции даже в тех случаях, когда направление разделения изотопов в процессе абсорбции совпадает с направлением разделения по основной реакции, ввиду, как правило, более низких значений коэффициента разделения для процессов фазового изотопного обмена [36]. Очевидно, что при разделении изотопов углерода цианидным способом роль абсорбции ещё более необходимо сводить к минимуму.

Уменьшение  $M_2$  осуществляют: увеличением концентрации раствора  $\text{NaCN}$  и уменьшением рабочего давления. Обычно для разделения используют растворы  $\text{NaCN}$  с концентрацией  $4,5 - 4,7 \text{ M}$  [26, 35].

Для увеличения  $\alpha_{\text{эфф}}$  необходимо понижать рабочее давление в процессе изотопного обмена. Однако с понижением  $P$  ухудшается интенсивность массообмена. При максимальном отношении  $(\alpha_{\text{эфф}} - 1)/\text{ВЭТС}$  давление, обеспечивающее минимальную высоту разделительной установки, будет оптимальным [35]. По данным Коэна, полученным расчетным путем, оптимальное давление в системе составляет 0,11 атм.

По экспериментальным данным [26, 32]  $P_{\text{опт}} = (0,10 \div 0,13)$  атм. В этих условиях, по данным Беккера [37],  $\alpha_{\text{эфф}} = 1,025$ . Известно, что изотопный обмен в системе  $\text{HCN} - \text{NaCN}$  протекает быстро, что подтверждается результатами испытаний каскадов.

Обращение потоков при цианидном способе разделения изотопов углерода происходит по реакциям:



Во всех работавших каскадах реакция для верхнего узла обращения потоков осуществлялась непосредственно в верхней части колонн изотопного обмена, за исключением самой верхней части каскада, где перед насосом устанавливался специальный абсорбер в виде насадочной колонны. Генерация  $HCN$  происходит также в колонном аппарате, в верхнюю часть которого подают растворы  $NaCN$  и  $H_2SO_4$ , а в нижней проводят кипячение раствора  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ . [37, 38]

В течение многих лет в США работал четырехступенчатый каскад (I ступень — 76 мм / 17,7 м, II ступень — 50 мм / 16,2 м, III ступень — 32 мм / 12,2 м, IV ступень — 18 мм / 7,6 м), производивший до 1 г  $^{13}C$ /сут с концентрацией 60% ат.[39] Некоторые сведения о каскаде, использованном Беккером для получения 1,04 г/сут  $^{13}C$  с концентрацией 12%, даны в табл. 1.2.

Таблица 1.2.

Основные характеристики четырехступенчатого каскада для разделения изотопов углерода цианидным способом (насадка — стеклянные спирали Фенске)

Ступень	d, мм	H, м	поток р-ра 4,5 М $NaOH$ , мл / ч	$x_B$ , %
I	37,0	2,6	550	1,85
II	24,8	2,6	330	3,0
III	16,9	2,6	180	4,7
IV	11,9	5,2	140	11,75

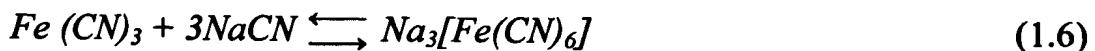
Одним из основных недостатков процесса является токсичность участвующих в обмене веществ —  $NaCN$  и  $HCN$ . Поэтому необходимо принимать особые меры предосторожности на всех стадиях работы, обеспечивать высокую плотность аппаратуры и надежную систему вентиляции рабочего помещения.

При использовании системы  $HCN - NaCN$  нужно учитывать склонность  $HCN$  к полимеризации, ускоряемой неорганическими и органическими основаниями, в том числе цианидами. Продуктом полимеризации является

азульмовая кислота, представляющая собой твердое темнокоричневое вещество, забивающее насадку. Образование твердых продуктов полимеризации нежелательно и по той причине, что они не участвуют в изотопном обмене, выводя часть обогащенного продукта из установки.

Склонность  $HCN$  к полимеризации в некоторой мере уменьшается введением в раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , обычно используемого в промышленности в качестве стабилизатора  $HCN$ . Еще более эффективным стабилизатором является  $Na_2S$ . Концентрация стабилизаторов  $Na_2SO_3$  или  $Na_2S$ , добавляемых в раствор  $NaOH$ , составляет 0,2 М. Однако и в присутствии  $Na_2SO_3$  образуется вещество черного цвета, удаляемое из каскада только в результате обработки кислотами или щелочами. В присутствии  $Na_2S$  образуется светлокоричневый продукт, который заметно растворяется в горячей воде и содержит до 40 % S.

Одним из наиболее характерных химических свойств иона  $CN^-$  является повышенная склонность этого иона к входению во внутреннюю сферу комплексных соединений. Процесс образования комплексных цианидов легко протекает при действии избытка цианид-иона на соли тяжелых металлов по следующей схеме:



Наличие в щелочи, используемой для создания потока  $NaCN$ , некоторого количества примесей солей тяжелых металлов (в частности, железа), которые могут образовывать с  $CN^-$  ионами комплексные цианиды, влияет на процессе разделения. Скорость обмена образовавшихся комплексных цианидов с  $HCN$  и  $NaCN$  очень мала [32]. Изотопный состав углерода, вошедшего в состав комплекса, по мере прохождения его по колонке практически не изменяется. Образование комплексных цианидов идет в верхней части каскада, где концентрация  $^{13}C$  максимальна. Таким образом, создается поток обогащенного

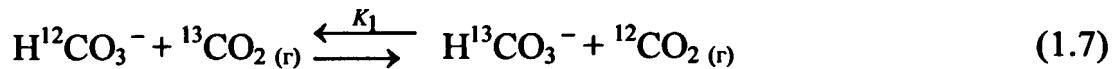
$^{13}C$ , который идет в отвал, составляя дополнительный отбор. Во избежание этого необходимо использовать очень чистую щелочь, не содержащую следов Fe, Cr и др. Для удаления следов тяжелых металлов, а также для образования стабилизатора –  $Na_2S$  – раствор  $NaOH$  насыщают в нужном количестве сероводородом. Приготовленную щелочь хранят в гуммированной или в пластиковой аппаратуре во избежание загрязнения ее солями металлов или кремниевой кислоты. При нейтрализации  $NaOH$  газообразным  $HCN$  в верхней части колонны может выпадать кремниевая кислота, забивающая насадку.

Из-за того, что технический  $NaCN$  содержит иногда карбонаты, в  $HCN$  может содержаться значительное количество  $CO_2$ , скапливающегося в верхней части колонн и нарушающего их работу. Поэтому раствор  $NaCN$  целесообразно обрабатывать гидроокисью кальция с последующей фильтрацией  $CaCO_3$ .

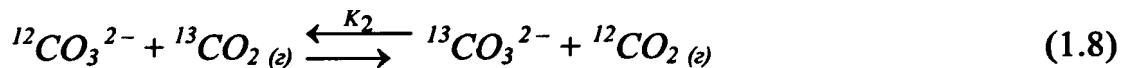
Существенным недостатком способа является дороговизна  $NaCN$ . На данный момент он уже практически не используется для получения изотопа  $^{13}C$ .

### 1.1.2 Бикарбонатный способ

В основе бикарбонатного способа лежит реакция изотопного обмена между бикарбонат - ионом и углекислым газом, предложенная для разделения изотопов углерода ещё в 1936 г Юри с сотрудниками [32, 40]:



Величина коэффициента разделения  $\alpha$ , определённая ими экспериментально, оказалась равной при комнатной температуре 1,012. Так как в растворах бикарбонатов всегда присутствует в том или ином количестве карбонат – ион, то возможно протекание другой реакции изотопного обмена (1.8):



Величина  $\alpha = K_2$  для этой реакции изотопного обмена была рассчитана Юри и оказалось равной 1,016 и 1,012 при 0 и 25 °C соответственно. Кроме того,

возможен изотопный обмен между газообразным и растворённым углекислым газом по реакции (1.9):

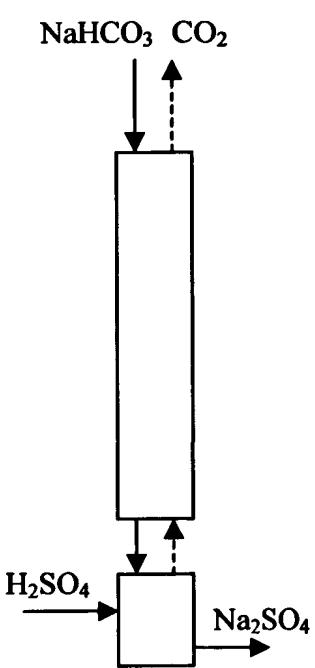
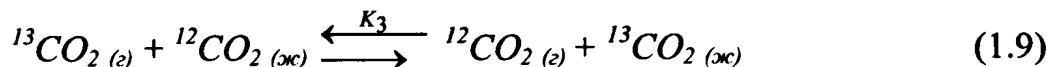


Рис. 1.1. Принципиальная схема разделения изотопов углерода бикарбонатным способом.

По экспериментальным определениям, подкреплённым статистическими расчётами [40, 41], при 25 °C величины  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  равны соответственно 1,0077, 1,013 и 1,0008.

Величина  $\alpha_{\text{эфф}}$  может быть выражена уравнением:

$$\alpha_{\text{эфф}} = M_1 K_1 + M_2 K_2 + M_3 K_3 \quad (1.10)$$

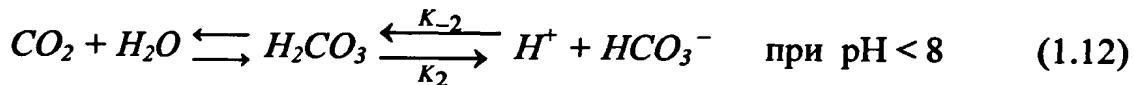
где  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  – доли  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов и  $\text{CO}_2 \text{ (ж)}$  в растворе от суммарного количества углерода в растворе. Величина  $\alpha_{\text{эфф}}$  будет зависеть от всех факторов, влияющих на величины  $M_i$  и  $K_i$ , а именно, от температуры и давления в системе, pH раствора.

Принципиальная схема процесса разделения изотопов углерода рассматриваемым способом чрезвычайно проста (рис 1.1). Реакция

изотопного обмена между газообразным  $\text{CO}_2$  и ионами  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в водном растворе обладает рядом преимуществ, которые говорят за применение этой системы для разделения изотопов углерода. В основном это – доступность и дешевизна исходных реагентов, достаточная величина  $\alpha_{\text{эфф}}$ , лёгкость и полнота обращения потоков фаз, удовлетворительные коррозионные свойства.

Однако практическое использование этой системы затруднено очень малой скоростью изотопного обмена. Исследованиями А. И. Бродского и его сотрудников установлено, что элементы, входящие в состав кислотных

радикалов  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$  и др., не обмениваются или обмениваются с очень малой скоростью с теми же элементами, находящимися в газовой фазе, в некоторых состояниях окисления [42]. Изотопный обмен может идти не непосредственно, а главным образом через реакцию гидролиза анионов. Эти теоретические предположения полностью подтвердились в применении к системе  $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ . Работами Юри и Миллса [ ] показано, что при концентрировании изотопов углерода бикарбонатным способом наиболее медленной стадией обмена является гидратация  $CO_2$ , которая может протекать по двум реакциям:



В интервале значений pH от 8 до 10 указанные реакции идут с соизмеримыми скоростями. Экспериментально было показано, что константа скорости реакции изотопного обмена равна константе скорости реакции гидратации  $CO_2$ . Следовательно, скорость изотопного обмена между  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ -ионами будет зависеть от всех факторов, влияющих на скорость гидратации  $CO_2$ . Величины  $k_1$  и  $k_2$  измерялись многократно и различными методами, в ходе изучения обмена изотопов углерода и кислорода. Основные литературные данные по величинам  $k_1$  и  $k_2$  описываются следующими уравнениями [43]:

$$\ln(10^6 k_1) = 48,08 - 12,720 / T \quad (1 - 70 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1.13)$$

$$\ln(10^3 k_2) = 34,69 - 9252 / T \quad (1 - 70 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1.14)$$

где  $[k_1] = [\text{сек}^{-1}]$ ,  $[k_2] = [\text{сек}^{-1}]$ .

Юри и Миллс установили, что при разделении изотопов углерода бикарбонатным способом величина ВЭТС сводится к химической составляющей, так что:

$$BETC = h_{x_{\text{sum}}} \sim \frac{w_x}{[CO_2] \{ k_1 [OH^-] + k_2 [H_2O] \}} \quad (1.15)$$

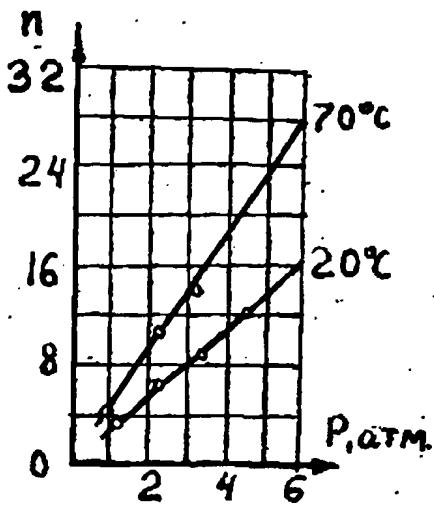


Рис. 1.2 Влияние давления и температуры на величину ВЭТС при обмене между  $CO_2$  и  $HCO_3^-$

где  $w_x = S / F_x$ ,  $S$  – [моль / см<sup>2</sup> мин] – плотность орошения,  $F_x = H_{\text{кол}} / V$  – доля объема колонны, занятая жидкостью. Это уравнение отображает тот факт, что в рассматриваемом процессе массопередача лимитируется скоростями реакций гидратации  $CO_2$ , т. е. ВЭТС зависит от величин  $k_1$  и  $k_2$ . Поскольку они малы, ВЭТС при атмосферном давлении очень велика и составляет, в зависимости от температуры, от 1600 до 450 мм. Снижение величины ВЭТС можно добиться увеличением давления и температуры.

Поскольку  $[CO_2]_{(ж)} = f(P)$ , то увеличение давления приводит к увеличению концентрации  $CO_2$  в растворе, что способствует увеличению скорости гидратации, но одновременно это приводит к снижению  $\alpha_{\text{эфф}}$ . По экспериментальным данным  $\varepsilon_{30 \text{ atm}} = 0,5 \varepsilon_{1 \text{ atm}}$ . При увеличении температуры будут снижаться  $[CO_2]_{(ж)}$  и величины  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ . В то же время при повышении температуры увеличиваются  $k_1$  и  $k_2$  [44]. Совместное влияние температуры и давления на процесс разделения изотопов углерода бикарбонатным способом изучалось Девятых Г. Г. на колонне высотой 2 м в интервале температур 20 – 70 °C и давлений  $P = 1 – 6$  атм. Полученные при этом результаты показаны на рис. 1.2. Таким образом, применение повышенных давлений и температуры даёт возможность свести величину ВЭТС к нескольким сантиметрам. Наряду с увеличением скорости гидратации в этих условиях существенную роль в снижении ВЭТС приписывают увеличению скорости перехода  $CO_2$  через поверхность раздела фаз газ – жидкость. Основываясь на существенном уменьшении ВЭТС при работе под давлением, Рейд и Юри рассчитали полупромышленный каскад

производительностью около 4 г  $^{13}\text{C}$ /сутки с концентрацией 33%  $^{13}\text{C}$  [45]. Предполагалось, что каскад будет работать при давлении 16 атм. Основные характеристики каскада приведены в табл. 1.3. Период накопления такого каскада составляет, по расчёту, 87 суток.

Было показано, что при работе под атмосферным давлением оптимальной концентрацией бикарбоната натрия является  $\text{C}_{\text{NaHCO}_3} = 0,5$  моль/л [45].

Таблица 1.3

Основные параметры каскада для разделения изотопов углерода бикарбонатным способом

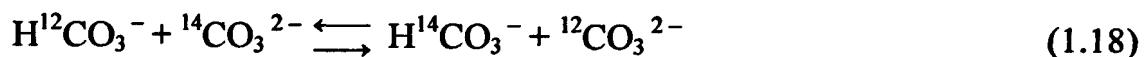
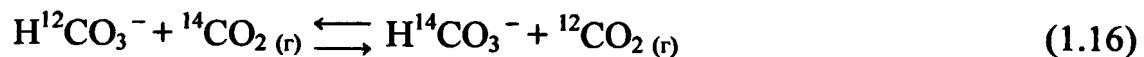
№ ступени	внутренний диаметр КИО, мм	высота, м	поток $\text{CO}_2$ , моль/мин	% $^{13}\text{C}$
1	76	24	0,726	2,05
2	56	25	0,395	3,85
3	42	26	0,219	6,93
4	31	26,5	0,123	12,3
5	24	27	0,073	20,9
6	19	27,5	0,048	33,0

Значительное число работ было проведено с целью найти подходящий катализатор, ускоряющий изотопный обмен между  $\text{CO}_2$  и бикарбонат – ионом. Одним из первых и наиболее эффективных катализаторов оказался фермент, так называемая “угольная ангидраза”, получаемая из эритроцитов крови крупных животных и используемая в виде добавок её спиртовохлороформового раствора к рабочему раствору. Так как ангидраза разрушается при нагревании выше 55 °С, неустойчива при  $\text{pH} < 4$  и более 11, она не нашла широкого применения в практике разделения изотопов [36]. Попытки найти гетерогенные катализаторы оказались практически

безуспешными, хотя в отдельных случаях наблюдалось катализитическое действие насадки, изготовленной из алюмосиликатного катализатора, активированного угля типа БАУ и т. д.

Также изучалось влияние на обмен изотопов углерода различного рода добавок, растворяющихся в воде и увеличивающих растворимость  $\text{CO}_2$ . В частности, эффективными оказались добавки к рабочему раствору ацетона. Опытами, проведёнными в МГУ им. М. В. Ломоносова, показано, что добавление к раствору 5% ацетона приводит в отдельных случаях к снижению ВЭТС вдвое [46]. При этом предполагалось, что наряду с увеличением растворимости, ответственным за повышение степени разделения, может быть возможное влияние другой конкурирующей реакции обмена – между  $\text{CO}_2$  и соединением ацетон ·  $\text{CO}_2$ .

Следует также отметить, что бикарбонатным способом можно концентрировать изотоп  $^{14}\text{C}$ . Во многих работах с использованием  $^{14}\text{C}$  последний всегда может быть относительно просто переведён в  $\text{CO}_2$ , а затем и в бикарбонат. Величины констант равновесия реакций изотопного обмена:



были рассчитаны Стренксом и Харрисом и оказались равными 1,039, 1,019 и 1,019 соответственно при 20 °C [36].

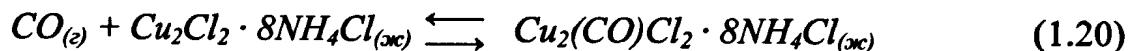
### 1.1.3. Разделение изотопов углерода методом химобмена между окисью углерода и её комплексом с водным раствором однохлористой меди и хлористого аммония

Известно, что  $\text{CO}$  образует комплексы с некоторыми солями:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в дымящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в концентрированной  $\text{HCl}$ , с  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  в

концентрированной  $H_2SO_4$ , с  $Cu_2(NH_3)_4CO_3$  в водном растворе, с  $Cu_2Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  также в водном растворе. Свойства некоторых из этих комплексов таковы, что их можно использовать для разделения изотопов углерода [47 - 49]. Наиболее подходящим по ряду свойств оказалось соединение  $Cu_2(CO)Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  [31], которое способно обмениваться по углероду сmonoоксидом углерода  $CO$  по следующей реакции:



Соединение  $Cu_2(CO)Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  термически неустойчиво, что создает предпосылки для организации термического обращения потоков фаз при использовании данной системы в соответствие с реакцией (1.20):



Оба эти процесса используются для обращения потоков по обоим концам разделительной установки. При нагревании комплекса до температуры кипения раствора – 104 °C концентрация CO составляет 4 – 8 молей на миллион молей  $Cu_2Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$ . Такая полнота термической диссоциации вполне достаточна для получения  $^{13}C$  практически любой концентрации. Водный раствор  $Cu_2Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  может использоваться многократно.

Авторами [31] определена растворимость CO в водных растворах состава  $Cu_2Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  в интервале изменения температуры (18–30) °C, данные приводятся в табл. 1.4.

Таблица 1.4.

Растворимость CO в водных растворах состава  $Cu_2Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$  ( $pH = 1$ )

$t, {}^\circ C$	МОЛЬ CO/МОЛЬ $Cu^+$
18	0,43
20	0,40
22	0,36
25	0,30
30	0,21

Коэффициент разделения изотопов углерода в ходе обмена по реакции (1.19) оказался равным 1,016 и 1,014 при 20 и 25 °С соответственно. Измерения проводились с использованием метода однократного уравновешивания [50-52]. При более низких температурах значения коэффициента разделения не определялись ввиду выпадения комплекса в осадок. Скорость изотопного обмена определялась в ходе опытов по уравновешиванию *CO* с концентрацией 22,78 %  $^{13}\text{C}$  и жидкого комплекса, приготовленного из *CO* с концентрацией 1,24 %  $^{13}\text{C}$  [50]. Как показал эксперимент, среднее время полуобмена составляет порядка 5 –ти секунд. Таким образом, скорость изотопного обмена в этой системе вполне достаточна для осуществления процесса в условиях разделительных установок.

Особенностью однохлористой меди является её способность быстро окисляться кислородом воздуха. Поэтому на всех стадиях приготовления и работы с комплексом должен быть исключён его контакт с воздухом. Для этого приготовление рабочего раствора ведут с помощью горячей воды в атмосфере азота. Для того, чтобы предотвратить окисление  $\text{Cu}^+$  во время работы, в систему вводится или специальная трубка, заполненная медными кольцами, или используется насадка, изготовленная из фосфористой бронзы.

В работе [53] исследована растворимость *CO* и определен коэффициент разделения изотопов углерода в растворах, содержащих хлорид меди (I), в более широком интервале изменения концентрации комплексообразователя и температуры, рассмотрено влияние различных добавок как к комплексообразователю ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), так и к растворителю ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Основной целью исследований явилось повышение растворимости *CO* в растворах комплексообразователя, поскольку для экономической приемлемости процесса необходима концентрация растворенного (в т.ч. химически связанного) в жидкости газа не менее 0,5 М. [54] Результаты определения приводятся в табл.

Таблица 1.5.

Растворимость CO в растворах CuCl и коэффициент разделения в системе CO – комплексное соединение CO с CuCl

Растворитель, об. %		Раств. вещества, моль/л				t, °C	[CO] <sub>p-p</sub> , моль/л	α
H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CuCl	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> OH	HCl			
100		0,50	4,0			5,0	0,29	1,0237
						12,0	0,26	1,0185
						23,0	0,21	1,0123
						28,0	0,15	1,0112
100		1,5	4,0			15,0	0,57	
						28,0	0,34	1,0106
		1,0	1,0	4,0		6,0	0,79	1,0217
100		1,5	0,75	7,0		28,0	0,39	1,0105
						8,5	1,19	1,0233
						28,0	0,75	1,0074
33	67	1,0			4,0	28,0	0,38	1,0103
67	33	1,0			4,0	28,0	0,35	1,0085

Из приведенных в табл.1.5 результатов видно, что повышение растворимости CO может быть достигнуто посредством введения в состав комплексообразователя аммиака (NH<sub>4</sub>OH), при этом не снижаются значения коэффициента разделения по сравнению с растворами, не содержащими NH<sub>4</sub>OH. Наибольшие значения растворимости отмечены для максимальной концентрации NH<sub>4</sub>OH (7M), что находится в соответствии с результатами работ [55 - 57]. Возможно также использование в качестве составной части комплексообразователя только NH<sub>4</sub>OH (вместо NH<sub>4</sub>Cl), однако при этом снижаются как растворимость CO, так и коэффициент разделения. Введение в состав растворителя метанола CH<sub>3</sub>OH также приводит к снижению растворимости CO и коэффициента разделения. Следует отметить, что при введении в состав

растворителя метанола авторы [53] не рассматривали влияние добавок  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на основные исследованные параметры, вследствие чего сравнение данных по водным и водно-метанольным растворам не вполне корректно. Тем не менее растворимость CO в водно-метанольных растворах несколько выше, чем в случае использования водных растворов состава ( $0,5 \div 1,5$ ) М  $\text{CuCl} : 4\text{M NH}_4\text{Cl}$ . Время достижения изотопного равновесия для раствора состава  $1,0 \text{ M CuCl} + 1,0 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 4,0 \text{ M NH}_4\text{OH}$  менее 1 мин [58,59]. Авторами приводятся зависимости коэффициента обогащения для систем на основе  $\text{H}_2\text{O}$  и смесей  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  от температуры. Исследования массообмена в рамках работы [53] не проводилось.

Результаты работы колонки диаметром 19 мм ( $3/4 "$ ) с высотой насадочной части 168 см, заполненной насадкой Хелипак с размерами  $1,27 \times 1,27 \times 2,54$  мм, даны в табл. 1.6 [31]. Процесс разделения изучался при температуре около  $23^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении. Данные, представленные в табл. 1.6, свидетельствуют о высокой скорости массообмена в системе  $\text{CO} - \text{Cu}_2(\text{CO})\text{Cl}_2 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl}$  и о достаточной полноте обращения потоков. Не обнаружено зависимости ВЭТС от pH раствора в интервале pH  $1,5 \div 4,5$ . Опыт работы с этой системой в применении к разделению изотопов углерода показал, что в отсутствии контакта с кислородом рабочий раствор остаётся стабильным при pH порядка 1. Коррозионные свойства этой системы также достаточно удовлетворительны. Насадка из фосфористой бронзы, контактировавшая с рабочей системой примерно в течение 3 месяцев, стойка настолько, что в рабочем растворе концентрация Zn, Sn и P находятся на уровне 1 – 20 ppm. Предварительная оценка показывает, что при больших производительностях (200 и более кг 90 %  $^{13}\text{C}$  / год) как по стоимости единицы  $^{13}\text{C}$ , так и по капиталовложениям на единицу продукции процесс изотопного обмена между CO и его комплексом с однохлористой медью может быть одним из наиболее экономичных [60, 61]. Однако жесткие требования к отсутствию контакта рабочего раствора с кислородом воздуха или другими окислителями, а

также значительная токсичность применяемых реагентов (CO) снижают привлекательность данной системы.

Таблица 1.6.

Условия и результаты опытов по разделению изотопов углерода с использованием растворов  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl}$

$L$ , мл/час	$L_{уд}$ , мл/см <sup>2</sup> мин	pH раствора	Конц. $\text{Cu}^+$ моль/л	K	ВЭТС, См	Остаточная конц. $\text{Cu}^+$ , ppm
220	1,29	1,40	1,13	2,95	2,24	8
625	3,68	0,70	0,98	2,00	3,50	4
725	4,26	1,10	1,10	1,90	3,74	7
795	4,68	1,90	1,13	1,85	3,90	5
1200	7,06	0,30	1,40	1,45	6,47	5
1280	7,53	0,30	0,98	1,41	7,00	4
2375	14,0	0,35	1,40	1,23	11,20	5
2500	14,7	0,30	0,98	1,17	15,25	4

#### 1.1.4 Разделение изотопов углерода методом ректификации

Из многочисленных углеродсодержащих соединений для разделения изотопов углерода методом ректификации в качестве рабочего вещества применяют окись углерода [27,28]. Для более удобного метана коэффициент разделения по углероду меньше, чем в случае ректификации CO, в интервале между нормальными температурой плавления и кипения он находится в интервале ( $1,003 \div 1,0055$ ) [62]. Тем не менее имеются публикации о применении ректификации метана для обогащения  $^{13}\text{C}$  в опытно-промышленных установках [63,64]. Целый ряд других изученных углеродсодержащих веществ, удобных для ректификации, имеет еще меньшие коэффициенты разделения изотопов углерода [65]. Некоторые из этих веществ представлены в табл. 1.7.

Критическая температура окиси углерода 132,92 К, нормальная температура кипения 81,63 К, температура плавления - 68,14 К. По Джонсу для равновесия жидкость-пар  $^{12}C^{16}O - ^{13}C^{16}O$  в интервале температур 68,2-81,2 К [66]:

$$(a - 1) = 78,2 / T^2 - 0,394 / T \quad (1.21)$$

причем изотопом  $^{13}C$  обогащается жидкая фаза.

Таблица 1.7.

Системы для получения изотопа  $^{13}C$  методом ректификации [66]

Система	$t, {}^\circ C$	коэффициент разделения $a$
Бензол $^{13}C_6H_6 - ^{12}C_6H_6$	34,6	1,00025
Метан $^{12}CH_4 - ^{13}CH_4$	- 182,5	1,0055
	-161,5	1,003
Метиловый спирт $^{13}CH_3O - ^{12}CH_3O$	34,6	1,0002
Окись углерода $^{12}CO - ^{13}CO$	- 204	1,0130
	- 200	1,0119
	- 195	1,0106
	- 190	1,0094
	- 185	1,0084
	- 180	1,0075
	- 175	1,0067
	- 170	1,0059
Углерод четырёххлористый $^{13}CCl_4 - ^{12}CCl_4$	34,6	1,0013
Хлороформ $^{13}CH_3Cl - ^{12}CH_3Cl$	34,6	1,0008

Из этих данных при нормальной температуре кипения окиси углерода  $\alpha ({}^{12}C - {}^{13}C) = 1,0067 \div 1,0068$ .

По данным [67] коэффициент разделения  ${}^{12}CO - {}^{13}CO$  имеет значения, представленные в табл. 1.8:

Таблица 1.8.

Коэффициент разделения в системе  ${}^{12}CO - {}^{13}CO$ 

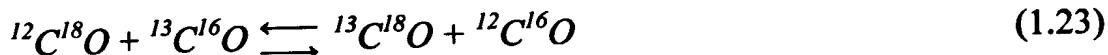
T, K	79	84,7	87,6	96,2	108,0
$\alpha$	1,0075	1,0064	1,0057	1,0043	1,0031

При  $T = 79$  К данные [66] совпадают с данными [67].

Содержащаяся в окиси углерода природного изотопного состава молекулярная форма  ${}^{12}C^{18}O$ , также как и  ${}^{13}C^{16}O$ , менее летучая по сравнению с основной формой  ${}^{12}C^{16}O$  и поэтому также концентрируется в жидкой фазе, но с меньшим коэффициентом разделения, чем  ${}^{12}CO - {}^{13}CO$ . Так, по Джонсу [66], коэффициент разделения по кислороду для пары  ${}^{12}C^{18}O - {}^{12}C^{16}O$  в интервале 68-82 К определяется соотношением (1.22):

$$(\alpha - 1) = 58,5 / T^2 - 0,304 / T \quad (1.22)$$

Согласно Д.Сташевскому [68], при  $T = 78,6$  К  $\alpha ({}^{12}C^{16}O - {}^{12}C^{18}O) = 1,0056$ . Присутствие молекул  ${}^{12}C^{18}O$  вызывает разбавление нижнего продукта по углероду и не позволяет непосредственно получить  $CO$  с концентрацией  ${}^{13}C$  более 94 - 95% [69]. Для того, чтобы получить более высокую концентрацию  ${}^{13}C$  и осуществить одновременно концентрирование по  ${}^{13}C$  и  ${}^{18}O$  необходимо, чтобы протекала реакция гомомолекулярного изотопного обмена (1.23):



с получением наиболее летучей и наименее летучей форм  $CO$ . Однако в условиях низкотемпературной ректификации эта реакция не протекает с достаточной скоростью.

Сопоставление различных предложенных методов разделения изотопов углерода показало экономическое преимущество ректификации  $CO$  при производительности более 100 грамм  $^{13}C$  в год.

Исходное сырье – чистая газообразная окись углерода поставляется предприятиями химической промышленности или может быть получена восстановлением углекислого газа углеродом, например активированным углем, при температуре около  $1000^{\circ}C$  по известной реакции (1.24):



Полученный газ подвергается очистке от непрореагировавшей двуокиси углерода, кислорода, азота и влаги.

Установки для разделения изотопов углерода методом низкотемпературной ректификации  $CO$  построены и эксплуатируются в Англии, СССР (в настоящее время в Грузии), США.

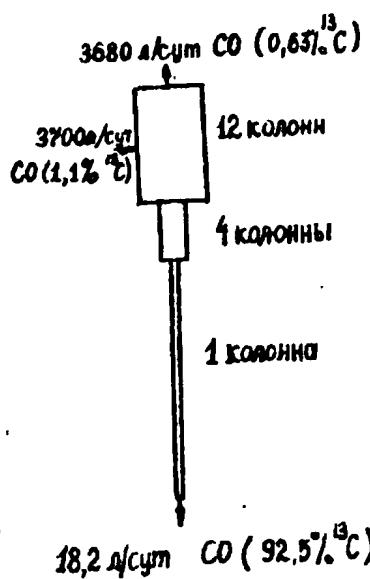


Рис. 1.3. Схема установки для низкотемпературной ректификации окиси углерода в Лос-Аламосе

по 6,1 м, а верхняя ступень - из 12-ти параллельно работающих колонн (по три 1-й ступени на одну второй ступени  $4 \times 3 = 12$ ) того же диаметра высотой по 12 м, из них 6 м исчерпывающая часть. Колонны заполнены проволочной насадкой типа

В Лос-Аламосской научной лаборатории при Калифорнийском университете созданы две установки низкотемпературной ректификации  $CO$ , которые ежегодно могут производить 4,5 – 6,0 кг изотопа  $^{13}C$ , концентрацией выше 92% [70]. Установка (рис. 1.3) представляет собой трехступенчатый каскад насадочных колонн общей высотой 42,7 м с исчерпывающей частью высотой 6 м. Нижняя, 3-я ступень концентрирующей части состоит из одной колонны диаметром 25,4 мм, высотой 24,4 м, средняя 2-я ступень из 4-х параллельно работающих колонн того же диаметра высотой

Helipak из нержавеющей стали. Между ступенями расположены переходные камеры, снабженные электронагревательными элементами для подвода тепла на парообразование. Вся система расположена вертикально (что обеспечивает самотечное движение жидкой фазы) в вакуумном корпусе диаметром 152 мм из дюралюминия, с многослойной изоляцией из алюминированной полимерной пленки, внутри скважины глубиной 38 м, имеющей стальную обшивку диаметром 450 мм.

Общий поток в первой ступени 308500 л/сут при потоке питания 3700 л  $CO$ /сут, поток второй ступени 102800 л/сут. Для бесперебойной работы содержание примеси  $CO_2$  в питающем потоке должно быть менее 0,05 миллионной доли. Поэтому производится тщательная очистка питающего потока при давлении 7 атм аскаритом и фильтрация после охлаждения до температуры - 180°C при  $P = 2$  ат.

Потери холода покрываются жидким азотом, расходуемым в количестве около 1000 литров в сутки из них приблизительно 52% на конденсацию. Температура: конденсатор - -198°C, верх колонны - -194,5°C, (давление около 0.75 ата), низ установки - - 189,6°C ( $P = 1,27$  ата). Отбор составляет 18,2 л/сут  $CO$  примерно следующего состава:  $^{13}C^{16}O$  - 92,5%,  $^{13}C^{18}O$  - 0,3%,  $^{12}C^{18}O$  - 5,4%,  $^{12}C^{16}O$  - 1,8%. Концентрация  $^{13}C$  в отвальном газе 0,63%.

Опыт эксплуатации описанной оригинально сконструированной установки показал, что она довольно сложна в управлении, так что трудно избежать колебаний задержки жидкости на насадке и соответственно изменения профиля изотопных концентраций. Величина ВЭТС оценивается равной 2,0 – 2,9 см.

В дополнительной ректификационной колонне получают более 100 кг в год изотопа  $^{12}C$  концентрацией 99,99% ат.

Трёхступенчатая каскадная автоматизированная система насадочных колонн для ректификации окиси углерода построена фирмой "Прохем" в Англии [71]. Две параллельно работающие колонны первой ступени диаметром в верхней части по 62,5 мм питают одну колонну второй ступени диаметром 25 мм, длина

колонн по 10 метров. Установка дает продукт концентрацией до 93%  $^{13}\text{C}$ , большую концентрацию не удается получить вследствие накопления в кубе  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Примерный состав при общей концентрации 90,9%  $^{13}\text{C}$ :  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  – 2,9%;  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  – 90,4%;  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  – 6,2%;  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  – 0,5%. Отработанный газ, обогащенный изотопом  $^{13}\text{C}$ , используется для питания другой ректификационной колонны, в которой получается окись углерода с содержанием 99,9%  $^{12}\text{C}$ .

По сообщению, сделанному в 1977 г. на техническом совещании МАГАТЭСЭВ в Лейпциге, фирма "Прохем" к описанному каскаду пристроила дополнительную ректификационную колонну диаметром 19 мм, высотой 12,5 м, которая концентрирует  $\text{CO}$  от 90 до 97,7%  $^{13}\text{C}$ . Состав такого продукта:  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  – 0,14%;  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  – 92,4%;  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  – 2,1%;  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  – 5,36% [72].

Работавшая в Советском Союзе (на территории Грузии) установка для низкотемпературной ректификации  $\text{CO}$  (рис 1.4) рассчитана на получение 2,5 кг/год изотопа  $^{13}\text{C}$  концентрацией более 90% [73]. Установка представляет собой 3-х ступенчатый каскад колонн, заполненных спирально-призматической насадкой из медной проволоки диаметром 0,2 мм с размером элемента 2,5x2,5 мм в первых двух и 2x1,5 мм в третьей ступени. Первая ступень состоит из четырех параллельно работающих колонн диаметром по 41 мм с высотой слоя насадки по 26,8 м, из них 9,7 м приходится на исчерпывающую секцию (концентрация  $^{13}\text{C}$  в отвальном потоке 0,6%). Каждая колонна имеет испаритель и конденсатор. Все конденсаторы помещены в ванну с кипящим жидким азотом, давление в конденсаторе 580 мм рт.ст. при температуре 79 К, отвальный поток откачивается механическим форвакуумным насосом. Вторая ступень - одна колонна внутренним диаметром 36 мм с высотой слоя насадки 21 м; жидкость поступает самотеком из коллектора отбора 1-й ступени, температура в испарителе 2-й ступени 83 К. Концентрат из низа 2-й ступени отбирается в паровой фазе в промежуточный конденсатор, откуда поступает на питание третьей ступени представляющей собой колонну диаметром 20 мм с высотою слоя насадки 27,8 м. В качестве хладоагента в промежуточном конденсаторе используется окись

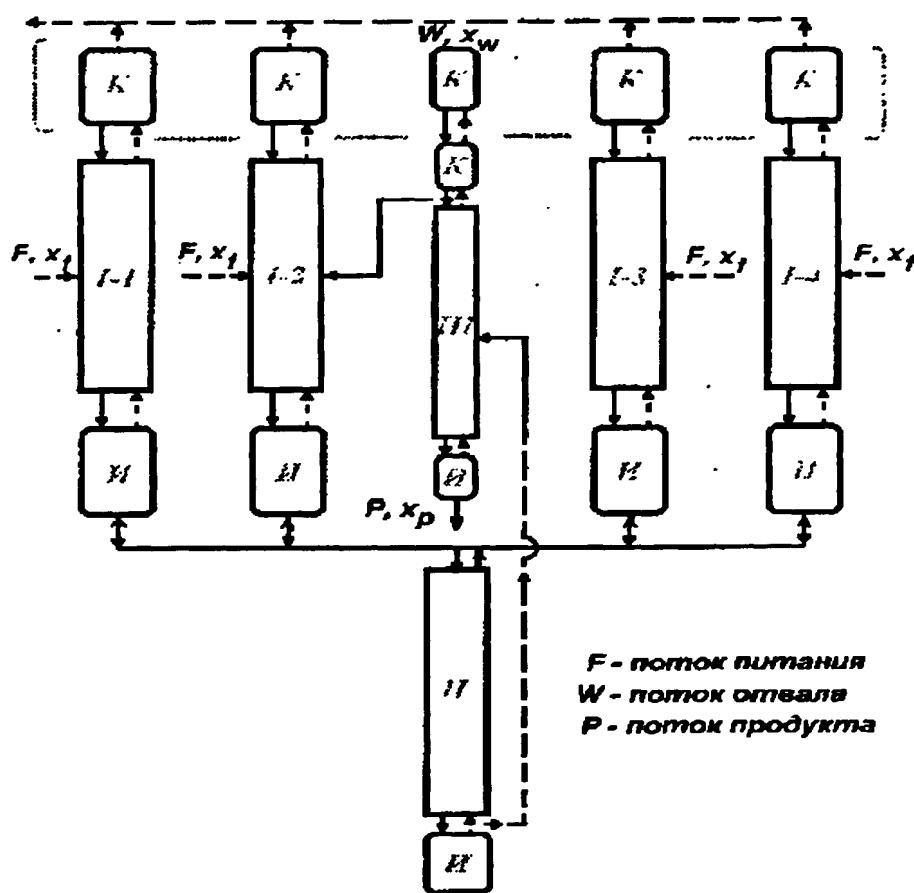


Рис. 1.4. Схема установки для низкотемпературной ректификации окиси углерода в НИИСИ, Тбилиси

углерода при соответствующем давлении, поддерживаемом с помощью гелиевой подушки. В свою очередь конденсатор пара этого промежуточного хладоагента ( $CO$ ) расположен в вышеупомянутой азотной ванне. Третья ступень имеет концентрирующую и исчерпывающую части (высота последней 7м) с таким расчетом, чтобы верхний продукт этой ступени поступал в коллектор питания 2-й ступени. Описанная схема связи между 2-й и 3-й ступенями позволяет избежать повышения давления в последней и расположить ее на той же отметке, что и 1-ю ступень. Все колонны снабжены многослойной изоляцией и помещены в общий вакуумный кожух, в котором поддерживается остаточное давление не более 10 мм рт.ст.

Очистка сырьевой окиси углерода, поставляемой химическими предприятиями в баллонах под давлением 160 ат, производится в ловушке, охлаждаемой отходящим газообразным холодным азотом, и в очистной ректификационной колонне (диаметр 88 мм, высота слоя насадки 1,5 м). Годовой расход окиси углерода 1300 кг. Расход жидкого азота на охлаждение 820 кг в сутки.

В литературе имеются сообщения о введении в эксплуатацию в России опытно-промышленной установки для производства высокообогащенного  $^{13}\text{C}$  методом ректификации СО [74]. Новые способы модернизации схем проведения процесса ректификации изложены в [75]. Несмотря на возможность снижения удельного расхода энергии при производстве высокообогащенного  $^{13}\text{C}$  методом низкотемпературной ректификации, следует отметить, что способу присущ ряд существенных недостатков: высокие удельные энергетические затраты (по сравнению, например, с методами, основанными на процессах химического изотопного обмена), невозможность получения высокообогащенного (99 % и более)  $^{13}\text{C}$  в одну технологическую стадию, токсичность и жесткие требования к чистоте исходных реагентов, достаточно низкие значения коэффициента разделения изотопов углерода.

### 1.1.5 Диффузионные методы получения $^{13}\text{C}$

Из диффузионных методов разделения изотопов углерода следует отметить диффузию через пористую мембрану и диффузию в потоке пара [76]. Эффект разделения изотопов на пористых перегородках обусловлен тем, что относительная частота, с которой молекулы разделяемых компонентов попадают в мелкие отверстия, обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярного веса. Так как однократный разделительный эффект диффузационной ступени небольшой, обычно используют газодиффузионные каскады; их принципиальная схема показана на рис. 1.5. Часть разделяемого потока, попадая в ступень газовой диффузии, проходит через перегородку, а другая (тяжелая фракция) минует её. Тяжелая фракция газа с более высоким молекулярным весом

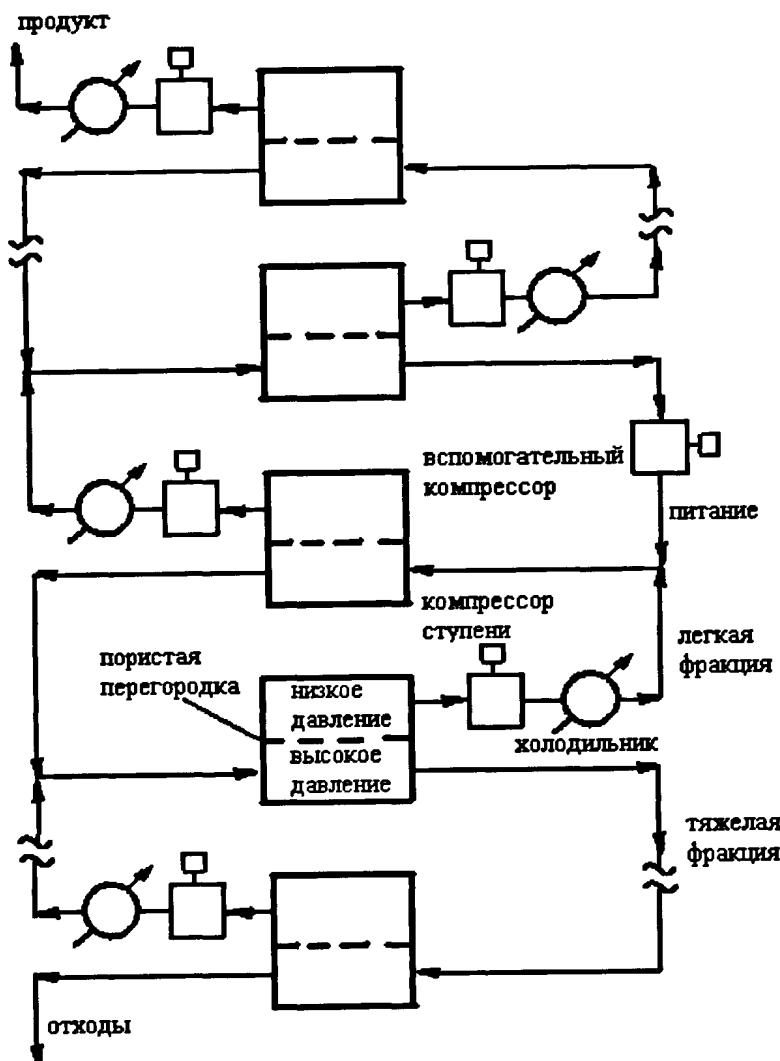


Рис. 1.5. Принципиальная схема газодиффузионного каскада

углерода, обладают наибольшей относительной разницей в массе по сравнению со всеми другими газообразными соединениями углерода. Позднее за 12 ч работы установки удалось получить тяжелую фракцию метана с содержанием  $^{13}\text{CH}_4$  около 16% [78].

Пористую перегородку можно заменить струёй пара ртути, через которую и происходит диффузия [79]. Отдельные ступени такого каскада представляют собой ртутные диффузионные насосы, нагнетающие легкий компонент с несколько большей скоростью, чем тяжелый. Достоинством данного каскада является

подводится к следующей ступени в направлении к отвальному концу каскада. Легкая фракция, прошедшая через перегородку в область более низкого давления, подается компрессором к следующей ступени в направлении к головной части каскада.

Диффузией через пористую мембрану на каскаде из 35 единичных ступеней было достигнуто обогащение по углероду-13 в 6,6 раза [77]. В качестве рабочего вещества в диффузионном каскаде использовали метан, молекулы которого, содержащие разные изотопы

использование диффузионного насоса одновременно в качестве генератора исходной смеси, устройства для фракционирования и насоса для нагнетания обогащенной и обедненной фракций от одной ступени к другой.

Применение разделительных насосов, которые при давлении 266,6 Па имели производительность 1 см<sup>3</sup>/сутки, позволило достигнуть обогащения по <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> до 12,4% относительно природной концентрации [79]. В литературе также описана экспериментальная установка, состоящая из 51 насоса. В качестве рабочего вещества в ней использован метан с естественным содержанием <sup>13</sup>C. При давлении 213—266 Па за 30 ч работы при производительности 300 см<sup>3</sup>/сутки была получена тяжелая фракция метана с концентрацией <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 30÷32% [80].

Основным недостатком первых диффузионных каскадных установок являлась низкая производительность, позволяющая получать лишь индикаторные количества высокообогащенных изотопных фракций.

Проблема создания высокоэффективных устройств, обладающих большой удельной производительностью, была практически решена путем применения высоких давлений (1333 Па) [81, 82]. На каскаде, состоящем из 70 разделительных насосов, были достигнуты концентрации <sup>13</sup>C 88 и 70,2% при отборе 30 и 200 см<sup>3</sup>/сутки соответственно. В качестве исходного продукта применяли метан с содержанием <sup>13</sup>C 2,7%. Средний коэффициент разделения на одной ступени составлял 1,086, т. е. был несколько ниже, чем у аналогичных установок, работающих при давлениях 133—266 Па (обычно 1,1).

Описана разделительная колонна, в которой в качестве вспомогательного газа используют пары ксиолола [83]. На этой колонне обогащение по <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> составляло до 2%. В дальнейшем в результате объединения в каскад десяти диффузионных колонн такого типа было получено обогащение по <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> до 12% при производительности 500 см<sup>3</sup>/сутки [84].

С момента создания первой термодиффузионной колонны этот метод довольно часто использовали для обогащения природного метана в preparatивных целях [85]. Сущность явления термодиффузии состоит в том, что

при наличии температурного градиента в смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает и градиент концентраций.

Термодиффузионная колонна Клузиуса-Диккеля представляет собой две

вертикально расположенные поверхности, пространство между которыми заполнено разделяемой смесью [85]. Температура каждой из поверхностей постоянна, но отличается от температуры другой поверхности. Вследствие разности температур возникает градиент концентраций в горизонтальном направлении. Одновременно из-за различия в плотности разделяемой смеси вблизи холодной и горячей поверхностей в колонне создается конвективное движение: менее нагретый поток жидкости или газа опускается вниз, а более нагретый — вверх, как это схематически показано на рис. 1.6. За счет этого в колонне осуществляется противоточное движение, результатом которого является многократное умножение эффекта разделения, приводящее к

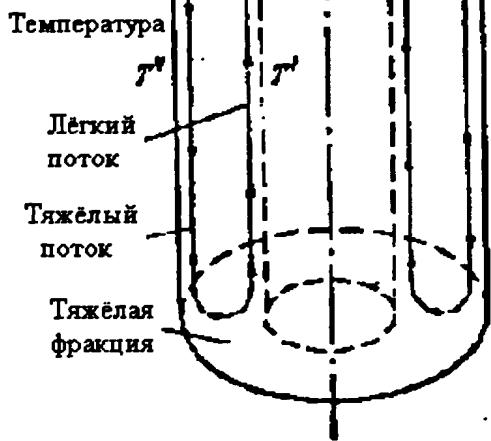


Рис. 1.6. Схема термодиффузионной колонны Клузиуса - Диккеля

изменению концентраций компонентов смеси по высоте колонны.

Среди газообразных соединений углерода для концентрирования изотопа  $^{13}C$  посредством термодиффузии используют главным образом метан и оксид углерода (преимущественно первый из них) [86-89].

Разделение проводят в термодиффузионных колоннах различных размеров при давлениях от нескольких Па до атмосферного, разность температур между центральной трубкой (нитью) и наружной стенкой составляет 573—673 К.

Высокая концентрация  $^{13}C$  в метане (99,8%) была достигнута за две недели работы каскада, состоящего из 9 колонн общей длиной 24 м [90]. В качестве

исходного вещества был использован метан, предварительно обогащенный по  $^{13}\text{C}$  до 55 ÷ 73%.

В процессах термодиффузии особое значение имеет чистота рабочего вещества. В связи с этим в конструкции девятиступенчатого каскада было предусмотрено непрерывное удаление на последней ступени примесей, содержание которых контролировали по теплопроводности. За 300 дней работы каскада был получен метан с концентрацией  $^{13}\text{C}$  96%.

Авторами [89] было предложено предварительно обогащать оксид углерода изотопом  $^{13}\text{C}$  и далее гидрировать  $\text{CO}$  электролитическим водородом, в котором содержаниедейтерия составляет менее  $5 \times 10^{-5} \%$ , чтобы исключить накопление вместе с молекулами  $^{13}\text{CH}_4$  примеси  $\text{CH}_3\text{D}$ , содержащейся в природном метане в количестве 0,06% [91]. Описана установка, состоящая из восьми стеклянных колонн с внутренним диаметром 12,1 мм и длиной 2,85 м, соединенных последовательно. В качестве исходного вещества в ней использован  $^{13}\text{CH}_4$  с концентрацией  $^{13}\text{C}$  55 — 70%, полученный из обогащенного оксида углерода. Процесс проводили при давлении 94,5 кПа и температуре 673 К, было получено несколько литров метана с концентрацией  $^{13}\text{CH}_4$  99 ÷ 99,8% [92]. Однако такая сложная энергоемкая схема разделения, вероятно, экономически мало оправдана.

Известно, что коэффициент разделения при термодиффузии зависит в основном от трех факторов: разности температур холодной и горячей стенок, молекулярной массы компонентов газа, подлежащих разделению, и свойств самих молекул [93]. Метан имеет самую высокую относительную разницу масс изотопных молекул из всех известных газообразных соединений углерода, однако термически он менее устойчив, чем оксид углерода, и заметно разлагается уже при 700° С. Поэтому можно было ожидать, что замена метана на оксид углерода и, естественно, повышение разности температур позволит увеличить эффективность термодиффузационной колонны. Были проведены эксперименты, в которых вместо метана использовали оксид углерода. В колонке длиной 5 м и диаметром 12 мм с центральной нагревающей нитью, имеющей температуру 1323

К, была достигнута степень разделения 5,85 при оптимальном давлении  $CO$ , равном 71 581 Па [94].

Сравнение результатов, полученных при термодиффузии метана и оксида углерода, показало, что использование  $CO$  в качестве рабочего газа позволяет уменьшить объем аппаратуры, однако расход электроэнергии при этом существенно выше [95]. В силу этого, а также ввиду токсичности  $CO$ , метан как рабочий газ имеет определенные преимущества перед оксидом углерода. Этим, вероятно, и объясняется, что в подавляющем большинстве случаев в качестве рабочего газа применяют метан. Термодиффузия была использована также для концентрирования изотопа  $^{14}C$  [96].

Расчеты себестоимости продукции, полученной методами термодиффузии и диффузии метана через пористую перегородку, показали, что эти методы экономически выгодны только при уровне производства 100—200 г  $^{13}CH_4$  с концентрацией до 60% [97, 98].

Недостатком всех диффузионных методов разделения изотопов является малая производительность, что связано с необходимостью работы при низком давлении газа, а также большая энергоемкость процесса. Необходимая мощность для производства  $CH_4$ , обогащенного до 20% изотопом  $^{13}C$ , методом термодиффузии составляет 6700 кВт·ч/г $^{13}C$  [93]. Можно заключить, что диффузионные методы целесообразно использовать только в совмещенных процессах разделения на конечных стадиях концентрирования для получения  $^{13}C$  с обогащением выше 99%.

### 1.1.6 Оптические методы получения $^{13}C$ .

#### 1.1.6.1. Принципы оптических методов разделения изотопов применительно к разделению изотопов углерода.

Оптические, или лазерно-спектральные, методы разделения изотопов основаны на изотопическом эффекте в спектрах поглощения атомов и молекул, что позволяет осуществлять их изотопически-селективное лазерное возбуждение,

а затем воздействовать на химические или физические процессы, существенно зависящие от степени возбуждения [99 - 101]. Общей чертой лазерно-спектральных методов разделения является изотопически-селективное возбуждение электронного или колебательного уровня на квантовом переходе, имеющем отчетливый изотопический сдвиг. Далее возможно несколько различных подходов к организации процесса разделения [102]. Исторически первым был принцип фотохимического разделения, заключающийся в организации химической реакции возбуждаемого атома или молекулы с подходящим партнером до того, как возбужденная частица начнет релаксировать в основное невозбужденное состояние или передаст возбуждение частице нежелательного изотопного состава при столкновениях. Продукты реакции имеют отличный от исходных веществ химический состав и могут быть выделены из смеси стандартными методами. Данный способ был реализован на практике еще в 1932 г. Куном и Мартином [103], с использование в качестве возбуждающего излучения спектральной линии алюминиевой искры. Способ принципиально может быть применен при случайном совпадении сильных линий спонтанного испускания атомов с линиями поглощения в спектрах атомов и молекул. Ввиду того, что число таких совпадений невелико, фотохимический метод разделения с оптическими нелазерными источниками излучения не мог быть доведен до широкого практического использования. С открытием в начале 60-х годов XX века источника когерентного высокомонохроматичного стимулированного оптического излучения - лазера позволило не только значительно расширить рамки фотохимического метода разделения (при помощи лазера можно возбуждать практически любой формы атом или молекулу на квантовом переходе, имеющем изотопический сдвиг), но и привело к созданию фотофизических методов изотопически селективного воздействия на атомы и молекулы: метод резонансной ступенчатой фотоионизации атомов [104, 105], метод резонансной ступенчатой ИК-УФ фотодиссоциации молекул [105, 106], метод резонансной многофотонной диссоциации многоатомных молекул ИК

излучением [107]. Именно фотофизические методы легли в основу практически реализуемых в настоящее время технологий лазерного разделения изотопов.

К основным преимуществам лазерных методов разделения изотопов авторы [100,108] относят: высокую селективность элементарного акта разделения ( $\alpha >> 1$ ), относительно низкие затраты энергии, возможность выделения целевого изотопа без участия остальных, бесконтактность способа разделения, малый срок пускового периода и универсальность (возможность эффективно разделять изотопы элементов независимо от их атомной массы). Стоит, однако, отметить, что для процессов разделения изотопов на основе химического изотопного обмена энергоемкость процесса является минимальной среди всех прочих, в том числе и различных лазерных методов (диссоциацией ИК-излучением, ионизацией УФ или видимым излучением) [102].

По данным [109], переход от лабораторных экспериментов по лазерному разделению изотопов к крупномасштабным промышленным технологиям разделения требует решения ряда физико-технических проблем, наиболее важными из которых являются:

- Разработка и создание эффективных лазерных источников с высокой средней мощностью ( $1 \div 10$  кВт) при высокой импульсной мощности (1–50 МВт) в подходящем спектральном диапазоне и с возможностью перестройки длины волны;
- Исходное вещество в газообразном состоянии при нормальных условиях должно иметь полосы в спектре поглощения в диапазоне, перекрываемом спектром генератора существующих лазерных источников. При низком пороге диссоциации молекул по плотности энергии или мощности лазерного излучения необходимо обеспечить его высокую селективность;
- Процесс облучения в лазерном разделительном реакторе не должен приводить к существенным уменьшениям параметров элементарных актов

разделения: селективностей возбуждения, диссоциации и выхода диссоциации;

- Процесс выделения компонентов с целевым изотопом и организация цикла с целью сохранения неизвлекаемой части;
- Организация процесса перевода извлеченного соединения в требуемое соединение, меченное целевым изотопом, с минимальными его потерями.

Как сообщается в [109], указанные проблемы были успешно решены в России при разработке и реализации в промышленном масштабе разделения изотопов углерода методом селективной многофотонной диссоциации молекул в поле мощного  $CO_2$  – лазера. Для этой цели была создана промышленная установка – комплекс “Углерод”. Далее будут рассмотрены основные принципы выбора соединений для лазерного метода разделения изотопов углерода и создания лазерного разделительного блока, а также основные параметры установки “Углерод”.

Первые результаты по разделению изотопов углерода лазерным методом были получены при селективной многофотонной диссоциации молекул  $CF_3I$  и  $CF_3Br$  [110]. Было показано, что при сравнительно невысокой плотности лазерного излучения ( $\delta \approx 2 \text{ Дж/см}^2$ ) можно добиться высокого выхода диссоциации ( $\sim 10 \div 15 \%$ ) для молекул  $CF_3I$ , содержащих как изотоп  $^{12}C$ , так и  $^{13}C$ . Это позволяет провести два разных процесса: во-первых, получение высокообогащенного  $^{12}C$  ( $> 99,99 \%$ ) за счет удаления молекул  $CF_3I$  с изотопом  $^{13}C$ ; во-вторых, при диссоциации  $CF_3I$  с изотопом  $^{13}C$  в продуктах диссоциации можно получить обогащение по  $^{13}C$ . Следует отметить, что диапазон рабочего давления, в котором сохраняется высокая селективность, ограничен величиной нескольких мм.рт.ст. [110] Из-за этого, а также во многом из-за отсутствия массового производства соединений  $CF_3I$  и  $CF_3Br$ , эти соединения не были использованы в качестве исходных для разработки крупномасштабного процесса.

Как показали многочисленные исследования, наиболее подходящим соединением для создания крупномасштабного производства по разделению

изотопов углерода лазерным методом является дифторхлорметан или фреон-22 –  $CF_2HCl$  [109]. При возбуждении лазерным излучением эта молекула диссоциирует по схеме (1.25):



Энергия диссоциации составляет величину порядка  $20 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup> [111]. В отличие от других молекул, для молекулы  $CF_2HCl$  нет необходимости добавления акцепторов, связывающих продукты диссоциации, т.к. радикалы с большой скоростью рекомбинируют с образованием тетрафторэтилена  $C_2F_4$  [112]. Образование тетрафторэтилена исключает протекание обратной реакции с  $HCl$  в нормальных условиях. Молекула  $CF_2HCl$  относится к группе симметрии  $C_s$  и имеет девять нормальных колебаний. В диапазон частот генерации  $CO_2$ -лазера попадают частоты двух основных мод  $\nu_3$  и  $\nu_8$ , представляющие собой симметричное и антисимметричное валентные колебания связей F – C – F. Для молекул  $^{12}CF_2HCl$   $\nu_3 = 1107,6$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_8 = 1127,5$  см<sup>-1</sup>, а для  $^{13}CF_2HCl$   $\nu_3 = 1080,6$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_8 = 1100,9$  см<sup>-1</sup> соответственно [113]. Оптимальные параметры акта разделения достигнуты для участка спектра генерации  $CO_2$ -лазера в области 9 мкм 9Р(20) ÷ 9Р(28), частоты лазерного излучения ( $1050 \pm 3$  см<sup>-1</sup>) смещены от центра полосы поглощения  $^{12}CF_2HCl$  на величину  $\Delta\nu = (70 \div 80)$  см<sup>-1</sup> в длинноволновую часть ИК-спектра [109].

Основными требованиями к лазерному разделительному блоку (ЛРБ) с точки зрения крупномасштабной технологии состоят в необходимости обеспечения: а) плотности энергии лазерного излучения на уровне  $4 \div 10$  Дж/см<sup>2</sup> при максимально возможном объеме зоны облучения; б) возможности работы в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов до 1 кГц при средней мощности излучения  $1 \div 2$  кВт; в) максимального использования энергии лазерного импульса. Достижение необходимой плотности в больших объемах возможно двумя способами: при сжатии лазерного пучка с помощью телескопа и путем размещения реактора внутри лазерного резонатора [114]. Основные

недостатки указанных методов: при применении сжатия лазерного пучка происходит быстрое разрушение оптических элементов, схеме присущ низкий коэффициент использования лазерного излучения (< 50 %) даже при значительной длине облучаемой области; при размещении реактора внутри резонатора не удается поднять выше 10 мм.рт.ст. рабочее давление облучаемого газа, также возникает проблема стойкости оптических элементов. В настоящее время в [109] сообщается о разработке оптической схемы ЛРБ, сочетающей достоинства и практически устраниющей недостатки двух приведенных выше схем. В основе схемы лежит внутрирезонаторное размещение ЛРБ и использование сложного составного резонатора с длиннофокусной формирующей оптикой. Такой резонатор позволяет получить большой объем облучаемого газа с плотностью энергии  $4 \div 10 \text{ Дж/см}^2$  при давлении газа в ЛРБ порядка  $20 \div 100 \text{ мм.рт.ст}$ . Подробно оптическая и принципиальная схема ЛРБ рассмотрена в [109].

#### 1.1.6.2. Лазерный разделительный комплекс “Углерод”

Проведенные исследования по селективной многофотонной диссоциации молекул  $CF_2HCl$  по масштабированию процесса разделения на экспериментальных стендах [115, 116] позволили разработать технологический процесс и оборудование промышленной установки для разделения изотопов углерода – комплекс “Углерод”(ЗАО “Газ-Ойл”, г. Калининград). Комплекс предназначен для получения  $CO_2$ , обогащенному по изотопу  $^{13}C$  до  $30 \div 40 \%$ . Дальнейшее обогащение предполагает использование какой-либо традиционной технологии (центрифugирование, ректификация, химический обмен и др.). Получены предварительные результаты по использованию центрифужной технологии для дообогащения  $CO_2$  с 40 до 99 % [29]. Схема технологического процесса лазерного разделения изотопов углерода на установке “Углерод” приведена на рис. 1.7.

Состав комплекса (по данным [109]):

три лазерных разделительных блока (ЛРБ);

узел конденсации газовой смеси, состоящий из трех параллельно работающих конденсаторов, охлаждаемых жидким азотом;

узел выделения тетрафторэтилена, включающий несколько аппаратов, в том числе ректификационную колонну насадочного типа;

узел нейтрализации  $HCl$ ;

установка конверсии тетрафторэтилена в  $CO_2$ ;

установка химической очистки и упаковки  $CO_2$ .

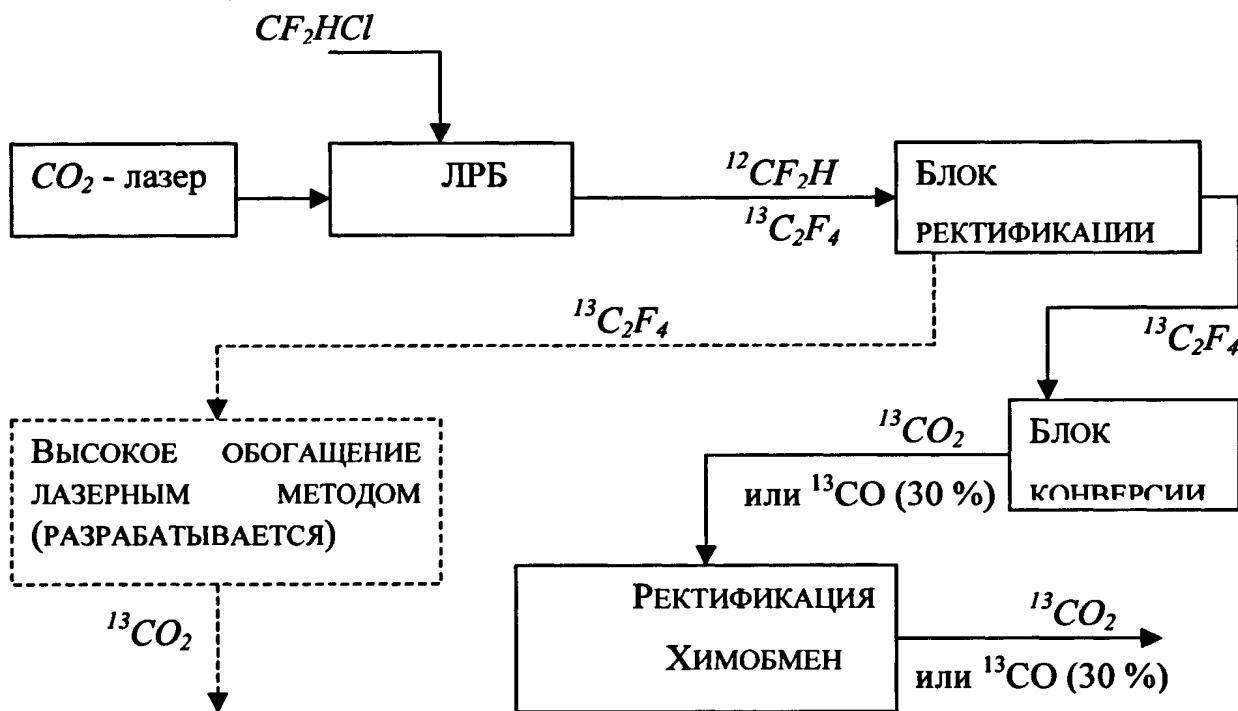


Рис. 1.7. Схема технологического процесса лазерного разделения изотопов углерода

Используемый в ЛРБ  $CO_2$  – лазер имеет следующие параметры:

частота следования импульсов –  $10 \div 600$  Гц;

энергия в импульсе до 3 Дж;

средняя мощность облучения до 1,8 кВт;

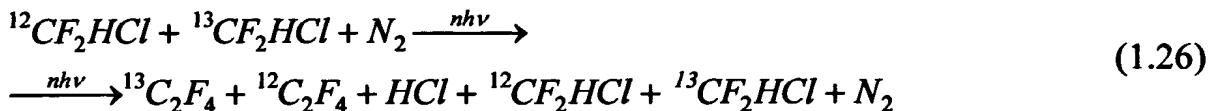
диапазон перестройки  $9,4 \div 10,8$  мкм;

рабочая смесь  $CO_2:N_2:He$  1:1:4;

потребляемая мощность

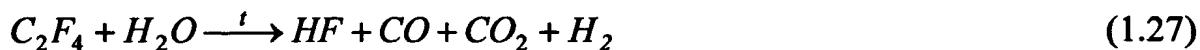
до 20 кВт.

Для работы в импульсно-периодическом режиме рабочая смесь  $CO_2:N_2:He$  при общем давлении  $\sim 0,5$  атм. прокачивается поперек разрядного промежутка со скоростью  $\sim 60$  м/с, что обеспечивает частоты следования импульсов до 600 Гц. В лазерном разделительном реакторе происходит облучение смеси  $CF_2HCl:N_2$ , реакция многофотонной диссоциации молекул фреона-22 происходит по схеме (1.26):



Обогащение по изотопу  ${}^{13}C$  от природного содержания  $\sim 1,1\%$  до  $30 \div 40\%$  происходит в продукте диссоциации  $C_2F_4$ . Смесь газов на выходе из реактора в узел конденсации имеет следующий состав (% масс.):  $N_2 \sim 36\%$ ,  $CF_2HCl \sim 62\%$ ,  $C_2F_4 \sim 0,75\%$ ,  $HCl \sim 0,5\%$  [109]. Газовая смесь из реактора подается в криогенный сепаратор (блок конденсации), где происходит конденсация  $CF_2HCl$ ,  $C_2F_4$ ,  $HCl$ , газообразный азот возвращается в ЛРР через газодинамические устройства, препятствующие попаданию фреона в систему транспортировки лазерного пучка.

Выделение тетрафторэтилена, обогащенного по  ${}^{13}C$ , осуществляется методом ректификации при высоком давлении ( $\sim 2$  атм.). Используется ректификационная колонна насадочного типа диаметром 40 мм с высотой слоя насадки 1200 мм. В качестве насадки используются керамические кольца Рашига ( $l = 4$  мм,  $d = 4$  мм). После ректификации  $C_2F_4$  преобразуется в  $CO_2$  в процессе пирогидролиза по реакции (1.27) – (1.28):



В дальнейшем проводится химическая очистка и упаковка конечного продукта.

Максимальная

производительность

ЛРБ,

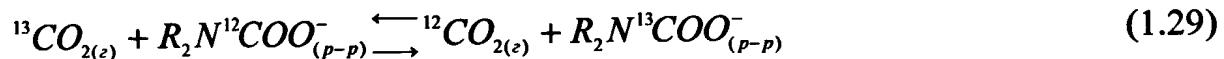
достигнутая на установке “Углерод”, составляет величину 1,5 г/час по  $^{13}\text{C}$  с обогащением  $\sim 40\%$ . При этом оптимальным является режим с минимальным расходом фреона ( $6 \div 7$  нл/мин).

## 1.2 Карбаматный способ разделения изотопов углерода

Целью настоящей работы является поиск оптимальной системы для разделения изотопов углерода карбаматным способом и определение основных технологических характеристик процесса разделения изотопов углерода карбаматным способом на основе оптимальной системы, обеспечивающих достижение высокой концентрации  $^{13}\text{C}$  и снижение затрат на его получение. В связи с этим представляется целесообразным подробно рассмотреть основные характеристики и особенности карбаматного способа. В данном разделе представлены литературные данные по сорбционной ёмкости  $\text{CO}_2$  в системах амин – безводный растворитель, коэффициентам разделения и их зависимости от давления диоксида углерода в системе, рассматриваются различные варианты лабораторных установок для разделения изотопов углерода карбаматным способом и результаты экспериментов с их использованием.

### 1.2.1. Основы карбаматного способа

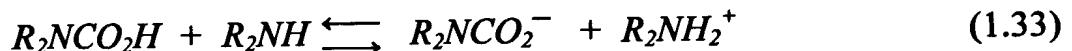
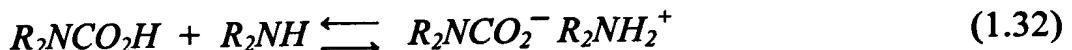
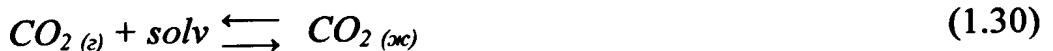
Карбаматный способ разделения изотопов углерода основан на протекании химических реакций изотопного обмена между диоксидом углерода в газовой фазе и производными аминов в жидкой фазе, которые могут быть схематично представлены уравнением (1.29) [117]:



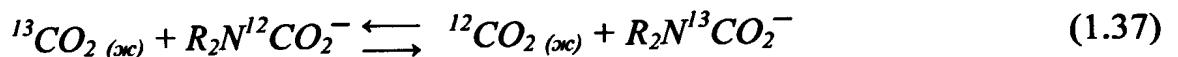
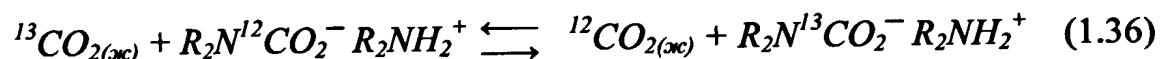
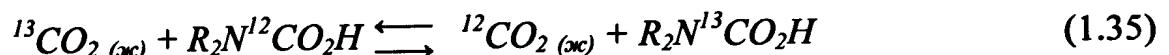
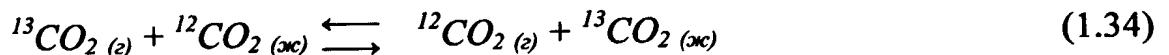
где  $R$  – алкильная группа,  $R_2\text{NCOO}^-$  – производные амина.

Образование производных аминов ( $R_2\text{NCOO}^-$  в реакции (1.29)) обусловлено взаимодействием первичных или вторичных аминов с диоксидом углерода по

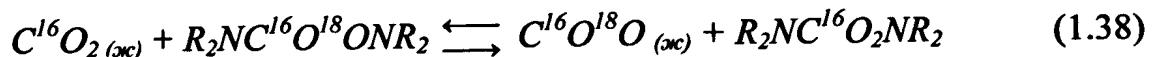
реакциям (1.30) – (1.33) с образованием карбаминовой кислоты и ее производных – карбаматов [118]:



где  $R_2NCO_2H$  и  $R_2NCO_2^- R_2NH_2^+$  – карбаминовая кислота и карбамат первичного или вторичного амина соответственно,  $R_2NCO_2^-$  и  $R_2NH_2^+$  карбамат - ион и ион аммония соответственно,  $CO_2 \text{ (г)}$  и  $CO_2 \text{ (ж)}$  –  $CO_2$  в газовой фазе и  $CO_2$ , растворённый в жидкой фазе. Реакции (1.30) – (1.33) обратимы, при повышении температуры равновесие указанных реакций смещается влево, что позволяет организовать процесс термического обращения потоков фаз в рассматриваемой системе [31,117]. В системе  $CO_2$  – производные амина протекают следующие реакции химического изотопного обмена между  $CO_2$  с карбаминовой кислотой и/или карбаматами аминов [119]:



Кроме того, в данной системе происходит разделение изотопов кислорода. Тяжёлый изотоп кислорода  $^{18}O$  концентрируется в газовой фазе по реакциям (1.38) – (1.39) [117]:





что позволяет раздельно (в различных фазах) концентрировать изотопы  $^{13}C$  и  $^{18}O$ .

Коэффициент разделения для  $^{13}C / ^{12}C$   $\alpha_{13}$  составляет величину порядка 1,01;  $\alpha_{18}$  для  $^{18}O / ^{16}O$  - 1,013 при 25°C для большинства исследованных в [117, 120] систем.

Ввиду высокой вязкости карбаматов аминов для практической реализации карбаматного способа используют не чистые амины, а их растворы в безводных органических растворителях. Требования к отсутствию воды в растворителе и амине обусловлено протеканием побочных реакций образования карбонатов и гидрокарбонатов аминов, а также гидролиза карбаматов аминов в присутствии воды (1.40) – (1.41) [118]:



Как правило, карбонаты и гидрокарбонаты аминов обладают низкой растворимостью в неводных растворителях и образуют в них белые гелеобразные осадки [121]. Карбонаты и гидрокарбонаты первичных и вторичных аминов термически устойчивы и практически не разлагаются при нагревании, что приводит к неполному обращению потоков фаз.

### 1.2.2. Химическое равновесие при абсорбции $CO_2$ безводными растворами аминов

Химическая абсорбция диоксида углерода аминами применяется в процессе удаления  $CO_2$  из газового потока. Появились исследования механизма реакции между  $CO_2$  и аминами, однако большинство исследований сосредоточены только на реакциях амина в водных растворителях.

На практике смесь амин – безводный растворитель, например смесь этаноламин – метанол, эффективно использовалась для удаления  $CO_2$  в

некоторых промышленных процессах [122]. Абсорбция  $\text{CO}_2$  смесью амин – безводный растворитель представляет практический интерес благодаря высокой растворимости  $\text{CO}_2$  (большой сорбционной ёмкости раствора). В литературе, посвященной исследованию карбаматного способа разделения, как правило, не уделяется должного внимания исследованию фазового равновесия в системах  $\text{CO}_2$  – раствор первичного или вторичного амина в безводном растворителе. Наиболее подробно фазовое равновесие исследовано в работе [123], также встречаются данные о сорбционной ёмкости растворов аминов и в [121]. В настоящем разделе будет изложен, главным образом, материал работы [123].

Процесс абсорбции  $\text{CO}_2$  безводными растворами аминов можно выразить через три равновесные константы  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  реакций (1.35), (1.36) и (1.37) соответственно<sup>1</sup>.

Абсорбцию  $\text{CO}_2$  в безводных растворах аминов можно разделить на две составные части:

#### 1. Физическая абсорбция.

Количество моль  $\text{CO}_2$ , физически абсорбированное в растворе амина можно рассматривать как равное количеству моль  $\text{CO}_2$ , физически растворённое в растворителе. Физической абсорбцией в амине можно пренебречь, потому что количество моль  $\text{CO}_2$ , физически растворённое в амине, меньше чем одна десятая часть от того, что физически растворён в безводном растворителе [124].

Концентрация  $\text{CO}_2$ , физически растворённого в растворе амина,  $Cg'$  может быть записана как:

<sup>1</sup> Диссоциация карбамата амина:



может быть выражена из уравнений (1.36) и (1.37). Равновесную константу для (1.42) можно записать как  $K_4 = K_3 / K_2$

$$Cg' = (P / H') / (P / H) (1 - CM/\rho) \quad (1.43)$$

где  $H'$  и  $H$  – константы Генри для раствора и растворителя соответственно,  $(1 - CM/\rho)$  – объёмная доля амина в растворе.

## 2. Химическая абсорбция.

Мольное абсорбционное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  определяется как отношение количества моль  $\text{CO}_2$ , прореагировавшего с амином, к первоначальному количеству моль амина в растворе, а именно:

$$r = \frac{\text{количество моль } \text{CO}_2, \text{ прореагировавшего с амином}}{\text{начальное количество моль амина}} \quad (1.44)$$

В соответствие с уравнениями (1.35) – (1.37) химически абсорбированный в амине  $\text{CO}_2$  связывается вmonoамино- или диаминокомплекс. Величина мольного отношения  $r$  может быть выражена как сумма отношений моль карбаминовой кислоты ( $X$ ), недиссоциированного карбамата амина ( $Y$ ) и карбамат-иона ( $Z$ ) к первоначальному количеству моль амина:

$$Ac = X + Y + Z \quad (1.45)$$

Исходя из уравнений (1.35) – (1.37) концентрации  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$ ,  $R_2\text{NH}$ ,  $R_2\text{NCO}_2\text{H}$ ,  $R_2\text{NCO}_2^-$ ,  $R_2\text{NH}_2^+$ ,  $R_2\text{NCO}_2^-$ ,  $R_2\text{NH}_2^+$  можно выразить уравнениями (1.46) – (1.51):

$$[\text{CO}_{2(\text{ж})}] = Cg' \quad (1.46)$$

$$[R_2\text{NH}] = C (1 - X - 2Y - 2Z) \quad (1.47)$$

$$[R_2\text{NCO}_2\text{H}] = CX \quad (1.48)$$

$$[R_2\text{NCO}_2^- R_2\text{NH}_2^+] = CY \quad (1.49)$$

$$[R_2\text{NCO}_2^-] = CZ \quad (1.50)$$

$$[R_2\text{NH}_2^+] = CZ \quad (1.51)$$

где  $C$  – первоначальная концентрация амина. Эффект давления включён в  $Cg'$ .

Равновесные константы  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  для уравнений (1.35) – (1.37) можно представить в виде выражений (1.52) – (1.54):

$$K_1 = \frac{[R_2NCO_2H]}{[R_2NH][CO_2]} = \frac{X}{(1 - X - 2Y - 2Z) \cdot Cg'} \quad (1.52)$$

$$K_2 = \frac{[R_2NCO_2^- R_2NH_2^+]}{[R_2NCO_2H][R_2NH]} = \frac{Y}{C(1 - X - 2Y - 2Z)X} \quad (1.53)$$

$$K_3 = \frac{[R_2NCO_2^-][R_2NH_2^+]}{[R_2NCO_2H][R_2NH]} = \frac{Z^2}{(1 - X - 2Y - 2Z)X} \quad (1.54)$$

Из уравнений (1.52) – (1.54) могут быть выражены  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ :

$$\begin{aligned} X &= \{ - (2\sqrt{K_1 K_3 Cg'} + 1 + K_1 Cg') + \\ &+ \sqrt{(2((K_1 K_3 Cg')^{1/2} + 1 + K_1 Cg')^2 + 8 K_1 K_2 Cg' C)} / 4 K_2 C \end{aligned} \quad (1.55)$$

$$Y = \frac{K_2 C X^2}{K_1 Cg'} \quad (1.56)$$

$$Z = X \sqrt{K_3 / K_1 Cg'} \quad (1.57)$$

Если  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  подставить в уравнение (1.45), то  $r$  может быть описана как функция  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ .

Существует два предельных случая, в которых химическая реакция может быть описана двумя уравнениями.

1. Реакции абсорбции могут быть описаны уравнениями (1.35) и (1.36), если количество карбамат-иона пренебрежимо мало. Тогда можно считать, что  $K_3 = 0$  и  $Z = 0$ .

2. Реакции абсорбции могут быть описаны уравнениями (1.35) и (1.37), если количество недиссоциированного карбамата амина пренебрежимо мало. Тогда можно считать, что  $K_2 = 0$  и  $Y = 0$ .

Авторы [123] использовали в своей работе следующие амины и растворители:

- первичные амины: бутиламин (БА), трет – бутиламин (ТБА);
- вторичный амин: диэтиламин (ДЭА), дипропиламин (ДПА), дибутиламин (ДБА).

В качестве растворителей были использованы: октан, триэтиламин (ТЭА) и метанол. Мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  определялось методом постоянного давления. Полученные результаты представлены в табл. 1.9, табл. 1.10 .

Таблица 1.9

Мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  и константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  для 1М растворов первичных и вторичных аминов при температуре 253 К, давлении 0,101 МПа.

амин	растворитель	г	X	Y	$Z \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2$	$K_3 \cdot 10^5$
БА	октан	0,531	0,223	0,308	1,82	1,20	$3,10 \cdot 10^{-3}$	5,80
ТБА	октан	0,359	0,085	0,310	1,29	4,11	$3,52 \cdot 10^{-3}$	2,89
ДЭА	октан	0,948	0,947	$1,83 \cdot 10^{-7}$	0,030	14,0	$5,21 \cdot 10^{-8}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
ДПА	октан	0,895	0,894	$2,01 \cdot 10^{-4}$	0,614	7,12	$1,23 \cdot 10^{-6}$	0,058
ДБА	октан	0,880	0,879	$2,12 \cdot 10^{-4}$	1,21	3,52	$1,87 \cdot 10^{-6}$	0,129

Таблица 1.10

Мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  и константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  для 1М раствора ДБА в различных растворителях при температуре 253 К, давлении 0,101 МПа.

амин	растворитель	г	X	$Y \cdot 10^4$	Z	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2$	$K_3$
ДБА	октан	0,880	0,879	2,12	$1,21 \cdot 10^{-4}$	3,52	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
ДБА	триэтиламин	0,910	0,909	1,68	$2,49 \cdot 10^{-5}$	3,40	$9,80 \cdot 10^{-7}$	$9,66 \cdot 10^{-7}$
ДБА	метанол	0,745	0,560	5,31	0,185	3,43	$4,03 \cdot 10^{-5}$	2,36

В соответствие с приведенными экспериментальными данными авторами [123] были отмечены следующие тенденции:

- химическая абсорбция  $\text{CO}_2$  в первичных аминах (БА, ТБА) в неполярных растворителях приводит к примерно одинаковому выходу карбаминовой кислоты (Х) и карbamата амина (Y), для вторичных аминов (ДЭА, ДПА, ДБА) в неполярных растворителях (октан, ТЭА) – к образованию только карбаминовой кислоты (Х), при этом карбамат амина (Y) и карбамат - ион (Z) практически не образуется;
- мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  для вторичных аминов обычно больше, чем для первичных аминов;
- мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  для вторичных аминов обратно пропорционально числу атомов углерода в молекуле вторичного амина ( $C_nH_{2n+1}NH$ );
- мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$  в неполярных растворителях больше, чем в полярных, т.е. полярность растворителя влияет на реакцию абсорбции  $\text{CO}_2$ ;
- карбамат амина в полярных растворителях (метанол) диссоциирует на карбамат – ион и ион аммония.

На рис.1.8 (а) и (б) показано влияние концентрации амина на величину мольного отношения для растворов ДБА и БА в октане. Сплошные линии построены по данным о равновесных константах, указанных в табл. 1.10. На этих рисунках также показана концентрационная зависимость величин X, Y и Z. В растворах вторичных аминов (ДБА) абсорбированный  $\text{CO}_2$  существует в форме карбаминовой кислоты (Х) и практически отсутствует в форме карбамата (Y) или карбамат – иона (Z). В растворах первичных аминов (БА) X и Y сравнимы друг с другом, а Z пренебрежимо мал.

Авторами [123] была исследована зависимость величины мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  от давления  $\text{CO}_2$ . На рис. 1.8 (а), (б) и (с) показаны

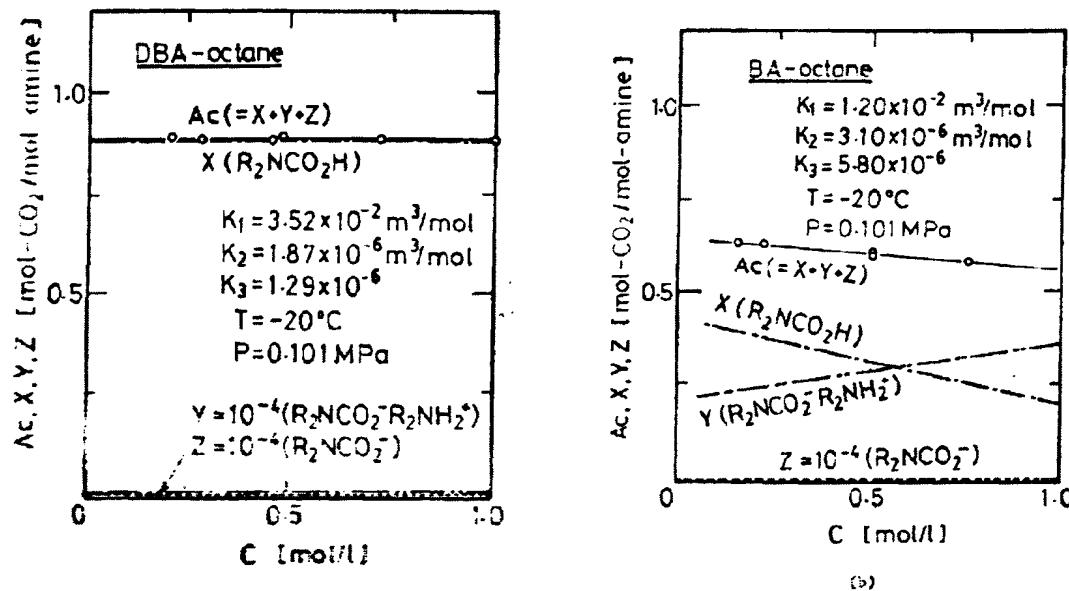


Рис. 1.8. Зависимость  $r$ ,  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  от концентрации амина. а) раствор дибутиламина – октан; б) раствор бутиламина – октан.

соотношения между  $r$  и давлением  $\text{CO}_2$  для раствора бутиламина в октане. Следует пояснить, что результаты, полученные в одинаковых экспериментах, изображены на трёх рисунках. Кривые, рассчитанные по уравнению (1.45), показывают эффект от изменения одного параметра  $K_i$  ( $i = 1, 2$  или  $3$ ), когда другие зафиксированы при собственных значениях  $K_1$ ,  $K_2$  или  $K_3$ . Одна из кривых на каждом рисунке показывает экспериментально полученную зависимость  $r$  от давления. Собственные значения  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  были равны соответственно  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $3,10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$  и  $5,80 \cdot 10^{-5}$ .

Из представленных данных видно, что  $K_1$  – фактор, контролирующий химическую абсорбцию  $\text{CO}_2$  в широком диапазоне давлений, в то время как  $K_2$  – фактор, контролирующий химическую абсорбцию в области более низких давлений,  $K_3$  – фактор, контролирующий химическую абсорбцию при более высоких давлениях. Величина мольного отношения  $r$  увеличивается с ростом  $K_2$  при низких давлениях и уменьшается в области высоких давлений. Влияние  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  на абсорбционное поведение в целом различно. Следует

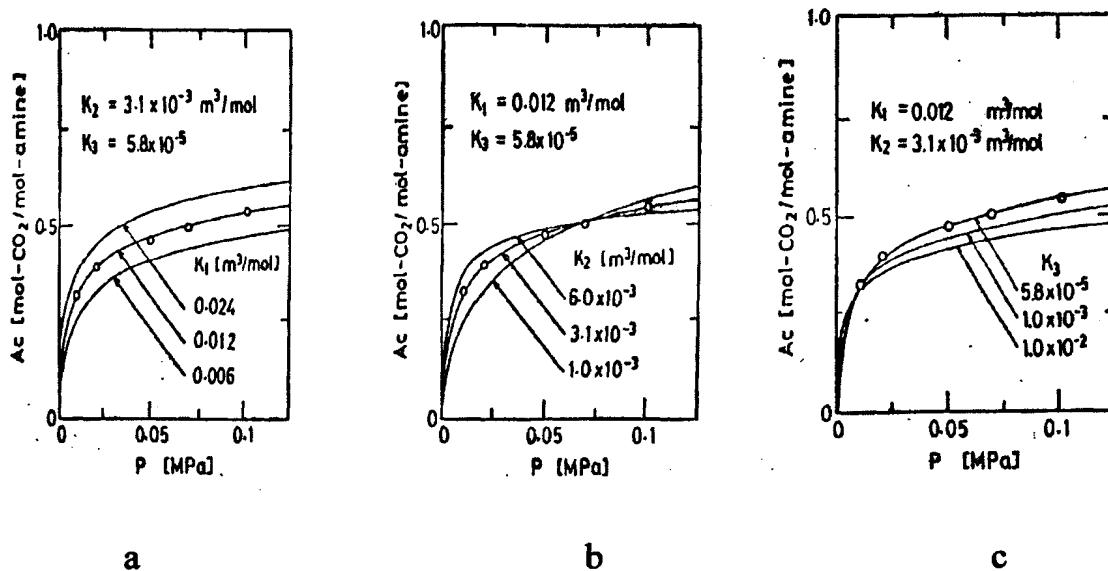


Рис. 1.9. Зависимость между  $r$  и давлением  $CO_2$  в системе бутиламин (БА) – октан.

1.9 а) влияние  $K_1$  на зависимость  $r$  от  $P$ .

1.9 б) влияние  $K_2$  на зависимость  $r$  от  $P$ .

1.9 с) влияние  $K_3$  на зависимость  $r$  от  $P$ .

также отметить, что снижение давления приводит к уменьшению величины мольного отношения  $CO_2$ /амин.

По данным авторов [121], величина мольного отношения  $CO_2$ /амин, определенная объемным и весовым методами, равна 0,8 моль  $CO_2$ /моль амина при температуре 25 °C и не зависит от плотности орошения насадочного абсорбера, будучи определенной по разности газовых потоков на входе и выходе из последнего. Аналогичный результат был получен и при определении состава комплекса весовым методом. Полученные данные относятся к парам амин-растворитель состава 1М ДБА в триэтиламине и октане.

Значительный интерес вызывает также определение теплового эффекта абсорбции  $CO_2$  растворами аминов. Эта величина может быть использована для определения энергетических затрат на обращение потоков фаз. Авторами [123] определялись теплоты реакций (1.31) – (1.33) из температурной зависимости соответствующих констант равновесия. Зависимость  $\ln K_1$  от обратной температуры приводится на рис.1.10, температурная зависимость  $K_1$  для смеси

ДБА – октан описывается уравнением (1.58), полученным при обработке экспериментальных данных по методу наименьших квадратов:

$$K_1 = 3,64 \cdot 10^{-4} \exp(9,59 \cdot 10^3 / RT) \quad (1.58)$$

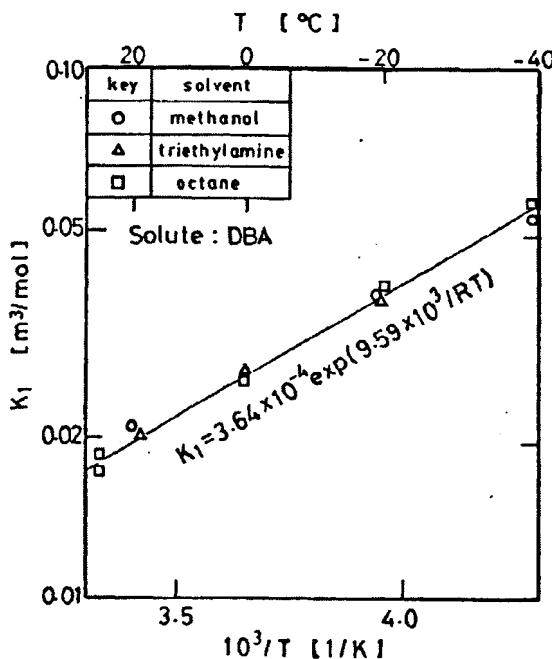


Рис. 1.10. Зависимость между равновесной константой  $\ln K_1$  и  $1/T$  для смеси ДБА – безводный растворитель.

по тангенсу угла наклона аппроксимирующей экспериментальные данные прямой определена теплота абсорбции  $\Delta H_{\text{эксп}}$ , которая оказалась равной – 9,59 кДж/моль. Это значение соответствует тепловому эффекту реакции (1.31). Как известно, теплота химической реакции может быть оценена из аддитивного закона энергии химической связи [125].  $\Delta H_{\text{расч}}$  для уравнения (1.31) составила – 8,95 кДж/моль. Относительная разница между  $\Delta H_{\text{эксп}}$  и  $\Delta H_{\text{расч}}$  составила 6,7 %. Значения тепловых эффектов реакций (1.36) и (1.37), определенные аналогично, составили для смесей бутиламин – октан и третбутиламин – октан  $\Delta H_{\text{эксп},2} = -52,2$  кДж/моль, для смеси ДБА – метанол  $\Delta H_{\text{эксп},3} = -68,8$  кДж/моль. Если к уравнению (1.36) применить закон аддитивности энергий химической связи и при этом рассматривать О – N связь в карбамате как ковалентную, то теплота реакции оценивается в 380 кДж/моль. В другом случае, если

рассматривать карбамат диссоциированным, энергия реакции оценивается как – 71,8 кДж/моль [125].

Эти результаты свидетельствуют о том, что O – N связь в карбаматах аминов ( $\Delta H_{эксп} = -52,2$  кДж/моль) более близка к ионной диссоциации ( $\Delta H_{рассч} = -71,8$  кДж/моль), чем к ковалентной связи ( $\Delta H_{эксп} = 380$  кДж/моль).

Таким образом, из исследований тепловых эффектов реакций (1.35) – (1.37) и равновесия в растворах аминов, можно сделать следующие выводы: минимальными тепловыми эффектами будут обладать системы на основе неполярных растворителей ввиду низкого содержания в последних карбамата амина, эти же системы обладают максимальной сорбционной емкостью.

### 1.2.3 Коэффициент разделения изотопов углерода в системах состава $\text{CO}_2$ – аминокомплекс

Коэффициент разделения является исключительно важной величиной в процессах разделения изотопов, определяя термодинамически обусловленную эффективность этого процесса для выбранной системы. В процессах химического изотопного обмена коэффициент разделения определяется значением константы равновесия соответствующих реакций изотопного обмена. Применительно к карбаматному способу разделения изотопов углерода коэффициент разделения будет равен отношению относительных концентраций целевого изотопа в обогащенной и обедненной по нему фазах, т.е. отношению относительных концентраций  $^{13}\text{C}$  в жидкости (аминокомплексе) и в газовой фазе ( $\text{CO}_2$ ). Коэффициент разделения, очевидно, будет зависеть от выбранного амина и растворителя. В литературе, посвященной исследованию карбаматного способа, имеется значительное количество данных о коэффициентах разделения, наиболее подробно зависимость коэффициента разделения от различных факторов рассмотрена в работе [119].

Авторы [119] исходили из того, что реакция  $\text{CO}_2$  с амином может быть представлена двумя последовательными стадиями. Системы первого типа, которые находятся в неполярном растворителе, описываются реакциями

(1.30), (1.31) и (1.32). Системы второго типа, которые находятся в полярном растворителе, описываются реакциями (1.30), (1.31) и (1.33).

Равновесие (1.34) – реакция изотопного обмена между  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и  $\text{CO}_2$ , растворённым в жидкой фазе. Равновесия (1.35), (1.36) и (1.37) – реакции изотопного обмена в жидкой фазе. Полный равновесный коэффициент разделения ( $\alpha$ ) определяется как:

$$\alpha = \frac{^{13}\text{TMabc}}{^{12}\text{TMabc}} / \frac{[^{13}\text{CO}_2(\text{г})]}{[^{12}\text{CO}_2(\text{г})]} = \quad (1.59\text{ а})$$

$$= \left( \frac{^{13}\text{TMabc}}{^{12}\text{TMabc}} / \frac{[^{13}\text{CO}_2(\text{ж})]}{[^{12}\text{CO}_2(\text{ж})]} \right) \cdot \left( \frac{[^{13}\text{CO}_2(\text{ж})]}{[^{12}\text{CO}_2(\text{ж})]} / \frac{[^{13}\text{CO}_2(\text{г})]}{[^{12}\text{CO}_2(\text{г})]} \right) = \quad (1.59\text{ б})$$

$$= \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad (1.59\text{ в})$$

где  $^{13}\text{TMabc}$  и  $^{12}\text{TMabc}$  – соответственно общее число моль  $^{13}\text{CO}_2$  и  $^{12}\text{CO}_2$ , химически абсорбированных в растворе.  $\alpha_1$  – коэффициент разделения при фазовом изотопном обмене  $\text{CO}_{2(\text{ж})} - \text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\alpha_2$  – коэффициент разделения для  $\text{CO}_2$ , химически абсорбированного в растворе, относительно  $\text{CO}_2(\text{ж})$ .  $^{13}\text{TMabc}$  и  $^{12}\text{TMabc}$  могут быть представлены как:

$$^{13}\text{TMabc} = [\text{R}_2\text{N}^{13}\text{CO}_2\text{H}] + [\text{R}_2\text{N}^{13}\text{CO}_2^- \text{R}_2\text{NH}_2^+] \quad (1.60\text{ а})$$

$$^{12}\text{TMabc} = [\text{R}_2\text{N}^{12}\text{CO}_2\text{H}] + [\text{R}_2\text{N}^{12}\text{CO}_2^- \text{R}_2\text{NH}_2^+] \quad (1.60\text{ б})$$

для систем первого типа (в неполярных растворителях), и

$$^{13}\text{TMabc} = [\text{R}_2\text{N}^{13}\text{CO}_2\text{H}] + [\text{R}_2\text{N}^{13}\text{CO}_2^-] \quad (1.61\text{ а})$$

$$^{12}\text{TMabc} = [\text{R}_2\text{N}^{12}\text{CO}_2\text{H}] + [\text{R}_2\text{N}^{12}\text{CO}_2^-] \quad (1.61\text{ б})$$

для систем второго типа (в полярных растворителях).

Равновесные коэффициенты разделения, которые соответствуют реакциям (1.59) - (1.62) определяются как:

$$\alpha_1 = \frac{[^{13}\text{CO}_{2(\text{ж})}] \cdot [^{12}\text{CO}_{2(\text{г})}]}{[^{12}\text{CO}_{2(\text{ж})}] \cdot [^{13}\text{CO}_{2(\text{г})}]} \quad (1.62)$$

$$\alpha_{21} = \frac{[R_2N^{13}CO_2H] \cdot [{}^{12}CO_2(\text{ж})]}{[R_2N^{12}CO_2H] \cdot [{}^{13}CO_2(\text{ж})]} \quad (1.63)$$

$$\alpha_{22} = \frac{[R_2N^{13}CO_2^- R_2NH_2^+] \cdot [{}^{12}CO_2(\text{ж})]}{[R_2N^{12}CO_2^- R_2NH_2^+] \cdot [{}^{13}CO_2(\text{ж})]} \quad (1.64)$$

$$\alpha_{23} = \frac{[R_2N^{13}CO_2^-] \cdot [{}^{12}CO_2(\text{ж})]}{[R_2N^{12}CO_2^-] \cdot [{}^{13}CO_2(\text{ж})]} \quad (1.65)$$

где  $\alpha_{2i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) составляющая коэффициента разделения  $\alpha_2$ . Согласно экспериментальным результатам, изотопный эффект между  $CO_2(g)$  и  $CO_2(l)$ , обусловленный физической абсорбцией, очень мал в безводных растворителях, таких как октан, ТЭА, или метанол [124]. Эта величина  $\alpha_1 = 1,000 \pm (2 \cdot 10^{-3})$  в интервале температуры  $(230 \div 330) K$ .

Для величины  $\alpha_2$  могут быть записаны следующие соотношения:

-  $\alpha_2$  для систем первого типа (в неполярных растворителях). Из уравнений (1.59 а), (1.59 б), (1.59 в), (1.60 а), (1.60 б), (1.63) и (1.64) можно записать следующие зависимости:

$$\alpha_2 = \frac{{}^{13}TMabc}{{}^{12}TMabc} / \frac{[{}^{13}CO_2(\text{ж})]}{[{}^{12}CO_2(\text{ж})]} = \quad (1.66 \text{ а})$$

$$= \frac{\alpha_{21} [R_2N^{12}CO_2H] + \alpha_{22} [R_2N^{12}CO_2^- R_2NH_2^+]}{[R_2N^{12}CO_2H] + [R_2N^{12}CO_2^- R_2NH_2^+]} = \quad (1.66 \text{ б})$$

$$= m \alpha_{21} + (1 - m) \alpha_{22} \quad (1.66 \text{ в})$$

где

$$m = \frac{[R_2N^{12}CO_2H]}{[R_2N^{12}CO_2H] + [R_2N^{12}CO_2^- R_2NH_2^+]} \quad (1.67)$$

Если  $([{}^{13}CO_2] / [{}^{12}CO_2]) \approx 1$ , то соотношение

$$\frac{[R_2N^{12}CO_2H]}{[R_2N^{12}CO_2^- R_2NH_2^+]} = \frac{[R_2NCO_2H]}{[R_2NCO_2^- R_2NH_2^+]} \quad (1.68)$$

приблизительно соблюдается, где  $[R_2NCO_2H]$  и  $[R_2NCO_2^- R_2NH_2^+]$  – соответствующие молярные концентрации компонентов. Тогда величина  $m$  будет выражена уравнением (1.69):

$$m = \frac{[R_2NCO_2H]}{[R_2NCO_2H] + [R_2NCO_2^- R_2NH_2^+]} = \frac{X}{X + Y} \quad (1.69)$$

-  $\alpha_2$  для систем второго типа (в полярных растворителях).

$\alpha_2$  может быть получена подобным образом, что и для систем первого типа. Тогда

$$\alpha_2 = m' \alpha_{21} + (1 - m') \alpha_{23} \quad (1.70)$$

где

$$m' = \frac{[R_2N^{12}CO_2H]}{[R_2N^{12}CO_2H] + [R_2N^{12}CO_2^-]} \quad (1.71)$$

Если  $([{}^{13}CO_2] / [{}^{12}CO_2]) \approx 1$ , то соотношение

$$\frac{[R_2N^{12}CO_2H]}{[R_2N^{12}CO_2^-]} = \frac{[R_2NCO_2H]}{[R_2NCO_2^-]} \quad (1.72)$$

приблизительно соблюдается, где  $[R_2NCO_2H]$  и  $[R_2NCO_2^-]$  – соответствующие молярные концентрации компонентов. Тогда величина  $m'$  будет выражена уравнением (1.73):

$$m' = \frac{[R_2NCO_2H]}{[R_2NCO_2H] + [R_2NCO_2^-]} = \frac{X}{X + Z} \quad (1.73)$$

Полученные выражения по форме аналогичны известным из литературы [36] уравнениям для расчета эффективного коэффициента разделения.

Расчетные и экспериментально измеренные (методом однократного уравновешивания) значения коэффициентов разделения для некоторых систем состава  $CO_2$  – аминокомплекс находятся при стандартной температуре (298 К) в пределах (1,006 ÷ 1,01) [121]. В работе [119] приводятся данные по значениям коэффициентов разделения для различных пар амин-растворитель при температуре 253 К и различном давлении  $CO_2$ , соответствующие значения приводятся в табл. 1.11 и на рис. 1.11.

Таблица 1.11.

Зависимость равновесного коэффициента разделения от давления при 253 К для 1М раствора

амин	растворитель	$P$ , МПа	$\alpha$	$\alpha_{21}$	$\alpha_{22}$
БА	октан	0,033	1,010		
		0,065	1,0128	1,022	1,008
		0,101	1,014		
ДБА	октан	0,040	1,0152		
		0,066	1,0149	1,015	—
		0,101	1,015		
ДБА	метанол	0,101	1,012	1,015	1,005

Как следует из приведенных данных, коэффициент разделения для вторичных аминов (ДБА, ДЭА) в октане не зависит от давления. Данный результат свидетельствует о том, что реакция изотопного обмена проходит только через одну стадию – образование карбаминовой кислоты.

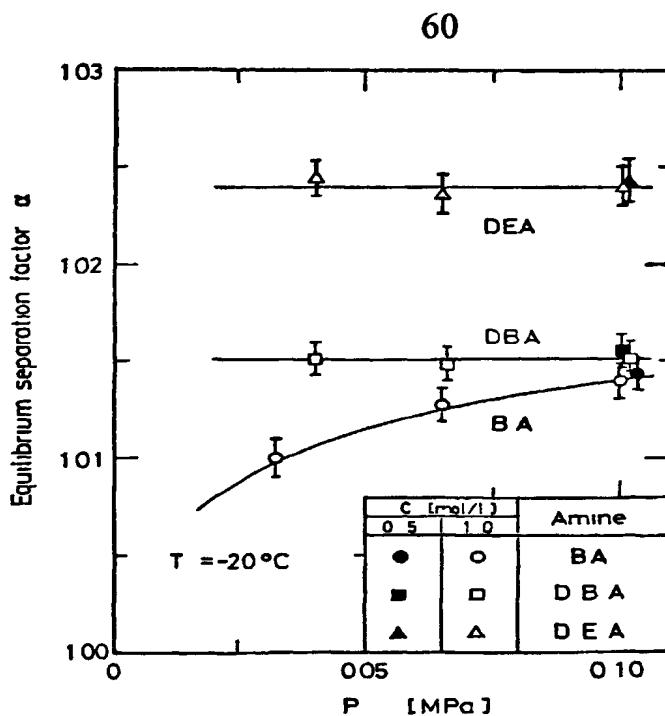


Рис. 1.11. Зависимость равновесного коэффициента разделения от давления для трёх видов аминов в октане

В другом случае, зависимость коэффициента разделения от давления, как показано на рис. 1.11, свидетельствует о том, что изотопный обмен в системе БА – октан проходит через две стадии: реакции (1.37) и (1.38).

Данные, иллюстрирующие влияние растворителя на эффективный коэффициент разделения в системе  $\text{CO}_2$  – аминокомплекс, приводятся в табл. 1.12, в табл. 1.13 приведены данные, отражающие влияние амина на ту же величину.

Таблица 1.12.

Зависимость равновесного коэффициента разделения от растворителя, в системе  $\text{CO}_2$  - 1М ДБА / растворитель при 253 К

амин	растворитель	$r$	X	Y	Z	$\alpha$
дибутиламин	октан	0,880	0,880	0	0	1,015
	триэтиламин	0,910	0,910	0	0	1,014

Таблица 1.13.

Зависимость равновесного коэффициента разделения от амина в октане при 253 К для систем первого типа ( $Z = 0$ ).

амин	растворитель	C	r	X	Y	$\alpha$
Первичные: бутиламин (БА) трет – бутиламин (ТБА)	октан	1,0	0,531	0,223	0,308	1,014
		1,0	0,395	0,085	0,310	1,010
Вторичные: диэтиламин (ДЭА) дипропиламин (ДПА) дибутиламин (ДБА)	октан	0,5	0,948	0,948	0	1,025
		1,0	0,948	0,948	0	1,024
		1,0	0,895	0,895	0	1,0185
		0,5	0,880	0,880	0	1,015
		1,0	0,880	0,880	0	1,015

Согласно данным, представленным в табл. 1.11 величина ( $\alpha_{21} - 1$ ) больше чем ( $\alpha_{22} - 1$ ) или ( $\alpha_{23} - 1$ ). Это в свою очередь означает, что в качестве рабочей системы предпочтительно выбирать те, в которых в качестве аминокомплекса преобладает карбаминовая кислота.

На рис. 1.12 показана зависимость между  $\alpha$  ( $\approx \alpha_{21}$ ) и  $n$ , где  $n$  - число атомов углерода в алкильной группе,  $(C_nH_{2n+1})_2NH$ . Величина  $\alpha$  уменьшается с ростом  $n$ . Меньшее число атомов углерода в алкильной группе вторичного амина приводит к получению более высокого коэффициента разделения в неполярных растворителях.

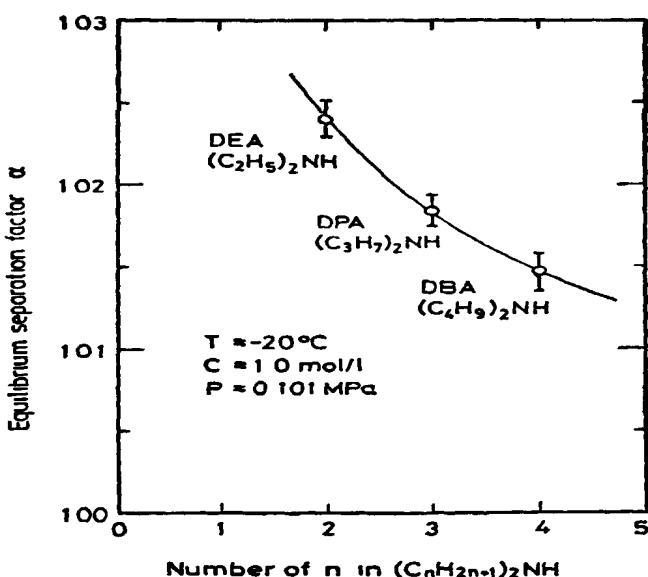


Рис. 1.12. Зависимость равновесного коэффициента разделения для вторичных аминов от числа атомов углерода в алкильной группе,  $(C_nH_{2n+1})_2NH$

Подводя краткий итог данного раздела, необходимо отметить следующее:

1. Полный коэффициент разделения можно расписать “частными” коэффициентами разделения для элементарных реакций изотопного обмена, которые связаны с реакцией абсорбции  $CO_2$  в растворах аминов, форма уравнений аналогична известным из литературы выражениям для расчета эффективного коэффициента разделения;
2. Коэффициент разделения между  $CO_2$  и карбаминовой кислотой ( $\alpha_{21}$ ) имеет более высокое значение, чем между  $CO_2$  и карбаматом амина ( $\alpha_{22}$ ) или  $CO_2$  и карбамат-ионом ( $\alpha_{22}$ ).  $\alpha_{21} (\cong \alpha)$  для вторичных аминов имеет обратную зависимость от числа атомов углерода в алкильной группе,  $(C_nH_{2n+1})_2NH$ ;
3. При комнатной температуре экспериментально определенные значения коэффициента разделения изотопов углерода находятся на уровне 1,006 – 1,01; при пониженной температуре (253 K) – до 1,024 (1 М ДЭА в октане).

#### 1.2.4. Массообмен при разделении изотопов углерода в системах состава $\text{CO}_2$ – аминокомплекс

Эффективность массообмена в процессах разделения изотопов имеет, наряду со значениями коэффициента разделения разделяемых изотопов, весьма важное значение, поскольку характеризует кинетическую эффективность данного процесса и является одним из факторов, определяющих размер разделительной аппаратуры. Исследованию массообмена при разделении изотопов углерода карбаматным способом посвящено значительное количество работ, в которых изучено большое количество различных пар амин-растворитель, имеются рекомендации по промышленному применению некоторых пар, в работе [126] предлагается математическая модель для описания процесса массообмена в указанной системе.

Исторически первой работой, посвященной изучению процесса разделения изотопов углерода карбаматным способом, была работа [107], в которой исследована эффективность массообмена для некоторых пар амин-растворитель. Исследования выполнены на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.13.

Колонна была выполнена из стекла, высота насадочного слоя – 196 см, внутренний диаметр – 10 мм, заполнена насадкой Хелипак 3012 из нержавеющей стали. Колонна имела концентрический кожух теплоизоляции.  $\text{CO}_2$  подавался с нижнего конца колонны противотоком к жидкой фазе (раствору аминокомплекса). Внизу колонны диоксид углерода удалялся из раствора амина кипячением в десорбере, раствор подавался наверх колонны посредством насоса, где происходила абсорбция  $\text{CO}_2$  раствором амина с образованием аминокомплекса.

Как видно из рис. 1.13, на нём представлена колонна с независимыми потоками и, как следствие использованной схемы организации потоков фаз, при проведении экспериментов отпадала необходимость достижения высокой полноты обращения потоков в узлах обращения фаз; в качестве десорбера выступала верхняя часть

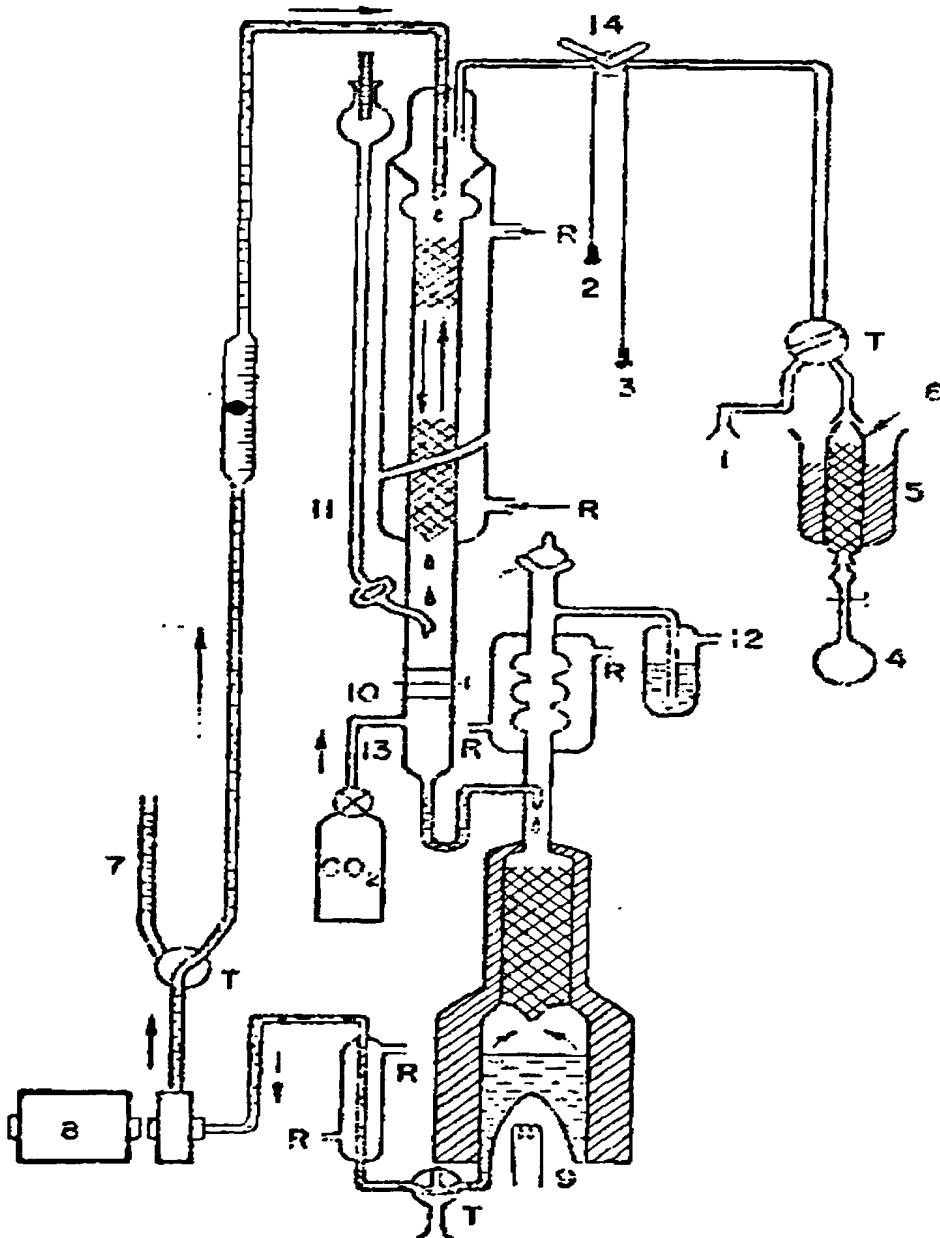


Рис. 1.13. Лабораторная установка для изучения процесса разделения изотопов углерода карбаматным способом.

Обозначения: (1) к вакуум – насосу; (2) и (3) шнуры дистанционного управления для перекидного клапана; (4) пробоотборник; (5) ёмкость с сухим льдом; (6) силикагелевая трубка; (7) бюретка; (8) насос; (9) греющая спираль; (10) тефлоновая секция с винтовым зажимом; (11) линия для заливки колонны; (12) выход для отходов оксида углерода; (13) входное отверстие для подачи  $\text{CO}_2$ ; (14) перекидной кран; (Т) трёхходовой вентиль и (R) вход и выход хладагента.

насадочного слоя колонны; данные о исходной концентрации  $^{13}\text{C}$  в питающем потоке

не приводятся (по-видимому, она была равна природной).

Пробы диоксида углерода отбирались из верха колонны через капиллярную трубку. Перед напуском пробы в откачанный пробоотборник она пропускалась через заполненную силикагелем ловушку, при температуре сухого льда для удаления паров амина и растворителя. Для изотопного анализа использовался масс – спектрометр. Во всех экспериментах происходило исчерпывание  $^{13}\text{C}$  и концентрирование  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе на верхнем конце колонны. В течение эксперимента контролировались плотность орошения, концентрация амина и температура, содержание воды в циркулирующем растворе периодически определялись с помощью газового хроматографического анализа.

Степени разделения  $K_{13}^{\text{MAX}}$  и  $K_{18}^{\text{MAX}}$  для 15 –ти аминов представлены в табл.1.14 при одинаковых рабочих условиях: плотности орошения, концентрации амина и температуре. Индекс max в  $K_{13}^{\text{MAX}}$  обозначает степень разделения  $K_{13}$  для  $^{13}\text{C}$  в стационарном состоянии, а в  $K_{18}^{\text{MAX}}$  максимальную степень разделения  $K_{18}$  для  $^{18}\text{O}$  с тех пор как  $K_{18}$  начинает уменьшаться после достижения некоторого максимального значения. На основе  $K_{13}^{\text{MAX}}$  можно отметить, что нормальный и изобутиламин дают более высокое разделение, чем другие амины. В целом разделение уменьшается с увеличением пространственных затруднений. Из табл. 1.14 видно, что такие разные амины как пиперидин иmonoэтаноламин дают почти равные  $K_{13}^{\text{MAX}}$ . Отмечено, что карbamаты имеют весьма разные константы устойчивости. Как видно из табл. 1.14 ,  $K_{13}^{\text{MAX}}$  слабо зависит от природы амина. На основании приведённых данных следует отметить, что диффузия, по всей видимости, играет более важную роль, чем скорость химической реакции изотопного обмена. Однако в некоторых экспериментах с добавками каталитических количеств гемина или хлорида меди в стационарном состоянии степень разделения увеличивалась.

Таблица 1.14.

Сравнение степени разделения  $K_{13}^{\text{MAX}}$  и  $K_{18}^{\text{MAX}}$  для 15 – ти различных аминов ( концентрация 1М) в метаноле при комнатной температуре и плотности орошения 0,8 мл/см<sup>2</sup> мин

Амин	$K_{13}^{\text{MAX}}$	$K_{18}^{\text{MAX}}$	$K_{18}^{\text{MAX}} / S_{13}^{\text{MAX}}$
Бутиламины			
нормальный	1,78	2,32	1,30
изо -	1,96	2,32	1,18
втор -	1,57	2,05	1,31
трет -	1,50	1,97	1,31
Ди – нормальный	1,75	2,08	1,19
Ди – изо -	1,61	2,04	1,27
Ди – втор -	1,54	1,88	1,22
Три- нормальный	1,63	1,40	0,86
Моноэтанол -	1,83	2,40	1,31
Монопропанол -	1,66	1,76	1,06
Нормальный гексил-	1,73	1,76	1,02
Нормальный пропил	1,63	1,63	1,00
Пиперидин	1,86	1,65	0,89
Пирролидин	1,52	1,45	0,95
Морфин	1,68	1,55	0,92

Так, для 1М изобутиламина, содержащего 0,04 М дегидрированного хлорида меди  $K_{18}^{\text{MAX}}$  составляла 2,58 по сравнению с 2,32 , указанной в табл. 1.14 для того же амина без катализатора. Таким образом, малые различия среди аминов, вероятно, связаны с разницей как в диффузии, так и скорости

химической реакции. Сравнение трёх наиболее эффективных аминов

показывает, что  $K_{13}^{\text{MAX}}$  следует ряду: изобутиламин >monoэтаноламин  $\geq$  н - бутиламин.

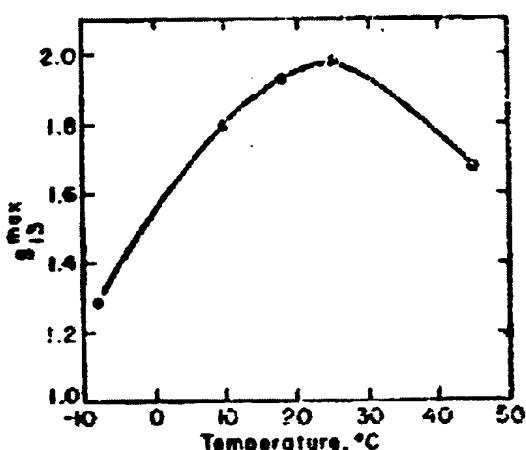


Рис. 1.14. Степень разделения  $K_{13}^{\text{MAX}}$  для 1M изобутиламина в метаноле как функция от температуры при плотности орошения 0,8 мл/см<sup>2</sup>·мин

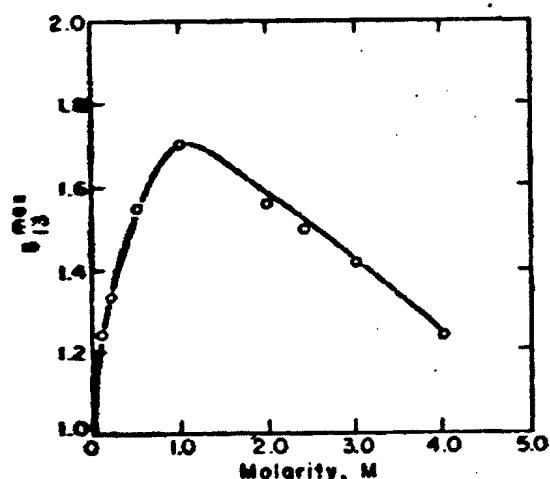


Рис. 1.15.  $K_{13}^{\text{MAX}}$  как функция концентрации н - бутиламина в метаноле при плотности орошения 0,8 мл/см<sup>2</sup> мин и 25 °C.

В работе [110] получен ряд данных по эффективности массообмена с использованием экспериментальной установки, изображенной на рис. 1.16.

Изменение температуры в системе аминокомплекс - диоксид углерода приводит к изменению скорости реакции, коэффициента разделения, вязкости, коэффициентов диффузии и фазового равновесия. Как следствие, наблюдаемое влияние температуры на разделениеносит комплексный характер. На рис. 1.14 изображена зависимость  $K_{13}^{\text{MAX}}$  от температуры для 1M изобутиламина в метаноле. Максимальная степень разделения достигнута при 25°C, т.е. при температуре, близкой к комнатной. В другом эксперименте с использованием н - бутиламина в бензоле  $K_{13}^{\text{MAX}}$  была выше при 12°C по сравнению с её величиной при 25 и 45°C.

Влияние концентрации типичного амина, такого как н - бутиламина, показано на рис. 1.15. Оптимальная концентрация амина находится в интервале между 1,0 и 1,2 М.

В работе [110] получен ряд данных по

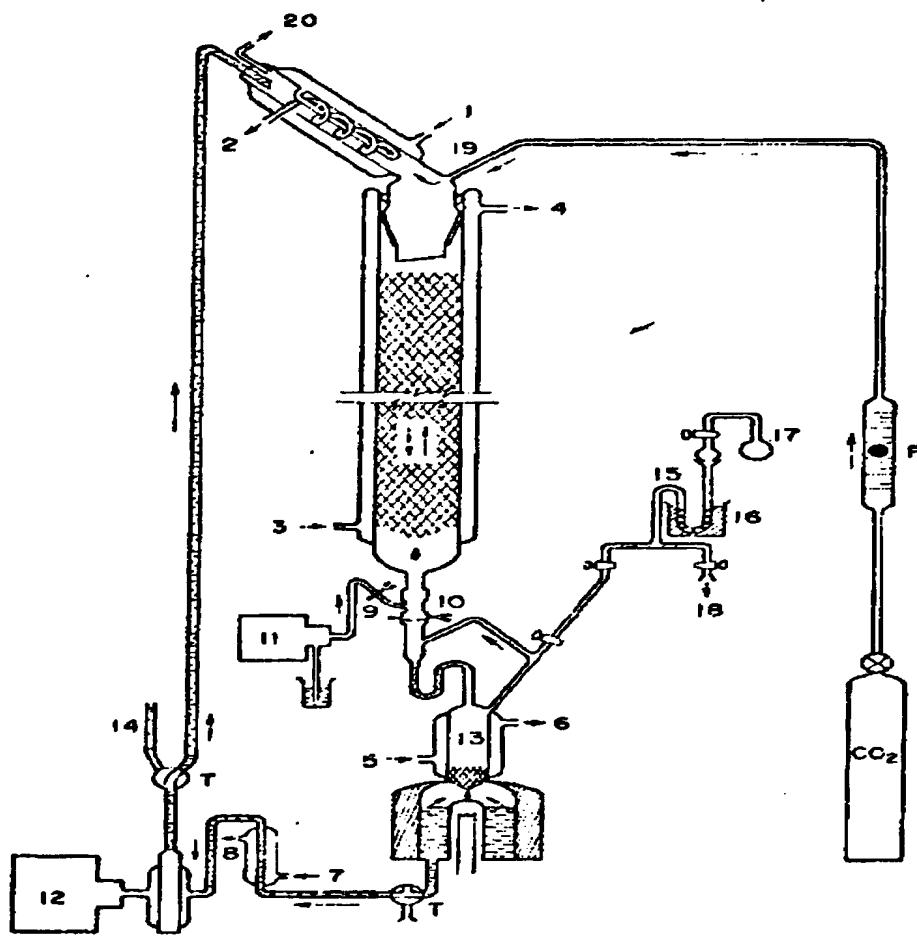


Рис. 1.16. Экспериментальная установка №2.

Обозначения: (1) – (8) - входы и выходы для охлаждающей воды; (9), (10) – тefлоновые секции со стягивающимися зажимами; (11) – насос для заливки колонны; (12) – насос; (13) – десорбер; (14) – бюретка; (15) – силикагелевая трубка; (16) – ванна с сухим льдом; (17) – пробоотборник; (18) – к вакуум – насосу; (19) – порт подачи CO<sub>2</sub>; (20) – удаление отходов CO<sub>2</sub>.

Она представляла собой стеклянную колонну, заполненную насадкой Хелипак 3013 из нержавеющей стали, высотой насадочного слоя 250 см и внутренним диаметром 25 мм. Колонна имела концентрический кожух для терmostатирования. Она была оборудована абсорбером вверху, десорбером внизу, системой отбора проб, состоящей из силикагелевой ловушки, ёмкости для сухого льда и пробоотборника, вакуумной линией, линией заливки, теплообменниками на обоих концах и отводом для отходов. Таким образом, колонна работала по открытой схеме с нижним узлом обращения потоков фаз.

Диоксид углерода подавался в колонку после пропускания через дегидратирующую трубку. Скорость подачи диоксида углерода была больше, чем требуется для насыщения раствора амина. В течение эксперимента контролировались скорость потока, температура и концентрация амина в растворе. Пробы диоксида углерода, взятые внизу колонки, анализировались на масс - спектрометре. Во всех экспериментах  $^{13}\text{C}$  концентрировался, а  $^{18}\text{O}$  исчерпывался внизу колонны.

Оптимальные условия эксплуатации для типичного эксперимента по обогащению  $^{13}\text{C}$  представлены в табл. 1.13., сводные данные по эффективности массообмена, полученные с использованием установки №2, приводятся в табл.1.15.

Таблица 1.15.

Эксплуатационные условия и рабочие характеристики колонны по обогащению  $^{13}\text{C}$  при изотопном обмене в системе моноэтаноламин в метаноле –  $\text{CO}_2$

высота колонны, см	250
диаметр колонны, см	2,54
насадка	Хелипак 3013
температура, $^{\circ}\text{C}$	25
поток раствора, мл/мин	4,5
плотность орошения, мл/ $\text{см}^2$ мин	0,9
поток L (мг-атом углерода) / $\text{см}^2$ мин	0,5
степень приближения к равновесию 63%, ч	50
удерживающая способность колонны, мг атом углерода	62
степень разделения, $K_{13}^{\max}$	2,8
коэффициент разделения, $a_{13}$	1,01
ЧТСР, п	104
ВЭТС, см	2,4
время контактирования, мин/ступень	0,25
удерж. способность ступени (мг атом углерода/ступень)	0,6

Таблица 1.16.  
Степень разделения  $K_{13}^{\text{MAX}}$  для  $^{13}\text{C}$  в колонне высотой 250 см, внутренним диаметром 2,5 см, заполненной насадкой Хелипак 3013 при изотопном обмене диоксида углерода с его карбаматами в различных растворителях

№	амин	растворитель <sup>1</sup>	молярность	плотность орошения, $\text{мл}/\text{см}^2 \text{мин}$	температура, °С	$K_{13}^{\text{MAX}}$	ВЭТС, см
1	НВА	М	1,09	0,75	25	2,16	3,1
2	НВА	Б	0,96	0,8	25	2,71	2,5
3	МЭА	М	1,0	0,8	25	2,81	2,4
4	МЭА	М	4,4	0,8	25	1,19	14,2
5	МЭА	М	4,4	0,8	40	1,20	14,2
6	МЭА	М	1,0	2,0	25	1,85	4,0
7	МЭА	М	1,0	1,0	25	2,6	2,6
8	МЭА	М	2,0	2,0	25	1,4	7,35
9	МЭА	М	2,0	1,0	25	2,0	3,6
10	МЭА	М	1,0	0,8	25	2,95	2,3 <sup>2</sup>
11	МЭА	МБ1	1,0	2,0	25	2,05	3,5
12	МЭА	МБ1	1,0	0,8	25	2,8	2,4
13	МЭА	МБ2	2,0	2,0	25	1,5	6,1

№	амин	растворитель	молярность	плотность орошения, МП/СМ <sup>2</sup> МИН	температура, ° С	K <sub>13</sub> <sup>MAX</sup>	ВЭТС, см
14	МЭА	МБ2	2,0	1,0	25	2,2	3,2
15	МЭА	МБ2	3,2	2,0	25	1,37	7,8
16	МЭА	МЦ	0,95	0,8	25	2,1	3,35
17	МЭА	МЦ	0,9	0,8	52	1,92	3,8
18	МЭА	И	1,0	0,8	25	2,0	3,6
19	МЭА	МИ	1,0	0,8	25	1,72	4,55
20	МАЭ	М	1,3	0,8	25	2,38	2,9
21	МАЭ	М	1,06	0,8	25	2,65	2,55

<sup>1</sup> Б – бензол; И – изопропанол; М – метанол; МАЭ – метиламиноэтанол; МБ1 – 50 : 50 по объёму смесь метанола и бензола; МБ2 – 60 : 40 по объёму смесь метанола и бензола; МЦ – метилцеллозоль; МЭА – моноэтаноламин; МИ – 10% метанола + 90% изобутанола по объёму; НБА – н – бутиламин.

<sup>2</sup> В этих данных присутствовал 0,4 М CuCl<sub>2</sub>

Как уже отмечалось выше, степень разделения изотопов углерода при прочих равных условиях возрастает в ряду: изобутиламин >monoэтаноламин  $\geq$  н – бутиламин. Изобутиламин не может использоваться в 2М растворах из - за низкой растворимости его карбамата. Monoэтаноламин более предпочтителен по сравнению с другими аминами, потому что имеет высокую температуру кипения и, следовательно, более низкие потери при кипячении. Поэтому, по всей видимости, monoэтаноламин превосходит другие амины с практической точки зрения. Метиламиноэтанол даёт такое же разделение, что и monoэтаноламин. Данные табл. 1.16 показывают, что степень разделения для н – бутиламина выше в бензоле по сравнению с метанолом. Уменьшение степени разделения с увеличением вязкости было обнаружено для monoэтаноламина при использовании различных спиртовых растворителей. Это показано на рис. 1.17. В случае monoэтаноламина в смеси с бензолом и метанолом (50 : 50 по объёму) получены более низкие значения ВЭТС по сравнению с метанолом как одним растворителем. Кatalитические добавки хлорида меди дали немного большую величину  $K_{13}$ ,

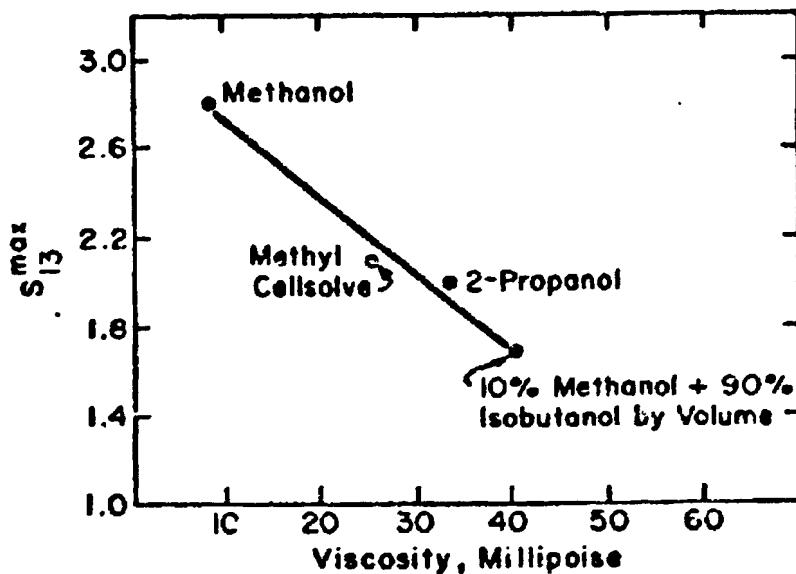


Рис. 1.17. Влияние вязкости на степень разделения  $K_{13}$  для  $^{13}\text{C}$  на 1М растворе monoэтаноламина при 25°C в колонне с насадкой Хелипак 3013(250 × 2,5 см) при плотности орошения 0,8 мл/см<sup>2</sup> мин.

что указывает на влияние химической составляющей в процессе изотопного обмена.

В работах [121, 127] исследован процесс массообмена при разделении изотопов углерода карбаматным способом с использованием систем состава  $\text{CO}_2$  – карбамат нДБА в различных растворителях. Схема установки, использованной при проведении экспериментов в [121], приведена на рис.1.18.

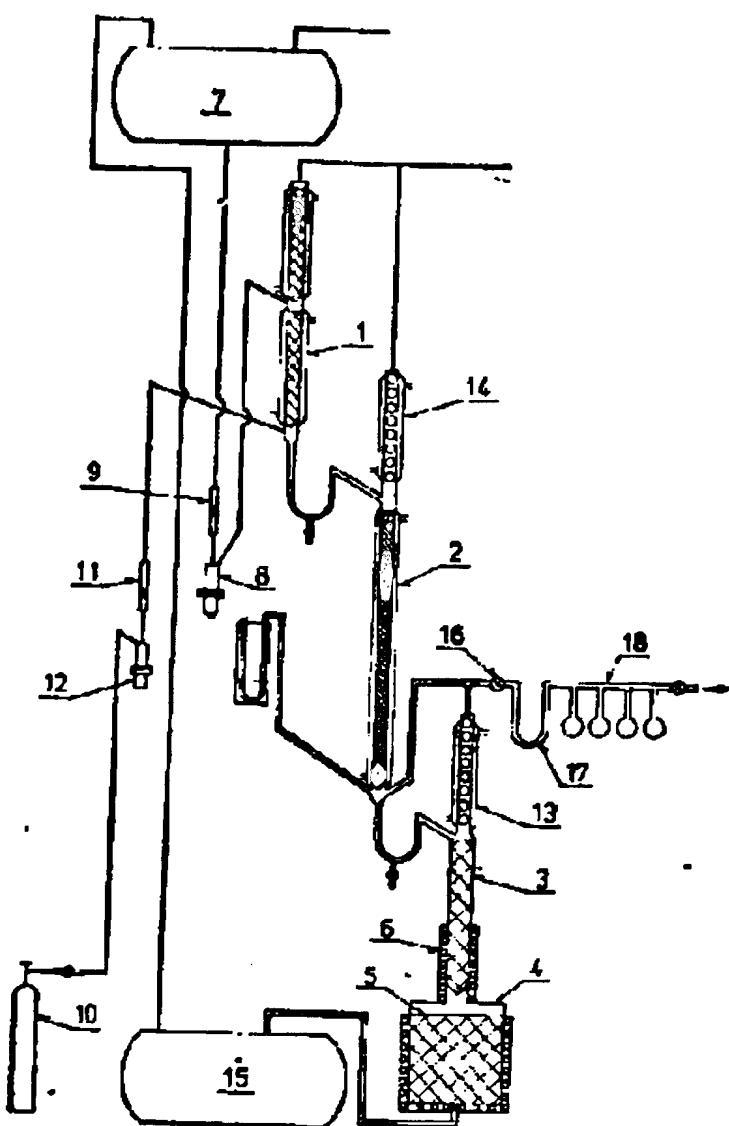


Рис. 1.18. Лабораторная стеклянная разделительная установка НИИСИ..  
Обозначения: 1 - абсорбер; 2 - разделительная колонна; 3 – десорбер; 4 — куб; 5,6 — электронагрев; 7 - емкость для питания раствором; 8,12 — краны тонкой регулировки; 9,11 – расходомеры; 10 - баллон питания  $\text{CO}_2$ ; 13,14 - холодильники; 15 — емкость для раствора; 16, 17,18— система отбора обогащенных проб.

Установка состояла из 3-х основных узлов: разделительной колонны, снабженной рубашкой термостатирования, с высотой насадочного слоя 100 см и внутренним диаметром 25 мм, заполненной насадкой Левина с размерами элементов  $1,75 \times 1,25$  мм; абсорбера длиной 40 см и внутренним диаметром 25 мм, с наружным охлаждением, заполненного насадкой Левина с размерами элементов  $2,5 \times 2,5$  мм; десорбера, длиной 40 см внутренним диаметром 25 мм, заполненного насадкой из кварца. Десорбер заканчивался кубом с электрическим нагревом для осуществления полного термического обращения потоков. Насадка для колонны и абсорбера была изготовлена из нержавеющей стали марки Х18Н9Т.

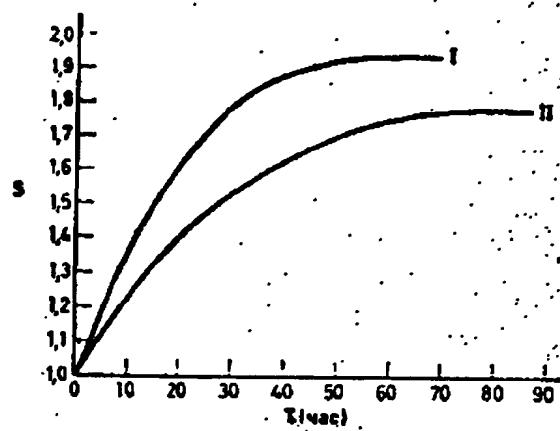
В ходе предварительных экспериментов авторами [121] было установлено, что при содержании воды в аминах и растворителях (в работе были использованы амины и растворители марки "ч") на уровне 0,75% нарушает режим процесса разделения из-за образования нерастворимого студенистого (гелеобразного) осадка (по-видимому, карбоната или гидрокарбоната амина) в абсорбере и колонне. Для осушки исходного сырья был применен гранулированный КОН, а также цеолиты, содержание воды снижалось до 0,03%. Такое содержание влаги обеспечивало нормальное ведение технологического процесса. Осушка н-дибутиламина до указанного содержания влаги успешно осуществлялась также пропусканием сухого азота.

В первой серии экспериментов [121] в качестве растворителей н-дибутиламина были использованы пиридин и триэтиламин. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.17. На рис. 1.19 показаны кривые зависимости степени разделения изотопов углерода от времени.

Таблица 1.17.

Зависимость степени разделения от плотности орошения и состава раствора

Система	Молярность н-ДБА	$t,$ $^{\circ}\text{C}$	Поток орошения ( $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ )	Степень разделения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
Пиридин – н-ДБА	1,0	25	0,840	1,46
Триэтиламин – н- ДБА	1,0	25	0,840	1,77
Триэтиламин – н- ДБА	1,5	25	0,840	1,64
Триэтиламин – н- ДБА	2,0	25	0,840	1,64
Триэтиламин – н- ДБА	2,5	25	0,840	1,35

Рис. 1.19. Зависимость степени разделения от времени: I –  $\text{CO}_2$  - 1M н-ДБА в октане; II –  $\text{CO}_2$  - 1M н-ДБА в триэтиламине.

Наибольшая степень разделения (1,77) была получена для 1M раствора н-дибутиламина в триэтиламине; при увеличении молярности н-дибутиламина степень разделения снижалась. В ходе экспериментов выяснилось, что

растворитель триэтиламин обладает рядом недостатков: высоким давлением насыщенных паров при комнатной температуре, что обуславливает его большие потери в процессе работы и требует специальных устройств для сохранения постоянного состава раствора; содержит влагу и требует осушки; возможно термическое разложение растворителя при кипячении раствора в кубе, так как температура кипения раствора ( $93^{\circ}\text{C}$ ) выше температуры кипения растворителя ( $89^{\circ}\text{C}$ ). В связи с указанным авторами [121] проведен поиск более эффективного растворителя. Были исследованы алифатические углеводороды.

На основе проведенных исследований в качестве наиболее эффективного растворителя н-дибутиламина был выбран октан, обладающий рядом преимуществ: не нуждается в предварительной осушке, т.к. содержит воду при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  на уровне 0,014 %; давление насыщенных паров октана при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  равно 9,95 мм рт.ст. — гораздо ниже, чем триэтиламина (56 мм рт.ст.), значительно сокращаются потери растворителя во время работы установки; инертный растворитель не разлагается при длительном кипячении.

На лабораторной стеклянной разделительной установке, показанной на рис. 1.18, были проведены сравнительные эксперименты при использовании в качестве растворителя октана. Для 1М раствора н-дибутиламина в октане получена степень разделения 1,93, что несколько выше, чем в случае использования триэтиламина (1,77). Кроме того, при использовании октана сократилось на 30 % время выхода установки в стационарное состояние.

В дальнейшем, на укрупненной опытно-лабораторной установке из нержавеющей стали марки X18H10T были проведены длительные эксперименты. Процесс изотопного обмена осуществлялся в разделительной колонне, длиной насадочной части 2500 мм и диаметром 56 мм, заполненной насадкой Левина из нержавеющей стали марки IX18H9T с размерами элементов  $2,5 \times 2,2 \times 0,2$  мм. Была исследована зависимость степени разделения от плотности орошения при использовании системы 2М н-дибутиламин / октан ·  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ .

Результаты исследования приведены в табл. 1.18. Как видно из таблицы, наибольшая степень разделения – 2,4 получена для нагрузки 1,0  $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ . Время выхода установки в стационарное состояние составило 5 суток для нагрузки 1,0  $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$  и около 4 суток для других нагрузок. Эксперименты продолжались в течение 60 суток на одной и той же рабочей смеси, при этом содержание влаги в жидкой фазе не возрастало и находилось в пределах 0,03%.

Термическое обращение фазы на нижнем конце установки достигалось кипячением жидкой фазы при температуре 131 °C, потери CO<sub>2</sub> не превышали 5 мг С/мл р-ра (это единственное упоминание о величине дополнительного отбора в карбаматном способе).

Таблица 1.18  
Зависимость степени разделения и ВЭТС от плотности орошения для 2М раствора н-ДБА

Система	Нагрузка ( $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ )	Степень разделения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	ВЭТС, см
Октан – н-ДБА	1,0	2,4	2,87
Октан – н-ДБА	2,0	2,0	3,60
Октан – н-ДБА	2,0	2,2	3,20
Октан – н-ДБА	3,0	1,74	4,54
Октан – н- ДБА	4,0	1,55	5,70

Потери октана за все время экспериментов были незначительными и составляли 0,10 % в сутки от общего количества растворителя. После завершения испытаний, при визуальном осмотре узлов установки не было обнаружено никаких следов коррозии. Анализ раствора из куба показал отсутствие в нем железа, никеля, хрома, а также продуктов термического разложения.

Исследования карбаматного способа разделения изотопов углерода проводилось также в Институте изотопной и молекулярной технологии (Клуж – Напока, Румыния). Колонны изотопного обмена авторов [127], использовавшаяся в экспериментах, были сделаны из стекла Пирекс : (а) 100 см – длина и 25 мм – внутренний диаметр, заполнена насадкой Хелипак 3013 из нержавеющей стали или треугольными проволочными спиралями ( $2,3 \times 2,3 \times 0,2$ ) мм и (б) 300 см – длина, 25 мм – внутренний диаметр, набитая треугольными проволочными спиралями ( $1,8 \times 1,8 \times 0,2$ ) мм. Обе колонны имели концентрическую рубашку, терmostатируемую при 25 °С. Диоксид углерода впускался в нижнем конце колонны и распространялся противоточно раствору аминокомплекса. Внизу колонны диоксид углерода десорбировался из раствора амина путём кипячения, и раствор рециркулировал наверх колонны, где протекала абсорбция CO<sub>2</sub> раствором амина. В соответствии с описанной схемой колонна могла работать по открытой схеме и быть исчерпывающей по кислороду, либо работала по закрытой схеме.

На 2М растворе нормального дибутиламина в триэтиламине в колонне (а) при 25 °С было изучено влияние плотности орошения на ВЭТС. Результаты представлены на рис. 1.20. Равновесное состояние достигалось менее чем за 2,5 ч. Как видно из рис. 1.20, нет существенной разницы между двумя типами насадки. В табл. 1.19 даны параметры и результаты экспериментов по разделению <sup>13</sup>C и <sup>18</sup>O при различных концентрациях и количествах раствора моноэтаноламина в метаноле. Данные были получены на колонне (б) при 25 °С.

Таблица 1.19.

Рабочие параметры для обогащения по  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  при использовании растворов моноэтаноламина в метаноле

№	плотность орошения ммоль /см <sup>2</sup> мин	конц. М	$K_{13}$	$K_{18}$	ВЭТС <sub>13</sub> , см	ВЭТС <sub>18</sub> , см	кол – во раствора, мл
1	3,04	1	1,13	-	24,42	-	1200
2	1,92	1	1,15	-	14,05	-	1200
3	1,25	1	1,67	1,57	5,82	7,15	1400
4	0,785	0,5	1,732	1,389	5,43	9,81	1800
5	0,625	0,5	1,745	1,605	5,36	6,81	1400
6	0,625	0,5	1,903	1,476	4,64	8,28	1800

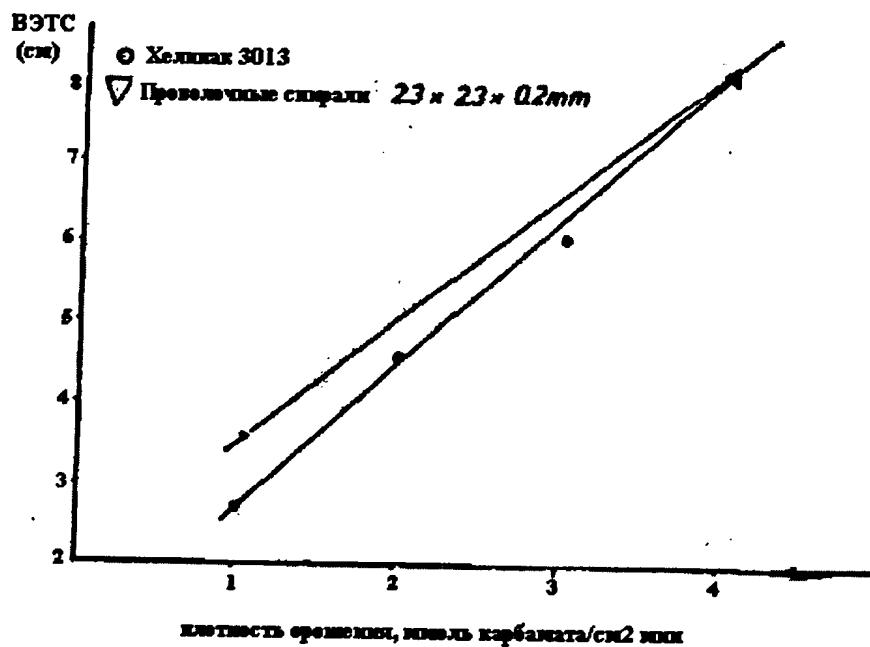


Рис. 1.20. Зависимость ВЭТС от плотности орошения для системы  $\text{CO}_2$  - карбамат 2М н-ДБА в триэтиламине на двух видах насадки.

В работе [126] предложена двухстадийная модель процесса массообмена в карбаматном способе разделения изотопов углерода, основные положения которой будут изложены ниже.

На рис. 1.21 схематически показан процесс массообмена между диоксидом углерода, находящимся в газовой фазе, и его аминокомплексом в среде безводного органического растворителя. На рис. 1.21 (а) представлена одностадийная модель изотопного обмена, разработанная Тейлором. В данной модели промежуточная фаза  $\text{CO}_{2(\text{x})}$  не рассматривается. Коэффициент массопередачи  $k_t \cdot a$  для противоточной колонны в одностадийной модели можно представить следующим выражением:

$$K_t a = \ln Q_e L / (a_0 - 1) Z_c \quad (1.74)$$

$$Q_e = \{X_b / (1 - X_b)\} / \{X_t / (1 - X_t)\} \quad (1.75)$$

где мольный поток  $\text{CO}_2$  в газовой фазе ( $G$ ) равен тому потоку  $\text{CO}_2$ , который сорбируется в жидкой фазе ( $L$ ), т. е.  $L = G$ , для  $X, Y \approx 1$ . Уравнение (1.74) не соблюдается при низких температурах и (или) при высоких давлениях.

В качестве рабочей системы в данной работе авторами [126] был выбран н-ДБА в октане. В данной системе аминокомплекс  $\text{CO}_2$  присутствует преимущественно в форме карбаминовой кислоты.

Как уже отмечалось в разделе 1.2.2, абсорбцию  $\text{CO}_2$  в растворе амин – безводный растворитель можно разделить на физическую (1.30) и химическую (1.31) – (1.33). Процесс изотопного обмена идёт в соответствии с реакциями (1.34) – (1.37). Было обнаружено, что  $\text{CO}_{2(\text{x})}$  в двухстадийной реакции может играть решающую роль в контроле скорости изотопного обмена. В двухстадийном механизме скорость переноса описывается уравнениями материального баланса  $^{13}\text{CO}_2$  в трёх формах: (1)  $^{13}\text{CO}_{2(g)}$  в газовой фазе, (2)  $^{13}\text{CO}_{2(\text{x})}$  физически растворённый в жидкой фазе и (3)  $^{13}\text{CO}_2$ , химически связанный (абсорбированный) в карбаминовую кислоту  $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}_{(\text{x})}$ :

$$H_g \partial X / \partial t + G \partial X / \partial z = -\tau_1 \quad (1.76)$$

$$H'_1 \partial X' / \partial t - L' \partial X' / \partial z = \tau_1 - \tau_2 \quad (1.77)$$

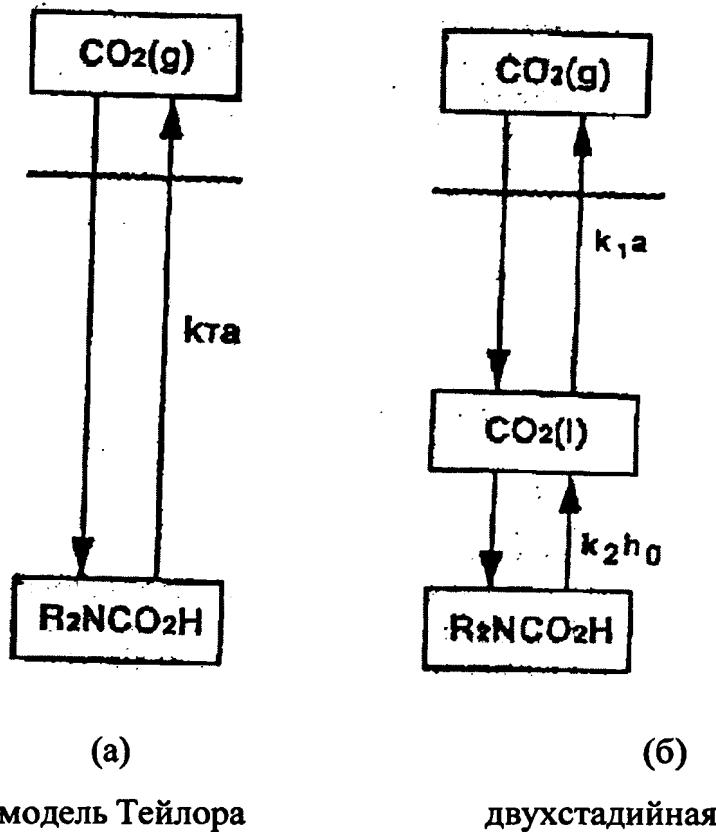


Рис. 1.21. Модель переноса  $^{13}\text{C}$  между  $\text{CO}_2$  и аминокомплексом

$$H_1 \frac{\partial Y}{\partial t} - L \frac{\partial Y}{\partial z} = \tau_2 \quad (1.78)$$

где  $X$ ,  $X'$  и  $Y$  мольные доли  $^{13}\text{CO}_2$  в форме  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$  и  $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}_{(\text{ж})}$  соответственно, а координата  $z$  – высота от низа колонны.

Параметр  $\tau_1$  означает локальную скорость переноса  $^{13}\text{C}$  из  $\text{CO}_{2(g)}$  в  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$  в определённом объёме, как это определено в уравнении (1.79), а  $\tau_2$  обозначает скорость переноса  $^{13}\text{C}$  из  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$  в  $\text{R}_2\text{NCO}_2\text{H}_{(\text{ж})}$  для определённого объёма, как это показано в уравнении (1.80).

$$\tau_1 = k_{1a} \{ \alpha_1 X (1 - X') - (1 - X) X' \} \quad (1.79)$$

$$\tau_2 = k_{2h_0} \{ \alpha_2 X' (1 - Y) - (1 - X') Y \} \quad (1.80)$$

где

$$k_{1a} = k_{10a} (P/RT) \cdot Cg' \quad (1.81)$$

$$k_{2h_0} = k_{20h_0} (C \cdot r) \cdot Cg' \quad (1.82)$$

где  $k_1 a$  и  $k_2 h_0$  коэффициенты массоотдачи в определённом объёме (моль / $m^3 \cdot s$ ), а  $k_{10}$  ( $m^4/\text{моль}\cdot\text{s}$ ) и  $k_{20}$  ( $m^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ ) их константы соответственно,  $Cg'$  – концентрация физически растворённого  $\text{CO}_2$  (см. (1.43)).

Уравнение (1.80) определяет скорость переноса в жидкой фазе. Как видно, оно не включает в себя площадь газожидкостного взаимодействия, а ( $m^2/m^3$ ), а включает полную задержку жидкости  $h_0$  ( $m^3/m^3$ ).

В уравнениях (1.79) и (1.80)  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  обозначают равновесные коэффициенты разделения для реакций (1.34) и (1.35) и составляют:

$$\alpha_1 = 1,000 \pm (2 \cdot 10^{-3}) \quad (233 \text{ K} < T < 333 \text{ K}) \quad (1.83)$$

$$\alpha_2 = 0,9654 \exp(106,4 / RT) \quad (233 \text{ K} < T < 333 \text{ K}) \quad (1.84)$$

Следует отметить, что уравнение (1.84) – единственное в рассматриваемой литературе, описывающее зависимость коэффициента разделения от температуры в системах состава  $\text{CO}_2$  – аминокомплекс.

Выражения  $H_g = (P/RT) \cdot (\varepsilon - h_0)$ ,  $H_1' = Cg' \cdot h_0$  и  $H_1 = (C \cdot r) \cdot h_0$  означают локальные молярные задержки  $\text{CO}_2$  (моль/ $m^3$ ) в газовой фазе, в растворённой фазе и химически абсорбированной фазе соответственно. Выражения  $G = (P/RT) \cdot U_g$ ,  $L' = Cg' \cdot U_1$  и  $L = (C \cdot r) \cdot U_1$  описывают молярную плотность орошения  $\text{CO}_2$  (моль/ $m^2 \cdot s$ ) для трёх фаз соответственно. Выражение  $r$  определяется по уравнению (1.44).

Для выражения величины полного коэффициента массопередачи в стационарном состоянии из уравнений (1.76), (1.77), (1.78), (1.79) и (1.80) можно записать следующие выражения:

$$+ G \frac{\partial X}{\partial z} = - k_1 a \{ \alpha_1 X - X' \} \quad (1.85)$$

$$L' \frac{\partial X'}{\partial z} = k_1 a \{ \alpha_1 X - X' \} - k_2 h_0 \{ \alpha_2 X' - Y \} \quad (1.86)$$

$$- L \frac{\partial Y}{\partial z} = k_2 h_0 \{ \alpha_2 X' - Y \} \quad (1.87)$$

где  $X$ ,  $X'$  и  $Y \approx 1$ .

Далее авторы [126] приводят следующие зависимости для полного коэффициента массопередачи  $K_{fl}$  в случае  $X$ ,  $X'$  и  $Y \ll 1$ :

$$\tau = K_{fl} (\alpha_1 \alpha_2 X - Y) \quad (1.88)$$

где

$$G \frac{dX}{dz} = -\tau \quad (1.89)$$

$$L \frac{dY}{dz} = \tau \quad (1.90)$$

Таким образом,  $K_{fl}$  записывается как:

$$K_{fl} = \frac{1}{(\alpha_2 / k_1 a) (\tau_1 / \tau) + (1 / k_2 h_0) (\tau_2 / \tau)} \quad (1.91)$$

Полная скорость переноса,  $\tau$ , определяемая уравнением (1.88), должна быть равна минимальной из  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , т. е.  $\tau = \tau_1$  если  $\tau_1 < \tau_2$  и  $\tau = \tau_2$  если  $\tau_1 > \tau_2$ , определяя лимитирующую стадию реакции. Тогда коэффициент массопередачи может быть выражен следующими уравнениями:

$$(a) \tau = \tau_1 < \tau_2 \quad K_{fl} = 1 / \{(\alpha_2 / k_1 a) + (1 / k_2 h_0) (\tau_2 / \tau)\} \quad (1.92)$$

$$(b) \tau = \tau_2 < \tau_1 \quad K_{fl} = 1 / \{(\alpha_2 / k_1 a) (\tau_1 / \tau) + (1 / k_2 h_0)\} \quad (1.93)$$

$$(c) \tau = \tau_1 = \tau_2 \quad K_{fl} = 1 / \{(\alpha_2 / k_1 a) + (1 / k_2 h_0)\} \quad (1.94)$$

Таким образом, ВЭТС может быть выражена из уравнения (1.88) с использованием уравнений (1.89) и (1.90):

$$VETC = \ln \alpha_1 \alpha_2 / (\ln Q_e / Z_c) \quad (1.95)$$

$$\ln Q_e = K_{fl} (\alpha_1 \alpha_2 - \gamma) Z_c / G \quad (1.96)$$

при этом  $X, Y \ll 1$ , а  $\gamma = G / L$ .

Экспериментальная установка авторов [126] состояла из трёх основных частей: колонны изотопного обмена (диаметр 30 мм, высота 108 см), набитой насадкой Helipak SUS 316 (размер: 3.5 x 3.5 x 1.7 мм); абсорбера (диаметр 30 мм, высота 100 см), набитого кольцами Рашига (размер: 10 мм, диаметр 10 мм) и десорбера. Система отбора проб имела 6 пробоотборников на расстоянии 20 см друг от друга по высоте колонны, что позволяло контролировать концентрацию изотопа по высоте колонны. В экспериментах использовался CO<sub>2</sub> природного изотопного состава. Схема установки не приводится.

Помимо данных по коэффициентам массопередачи, которые будут представлены ниже, авторы [126] в своей работе приводят данные по задержке жидкости на насадке. Зависимость между задержкой жидкости в колонне,

набитой насадкой Helipak, и пространственной скоростью  $U_1$  раствора комплексообразователя показана на рис. 1.22, где полная и статическая

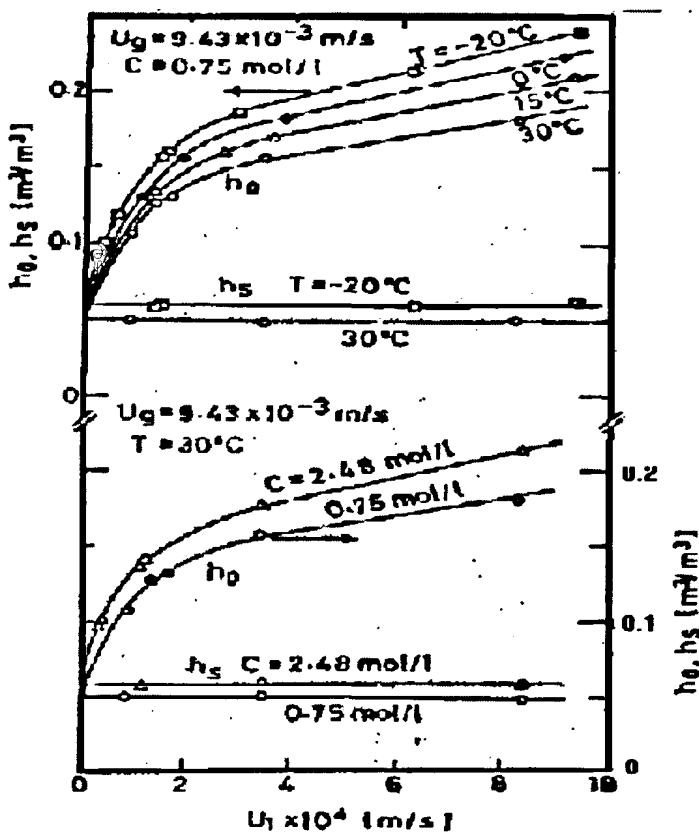


Рис. 1.22. Зависимость между задержкой жидкости, полной и статической, от пространственной скорости жидкости  $U_1$  при различных температурах и концентрациях амина.

задержка обозначены как  $h_0$  и  $h_s$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ). Данные были замерены при температурах от  $-20$  до  $30$   $^\circ\text{C}$  (при концентрации амина  $0,75$  моль/л) или для концентраций ДБА в октане  $0,75$  и  $2,48$  моль/л (эти данные были получены при температуре  $30$   $^\circ\text{C}$ ).

На рис. 1.23 (а) и (б) показано изменение ( $^{13}\text{C/C}$ ) как функции продольной координаты колонны. Кружки на рисунках означают экспериментальные данные, замеренные при температуре  $40$   $^\circ\text{C}$  на  $1\text{M}$  растворе. Рис. 1.23 (а) показывает численные результаты, в которых  $K_{c_2} (=k_2 h_0)$  изменялась от  $2,8$  до  $4,8$  моль/ $\text{м}^3$  с, в то время как  $K_{c_1} (=k_1 a)$  была постоянной и равнялась  $15,2$  моль/ $\text{м}^3$  с. Рис. 1.23 (б) показывает подобную зависимость, в которой  $K_{c_1}$  изменялась от  $10,0$  до  $20,0$  моль/ $\text{м}^3$  с, в то время как  $K_{c_2}$  была постоянной и равнялась  $3,81$  моль/ $\text{м}^3$  с.

Изменение концентрации вдоль оси колонны становится слегка "скруглённым" в случае  $K_{c_1} \approx K_{c_2}$ , особенно в области подачи питания. Однако эти изменения для случая  $K_{c_1} < K_{c_2}$  становятся слегка вогнутыми, определяя которой из двух стадий (первой или второй) контролируется скорость изотопного обмена.

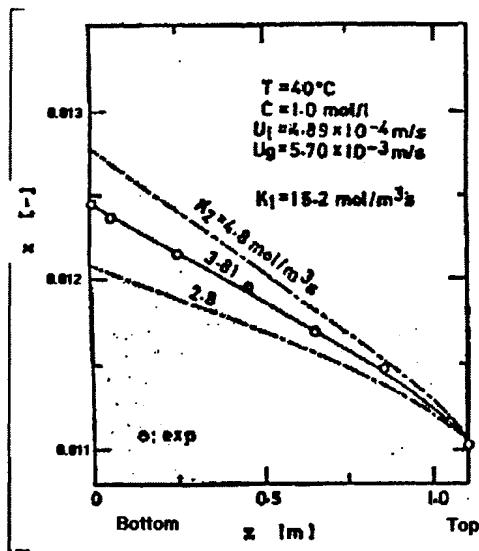
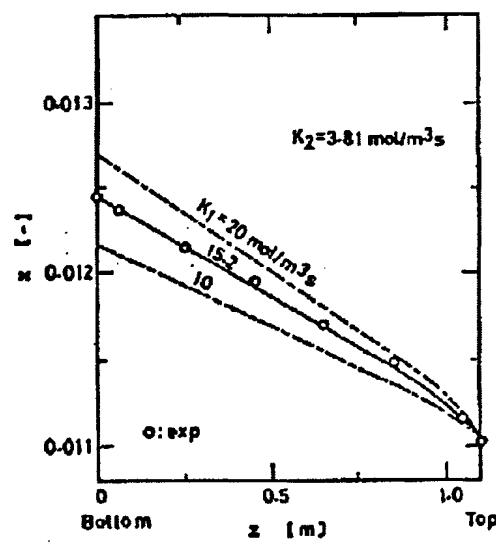
(a)  $K_{c_1} = 15,2$  моль/м<sup>3</sup>(б)  $K_{c_2} = 3,81$  моль/м<sup>3</sup> с

Рис. 1.23. Изменение концентрации  $^{13}\text{C}$  -  $X(z)$  вдоль длины колонны (кружком показаны экспериментальные значения).

На рис. 1.24 показана зависимость  $K_{c_1}$  и  $K_{c_2}$  от пространственной скорости жидкости  $U_1$ , замеренная при температурах – 20, 0 и 30 °С. Величина  $K_{c_1}$  – коэффициент массоотдачи для изотопного обмена через границу раздела газ – жидкость увеличивается с ростом температуры. Величина  $K_{c_2}$  – коэффициент массоотдачи для реакции изотопного обмена в жидкой фазе, – является функцией концентрации образовавшейся карбаминовой кислоты ( $C\cdot r$ ) и концентрации растворённого  $\text{CO}_2$  ( $C_g$ ). Величина  $K_{c_2}$  уменьшается с ростом температуры ввиду уменьшения общего количества  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе с ростом температуры.

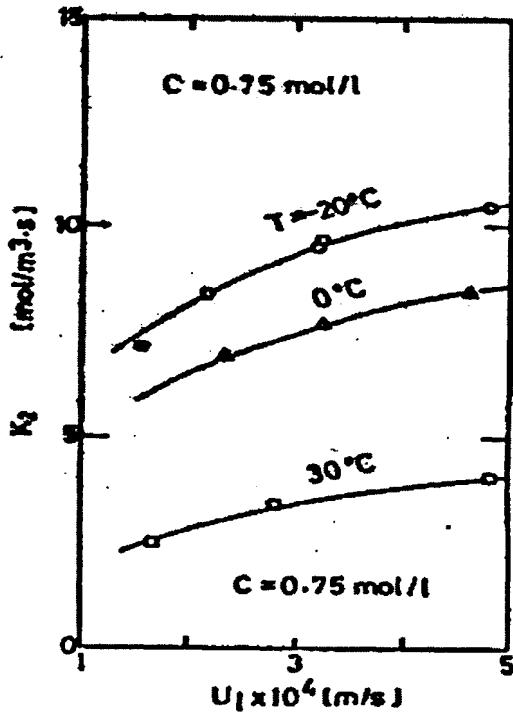


Рис. 1.24. Изменение коэффициентов массоотдачи в зависимости от пространственной скорости жидкости при разных температурах и концентрации ДБА 0,75 М.

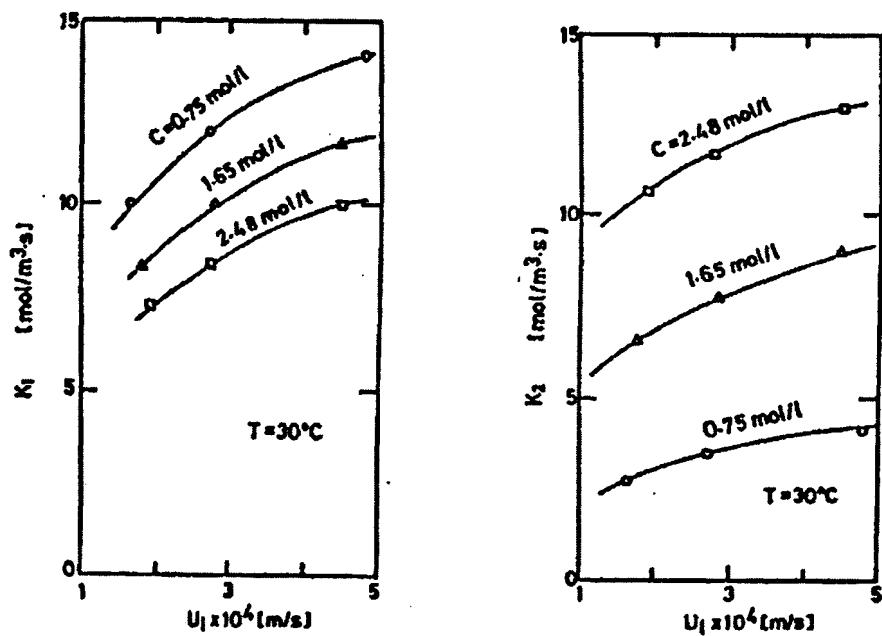


Рис. 1.25. Зависимость коэффициентов массоотдачи от пространственной скорости жидкости при различных концентрациях ДБА в октане и температуре  $30^\circ\text{C}$ .

Зависимость  $K_{c_1}$  и  $K_{c_2}$  от  $U_1$ , концентрациях ДБА, показана на рис. 1.25. Как видно,  $K_{c_1}$  уменьшается, а  $K_{c_2}$  увеличивается с ростом концентрации ДБА.

Коэффициент массопередачи  $K_{fl}$  был сравнён авторами [126] с коэффициентом массопередачи по Тейлору  $k_{ta}$ , результаты сравнения приводятся на рис. 1.26. Как видно из рис. 1.26, полный коэффициент массопередачи газ – жидкость для двухстадийной модели отличается от выведенного из предположения одностадийной реакции, для которой  $k_{ta}$  определяется уравнениями (1.74) и (1.75) при условии  $X, Y \approx 1$  и безотборном режиме работы колонны. Модель Тейлора сравнительно близка к двухстадийной модели при высоких температурах и/или низких давлениях, где концентрация  $\text{CO}_2(\text{ж})$  низка. Двухстадийная модель корректно описывает скорость реакции изотопного обмена при низких температурах и высоких давлениях, когда концентрация  $\text{CO}_2(\text{ж})$  высока.

Зависимость  $K_{c_1}$ ,  $K_{c_2}$ ,  $K_{fl}$  от концентрации ДБА, замеренная при  $30^\circ\text{C}$  показана на рис. 1.27. Кривые  $K_{c_1}$  и  $K_{c_2}$  пересекаются в точке с концентрацией ДБА порядка 2 моль/л. Это позволяет сделать предположение о том, что скорость изотопного обмена должна определяться  $K_{c_2}$  или второй стадией реакции по уравнению (1.35) в области концентраций меньше чем 2 моль/л, в то время как в области более высоких концентраций скорость изотопного обмена определяется  $K_{c_1}$  или первой стадией реакции в соответствии с уравнением (1.34).

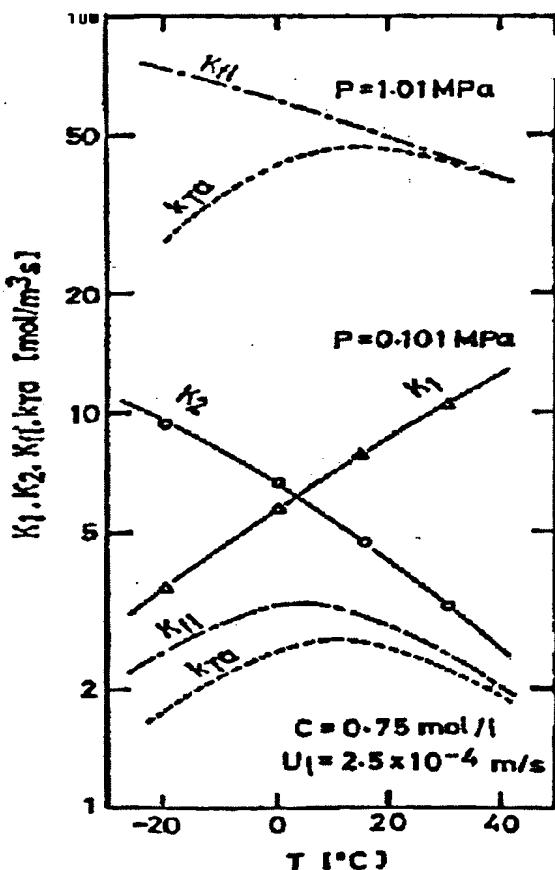


Рис. 1.26. Зависимость  $K_{c_1}$ ,  $K_{c_2}$ ,  $K_{fl}$  и  $k_{ta}$  от температуры для 0,75 М раствора ДБА в октане

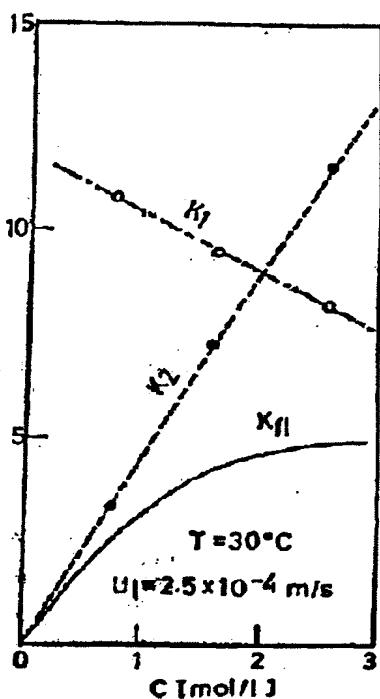


Рис. 1.27. Зависимость  $K_{c_1}$ ,  $K_{c_2}$ ,  $K_f$  от концентрации ДБА.

Принимая во внимание характер зависимостей, показанных на рис. 1.26 и 1.27, авторы делают предположение о том, что в области температур менее чем 30 °С точка пересечения между  $K_{c_1}$  и  $K_{c_2}$  будет сдвинута к более низкой концентрации ДБА. Таким образом, оптимальная концентрация ДБА будет ниже чем 2 моль/л.

На рис. 1.31 показана зависимость между  $K_{20} (=k_2 h_0 / (C \cdot r) C g' h_0 = K_{c_2} / (C \cdot r) C g' h_0)$  : см ур (1.82)) и  $U_1$ . Замечено, что  $K_{20}$  не изменяется с  $U_1$ , таким образом изменение  $k_{20}$  с  $U_1$  представляется обусловленным только изменением  $h_0$  с  $U_1$ .

В соответствии с графиком  $K_{20}$  в Аррениусовских координатах, энергия активации составляет 11,2 кДж/моль. Тогда зависимость  $k_{20}$  от температуры может быть описана уравнением (1.97):

$$k_{20} = 0,133 \exp(-11,2 \cdot 10^3 / RT) \quad (1.97)$$

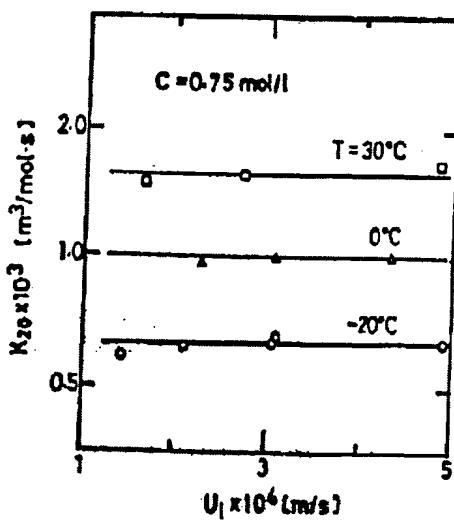


Рис. 1.28. Зависимость между константой  $K_{20}$  и пространственной скоростью жидкости при различных температурах.

Изменение  $k_{20}$  с температурой незначительное. Величина  $K_{20}$  уменьшается с температурой вследствие изменения ( $C \cdot r$ ),  $Cg'$  и  $h_0$ , как указывалось выше.

Таким образом, подводя итог описанию двухстадийной модели, можно отметить следующее:

1. Реакция изотопного обмена между диоксидом углерода и его аминокомплексом в безводном растворителе проходит через две последовательные стадии : (а) изотопный обмен между  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$ , физически растворённым в безводном растворителе; (б) изотопный обмен между  $\text{CO}_{2(\text{ж})}$  и аминокомплексом диоксида углерода;
2. Скорость процесса массообмена зависит от температуры и давления. Для системы н-ДБА – октан, в которой аминокомплекс присутствует преимущественно в форме карбаминовой кислоты, скорость изотопного обмена при давлении 0,1 МПа определяется первой стадией реакции при низких температурах и второй стадией при высоких температурах. В области высоких давлений скорость изотопного обмена контролируется только второй стадией реакции.

Таким образом, проведенные авторами [107, 110, 121, 126, 127] исследования процесса разделения изотопов углерода включают в себя достаточно обширный массив данных, главным образом, по эффективности массообмена в различных системах состава  $\text{CO}_2$  – аминокомплекс первичного или вторичного амина в безводном органическом растворителе. Однако вышеуказанным работам присущи некоторые недостатки: отсутствуют данные о физико-химических свойствах жидкой фазы, насыщенной диоксидом углерода; неясны критерии выбора тех или иных систем для исследования процесса разделения изотопов углерода; не исследованы гидродинамические параметры выбранных систем; недостаточны сведения по эффективности массообмена в выбранных системах или эти сведения приведены в неудобной для практического использования форме; коэффициент разделения изотопов углерода авторами [109] определен для пониженной (253 К) температуры, проведение при которой разделения изотопов в значительной степени нивелирует преимущества карбаматного способа. Устранению указанных выше недостатков посвящена настоящая работа.

### 1.3 Сравнение различных методов получения $^{13}\text{C}$

В настоящее время основные количества  $^{13}\text{C}$  получаются во многих странах путём низкотемпературной ректификации  $\text{CO}$  [74,75]. Однако малая величина  $\alpha = 1,0075$  при 79 К, необходимость предварительного синтеза и тщательной очистки сырья, его токсичность, работа в условиях низких температур и, как следствие, весьма высокие требования к конструктивному исполнению аппаратуры (прежде всего к системе теплоизоляции), большие расходы хладагента – жидкого азота ограничивают возможности данного метода. Цианидный метод, несмотря на более высокую величину коэффициента разделения, на данный момент уже не используется вследствие высокой токсичности сырья, необходимости высокой очистки реагентов в узлах обращения потоков фаз, требований к коррозионной стойкости аппаратуры. Более привлекательным выглядит бикарбонатный процесс. Его отличает дешевизна и доступность исходных веществ, достаточная величина

коэффициента разделения, значительно более "мягкие" токсикологические свойства реагентов, однако неудовлетворительная кинетика процесса делает данный метод практически неконкурентоспособным. Интересными и привлекательными являются карбаматный процесс и система  $CO - Cu_2(^{12}CO)Cl_2 \cdot 8NH_4Cl$ . При малых масштабах производства  $^{13}C$  конкурентоспособным может быть термодиффузия метана иmonoоксида углерода. Сравнение различных методов производства изотопов углерода, сделанное Аgravалом [120], дано в табл. 1.20, где представлены условия разделения и основные характеристики прямоугольного одноступенчатого каскада для производства 1г/сутки 90% - ного  $^{13}C$ .

Таблица 1.20.

Сравнение карбаматного метода с бикарбонатным, цианидным и низкотемпературной ректификацией CO при производстве 90% - ного  $^{13}C$  в количестве 1г/день в прямоугольном одноступенчатом каскаде

метод	карбаматный	бикарбонатный	цианидный	Ректификация CO
температура	25 ° C	25 ° C	25 ° C	75 K
C, моль/л	1	-	-	-
насадка	Хелипак 3013	протравл. кольца Гайдит	Стеклянные спирали	кольца Диксона
$\alpha$	1,01	1,012	1,012	1,01
степень разделения	810	810	810	810
ВЭТС, см	2,4	45	6,1	1,6
мин. число ступеней	676	570	570	676
мин. высота колонны, м	17,2	256	35	10,8

метод	карбаматный	бикарбонатный	цианидный	Ректификация CO
$L_{min} / P$	8250	6900	6900	8250
$L, \text{мг-ат С/мин}$	495	415	415	495
$L_{уд}$ $\text{мг-ат С/см}^2\cdot\text{мин}$	0,45	16	10	45
мин. площадь колонны, $\text{см}^2$	1100	26,0	41,5	11
мин. объём колонны, л	1890	665	145	11,9
время контакта, мин/ступень	0,27	2,36	0,32	0,08
отн. время накопления, $[h/(\alpha-1)^2] \times 10^{-3}$	2,7	16,4	2,24	0,8

Авторы работы [121] приводят зависимости себестоимости  $^{13}\text{C}$  от производительности для основных способов разделения изотопов углерода, приведенные на рис.1.29. В соответствии с приведёнными зависимостями видно, что термодиффузия метана конкурентоспособна при масштабах производства до 200 г/год  $^{13}\text{C}$ . При более высокой производительности экономически привлекательной выглядит низкотемпературная ректификация CO. Не исключено, что карбаматный способ является более выгодным по сравнению с низкотемпературной ректификацией CO при очень больших объемах производства.

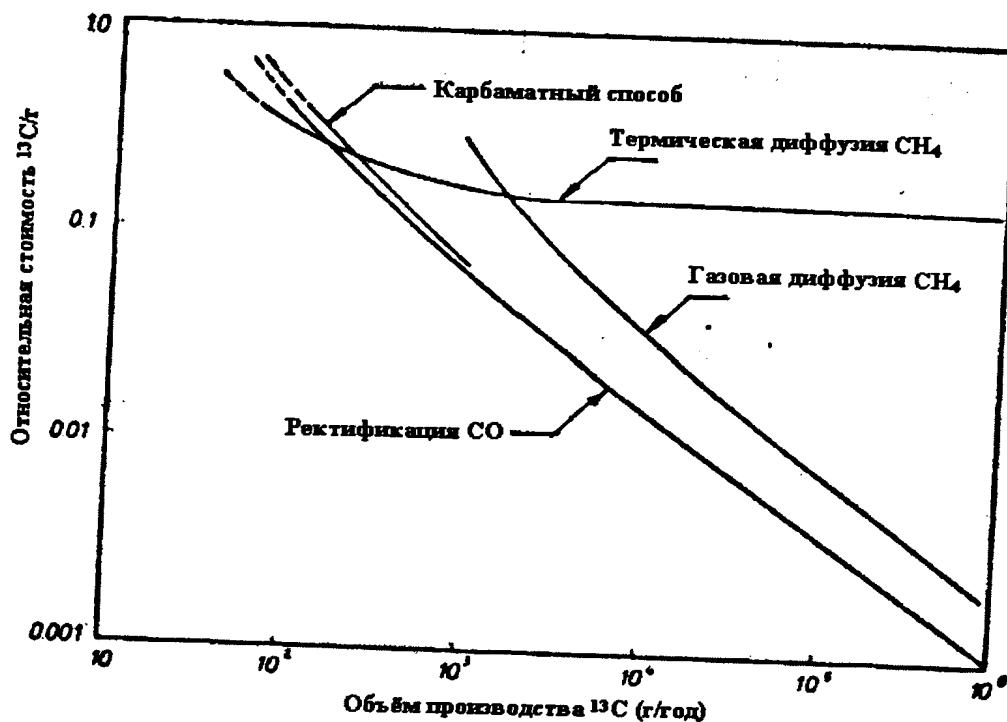


Рис. 1.29. Анализ себестоимости  $^{13}\text{C}$  при концентрировании различными методами.

#### 1.4. Выводы из литературного обзора

В главе 1 рассмотрены различные методы концентрирования  $^{13}\text{C}$ : ректификация, химический изотопный обмен, лазерный и диффузионные методы. Отдельно рассмотрен карбаматный способ концентрирования  $^{13}\text{C}$ . Промышленное распространение получил метод низкотемпературной ректификации оксида углерода (II), имеются опытные установки для концентрирования  $^{13}\text{C}$  лазерным методом. Данным методами присущи существенные недостатки, главными из которых является невозможность получения высокообогащенного  $^{13}\text{C}$  в одну технологическую стадию и высокие энергетические затраты при производстве  $^{13}\text{C}$ . Альтернативой может стать карбаматный способ, подробно описанный в разд. 1.2. Авторы работ [107, 110, 121, 126, 127] приводят результаты исследования значительного числа систем для карбаматного способа, для которых исследованы: химическое равновесие, процесс массообмена при разделении изотопов углерода, определен коэффициент

разделения изотопов углерода. Исследованиям [107, 110, 121, 126, 127] присущи следующие недостатки:

- практически не исследованы основные гидродинамические характеристики рассмотренных систем;
- недостаточны данные по химическому равновесию в системах  $\text{CO}_2$  – аминокомплекс (карбамат амина), в работе [123] данные получены при пониженной температуре (253 К);
- данные по коэффициенту разделения изотопов углерода в [119] получены при пониженной температуре (253 К), в других работах они не приводятся;
- неясны критерии выбора систем, рекомендуемых авторами [121, 126] для промышленного применения;
- данные по эффективности массообмена, полученные авторами [126], представлены в неудобной для практического применения форме
- практически отсутствуют сведения о полноте обращения потоков фаз в исследованных системах.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КАРБАМАТОВ АМИНОВ. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ПАРЫ АМИН-РАСТВОРИТЕЛЬ.

В настоящем разделе работы рассматривается процесс выбора оптимальной пары амин-растворитель для проведения процесса разделения изотопов углерода карбаматным способом. Как отмечено в разд.1.2, в карбаматном процессе жидкая фаза имеет сложный состав – в качестве последней используется раствор первичного или вторичного амина в безводном органическом растворителе. Таким образом, очевидно, что число рассматриваемых на предварительном этапе работы комбинаций амин-растворитель может быть достаточно велико, в качестве растворителей принципиально могут быть использованы любые органические вещества, не являющиеся первичными или вторичными аминами и не реагирующие с ними в условиях проведения процесса разделения изотопов. Следует особо подчеркнуть, что третичные амины не вступают в реакции взаимодействия с  $\text{CO}_2$  (1.31) – (1.33), и, следовательно, могут быть использованы в качестве растворителей. На предварительном этапе работы также необходимо выбрать лучшие пары амин-растворитель из рассмотренного массива комбинаций, для чего требовалось введение некоторого критерия отбора систем. В свою очередь, критерий отбора (при известной математической форме) может быть вычислен с использованием параметров, характеризующих данную систему. Данные параметры являются, главным образом, физико-химическими свойствами раствора, определяющими пригодность его применения в карбаматном процессе. Математическая форма критерия будет обсуждаться позднее.

Исследование физико-химических свойств растворов аминов тщательную подготовку исходных реагентов для исключения влияния примесей на исследуемые параметры. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть способы подготовки исходных реагентов и приготовления растворов аминов.

## 2.1. Исследование основных физико-химических свойств растворов карбаматов аминов

### 2.1.1 Подготовка исходных реагентов и приготовление растворов аминов

Как отмечалось в разд. 1.2.2, в карбаматном процессе исключительно важную роль играет остаточная концентрация воды в растворах аминов вследствие протекания побочных реакции образования карбонатов и гидрокарбонатов аминов (1.40), а также гидролиза карбаматов аминов (1.41). В большинстве случаев карбонаты и гидрокарбонаты аминов малорастворимы в органических растворителях, что может приводить, в частности, к забиванию насадки в колоннах изотопного обмена и другим нежелательным последствиям. Вследствие вышесказанного особую важность приобретает контроль содержания воды в компонентах растворов. Кроме того, очевидно, что для исключения искажений, вносимых примесями (помимо воды), квалификация применяемых реагентов не должна быть ниже “ч”. Данное требование соблюдалось при проведении описываемых в настоящей работе исследований.

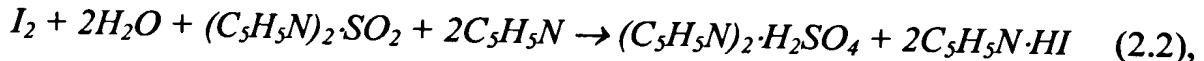
Контроль содержания воды как в компонентах используемых растворов, так и в самих растворах аминов в настоящей работе осуществлялся по методу К.Фишера. Ниже буде коротко описан данный метод.

Метод основан на реакции иода  $I_2$  и сернистого ангидрида  $SO_2$  с водой при комнатной температуре (2.1):



Данная реакция в слабокислом растворе протекает в обратном направлении с окислением иодовородной кислоты до свободного иода, вследствие чего применение реакции (2.1) для определения количества воды затруднительно, хотя и принципиально возможно. Поскольку основным затруднением является протекание обратной реакции, необходимо либо разложить кислотные продукты реакции (2.1), либо ввести вещества, химически связывающие их. Последний метод оказался наиболее удобным, и Фишер в 1935 г. предложил использовать

для связывания кислотных продуктов третичные амины, среди которых наиболее пригодным оказался пиридин. Фишер предположил, что в присутствии пиридина реакция (2.1) протекает по следующему уравнению (2.2):



Присоединение органического соединения устраниет возможность протекания обратной реакции, которая могла бы быть обусловлена образование в ходе реакции свободной серной кислоты. При титровании реагентом, содержащем пиридин, наблюдается исчезновение окраски иода. Фишер устанавливал воспроизводимый конец титрования по появлению отчетливой окраски иода, не вступившего в реакцию (2.2). Для обеспечения избытка реагирующих веществ применялось утроенное количество теоретически необходимого сернистого ангидрида наряду с избытком пиридина. В качестве растворителя использовались безводные метанол или бензол. Реагент, примененный Фишером, состоял из 790 г (10 моль) пиридина, 192 г (3 моля)  $SO_2$ , и 254 г (1 моль) йода, растворенных в 5 л безводного растворителя. Это количество реагента эквивалентно 36 г (2 моля) воды, 1 мл реагента эквивалентен 7,2 мг воды. Применяя метанольный раствор вышеуказанного состава, можно успешно определять воду объемным методом при ее содержании не менее 0,1 % (масс.), при меньшем содержании воды применяли реагент Фишера, разбавленный растворителем.

Более поздними исследованиями было установлено, что стехиометрия реакции реагента Фишера с водой не удовлетворяет уравнению (2.2), т.к. на 1 моль йода расходуется 1 или несколько меньше моль воды, в то время как по уравнению (2.2) это количество должно быть равным двум. Авторы [129] приводят модифицированные уравнения реакций в метанольном растворе; согласно их выводам, реакция протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточного соединения внутренней соли оксипиридин -N- сульфоновой кислоты. В монографии [130] приводятся результаты экспериментального определения минимально необходимого количества составных частей реагента

Фишера. Результаты проведенных авторами опытов показывают, что для спиртового раствора стехиометрическое отношение компонентов соответствует следующей пропорции:  $I_2 : SO_2 : 3C_5H_5N : CH_3OH$ . С течением времени титр раствора реагента Фишера снижается, что обусловлено протеканием разнообразных побочных реакций. Побочные реакции протекают как в свежеприготовленном, так и в отработанном реагенте.

Точку эквивалентности при титровании устанавливают по изменению окраски от темно-фиолетовой до характерной для метанольных растворов хроматно-желтой. Существуют также методы, основанные на инструментальном определении точки эквивалентности, это главным образом электрометрические методы. В монографии [130] описан ряд подобных методов: обратного и прямого потенциометрического титрования, обратного и прямого титрования “до остановки”. Определение конечной точки титрования электрометрическими методами основано на изменении разности потенциалов между электродами, помещенными в титруемый раствор, в точке эквивалентности. Авторы полагают, что метод визуального определения точки эквивалентности, требующий наименьшего количества приборов и минимальных затрат времени, можно рекомендовать в качестве основного метода анализа содержания воды. Применение тех или иных электрометрических методов титрования оправдано в случае, если образцы темно окрашены или содержат нерастворимые вещества, в результате чего визуальное определение точки эквивалентности затруднено. Точность инструментальных методов, как правило, несколько выше, чем визуального метода, однако это не играет существенной роли при анализе содержания воды применительно к настоящей работе. Для повышения точности как визуального, так и различных инструментальных методов следует минимизировать контакт реагента Фишера и титруемого раствора с влажным атмосферным воздухом, для чего титрование рекомендуется проводить в мерных колбах (при визуальном определении точки эквивалентности), при этом кончик burette необходимо постоянно держать погруженным в шейку мерной колбы;

кроме того, бюретка должна сообщаться с атмосферой через осушительный патрон. В [130] предложены разнообразные конструкции полуавтоматических и автоматических установок для визуального и инструментальных методов титрования.

Следует отметить, что первичные и вторичные амины, являющиеся более сильными основаниями, чем бензиламин ( $K_B = 2,4 \cdot 10^{-5}$ ), до титрования необходимо обрабатывать ледяной уксусной кислотой или отработанным реагентом Фишера [130], поскольку при титровании чистых аминов наблюдается образование тумана и разогревание, т.е. протекает химическая реакция. Использованные в настоящей работе амины имели константы основности, превышающие  $2,4 \cdot 10^{-5}$ , поэтому для их обработки использовалась ледяная уксусная кислота. Необходимо также определить содержание воды в ледяной уксусной кислоте для возможности расчета количества воды, содержащегося в амине. Титрование смеси амина и уксусной кислоты производится обычным образом, количество воды в амине определяется по разности содержания воды в смеси и в содержащейся в титруемом количестве смеси ледяной уксусной кислоте.

Поскольку в ряде случаев содержание воды в исходных реагентах для приготовления растворов было достаточно высоким (т.е. более чем 0,5 масс. %), возникала необходимость снижения содержания воды до требуемого уровня (не более 0,2 % масс.). Это достигалось различными способами, варьировавшимися в зависимости от физических и химических свойств осушаемых веществ. Так, для труднолетучих соединений (моноэтаноламин, ди-*n*-бутиламин, ДМФА и др.) наиболее целесообразной представляется осушка при барботировании сухого газообразного азота, полученного при испарении жидкого азота, через слой жидкости. Для более летучих соединений применялась осушка с помощью гранулированной КОН (диэтиламин, толуол, октан, триэтиламин и др.), при этом способе осушки равновесное содержание воды в осушаемых веществах находится на уровне 0,001 масс. % [131]; в случае растворимости щелочей в осушаемых

соединениях или химических реакций с ними применялись другие способы - в частности, для осушки пропанола-2 (ИПС) было использовано его кипячение с магниевой стружкой с последующей отгонкой изопропанола, что позволяло понизить содержание воды в последнем до (0,05 ÷ 0,12) % (масс.). Определения содержания воды в исходных и осушенных реагентах осуществлялось описанным выше методом К. Фишера, точка эквивалентности определялась визуально, титрование проводилось с использованием микробюretки емкостью 1 мл, соединение с атмосферой осуществлялось через силикагелевый осушительный патрон. В пропаноле-2 содержание воды контролировалось также с помощью хроматографического анализа, полученные данные совпадают с данными, полученными при титровании по методу Фишера. Титрование производилось в мерных колбах емкостью 25 мл и 50 мл. Титр раствора реактива Фишера устанавливался по насыщенному раствору воды в бензоле, равновесное содержание воды в котором при 293 К составляет 0,053 % (масс.) [132]. Раствор реактива Фишера приготавливается путем смешения продажных растворов №1 и №2 реактива Фишера. Раствор №1 представляет собой раствор метанола в пиридине, раствор №2 – раствор йода в метаноле. Изменением соотношения смешиаемых растворов можно получать готовый к применению раствор реактива Фишера различной концентрации.

Очистка исходных веществ от возможных примесей (в т.ч. от звезды KOH при осушке с помощью данного реагента) осуществлялась с помощью перегонки или перегонки с дефлегматором. Приготовление растворов аминов осуществлялось по стандартным методикам приготовления растворов веществ известной концентрации.

### 2.1.2 Определение основных физико-химических свойств растворов карbamатов аминов.

В настоящей главе рассматриваются основные физико-химические свойства различных растворов первичных и вторичных аминов в безводных органических растворителях при насыщении этих растворов диоксидом углерода. В качестве

основных физико-химических свойств растворов, подлежащих исследованию для определения оптимальной пары амин-растворитель, в данной работе приняты: сорбционная емкость амина в растворителе, выраженная в виде мольного отношения амин/ $\text{CO}_2$ , численно равного числу молей  $\text{CO}_2$ , поглощенного одним молем амина (см. разд. 1.2.2, ур. 1.44); а также плотность и динамическая вязкость растворов. Последние свойства определялись как до, так и после насыщения растворов  $\text{CO}_2$ . Указанные величины могут быть выбраны в качестве параметров, характеризующих данную пару, поскольку они, в первом приближении, определяют объем разделительной установки. Последнее утверждение требует пояснений. Величина мольного отношения (здесь и далее –  $r$ ) определяет, при равной концентрации амина в исходном растворе, поток обменивающегося углерода по колонне изотопного обмена (более общей величиной, определяющей данный поток, является произведение концентрации амина в растворе и мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин С}\cdot\text{г}$ ); величина динамической вязкости насыщенного  $\text{CO}_2$  раствора в первом приближении прямо пропорциональна величине ВЭТС – высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения. Помимо сказанного выше, величины плотности и динамической вязкости насыщенных  $\text{CO}_2$  растворов могут быть использованы при расчетах гидродинамических и массообменных параметров соответствующих систем, величина ( $\text{С}\cdot\text{г}$ ) используется для расчета потока углерода в колонне изотопного обмена.

При исследовании различных пар амин-растворитель следует упомянуть о т.н. системных ограничениях, накладываемых на область возможных их комбинаций. Это, главным образом, ограничения, связанные с неприемлемостью свойств получаемых смесей – ограниченная взаимная растворимость веществ (наличие двухфазной системы жидкость-жидкость в исследуемом интервале изменения температуры и концентрации амина), химические реакции между составляющими систему веществами. Остальные ограничения, по-видимому, к системным отнесены быть не могут и их наличие не является достаточным

основанием для выбраковки пары. К несистемным ограничениям относятся: малая растворимость карбамата амина в соответствующем растворителе в исследуемом интервале изменения температуры и концентрации амина, протекание побочных реакций при насыщении раствора СО<sub>2</sub> или в насыщенном растворе. Кроме того, в этот же раздел ограничений могут быть отнесены трудность обезвоживания компонентов системы, малая их доступность и др. В рамках настоящей работы было исследовано более 30 различных комбинаций амин-растворитель. Схема исследования приводится на рис.2.1. В качестве аминов были использованы первичный (моноэтаноламин, 2-аминоэтанол, β-аминоэтанол – МЭА) и вторичные (диэтиламин – ДЭА, ди-н-бутиламин – ДБА) амины; в качестве растворителей – различные соединения, не являющиеся первичными или вторичными аминами. В схеме исследования отражены только не имеющие системных (см. выше) ограничений пары амин-растворитель.

Использованные растворители с известной степенью условности можно разделить на 3 группы: неполярные (октан), малополярные (толуол) и полярные (ДМФА, 2-пропанол, 1,2 -дихлорэтан и др.).

## АМИНЫ

## СИСТЕМЫ

## РАСТВОРИТЕЛИ

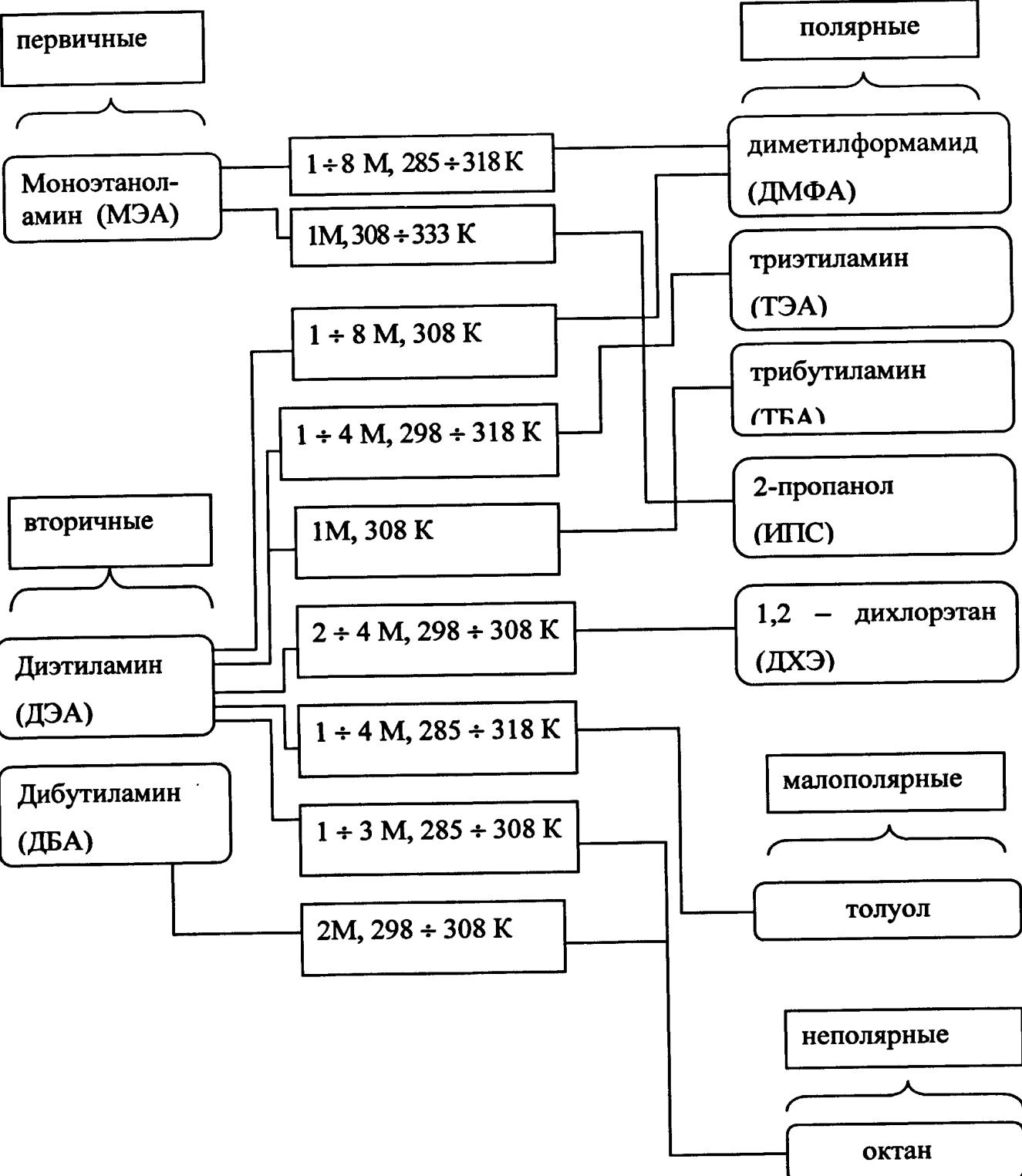


Рис.2.1 Схема исследования пар амин-растворитель.

Измерения величин мольного отношения и плотности растворов аминов и карбаматов аминов выполнены на установке, схема которой

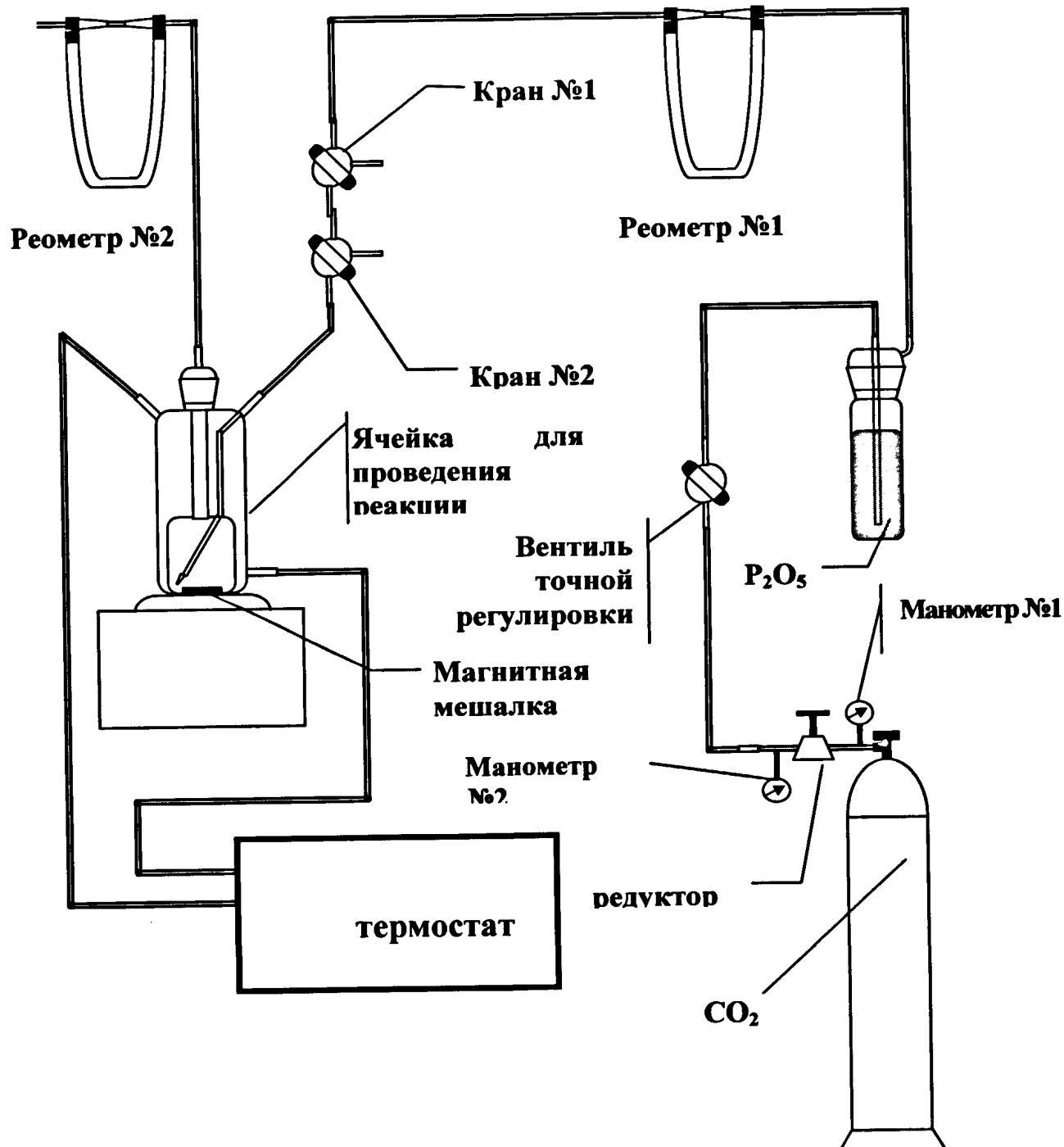


Рис.2.2 Схема лабораторной установки для определения мольного отношения  $\text{CO}_2$  – амин и плотности растворов в системах на основе карбаматов аминов.

приводится на рис. 2.2.

Основным узлом установки является термостатируемая барботажная стеклянная ячейка для насыщения растворов аминов диоксидом углерода. Общая емкость ячейки (до шлифа) составляет 31 мл. Подача CO<sub>2</sub> в зону реакции осуществляется через капилляр, который проходит через термостатирующую рубашку и заканчивается на дне ячейки. Термостатирующая рубашка необходима для поддержания постоянной температуры при проведении реакций (1.30) ÷ (1.33). Термостатирование осуществляется путём пропускания через рубашку термостатирующей жидкости (воды) из термостата MLW-15C, точность поддержания температуры в рассматриваемом диапазоне рабочих условий ± 0,5 К. На дне ячейке имеется магнитная мешалка для создания в ячейке условий, близких к режиму реактора идеального смещения. Для предотвращения соприкосновения мешалки с капилляром, последний проходит через ячейку под углом и заканчивается вблизи боковой стенки ячейки. Для возможности определения объема жидкости, помещенной в ячейку, в верхней ее части имеется коаксиальный цилиндр (стеклянная трубка) с нанесенной шкалой. Через этот цилиндр происходит удаление непрореагировавшего газа из реакционного сосуда. В верней части мерного цилиндра имеется шлиф для осуществления разъемного подсоединения ячейки к внешним объектам, в частности, к выходному реометру. Через нижний отвод в рубашке подаётся вода из термостата, которая выходит из рубашки через верхний отвод. Калибровка ячейки по объёму осуществлялась дистиллированной водой: ячейку с мешалкой постепенно заполняли водой из burettes, сопоставляя отмеренный объём со шкалой на мерном цилиндре ячейки; для повышения точности при измерении объёма жидкости в ячейке через капилляр для ввода газа подавался небольшой поток азота (скорость выхода газа из капилляра должна быть такой, чтобы в момент определения уровня по шкале ячейки жидкость не содержала пузырей газа). При определении объёма раствора в ячейке следует также пропускать через капилляр газ, причём через исходный раствор амина следует пропускать сухой азот, а после насыщения жидкости

углекислым газом следует пропускать CO<sub>2</sub>. Для возможности точного определения объема жидкости в ячейке последняя была откалибрована дистиллированной водой, результаты калибровки приведены в табл.2.1.

Таблица 2.1 Калибровка ячейки по объему.

отметка	V, мл	ΔV, мл	Цена деления, мл
0	27,16		
I	27,61	0,45	0,09
II	28,11	0,5	0,10
III	28,59	0,48	0,10
IV	29,11	0,52	0,10
V	29,62	0,51	0,10

Измерение расхода CO<sub>2</sub> осуществляется двумя реометрами, один из которых показывает расход подаваемого газа, другой – расход газа на выходе из ячейки. Соответственно один реометр был подсоединен к линии до ячейки, другой – после. Реометр представляет собой дифференциальный манометр, измеряющий перепад давления при проходе газа через калиброванный капилляр. Рабочая жидкость в U-образной трубке – подкрашенный дибутилфталат C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (ДБФ). Калибровка капилляров осуществлялась при помощи газовых часов: через капилляры пропускался постоянный поток CO<sub>2</sub> (т.е. перепад уровня ДБФ был постоянным) и через определённое время снимались показания газовых часов, т.е. определялось количество газа, прошедшее через капилляр за заданное время. Фиксировалось показание дифференциального манометра, которому соответствовал данный расход CO<sub>2</sub>. Таким образом получали несколько точек: показания дифференциального манометра при разных значениях потока CO<sub>2</sub>. Полученные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов. Схема установки для калибровки реометров приведена на рис.2.3, результаты калибровки реометров – на рис.2.4.

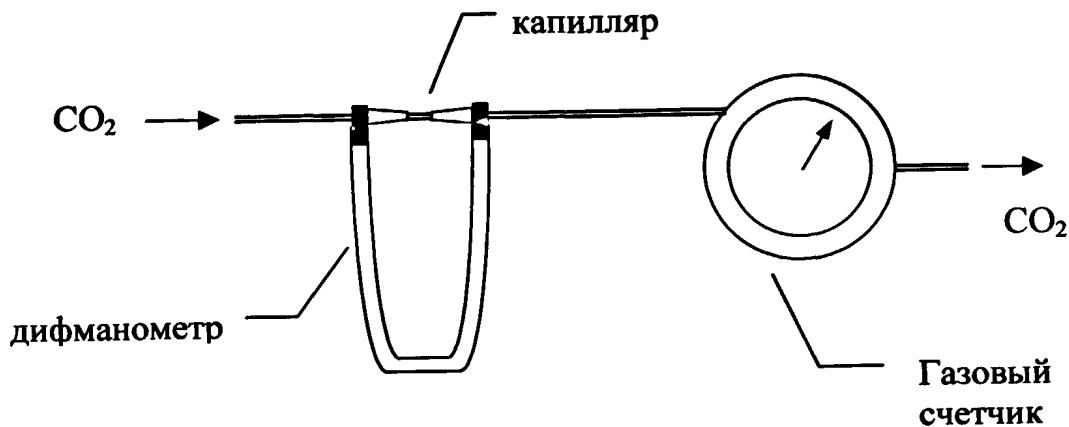


Рис.2.3. Схема калибровки реометров.

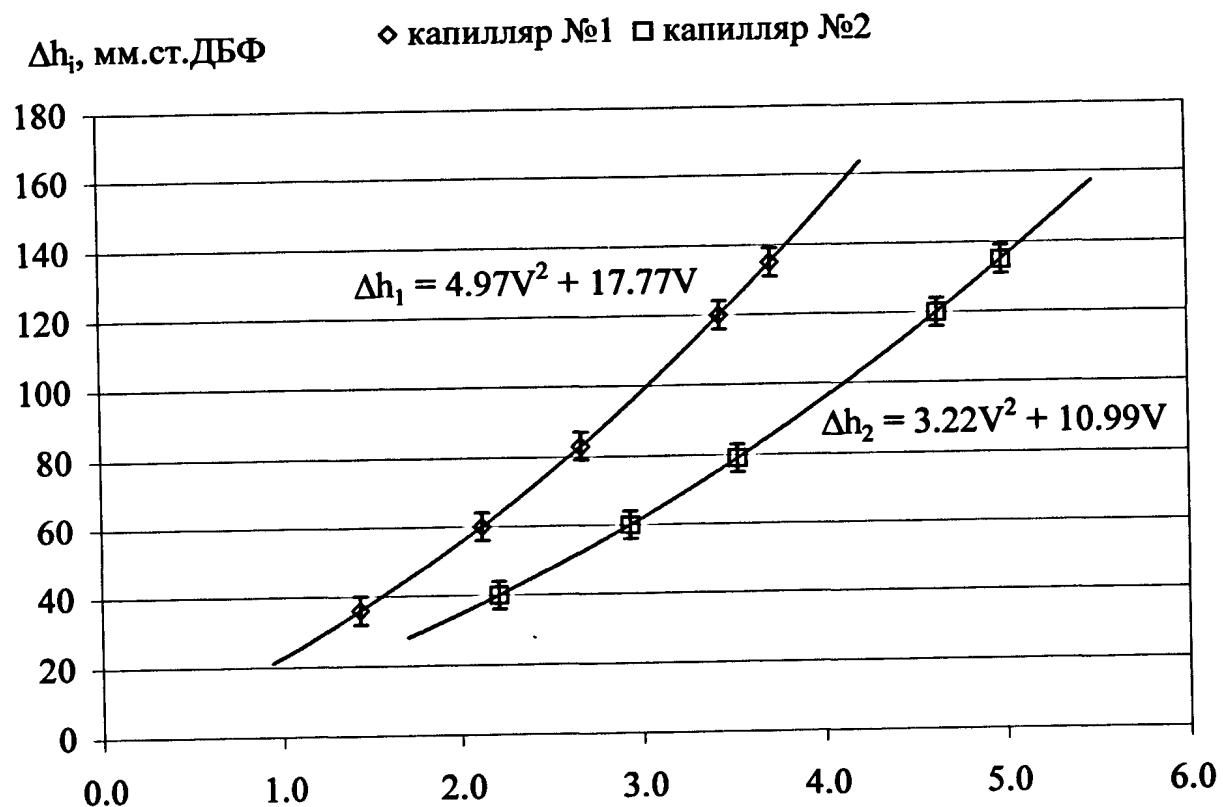


Рис.2.4 Калибровочные кривые реометров. (Реометр №1 установлен на выходе из ячейки, реометр №1 установлен на входе в ячейку)

Перед насыщением раствора амина  $\text{CO}_2$  через ячейку необходимо пропустить поток сухого газообразного азота, полученного испарением жидкого азота из сосуда Дьюара. Продувание азотом проводится в течение  $1 \div 1,5$  мин, после чего в ячейку подается диоксид углерода. Процесс насыщения раствора

амина  $\text{CO}_2$  считался законченным при совпадении расходов  $\text{CO}_2$  на входе в ячейку и на выходе из нее. Соответствующие расходы определялись по калибровочным кривым реометров №1 и №2, исходными данными являлись показания соответствующих реометров. Типичная зависимость показаний реометра №1 (установлен на выходе из ячейки) от времени насыщения раствора приводится на рис.2.5.

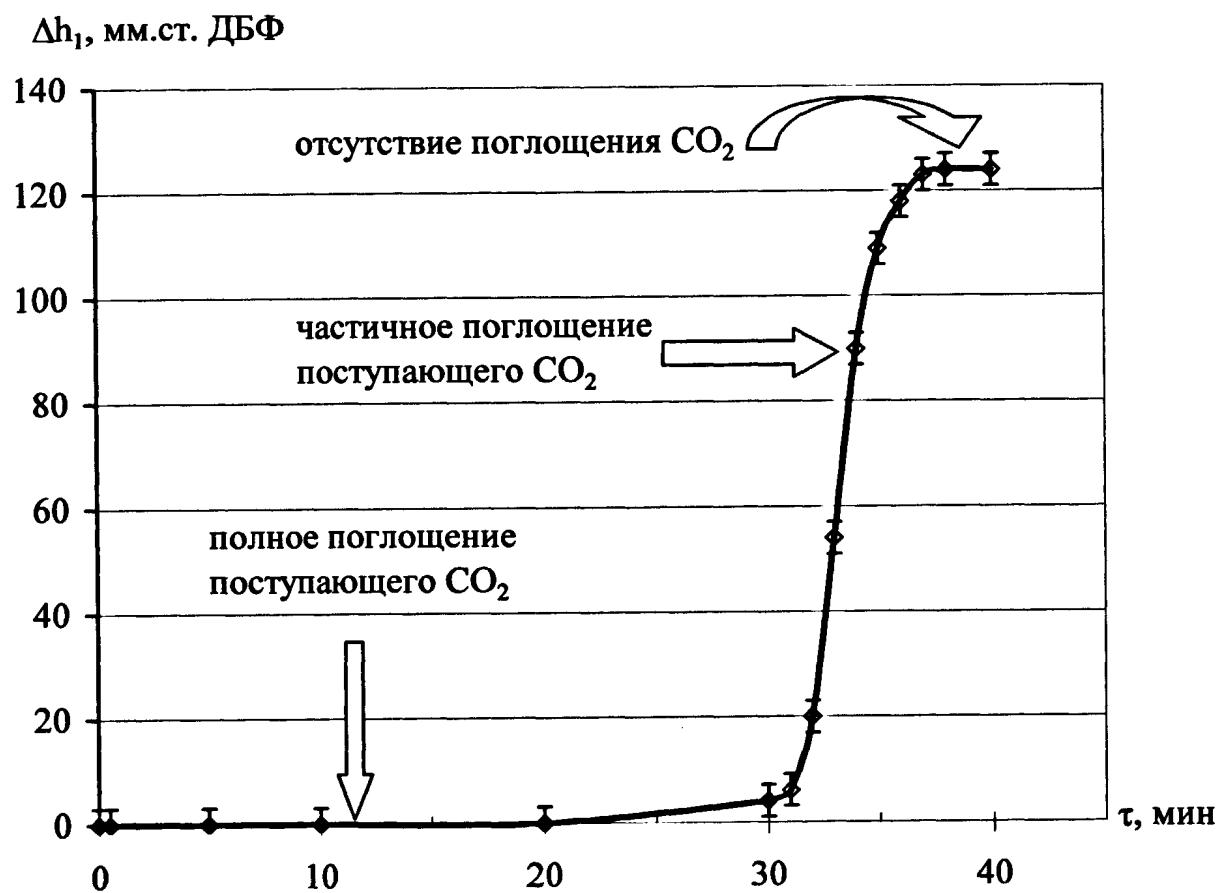


Рис.2.5. Типичная кинетическая кривая насыщения раствора амина  $\text{CO}_2$ . (4М раствор ДЭА в ТЭА, 308 К)

На рис.2.5 можно выделить 3 области насыщения раствора: область полного поглощения  $\text{CO}_2$  (весь поступающий в ячейку  $\text{CO}_2$  поглощается раствором), область частичного поглощения  $\text{CO}_2$  (поступающий в ячейку  $\text{CO}_2$  поглощается раствором не полностью), область насыщения (поступающий в ячейку  $\text{CO}_2$  практически не поглощается раствором, входной поток  $\text{CO}_2$  равен выходному). Очевидно, что насыщение можно считать законченным при достижении третьей

области. Следует также отметить, что время достижения состояния насыщения прямо пропорционально концентрации амина в растворе, характер кинетических кривых насыщения одинаков для растворов любой концентрации различных аминов.

Порядок работы на установке следующий:

1. К сухой ячейке подсоединить шланги (от термостата и для подачи газа) и положить в неё магнитную мешалку;
2. Включить термостат и отрегулировать температуру с точностью  $\pm 0,5$  °C;
3. Кран №1 установить в положение “баллон – атмосфера”;
4. Открыть запорный вентиль на баллоне с диоксидом углерода;
5. Редуктором установить давление 6 – 7 атм (манометр №2). Вращение редуктора следует осуществлять медленно с учетом высокой инерционности системы;
6. Вентилем точной регулировки установить необходимый расход CO<sub>2</sub> (реометр №1);
7. Кран №2 установить в положение “сосуд Дьюара – ячейка”;
8. В ячейку залить  $\approx 23$  мл раствора и термостатировать 10 мин, затем медленно довести объём жидкости в ячейке до отметки “I”;
9. Закрыть ячейку пробкой, затем отсоединить шланг подачи газа.
10. Кран №2 установить в положение “CO<sub>2</sub> – ячейка”;
11. Кран №1 установить в положение “баллон – ячейка”;
12. Выключить термостат;
13. Отсоединить от ячейки шланги и слить воду из рубашки;
14. Высушить рубашку. Для этого промыть рубашку ацетоном, затем диэтиловым эфиром, после чего продувать через неё воздух, до испарения диэтилового эфира;
15. Провести взвешивание ячейки (с пробкой и с содержимым);
16. Вынуть пробку из шлифа ячейки, затем подсоединить шланги от термостата и шланг, ведущий к реометру №2.

17. Включить мешалку, термостат и ждать установления требуемой температуры;
18. Подсоединить к ячейке шланг подачи газа и засечь время: это время начала реакции;
19. Время окончания реакции – поток газа на выходе из ячейки (определяется по показаниям реометра №2) равен потоку газа на входе в ячейку (определяется по показаниям реометра №1);
20. После проведения реакции выключить мешалку, отсоединить шланг, ведущий к реометру №2 и шланг подачи газа;
21. Определить объём жидкости (см. описание ячейки), для создания малого потока CO<sub>2</sub> удобнее не регулировать его подачу вентилем, а неплотно подсоединять шланг к ячейке, придерживая его при измерениях;
22. Продуть через ячейку CO<sub>2</sub>. Для этого подсоединить к ней шланг подачи газа и подождать несколько секунд;
23. Закрыть ячейку пробкой и быстро отсоединить шланг подачи газа;
24. Кран №1 установить в положение “баллон – атмосфера”;
25. Кран №2 установить в положение “сосуд Дьюара – ячейка”;
26. Закрыть запорный вентиль на баллоне с CO<sub>2</sub> (в случае окончания экспериментов);
27. Повторить пункты 12 – 15.

**Примечания:**

при выполнении пунктов 9, 13 – 16 и 23 следить, чтобы жидкость не выливалась через капилляр;  
 во избежание попадания жидкости на пробку закрытую ячейку не следует сильно наклонять или трясти;  
 при необходимости можно во время эксперимента корректировать скорость подачи CO<sub>2</sub> регулировочным вентилем и редуктором, но при этом следует учитывать инерционность системы подачи газа, связанную с большим объёмом газа в шлангах и относительно малым его расходом;

после эксперимента ячейку (методика удаления воды приведена в п.14);

для определения плотности растворов необходимо взвешивать ячейку также до помещения в нее раствора.

Помимо определения значений величины мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  для различных пар амин-растворитель, в работе также определены значения величины физической растворимости  $\text{CO}_2$  в различных растворителях. Эта величины также выражена в виде мольного отношения (моль  $\text{CO}_2$  / моль растворителя) и определена на той же установке и по методикам, аналогичным методике определения мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$ .

Количество поглощенного  $\text{CO}_2$  определялась по разности масс ячейки до и после насыщения раствора. Значение величины мольного отношения  $\text{CO}_2 - \text{амин}$  рассчитывалось по выражению (2.3):

$$r = \frac{\Delta m / M_{\text{CO}_2}}{V_{p-pa} \cdot C} \quad (2.3),$$

где  $\Delta m$  – изменение массы при насыщении,  $M_{\text{CO}_2}$  – молярная масса диоксида углерода,  $V_{p-pa}$  – объем раствора, помещенный в ячейку,  $C$  – концентрация раствора.

Расчет величины мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{растворитель}$  производился по уравнению (2.4):

$$r_{p-яя} = \frac{\Delta m / M_{\text{CO}_2}}{V \cdot \rho / M_{p-яя}} \quad (2.4),$$

где  $r_{p-яя}$  – мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{растворитель}$ ,  $\Delta m$  – изменение массы при насыщении;  $V$ ,  $\rho$  – объем растворителя и его плотность,  $M_{p-яя}$  – молярная масса растворителя.

Взвешивание ячейки производилось на аналитических весах II класса точности, объем раствора измерялся с помощью мерного цилиндра ячейки. Представляется целесообразным отметить, что при определении разности масс необходимо минимизировать все факторы, имеющие возможность привнести

ошибку в результаты взвешивания. В данном случае минимизация сводится, главным образом, к тщательному удалению следов воды из термостатирующей рубашки (см. методику работы на установке). Кроме того, необходимо учитывать и другие факторы, изменяющие суммарную массу ячейки: потери растворителя и растворенного вещества при продувании азотом в начальный период эксперимента, в конечный период насыщения с током  $\text{CO}_2$ ; десорбция вследствие несовпадения температуры проведения процесса (температуры термостатирования) и температуры взвешивания. Ниже приводится оценка возможных погрешностей, вносимых вышеуказанными факторами.

Предположим, что происходит насыщение 4М раствора диэтиламина (ДЭА) в триэтиламине (ТЭА), температура опыта – 308 К ( $35^{\circ}\text{C}$ ). В соответствие с перечисленным выше, ошибки в результат конечного взвешивания будут внесены за счет:

1. Потерь растворителя (ТЭА) и растворенного вещества (ДЭА) с током сухого азота. Продувка сухим азотом осуществляется в течение 1,5 мин. Давление насыщенного пара ДЭА и ТЭА составляет 220 мм.рт.ст и 30 мм.рт.ст. соответственно. Общее давление газовой смеси над раствором составляет 760 мм.рт.ст., т.е. мольные доли ДЭА и ТЭА в газовой фазе составят 0,289 и 0,039 долей соответственно. Поток газа, измеренный по реометру №1, составляет  $\sim 100$  мм.ст.ДБФ (без учета изменения состава газа), т.о., расход газа составляет 3,04  $\text{ндм}^3/\text{ч}$ , или 0,136 моль/ч, из них 0,039 моль/ч – поток ДЭА и 0,005 моль/ч – поток ТЭА. При общем времени контакта 1,5 мин = 0,025 ч, суммарные потери составят:  $9,75 \cdot 10^{-4}$  моль ДЭА и  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль ТЭА, что эквивалентно потерям массы 0,071 г ДЭА и 0,013 г ТЭА, суммарные потери составят 0,084 г. Общий объем помещенного в ячейку раствора составил 27,7 мл, т.е. начальное количество амина составляет 0,111 моль (8,088 г). Прирост массы в результате поглощения  $\text{CO}_2$  составил 2,6076 г, т.о. количество поглощенного  $\text{CO}_2$  равно 0,0591 моль, величина мольного отношения равна отношению количества поглощенного  $\text{CO}_2$  к количеству амина и составляет без учета потери растворителя и растворенного

вещества  $0,0591/0,111 = 0,532$  моль  $\text{CO}_2/\text{моль амина}$ , с учетом потери амина (растворенного вещества)  $0,0591/(0,111 - 9,75 \cdot 10^{-4}) = 0,537$  моль  $\text{CO}_2/\text{моль амина}$ . Относительная ошибка составляет 0,95 %.

2. Потеря растворителя с током  $\text{CO}_2$  в конце эксперимента. Предполагается, что происходит унос только растворителя, т.к. давление паров карбаматов аминов и/или карбаминовой кислоты невелико и им можно пренебречь, количество непрореагированного ДЭА в смеси незначительно и потери последнего также можно не учитывать. Как видно из кинетической кривой соответствующего эксперимента (см. рис. 2.5), время, в течение которого поток  $\text{CO}_2$  максимален и равен входному, составляет примерно 5 мин. Участок неполного поглощения  $\text{CO}_2$  на кинетической кривой не учитывается, т.е. предполагается, что изменение расхода газа на выходе из ячейки происходит ступенчато от 0 до максимального его значения в момент появления расхода газа на выходе. Это может привести к незначительному завышению величины потерь, поскольку время неполного поглощения мало по сравнению с другими периодами, а поток  $\text{CO}_2$  в этом режиме заведомо меньше, чем при полном насыщении. Расход газа на выходе из ячейки составляет  $3,44 \text{ ндм}^3/\text{ч}$  (показания реометра №1 – 120 мм.ст. ДБФ), или  $0,154 \text{ моль}/\text{ч}$ . Таким образом, поток растворителя составляет  $0,154 \cdot 0,039 = 0,006 \text{ моль}/\text{ч}$ ; при времени контакта 5 мин =  $0,083 \text{ ч}$  суммарные потери ТЭА составят  $0,083 \cdot 0,006 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$ , или  $0,051 \text{ г}$ . С учетом потери растворителя, изменение массы в результате насыщения составит  $2,6076 + 0,051 = 2,659 \text{ г}$ , величина мольного отношения равна  $(2,659/44,1) / 0,111 = 0,543 \text{ моль CO}_2/\text{моль амина}$ . Относительная ошибка составляет 2,0 %.

3. Изменения количества поглощенного  $\text{CO}_2$  за счет различия температуры опыта и температуры взвешивания. Неизбежность внесения данной ошибки обусловлена тем, что производить взвешивание при наличии в термостатирующей рубашке ячейки (т.е., ячейки, подключенной к работающему термостату) не представляется возможным по ряду причин как конструктивного, так и объективного характера. Таким образом, взвешивание проводится при свободной

от термостатирующей воды рубашке и при температуре окружающей среды. Потери абсорбированного CO<sub>2</sub> могут иметь место только в случае, если температура проведения эксперимента ниже температуры взвешивания. В обратном случае к изменению массы может привести исключительно поглощение CO<sub>2</sub> из атмосферы при контакте раствора с последней. Учитывая малое содержание (до 0,05 %) CO<sub>2</sub> в атмосфере, а также малые площадь и время контакта раствора с атмосферой и ограниченную скорость абсорбции CO<sub>2</sub> растворами аминов, можно предположить, что ошибка, вносимая за счет вышеописанных явлений, будет незначительной. В случае более высокой, чем температура эксперимента, температуры взвешивания ошибка, по-видимому, будет также незначительна ввиду ограниченной скорости десорбции CO<sub>2</sub> из раствора. Количественно оценить величину этой ошибки не представляется возможным. Следует отметить, что для снижения ошибок взвешивания следует максимально сократить время контакта раствора с атмосферой (при отключении ячейки от установки) и время взвешивания.

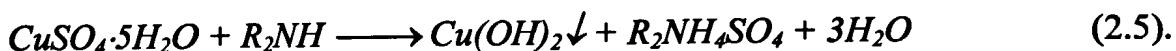
4. Изменения массы ячейки за счет неполного удаления термостатирующей воды из рубашки ячейки. Методика удаления воды из рубашки термостатирования приводится выше. Поскольку удаление производится промыванием ацетоном и диэтиловым эфиром, то при взвешивании в рубашке могут присутствовать следы диэтилового эфира. Если предположить, что не удалена одна капля диэтилового эфира объемом 0,03 мл, то изменение массы составит ~ 0,02 г. Это приведет к относительной ошибке в определении значения мольного отношения (при приросте массы 2,6076 г) равной 0,8 %. При меньшем изменении массы ( $\Delta m = 1,37$  г, 2М ДЭА в ТЭА) такое же количество не удаленного диэтилового эфира приведет к ошибке, равной 1,5 %. Таким образом, величина ошибки зависит от абсолютных значений изменения массы ячейки, возрастаая при снижении  $\Delta m$ .

Следует подчеркнуть, что последний вид ошибки может быть исключен практически полностью при тщательном выполнении соответствующих методик, в то время как первые три вида могут быть лишь уменьшены посредством

снижения времени соответствующих операций (стадий) или отказа от них. Последнее относится к отдувке раствора перед насыщением сухим азотом, поскольку отказаться от операций, описанных в п.2-3, не представляется возможным. Как отмечено в п.2-3, необходимо стремиться к сокращению времени проведения соответствующих стадий, однако при конечной стадии насыщения сокращение времени может быть недостаточно оправдано методически, т.к. следует убедиться в достижении равновесия в системе, т.е. в отсутствии поглощения CO<sub>2</sub> раствором амина в течение некоторого временного интервала. Как правило, в описываемых в данной работе экспериментах это время не превышало 5 минут. Таким образом, суммарная относительная ошибка измерения массы поглощенного CO<sub>2</sub>, вносимая указанными выше факторами, равна погрешности определения значений величины мольного отношения CO<sub>2</sub> – амин и составляет (2  $\pm$  2,5)%. Прочие факторы, влияющие на величину ошибки определения мольного отношения: погрешность взвешивания на аналитических весах, погрешность определения объема и неточность определения концентрации раствора, – незначительны и вносят суммарную относительную ошибку, не превышающую (0,2  $\pm$  0,3) %.

Для повышения надежности и проверки воспроизводимости получаемых данных по величине мольного отношения CO<sub>2</sub>/амин была разработана методика определения макроконцентраций аминокомплексов (карбаматов аминов) в растворах на основе безводных органических растворителей. Этот метод может использоваться как для альтернативного определения значений величины мольного отношения CO<sub>2</sub>/амин, так и для определения удерживающей способности по CO<sub>2</sub> насадки колонны изотопного обмена и других целей, требующих определения концентрации химически связанного CO<sub>2</sub> в растворе. В основе методики лежит реакция разложения карбаматов аминов (1.31  $\pm$  1.33) под действием повышенной температуры и понижения давления CO<sub>2</sub> (продувание сухим азотом, полученным при испарении жидкого азота) над раствором. Выделяющийся CO<sub>2</sub> поглощается раствором щелочи с образованием смеси

карбонатов и гидрокарбонатов соответствующего металла, количество которых определяется методами титриметрического анализа. Методически важно отделить пары аминов, выносящиеся с током азота в результате повышения температуры, от диоксида углерода, поскольку абсорбция аминов водным раствором щелочи приведет к искажению результатов титриметрического определения концентрации смеси карбонатов и гидрокарбонатов ввиду значительной основности аминов [128]. Было установлено, что пары аминов хорошо поглощаются растворами солей металлов, имеющих нерастворимые в воде основания. В настоящей работе был использован 10 % (масс.) раствор медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . В результате поглощения паров аминов протекает реакция (2.5):



$CO_2$  поглощается ( $0,1 \div 0,2$ ) М раствором щелочи. Количество поглощенного  $CO_2$  может быть определено двумя методами: по разности количеств 0,1 н кислоты, необходимой для титрования суммы непрореагированного  $NaOH$  и карбоната натрия  $Na_2CO_3$  (по индикатору №1) и бикарбоната натрия  $NaHCO_3$  (по индикатору №2); или методом раздельного определения содержания суммы  $NaOH + Na_2CO_3$  и только  $NaOH$ , последнее достигается осаждением карбонат-ионов раствором хлорида бария  $BaCl_2$  с образованием малорастворимого в воде карбоната бария  $BaCO_3$  [129]. Второй метод показывает лучшие результаты, если в анализируемой смеси содержатся малые количества  $NaOH$ . Поскольку в рассматриваемом случае необходимо стремиться к увеличению концентрации щелочи (в целях улучшения кинетики поглощения  $CO_2$ ), применение данного метода представляется менее оправданным, чем первого. Таким образом, ниже будут рассмотрены особенности именно первого метода определения карбонатов.

Как известно, кривые титрования солей двухосновных слабых кислот имеют две точки эквивалентности, – в первой точке эквивалентности наполовину нейтрализованной оказывается нормальная соль, в данном случае карбонат натрия

$Na_2CO_3$ , полностью переведенный в гидрокарбонат  $NaHCO_3$  [133, 134]. Вторая точка эквивалентности отвечает полной нейтрализации гидрокарбоната. Следует отметить, что  $NaOH$  нейтрализован ранее первой точки эквивалентности. Тогда в первой точке эквивалентности  $pH$  раствора будет равен:

$$pH_1 = \frac{1}{2} \cdot (pK_{H_2CO_3} + pK_{HCO_3^-}) = \frac{1}{2} \cdot (6,4 + 10,3) = 8,35 \quad (2.6).$$

Индикатором с наиболее близким к  $pH_1$  интервалом перехода окраски является фенолфталеин, для которого  $pK_{HInd} = 9,2$ ; интервал перехода  $\Delta pH = (8,0 \div 10,0)$ .

Во второй точке эквивалентности:

$$pH_2 = \frac{1}{2} \cdot (pK_{H_2CO_3} - \lg C_{H_2CO_3}) = \frac{1}{2} \cdot (6,4 - \lg 5 \cdot 10^{-2}) = 3,85 \quad (2.7).$$

Индикатором с наиболее близким к  $pH_2$  интервалом перехода окраски является метиловый оранжевый,  $pK_{HInd} = 3,7$ ; интервал перехода  $\Delta pH = (3,1 \div 4,4)$ .

Таким образом, титрование проб выполняется в две стадии, по соответствующим индикаторам: вначале по фенолфталеину, затем, после его обесцвечивания, по метиловому оранжевому. Расчет производится по уравнению (2.8):

$$n_{CO_2} = n_{Na_2CO_3} = 2 \cdot C_{H^+} (V_{2,H^+} - V_{1,H^+}) \quad (2.8),$$

где  $n_{CO_2}$  – количество  $CO_2$ ,  $C_{H^+}$  – концентрация кислоты, используемой для титрования,  $V_{i,H^+}$  – объемы кислоты, необходимые для достижения  $i$ -й точки эквивалентности.

Схема установки для десорбции макропод количеств  $CO_2$  из растворов аминов приведена на рис. 2.6.

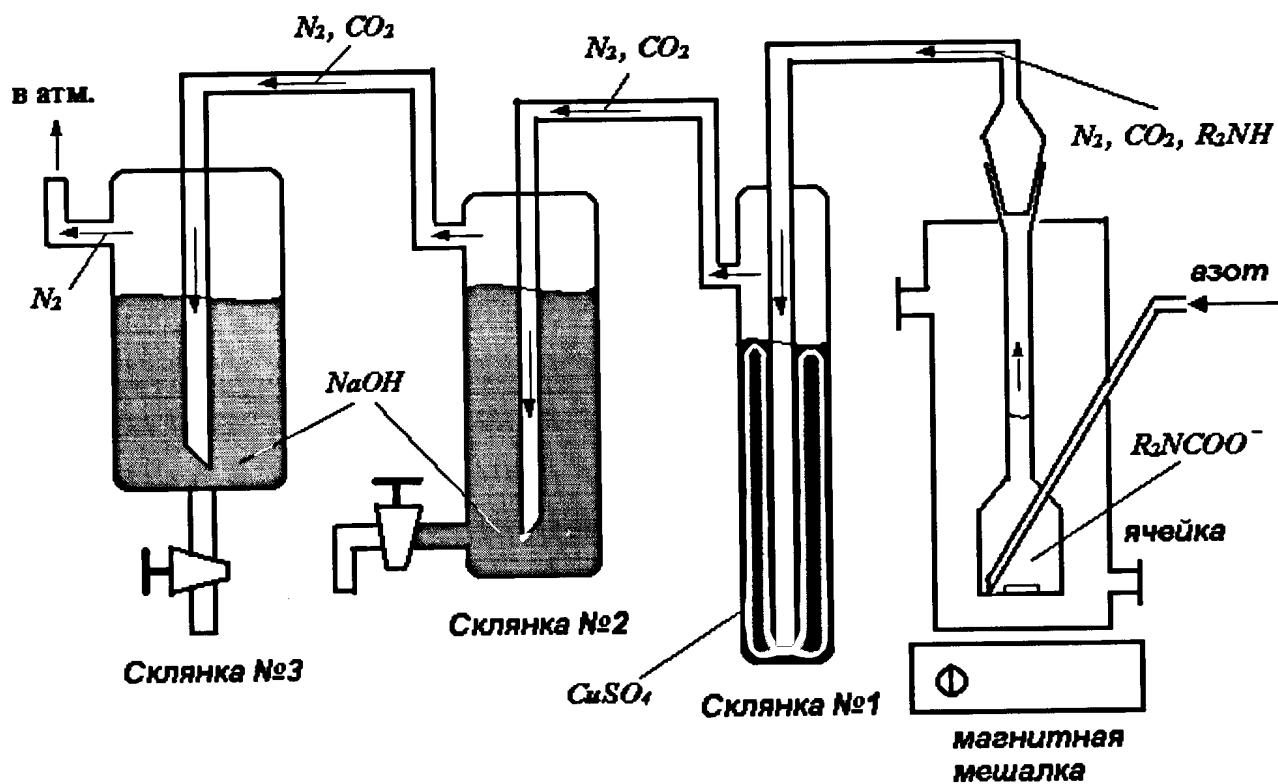


Рис.2.6. Схема установки для определения макроконцентраций карбаматов аминов в неводных средах.

Основными узлами данной установки являются ячейка и склянки № 1 ÷ 3. В ячейку помещается раствор карbamата амина с неизвестной концентрацией, в склянку №1 заливается раствор медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , в склянки № 2 ÷ 3 помещается раствор щелочи известной концентрации. Как правило, использовался 0,1 М раствор. Газовые магистрали, соединяющие ячейку и склянки № 1 ÷ 3, являются разъемными.

Определение неизвестной концентрации карbamата амина с использованием описываемой установки должна осуществляться следующим образом:

1. Подключить разъемные соединения установки, продуть установку сухим азотом для удаления остаточных количеств  $CO_2$ ;
2. Отключить подачу азота, отключить разъемные соединения ячейки;

3. Залить в ячейку 5 ÷ 15 мл раствора с неизвестной концентрацией карбамата амина;
4. Довести объем жидкости в ячейке до метки "I" добавлением необходимого количества растворителя;
5. Залить в склянку №1 10 % (масс.) раствор медного купороса до ее заполнения;
6. Залить в склянки №2 и №3 раствор щелочи с известной концентрацией;
7. Подключить разъемные соединения установки, включить подачу азота;
8. Включить магнитную мешалку, через ~ 30 мин включить также нагрев (на магнитной мешалке);
9. Десорбировать CO<sub>2</sub> при нагревании в течении 20 ÷ 30 минут, затем отключить нагрев магнитной мешалки;
10. Отключить подачу азота, отключить разъемные соединения установки;
11. Слить содержимое ячейки, промыть растворителем ячейку, слить раствор медного купороса из склянки №1;
12. Содержимое склянок №2 и №3 слить в мерную колбу объемом 500 мл или 1000 мл, довести колбу до метки дистиллированной водой.

Аликвотная часть раствора в мерной колбе титруется 0,1 н кислотой, титрование проводится в две стадии: по фенолфталеину и метиловому оранжевому, расчет концентрации химически связанного CO<sub>2</sub> проводится по формуле (2.9):

$$n_{CO_2} = 2 \cdot C \cdot (V_2 - V_1) \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi} \cdot V_{p-pa}} \quad (2.9),$$

где  $C$ ,  $V_i$  – концентрация кислоты для титрования и объемы кислоты, необходимые для достижения  $i$ -й точки эквивалентности,  $V_K$ ,  $V_{\Pi}$  – объемы мерной колбы и аликвотной части раствора,  $V_{p-pa}$  – объем раствора карбамата амина, помещенный в ячейку (до разбавления!).

Сравнение данного метода анализа с применявшимся при определении величины мольного отношения методом взвешивания показывает, что относительная ошибка (реперной точкой в данном случае является известное

количество  $\text{CO}_2$ , определенное методом взвешивания для 3М раствора ДЭА в октане при температуре 295 К) данного метода анализа не превышает (2 ÷ 4) %. Таким образом, значения величины мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$ , определенное по двум описанным выше методикам, не отличаются между собой в пределах ошибки измерения.

Учитывая, что растворимость  $\text{CO}_2$  в исследованных растворителях не равна нулю, при расчете величины мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  следует ввести поправку на физическую растворимость  $\text{CO}_2$  в растворителе. В первом приближении, без учета влияния находящихся в среде растворителя карбаматов и/или карбаминовой кислоты на физическую растворимость газа, поправка может быть выражена следующим образом:

$$r = r_{\text{изм}} - r_{\text{п-ля}} \cdot y_{\text{п-ля}} \quad (2.10),$$

где  $r_{\text{изм}}$  – измеренная величина мольного отношения,  $r_{\text{п-ля}}$  – мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{растворитель}$ ,  $y_{\text{п-ля}}$  – мольная доля растворителя в растворе.

Значения величин растворимости  $\text{CO}_2$  в безводных органических растворителях и мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  для исследованных в данной работе пар амин-растворитель приводятся в табл. 2.2.

Определение плотности растворов аминов до и после насыщения их диоксидом углерода осуществлялось по уравнению (2.11):

$$\rho = \frac{m_{p-pa}}{V_{p-pa}} = \frac{m - m_a}{V_{p-pa}} \quad (2.11),$$

где  $m_{p-pa}$ ,  $V_{p-pa}$  – масса и объем раствора,  $m$  – масса ячейки с раствором,  $m_a$  – масса ячейки без раствора. Масса раствора определялась как разность массы ячейки с раствором и массы ячейки без раствора, для чего соответствующие значения массы измерялись на аналитических весах. Объем раствора измерялся с помощью мерного цилиндра ячейки. Относительная ошибка определения плотности растворов аминов главным образом зависит от ошибки определения массы ячейки, т.к. погрешность определения объема раствора не превышает 0,2 %. При этом предполагается, что погрешность определения массы ячейки без

раствора определяется исключительно погрешностью взвешивания на аналитических весах. Таким образом, относительная ошибка определения массы ячейки с раствором в случае определения плотности насыщенного CO<sub>2</sub> раствора в основном определяется описанными выше четырьмя факторами и составляет (0,4 ÷ 0,6) %.

Измерение динамической вязкости насыщенных и ненасыщенных CO<sub>2</sub> растворов аминов производилось по стандартным методикам определения вязкости с использованием капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-1. Как известно, измерение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на определении времени истечения через калибранный капилляр определенного объема жидкости. Величина динамической вязкости определяется по уравнению (2.12) [135]:

$$\eta = \frac{g}{9,807} \cdot \tau \cdot K \cdot \rho \quad (2.12),$$

где  $g$  – ускорение свободного падения в месте измерения,  $K$  – постоянная вискозиметра,  $\tau$  – время истечения жидкости,  $\rho$  – плотность жидкости,  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости. Относительная ошибка изменения значений динамической вязкости определяется двумя факторами: ошибкой измерения плотности исследуемого раствора; и ошибками, вносимыми при определении константы вискозиметра, величины ускорения свободного падения в месте измерения, отсчетом времени истечения жидкости через капилляр. Ошибка в определении плотности растворов карбаматов аминов обсуждалась выше. Пренебрегая ошибкой определения константы вискозиметра и ускорения свободного падения, можно утверждать, что ошибка измерения сводится к погрешности определения времени истечения раствора через капилляр. Последняя обусловлена главным образом точностью поддержания рабочей температуры в объеме исследуемой жидкости и погрешностью отсчета времени, во многом зависящей от применяемых при этом приборов, а также (при визуальном отсчете времени) и от свойств наблюдателя.

Ниже приводится пример обработки экспериментальных данных. Эксперимент проводился с 4М раствором ДЭА в толуоле, определение мольного отношения CO<sub>2</sub>/амин произведено методом взвешивания.

Исходные данные:

Температура 308 К, исходный объем раствора V<sub>1</sub> = 27,7 мл, концентрация амина (ДЭА) C = 4 моль/л.

Растворитель: толуол, молярная масса M<sub>2</sub> = 92,14 г/моль, плотность ρ<sub>2</sub> = 0,867 г/см<sup>3</sup>.

Экспериментальные данные по растворимости CO<sub>2</sub> в растворителе:

Исходный объем растворителя V = 27,7 мл, изменение массы при насыщении Δm<sub>2</sub> = 0,0522 г.

Экспериментальные данные по поглощению CO<sub>2</sub> раствором ДЭА:

Масса ячейки:

без раствора – m<sub>0</sub> = 110,7977 г

с исходным раствором – m<sub>нач</sub> = 132,7532 г

с насыщенным раствором – m<sub>кон</sub> = 135,3340 г

Объем исходного раствора V<sub>1</sub> = 27,7 мл, насыщенного раствора V<sub>2</sub> = 27,7 мл.

Обработка экспериментальных данных:

Количество вещества в ячейке:

количество ДЭА – n<sub>1</sub> = V<sub>1</sub> · C · 10<sup>-3</sup> = 0,111 моль,

количество толуола – n<sub>2</sub> =  $\frac{V \cdot \rho_2 \cdot V_1}{M_2 \cdot V_{\text{колбы}}}$  = 0,154 моль.

Масса раствора до (m<sub>1</sub>) и после насыщения (m<sub>2</sub>) равна m<sub>1</sub> = m<sub>кон</sub> - m<sub>0</sub> = 21,9555 г, m<sub>2</sub> = m<sub>кон</sub> - m<sub>0</sub> = 24,5363 г, изменение массы Δm<sub>1</sub> = 2,5808 г.

Мольные доли растворителя и растворенного вещества x и y

соответственно равны x =  $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0,419$ , y =  $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0,581$ .

Мольное отношение CO<sub>2</sub>/амин, CO<sub>2</sub>/растворитель:

$$r_{\text{набл}} = \frac{\Delta m}{C \cdot V_1 \cdot M_{CO_2}} = 0,527 \text{ моль CO}_2/\text{моль амина};$$

$$r_{\rho-\text{ля}} = \frac{\Delta m_2 \cdot M_2}{V_1 \cdot \rho_2 \cdot M_{CO_2}} = 0,0046 \text{ моль CO}_2/\text{моль растворителя};$$

$$r = r_{\text{набл}} - y \cdot r_{\rho-\text{ля}} = 0,524 \text{ моль CO}_2/\text{моль амина}.$$

**Плотность исходного и насыщенного раствора**

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1} = 0,794 \text{ г/см}^3, \rho_2 = \frac{m_2}{V_2} = 0,887 \text{ г/см}^3.$$

**Расчет динамической вязкости исходного и насыщенного раствора.**

**Время истечения:**

исходного раствора  $\tau_1 = 49,6 \text{ с}$ ;

насыщенного раствора  $\tau_2 = 127,4 \text{ с}$ .

Константа вискозиметра  $K = 0,01019 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ .

**Динамическая вязкость исходного и насыщенного раствора:**

$$\eta_1 = 49,6 \cdot 0,01019 \cdot 0,794 = 0,402 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$\eta_2 = 127,4 \cdot 0,01019 \cdot 0,887 = 1,152 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Аналогичным образом обработаны имеющиеся экспериментальные данные по величинам мольного отношения  $CO_2/\text{амин}$ ,  $CO_2/\text{растворитель}$ ; плотности и вязкости исходных и насыщенных растворов при температурах, близких к комнатным. Полученные данные представлены в табл. 2.2.

Следует отметить, что система на основе ДБА в октане исследовалась ранее в работах [121, 123], для нее получены значения величины мольного отношения при температурах  $253 \div 298 \text{ К}$ . Выполненные в настоящей работе измерения мольного отношения  $CO_2/\text{амин}$  для этой системы показывают удовлетворительную сходимость полученных данных с имеющимися в литературных источниках.

Таблица 2.2.

Сводные данные по физико-химическим свойствам растворов аминов.

раствор	T, K	C, M	r	r-y r-p-ля	$\rho_1 \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_2 \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta_1 \cdot 10^3$ , Па·с	$\eta_2 \cdot 10^3$ , Па·с
МЭА в ДМФА	285	1	0,993		0,969	1,010	-	-
		2	0,793		0,977	1,029	-	-
		4	0,672		1,075	1,083	-	-
	295	0	0,014	-	0,958	0,967	-	-
		1	0,921	0,908	0,973	1,003	-	-
		2	0,758	0,746	0,979	1,030	-	-
		4	0,645	0,635	0,983	1,024	-	-
	298	0	0,013	-	0,956	0,963	-	-
	308	0	0,010	0	0,945	0,951		
		1	0,755	0,746	0,948	0,971	1,016	
		4	0,576	0,569	0,956	1,041	1,470	5,670
		8	0,547	0,542	0,975	1,131	2,840	77,34
	333	0	0,003	-	-	0,921		
МЭА в ИПС	308	1	0,435	-	0,79	0,81	-	-
	318	1	0,415	-	0,783	0,802	-	-
	323	1	0,346	-	0,781	0,796		
	333	1	0,286	-	0,771	0,784	-	-
ДЭА в ДМФА	308	1	0,720	0,711	0,924	0,949	0,863	
		4	0,609	0,603	0,855	0,955		2,261
		8	0,570	0,566	0,748	0,953		
ДЭА в ТЭА	308	298	1	0,633 <sup>2</sup>	0,626 <sup>3</sup>	0,725	0,783	-
		0	0,008	0	0,718	0,721	-	-
		1	0,543	0,536	0,717	0,741	0,467	0,475
		2	0,561	0,554	0,715	0,770	0,335	0,548
		4	0,536	0,531	0,711	0,814	0,323	1,045
	318	2	0,415		0,707	0,750		0,589
		4	0,455		0,703	0,795		0,920

<sup>2</sup> Образование коллоидного раствора в конце насыщения<sup>3</sup> без учета температурной зависимости растворимости CO<sub>2</sub> в растворителе

Таблица 2.2. Продолжение

раствор	T, K	C амина, M	r	r-y r_p-ля	$\rho_1 \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_2 \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta_1 \cdot 10^3$ , Па·с	$\eta_2 \cdot 10^3$ , Па·с
ДЭА в толуоле	285	3	0,751	0,746 <sup>3</sup>	0,825	0,929	-	1,215
	291	3	0,654	0,651 <sup>3</sup>	0,820	0,902	-	1,102
	295	3	0,621	0,618 <sup>3</sup>	0,817	0,893	-	-
	298	2	0,579	-	0,835	0,881	-	-
	308	0	0,0046	0	0,854	0,856	-	-
		2	0,486	0,483	0,824	0,867	0,449	0,662
		3	0,532	0,529	0,809	0,879	0,424	0,881
		4	0,530	0,527	0,794	0,887	0,402	1,402
	318	2	0,432	-	0,817	0,822	0,418	0,729
		4	0,469	-	0,785	0,874	-	1,152
ДЭА в октане	285	3	0,660	0,659	0,712	0,800	-	1,288
	287,5	3	0,641	0,640	0,709	0,794	-	1,219
	291	3	0,621	0,620	0,706	0,789	-	1,172
	308	0	0,0003	-	-	-	-	-
		1	0,425	0,425	0,706	0,725	-	-
		2	0,510	0,510	0,689	0,734	-	-
		3	0,524	0,524	0,691	0,773	-	-
ДЭА в ДХЭ	298	4	0,591	0,590 <sup>4</sup>	1,027	1,128	-	3,323
	308	0	0,002	-	-	-	-	-
		4	0,523	0,523	1,013	1,109	-	1,909
ДЭА в ТБА	308	0	0,026	-	0,769	0,773	-	-
		1	0,533	0,511	0,761	0,782	-	-
н-ДБА в октане	298	2	0,543 <sup>5</sup>	0,543	0,719	0,769	-	-
	308	2	0,471	0,471	0,715	0,754	-	1,174

Обозначения в табл. 2.2: МЭА –monoэтаноламин (2-аминоэтанол), ДЭА – диэтиламин, н-ДБА –ди- н –бутиламин; ИПС – 2-пропанол, ДМФА – диметилформамид, ТЭА – триэтиламин, ТБА – трибутиламин, ДХЭ – дихлорэтан;

<sup>4</sup> без учета температурной зависимости растворимости CO<sub>2</sub> в растворителе

<sup>5</sup> система, исследованная ранее в [123]

индекс 1 относится к исходным (ненасыщенным) растворам, индекс 2 – к насыщенным растворам.

В ходе экспериментов выяснилось, что N,N-диметилформамид  $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$  медленно разлагается, а 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) медленно реагирует с диэтиламином  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , образуя кристаллический осадок. Из раствора ДЭА в октане после его насыщения  $\text{CO}_2$  приблизительно через двое суток выпал кристаллический осадок. В триэтиламине  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  отмечено образование коллоидного раствора при температуре реакции 298 К, в растворах ДЭА в толуоле побочных реакций отмечено не было.

Некоторые из рассмотренных в рамках данной работы пар амин-растворитель обладают т.н. системными (см. выше) ограничениями, то есть отмечается ограниченная взаимная растворимость составляющих систему веществ. Так, диэтиламин (ДЭА) в этилцеллозольве, изопропаноле иmonoэтаноламин (МЭА) в бензоле, толуоле, гексане, октане, триэтиламине, трибутиламине, 1,2-дихлорэтане, трихлорэтилене и др. – нерастворимы или мало растворимы. В системах на основе МЭА в ИПС, МЭА в этилцеллозольве, ДЭА в ТБА наблюдается малая растворимость карбаматов аминов в соответствующих растворителях, главным образом при пониженных температурах (в частности, ограниченная растворимость карбамата 1 М МЭА в ИПС отмечена при температуре ниже 308 К). В связи с этим наибольшее количество комбинаций амин-растворитель было исследовано при температуре 308 К. Комбинации, показавшие наилучшие результаты при данной температуре (высокие значения величины мольного отношения при приемлемых значениях динамической вязкости), были исследованы в расширенном температурном интервале, в основном при пониженной температуре (298 ± 285 К). В изученном интервале температуры (285 К ± 333 К) и концентрации аминов (1М ± 8М) величина мольного отношения изменяется от 0,99 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина (1М МЭА в ДМФА, 285 К) до 0,04 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина (1М МЭА в ИПС, 333 К), для всех исследованных систем она уменьшается с ростом температуры. При температуре

293 К + 298 К величина мольного отношения в среднем находится в интервале (0,5 + 0,8) моль СО<sub>2</sub>/моль амина, в зависимости от исследуемой пары амин-растворитель и концентрации амина в растворе. Типичные зависимости величины мольного отношения в различных системах от температуры представлены на рис.2.7.

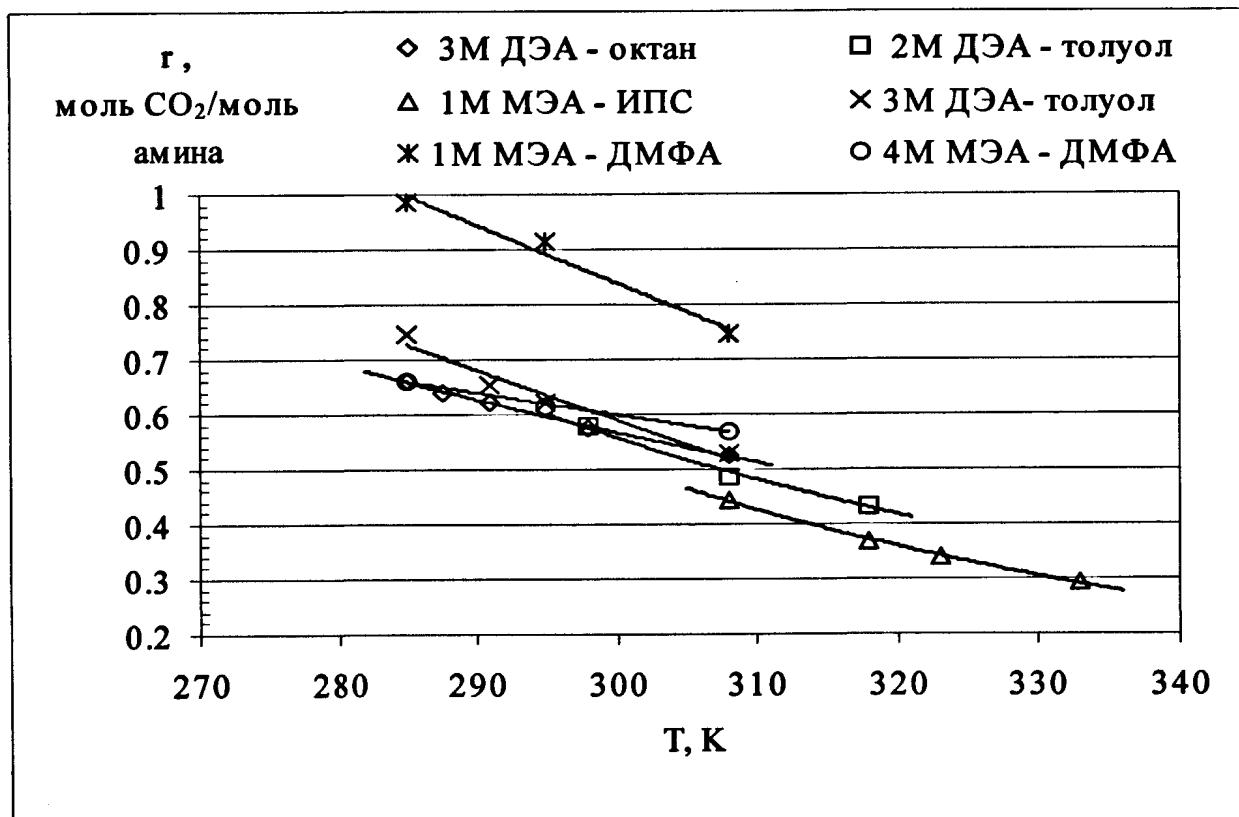


Рис. 2.7. Зависимость мольного отношения от температуры для различных систем.

Влияние концентрации амина на величину мольного отношения не столь однозначно: может иметь место как ее возрастание в случае исследования растворов ДЭА в неполярных (октан) и малополярных (толуол) растворителях, так и падение (растворы МЭА в ДМФА) с ростом концентрации амина. В растворах ДЭА в ТЭА не отмечено статистически значимого влияния концентрации ДЭА на величину мольного отношения. Наибольшая величина мольного отношения при прочих равных условиях получена для растворов

различных аминов (МЭА, ДЭА) в диметилформамиде (ДМФА). Типичные зависимости величины мольного отношения от концентрации амина приведены на рис.2.8. С целью облегчения дальнейшего выбора той или иной

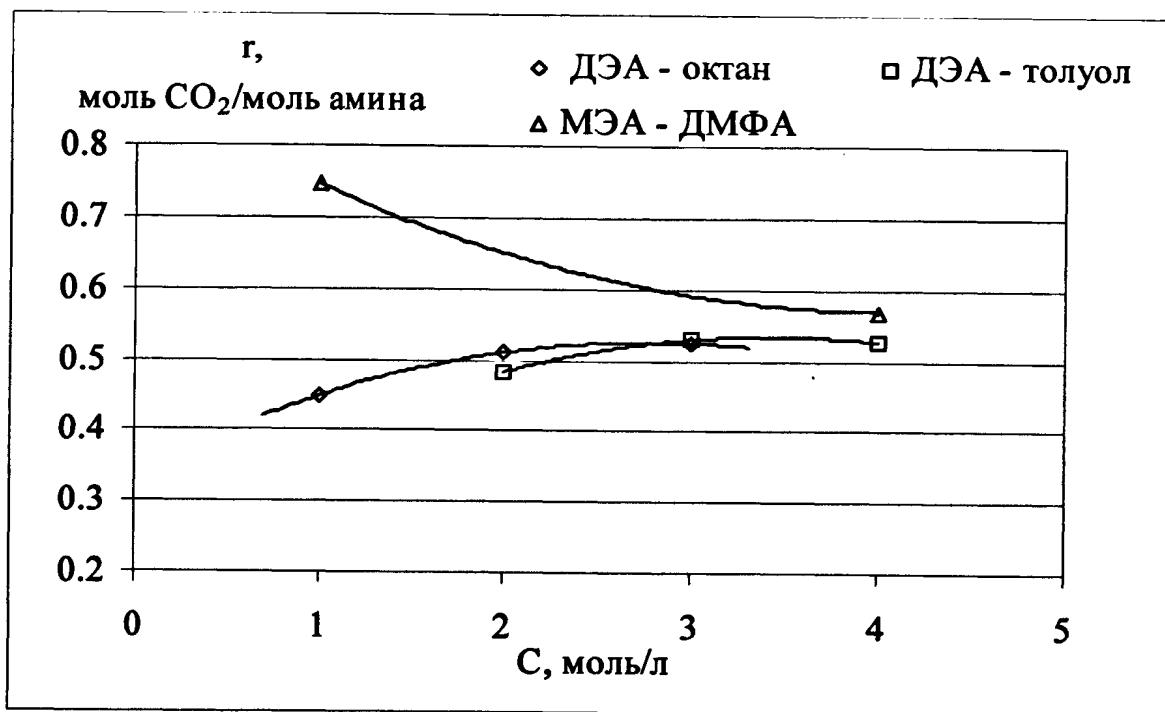


Рис. 2.8. Зависимость мольного отношения от концентрации аминов для различных систем.

системы для карбаматного процесса представляется целесообразным оценить значения величины теплоты абсорбции  $\text{CO}_2$  различными аминами. Это может быть осуществлено с использованием данных о зависимости величины мольного отношения от температуры для данной системы (пары амин-растворитель). Зависимость величины константы равновесия химической реакции, протекающей в изобарных условиях ( $K$ ), от изменения энталпии данной реакции ( $\Delta H$ ), выражается широко известным уравнением изобары Вант-Гоффа (2.13):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.13),$$

Константа равновесия реакции образования аминокомплекса (1.31) может быть представлена следующим выражением (2.14):

$$K = \frac{[R_2NCOO^-]}{[R_2NH] \cdot [CO_2]} \quad (2.14),$$

где  $[R_2NCOO^-]$ ,  $[R_2NH]$ ,  $[CO_2]$  – концентрации аминокомплекса, амина и диоксида углерода в растворе соответственно. Поскольку величина  $[R_2NCOO^-]$ , в соответствие со стехиометрией реакции (1.31), численно равна концентрации поглощенного  $CO_2$ ; величина  $[R_2NH]$  прямо пропорциональна начальной концентрации амина (с точностью до величины физической растворимости  $CO_2$  в амине, пренебрегая ее зависимостью от свойств системы и от типа исследуемого амина и растворителя), концентрация  $[CO_2]$  в жидкости (численно равная отношению количества  $CO_2$ , растворенного в растворителе, к общему объему раствора) невелика и мало меняется в зависимости от концентрации амина, величина мольного отношения  $r$  в первом приближении может считаться пропорциональной константе равновесия реакции (1.31). Обработкой зависимости величины мольного отношения от температуры в координатах  $\ln(r) - 1/T$  из тангенса угла наклона аппроксимирующих полученные экспериментальные данные прямых могут быть получены средние в рассматриваемом температурном интервале значения теплового эффекта абсорбции  $CO_2$  раствором амина. Полученные таким способом значения величины теплового эффекта абсорбции  $CO_2$  растворами аминов представлены в табл.2.3.

Таблица 2.3.

Тепловой эффект абсорбции  $CO_2$  растворами аминов.

Пара	МЭА в ИПС	МЭА в ДМФА	ДЭА в толуоле	ДЭА в октане	ДЭА в ТЭА	ДЭА в ДХЭ	н-ДБА в октане
$\Delta H_{\text{абс}}$ , кДж/моль	$14,8 \pm 1,9$	$7,8 \pm 1,7$	$10,6 \pm 2,3$	$7,4 \pm 1,8$	$13,3 \pm 2,8$	$9,3 \pm 2,0$	$10,8 \pm 2,1$

Как видно из данных табл. 2.3, наибольшими значениями теплоты абсорбции характеризуется система  $CO_2$  – карбамат МЭА в ИПС, наименьшими –

система на основе ДЭА в октане. Величины тепловых эффектов абсорбции находятся в пределах (7,4  $\div$  14,8) кДж/моль амина, относительная ошибка определения составляет (13  $\div$  22) %, величины тепловых эффектов для различных систем отличаются незначительно.

Плотность насыщенных растворов возрастает в сравнении с плотностью ненасыщенных растворов на (5  $\div$  15) %, увеличение прямо пропорционально концентрации амина в растворе. Динамическая вязкость растворов при насыщении CO<sub>2</sub> также возрастает пропорционально концентрации амина в растворе, однако более значительно – например, для 8М раствора МЭА в ДМФА более чем в 27 раз. Типичная зависимость динамической вязкости исходных (для сравнения) и насыщенных CO<sub>2</sub> растворов от концентрации амина в растворе приводится на рис.2.9.

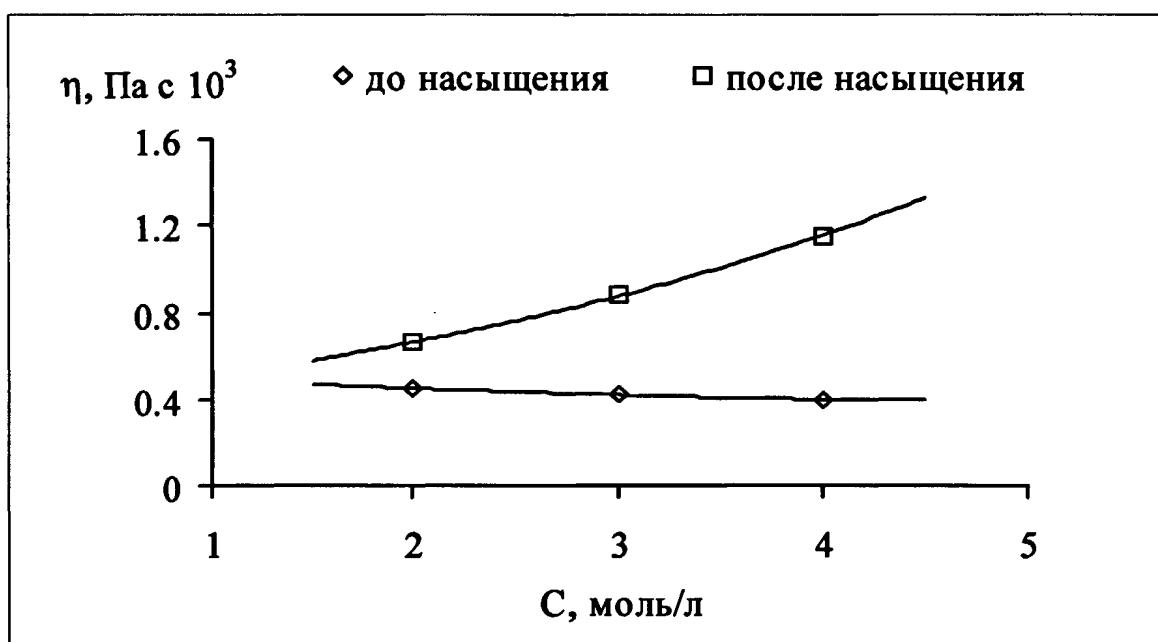


Рис. 2.9. Зависимость динамической вязкости исходных и насыщенных CO<sub>2</sub> растворов ДЭА в толуоле от концентрации амина в растворе (при температуре 308 К).

## 2.2. Выбор оптимальной пары амин-растворитель.

Как уже отмечалось в начале раздела, из исследованных пар амин-растворитель необходимо выбрать оптимальную, т.е. удовлетворяющую некоторому критерию оптимальности. В качестве критерия оптимальности могут быть выбраны различные выражения, в том числе основанные на экономических критериях эффективности. Как известно, затраты на производство единицы продукта в установках для разделения изотопов складываются в основном из двух частей: из капитальных затрат, пропорциональных объему разделительной установки; и эксплуатационных затрат, пропорциональных потоку в установке. Капитальные затраты на создание установки прямо пропорциональны объему насадочного слоя. Объем насадочного слоя ( $V$ ) равен произведению площади сечения колонны ( $S$ ) и ее высоты ( $H$ ). Площадь сечения пропорциональна потоку по колонне, последний обратно пропорционален содержанию обменивающегося

углерода в единице объема раствора, т.е. произведению  $C \cdot r$ , т.е.  $S \sim \frac{1}{C \cdot r}$  Высота

колонны, при прочих равных условиях, определяется высотой, эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС). Величина ВЭТС в первом приближении прямо пропорциональна динамической вязкости раствора, т.е.  $H \sim \eta$ . Таким образом, удельный объем пропорционален величине  $\tilde{V} = \frac{\eta}{C \cdot r}$ , где  $\eta$  –

динамическая вязкость раствора,  $C$  – концентрация амина в растворе,  $r$  – мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$ . В данном выражении не учитывается возможная разница в удельных объемах установок, вызванная различием коэффициента разделения для применяемых в них систем, поскольку из выполненных ранее [117] исследований известно, что величина коэффициента разделения весьма слабо зависит от применяемых аминов и растворителей и приблизительно равна 1,01 при комнатной температуре. Помимо этого, существуют объективные трудности в определении столь малых значений коэффициента разделения, устранение которых приводит к неоправданному методическому усложнению экспериментов,

в связи с чем коэффициент разделения отдельно для каждой пары амин-растворитель не определялся. Как уже отмечалось выше, помимо капитальных затрат, пропорциональных объему разделительной установки, существенный вклад в общую структуру себестоимости продукта вносят эксплуатационные затраты, пропорциональные потоку по колонне изотопного обмена. В случае карбаматного процесса эти затраты связаны, главным образом, с процессом обращения потоков фаз – нагреванием в нижнем узле обращения потоков фаз и охлаждение в верхнем узле обращения потоков фаз. Вследствие этого при выборе пар амин-растворитель необходимо учитывать, помимо величин общего содержания обменивающегося  $\text{CO}_2$  и динамической вязкости раствора, также величины, определяющие энергетические затраты обращения потоков фаз – теплоту, необходимую для нагревания раствора от рабочей температуры до температуры кипения, теплоту парообразования раствора и тепловой эффект процесса абсорбции  $\text{CO}_2$ . Сумма указанных величин в первом приближении определит энергетические затраты (2.15):

$$Q = \frac{1}{C \cdot r} \cdot (\Delta H_v + C_p(t_{\text{кип}} - t)) + \Delta H_a \quad (2.15),$$

где  $\Delta H_v$ ,  $\Delta H_a$  – теплота парообразования и тепловой эффект абсорбции  $\text{CO}_2$  раствором амина,  $C_p$  – теплоемкость раствора,  $t$  – рабочая температура,  $t_{\text{кип}}$  – температура кипения раствора. При расчетах значений вышеупомянутых критериев использовались данные по свойствам индивидуальных компонентов жидкой фазы – растворителей и аминов, представленные в табл.2.4 и табл.2.5 соответственно, соответствующие данные для чистых компонентов были получены из литературы [128, 136 - 141] или рассчитаны по описанным в литературе [142] методикам. В случае отсутствия данных применялась линейная интерполяция значений соответствующих таблиц. Данные таблиц 2.4 и 2.5 использованы также для других расчетов, связанных с использованием свойств компонентов жидкой фазы, которые будут описаны позднее. Значения величин теплоты парообразования, теплоемкости и температуры кипения растворов

вычислялись по известному из литературы правилу аддитивности. На рис. 2.10 приводятся значения критерия  $\tilde{V}$  для различных исследованных систем в зависимости от критерия  $Q$ . Следует отметить, что рассматривались системы, показавшие наилучшие результаты при температуре 308 К (см. выше). Точки, расположенные максимально близко к началу координат, соответствуют системам, для которых оба критерия минимальны; и, следовательно, данные системы могут считаться оптимальными.

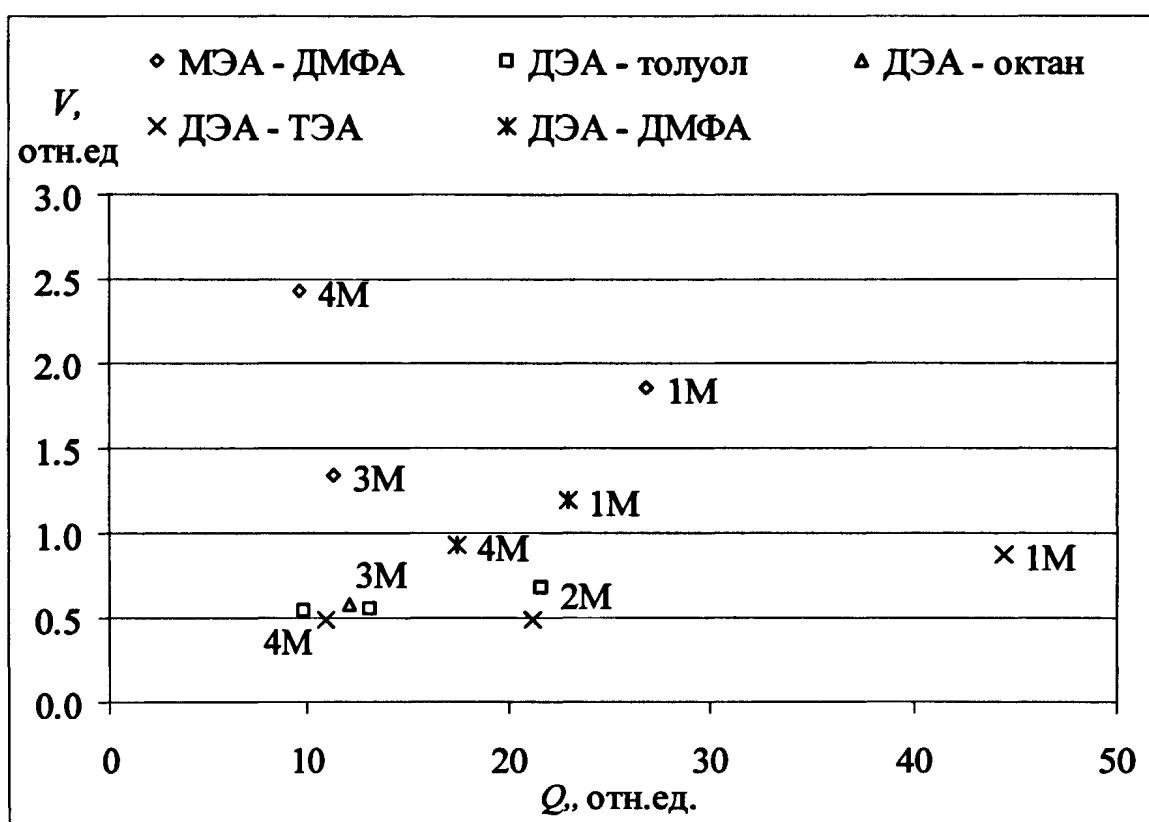


Рис. 2.10. К выбору оптимальной пары амин – растворитель. Зависимость удельного объема разделительной аппаратуры от эксплуатационных затрат.

Таблица 2.4. Свойства растворителей [128, 136 - 142].

растворитель	формула	M	DN	$\epsilon$	$\rho$	n	t <sub>пл</sub>	t <sub>кип</sub>	$\mu$	$\eta$	$\sigma$	$\Delta H_{исп}$
N,N - Диметил-формамид	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73,09	26,6	36,7	0,944	1,4269	-	153,0	3,82	0,796	36,71	47,57
N,N - Диэтил - формамид	HCON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	102,12	30,9	-	0,908 <sup>19</sup>	1,4340	-	176-	-	-	-	-
изопропиловый спирт	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	60,09	-	18,3	0,781	1,3776 <sup>20</sup>	89,5	82,4	1,66	2,06	21,0	45,23 <sup>25</sup>
метиловый спирт	CH <sub>3</sub> OH	32,04	-	32,6	0,793 <sup>20</sup>	1,3288 <sup>20</sup>	97,88	64,51	1,70	0,547	22,1	37,82
N - Метилформамид	HCONHCH <sub>3</sub>	59,07	-	182,4	0,996	1,4300	-3,8	180	-	1,65	-	-
метилцеллозоль в воде	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	76,09	-	15,9	0,950	1,4024 <sup>20</sup>	-85,1	124,6	-	-	30,84	45,17 <sup>20</sup>
толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92,14	-	2,4	0,867 <sup>20</sup>	1,4969 <sup>20</sup>	-95	110,6	0,36	0,590 <sup>20</sup>	28,5 <sup>20</sup>	37,99 <sup>25</sup>
1,1 Дихлорэтан	CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	98,97	-	10,46	1,168	1,4145	-	57,28	2,06	0,505	24,19	31,87 <sup>25</sup>
1,2 Дихлорэтан	CH <sub>3</sub> Cl CH <sub>3</sub> Cl	98,97	0,1	10,36	1,257 <sup>20</sup>	1,4448 <sup>20</sup>	-	83,47	1,75	0,730 <sup>30</sup>	23,4 <sup>35</sup>	31,45
октан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	114,23	-	1,9 <sup>20</sup>	0,703	1,39505	-	125,7	-	0,5136	21,80 <sup>2</sup>	41,48
триэтиламин	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	101,20	-	2,42	0,7275	1,4010 <sup>20</sup>	-	89,5	0,66	-	-	-

Таблица 2.5. Свойства аминов [128, 136 - 143].

амин	формула	M	DN	$\epsilon$	$\rho$	n	$t_{пл}$	$t_{кип}$	$\mu$	$\eta$	$\sigma$	$\Delta H_{исп}$
диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	73,14	-	-	0,7056 20	1,3864 <sup>20</sup>	-49	56,3	0,92	0,367	16,4 <sup>56</sup>	-
дибутиламин	$C_8H_{19}N$	129	-	-	0,7670 20	1,4168	-51	161	-	-	-	-
моноэтаноламин	$HOCH_2CH_2NH_2$	61,08	-	57,7	1,012	1,4538 <sup>20</sup>	10,51	171,1	2,27	19,35	48,30	49,83

Обозначения в табл. 2.4 и 2.5:

 $M$  – молярная масса, г/моль;

DN – донорное число (характеризует способность вещества выступать в качестве донора электронной пары при взаимодействии с молекулой акцептором; значения определены относительно стандартного акцептора  $SbCl_5$ , для которого донорное число принято равным единице; в этой шкале донорное число воды равно 18);

 $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость; $\rho$  – плотность,  $g/cm^3$ ;

n – показатель преломления для D – линии натрия;

 $t_{пл}$  – температура плавления,  $^{\circ}C$ ; $t_{кип}$  – температура кипения,  $^{\circ}C$ ; $\mu$  – дипольный момент молекулы в Дебаях (D);  $1 D = 0,333 \times 10^{-30} KJ \cdot m$ ; $\eta$  – динамическая вязкость в сантиметрах (cП);  $1 cП = 10^{-3}$  Па · с

## 136

$\sigma$  – поверхностное натяжение, дин/см ; 1 дин/см =  $10^{-3}$  Н/м ;

$\Delta H_{\text{ испл}}$  – молярная теплота испарения (кДж/моль) ; данные относятся к температуре кипения при нормальном атмосферном давлении или к температуре, указанной верхним индексом (° С).

Данные по плотности, вязкости, поверхностному натяжению, диэлектрической проницаемости и показателю преломления относятся к температуре 25 °С или к температуре, указанной верхним индексом (° С).

Из данных рис. 2.10. следует, что наименьшими значениями критериев оптимальности обладают системы на основе ДЭА: (3 ÷ 4)М растворы ДЭА в октане, толуоле и триэтиламине. Системы, в состав которых входит ДМФА, имеют более высокие значения критериев оптимальности из-за высокой динамической вязкости растворителя и температуры его кипения, что обуславливает как высокие эксплуатационные затраты (высока энергоемкость обращения потоков фаз), так и существенные капитальные вложения ввиду возрастания объемов разделительной аппаратуры с ростом вязкости жидкой фазы. Эти недостатки не компенсируют высокие значения мольного отношения CO<sub>2</sub>/амин в системах на основе ДМФА. Системы на основе ДЭА имеют меньшую динамическую вязкость и температуру кипения растворов, но и меньшие (при прочих равных условиях) значения величины мольного отношения. Однако более низкие энергетические затраты на обращение потоков фаз, в основном из-за меньшей, чем у систем на основе ДМФА, температуры кипения растворов, позволяют данным системам получить преимущество перед последними. Следует подчеркнуть, что слишком низкая температура кипения раствора также нежелательна, как и высокая, ввиду возможного неполного обращения потоков фаз на богатом по <sup>13</sup>C конце разделительной установки. Помимо вышесказанного, следует учитывать весьма высокую летучесть ДЭА (давление насыщенных паров при температуре 308 К около 300 мм.рт.ст.), обуславливающую потери рабочего вещества с потоками газа, выходящими из установки. Очевидно, что эти потери пропорциональны содержанию ДЭА в жидкой фазе, и максимальны для более концентрированных растворов. Также при выборе оптимальной системы необходимо принимать во внимание и летучесть растворителя, которая также должна быть как можно меньшей, химическую инертность растворителя и его термическую устойчивость. В связи с вышесказанным, оптимальной парой следует считать пару ДЭА – толуол, поскольку, наряду с низким значением критериев оптимальности, данную пару характеризует высокая температура

кипения растворов ДЭА при минимальной теплоте парообразования растворителя, что обеспечит достаточную для получения высокообогащенного по  $^{13}\text{C}$  продукта полноту обращения потоков фаз при минимальных энергетических затратах; а также отсутствие побочных реакций в насыщенном растворе и при термической десорбции  $\text{CO}_2$ , достаточная растворимость карbamата ДЭА в толуоле при низких температурах, доступность и относительная дешевизна растворителя, низкое давление насыщенных паров растворителя при комнатной температуре и его термическая стабильность, отсутствие побочных реакций при нагревании раствора карbamата ДЭА в толуоле. Оптимальной концентрацией в данной паре амин-растворитель следует считать 3М ДЭА, поскольку при дальнейшем повышении концентрации понижается температура кипения раствора, что может привести к неполному обращению потоков фаз на богатом по  $^{13}\text{C}$  конце установки, а при снижении концентрации происходит возрастание как удельного объема, так и эксплуатационных затрат.

Для расчетов физических свойств (плотности и динамической вязкости) растворов ДЭА в толуоле методом наименьших квадратов получены уравнения (2.16, 2.17), позволяющие рассчитывать значения данных величин с относительной погрешностью, не превышающей 7%:

$$\eta = 6,55 \cdot \exp \left( C^{0,8} - \frac{3,73 \cdot C}{RT} \right) \quad (\text{Па}\cdot\text{s} \cdot 10^3) \quad (2.16),$$

$$\rho = 0,0075 \cdot C + 9,5 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T^2} - \frac{6240}{T} + 11,0 \quad (\text{кг}/\text{м}^3 \cdot 10^{-3}) \quad (2.17),$$

где  $\eta, \rho$  – динамическая вязкость и плотность растворов ДЭА в толуоле соответственно, С – концентрация ДЭА в растворе, Т – температура (К), R – универсальная газовая постоянная.

### 2.3. Выводы из главы 2

В разделе 2 исследованы основные физико-химические свойства растворов карбаматов аминов: мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$ , или сорбционная емкость раствора; плотность растворов аминов до и после насыщения диоксидом углерода; динамическая вязкость исходных и насыщенных  $\text{CO}_2$  растворов. В изученном интервале температуры ( $285 \div 333$ ) К и концентрации аминов в растворе ( $1\text{M} \div 8\text{M}$ ) величина мольного отношения изменяется от 0,99 моль  $\text{CO}_2/\text{моль амина}$  ( $1\text{M}$  МЭА в ДМФА, 285 К) до 0,04 моль  $\text{CO}_2/\text{моль амина}$  ( $1\text{M}$  МЭА в ИПС, 333 К), для всех исследованных систем она уменьшается с ростом температуры; для систем различного состава зависимость величины мольного отношения от концентрации амина может носить различный характер. Плотность растворов аминов при насыщении  $\text{CO}_2$  увеличивается на ( $5 \div 15$ ) %, динамическая вязкость возрастает при насыщении  $\text{CO}_2$ , увеличение вязкости пропорционально концентрации амина в растворе. Определены значения теплового эффекта при абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами аминов, значения теплового эффекта находятся в пределах ( $7,4 \div 14,8$ ) кДж/моль амина. Проведена оптимизация свойств комбинаций амин-растворитель с использованием полученных экспериментальных данных, критерий оптимизации – минимум удельного объема разделительной установки и энергетических затрат. Из исследованного массива по результатам оптимизации отобрана оптимальная пара: ( $2 \div 4\text{M}$  раствор диэтиламина (ДЭА) в толуоле.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ CO<sub>2</sub> – КАРБАМАТ ДЭА В ТОЛУОЛЕ

Традиционно при исследовании различных двухфазных газожидкостных систем, основанных на процессах химического изотопного обмена и используемых для разделения изотопов, большое внимание, наряду с параметрами, характеризующими эффективность массообмена, уделяется гидродинамическим характеристикам этих систем. В число этих характеристик входят: гидравлическое сопротивление единицы длины насадочного слоя ( $\Delta P/H$ ), удерживающая способность единицы объема насадочного слоя по жидкой фазе ( $\Delta H_x$ ), и пропускная способность насадки, которая может быть выражена в различных единицах, – в виде предельной скорости газа или предельной нагрузки по газовой или жидкой фазе. Вышеуказанные параметры имеют высокое практическое значение: так, гидравлическое сопротивление единицы длины насадочного слоя определяет размеры гидравлических затворов в промышленных и лабораторных установках, необходимые для реализации противоточного движения фаз в колоннах изотопного обмена; удерживающая способность насадки по жидкой фазе при прочих равных условиях определит время выхода установки в стационарный режим работы и количество жидкости, необходимое для заполнения колонн изотопного обмена; пропускная способность определяет сечение колонн изотопного обмена и позволяет корректно определять или задавать величину относительной нагрузки. Как отмечено в разд.1, в литературе практически отсутствуют данные о перечисленных выше гидродинамических параметрах для исследованных карбаматных систем. Для решения задачи исследования вышеуказанных параметров необходимо создание лабораторной установки для изучения процесса разделения изотопов методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков фаз.

3.1. Лабораторная установка для изучения процесса разделения изотопов методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков фаз

### 3.1.1 Схема лабораторной установки

Лабораторная установка для изучения процесса разделения изотопов методом химического изотопного обмена с термическим обращением потоков фаз представлена на рис. 3.1. Установка состоит из трёх основных частей: колонны изотопного обмена (1), абсорбера (2) и десорбера (3), выполненных из стекла. В процессе экспериментов было использовано две колонны изотопного обмена: высота насадочной части колонн составляет 150 см, внутренний диаметр – 18 мм и 12 мм. Высота насадочной части абсорбера – 40 см, внутренний диаметр – 30 мм. В колонне с внутренним диаметром 18 мм и абсорбере используется спирально - призматическая насадка (СПН) из нержавеющей стали Х18Н9Т с размером элемента  $2 \times 2 \times 0,2$  мм, в колонне с внутренним диаметром 12 мм используется насадка СПН с размером элемента  $1 \times 1 \times 0,2$  мм. Для обеспечения изотермических условий колонна и абсорбер имеют концентрические рубашки, подключаемые к терmostатам. Десорбер можно условно разделить на четыре секции: “О”, “Н<sub>1</sub>”, “Н<sub>2</sub>”, “К”. Секции “О”, “Н<sub>1</sub>”, “Н<sub>2</sub>” в совокупности представляют собой насадочную колонну высотой 50 см и внутренним диаметром 40 мм, заполненную насадкой в виде двух-трёхвитковых кварцевых спиралей с размером элемента  $8 \times 5 \times 2$  мм. Секция “К” является кубом для кипячения жидкости.

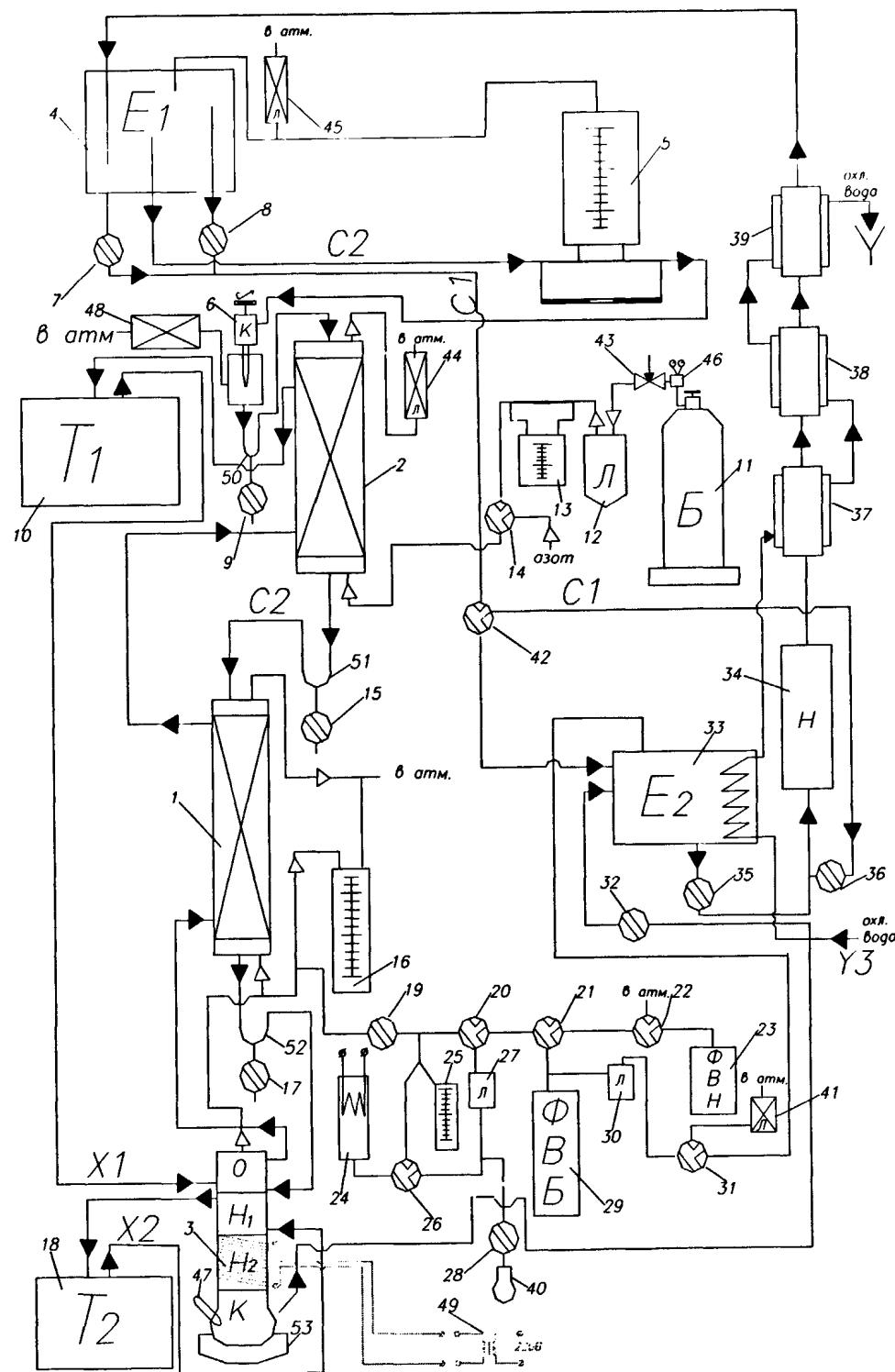


Рис. 3.1. Установка для изучения процесса разделения изотопов углерода методом ХИО с термическим обращением потоков фаз

**Обозначения к рис.3.1:**

1. Колонна изотопного обмена;
  2. Абсорбер;
  3. Десорбер;
  4. Напорная емкость;
  5. Реометр жидкостной;
  6. Дозирующее устройство ( капельница );
  7. Кран запорный двухходовой;
  8. Кран запорный двухходовой;
  9. Кран запорный двухходовой;
  10. Терmostат жидкостной;
  11. Баллон газовый;
  12. Ловушка осушительная;
  13. Реометр газовый;
  14. Кран трехходовой запорный;
  15. Кран запорный двухходовой;
  16. Дифманометр;
  17. Кран запорный двухходовой;
  18. Терmostат жидкостной;
  19. Кран запорный двухходовой;
  20. Кран трехходовой запорный;
  21. Кран трехходовой запорный;
  22. Кран трехходовой запорный;
  23. Форвакуумный насос;
  24. Лампа термопарная ПМТ-2;
  25. Мановакууметр ртутный;
  26. Кран трехходовой запорный;
  27. Ловушка адсорбционная;
  28. Кран запорный двухходовой;
  29. Форвакуумный баллон;
  30. Ловушка-маностат;
  31. Кран трехходовой запорный;
  32. Кран запорный двухходовой;
  33. Емкость буферная;
  34. Насос диафрагмовый;
  35. Кран запорный двухходовой;
  36. Кран запорный двухходовой;
  37. Холодильник;
  38. Холодильник;
  39. Холодильник;
  40. Ампула;
  41. Ловушка осушительная;
  42. Кран трехходовой запорный;
  43. Вентиль газовый регулировочный;
  44. Ловушка осушительная;
  45. Ловушка осушительная;
  46. Редуктор;
  47. Карман для термопары;
  48. Ловушка осушительная;
  49. ЛАТР;
  50. Гидрозатвор;
  51. Гидрозатвор;
  52. Гидрозатвор;
  53. Колбонагреватель " Экрос "
- 4110 М.

## 3.1.2 Описание работы

## лабораторной установки

Диоксид углерода из баллона (11) проходит через запорный вентиль баллона, редуктор (46), вентиль тонкой регулировки (43), ловушку для влаги с  $P_2O_5$  (12), газовый реометр (13), трехходовой кран (14) и попадает в нижнюю часть абсорбера (2). Подача  $CO_2$  в абсорбер регулируется вентилем (43) по перепаду столба дибутилфталата в реометре (13). Раствор комплексообразователя (поток С2) из напорной ёмкости Е1 (4) проходит через жидкостной реометр (5), капельницу (6) и попадает в верхнюю часть абсорбера (2). В абсорбере (2) осуществляется противоточное движение газовой и жидкой фазы. Жидкость абсорбирует диоксид углерода и поступает в колонну изотопного обмена (1), неабсорбированный избыток  $CO_2$  удаляется из абсорбера через верхний патрубок. Для снятия теплоты абсорбции в рубашку абсорбера (2) подаётся терmostатирующая вода (термостат Т1) при температуре колонны (1). Абсорбер (2) имеет специальный коаксиальный карман для термопары, с помощью которой осуществляется контроль за профилем температуры по высоте абсорбера.

Колонна изотопного обмена (1) работает по открытой схеме. Отвальный газовый поток из колонны удаляется в вытяжную вентиляцию лаборатории. Гидравлическое сопротивление колонны (1) измеряется посредством дифференциального манометра (16). Из колонны (1) жидкость попадает в десорбер (3) в зону "Н1", которая имеет отдельную рубашку, обогреваемую водой из термостата при температуре, отличной от температуры колонны (термостат Т2). В секции "Н2" осуществляется электрообогрев, жидкость нагревается до температуры кипения, происходит десорбция основного количества  $CO_2$ . В зоне "К" (кубе-кипятильнике) происходит кипячение жидкости. Обогрев куба производится электрическим колбонагревателем (53). Куб снабжён карманом для термопары или термометра, при помощи которых производится контроль за температурой в кубе. Таким образом, в десорбере (3) осуществляется ступенчатый нагрев жидкости и десорбция  $CO_2$ . Зона "О" предназначена для конденсации паров рабочей жидкости из потока  $CO_2$ , направляемого в колонну (1), и

охлаждения газового потока до температуры колонны (1). Зона “О” имеет специальную рубашку, охлаждение которой осуществляется водой из терmostата T1.

В установке создан замкнутый цикл по жидкости. Из приёмной ёмкости Е2 (33) раствор амина-комплексообразователя подаётся в напорную ёмкость Е1 (4) посредством циркуляционного диафрагмового насоса Н (34). Приёмная ёмкость Е2 (33) снабжена патрубком, соединённым с капельницей (6), сливным патрубком для полного слива жидкости из ёмкости Е1 (4) (через запорный кран 8) и переливным патрубком (средний на рис.3.1 п.4). Описанная конструкция жидкостного цикла позволяет поддерживать в напорной ёмкости Е1 (4) постоянный уровень жидкости, что позволяет сглаживать пульсации жидкостного потока, подаваемого на орошение абсорбера (2). С помощью змеевика, встроенного в ёмкость Е2 (33), и жидкостных холодильников (37) – (39) осуществляется охлаждение циркулирующего раствора амина водой из водопровода. Чтобы избежать попадания влаги воздуха в рабочий раствор, ёмкости Е1 (4) и Е2 (33) соединены с атмосферой через ловушки (45) и (41) соответственно. Ловушки наполнены оксидом фосфора (V) в смеси со стекловатой для снижения гидравлического сопротивления слоя поглотителя.

Отбор жидкости из куба (3, “К”) в ёмкость Е2 (33) осуществляется периодически по мере его заполнения. Во время отбора жидкости из куба (3, “К”) в напорную ёмкость Е2 (33) циркуляция раствора амина осуществляется по байпасной линии при помощи кранов (35), (36) и (42). Посредством форбаллона ФВБ (25), соединённого с форвакуумным насосом ФВН (23) в ёмкости Е2 (33) создаётся разрежение. При открытии крана (32) жидкость из-за разности давлений в кубе (3, “К”) и ёмкости Е2 (33) самотёком поступает в приёмную ёмкость Е2 (33). Таким образом раствор амина возвращается в цикл циркуляции жидкой фазы.

При исследовании процесса разделения изотопов углерода необходим контроль за составом газовой фазы. Для этого в установке предусмотрена система

отбора газовых проб для последующего изотопного анализа – (19) – (28), (40). Отбор проб CO<sub>2</sub> на изотопный анализ осуществляется из газового потока, выходящего из десорбера и направляемого в колонну изотопного обмена (1). Количество отбираваемого на анализ газа с помощью крана (19) контролируется по показаниям ртутного мановакууметра (25). Диоксид углерода отбирается в специальную ампулу (40), подсоединенную к установке.

### 3.1.3 Порядок пуска и остановки лабораторной установки

Перед проведением эксперимента на установке необходимо:

- Продуть колонну изотопного обмена (1), абсорбер (2) и десорбера (3) током сухого азота;
- Отрегулировать термостат для поддержания заданной температуры опыта с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;
- Произвести калибровку капельницы (5);
- Рассчитать необходимое для создания заданного потока по колонне изотопного обмена число капель с использованием уточнённых данных о концентрации раствора в напорной емкости и результатов калибровки капельницы;

Запуск лабораторной установки и работа производятся в следующей последовательности:

1. Включить термостат T1, посредством которого поддерживается заданная температура в зоне “О” десорбера (3), абсорбере (2) и колонне изотопного обмена (1), а также снимается теплота абсорбции;
2. Залить в куб-кипятильник “К” 0,5 л рабочего раствора ;
3. Включить в сеть колбонагреватель (4), обогревающий куб-кипятильник “К” и ЛАТР, с помощью которого обогревается секция “Н2” десорбера (3);
4. Для контроля за интенсивностью кипения в карман куба-кипятильника установить термопару;
5. Циркуляционным насосом (34) залить в напорную емкость E1 (4) 3,5 литра рабочего раствора, 0,5 л которого самотёком сольётся в приёмную ёмкость E2

- (33), и установить циркуляцию рабочего раствора в жидкостном контуре установки;
6. Включить подачу охлаждающей воды из водопровода в змеевик емкости Е2 (33), водяные холодильники (37-39) и в контур охлаждения термостата;
  7. После закипания рабочего раствора в кубе "К" подать в абсорбер (2) поток СО<sub>2</sub>, коррекцию потока осуществлять регулировочным вентилем (43);
  8. Выставить необходимый поток рабочего раствора при помощи капельницы (6) (устанавливается и поддерживается подача определённого количества капель за заданный промежуток времени, также можно контролировать поток по показаниям жидкостного реометра);
  9. Включить форвакуумный насос и вакуумировать форвакуумный баллон (29), а также подготовить систему отбора проб в соответствие с методикой, описанной в разделе 5.1.2.2, в случае, если во время проведения эксперимента предполагается контроль изотопного состава газовой фазы;
  10. Контролировать перепад давления по колонне посредством дифференциального манометра (19), появление устойчивого перепада давления можно считать началом работы колонны в заданном гидродинамическом режиме;
  11. Отобрать пробу СО<sub>2</sub> для изотопного анализа, считая её нулевой пробой, согласно методике, описанной в разделе 5.1.2.2; осуществлять отбор проб на изотопный анализ (в случае проведения эксперимента по разделению изотопов);
  12. Периодически, по мере заполнения, делать плавный отбор жидкости из куба – кипятильника "К" по мере его заполнения в приёмную ёмкость Е2 (33) (порядок отбора описан в разделе 3.1.2);
  13. Контролировать поток рабочего раствора не реже 1 раза в 15 минут;
  14. Данные о работе установки, результаты изотопного анализа и все остальные сведения, необходимые для обсуждения результатов эксперимента, заносятся в лабораторный журнал с указанием времени наблюдения.

Остановка

работы

разделительной

установки

производится в следующей последовательности:

1. При помощи кранов (9) и (17) сливаются раствор из гидрозатворов (50) - (52), после слияния раствора краны (15) и (17) перекрываются, кран (9) остается открытый;
2. Одновременно перекрывается поток на питание колонны капельницей (6), сливается раствор из гидрозатворов (51) и (52) открытием кранов (15) и (17), таким образом определяется удерживающая способность абсорбера и колонны изотопного обмена;
3. Отбирается проба рабочего раствора из напорной емкости Е1 (4) для контроля концентрации амина в нём;
4. Сливается рабочий раствор из ёмкостей Е1 (4) и Е2 (33);
5. Сливается раствор из куба-кипятильника "К" и из него отбирается проба для определения остаточной концентрации CO<sub>2</sub> в рабочем растворе после десорбции (слив раствора производится в приёмную ёмкость (14) обычным способом, откуда через краны (35) и (36) он сливается в колбу, при этом кран (31) должен находиться в положении ловушки (41) – емкость Е2, ловушка должна быть открыта на атмосферу);
6. Выключаются из сети все электроприборы;
7. Колонна изотопного обмена (1), абсорбер (2) и десорбер с кубом-кипятильником (3) промываются органическим растворителем;
8. Выключается термостаты Т1 и Т2;
9. Выключается охлаждающая вода.

### 3.1.4 Методика измерения и контроля концентрации ДЭА в рабочем растворе

Контроль за концентрацией амина в рабочем растворе основан на измерении показателя преломления жидкости и проводится с помощью рефрактометра.

При попадании света из менее плотной среды (вакуума или воздуха) в более плотную среду (напр., жидкость), он изменяет свою скорость (от  $c_0$  до  $c$ ) и, как правило, своё направление. Показателем преломления  $n$  называется соотношение между синусом угла падения и синусом угла преломления:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{c_0}{c} \quad (3.1)$$

где  $\sin i$  и  $\sin r$  – синус угла падения и синус угла преломления соответственно.

Как известно, показатель преломления является характерным свойством каждого вещества. Он изменяется с изменением длины волны света и температуры. Поэтому его определение производится при постоянной температуре и с монохроматическим светом обычно с жёлтой линией натрия D ( $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ ) или с одной из трёх линий спектра водорода (красной  $H_\alpha$ , голубой  $H_\beta$  или фиолетовой  $H_\gamma$ ).

В лабораториях показатель преломления применяется для идентификации веществ (главным образом жидких), для установления их чистоты и для определения концентрации веществ в растворах.

Показатель преломления – величина аддитивная, которая прямо пропорциональна концентрации амина в рабочем растворе. Исходя из этого, можно записать выражение (3.2):

$$x = a \cdot n_{cm} + b \quad (3.2),$$

где  $x$  – мольная доля амина в растворе;  $n_{cm}$  – показатель преломления жидкой смеси амин-растворитель;  $a$ ,  $b$  – константы уравнения. В предельных случаях:

- концентрация амина равна нулю ( $x = 0$ ) – показатель преломления смеси  $n_{cm}$  равен показателю преломления чистого растворителя  $n_2$ ;
- концентрация амина равна 1 ( $x = 0$ ) – показатель преломления смеси  $n_{cm}$  равен показателю преломления чистого амина  $n_1$ .

Исходя из приведенных соотношений, определяются константы  $a$  и  $b$ .

Концентрация амина С (моль/л) определяется как:

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{M_1 \cdot V} \quad (3.3),$$

где  $M_1$ ,  $\rho_1$ ,  $V_1$  – молярная масса (г/моль), плотность (г/л) и объём амина;  $V$  – общий объём раствора. Таким образом, существует максимальная мольная концентрация амина в растворе (концентрация амина “в самом себе”, когда  $V = V_1$ ). Для диэтиламина  $C_{\max} = 9,65$  моль/л при 293 К.

Соотношение между молярной концентрацией растворенного вещества и его мольной долей в растворе определяется уравнением (3.4):

$$C_1 = \frac{\frac{\rho_1}{M_1} x_1}{\left(1 + \frac{M_2}{\rho_2} \frac{\rho_1}{M_1} x_1 - x_1\right)} \quad (3.4),$$

где  $M_2$ ,  $\rho_2$  – молярная масса (г/моль) и плотность (г/л) растворителя, индекс “1” относится к параметрам растворенного вещества.

Для выбранной в разд.2.2 пары амин-растворитель – ДЭА в толуоле, в соответствие с данными табл. 2.4 и 2.5,  $n_1 = 1,3864$ ,  $n_2=1,4969$ , и уравнение (3.2) для определения мольной доли амина принимает вид:

$$x = -9,050 \cdot n_{cm} + 13,5466 \quad (3.5),$$

а уравнение (3.4) записывается как:

$$C = \frac{9.410 \cdot x}{(1 + 0.975 \cdot x - x)} \quad (3.6).$$

Используя уравнения (3.5) и (3.6), можно определять молярную долю и молярную концентрацию ДЭА в его растворах в толуоле по известным значениям показателя преломления исследуемого раствора. Показатель преломления в рамках настоящей работы измерялся с помощью рефрактометра ИРФ-22 при температуре 293 К.

В соответствие с вышеописанной методикой

контроль концентрации ДЭА в толуоле осуществлялся при приготовлении растворов, а также после окончания и в процессе проведения экспериментов на установке для изучения процесса разделения изотопов с термическим обращением потоков фаз (рис. 3.1).

### 3.2 Исследование гидравлического сопротивления насадочного слоя и пропускной способности насадок СПН

Исследование гидравлического сопротивления единицы длины насадочного слоя и пропускной способности насадок СПН 1x1x0,2 мм и СПН 2x2x0,2 мм выполнено в интервале комнатной температуры (285 ± 308) К для растворов ДЭА в толуоле с концентрацией ДЭА (2 ± 4) М. Исследования выполнялись на установке для изучения процесса разделения изотопов методом ХИО (см. разд.3.1, рис.3.1). Методика исследования заключалась в постепенном наращивании потока жидкости, подаваемого на орошение колонны изотопного обмена, при этом фиксировался перепад на дифференциальном манометре (рис.3.1, п.16). Поток жидкой фазы, при котором еще наблюдался устойчивый двухфазный режим потоков в насадочной колонне и при незначительном увеличении которого наблюдалось нарушение двухфазного режима, принимается равным пропускной способности насадки по жидкой фазе. Зная величину мольного отношения при условиях опыта, можно рассчитать также пропускную способность насадки по газовой фазе. Результаты экспериментов приводятся в табл. 3.1 – 3.13 и на рис. 3.2 – 3.7.

Таблица 3.1.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2x2x0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 2М раствора ДЭА в толуоле при температуре 285 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,7	2,3	4,5	7,15	9,6	11,5	13,7	15,5	16,3
$\Delta P, \text{мм.ст.ДБФ}$	3	5	9	17	32	50	98	143	175
$\Delta P/H, \text{Па/м}$	20,5	34,2	61,5	116,2	218,7	341,7	669,8	991	1196

$$L_{уд} = 16,3 \text{ мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$$

Таблица 3.2.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 2М раствора ДЭА в толуоле при температуре 295 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,91	4	6,06	8,46	11,1	12,9	14,74	16,18	17,45
$\Delta P, \text{мм.ст.ДБФ}$	3	6	10	17	38	66	118	145	180
$\Delta P/H, \text{Па/м}$	20,5	41,0	68,3	116,2	259,7	451,1	806,4	991	1230,2

$$L_{уд}^* = 17,45 \text{ мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин.}$$

Таблица 3.3.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 2М раствора ДЭА в толуоле при температуре 308 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,91	4	6,06	10,4	13,1	14,9	16,41	17,45	18,3
$\Delta P, \text{мм.ст.ДБФ}$	2	5	9	34	62	110	140	175	200
$\Delta P/H, \text{Па/м}$	13,7	34,2	61,5	232,4	423,7	751,8	956,8	1196	1367

$$L_{уд}^* = 18,3 \text{ мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин.}$$

Таблица 3.4.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре 285 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,7	2,9	4,3	6,95	9,3	11,7	13,9	15,06	15,6
$\Delta P, \text{мм.ст.ДБФ}$	2	4	9	15	34	62	110	140	176
$\Delta P/H, \text{Па/м}$	13,7	27,3	61,5	102,5	232,4	423,7	751,8	956,8	1201,6

$$L_{уд}^* = 15,6 \text{ мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин.}$$

Таблица 3.5.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре 295 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,7	4,5	8,8	10,8	12,3	13,7	14,4	15,1	15,9	17,0
$\Delta P, \text{мм.ст.ДБФ}$	2	5	22	45	66	95	115	140	175	195
$\Delta P/H, \text{Па}/\text{м}$	13,7	34,2	150,4	307,5	451,1	649,3	785,9	956,8	1196	1330

$$L_{уд}^* = 17,0 \text{ мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин.}$$

Таблица 3.6.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре 308 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	0,96	4,3	7,53	11,9	14,5	15,9	16,8	18	18,25
$\Delta P, \text{мм ДБФ}$	2	5	15	42	78	115	142	168	185
$\Delta P/H, \text{Па}/\text{м}$	13,7	34,2	102,5	287,0	533,1	785,9	970,5	1148,5	1264,3

$$L_{уд}^* = 18,25 \text{ мл}/\text{см}^2 \text{ мин.}$$

Таблица 3.7.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 4М раствора ДЭА в толуоле при температуре 285 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	0,96	3,65	6,5	8,55	10,7	11,8	12,6	13,4
$\Delta P, \text{мм ДБФ}$	3	7	18	42	88	128	162	195
$\Delta P/H, \text{Па}/\text{м}$	20,5	47,8	123,0	287,0	601,4	874,8	1107,2	1332,7

$$L_{уд}^* = 13,4 \text{ мл}/\text{см}^2 \text{ мин.}$$

Таблица 3.8.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2х2х0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 4М раствора ДЭА в толуоле при температуре 295 К.

$L_{уд}, \text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	0,96	4,13	7,53	10	11,8	12,8	13,3	14	14,4
$\Delta P, \text{мм ДБФ}$	2	5	23	56	92	134	155	184	200
$\Delta P/H, \text{Па}/\text{м}$	13,7	34,2	157,2	382,7	628,8	915,8	1059,3	1264,3	1367

$$L_{уд}^* = 14,4 \text{ мл/см}^2 \text{ мин.}$$

Таблица 3.9.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 2x2x0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 4М раствора ДЭА в толуоле при температуре 308 К.

$L_{уд}$ , мл/см <sup>2</sup> . мин	0,96	2,73	7,53	10	11,8	14,6	16,47	17,13	17,93
$\Delta P$ , мм.ст.ДБФ	3	5	15	32	59	108	140	165	195
$\Delta P/H$ , Па/м	20,5	34,2	102,5	218,7	403,2	738,1	956,8	1127,7	1332,7

$$L_{уд}^* = 17,9 \text{ мл/см}^2 \text{ мин.}$$

Таблица 3.10.

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 1x1x0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре 295 К.

$L_{уд}$ , мл/см <sup>2</sup> . мин	1,15	2,8	4,55	5,75	6,45	7,3	8,25	9,1	9,85
$\Delta P$ , мм.ст.ДБФ	18	28	39	54	65	85	118	153	205
$\Delta P/H$ , Па/м	123,0	191,4	266,5	369,1	444,2	580,9	806,4	1045,6	1401,0

$$L_{уд}^* = 9,85 \text{ мл/см}^2 \text{ мин.}$$

Таблица 3.11

Зависимость гидравлического сопротивления насадки СПН 1x1x0,2 мм от удельной нагрузки по жидкости для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре 308 К.

$L_{уд}$ , мл/см <sup>2</sup> . мин	1,15	2,7	4,05	5,28	6,15	7	8,3	9,45	10,32
$\Delta P$ , мм.ст.ДБФ	16	27	35	49	60	78	110	155	195
$\Delta P/H$ , Па/м	109,3	184,5	239,2	334,9	410,1	533,1	751,8	1059,3	1332,7

$$L_{уд}^* = 10,3 \text{ мл/см}^2 \text{ мин.}$$

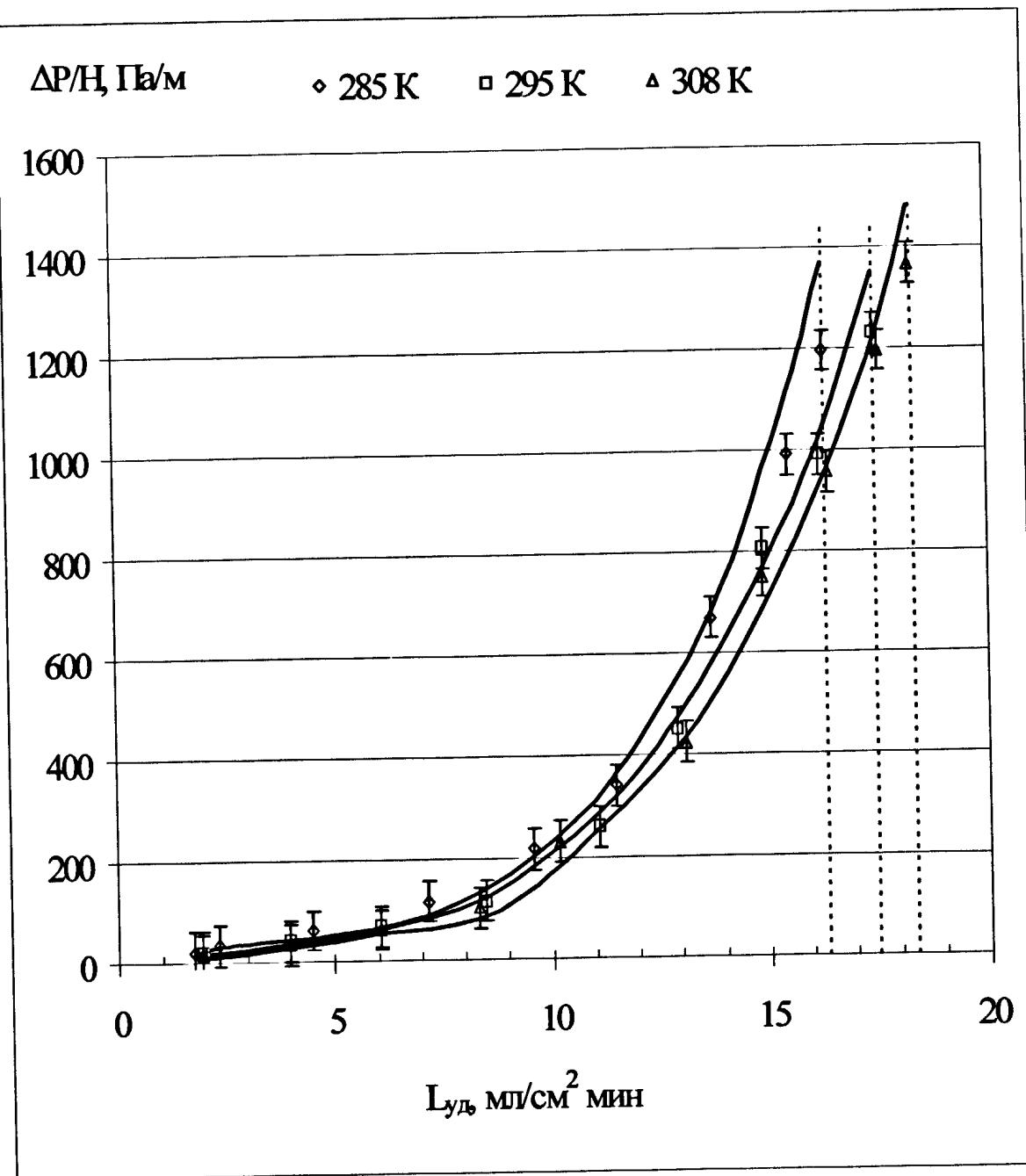


Рис. 3.2. Зависимость удельного гидравлического сопротивления насадочного слоя от плотности орошения для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 2М ДЭА в толуоле. Насадка – СПН 2x2x0,2 мм.

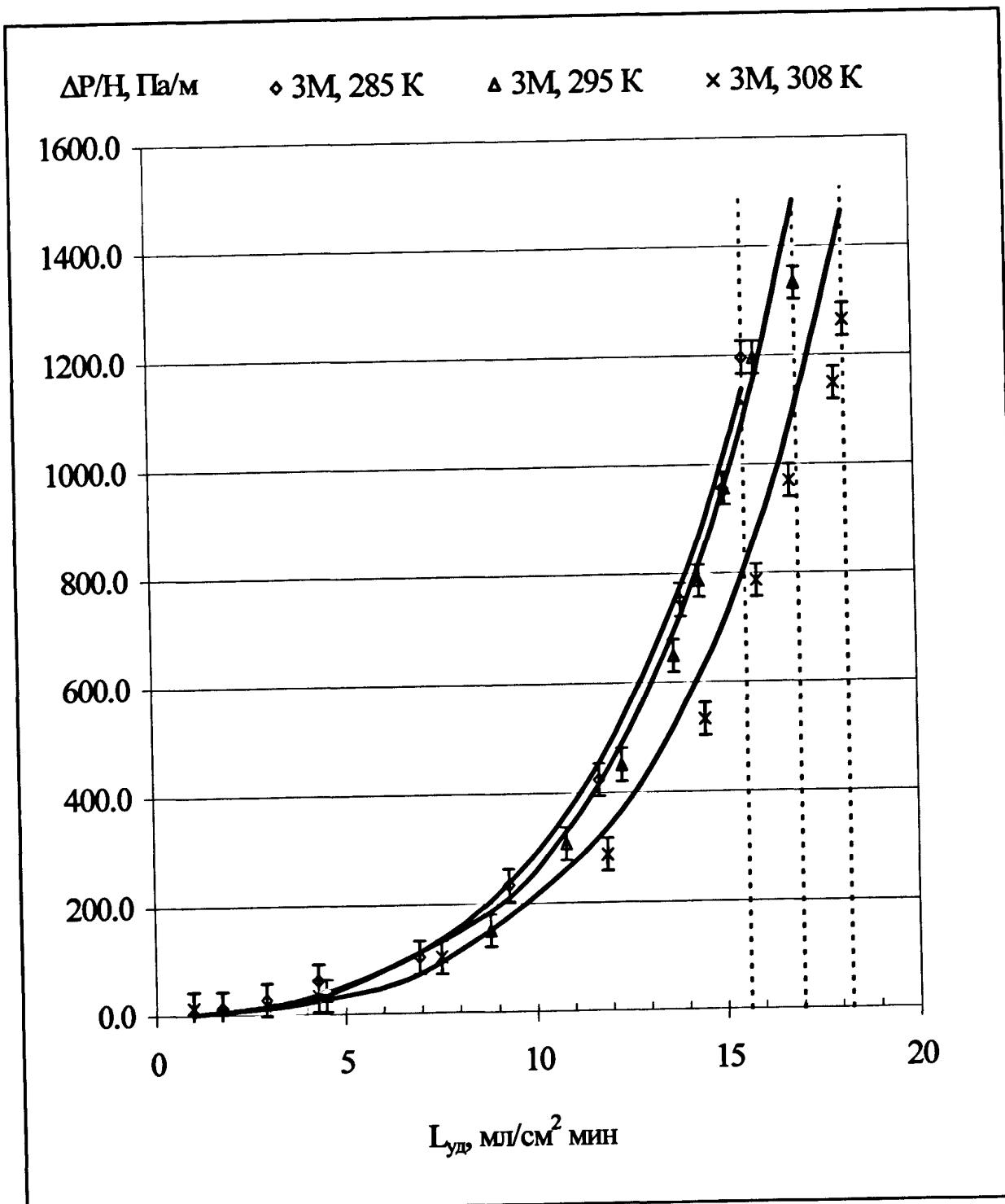


Рис. 3.3. Зависимость удельного гидравлического сопротивления насадочного слоя от плотности орошения для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле. Насадка – СПН 2x2x0,2 мм.

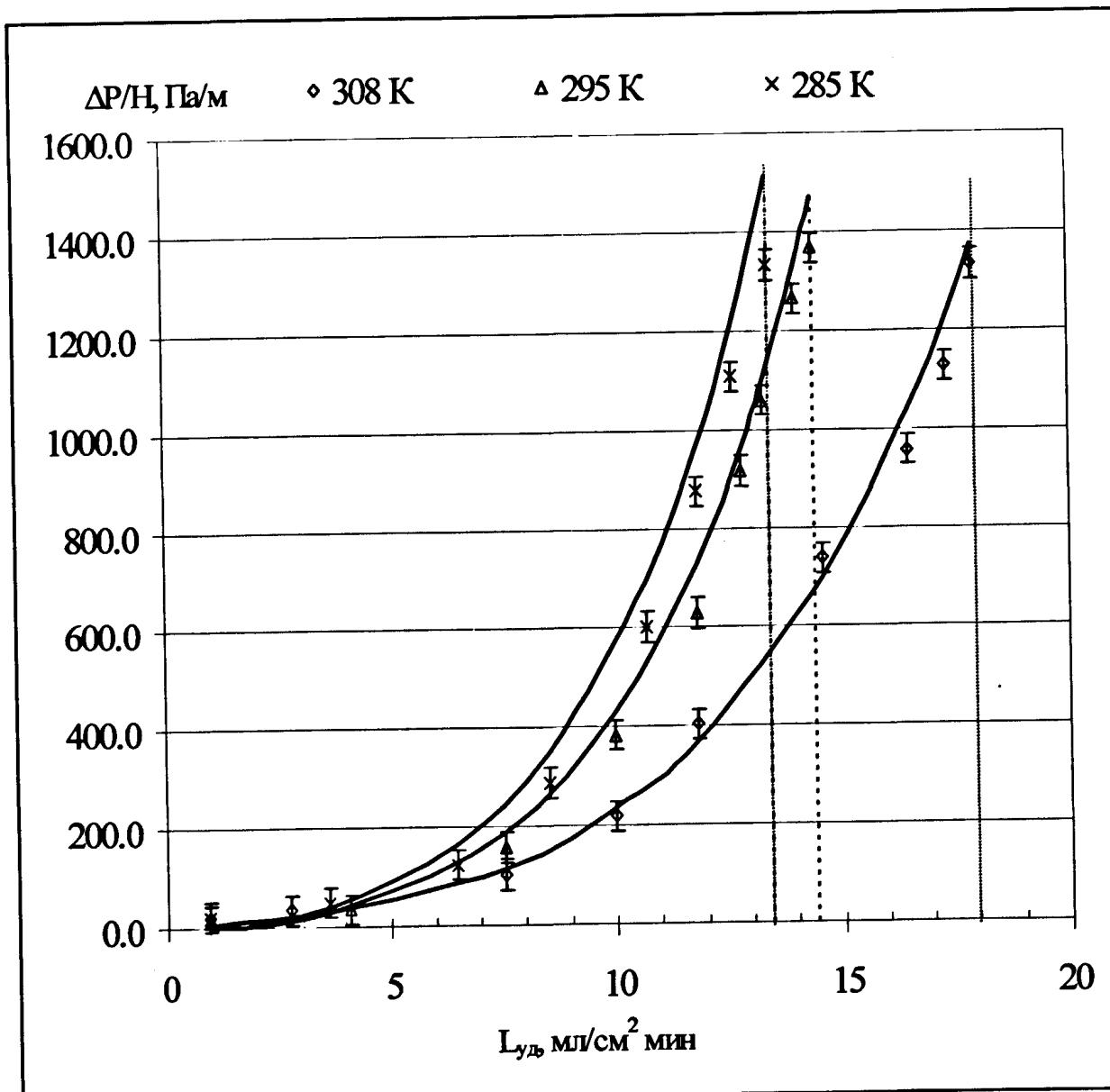


Рис. 3.4. Зависимость удельного гидравлического сопротивления насадочного слоя от плотности орошения для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 4М ДЭА в толуоле. Насадка – СПН 2х2х0,2 мм.

Таблица 3.12.

Зависимость пропускной способности насадки СПН от различных факторов.

T, K	L <sub>уд</sub> , мл/см <sup>2</sup> ·мин			G <sub>уд</sub> , мг-ат С /см <sup>2</sup> ·мин		
	2M	3M	4M	2M	3M	4M
Размер элемента насадки 1x1x0,2 мм						
295		9,8			18,2	
308		10,5			16,4	
Размер элемента насадки 2x2x0,2 мм						
285	16,3	15,6	13,5	22,3	35,1	39,6
295	17,5	17,0	15,9	19,8	31,6	38,8
308	18,3	18,2	17,9	17,7	28,9	37,9

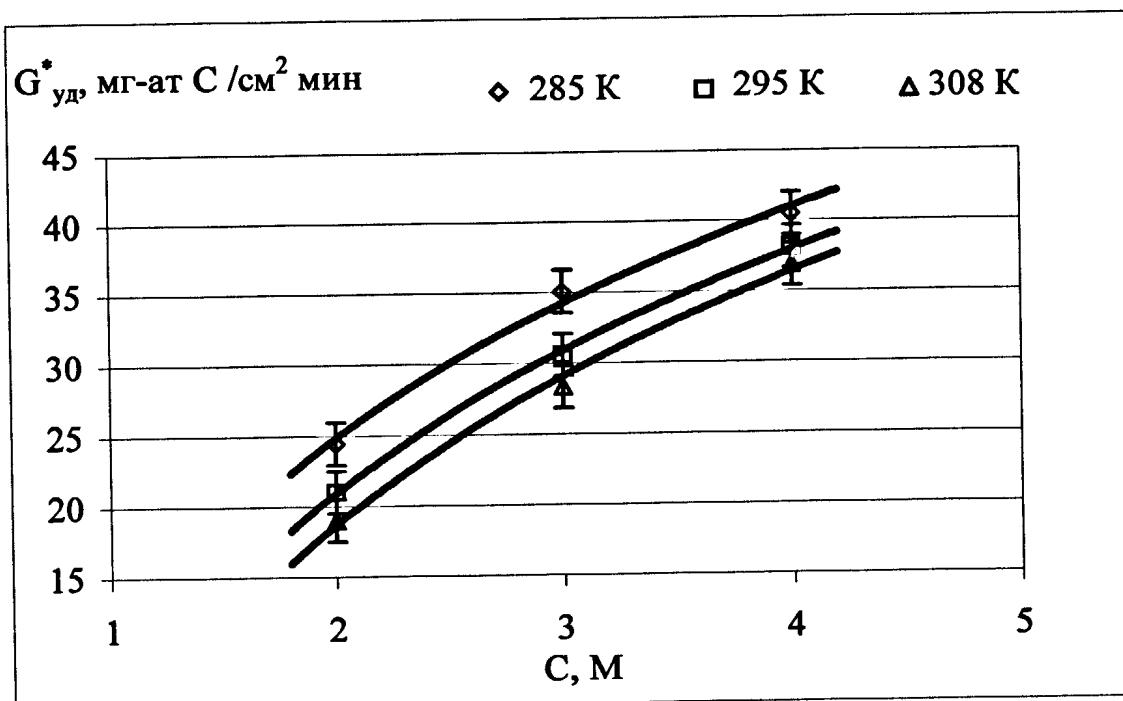


Рис. 3.5. Влияние концентрации ДЭА на пропускную способность по газу при различной температуре. Насадка – СПН 2x2x0,2 мм.

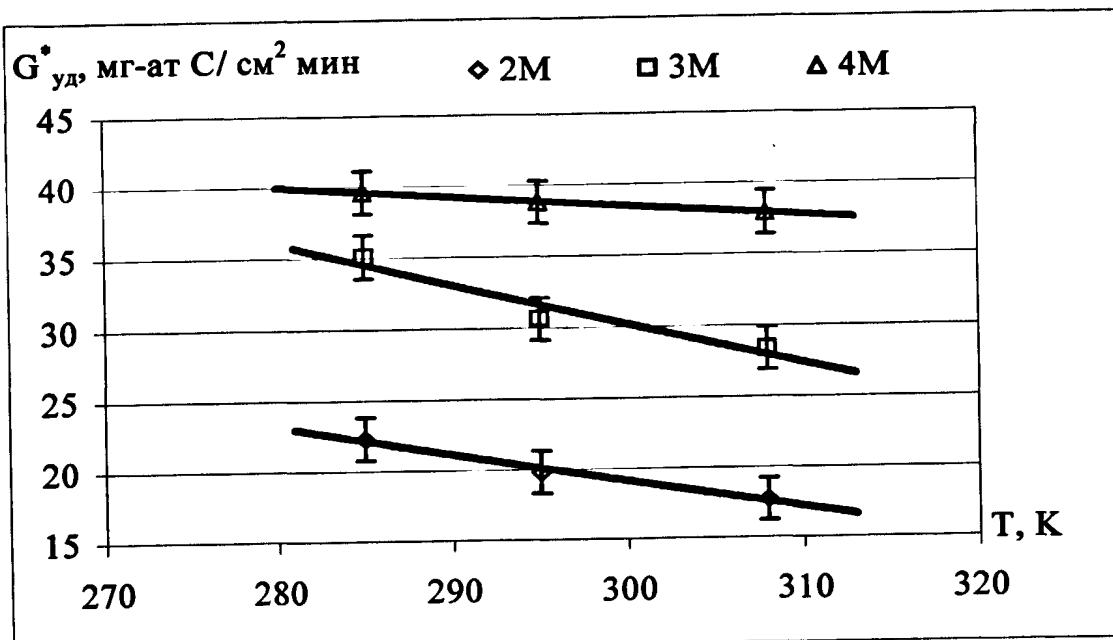


Рис.3.6. Влияние температуры на пропускную способность по газу при различных концентрациях ДЭА в толуоле. Насадка – СПН 2x2x0,2 мм.

Для исследованного диапазона условий, как следует из данных табл. 3.12, система  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле характеризуется высокими значениями пропускной способности:  $(16,4 \div 18,2)$  мг-ат С/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ ) для насадки СПН 1x1x0,2 мм;  $(17,7 \div 39,6)$  мг-ат С/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ ) для насадки СПН 2x2x0,2 мм, что объясняется низким содержанием химически связанного  $\text{CO}_2$  в жидкости –  $(1 \div 2,8)$  моль  $\text{CO}_2$ /литр раствора. Вследствие этого невысоки и значения удельного гидравлического сопротивления насадочного слоя. Следует отметить, что преимущественное влияние на величину пропускной способности оказывает концентрация раствора ДЭА, в меньшей степени на пропускную способность влияет температура. Это можно объяснить, приняв во внимание более резкое изменение суммарного содержания химически связанного  $\text{CO}_2$  с изменением концентрации раствора ДЭА по сравнению с таковым при изменении температуры, т.к. величина мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  в системе ДЭА – толуол слабо зависит от концентрации ДЭА и более существенно зависит от температуры (см. разд.2, табл.2.2).

Для возможности применения

полученных данных в

лабораторных и промышленных условиях необходимо их удовлетворительное математическое описание с заданной точностью, причем точность описания может варьировать в зависимости от области практического применения соответствующих моделей. Из литературы [25, 145] известны уравнения (3.7) и (3.8), описывающие исследованные величины в условиях ректификации:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{A}{Re_y^n} \cdot \frac{a \cdot \rho_y \cdot w_0^2}{8 \cdot (V_{cs} - \Delta H_x)^3} \quad (3.7),$$

$$\lg \left( \frac{(w_0^*)^2 \cdot a \cdot \rho_y \cdot \mu_x^{0.16}}{g \cdot V_{cs}^3 \cdot \rho_x} \right) = B - 1.75 \cdot \left( \frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{1/8} \cdot \left( \frac{L}{G} \right)^{1/4} \quad (3.8),$$

где  $\rho$ ,  $\mu$  - плотность и вязкость соответствующих фаз (индекс  $x$  - жидкую фазу,  $y$  - газовую фазу),  $V_{cs}$  - свободный объем насадки,  $a$  - геометрическая поверхность насадки,  $w_0$  - скорость газа, рассчитанная на полное сечение колонны (с индексом \* - в точке инверсии фаз);  $L, G$  - массовые расходы жидкой и газовой фаз соответственно,  $Re_y$  - критерий Рейнольдса для газовой фазы,  $\Delta H_x$  - удерживающая способность насадки по жидкой фазе;  $A$ ,  $B$ ,  $n$  - коэффициенты, определяемые экспериментально и зависящие от типа насадок, свойств исследуемых систем и др.

Установлено, что уравнения (3.7) и (3.8) с коэффициентами, приведенными в литературе [25, 144 - 145], описывают полученные экспериментальные данные неудовлетворительно (ошибка превышает 100 %). В связи с этим была выполнена коррекция параметров уравнений (3.7) и (3.8), производившаяся методом подбора коэффициентов. Критерий оптимальности полученных коэффициентов - наименьшее расхождение экспериментальных и расчетных данных. В результате коррекции получены уравнения (3.7\*) и (3.8\*):

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{62}{Re_y^{0.42}} \cdot \frac{a \cdot \rho_y \cdot w_0^2}{8(V_{cs} - \Delta H_x)^3} \quad (3.7*),$$

$$\lg \left( \frac{\left( w_0^* \right)^2 \cdot a \cdot \rho_y \cdot \mu_x^{0.16}}{g \cdot V_{ce}^3 \cdot \rho_x} \right) = -1.5 - 1.35 \left( \frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0.125} \left( \frac{L}{G} \right)^{-0.5} \quad (3.8^*).$$

Относительная ошибка при расчете соответствующих параметров по уравнениям (3.7\*) и (3.8\*) не превышает 25 %, что находится в пределах точности инженерных расчетов данных параметров. На рис. 3.2 – 3.5 кривые соответствуют данным, рассчитанным по уравнениям (3.7\*) – (3.8\*). Наилучшим образом уравнения (3.7\*) и (3.8\*) описывают данные для 3М раствора ДЭА в толуоле – относительная ошибка не превышает 12 %.

### 3.3 Исследование удерживающей способности насадок СПН

Помимо исследования пропускной способности насадок СПН также была исследована их удерживающая способность в интервале температуры (285 ± 308)К для (2 ± 4)М раствора ДЭА в толуоле. Удерживающая способность измерялась методом отсечки колонны изотопного обмена при работающей установке. Далее жидкость из колонны изотопного обмена сливалась в подготовленную емкость, либо колонна изотопного обмена промывалась растворителем (толуолом), который также собирался в мерную колбу, с последующим анализом содержания химически связанного CO<sub>2</sub> в полученном в результате промывания растворе согласно методике анализа макроконцентраций аминокомплексов, описанной в разд.2.1.1. Экспериментально установлено, что различия при определении удерживающей способности двумя описанными выше способами не превышают 5 %. Так, при потоке L<sub>уд</sub> = 1,91 и 2,75 мл/см<sup>2</sup>·мин и температуре 295 К первым способом получены значения удерживающей способности, равные 0,152 и 0,191 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> соответственно, вторым способом получены значения, равные 0,155 и 0,188 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Вследствие малой расходности данных, полученных первым и вторым способами определения, большая часть

данных получена первым способом вследствие большей простоты последнего. Полученные данные представлены в табл. 3.13 и на рис. 3.7 – 3.8.

Таблица 3.13

Полная удерживающая способность ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) насадок СПН 1x1x0,2 мм и СПН 2x2x0,2 мм.

$C_{\text{ДЭА}},$ моль/л	насадка	$L_{\text{уд}},$ $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	T, K		
			285	295	308
3	2x2x0,2	0,75		0,102	
		1,90	0,187	0,152	0,145
		2,75		0,191	0,176
		4	0,254	0,241	
	1x1x0,2	2,0		0,195	
		3,8		0,237	
		5,8		0,296	
		4,1			0,258
2	2x2x0,2	2,1	0,194	0,172	0,165
		4,5		0,265	
4		1,6		0,148	0,124

Анализируя данные, представленные в табл. 3.13, можно отметить, что значения удерживающей способности находятся в интервале  $(0,1 \div 0,3) \text{ м}^3/\text{м}^3$ , что соответствует  $(0,18 \div 0,54)$  кмоль  $\text{CO}_2/\text{м}^3$ , что находится в пределах изменения данных величин, характерных для большинства газожидкостных систем для разделения изотопов с использованием реакций химического изотопного обмена.

Наибольшее влияние на величину удерживающей способности насадок при прочих равных условиях оказывает плотность орошения колонны изотопного обмена, – при возрастании плотности орошения в 5 раз удерживающая способность увеличивается в 2,4 раза при температуре 295 К. Влияние изменения концентрации и температуры выражено менее резко, как общую тенденцию

можно отметить возрастание удерживающей способности при понижении температуры и повышении концентрации ДЭА в толуоле, что

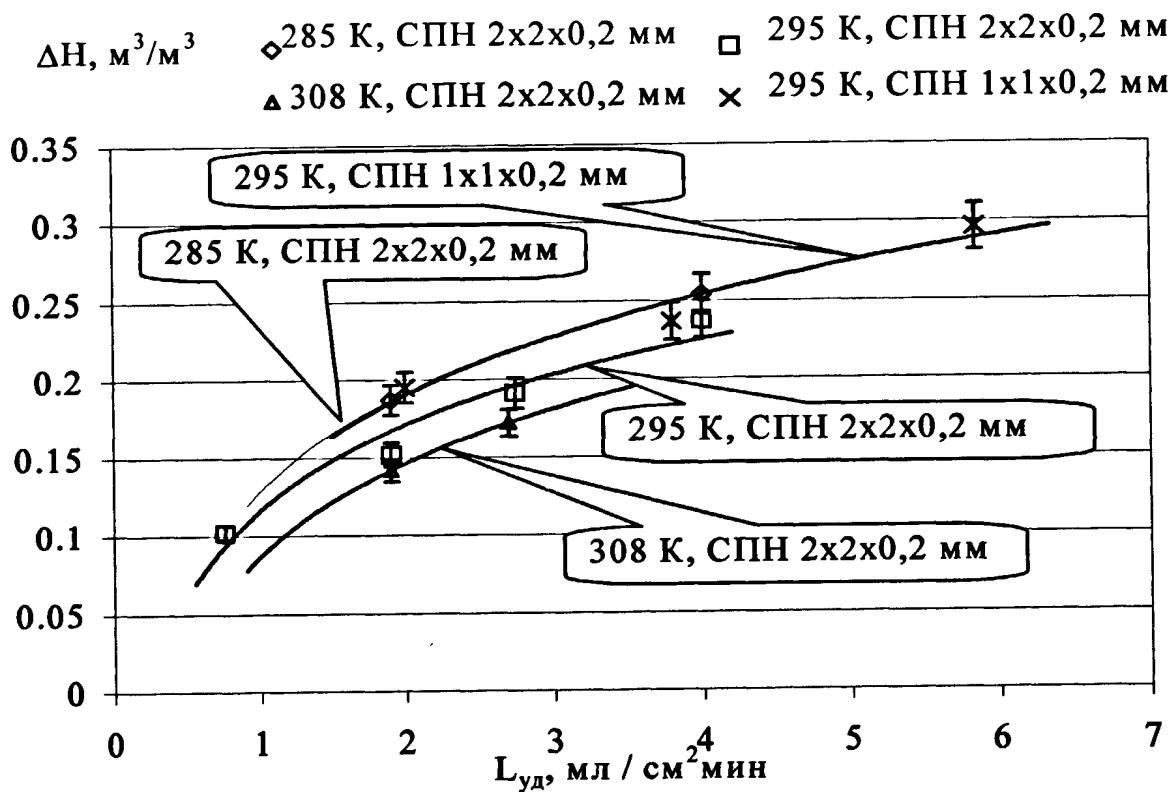


Рис.3.7. Удерживающая способность насадки СПН 1x1x0,2 мм и СПН 2x2x0,2 мм в зависимости от потока жидкой фазы для 3М раствора ДЭА в толуоле при температуре (285 ÷ 308) К.

объясняется возрастанием толщины пленки жидкости на поверхности насадки вследствие увеличения вязкости жидкости при воздействии вышеуказанных факторов. Изменение размера элемента насадки в 2 раза приводит к увеличению удерживающей способности единицы объема насадки на (10 ÷ 15) %.

Для расчета удерживающей способности насадок СПН в исследованном интервале изменения основных параметров работы разделительных установок может быть рекомендовано уравнение (3.9), полученное в результате коррекции параметров аналогичного по форме уравнения, известного из литературы [25, 145] и справедливого для условий ректификации:

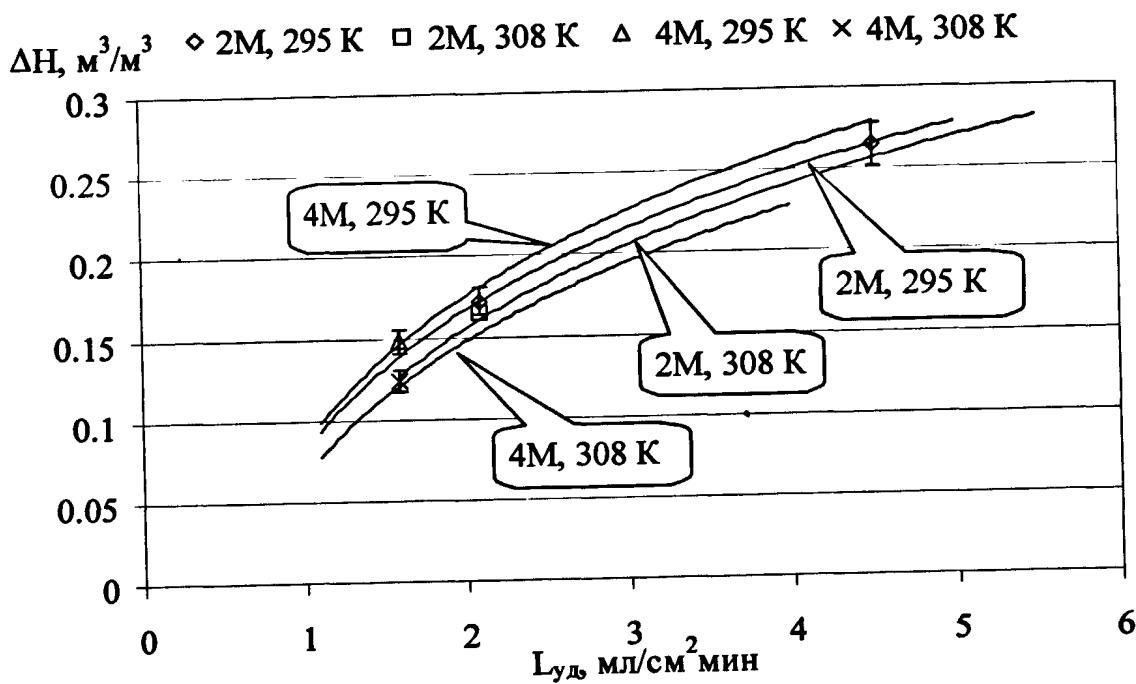


Рис. 3.8. Удерживающая способность насадки СПН 2х2х0,2 мм в зависимости от потока жидкой фазы для 2М и 4М раствора ДЭА в толуоле при температуре (295 ± 308) К.

$$\Delta H_x = 10.9 \cdot Re_x^{0.5} \cdot \left( \frac{a \cdot \mu_x}{\rho_x} \right)^{2/3} \quad (\text{м}^3/\text{м}^3) \quad (3.9),$$

обозначения аналогичны таковым в уравнениях (3.7 – 3.8). В табл. 3.14 приводятся сравнительные данные по расчетным и экспериментально измеренным значениям удерживающей способности насадки СПН 2х2х0,2 мм.

Таблица 3.14.

Сравнительные данные по расчетным и экспериментально измеренным значениям удерживающей способности насадки СПН 2х2х0,2 мм при T = 295 K

L <sub>уд</sub> , мл/см <sup>2</sup> ·мин	0,75	1,91	2,75	4,03
ΔH <sub>р</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,102	0,152	0,192	0,241
ΔH <sub>п</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,100	0,159	0,192	0,231
δ, %	2,0	4,6	0	4,3

Таким образом, при использовании уравнения (3.9) относительная ошибка в определении удерживающей способности насадок находится в интервале  $(2 \div 10)\%$ , наименьшая погрешность расчетов наблюдается для 3М раствора ДЭА в толуоле (не более 4,6 %).

### 3.4. Выводы из главы 3

В главе 3 исследованы основные гидродинамические характеристики системы  $\text{CO}_2$  – карбамат  $(2 \div 4)\text{M}$  ДЭА в толуоле при различной температуре с использованием спирально-призматической насадки с размером элемента  $2\times 2\times 0,2$  мм и  $1\times 1\times 0,2$  мм: удельное гидравлическое сопротивление насадочного слоя, пропускная и удерживающие способность. Установлено, что пропускная способность исследованной системы изменяется в интервале  $(17,7 \div 39,6)$  мг-ат  $\text{C}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  для насадки СПН  $2\times 2\times 0,2$  мм в диапазоне изменения температуры  $(285 \div 308)$  К и  $(16,4 \div 18,2)$  мг-ат  $\text{C}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  для насадки СПН  $1\times 1\times 0,2$  мм при температуре 295 К. Высокие значения пропускной способности объясняются низким содержанием химически связанного газа в жидкости; отмечено преимущественное влияние концентрации амина на пропускную способность по сравнению с влиянием температуры. Удерживающая способность насадок СПН в интервале изменения температуры  $(285 \div 308)$  К находится в интервале  $(0,1 \div 0,3)$   $\text{м}^3/\text{м}^3$ , что соответствует  $(0,18 \div 0,54)$  кмоль  $\text{CO}_2/\text{м}^3$ . При изменении размера элемента насадки от  $2\times 2\times 0,2$  мм до  $1\times 1\times 0,2$  мм наблюдается увеличение удерживающей способности на  $(10 \div 15)\%$ . Получены выражения  $(3.7^*)$  –  $(3.9)$ , позволяющие рассчитывать исследованные гидродинамические характеристики с относительной ошибкой не более 25 %, что является приемлемым для технологических расчетов. Следует также отметить, что удельное гидравлическое сопротивление, а также пропускная способность насадки СПН исследована для систем состава  $\text{CO}_2$  – карбамат амина в безводном органическом растворителе впервые.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CO}_2$ – АМИНОКОМПЛЕКС ДЭА В ТОЛУОЛЕ

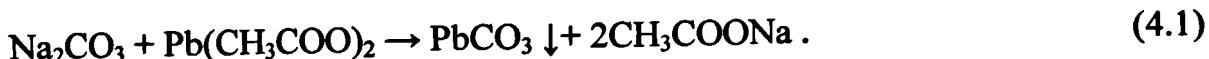
Как известно, в большинстве процессов разделения стабильных изотопов методом химического изотопного обмена исключительную важность ввиду малости однократного эффекта разделения приобретает величина допустимого отбора, или остаточной концентрации элемента, изотопы которого разделяются, в отвальном потоке, покидающем установку для разделения изотопов. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о методах анализа микроконцентраций  $\text{CO}_2$  в безводных растворах аминов, а также об уровне достигаемых остаточных концентраций  $\text{CO}_2$  в процессе обращения потоков фаз в системах состава  $\text{CO}_2$  – аминокомплекс. Исключением является система  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане, для которой авторами [121] приведено значение остаточной концентрации  $\text{CO}_2$ , составившее величину, равную  $5 \cdot 10^{-6}$  г С/мл раствора, однако и в этом случае не указано, каким образом и при каких условиях была получена данная величина. Таким образом, для возможности изучения процесса обращения потоков фаз в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле необходима разработка методики анализа микроконцентраций диоксида углерода в безводных растворах аминов, позволяющая определять остаточные концентрации  $\text{CO}_2$  на уровне  $\sim 10$  мкг С/мл раствора с приемлемой точностью и воспроизводимостью измерений. Ниже будут рассмотрены принципы, основные этапы разработки, а также преимущества и недостатки данной методики. При наличии методов анализа остаточного содержания  $\text{CO}_2$  процесс обращения потоков фаз может быть изучен с применением установки для исследования процесса разделения изотопов с термическим обращением потоков фаз, описанной в разд. 3.1.

4.1 Методика анализа            микроконцентраций             $\text{CO}_2$             в  
безводных растворах аминов

Как было отмечено выше, разрабатываемая методика должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) диапазон измеряемых концентраций 5 – 20  $\gamma$  (мкг С/мл раствора);  
точность анализа – не менее 50 %;
- б) время анализа одной пробы не должно превышать 20 –ти минут.

В основе разработанного метода анализа лежит химическая реакция образования фактически нерастворимого в воде соединения – карбоната свинца. При добавлении к образовавшемуся в склянках раствору карбоната натрия (в щёлочи) раствора уксусно – кислого свинца протекает реакция (4.1):



Основой реакции является образование труднорастворимого карбоната свинца:



Растворимость карбоната свинца в воде составляет 0,00011 г/л. При сливании соответствующих растворов в колбе наблюдается помутнение (образуется взвесь белого цвета, которая со временем оседает на дно колбы). Далее анализируется светопропускание образовавшегося раствора с помощью фотоколориметра по калибровочному графику  $T = f(C_\gamma)$ , где  $T$  – светопропускание анализируемого раствора,  $C_\gamma$  – содержание углерода (в единицах  $\gamma/\text{мл}$ ;  $1\gamma = 10^{-6} \text{ г}$ ), определяется остаточное количество углерода в нём.

Теоретически для анализа может использоваться растворимая в воде соль другого металла, который, как и свинец, образует нерастворимый карбонат. Ниже в табл. 4.1. приводится сравнительная характеристика растворимости карбонатов некоторых металлов при 293 К.

Таблица 4.1.

Растворимость карбонатов металлов в воде при 293 К.

Карбонат	- lg (Π Р)
BaCO <sub>3</sub>	9,4
CaCO <sub>3</sub>	8,4
MgCO <sub>3</sub>	4,6
PbCO <sub>3</sub>	13
SrCO <sub>3</sub>	10

Из данных табл. следует, что минимальными значениями произведения растворимости обладают карбонаты Pb, Sr и Ba. Для исследования возможности использования в качестве иона-осадителя ионов Ba<sup>2+</sup> был проведён опыт, в котором в качестве осадителя использовался 0,01 М раствор BaCl<sub>2</sub> (растворимость BaCl<sub>2</sub> в воде составляет 350 г/л).

Для опыта был приготовлен раствор, в котором содержание углерода в виде карбонат – иона составляло 2,6 γ (более подробно методика приготовления растворов приводится ниже). При слиянии 20 мл раствора карбоната натрия с 5 мл раствора хлорида бария помутнения раствора в колбе не наблюдалось и его светопропускание составило 100 % (в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода). Таким образом, можно сделать вывод, что карбонат бария при уровне концентраций углерода, на котором необходимо проводить анализ, растворяется в воде, что не позволяет проводить определение концентрации. Другие карбонаты (за исключением свинца и стронция, растворимость которого практически равна растворимости карбоната бария) имеют еще большую растворимость, поэтому в дальнейших опытах в качестве металла-осадителя был использован свинец.

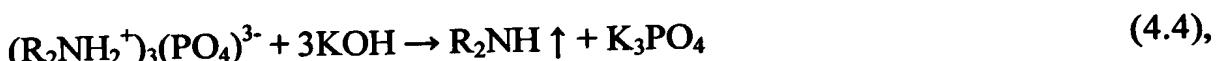
Основу методики составляют две химические реакции:

- 1) Для разложения карbamата амина используется 6 М раствор фосфорной кислоты (реакция 4.3):



Как известно, амины образуют соли с минеральными и органическими кислотами, в т.ч. с ортофосфорной кислотой. При прохождении химической реакции между фосфорной кислотой и амином происходит сильное разогревание ячейки, что в свою очередь также способствует десорбции  $CO_2$ .

После прохождения реакции на дне ячейки появляется осадок белого цвета, который разлагается при добавлении 0,1 М раствора щёлочи:



2. Углекислый газ, уносимый током азота, попадает в склянки с раствором щёлочи. Поглощение  $CO_2$  происходит за счёт протекания химической реакции (4.5):



Установка для десорбции остаточных микролитийств  $CO_2$  с их последующим поглощением растворами щёлочи на представлена рис. 4.1. Перед проведением эксперимента установку продувают азотом для удаления углекислого газа воздуха из ячейки, склянок и системы соединительных трубок. Раствор амина в органическом растворителе, содержащий остаточные микролитийства  $CO_2$  в количестве 20 мл помещается в ячейку для десорбции. К раствору прибавляется 4 мл 6 М фосфорной кислоты, подключается продувка азотом и включается магнитная мешалка. Азот, захватывая выделившийся в системе  $CO_2$ , проходит через систему соединительных трубок и попадают в склянку 1, в которой находится раствор щёлочи в количестве 20 мл.  $CO_2$  поглощается щёлочью, образуя при этом карбонат калия. Непоглощенный углекислый газ вместе с азотом отводится во вторую склянку, содержащую 45 мл щёлочи. Азот выводится из системы через трубку, соединяющую склянку с атмосферой. Процесс

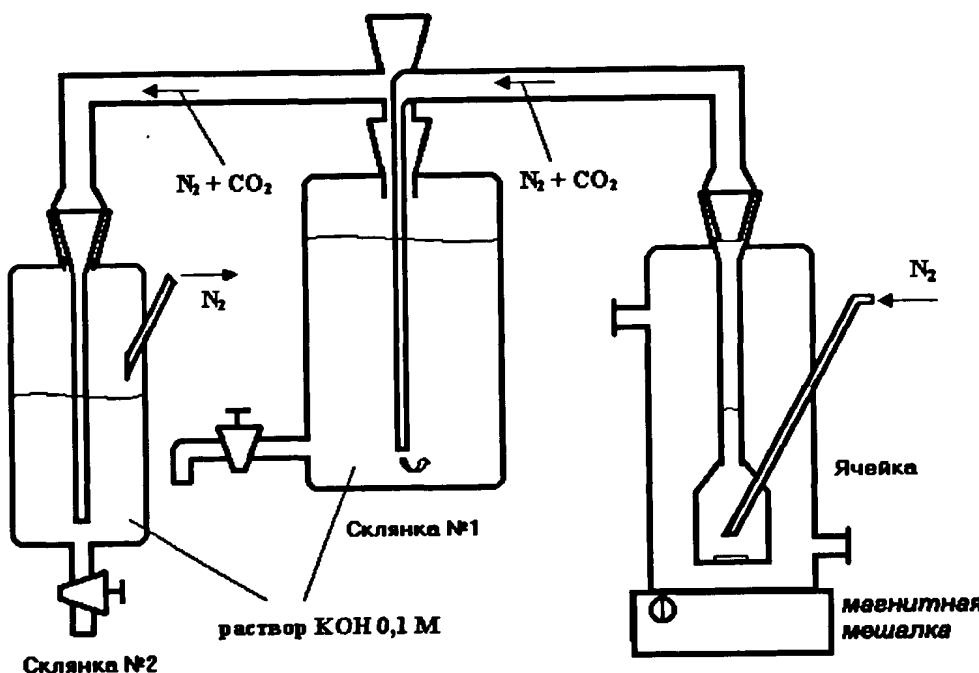


Рис. 4.1. Схема установки для десорбции остаточных количеств  $\text{CO}_2$  из растворов аминов.

продувания проводится 1 час. Растворы щёлочи, содержащие карбонат натрия, через краны сливаются в колбы для последующего анализа.

Принципиально важным вопросом при проведении анализа является выбор концентрации щёлочи в поглотительных склянках. При решении этого вопроса следует исходить из того, что для анализа в щелочной раствор карбоната калия (натрия) будет добавляться раствор ацетата свинца. Экспериментально установлено, что нерастворимый в воде карбонат свинца растворяется в концентрированных растворах щёлочи, что, по-видимому, может быть объяснено проявлением амфотерных свойств свинца.

Для определения допустимого диапазона концентрации щелочи в поглотительном растворе были проведены два эксперимента. Были приготовлены два раствора карбоната натрия в щелочной среде с содержанием углерода в карбонатной форме 5,2 г (по 20 мл). В первом растворе концентрация щёлочи составила 0,01 М, во – втором 0,095 М. К каждому раствору было добавлено по 5 мл ацетата свинца с концентрацией 0,01 М. В первой колбе наблюдалось быстрое помутнение раствора, во второй

**THE EFFECTS AND CONSEQUENCES OF THE 1990  
INTERSTATE COMPACT ON STATE-LEVEL**

**INTERSTATE COMPACTS**

*By Michael J. K. Gaffney and Michael A. Hirsch*

**CONTENTS**

INTRODUCTION  
THE INTERSTATE COMPACTS: A BRIEF HISTORY  
THE 1990 INTERSTATE COMPACTS

THE 1990 INTERSTATE COMPACTS: THE POLITICAL CONTEXT  
THE 1990 INTERSTATE COMPACTS: THE POLITICAL OUTCOME

**THE POLITICAL OUTCOME**

**INTRODUCTION**

The 1990 Interstate Compacts are the most recent in a series of state-level

interstate agreements designed to coordinate

state-level environmental policies.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

These agreements have been developed

as a way to combat environmental problems

that affect more than one state.

THE 1990 INTERSTATE COMPACTS: THE POLITICAL OUTCOME

б) выбрать размер кюветы для анализа (к

фотоэлектролориметру прилагается комплект кювет различного размера, в том числе кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм и 3 мм ).

в) выбрать время выдержки анализируемых растворов, т.к. светопропускание взвесей твердых веществ в общем случае является функцией времени ввиду протекания процессов седиментации.

Анализ проводится на длине волны 750 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 мм. Толщина поглощающего слоя кюветы была выбрана по результатам сравнительных экспериментов с кюветами различной толщины, критерием выбора данной толщины поглощающего слоя является максимальная чувствительность показаний прибора в заданном диапазоне концентраций остаточного углерода. Для определения оптимальной длины волны (светофильтра прибора) был снят спектр воды на доступных длинах волн, при длине волны 750 нм наблюдалось максимальное светопропускание. Спектр воды приводится на рис.4.3.

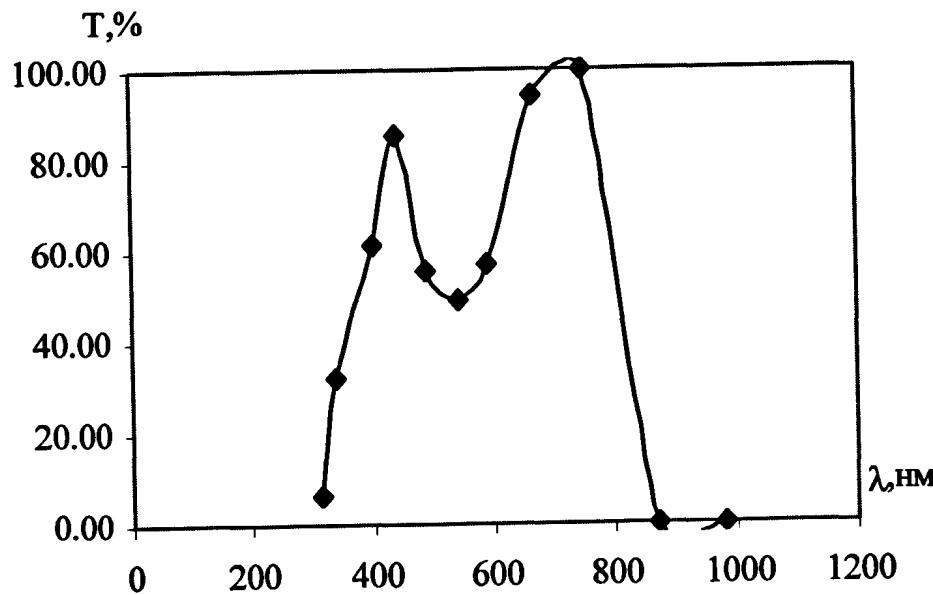


Рис. 4.3. Зависимость светопропускания воды от длины волны  
(толщина поглощающего слоя 3 мм)

Для выбора времени выдержки калибровочных растворов была снята зависимость светопропускания от времени выдержки раствора. Для эксперимента использовался раствор с концентрацией углерода 2,6 г в щелочной среде с концентрацией NaOH 0,01 М. Результаты эксперимента представлены графической зависимостью на рис. 4.4.

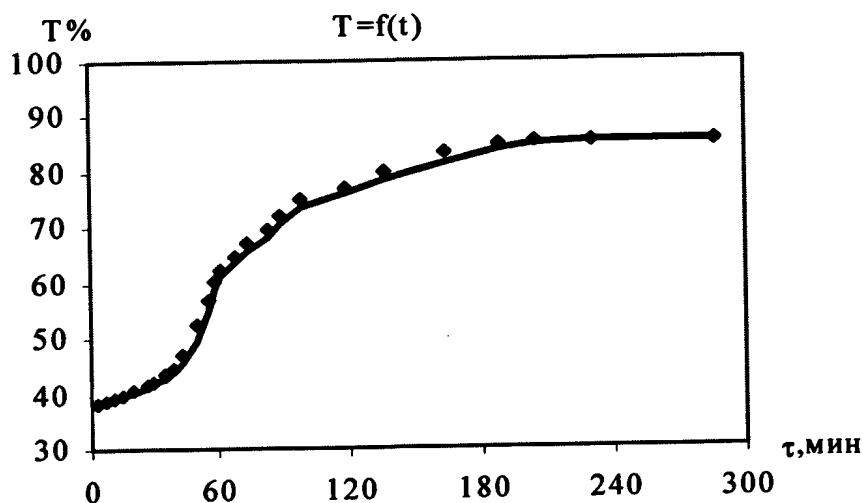


Рис. 4.4. Изменение светопропускания раствора в зависимости от времени

Исходя из полученных данных, вполне приемлемым временем выдержки можно считать 5 мин (за это время успевает пройти реакция образования  $PbCO_3$ , при этом скорость изменения величины светопропускания мала). Большое время выдержки растворов недопустимо, т. к. это усложняет анализ и может привести к существенным ошибкам (если за время выдержки произошло частичное оседание частиц на дно колбы, то при внесении раствора в кювету может произойти встряхивание раствора, что повлияет на показания прибора).

Калибровочный график строится в следующей последовательности:

- 1) Водоподготовка. Необходимо использовать предварительно прокипяченную дистиллированную воду для удаления растворённого в ней  $CO_2$ , содержание которого значительно для анализируемого уровня концентраций. Эта вода

затем используется для приготовления растворов реагентов и их разбавлений, необходимо исключать контакт подготовленной воды с атмосферным воздухом;

- 2) Приготовить по навеске 0,01 М раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , концентрация карбоната натрия в котором определяется титрованием;
- 3) Приготовить по навеске 0,01 М раствор  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Примечание: при растворении указанной навески  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (продажная форма) в дистиллированной воде как правило, образуется мутный раствор. В этом случае ему необходимо дать отстояться в течение суток и затем профильтровать, избегая контакта с атмосферным воздухом. Для более полного растворения ацетата свинца его навеску можно растворять в горячей воде, что также способствует удалению абсорбированного растворителем  $\text{CO}_2$ );
- 4) Приготовить 0,1 М раствор КОН, концентрация щёлочи в котором определяется титрованием;
- 5) Приготовление калибровочных растворов: в конические мерные колбы вместимостью 25 мл вносят определённый объём раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с известной концентрацией (от 0 до 6 мл), добавляют 2 мл 0,1 М раствора НаОН, доводят объём до 15 - 18 мл дистиллированной водой, добавляют 5 мл 0,01 М раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , доводят объем раствора до метки и выстаивают полученный мутный раствор объёмом 25 мл в течение 5 мин. Далее измеряют светопропускание раствора на фотоэлектроколориметре КФК-2МП на длине волны 750 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 мм. (Примечание: 100%-ное светопропускание (ноль прибора) выставляют по дистиллированной воде. Перед началом измерений желательно проверить светопропускание приготовленного раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , которое должно составлять (99 – 100) %. Кристаллический КОН (НаОН) может в малых количествах содержать карбонат

соответствующего металла.  
будет создавать фон измерений).

Содержащийся в щёлочи карбонат

Необходимо строго соблюдать время выдержки растворов, т.к. светопропускание анализируемого раствора изменяется со временем. Скорость роста взвешенных частиц  $PbCO_3$  зависит от их концентрации, поэтому, как следствие, необходимо соблюдать порядок слияния исходных растворов (раствор  $Pb(CH_3COO)_2$  необходимо доливать последним). На показания прибора может повлиять скорость вливания раствора ацетата свинца в пробу, которая должна находиться в интервале (2 ÷ 5) мл/с. На уровне концентраций (15 ÷ 20)  $\mu$  анализируемый раствор имеет слегка желтоватый оттенок.

Калибровочный график для 0,1М раствора KOH представлен на рис. 4.5. Следует отметить, что излом на калибровке, наблюдаемый на уровне концентрации 4 мкг С/мл, по всей вероятности объясняется инверсией формы образующихся частиц  $PbCO_3$ ; участок на уровне 25 – 30  $\mu$ /мл, параллельный оси абсцисс объясняется тем, что на столь высоком уровне концентраций углерода, свинца, содержащегося в 5 мл раствора ацетата, недостаточно для

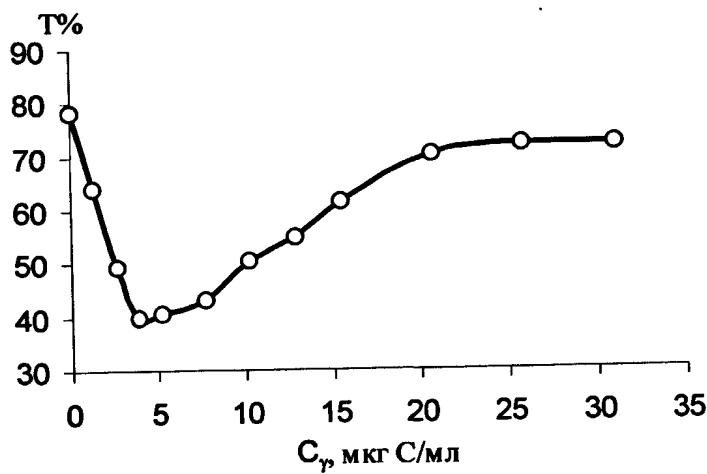


Рис. 4.5. Зависимость светопропускания раствора карбоната свинца от концентрации углерода в нём (мкг С/мл)

полного осаждения содержащегося в растворе карбоната.

Уравнения калибровочного графика:

а) область концентраций 0 – 4 γ/мл:

$$C_{\gamma} = (7,70 \pm 1,79) - (0,099 \pm 0,030) \cdot T (\%) \quad (4.6);$$

б) область концентраций 4 – 20 γ/мл:

$$C_{\gamma} = -(15,75 \pm 3,68) + (0,516 \pm 0,070) \cdot T (\%) \quad (4.7).$$

Прямые пересекаются в точке ( $T = 38,13 \%$   $C_{\gamma} = 3,9 \gamma/\text{мл}$ ).

Наличие излома на калибровочной зависимости несколько усложняет анализ, т. к. одно значение величины светопропускания можно отнести к двум величинам концентрации  $\text{CO}_2$ . Для проверки области концентраций можно провести предварительное разбавление анализируемого раствора дистиллированной обезгаженной водой в известное число раз и сравнить полученную величину концентрации с концентрацией углерода в растворе, определённой без предварительного разбавления, что позволит отнести полученное без разбавления значение светопропускания к той или иной области калибровки.

#### 4.2 Процесс обращения потоков фаз в системе $\text{CO}_2$ - карбамат ДЭА в толуоле

Процесс обращения потоков фаз в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле был исследован с применением установки для изучения процесса разделения изотопов с термическим обращением потоков. Пробы раствора, содержащего остаточные концентрации  $\text{CO}_2$ , отбирались из нижнего узла обращения потоков фаз в стационарном гидродинамическом состоянии потоков установки. В куб в начале эксперимента на разделение заливается 400 мл рабочего раствора, который не содержит  $\text{CO}_2$ . Для получения требуемой пробы необходимо, чтобы в течение работы жидкость в кубе полностью обновилась как минимум один раз, в противном случае при анализе пробы будут получены заниженные результаты. Длительность одного эксперимента составляет не менее 8 часов, т.е. за это время содержимое куба полностью обновляется не менее 3-х раз при минимальном

потоке по колонне, при котором проводились эксперименты (0,75  $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$  для КИО диаметром 18 мм, т.е. 1,9  $\text{мл}/\text{мин}$ ). Температура кипения жидкости в кубе находилась в интервале 355 – 360 К. Процесс исследован при различном потоке  $\text{CO}_2$ , поступающем в нижний узел обращения потоков фаз, значения концентрации  $\text{CO}_2$  отнесены к площади сечения аппарата НУОП, полученные значения приведены в табл. 4.2 на рис. 4.6.

Таблица 4.2. Зависимость остаточной концентрации  $\text{CO}_2$  от плотности орошения аппарата НУОП.

$G_{уд}$ , мг-ат $\text{C}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	0,30	0,38	0,28	1,03
$[\text{CO}_2]$ , мкг $\text{C}/\text{мл}$	$5,9 \pm 2,4$	$13,0 \pm 1,9$	$9,0 \pm 2,1$	$6,2 \pm 2,3$

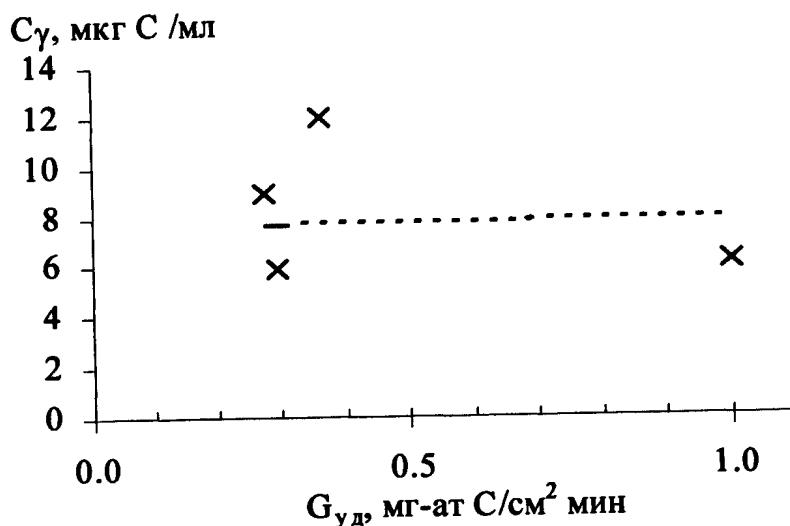


Рис. 4.6 Зависимость остаточной концентрации  $\text{CO}_2$  от плотности орошения аппарата нижнего узла обращения потоков фаз.

Приведенные на рис. 4.6 и в табл. 4.2 данные показывают, что при плотности орошения НУОП, равной ( $0,28 \div 1,03$ )  $\text{ммоль CO}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ , значения остаточной концентрации  $\text{CO}_2$  не зависят от плотности орошения НУОП и составляют ( $9 \pm 4$ )  $\text{мкг C}/\text{мл}$ .

Представляется целесообразным оценить допустимый отбор, создаваемый в результате наличия в отвальном (циркулирующем) потоке указанной микроконцентрации CO<sub>2</sub>.

В соответствие с известным из теории разделения уравнением (4.8), минимальный поток питания, необходимый для достижения заданной концентрации целевого изотопа x<sub>B</sub> при заданном потоке отбора В равен [25]:

$$L_{\min} = \frac{B \cdot x_B}{\varepsilon \cdot x_F \cdot (1 - x_F)} \quad (4.8)$$

где ε = α - 1 – коэффициент обогащения, x<sub>F</sub>, x<sub>B</sub> – начальная и конечная концентрация целевого изотопа соответственно, L – величина потока питания (при работе по открытой схеме).

Учитывая, что (1 - x<sub>F</sub>) ≈ 1 при разделении изотопов углерода, величина  $\frac{x_B}{x_F} = k$  – степень разделения, уравнение (4.8) для единичной производительности (B = 1) может быть записано в виде (4.9):

$$L = \frac{k}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

Примем допустимую потерю производительности равной Δ (в долях от B). Поскольку B принято равным единице, связь между величинами допустимой концентрации CO<sub>2</sub> в потоке, покидающем установку, и допустимой потери производительности может быть выражена следующим образом:

$$\Delta = C_{don} \cdot L_{out} \quad (4.10)$$

В уравнении (4.10) C<sub>don</sub> – величина допустимой концентрации, L<sub>out</sub> – величина потока, покидающего установку. Принимая величину потока, выходящего из нижнего узла обращения потоков, равной входящему в нее потоку, с использованием (4.9) и (4.10) можно получить уравнение, связывающее величины допустимой концентрации CO<sub>2</sub> в выходящем из НУОП потоке, с величиной достигаемой концентрации <sup>13</sup>C на богатом по нему конце установки (4.11):

$$C_{don} = \frac{\Delta \cdot \varepsilon \cdot x_F \cdot C \cdot r}{x_B} \quad (4.11)$$

где С – концентрация ДЭА, г – величина мольного отношения.

При анализе уравнения (4.11) можно отметить, что величина  $C_{don}$  зависит от достигаемой концентрации целевого изотопа, величины коэффициента обогащения, концентрации ДЭА в растворе и величины мольного отношения. При выражении допустимой концентрации в единицах  $\gamma$  (мкг С/мл р-ра) необходимо рассчитанную по уравнению (4.11) умножить на атомную массу углерода ( $M = 12$  г/моль).

На рис. 4.7 приведен график зависимости допустимой концентрации углерода в покидающих установку потоках (в мкг С/мл раствора) от достигаемой на нижнем конце установки концентрации  $^{13}\text{C}$ . Также на рис. 4.7 приведен уровень экспериментально достигнутой полноты обращения потоков.

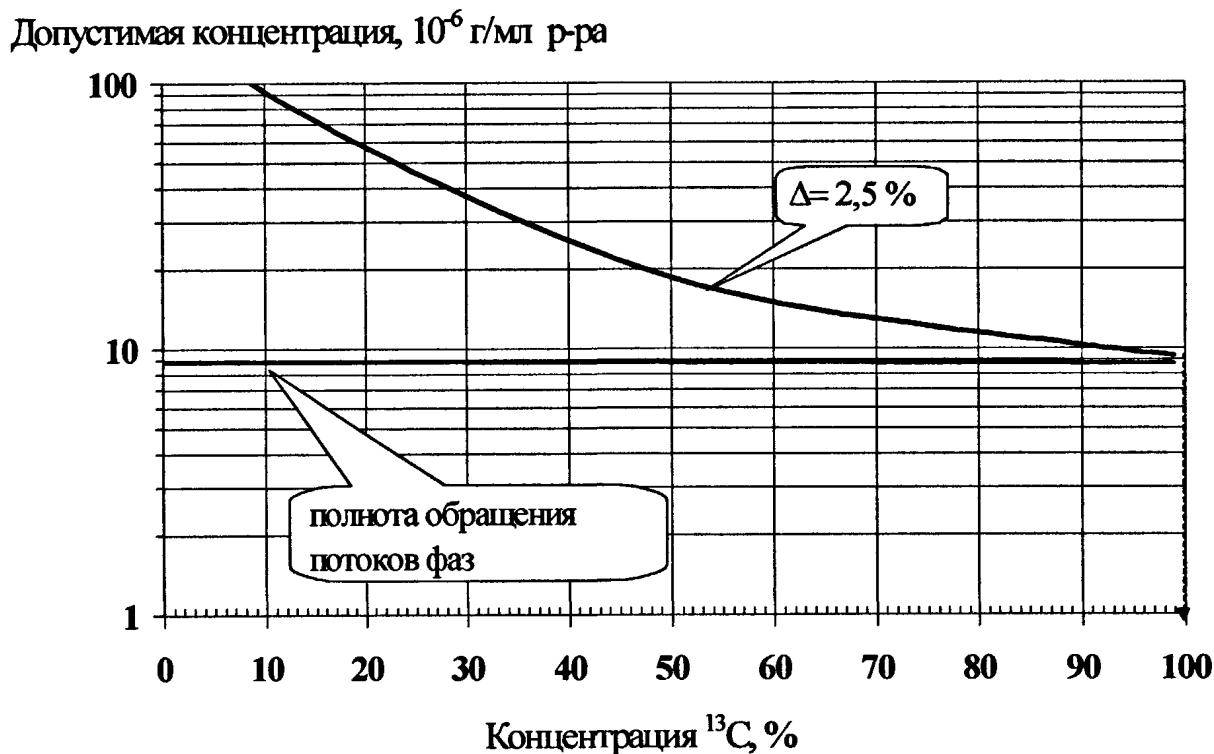


Рис. 4.7. Зависимость достигаемой концентрации  $^{13}\text{C}$  от остаточной концентрации С.

Анализируя приведенные на рис. 4.7 данные, можно отметить, что экспериментально достигнутый уровень обращения потоков фаз достаточен для получения высококонцентрированного  $^{13}\text{C}$  (99 ат. % и более) в одноступенчатом прямоугольном каскаде. Следует подчеркнуть, что при применении двух и более ступенчатого каскада требования к полноте обращения потоков могут быть существенно снижены. Достигнутый уровень полноты обращения потоков свидетельствует о корректности предположения о работе установки в безотборном режиме при проведении экспериментов по изучению разделения изотопов.

#### 4.3. Выводы из главы 4.

В главе 4 выполнены исследования процесса обращения потоков фаз в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле. Разработана методика определения микроконцентраций  $\text{CO}_2$  в безводных растворах аминов, пригодная для измерения микроконцентраций на уровне ( $0 \div 30$ ) мкг С/мл раствора. Экспериментально полученные значения остаточной концентрации составляют ( $9 \pm 4$ ) мкг С/мл раствора. Такая полнота обращения потоков фаз достаточна для обогащения по  $^{13}\text{C}$  от уровня природной концентрации до 99 ат. % в одноступенчатом прямоугольном каскаде, потеря производительности составит не более 2,5 %.

## 5. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ CO<sub>2</sub> – КАРБАМАТ ЗМ ДЭА В ТОЛУОЛЕ

Массообменные характеристики в процессах разделения изотопов являются исключительно важными, поскольку данные характеристики определяют как термодинамическую эффективность применяемого способа разделения (коэффициент разделения  $\alpha$ ), так и его кинетические параметры – высоту, эквивалентную теоретической ступени разделения и коэффициенты массопередачи. Данные параметры определяют размеры разделительных установок, время достижения стационарного состояния и другие важнейшие технологические параметры. В рамках настоящей работы для проведения исследований по изучению процесса разделения изотопов использована лабораторная установка, описание которой приводится в разд. 3.1. Очевидно, что при проведении вышеупомянутых исследований необходимы данные по изотопному составу участвующих в процессе разделения веществ (фаз). В разд. 5.1. настоящей главы представлены методики анализа изотопного состава, а также обработки первичных экспериментальных данных.

### 5.1 Анализ изотопного состава газа. Принципы и методики обработки экспериментальных данных

#### 5.1.1. Состав газовой фазы.

Поток CO<sub>2</sub>, выходящий из десорбера и направляемый в колонну изотопного обмена, содержит пары амина и органического растворителя. Как уже отмечалось выше, зона десорбера “O” (см. рис.3.1) предназначена для конденсации паров амина и растворителя, а также служит для охлаждения потока CO<sub>2</sub> до температуры в колонне. В целом, секция “O” работает как конденсатор и абсорбер одновременно. Сконденсировавшиеся пары амина абсорбируют диоксид углерода из газового потока, что, в свою очередь, увеличивает задержку нижнего узла обращения потоков по CO<sub>2</sub>. Следует также отметить, что в выбранной системе амин ( $t_{кип} = 56^{\circ}\text{C}$ ) является более летучим веществом по сравнению с толуолом

( $t_{\text{кип}} = 110^{\circ}\text{C}$ ), и, вследствие того, что насадочная часть десорбера работает как ректификационная колонна, в ней по высоте должен складываться определённый градиент концентрации амина, причём снизу вверх его концентрация должна возрастать. Данный факт также способствует увеличению задержки нижнего узла обращения потоков фаз.

Чтобы определить состав газовой смеси, направляемой в колонну, было сделано предположение, что после прохождения газом секции "О" в нём остаётся такое количество диэтиламина и толуола, которое соответствует давлению их насыщенных паров при температуре колонны, а суммарное давление паров органических веществ и  $\text{CO}_2$  составляет одну атмосферу (рост суммарного давления за счёт гидравлического сопротивления колонны можно не учитывать, так как в экспериментах на разделение гидравлическое сопротивление не превышало 15 мм столба ДБФ, т.е.  $\sim 0,001$  атм.). Тогда можно записать следующее выражение:

$$P_a = P_1^* + P_2^* + P_{\text{CO}_2} \quad (5.1)$$

где  $P_a$  - атмосферное давление;  $P_1^*$  и  $P_2^*$  - давление насыщенного пара диэтиламина и толуола соответственно (см. рис. 2.7);  $P_{\text{CO}_2}$  – парциальное давление  $\text{CO}_2$ . Таким образом, состав газовой фазы можно представить через мольные доли соответствующих компонентов (5.2) – (5.4):

$$X_1 = P_1^* / P_a \quad (5.2)$$

$$X_2 = P_2^* / P_a \quad (5.3)$$

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - X_1 - X_2 \quad (5.4)$$

где  $X_1$  – мольная доля ДЭА,  $X_2$  – мольная доля растворителя (толуола),  $X_{\text{CO}_2}$  – мольная доля  $\text{CO}_2$ . На рис.3.1 приведена зависимость давления насыщенных паров веществ, составляющих газовую фазу в рассматриваемой системе, от температуры.

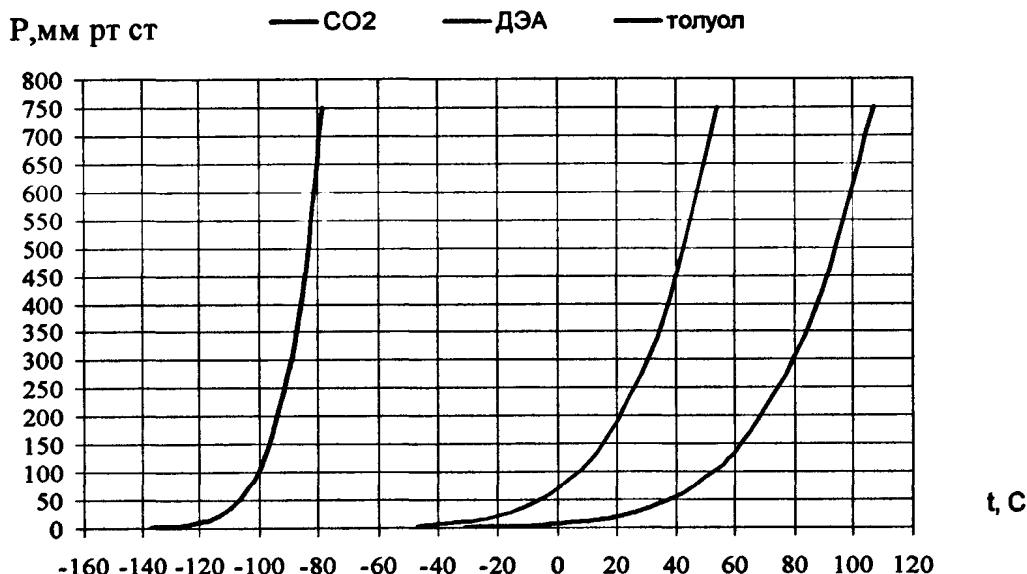


Рис. 5.1. Зависимость давления насыщенного пара ДЭА, толуола и  $\text{CO}_2$  от температуры

Таким образом, содержание паров органических веществ в газовой фазе в общем случае есть функция температуры. Следует учитывать также тот факт, что равновесное давление паров ДЭА над растворами его карбамата будет ниже, чем равновесное давление над чистым ДЭА. Поскольку в рамках данной работы не исследовался состав газовой фазы над насыщенными растворами карбаматов аминов, в расчетах равновесное давление ДЭА над данными растворами будет принято равным давлению над чистым ДЭА. В табл. 5.1. приведены данные по составу газовой фазы в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле в зависимости от температуры.

Таблица 5.1.

Состав газовой фазы в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле в зависимости от температуры при давлении над раствором 1 атм..

T, K	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
285	0,158	0,026	0,816
295	0,237	0,045	0,718
308	0,434	0,059	0,507

Как видно из представленного места высокое содержание паров органических соединений.

### 5.1.2 Изотопный анализ газа

В настоящей работе использован масс-спектрометрический анализ газа, покидающего нижний узел обращения потоков фаз. Описание применяемой при анализе аппаратуры и методики осуществления изотопного анализа приведены ниже в рамках текущего раздела.

#### 5.1.2.1 Назначение и устройство масс-спектрометра МИ-1309.

Масс-спектрометр МИ-1309 предназначен для периодического анализа изотопного состава газов, жидкостей и твердых веществ. Анализ сводится к следующим операциям:

1. Превращение молекул анализируемого вещества в положительные ионы и создание направленного пучка ионов, обладающих постоянной энергией;
2. Разделение ионного пучка на составляющие компоненты по значениям  $m/e$  ( $m$  - масса,  $e$  - заряд);
3. Раздельное измерение и регистрация интенсивности каждого компонента ионного пучка.

Эти операции осуществляются соответственно в ионном источнике, анализаторе и приемнике ионов. Кроме перечисленных основных узлов масс-спектрометр содержит также вакуумную систему, систему напуска газа и измерительную часть, предназначенную для питания источника и анализатора, регулировки электрических и магнитных полей, измерения и регистрации ионного тока, индикации массовых чисел и др.

Масс-спектрометр МИ-1309 относится к статическим приборам. Разделение ионного пучка на составляющие компоненты осуществляется в поперечном, однородном секторном магнитном поле. Упрощенная принципиальная схема прибора представлена на рис. 5.2.

Прибор снабжен двумя ионными источниками (ИИ). В газовом ИИ

ионизация молекул газа осуществляется электронами, испускаемыми накаленным катодом. В ИИ для анализа твердых веществ ионы образуются при испарении молекул (атомов) вещества с накаленной поверхности ленты или проволоки из тугоплавкого металла. Образовавшиеся положительные ионы получают ускорение в электрическом поле и фокусируются в узкий пучок вытягивающим, фокусирующим и ускоряющим электродами. Из ионного источника ионы выходят с постоянной энергией:

$$\frac{mV^2}{2} = eU \quad (5.5),$$

где  $V$ - скорость ионов ,  $U$ - ускоряющая разность потенциалов.

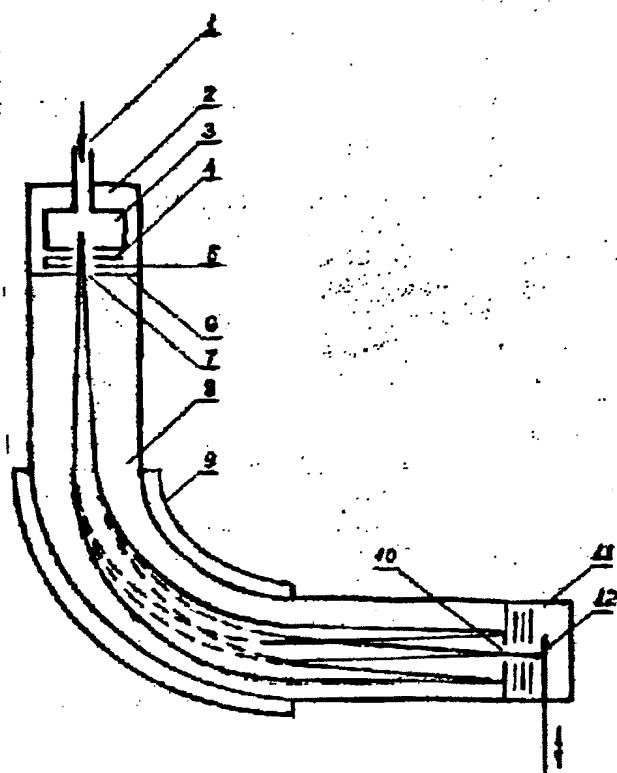


Рис. 5.2. Принципиальная схема  
масс – спектрометра.

1. ввод анализируемого газа;
2. источник ионов;
3. ионизационная камера;
4. вытягивающий электрод;
5. фокусирующий электрод;
6. ускоряющий электрод;
7. выходная щель источника ионов;
8. камера анализатора;
9. полюсные  
наконечники  
электромагнита;
10. входная щель приемника ионов;
11. приемник ионов;
12. выдвижной коллектор ионов.

Ионный пучок проходит через камеру анализатора (КА), помещенную в поперечное однородное магнитное поле

и разделяется на отдельные составляющие ионные лучи, отличающиеся друг от друга отношением  $m/e$ . Используемое в МИ-1309 секторное магнитное поле, помимо анализирующего действия, производит фокусировку каждого из

составляющих ионного пучка по направлению .

Радиус траектории иона в магнитном поле определяется соотношением (5.6):

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{e}} = 300\text{мм} \quad (5.6),$$

где  $B$  – магнитная индукция,  $U$  – ускоряющее напряжение. Радиус траектории задается положением выходной щели источника и входной щели приемника ионов. Попадают в коллектор приемника только те ионы, для которых при заданных значениях  $U$  и  $B$  соблюдается равенство (5.6). Меняя величину  $B$  при  $U = \text{const}$  через щель приемника пропускают ионы различных масс. Величина ионного тока в цепи коллектора ионов является мерой содержания ионов с данной массой.

Так как величины ионных токов очень малы ( $10^{-9} \div 10^{-15} \text{ А}$ ), то измерение этих токов производится после предварительного усиления электрометрическим усилителем с линейной характеристикой. Мерой ионного тока является падение напряжения на выходных сопротивлениях усилителя ионного тока (УИТ).

Осуществляя непрерывную развертку, можно последовательно регистрировать на диаграмме самопишущего прибора масс-спектры анализируемых веществ. Масса ионов, отвечающая данному пику на диаграмме, определяется по шкале индикатора массовых чисел (ИМЧ), работающего по принципу измерения напряженности магнитного поля в зазоре электромагнита.

#### 5.1.2.2 Методика отбора проб на изотопный анализ, обработка масс-спектров.

Отбор проб на изотопный анализ осуществляется на нижнем конце колонны изотопного обмена, обогащённом по изотопу  $^{13}\text{C}$  и обеднённом по изотопу  $^{18}\text{O}$ . Изотопный анализ осуществляется на масс-спектрометре МИ-1309 . Отбор пробы осуществляется по описанной ниже методике.

Перед напуском пробы производится вакуумирование системы отбора проб посредством форвакуумного насоса. К системе отбора проб (см. рис.3.1) присоединяется ампула – пробоотборник (40), кран (22) устанавливается в положение “ФВН (23) - кран (21)”, кран (21) устанавливается в положение “кран (22) – кран (20); кран (20) выставляется в положение “кран (21) - ловушка (27) – кран (19)”, при этом кран (19) закрыт; кран (28) находится в положении ловушки (27) - ампула (40), кран (26) находится в положении “термопарная лампа (24) – ртутный вакууметр (25)” или в положении “термопарная лампа (24) – ртутный вакууметр (25) – ловушка (27)”.

Контроль вакуума в системе осуществляется ртутным мановакууметром (25) (до 1 мм.рт.ст.), а также термопарной вакууметрической лампой ПМТ-2 (24) ( $1 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.). При достижении вакуума не менее 0,01 мм рт.ст. система отбора проб готова к напуску пробы.

Напуск пробы производится следующим образом. Краны (20) и (26) переводятся в нейтральное положение. Далее производится скачивание объема так называемой “застойной зоны” - пространства, ограниченного краном (19) и газовой коммуникацией, соединяющей колонну изотопного обмена (1) с десорбером (3), для чего путем осторожного поворота крана (32) в положение “кран (20) – колонна изотопного обмена (1)” в систему напускается 60 - 65 мм рт.ст. газа (контроль проводится по ртутному вакууметру (26)). Затем кран (20) поворачивается в положение “кран (19) – кран (21)”. Система вакуумируется до нулевого перепада по ртутному вакууметру (25), затем – до вакуума не менее 0,01 мм рт. ст., контроль за которым осуществляется посредством термопарной лампы, кран (26) при этом должен находиться в положении “термопарная лампа (24) – ртутный вакууметр (25)”. Далее кран (20) переводится в положение “кран (21) – ловушка (27)”. Далее кран (19) медленно переводится в положение “кран (20) – колонна изотопного обмена (1)” и в систему напускается 35 - 40 мм рт.ст. газа. Далее кран (20) плавно переводится в положение “кран (19) – ловушка (27)”, при этом на мановакууметре (25) перепад должен понизится на 15 - 20 мм.рт.ст.

Потом кран (20) переводится в нейтральное положение , ампула (40) замораживается жидким азотом в течение 1 - 2 минут , после чего кран (20) переводится в положение “кран (21) – ловушка (27)”. Ампула (28) откачивается в течение двух-трех минут (при этом ампула находится при температуре жидкого азота), далее кран (20) переводится в нейтральное положение, кран (28) закрывается, ампула (40) отсоединяется от системы отбора проб.

Далее на масс-спектрометре МИ-1309 производится измерение концентрации изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  в отобранный пробе. Природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1,1% ат. Кислород имеет три стабильных изотопа:  $^{16}\text{O}$  – 99,76%;  $^{17}\text{O}$  – 0,048% ;  $^{18}\text{O}$  – 0,2% ат. Таким образом, существуют следующие наиболее распространённые изотопные комбинации молекулы  $\text{CO}_2$  с соответствующими массовыми числами:  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  – 44;  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  – 45;  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  – 45;  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  – 46. Другие возможные изотопные комбинации  $\text{CO}_2$  в газе природного изотопного состава фактически отсутствуют. Ввиду того, что природное содержание  $^{13}\text{C}$  в 23 раза больше природного содержания  $^{17}\text{O}$  (1,1% и 0,048% соответственно), наличие молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  в анализируемом на масс-спектрометре газе в данной работе не учитывалось. Вследствие этого, пик с массовым числом 45 соответствует изотопной разновидности  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ .

Содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  в анализируемой пробе газа рассчитывается по формуле:

$$x_{^{13}\text{C}} = \frac{I_{45}}{I_{44} + I_{45}} \quad (5.7),$$

где  $I_{44}$  и  $I_{45}$  – интенсивность 44-го и 45-го пиков на масс-спектрограмме соответственно. Интенсивность пика определяется как произведение его высоты на коэффициент усиления шкалы прибора, на которой был записан пик.

### 5.1.2.3 Частота отбора проб на изотопный анализ.

При проведении изотопного анализа одним из ключевых вопросов является частота отбора проб. Фактически при проведении работы колонна работает в импульсном режиме. Для поддержания условий безотборного режима работы

необходимо, чтобы количество разделяемого элемента в отобранный пробе не превышал 1% от величины максимального отбора  $B_{\max}$ . Величину  $(B_{\max}/L)$  можно найти по следующему соотношению:

$$(B_{\max}/L) = 1 - \frac{X_b - X_f}{X_b - \frac{X_f}{\alpha - \epsilon X_f}} \quad (5.8),$$

где  $L$  – поток по колонне;  $X_f$ ,  $X_b$  – начальная концентрация целевого изотопа и достигаемая концентрация соответственно;  $\epsilon$  – коэффициент обогащения ( $\epsilon = \alpha - 1$ ). Величина  $(B_{\max}/L)$  при исходной концентрации изотопа 1,1 % (ат.) и различной степени разделения составляет:

K	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
$(B_{\max}/L), \%$	8,920	4,668	3,161	2,390	1,921

Допустимая величина  $(B_{\text{доп}}/L) = (B_{\max}/L)/100$ .

Объём вакуумной системы для отбора проб из газового потока составляет 42 см<sup>3</sup>. При отборе пробы (см. разд. 5.1.2.2.) сначала спускается объём застойной зоны (для чего в вакуумную систему напускается некоторое количество газа, давление которого составляет 60 мм рт.ст.), затем непосредственно отбирается проба (давление пробы составляет до 40 мм рт.ст.). В целом при отборе одной пробы в систему объёмом 42 см<sup>3</sup> напускается некоторое количество газа, давление которого не превышает 100 мм рт.ст. (13328 Па). По закону Менделеева – Клайперона может быть вычислено количество отбираемого газа:

$$n_r = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{13328 \cdot 4,2 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot T} \quad (5.9).$$

Учитывая, что в отобранным газе доля CO<sub>2</sub> составляет  $X_{\text{CO}_2}$ , количество CO<sub>2</sub> составляет:

$$n_{\text{CO}_2} = n_r \cdot X_{\text{CO}_2} \quad (5.10)$$

Поток CO<sub>2</sub> по колонне можно рассчитать по следующей формуле:

$$L = \frac{60 \cdot L_{уд} \cdot S \cdot C \cdot r}{1000} \quad (5.11),$$

где  $L$  – поток  $\text{CO}_2$ , моль/ч;  $L_{уд}$  – плотность орошения,  $\text{мл}/\text{см}^2 \text{ мин}$ ;  $S$  – площадь сечения колонны,  $\text{см}^2$ ;  $C$  – концентрация амина в растворе, моль/л;  $r$  – мольное отношение, моль  $\text{CO}_2$ /моль амина.

Доля отбираемого на анализ  $\text{CO}_2$  от его часового потока по колонне составляет:

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{L} \cdot 100\% \quad (5.12).$$

Согласно выражениям (5.11) и (5.12),  $(B/L) = f(L_{уд}, C, r)$ , или  $(B/L) = f(G_{уд})$ , где  $G_{уд} = L_{уд} \cdot C \cdot r$  – удельный поток газа в колонне. В табл. 5.2 приведены значения  $(B/L)$  (в %) при различных значениях  $G_{уд}$  и  $T$ . На рис. 5.3 показана зависимость  $(B/L)$  (в %) =  $f(L, T)$  и приведены уровни  $(B/L)_{\text{доп}}$  (в %) для различной степени разделения.

Таблица 5.2

Доля отбираемого на анализ потока при различном потоке газа и температуре для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле.

$L$ , моль/ч	$(B/L)$ , %		
	$T = 285 \text{ K}$	$T = 295 \text{ K}$	$T = 308 \text{ K}$
0,25	0,076	0,064	0,048
0,5	0,038	0,032	0,024
0,75	0,025	0,021	0,016
1	0,019	0,016	0,012
1,5	0,019	0,011	0,008

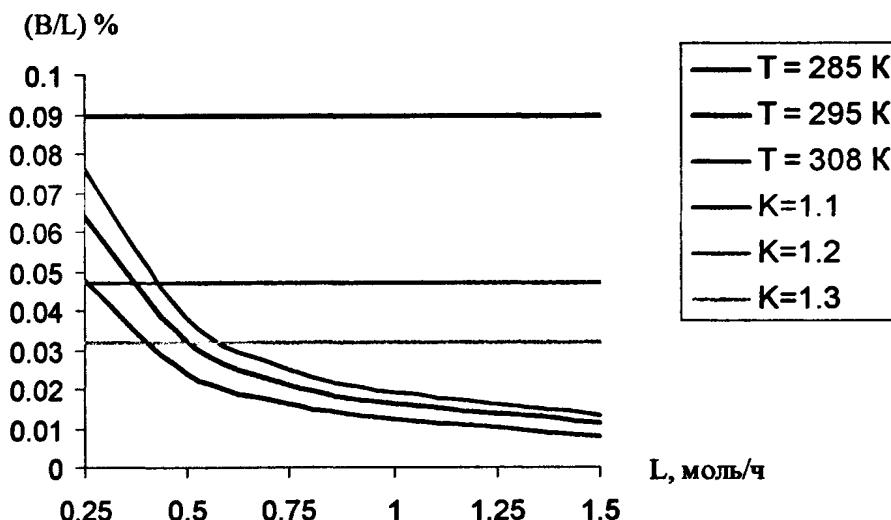


Рис. 5.3 Отбор проб и уровни допустимого отбора (горизонтальные линии).

Как видно из рис. 5.3, отбор проб на изотопный анализ при малых потоках и высоких значениях степени разделения нельзя проводить ежечасно (кривые на рис.5.3 соответствуют ежечасному отбору проб). В настоящей работе отбор проб производился не чаще 1 раза в 2 часа при потоках менее 0,75 моль/ч, и не чаще 1 раза в 1,5 часа при более высоких значениях потока  $\text{CO}_2$ .

#### 5.1.2.4 Особенности изотопного анализа.

В ходе проведения предварительных экспериментов было обнаружено, что содержащиеся в газовом потоке пары диэтиламина и толуола существенно осложняют изотопный анализ. Согласно источнику [143], в масс-спектре толуола наблюдаются пики различной интенсивности во всём диапазоне масс 40 – 50 (масс - спектр толуола приведён на рис.5.4), диэтиламин даёт метастабильный пик с наблюдаемой массой 46,1. Также согласно [143], пики с массами 31, 45, 59, 73, 87, 101 могут отвечать т.н. перегруппировочным ионам ряда насыщенных аминов. В ходе проведения работы был получен масс-спектр диэтиламина, который приведён на рис.5.5. В нём наблюдается интенсивный пик 44, а также пики 45 и 46 существенно меньшей интенсивности.

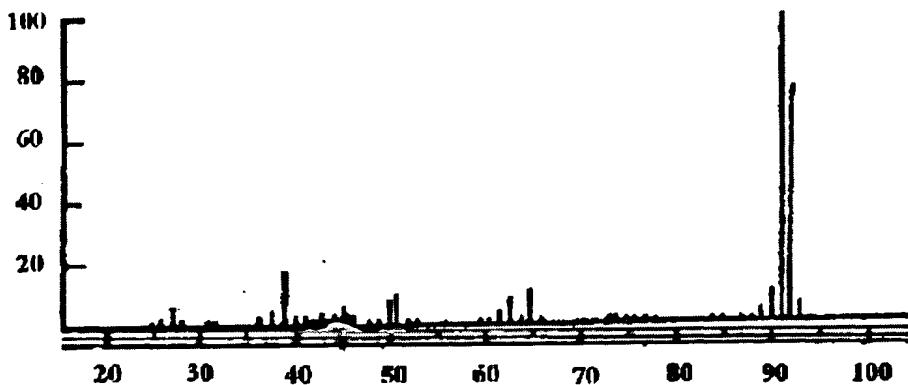


Рис.5.4 Масс-спектр толуола.

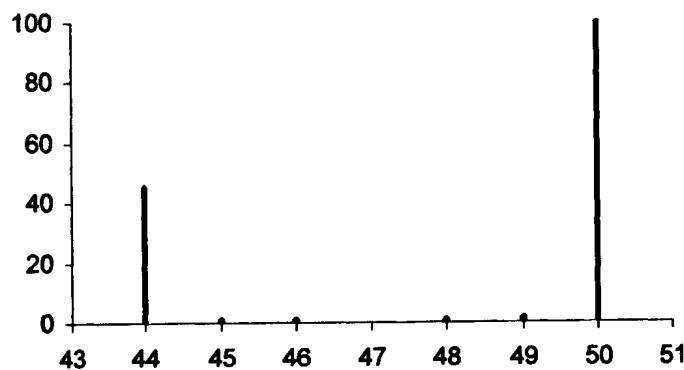


Рис 5.5 Масс-спектр диэтиламина в интервале масс 44

Наложение на изотопные пики 44, 45, 46 осколков органических молекул привело к необходимости тщательной очистки отбираемой на анализ пробы газа. Как уже отмечено выше, масс-спектрометрический анализ пробы без специальной подготовки невозможен, поскольку получаемые результаты невоспроизводимы, газ природного изотопного состава имеет неправдоподобно высокую концентрацию  $^{13}\text{C}$  (до 2 ат. %). Из литературы известно, что для подготовки проб  $\text{CO}_2$  к масс-спектрометрическому анализу использовались силикагелевые ловушки, охлаждаемые сухим льдом (кристаллический  $\text{CO}_2$ ,  $t_{\text{пл}} = -78^{\circ}\text{C}$ ). В связи с этим в конструкции системы отбора газовых проб на изотопный анализ была предусмотрена подобная ловушка (см. рис. 3.1, п.27). Опытным путем было

установлено, что при описанном выше режиме охлаждения ловушки количество CO<sub>2</sub>, напускаемое в ампулу (рис. 3.1., п.40), ничтожно мало, т.е. при имеющемся в системе отбора проб давлении практически весь CO<sub>2</sub> переходит в кристаллическое или адсорбированное состояние. Таким образом, охлаждение ловушки до температуры – 78<sup>0</sup>C нецелесообразно. В качестве сорбента был также использован активированный уголь БАУ, т.к. органические примеси имеют к активированным углям большее химическое сродство, однако при испытании угля БАУ были получены неудовлетворительные результаты: CO<sub>2</sub> достаточно существенно адсорбируется даже при комнатной температуре, результаты изотопного анализа показывают существенное даже по сравнению с силикагелем завышение природной концентрации <sup>13</sup>C. В связи с вышесказанным оптимальным сорбентом следует считать силикагель. Отбор проб на изотопный анализ осуществлялся согласно методике, описанной в разд.5.1.2.2. Газ после прохождения силикагелевой ловушки попадает в ампулу – пробоотборник. Как показали эксперименты, этот газ содержит очень малые количества паров диэтиламина и толуола, т. к. масс – спектрометрический анализ проб показал наличие пика 48, который наблюдается в масс – спектре амина и растворителя (при этом силикагелевая ловушка находится при комнатной температуре). Было отмечено, что при замораживании ампулы жидким азотом на её стенках появляются очень мелкие кристаллы (CO<sub>2</sub> переходит в кристаллическое состояние). Учитывая данный факт, порядок подготовки проб был модифицирован следующим образом: газ из системы отбора проб пропускался через силикагелевую ловушку, находящуюся при комнатной температуре, далее ампула (рис.3.1, п.40) замораживалась жидким азотом ( $t_{кип} = -196^{\circ}\text{C}$ ), после чего несконденсировавшийся газ откачивался форвакуумным насосом, затем ампула отогревалась до комнатной температуры (кристаллический CO<sub>2</sub> переходит в газообразное состояние, ампула отключена от вакуумной системы), после чего проба готова для анализа. При анализе полученных таким образом проб пик 48 не

наблюдался, отмечена высокая воспроизводимость результатов при измерении природной концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$ .

### 5.1.3 Методики обработки экспериментальных данных.

В данном разделе рассматриваются методики обработки данных, используемые для определения коэффициентов разделения в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле и параметров, характеризующих эффективность массообмена в указанной системе (ВЭТС и коэффициента массопередачи). При этом предполагается, что эксперименты проводятся в безотборном режиме работы установки (см. гл. 4). Основной первичной характеристикой для процессов разделения изотопов является степень разделения исследуемых изотопов, получаемая при достижении установкой стационарного состояния (при этом с методической точки зрения неважен режим работы установки – с отбором или безотборный). Определение степени разделения изотопов в стационарном состоянии, или максимальной степени разделения является основной задачей первичной обработки экспериментальных данных.

Во время проведения эксперимента по разделению изотопов углерода контролируется изотопный состав в нижней части колонны согласно методике, описанной в разделе , на основании данных о концентрации изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  вычисляется степень разделения по формуле (5.13):

$$k_{\tau} = \frac{x_{^{13}\text{C},\tau}}{x_{^{13}\text{C},0}} \quad (5.13),$$

где  $x_{^{13}\text{C},\tau}$  – атомная концентрация  $^{13}\text{C}$  в определенный момент времени  $\tau$ ,  $x_{^{13}\text{C},0}$  – атомная концентрация  $^{13}\text{C}$  в начальный момент работы установки (определяется экспериментально в начале каждого опыта).

Теоретически максимальная степень разделения достигается при бесконечно большом времени работы установки. Практически в случае достижения установкой стационарного состояния (в этом случае  $k_{i-1} = k_i = k_{i+1} = k_{\max}$ ) максимальная степень разделения определяется экспериментально по

результатам изотопного анализа. В противном случае величина  $k_{\max}$  может быть определена расчетными методами. В данной работе применялось два метода: расчет по сокращенному уравнению Бабкова-Жаворонкова (5.14):

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\ln\left(\frac{k_{\max} - 1}{k_{\max} - k_1}\right)}{\ln\left(\frac{k_{\max} - 1}{k_{\max} - k_2}\right)} \quad (5.14),$$

где  $\tau_1, \tau_2$  – время от момента начала опыта;  $k_1, k_2$  – степень разделения в момент времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно. Поскольку уравнение (5.14) является трансцендентным, его решение относительно  $k_{\max}$  осуществляется итерационным подбором величины  $k_{\max}$ . Второй способ основан на применении линеаризованного уравнения Бабкова-Жаворонкова, которое может быть представлено в виде формулы (5.15):

$$\frac{1}{k_\tau - 1} = \frac{1}{k_{\max} - 1} + \frac{\tau_0}{k_{\max} - 1} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (5.15),$$

где  $k_\tau$  – степень разделения, достигаемая в колонне к моменту времени  $\tau$ ;  $\tau_0$  – время релаксации (гипотетическое время, за которое колонна выходит на стационарное состояние при условии, что перенос изотопа по колонне постоянен и равен первоначальному максимальному переносу). В координатах  $1 / (k_\tau - 1)$  –  $1/\tau$  зависимость носит линейный характер. Тангенс угла наклона линии равен  $\tau_0 / (k_{\max} - 1)$ , а отрезок, осекаемый прямой на оси ординат, равен  $1 / (k_{\max} - 1)$ . Таким образом можно определить величину  $k_{\max}$ . Следует отметить, что расчеты по второму способу дают наименьшую ошибку в случае значительного удаления от равновесия, т.е. при  $k_\tau \ll k_{\max}$ . По мере приближения значений  $k_\tau$  к  $k_{\max}$  ошибка определения существенно возрастает. Указанные закономерности характерны только для второго метода расчета и обусловлены допущениями, сделанными при линеаризации уравнения Бабкова-Жаворонкова.

## 5.1.3.1. Методика определения

эффективности массообмена в  
системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле.

В качестве критерия оценки эффективности массообмена в настоящей работе используются следующие величины: высота, эквивалентная теоретической ступени разделения (ВЭТС), и объемный коэффициент массопередачи  $K_{Ox}$ . Высота, эквивалентная теоретической ступени разделения, вычисляется по формуле (5.16), объемный коэффициент массопередачи - по формуле (5.17):

$$h_s = \frac{h_{KIO}}{N_{TCP}} \quad (5.16),$$

$$K_{Ox} = \frac{G_{y\vartheta}}{h_s} \quad (5.17),$$

где  $h_{KIO}$  – высота насадочного слоя колонны изотопного обмена,  $N_{TCP}$  – число теоретических ступеней разделения в данной колонне,  $G_{y\vartheta}$  – удельный поток газа по колонне изотопного обмена. Формула (5.17) является частным случаем уравнения (5.18), справедливого в области малых концентраций тяжелого компонента [25] :

$$K_{Ox} = \frac{G_{y\vartheta}}{h_{Ox}} \quad (5.18),$$

$h_{Ox}$  – высота единицы переноса в жидкой фазе.

Как известно, при малых значениях коэффициента разделения  $h_s \approx h_{Ox}$ , и уравнение (5.18) может быть преобразовано в уравнение (5.17).

Число теоретических ступеней разделения вычисляется по уравнению Фэнске (5.19), исходя из предположения о работе установки в безотборном режиме:

$$N_{TCP} = \frac{\ln k_{\max}}{\ln \alpha} \quad (5.19),$$

в котором  $k_{\max}$  – максимальная степень разделения изотопов углерода, достигаемая на данной колонне,  $\alpha$  - коэффициент разделения в рассматриваемой системе.

На основании полученных экспериментально данных об удерживающей способности колонны изотопного обмена и системы обращения потоков  $\Delta H_{KIO}$ ,  $\Delta H_{HVOI}$  и рассчитанному по описанной выше методике ЧТСР по уравнению Бабкова – Жаворонкова (5.20) может быть построена кинетическая кривая, описывающая данный эксперимент.

$$\tau = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \left\{ \frac{\Delta H_{KIO}}{N_{TCP} \cdot L} \cdot \left[ \frac{\alpha \cdot (\alpha^{N_{TCP}} - 1)}{\alpha - 1} - N_{TCP} \right] + \frac{\Delta H_{HVOI}}{L} \cdot (\alpha^{N_{TCP}} - 1) \right\} \cdot \ln \frac{\alpha^{N_{TCP}} - 1}{\alpha^{N_{TCP}} - k_\tau} \quad (5.20),$$

где  $\Delta H_{KIO}$ ,  $\Delta H_{HVOI}$  – удерживающая способность колонны изотопного обмена (КИО) и нижнего узла обращения потоков фаз соответственно,  $L_{KIO}$  – поток по колонне изотопного обмена,  $\tau, k_\tau$  – время с момента начала работы установки и степень разделения изотопов углерода, достигнутая к данному моменту времени,  $k_m$  – максимальная степень разделения,  $N_{TCP}$  – число теоретических ступеней разделения,  $\alpha$  – коэффициент разделения в исследуемой системе.

– Результаты обработки экспериментальных данных по методикам данного раздела приводятся в разделе, посвящённом изучению эффективности массообмена.

### 5.1.3.2. Методика определения коэффициента разделения в системе $CO_2$ – карбамат ДЭА в толуоле.

Способ, применяемый в настоящей работе, основан на применении уравнения Бабкова-Жаворонкова (5.20), модифицированного для области малых концентраций и малых значений величины  $\alpha$  (5.21):

$$\frac{\alpha - 1}{\alpha} = \frac{\left[ \Delta H_{KIO} \cdot \left( \frac{k_m - 1}{\ln k_m} - 1 \right) + \Delta H_{HVOI} \cdot (k_m - 1) \right]}{\tau \cdot L_{KIO}} \cdot \ln \left( \frac{k_m - 1}{k_m - k_\tau} \right) \quad (5.21),$$

обозначения аналогичны таковым в уравнении (5.20).

Для расчетов по уравнению (5.21) необходимы сведения о величине максимальной степени разделения, которая рассчитывается в соответствии с

методиками, изложенными в текущем разделе. Необходимо подчеркнуть, что при расчетах по данному способу величина  $\tilde{\epsilon} = \frac{\alpha - 1}{\alpha}$  вычисляется для каждого известного значения  $k_n$ , полученные значения усредняются, величина коэффициента разделения вычисляется по уравнению (5.22):

$$\alpha = \frac{1}{1 - \tilde{\epsilon}} \quad (5.22).$$

### 5.1.3.3 Методика определения удерживающей способности нижнего узла обращения потоков фаз.

Как отмечалось в разд.1, в карбаматном способе тяжелый изотоп углерода  $^{13}\text{C}$  концентрируется в жидкой фазе, т.е. обогащенной по  $^{13}\text{C}$  относительно природного уровня является нижняя часть разделительной установки, в связи с чем возникает необходимость определения удерживающей способности нижнего узла обращения потоков фаз. Значения удерживающей способности нижнего узла обращения потоков фаз в данной работе используются для расчета эффективного коэффициента разделения в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат амина в толуоле, для расчета кривой накопления по уравнению Бабкова-Жаворонкова и др. Определение удерживающей способности основано на удалении химически связанного  $\text{CO}_2$  из узла обращения потоков посредством его промывания растворителем. Это осуществляется путем затопления насадочного слоя десорбера растворителем при соответствующем режиме работы колбонагревателя (рис.3.1, п.53) (схема 1), или путем промывания через кран (рис.3.1, п.19) (схема 2). Как отмечалось в разд. 3.1.2, при включении верхнего и нижнего нагрева колбонагревателя (53) более чем на 45 % от максимальной мощности происходит затопление насадочного слоя десорбера в статических условиях. Таким образом, помещая растворитель (толуол) в куб-кипятильник (рис. 3.1., п.3 "К") и осуществляя затопление насадки, можно перевести в раствор химически связанный  $\text{CO}_2$ . Методика определения удерживающей способности НУОП следующая:

1. Залить в куб-кипятильник через кран (17) и гидрозатвор (52) 0,7 л толуола;
2. Включить верхнюю и нижнюю секцию обогрева колбонагревателя (53);
3. Включить в сеть ЛАТР (49) и выставить на нем напряжение ~ 70 В;
4. Через 10 –15 минут произойдет затопление насадки, фронт жидкости необходимо довести до верхней части секции “О” десорбера;
5. Отключить нагрев верхней и нижней секций колбонагревателя, а также ЛАТРа.
6. После стекания раствора в куб-кипятильник эвакуировать его в нижнюю емкость “Е2” (33) согласно описанной в разд.3.1.3. методике;
7. Раствор из емкости “Е2” слить в мерную колбу, довести объем жидкости в мерной колбе довести до метки растворителем.

Определение удерживающей способности может быть осуществлено двумя способами: определением количества химически связанных  $\text{CO}_2$  согласно методике, описанной в разд. 2.1.1.(в этом случае необходимо промывание по схеме 2); или определением концентрации амина в полученным при промывании НУОП растворе по методике, описанной в разд. 3.1.4 (промывание по схеме 1). В последнем случае необходимо также задаться величиной мольного отношения  $\text{CO}_2/\text{амин}$  для вычисления количества химически связанных  $\text{CO}_2$ . Как известно, для растворов ДЭА в толуоле величина мольного отношения мало меняется при изменении концентрации ДЭА в растворе, вследствие чего может быть рассчитана величина общего содержания химически связанных  $\text{CO}_2$  при температуре опыта. Опытным путем установлено, что методы в пределах ошибки измерения дают аналогичный результат.

## 5.2 Исследование процесса разделения изотопов в системе $\text{CO}_2$ – карбамат ДЭА в толуоле.

Массообмен в указанной выше системе был исследован в расширенном интервале комнатных температур – от 285 К до 308 К, также был определен

эффективный коэффициент разделения в данной системе в указанном интервале температуры. Эксперименты были выполнены с использованием установки для разделения изотопов методом ХИО с термическим обращением потоков фаз, изображенной на рис. 3.1, разд. 3.1. Эксперименты проводились в безотборном режиме работы установки с использованием колонн изотопного обмена диаметром 12 мм и 18 мм, заполненных спирально-призматической насадкой с размером элемента  $1\times 1\times 0,2$  мм и  $2\times 2\times 0,2$  мм соответственно. Сводные данные об условиях экспериментов и изменении концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$  с течением времени даны в табл.5.3. Данные этих экспериментов использованы как для определения эффективного коэффициента разделения изотопов углерода, так и для определения эффективности массообмена в данной системе. Методики определения значений эффективного коэффициента разделения и массообменных характеристик приведены в разд. 5.1.3.

Таблица 5.3.

Сводные данные об изменении концентрации  $^{13}\text{C}$  в ходе экспериментов по разделению изотопов углерода карбаматным способом с использованием системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле.

$L_{\text{удр}}$ $\text{МЛ}/\text{см}^2$ .	$\varnothing_{\text{кио}}$ мм	$\tau, \text{ч}$	$1^*/\text{ч}$	2	3	4	5	$4,5^*/\text{ч}$	6	7 <sup>*</sup> /	8	9	10	12	18	30
мин	Т, К	$k_t$														
1,33			1,049		1,083			1,106		1,122		1,129				
2,50	285		1,055		1,077			1,086		1,089		1,092				
3,95		1,049		1,065		1,069*	1,073	1,071								
4,0	295			1,112			1,098			1,100						
2,75		1,039*	1,045	1,068		1,089	1,117*	1,116	1,112							
1,91	18		1,016		1,032		1,045	1,052*	1,059							
0,75				1,125			1,205									
0,97	308		1,033		1,056		1,077		1,095		1,107					
2,10				1,046		1,079		1,100		1,113						
3,94			1,045		1,065		1,074*	1,079	1,083		1,081					

Таблица 5.3. Продолжение.

$L_{уд}$ , МЛ/СМ <sup>2</sup> .	$\varnothing_{кио}$ , мм	$\tau, ч$	1' / 1,5	2	3	4	4,5' / 5	6	7' / 7,5	8	9	9	10	12	18	30
мин	т, К	T, K	$k_t$													
2,03			1,053		1,090		1,118		1,137		1,148					
3,81	295	12	1,055		1,093		1,112		1,116		1,120					
5,84			1,065	1,085		1,094		1,093		1,093						
4,07	308		1,043		1,065		1,089		1,100		1,108					

### 5.2.1 Определение

эффективного коэффициента

#### разделения в системе $\text{CO}_2$ – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле

Как отмечено в разд.1, сведения о коэффициентах разделения изотопов углерода в системах состава  $\text{CO}_2$  – карбамат первичного или вторичного амина в безводном органическом растворителе достаточно немногочисленны, их значения определены главным образом для пониженной температуры (253 К), практически нет данных о температурной зависимости коэффициентов разделения (исключение составляет система  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане, для которой авторами [126] приводится уравнение зависимости коэффициента разделения от температуры). Для исследованной в рамках настоящей работы системы имеются данные о коэффициенте разделения при 253 К, в качестве растворителя использовался октан. Следует отметить, что значения коэффициента разделения в данной системе являются максимальными среди исследованных в работе [119]. Как отмечено выше, определение эффективного коэффициента разделения в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле выполнено с использованием установки для разделения изотопов углерода (см. рис. 3.1), при этом использованы колонны изотопного обмена диаметром 12 мм и 18 мм с насадкой СПН 1x1x0,2 мм и 2x2x0,2 мм соответственно. Определение коэффициента разделения произведено согласно методике, описанной в разд. 5.1.3.2. Результаты расчетов, а также необходимые для расчетов исходные данные (значения удерживающей способности насадки КИО и НУОП, поток в КИО и др.) приведены в табл. 5.4, сводные данные по определению коэффициентов разделения с усредненными в рамках каждого эксперимента значениями коэффициентов обогащения и разделения – в табл. 5.5 и на рис. 5.6.

Таблица 5.4.

Результаты расчетов значений эффективного коэффициента разделения в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле.

T, K	$\varnothing_{\text{КИО}}$ , мм	$L_{\text{уд}}$ , мл/с	$G_{\text{уд}}$ , мг-ат $\text{с}/\text{см}^2$	$\Delta H_{\text{нупол}}$ , моль ·мин	$\Delta H_{\text{кио}}$ , моль	$\tau, \text{ч}$						
						1,5	2	3	4	4,5	6	7,5
18	1,33	3,00	0,114	0,108	$k_t$	1,049	1,083	1,083	1,106	1,122	1,129	0,0115
	2,50	5,63	0,151	0,146	$\tilde{\varepsilon}$	0,0110	0,0111	0,0111	0,0112	1,0113	1,0116	1,0116
285	3,95	8,90	0,183	0,171	$\alpha$	1,0111	1,0112	1,0112	1,0116	1,0114	1,0114	1,0114

Таблица 5.4. Продолжение.

T, K	$\varnothing_{кио}$ , мм	$I_{уд}$ , мл/с	$G_{уд}$ , мг-ат $\cdot \text{мин}^2$	$\Delta H_{нуюи}$ , моль	$\Delta H_{кио}$ , моль	τ, ч						
						1,5	2	3	4	4,5	6	7,5
1,96	3,65	0,050	0,058	$k_t$	1,053	1,090	1,118	1,137	1,148			
				$\tilde{\varepsilon}$	0,0100	0,0099	0,0100	0,0099	0,0095			
				$\alpha$	1,0101	1,0100	1,0101	1,0100	1,0095			
295	12	3,81	6,86	0,075	0,074	$k_t$	1,055	1,093	1,112	1,116	1,121	
						$\tilde{\varepsilon}$	0,0082	0,0092	0,0094	0,0094	0,0078	0,0070
						$\alpha$	1,0083	1,0093	1,0094	1,0094	1,0079	1,0071
						$k_t$	1,065	1,085	1,094	1,093	1,093	
						$\tilde{\varepsilon}$	0,0102	0,0104	-	-	-	
						$\alpha$	1,0103	1,0105	-	-	-	

Таблица 5.4. Продолжение.

T, K	$\varnothing_{\text{кио}}$ , мм	L <sub>уд</sub> , мл/с	G <sub>уд</sub> , мг-ат н <sup>2</sup> ·ми н	$\Delta H_{\text{кио}}$ , моль	$\Delta H_{\text{кио},}$ моль	k <sub>t</sub>	$\tilde{\varepsilon}$	α	τ, ч					
									1,5	2	3	4	4,5	6
18	2,10	3,28	0,070	0,076	k <sub>t</sub>	1,046	$\tilde{\varepsilon}$	α	1,033	1,056	1,057	1,077	1,095	1,107
308	3,94	6,15	0,090	0,103	k <sub>t</sub>	1,045	$\tilde{\varepsilon}$	α	1,0062	1,0064	1,0064	1,0063	1,0064	1,0064
12	4,07	6,35	0,065	0,068	k <sub>t</sub>	1,043	$\tilde{\varepsilon}$	α	1,0065	1,0064	1,0062	1,0064	1,0058	1,0054

Таблица 5.5.

Сводные данные по результатам определения коэффициента разделения для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле.

T, K	насадка	$\varnothing_{\text{кио}}, \text{мм}$	$G_{\text{уд}}, \text{мг-ат}$ $\text{C}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	$\tilde{\varepsilon}$	$\tilde{\alpha}$	$\bar{\varepsilon}$
285	$2 \times 2 \times 0,2$ мм	18	8,90	0,0110	1,0111	$0,0112 \pm 0,0003$
			5,63	0,0112	1,0113	
			3,00	0,0112	1,0113	
295	$1 \times 1 \times 0,2$ мм	12	10,5	0,0103	1,0104	$0,0097 \pm 0,0015$
			6,86	0,0089	1,0090	
			3,65	0,0099	1,0100	
308	$1 \times 1 \times 0,2$ мм	12	6,35	0,0056	1,0056	$0,0060 \pm 0,0009$
	$2 \times 2 \times 0,2$ мм	18	6,15	0,0063	1,0063	
			3,28	0,0063	1,0063	
			1,51	0,0059	1,0059	

Анализ данных табл. 5.4, 5.5 и рис. 5.6 показывает, что значения коэффициента разделения не зависят как от потока  $\text{CO}_2$  в колонне изотопного обмена, так и от размера элемента насадки и диаметра колонны. Зависимость коэффициентов разделения и обогащения наблюдается только от температуры. Это свидетельствует о корректности использованной методики и достоверности полученных значений коэффициента разделения. Относительная ошибка коэффициента обогащения по данным табл. 5.5 не превышает 10 % (стандартное отклонение). Следует подчеркнуть, что измерение столь малых значений коэффициентов разделения наиболее целесообразно выполнять реализованным в рамках данной работы способом, т.к. применение иных экспериментальных способов (например, метод однократного уравновешивания и его модификации,

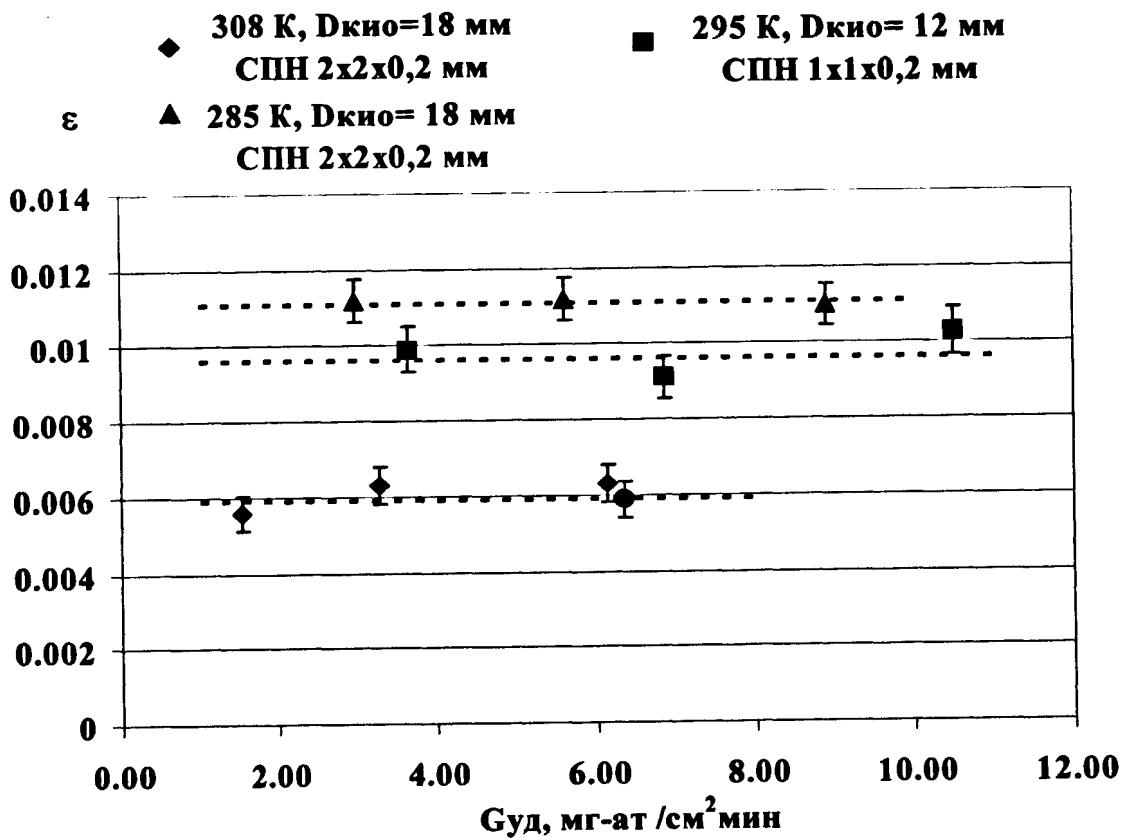


Рис. 5.6. Результаты определения коэффициента обогащения в системе  $\text{CO}_2$ -карбамат ДЭА в толуоле.

метод сокращения остатка, метод многократного уравновешивания) не позволяет получить достоверные значения с приемлемой точностью, а в ряде случаев не позволяет даже оценить направление изотопного эффекта без использования изотопнообогащенных препаратов. В последнем случае (при использовании изотопнообогащенных препаратов) метод сокращения остатка и метод многократного уравновешивания могут давать удовлетворительные результаты, однако это связано с усложнением конструкции экспериментальной установки и общим резким удорожанием исследований. К достоинствам использованного метода стоит отнести также то, что он позволяет одновременно получать как данные по коэффициентам разделения, так и по эффективности массообмена, а также гидродинамические характеристики процесса.

Представляется

целесообразным

дать

математическое описание полученной зависимости коэффициента разделения от температуры. Из литературы [25] известно, что данная зависимость для реакций химического изотопного обмена хорошо аппроксимируется уравнениями вида (5.23):

$$\ln(\alpha) = A + \frac{B}{T} \quad (5.23),$$

где  $T$  – температура,  $A$ ,  $B$  – коэффициенты, определяемые экспериментально.

Для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле на основе экспериментальных данных, приведенных в табл. 5.5, методом наименьших квадратов найдены следующие значения коэффициентов уравнения (5.23):  $A = -0,058$ ;  $B = 19,795$ .

Представляется оправданным сравнить полученные значения коэффициента разделения с аналогичными величинами для других систем, рекомендованных к использованию в карбаматном способе разделения изотопов углерода авторами [126], в исследованном интервале температуры. Одной из наиболее широко рекомендуемых пар амин-растворитель является раствор н-дибутиламина в октане, для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане имеются данные о температурной зависимости коэффициента разделения [126]. Результаты сравнения коэффициентов разделения для вышеупомянутых систем в расширенном интервале комнатной температуры приводятся на рис. 5.7. Как следует из данных рис. 5.7, для исследованной системы значения коэффициента обогащения превышают таковые для системы на основе ДБА в октане при температуре ниже 303 К примерно на 15 ÷ 20 %, и приблизительно равны в области более высоких температур. Следует также отметить более резкую зависимость коэффициента разделения от температуры для исследованной системы. Рассчитанные по уравнению (5.23) с использованием рекомендованных коэффициентов значения коэффициентов разделения для исследованной системы хорошо согласуются с экспериментально определенными в работе [126]

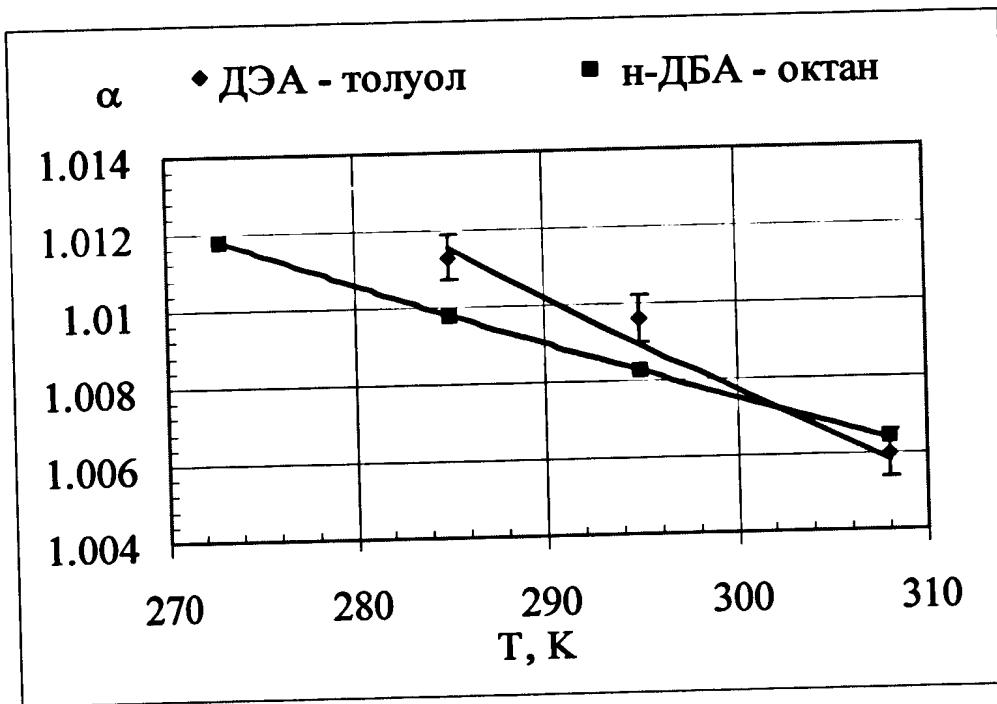


Рис.5.7. Зависимость коэффициента разделения от температуры для систем  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле;  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане (по литературным данным).

значениями (в [126] использована система на основе 1М раствора ДЭА в октане) при температуре 253 К.

При комнатной температуре (298 К) исследованная система, по-видимому, имеет преимущество перед рекомендованными в [121, 126] за счет более высоких коэффициентов разделения при приблизительно равных величинах ВЭТС. Исследованию величины ВЭТС и влиянию на нее различных факторов посвящен следующий раздел работы.

### 5.2.2. Исследование эффективности массообмена в системе $\text{CO}_2$ – карбамат 3М ДЭА в толуоле.

Исследование эффективности массообмена при разделении изотопов углерода было выполнено на лабораторной установке (рис. 3.1) в области относительной нагрузки от 0,05 до 0,6 от предельной в расширенном интервале комнатной температуры – (285 ÷ 308) К в колоннах различного диаметра (12 мм и 18 мм), заполненных спирально-призматической насадкой с размером элемента

$1 \times 1 \times 0,2$  мм и  $2 \times 2 \times 0,2$  мм соответственно. Процесс разделения проводился в области малых концентраций изотопа  $^{13}\text{C}$  в безотборном режиме работы установки. Методика обработки первичных экспериментальных данных приведена в разд.5.1.3.1. Основные результаты опытов по массообмену при использовании 3 М раствора ДЭА в толуоле представлены в табл. 5.6 и на рис. 5.8.

Таблица 5.6.

Сводные данные по массообменным характеристикам для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат 3М ДЭА в толуоле.

$\varnothing$ КИО, мм	T, K	$L_{уд}$ , мл/(см <sup>2</sup> ·мин)	$G_{уд}$ , мг-ат C / (см <sup>2</sup> ·мин)	$\phi$	ВЭТС, см	$K_{OYV}$ , мг-ат C / (см <sup>3</sup> · мин)
18	285	1,33	3,00	0,09	12,1	0,247
		2,5	5,63	0,16	19,6	0,287
		3,95	8,90	0,25	24,2	0,367
	295	0,75	1,35	0,05	6,4	0,221
		1,91	3,44	0,11	10,7	0,320
		2,75	4,95	0,16	11,7	0,423
		3,95	7,11	0,24	15,2	0,474
	308	1,0	1,51	0,05	6,0	0,262
		2,1	3,28	0,12	7,0	0,468
		3,9	6,15	0,21	11,2	0,543
12	295	2,03	3,65	0,21	7,8	0,466
		3,81	6,86	0,39	10,4	0,658
		5,84	10,50	0,60	14,5	0,727
	308	4,07	6,35	0,40	7,3	0,891

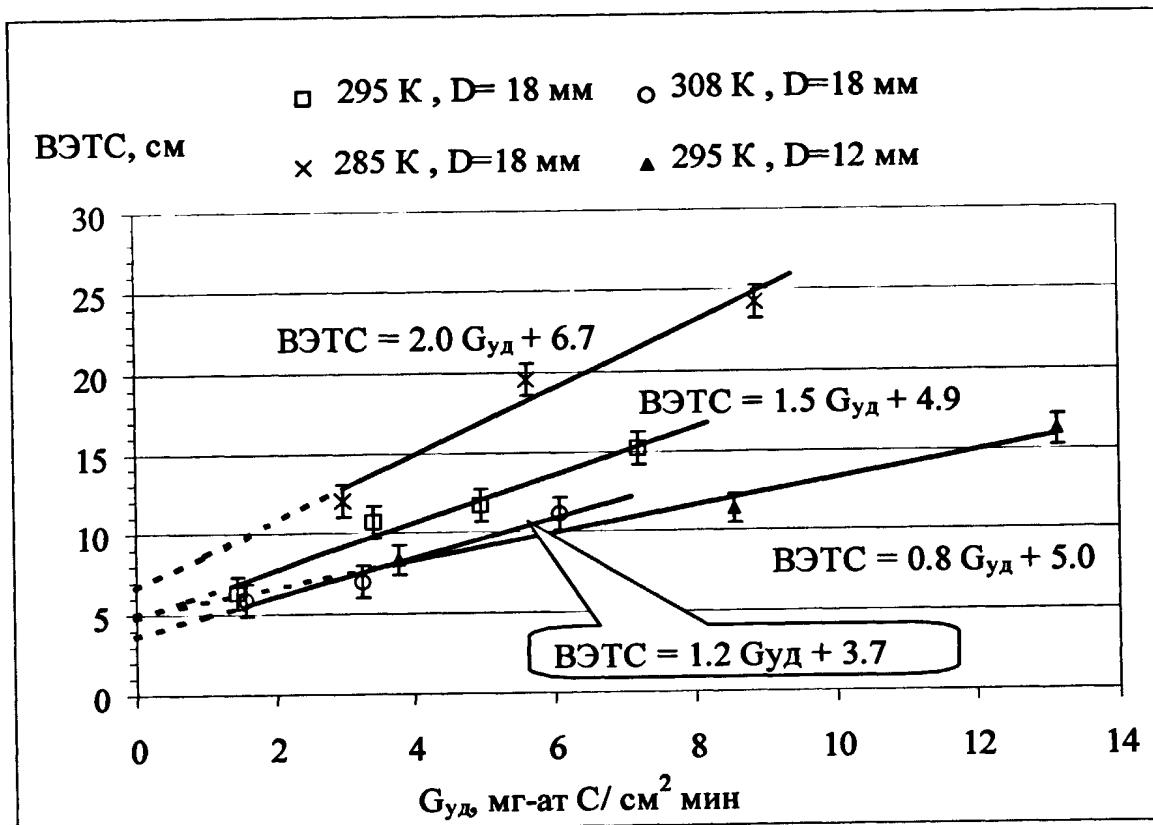


Рис. 5.8. Зависимость ВЭТС от потока  $\text{CO}_2$  при различной температуре для колонн диаметром 12 мм и 18 мм с насадкой СПН 1x1x0,2 мм и 2x2x0,2 мм соответственно.

Анализ данных табл. 5.6 показывает, что в исследованном интервале температуры и относительной нагрузки ВЭТС линейно зависит от удельного потока в колонне ( $R^2 = 0,96 \div 0,99$ ) при постоянной температуре проведения процесса. Значения ВЭТС возрастают с увеличением плотности орошения насадки КИО. Например, при температуре 295 К (насадка СПН 2x2x0,2 мм,  $\varnothing_{кио} = 18$  мм) с увеличением удельной нагрузки по газу в 5 раз значения ВЭТС возрастают примерно в 2,5 раза. На рис. 5.8 приведены зависимости ВЭТС от удельного потока газа по колонне, выраженные в форме линейной функции, для различных условий проведения процесса. Из литературы [25] известно, что экстраполяцией линейной функции зависимости ВЭТС от потока разделяемого элемента на нулевое значение потока может быть получена диффузационная составляющая ВЭТС при соответствующих условиях. Коэффициенты линейного

уравнения, аппроксимирующего зависимость ВЭТС от удельного потока газа по колонне, приведены в табл. 5.7. Следует отметить, что свободный член данной зависимости (В) равен диффузационной составляющей ВЭТС в данных условиях.

Таблица 5.7

Коэффициенты линейного уравнения вида  $B\text{ЭТС} = A \cdot G_{y\vartheta} + B$  для различных условий.

Насадка, $\emptyset_{\text{кио}}$	T, K	A	B
СПН 2x2x0,2 мм $\emptyset_{\text{кио}} = 18$ мм	285	2,0	6,7
	295	1,5	4,8
	308	1,2	3,7
СПН 1x1x0,2 мм $\emptyset_{\text{кио}} = 12$ мм	295	0,8	4,1

Определенные таким образом значения диффузационной составляющей оказались равны ( $4,7 \pm 2,0$ ) см в исследованном интервале температуры для различных размеров элемента насадки (см. рис.5.8 и табл. 5.7) Имеет место зависимость ВЭТС от температуры – при повышении температуры на 23 K ВЭТС при равном потоке газа (углерода) по колонне уменьшается приблизительно в 1,5 раза. Данный факт может быть обусловлен двумя причинами: снижением динамической вязкости раствора карбамата и уменьшением вследствие этого диффузационного сопротивления массопереносу в жидкой фазе; и возрастанием скорости реакций химического изотопного обмена (1.35) – (1.37) при повышении температуры, что также приводит к снижению сопротивления массопереносу. Следует отметить также, что наибольшие значения объемного коэффициента массопередачи получены при температуре 308 K; максимум экспериментально определенной величины степени разделения (при равном удельном потоке газа)

достигается при температуре 295 К. На основании приведенных выше зависимостей ВЭТС от удельного потока газа по КИО при различной температуре и зависимости коэффициента разделения от температуры (4.4) рассчитана максимальная степень разделения для безотборного режима работы в интервале температуры (285 ÷ 308) К для КИО с высотой насадочного слоя 10 м диаметром 18 мм, полученные данные приведены в табл. 5.8 и на рис. 5.9.

Анализ представленных данных показывает, что зависимость максимальной степени разделения от температуры имеет пологий максимум, более выраженный при малых ( $\phi \approx 0,1$ ) значениях относительной нагрузки. При высоких относительных нагрузках максимум выражен очень слабо. Очевидно, что характер зависимости максимальной степени разделения в отборном режиме от температуры при прочих равных условиях будет аналогичным, и при работе как в безотборном, так и в отборном режиме в области высоких относительных нагрузок изменения температуры не имеют большого значения.

Таблица 5.8.

Зависимость максимальной степени разделения от температуры при различных значениях относительной нагрузки для КИО с высотой насадочного слоя 10 м, диаметр КИО – 18 мм.

T, K	$\alpha$	$G_{уд},$ мг-ат С $см^{-2} \cdot мин$	3	6	9	12	24
285	1,0112	ВЭТС, см	12,8	18,9	25,1	31,2	55,7
		$k_{max}$	2,44	1,83	1,58	1,44	1,23
295	1,0092	ВЭТС, см	9,2	13,6	17,9	22,3	39,9
		$k_{max}$	2,69	1,96	1,66	1,50	1,26
308	1,0063	ВЭТС, см	7,3	10,9	14,4	18,0	32,3
		$k_{max}$	2,36	1,78	1,54	1,42	1,21

Поскольку процесс массопереноса в системе CO<sub>2</sub> – карбамат ДЭА в толуоле является многостадийным (см. разд.1), представляется целесообразным выделить

составляющие сопротивлений массообмену. Как известно, для процессов химического изотопного обмена уравнение аддитивности сопротивлений маскоопереносу может быть представлено в виде (5.24) [25, 44]:

$$1/K_{ox} = 1/(m \cdot \beta_y) + 1/\beta_x + m'/(m \cdot \beta_{IO}) \quad (5.24),$$

где  $K_{ox}$  – коэффициент массопередачи, отнесенный к движущей силе в жидкой фазе;  $\beta_x$ ,  $\beta_y$ ,  $\beta_{IO}$  – коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах, и коэффициент массоотдачи, обусловленный протеканием химической реакции изотопного обмена соответственно;  $m$ ,  $m'$  – тангенс угла наклона равновесной линии и коэффициент, учитывающий изотопный эффект растворения газа в жидкости соответственно. Для систем  $\text{CO}_2$  - карбамат в области малых концентраций  $m' = 1$ ,  $m = 1/\alpha \approx 1$ , и уравнение (5.24) может быть записано в виде (5.25):

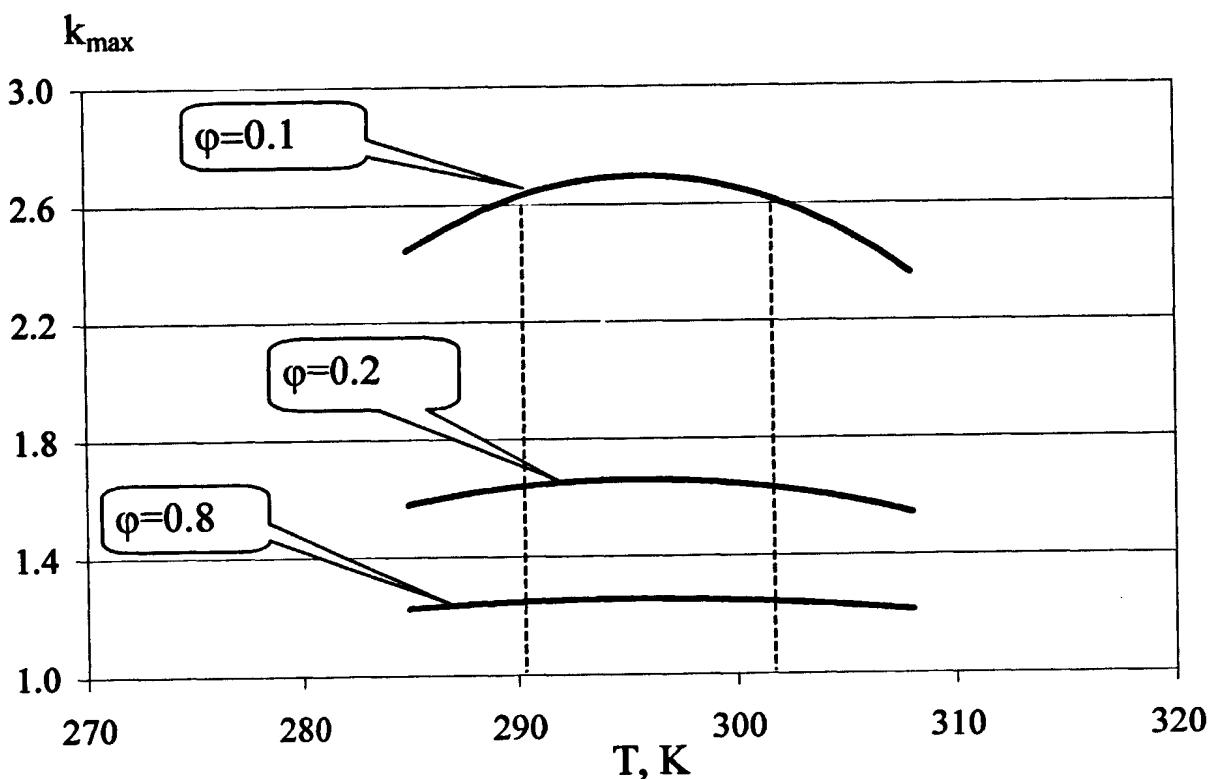


Рис. 5.9. Зависимость максимальной степени разделения от температуры для различной относительной нагрузки (колонна Н = 10 м, насадка – СПН 2x2x0,2 мм,  $\varnothing = 18$  мм)

$$1/K_{OY} \cong 1/\beta_Y + 1/\beta_X + 1/\beta_{IO} \quad (5.25).$$

Обозначения в (5.25) аналогичны таковым в уравнении (5.24). Следует принимать во внимание тот факт, что для нерегулярных высокоэффективных насадок (СПН и др.) большинство процессов массопереноса лимитируется сопротивлением в жидкой фазе, а вклад сопротивления газовой фазы в общее сопротивление массопереносу незначителен. Экспериментально подтвердить это утверждение для карбаматного процесса не представляется возможным ввиду невозможности исследования процесса фазового изотопного обмена в системе  $\text{CO}_2 \text{ (г)} - \text{CO}_2 \text{ (р-р)}$ , т.к. коэффициент разделения для соответствующей реакции фазового изотопного обмена равен 1 и растворимость  $\text{CO}_2$  в растворителе (толуоле) невелика. Вследствие этого в рамках данной работы принято, что вклад сопротивления массопереносу со стороны газовой фазы незначителен. Это предположение позволяет выделить две составляющих фазовых сопротивлений: диффузационную составляющую в жидкой фазе, и составляющую, обусловленную протеканием реакций изотопного обмена (1.35) – (1.37). Уравнение (5.25) может быть представлено в виде (5.25'):

$$1/K_{OY} \cong 1/\beta_X + 1/\beta_{IO} \quad (5.25').$$

Связь между коэффициентом массоотдачи и составляющей высоты единицы переноса выражается уравнением (5.26):

$$h_i = \frac{G_{y\vartheta}}{\beta_i} \quad (5.26),$$

где  $\beta_i$  – объемный коэффициент массопередачи,  $G_{y\vartheta}$  – удельный молярный поток углерода по колонне изотопного обмена. Очевидно, что замена в уравнении (5.25') коэффициентов массоотдачи (массопередачи), отнесенных к единице поверхности контакта фаз, на объемные коэффициенты массоотдачи (массопередачи) не изменит формы соответствующих уравнений.

С учетом уравнения (5.25') высота единицы переноса в жидкой фазе определяется уравнением (5.27):

$$h_{OX} \cong h_X + h_{IO} \quad (5.27),$$

где  $h_x$ ,  $h_{yO}$  – составные части высоты единица переноса, обусловленные процессами массоотдачи за счет диффузии в жидкой фазе и протекания реакций химического изотопного обмена (1.34) – (1.37) соответственно. Последнее уравнение, с учетом (5.18), позволяет выделить сопротивления соответствующих стадий массообмена, однако для этого необходимо задаваться одним из значений ВЕП, обусловленным сопротивлением на той или иной стадии массообмена. Из литературы [25, 144] известно, что для высокоэффективных нерегулярных насадок коэффициент массоотдачи пропорционален значениям критерия Рейнольдса (5.28):

$$\beta_x = A \cdot Re_x^{0.8} \cdot Pr_x^n \quad (5.28).$$

Учитывая, что критерий Рейнольдса определяется выражением (5.29),

$$Re_x = \frac{w \cdot d_e \cdot \rho_x}{\mu_x} \quad (5.29),$$

где  $w$  – линейная скорость жидкости в колонне изотопного обмена,  $d_e$  – эквивалентный диаметр элемента насадки;  $\rho_x$ ,  $\mu_x$  – плотность и динамическая вязкость жидкой фазы. Поскольку линейная скорость пропорциональна нагрузке по жидкости (газу при  $T = \text{const}$ ), принимая во внимание (5.28), диффузационная составляющая сопротивления массопереносу пропорциональна удельному потоку углерода ( $\text{CO}_2$ ) по колонне в степени 0,2 – (5.30):

$$h_x = h_{0,x} \cdot G_{yO}^{0,2} \quad (5.30),$$

где  $h_{0,x}$  – значения ВЭТС при нулевой плотности орошения (см. рис. 5.8).

Выделяя таким образом диффузционную составляющую ВЕП (ВЭТС), можно оценить составляющую ВЕП (ВЭТС), обусловленную химическими реакциями (1.35) – (1.37) (далее – химическая составляющая ВЕП (ВЭТС)). Химическая составляющая ВЭТС, с учетом линейной зависимости ВЭТС от удельной нагрузки по газу может быть выражена следующим образом (5.31):

$$h_{yO} = h - h_x = A \cdot G_{yO} + B - h_{0,x} \cdot G_{yO}^{0,2} \quad (5.31),$$

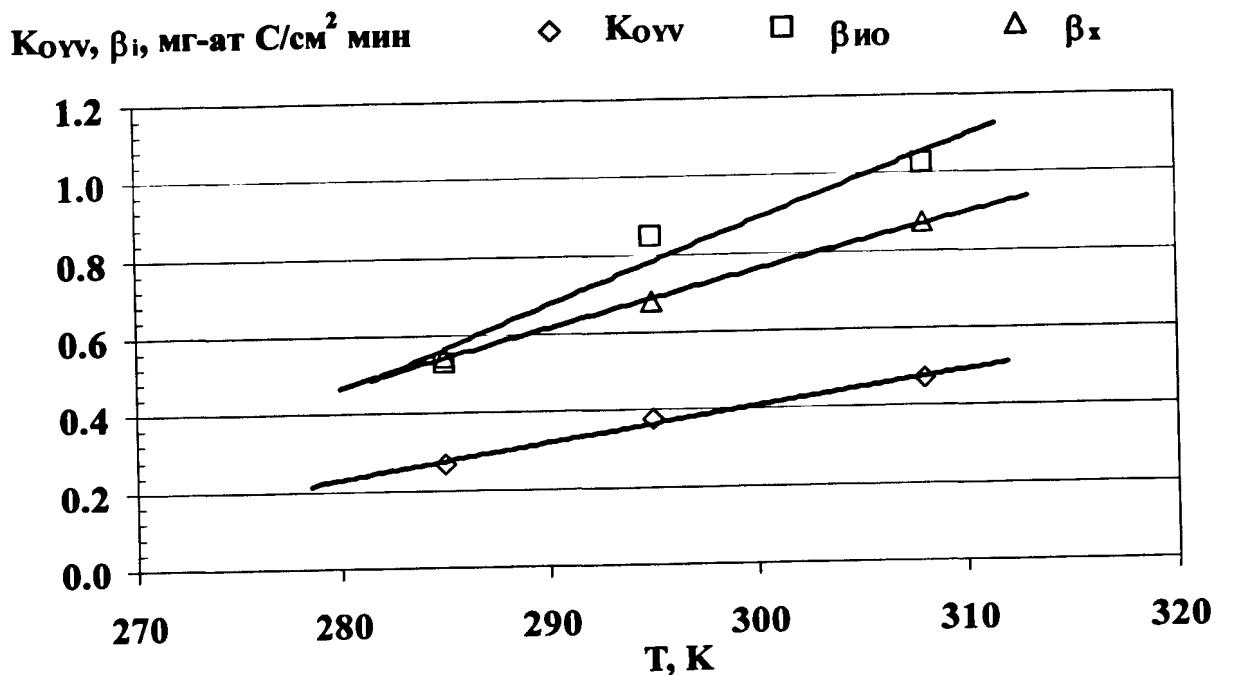


Рис. 5.10 Зависимость коэффициента массопередачи и коэффициентов массоотдачи от температуры (насадка СПН 2х2х0,2 мм,  $G_{vд} = 4$  мг-ат С/см<sup>2</sup>·мин).

где  $A$ ,  $B$  – коэффициенты линейной зависимости ВЭТС от удельной нагрузки (см. рис. 5.8).

Результаты обработки экспериментальных данных по описанной методике приводятся в табл. 5.9 и на рис. 5.10 – 5.11. В табл. 5.9 показан пример обработки экспериментальных данных при температуре 295 К для колонны диаметром 18 мм с насадкой СПН 2х2х0,2 мм, на рис. 5.10 и рис. 5.11 приведены зависимости коэффициентов массоотдачи и массопередачи от температуры и от потока CO<sub>2</sub> по колонне.

Таблица 5.9.

Составляющие ВЭТС и коэффициенты массоотдачи при температуре 295 К.

$G_{уд}, \frac{\text{мг-ат С}}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}}$	2	4	6	10
$h_3, \text{см}$	7,7	10,6	13,6	19,4
$h_x, \text{см}$	5,5	6,3	6,9	7,6
$h_{ио}, \text{см}$	2,2	4,3	6,7	11,8
$\beta_x, \frac{\text{мг-ат С}}{\text{см}^3 \cdot \text{мин}}$	0,36	0,63	0,87	1,31
$\beta_{ио}, \frac{\text{мг-ат С}}{\text{см}^3 \cdot \text{мин}}$	0,91	0,93	0,90	0,85
$K_{ов}, \frac{\text{мг-ат С}}{\text{см}^3 \cdot \text{мин}}$	0,26	0,38	0,44	0,51

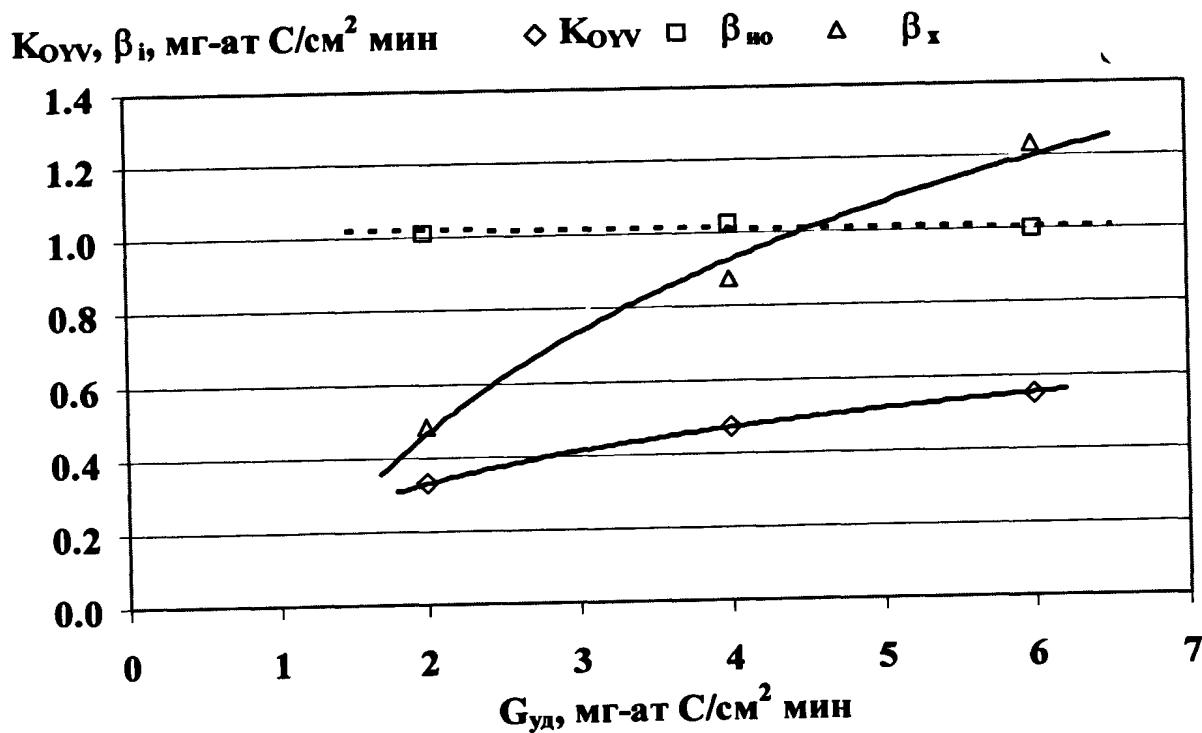


Рис. 5.11 Зависимость коэффициента массопередачи и коэффициентов массоотдачи от потока газовой фазы (насадка – СПН 2x2x0,2 мм, температура 295 К).

Анализируя приведенные данные, можно отметить, что вклад диффузионной составляющей в общую величину ВЭТС при температуре 295 К изменяется от 70 % до 30 % при изменении потока углерода по колонне изотопного обмена в 5 раз, наблюдается зависимость диффузионного

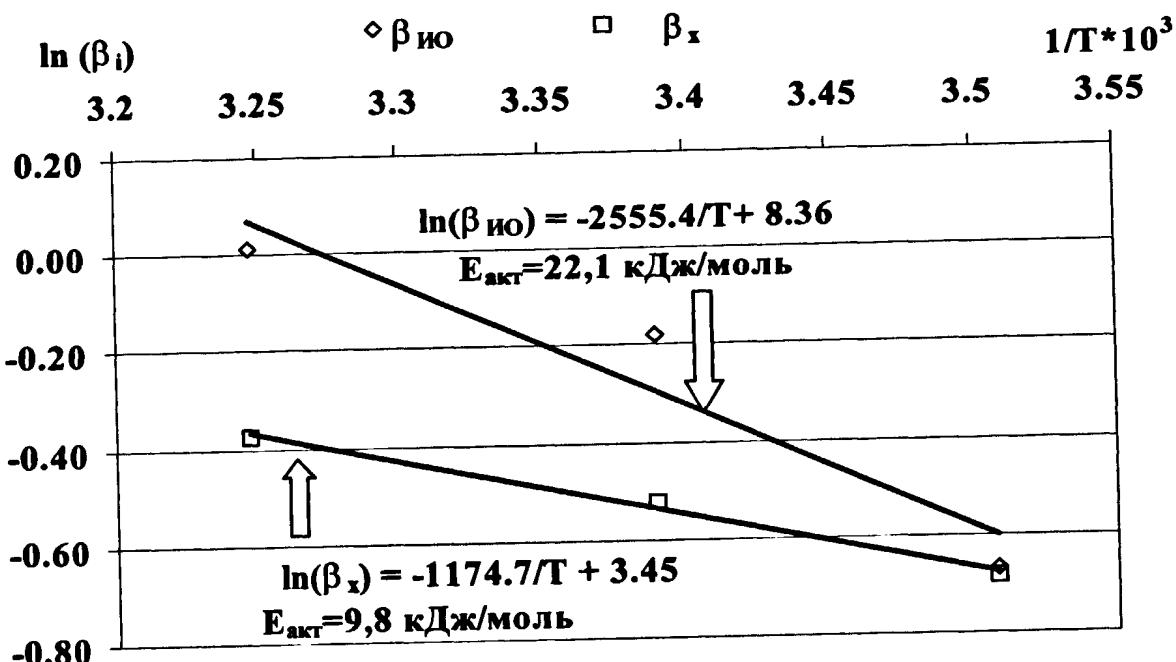


Рис. 5.12. Обработка коэффициентов массоотдачи в координатах  $\ln(\beta) - 1/T$ .

коэффициента массоотдачи ( $\beta_x$ ) от потока углерода, зависимость  $\beta_{\text{ио}}$  от потока углерода по КИО практически отсутствует. Зависимость коэффициентов массоотдачи и массопередачи от температуры обнаруживает тенденцию их роста при увеличении температуры. На основании полученных данных представляется целесообразным вычислить энергию активации процессов диффузии и изотопного обмена, для чего необходимо обработать их в координатах  $\ln(\beta_i) - 1/T$  при фиксированном потоке газа по колонне. Результат обработки приведены на рис. 5.12.

Как следует из данных рис. 5.12, энергия активации химической реакции составляет  $(22 \pm 2)$  кДж/моль, энергия активации процессов диффузии –  $(10 \pm 2)$  кДж/моль. Полученные значения характерны для энергии активации соответствующих

процессов. Интересно отметить, что получена удовлетворительная сходимость энергии активации процессов диффузии, рассчитанной на основании обработки данных по коэффициентам массоотдачи и зависимости вязкости насыщенного ЗМ раствора ДЭА в толуоле – в последнем случае, при обработке экспериментальных данных в координатах  $\ln(\eta_2) - 1/T$  получено значение энергии активации, равное  $(9,4 \pm 0,5)$  кДж/моль.

Таким образом, подводя итог представленных в настоящем разделе материалов, можно сделать следующие основные выводы:

- процесс массопереноса лимитируется химической реакцией в жидкой фазе, т.к. ВЭТС резко возрастает при увеличении удельного потока углерода в колонне изотопного обмена;
- энергия активации реакции химического изотопного обмена, полученная из температурной зависимости коэффициента массоотдачи  $\beta_{\text{ио}}$ , составляет  $(22 \pm 2)$  кДж/моль;
- величина диффузионной составляющей ВЭТС оценивается равной  $(4,7 \pm 2,0)$  см в исследованном интервале температуры, ее вклад в общее значение ВЭТС изменяется от 70 % до 30 % при увеличении удельного потока углерода в 5 раз при температуре 295 К;
- энергия активации диффузионного процесса составляет  $(10 \pm 2)$  кДж/моль.

### 5.3 Сравнение различных систем при реализации карбаматного процесса

С целью сравнения изученной в работе системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле с наиболее известной системой на основе н-ДБА в октане выполнен расчет удельного объема установки, концентрирующей изотоп  $^{13}\text{C}$  от природной концентрации 1,1 % (ат.) до 99 % (ат.) в одноступенчатом прямоугольном каскаде, и энергетических затрат, связанных с процессом обращения потоков фаз (нагревание в НУОП и охлаждение в ВУОП). Результаты расчета даны в табл. 5.10. Из данных табл. 5.10 следует, что значения удельного объема при повышении относительной нагрузки снижаются и практически равны для

сравниваемых систем в области относительной нагрузки более  $\phi = 0,2$ , что обусловлено менее резкой зависимостью ВЭТС от удельного потока газа для исследованной системы. Энергетические затраты, не зависящие от величины относительной нагрузки, для системы на основе ДЭА в толуоле примерно в 1,2 раза меньше, чем для системы на основе н-ДБА в октане за счет более низкой (на 45 К) температуры кипения раствора в нижнем узле обращения потоков фаз и более низких значений теплоты парообразования компонентов жидкой фазы. Таким образом, предлагаемая система имеет экономические преимущества перед наилучшей из исследованных систем для карбаматного способа разделения изотопов углерода. Экономическое преимущество обусловлено более низкими эксплуатационными затратами при примерном равенстве капитальных вложений. Следует также отметить, что меньший удельный объем установки достигается при увеличении относительной нагрузки. Этот вывод справедлив для обеих рассмотренных систем.

Таблица 5.10.

Сравнительные данные для карбаматных систем на основе н-ДБА в октане и ДЭА в толуоле

Параметры	н-ДБА – октан, ЗМ			ДЭА – толуол, ЗМ			
	$\phi = 0,1$	$\phi = 0,2$	$\phi = 0,6$	$\phi = 0,1$	$\phi = 0,2$	$\phi = 0,6$	
$\epsilon$	0,0083			0,0096			
ВЭТС, см	9	14,1	39	13,3	19,4	48,2	
$K_{oyv}$ , $\frac{\text{г-ат С}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$	5,0	6,4	7,8	3,4	4,6	6,3	
$V_{уд}$ , $\frac{\text{м}^3}{\text{кг } ^{13}\text{C}}$	9,03	7,06	5,68	9,61	7,03	5,63	
$G_{охл}$ , $\frac{\text{м}^3}{\text{кг } ^{13}\text{C}}$	435			400			
$Q_{уд}$ , $\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{кг } ^{13}\text{C}}$	6560			5280			

Интересно также сравнить

удельные затраты энергии на

производство  $^{13}\text{C}$  различными методами, применяемыми в промышленности, и исследуемым в настоящей работе карбаматным способом. В табл. 5.11 приведены данные о удельных энергетических затратах для трех методов получения высококонцентрированного  $^{13}\text{C}$ : низкотемпературной ректификации оксида углерода (II), лазерного метода и карбаматного метода.

Таблица 5.11.

Удельная энергоемкость различных методов получения  
высококонцентрированного  $^{13}\text{C}$ .

Метод концентрирования	Ректификация СО [75]	Лазерный [109]	Карбаматный
$Q_{уд}, \text{ кВт}\cdot\text{ч} / \text{г } ^{13}\text{C}$	> 60	13 ÷ 40	5,5 ÷ 7
Концентрация $^{13}\text{C}$ , ат. %	92	40 ÷ 90	> 99

Сравнение карбаматного способа разделения изотопов углерода с процессом ректификации оксида углерода и лазерным способом (см. табл. 5.11) показывает, что карбаматный процесс обладает существенно меньшими удельными энергозатратами по сравнению с применяемыми в промышленности методами, - удельная энергоемкость ректификации СО на порядок превышает соответствующую величину для карбаматного способа. Полученные данные хорошо согласуются с материалами работы [102], в которых утверждается, что методы разделения изотопов, основанные на процессах химического изотопного обмена, имеют минимальную среди прочих энергоемкость ( $\sim 10^2$  эВ/г изотопа). Кроме того, следует отметить, что энергетические затраты в карбаматном процессе представляют собой т.н. "низкопотенциальную" тепловую энергию, в отличие от лазерного метода или низкотемпературной ректификации СО. Как уже отмечалось выше, два последних метода, помимо высокой удельной

энергоемкости, в настоящее время не позволяют вследствие возникновения технологических трудностей получать высококонцентрированный  $^{13}\text{C}$  в одну стадию. Карбаматный способ может применяться как для концентрирования  $^{13}\text{C}$  от уровня природной концентрации до 99 % и более, так и в комбинации с традиционными методами – например, для конечного концентрирования  $^{13}\text{C}$  при получении последнего методом низкотемпературной ректификации СО. Особенно привлекательным выглядит карбаматный способ для конечного концентрирования в комбинации с лазерным методом вследствие совпадения рабочего вещества после блока конверсии ЛРБ (см. разд. 1.1.6). В табл. 5.12. приводятся расчетные данные по удельной энергоемкости и удельным объемам установок, производящих конечное концентрирование  $^{13}\text{C}$  (до 99 ат. %) карбаматным способом с использованием системы на основе 3М раствора ДЭА в толуоле от уровня максимальных концентраций  $^{13}\text{C}$ , достигаемых при его концентрировании лазерным методом (40 ат. %) и методом низкотемпературной ректификации СО (до 92 ат. %).

Таблица 5.12.

Удельная энергоемкость и удельный объем установок, производящих конечное концентрирование  $^{13}\text{C}$  с использованием системы на основе 3М раствора ДЭА в толуоле (насадка – СПН 2x2x0,2 мм,  $\phi = 0,5$ , 295 К).

Метод начального концентрирования	Ректификация СО	Лазерный
$x_F, \%$	92	40
$x_b, \%$	99	99
$V_{уд}, \frac{\text{м}^3}{\text{кг}^{13}\text{C}}$	0,015	0,050
$Q_{уд}, \frac{\text{kВт}\cdot\text{ч}}{\text{кг}^{13}\text{C}}$	5,3	17

Таким образом, при использовании карбаматного способа для конечного концентрирования можно существенно сократить затраты на производство кг  $^{13}\text{C}$  по сравнению с применением для этих целей традиционных методов.

#### 5.4. Выводы из главы 5

В главе 5 изучен процесс разделения изотопов в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле. Определен коэффициент разделения изотопов углерода и исследована эффективность массообмена в вышеуказанной системе при температуре (285 ± 308) К. Значения коэффициента разделения в исследованном интервале температуры изменяются от 1,012 до 1,006 соответственно. Полученные значения коэффициента обогащения превышают аналогичные значения в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане на (15 ± 20) % при температуре ниже 303 К. Значения ВЭТС в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ЗМ ДЭА в толуоле изменяются в интервале (6,4 ± 24,2) см при изменении относительной нагрузки в диапазоне (0,05 ± 0,6) от предельной в указанном выше диапазоне изменения температуры. Максимальная степень разделения наблюдается при температуре 295 К, максимальный коэффициент массопередачи – при температуре 308 К. Скорость массопереноса лимитируется скоростью химической реакции изотопного обмена в жидкой фазе. Определена энергия активации химической реакции изотопного обмена – (22 ± 2) кДж/моль. Показана эффективность карбаматного способа разделения изотопов углерода при получении высококонцентрированного  $^{13}\text{C}$  как в комбинации с другими методами, так и при концентрировании  $^{13}\text{C}$  от природного уровня до 99 и более ат.% карбаматным способом.

## ВЫВОДЫ

1. Определены основные физико-химические свойства (растворимость диоксида углерода; мольное отношение  $\text{CO}_2/\text{амин}$ ; динамическая вязкость и плотность насыщенных и ненасыщенных  $\text{CO}_2$  растворов) для 30 пар амин - безводный растворитель.
2. Наилучшими показателями из числа исследованных пар амин – растворитель обладает система на основе ДЭА в толуоле: значения мольного отношения находятся в интервале ( $0,5 \div 0,75$ ) моль  $\text{CO}_2/\text{моль ДЭА}$ , а вязкость раствора карбамата ДЭА в толуоле равна  $(1,2 \div 0,8) \cdot 10^{-3}$  Па·с при температуре ( $285 \div 308$ ) К.
3. Разработана методика определения микроконцентраций диоксида углерода в безводных растворах аминов, позволяющая измерять остаточное содержание  $\text{CO}_2$  на уровне  $(0 \div 30) \cdot 10^{-6}$  г С/мл раствора, и установлено, что полнота обращения потоков фаз в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле достаточна для получения высокообогащенного  $^{13}\text{C}$  при потере производительности установки не более 2,5 % (остаточное содержание равно  $(9 \pm 4) \cdot 10^{-6}$  г С/мл).
4. Исследованы гидродинамические параметры системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле в интервале температуры ( $285 \div 308$ ) К, получены выражения для их расчета на основе физико-химических свойств системы.
5. Определены значения коэффициента разделения для системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле в интервале температуры ( $285 \div 308$ ) К; значения коэффициента обогащения для данной системы превышают соответствующие значения для исследованной ранее системы  $\text{CO}_2$  – карбамат н-ДБА в октане при температуре менее 303 К (примерно на 15 % при 295 К).
6. Исследована эффективность массообмена в системе  $\text{CO}_2$  – карбамат 3 М ДЭА в толуоле при температуре ( $285 \div 308$ ) К и относительной нагрузке  $\phi = (0,1 \div 0,6)$ ; определены энергия активации реакции химического изотопного обмена и энергия активации процесса диффузии, составляющие  $(22 \pm 2)$  кДж/моль и  $(10 \pm 2)$  кДж/моль соответственно.
7. Показана конкурентоспособность системы  $\text{CO}_2$  – карбамат ДЭА в толуоле при ее практическом использовании за счет уменьшения эксплуатационных расходов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Эмили. Элементы // М., "Мир", 1993, 256 с.;
2. В.Г.Гришина, В.И.Невмержицкий, Е.Б. Свирищевский. Изотопы в медицине // Изотопы: свойства, получение, применение - Сборник статей. М., ИздАТ, 2000, ч.7, с.524;
3. L. Melander. Isotope effect on Reaction Rates // Ronald, New York, 1960, 586 р.;
4. M. Karpus and G.K. Fraenkel // J. Chem. Phys., 1961, v.35, p.1312;
5. G.B. Savitsky and k. Namikava // J. Phys. Chem., 1964, v.68, p.1956;
6. B. D. Walker // URCL-7676, U.S.A.E.C. Report ,1964;
7. Ю.В. Гапонов, С.В. Семенов, Л.В. Инжечик. Изотопы и фундаментальные проблемы физики // Изотопы: свойства, получение, применение - Сборник статей. М., ИздАТ, 2000, с. 472;
8. В.Ю. Баранов, А.Г. Леонов, В.С. Лисица. Свойства изотопов и изотопные эффекты // Изотопы: свойства, получение, применение. Сборник статей. М., ИздАТ, с. 28;
9. В.Г. Игнатенко Стабильные изотопы. Основные применения // Препринт ИАЭ – 4832/12. М., ЦНИИАтоминформ, 1989, 80 с.;
10. Э.С. Филатов Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификация // М., Энергоатомиздат, 1987, 141 с.;
11. D. Halliday and G.N. Thompson // The use of Stable Isotopes in Medical Chemistry, in Essential Chemistry and Applications. II, 1988, p.173;
12. D. Schoeller, J. Schneider, N. Solomons et al. // J. Of Laboratory and Clinical Medicine, 1977, v.90, p.412;
13. J. Reichen et al. // Hepatology, 1991, v.14, p.504;
14. C. Merckel et al. // Hepatology, 1996, v.24, p.820;
15. W.W. Shreeve, J.D. Shoop, D.G. Ott and B.B. McInteer // Gastroenterology, 1976, v.71, p.98;

16. В.Т. Ивашкин, Е.И. Никитина, Е.В. Степанов, и др. // Рос. Журнал гастроэнтерологии, гепатологии и колопроктологии, 1999, № 2, с. 530;
17. D.J. Graham, P.D. Klein, D.J. Evans et al. // The Lancet. 1987, p.1174;
18. D.A. Penda, D.J. Pambianco et al. // The American J. of Gastroenterology, 1996, v.91, p.233;
19. P.D. Klein, H.M. Malaty, R.F. Martin et al. // Gastroenterology, 1996, v.91, p.4;
20. H. Balon, C. Gold, H. Dworkin et al. // The J. of Nuclear Medicine, 1998, v.39, p. 2012;
21. D.E. Murnik, M.J. Colgan, H.P. Lie and D. Stoneback // SPIE, 1996, v.2678, p.454;
22. E.V. Stepanov, P.V. Zyrianov, V.A. Milaev et al. // SPIE, 1999, v.3829, p.684;
23. Ю.М. Логинов, Л.П. Похлебкина. Использование ЯМР-метода с применением  $^{13}\text{C}$  для изучения структуры органического вещества почвы. // Изотопы: свойства, получение, применение. Сборник статей. М., ИздАТ, 2000, с.695;
24. С.Н. Чуков // Вестник СПбГУ, сер.3, 1997, вып.4;
25. Б.М. Андреев, Я.Д. Зельвенский, С.Г. Катальников. // Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М., Энергоатомиздат, 1982, 205 с.;
26. I. Roberts, H.G. Thode, H.C. Urey // J. Chem. Phys., 1939, v.7, p.137;
27. T.F. Jonhs, H. Kronberger and H. London. // Mass Spectrometry. Institute of Petroleum, London, 1952, p.141;
28. М.В. Тихомиров, Н.Н. Туницкий // Журнал прикладной химии, 1959, т.32, с. 531;
29. А.П. Дядькин, В.А. Кузьменко и др. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул" // 4-я Всеросс. конф. Докл.: Сб. докл., М, 1999, с.16;
30. T.I. Taylor // J. Chim. Phys., 1963, v.60, p.154;
31. A.A. Palko, L. Landau, and J.S. Drury. // Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 1971, v.10, p.79;

32. C.A. Hutchison, D.W. Stewart, H.C. Urey // J. Chem. Phys., 1940, v.8, p. 532;
33. В.Ю. Баранов, А.П. Дядькин и др. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул" // 4-я Всеросс. конф. Докл.: Сб. докл., М, 1999, с.11;
34. Химия Изотопов, Сб. №1. Пер. с англ. под ред. Я.К. Сыркина// М., Изд-во иностранной литературы, 1948, 65 с.;
35. K. Cohen, J. Chem. Phys., 1940, v.3, p. 588;
36. Г.К. Боресков, С.Г. Катальников. Технология процессов химического изотопного обмена. Конспект лекций // М., МХТИ, 1974, 224 с.;
37. E.W. Becker, K. Bier. // Z. Naturforsch, 1952, Bd. 7a, s. 651;
38. E.W. Becker, K. Bier, S. Scholz, W. Vogel // Z. Naturforsch, 1952, Bd.7a, s.664,;
39. D.W. Stewart // Nucleonics, 1947, v.1, p.18;
40. C.A. Mills, H.C. Urey // J. Chem. Phys., 1940, v.9, p.403;
41. И.А. Семиохин, А.К. Лынкова, А.Г. Серенкова. // Вестник МГУ, Сер. хим., 1960, № 5, с.29;
42. А.И. Бродский. Химия изотопов // Москва, 1957, 595 с.;
43. M.J. Welch, J.F. Lifton, J.A. Seck // J. Phys. Chem., 1969, v.10, p.73;
44. А.М. Розен. Теория разделения изотопов в колоннах // М., Атомиздат, 1960, 427 с.;
45. A.F. Reid, H.C. Urey // J. Chem. Phys., 1943, v.11, n.9, p.403;
46. И.А. Семиохин, Г.М. Панченков, Ю.А. Журов // Вестник МГУ, 1960, №5, с.6;
47. G.M. Begun // U.S. Atomic Energy Report ORNL – 2852, Oct. 1959;
48. J.F. Eichelberger, G.R. Grove, L.V. Jones // U.S. Atomic Energy Report MLM-1299, July 1966;
49. T.I. Taylor // U.S. Atomic Energy Report NYO-755-4, Sept. 1967;
50. A.A. Palko, R.M. Healy, L. Landau // J. Chem. Phys., 1958, v.28, p.214;
51. A.A. Palko // J. Chem. Phys., 1959, v.30, p.1187;
52. A.A. Palko, Ind. Eng. Chem. Res., 1959, v.51, p.121;
53. J. Du, K. Okada, M. Nomura, Y. Fujii // J. Chem. Phys., 2000, v.2, p.3181;

54. L.L. Brown and J.S. Drury // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, v.35, p.2897;
55. A.R. Larson and C.S. Teitsworth // *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, v.44, p.2878;
56. D.W.V. Krevelen and C.M.E. Baans // *J. Chem. Phys.*, 1950, v.54, p.370;
57. R. Sriram and J.B. Joshi // *Curr. Sci.*, 1985, v.54(15), p.715;
58. R.V. Gholap and R.V. Chauhari // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, v.27, p.2105;
59. M.A. Bush and T.C. Franklin // *Inorg. Chem.*, 1979, v.18(2), p.251;
60. D.J. Roberts, R.L. Hoglund // *U.S. Atomic Energy Rep. K-OA-1678*, Feb. 1969;
61. D.J. Roberts // *U.S. Atomic Energy Rep. K-OA-1726*, May 1969;
62. K. Klusius, F. Endtinger, K. Schleich // *Helv. Chim. Acta*, 1960, v.43, p.1267;
63. Haga K., Soh H // 5-th Int. Symp. On the Synthesis and Applications of Isotopes and isotopically labelled compounds. Strasbourg, France, June 20<sup>th</sup> – 24<sup>th</sup>, 1994. PA 026, p. 144;
64. Зельвенский Я.Д., Торопов Н.И., Хорошилов А.В. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул” // Сборник докладов под ред. В.Ю. Баанова. М., ЦНИИатоминформ, 2000. с. 160;
65. P. Baertschi, W. Kuhn, and H. Kuhn // *Nature*, 1953, v.171, p.1018;
66. T. Johns // In: *Proceed. of the Intern. Sympos. of Isotope Separation*. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1958, p.74;
67. E. Ancona, G. Boato, H. Casanova // *Nuovo cimento*, 1962, v.24, p.111;
68. D. Staschewski // *Chem. Techn.*, 1975, Bd.4, s.269;
69. N.A. Matwiyoff, G.A. Cowan, D.C. Ott, B.B. McInteer // Proceed. of Sympos. “Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators”, Vienna, Nov. 1974, p. 259;
70. D. Armstrong // *U.S.Atomic Energy Rep. LA-4391*, 1970;
71. A. Edmunds, G. Lockhart // Proceed. of Sympos. “Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators”, Vienna, Nov. 1974, p.239;
72. W. Daniels, A. Edmunds, G. Lockhart // In: *Stable Isotop in the Life sciences. Proceed. of a technical Committee Meeting*, Leipzig, 1977, Vienna 1977, Rep. TC-90/2;

73. П.Я. Астиани // Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук, МХТИ им. Менделеева, 1981;
74. И.П. Гнидой, Г.Ю. Григорьев и др. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”// Тез. докл., VII –я Всеросс. конф., Звенигород, 2002, с.68;
75. Зельвенский Я.Д., Хорошилов А.В. // Хим. Пром., 1999, № 4, с. 25;
76. Озиашвили Е.Д., Егиазаров А.С // Успехи химии, 1989, т. LVIII, вып. 4, с. 545;
77. D.E. Wooldridge, F.A. Venkins // Phys. Rewiev, 1936, v.49, p.404;
78. D.E. Wooldridge, W.R. Smith // Ibid., 1936, v.50, p.233;
79. G.L. Hertz // Z. Phys., 1934, Bd.91, s.810;
80. P. Capron, J.M. Delfosse, M.I. de Hemtine, H.C. Taylor // J. Chem. Phys., 1938, v.6, p.656;
81. И.Г. Гвердцители, В.К. Цхакая // Получение изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1958, с.113;
82. И.Г. Гвердцители, В.К. Цхакая // Атомная энергия, 1959, т.6, с.329;
83. Г.Ф. Барвих, Р.Я. Кучеров // Получение изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1958, с.120;
84. Р.Я. Кучеров, Г.А. Тевзадзе // Атомная энергия, 1959, т.6, с.207;
85. K. Clusius, G. Dickel // Naturwissenschaften, 1938, Bd.26, s.546;
86. S. Nishizava and Y. Horibe // J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, v.76, p.25;
87. Г.М. Панченков, В.Д. Моисеев // Журнал Физической химии, 1956, т.30, с. 1662;
88. A.O. Nier, I. Berdeen // J. Chem. Phys., 1941, v.9, p.690;
89. W.M. Rutherford, I.M. Keller // J. Chem. Phys., 1966, v.44, p.723;
90. G. Dickel // Helv. Phys. Acta, 1950, v.23, p.103;
91. Г.Д. Рабинович. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией // М., Атомиздат, 1981, с.98;
92. K. Clusius, H.H. Bühler // Z. Naturforsch. A. 1954, Bd.9, s.775;

93. К. Джонс, В. Ферри. Разделение изотопов методом термодиффузии //Изд-во иностр. литературы, М, 1947, 275 с.;
94. H. Sakata, K. Matsuda, M. Takeda // J. Phys. Soc. Japan, 1953, v.8, p.313;
95. Н.Н. Туницкий, Г.Г. Девятых, М.В. Тихомиров и др. Получение изотопов // М., Изд-во АН СССР, 1958, с.14;
96. R. Kretner, G. Dickel // Ibid, 1975, Bd.30a, s.554;
97. R.A. Schwind // Cehm. Proc. Eng., 1969, № 7, p.75;
98. D. Staschewski // Chem. Technik, 1979, Bd.8, s.269;
99. Летохов В.С., Б. Мур // Квантовая электроника, 1976, т.3, №2, с.248;
100. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах // М., Наука, 1983;
101. Letokhov V.S. Nonlinear Laser Chemistry. Multiple Photon Excitation // Springer-Verlag, Berlin, 1983;
102. В.С. Летохов. Принципы лазерного разделения изотопов // Изотопы: свойства, получение, применение. Сборник статей. М., ИздАТ, 2000, с.291;
103. W. Kuhn, H. Martin // Z. Physik. Chem., 1933, Bd.21, s.93;
104. В.С. Летохов. Способ фотоионизации газа лазерным излучением // А.С. 784679 – Бюлл. Изобр. 1982, № 18, с.308;
105. R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov // Appl. Optics., 1972, v.11, p.354;
106. В.С. Летохов. Способ фотодиссоциации газа лазерным излучением // А.С. 784680 – Бюлл. Изобр. 1982, № 4, с.274;
107. Р.В. Амбарцумян, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, Н.В. Чекалин // Письма в ЖТЭФ, 1974, т.20, с.597;
108. Е.П. Велихов, В.С. Летохов, А.А. Макаров, Е.А. Рябов // Квантовая электроника, 1979, т.6, с.317;
109. Баранов В.Ю., Дядькин А.П. Лазерное разделение изотопов углерода // Изотопы: свойства, получение, применение. Сборник статей. М., ИздАТ, 2000, с.343;

110. Г.И. Абдушелишвили, О.Н. Аватков, В.Н. Баграташвили и др // Квантовая электроника, т.9, с.743;
111. A.S. Sudbo, P.A. Shulz, E.R. Grant et al // J. Chem. Phys., 1978, v.68, p.1306;
112. R.J. Marliner, R.E. Huie, J.T. Herrou, W. Braun // J. Phys. Chem., 1980, v.84, p.2344;
113. J.V. Magill, K.M. Gough and W.F. Murphy // Spectrochimica Acta, 1986, v.42A, p.705;
114. О.П. Аватков, Ю.А. Ананьев, А.В. Астахов и др // А.С. № 1522525, 1989;
115. V.Yu. Baranov, A.P. Dyad'kin, V.S. Letokhov et al // Proc. XII Int. Symp. on Gas Flow and Chemical Lasers and high-Power Laser Conference, 1998, p.408;
116. V.Yu. Baranov, A.P. Dyad'kin, V. A. Kuzmenko et al // Proc. of Int. Conf. On Lasers'96/MD3. Portland, 1996;
117. J.P. Agrawal // Sep. Science, 1971, v.6(6), p.819;
118. К. Д. Неницеску. Органическая химия // М., Изд-во иностр. литературы, 1963, Т I, 927 с.;
119. K.Takeshita, A.Kitamoto, // J. of Chem. Eng. of Japan, 1989, v. 22, № 5, p. 447;
120. J.P. Agrawal // Sep. Science, 1971, v.6(6), p.831;
121. Озиашвили Е.Д., Егиазаров А.С., Джиджеишвили Ш.И., Башкатова Н.Ф. // In: Stable Isotopes in the Life Sciences. Vienna: IAEA, 1977, p.29;
122. K. Bratzer and A. Doerges // Hydrocarbon Proc., 1974, v.4, p.78;
123. K.Takeshita, A.Kitamoto // J. of Chem. Eng. of Japan, 1988, v. 21, № 4, p. 411;
124. K. Takeshita, A. Kitamoto // Kagaku-Kogaku Ronbunshu, 1985, v.11, p.581;
125. Nihon Kagakukai (ed.): Kagaku Binran // Maruzen, Tokyo, 1975, p.975;
126. K.Takeshita, A.Kitamoto // Proceed. of the international symposium on isotope separation and chemical exchange uranium enrichment. Tokyo, Japan, 1990, p. 380;

127. D. Axente, A. Baldea, M. Abrudean // Proceed. of the international symposium on isotope separation and chemical exchange uranium enrichment. Tokyo, Japan, 1990, p. 357;
128. А. А. Равдель, А. М. Пономарёв. Краткий справочник физико-химических величин // Санкт – Петербург, Специальная литература, 1999, 231с.;
129. D.M. Smith, W.M.D. Bryant, J.Jr. Mitchell // J. Am. Chem. Society, 1939, v.61, p.2407;
130. Дж. Митчелл, Д. Смит. Акваметрия // М., Изд-во иностранной литературы, 1952, 429 с.;
131. G.C. Gester // Chem. Eng. Progress Trans., 1947, v.1, p.117;
132. Т.И. Беркенгейм // Заводская лаборатория, 1941, т.10, с. 592;
133. А.П. Крешков. Основы аналитической химии, ч.2 // М., Химия, 1976, 472 с.;
134. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений // М., 1965, 975 с.;
135. Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-1. Паспорт АКЛ 2.842....ПС // Министерство приборостроения, средств автоматизации и систем управления, 1986;
136. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихова. Физические величины // М., “Энергоатомиздат”, 1991, 1232 с.;
137. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник // Л., “Химия”, 1991, 432 с.;
138. И. Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Краткий справочник по химии // Киев, “Наукова Думка”, 1974, 991 с.;
139. А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений // С - Пб., “Химия”, 1996, 311 с.;
140. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // М., 1963, 708 с.;
141. А. Вайсбергер, Э. Проксаэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители // М., Изд-во Иностр. Лит., 1958, 518 с.;

142. Р. Рид, Т. Шервуд, Д. Праусниц. Свойства газов и жидкостей // М., 1982, 483 с.;
143. Дж. Бейнон. Масс – спектрометрия и её применение в органической химии // М., "Мир", 1964, 701 с.;
144. В.В. Кафаров. Основы массопередачи. 3-е изд., перераб. и дополн. // М., Высшая школа, 1979, 439 с.;
145. Я.Д. Зельвенский, А.А. Титов, В.А. Шалыгин. Ректификация разбавленных растворов // Л., Химия, 1974, 216 с.;