

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Мосеева Валерия Сергеевна**

**Повышение эффективности противоточного процесса изотопного  
обмена водорода с водой**

2.6.7. Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель кандидат технических наук **Букин Алексей Николаевич**, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент  
Либерман Елена Юрьевна

профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

доктор технических наук,  
профессор,  
Кулов Николай Николаевич

главный научный сотрудник ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита диссертации состоится «17» ноября 2022 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале им. Академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

[https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06  
кандидат технических наук А.Д. Стоянова



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Для решения задач ядерной энергетики и промышленности, связанных с разделением изотопов водорода, в мире наиболее перспективной является технология химического изотопного обмена (ХИО) водорода с водой. Данный процесс используется для получения тяжелой воды на этапе конечного концентрирования, а также для детритизации тяжеловодных и легководных отходов. В настоящее время данная технология реализуется в варианте СЕСЕ (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) - процесса, в которой ХИО сочетается с энергоемким электролизом всего потока воды, циркулирующего в разделительной колонне. Ключевым компонентом технологии является гидрофобный катализатор изотопного обмена водорода (рабочая температура 50-80°C). Альтернативу этому процессу представляет двухтемпературная схема, в которой электролиз воды не используется, а обращение потоков обеспечивается за счет разности температур в горячей и холодной колоннах: чем эта разность больше, тем выше эффективность процесса разделения. Однако для осуществления процесса разделения изотопов водорода по двухтемпературной схеме необходимо использование гидрофобного катализатора, обладающего термостойкостью как минимум до 180-200°C. Разработка такого катализатора, с одной стороны, предоставит возможность экспериментальной проверки эффективности использования двухтемпературной технологии. С другой стороны, позволит проводить СЕСЕ-процесс при повышенных температуре и давлении, что существенно уменьшит объем разделительных колонн и, соответственно, потребность в количестве дорогостоящего катализатора. Кроме того, перспективной задачей является разработка гидрофобного платинового катализатора на неорганической подложке с термостойкостью до 450-500°C, что позволит разрешить еще одну проблему СЕСЕ-процесса: создание надежного низкотемпературного каталитического реактора окисления всего потока водорода, выходящего из колонны ХИО.

**Степень научной разработанности темы исследования.** Несмотря на большое количество исследований, посвященных химическому изотопному обмену водорода с водой в противоточных колоннах, в настоящее время отсутствует промышленная реализация данной технологии. Это в первую очередь связано с низкой рентабельностью существующих схем: большие объемы колонн, дорогостоящий катализатор, высокие эксплуатационные затраты. Применение разработанных методов повышения

эффективности процесса изотопного обмена позволит снизить издержки и внедрить технологию в промышленном масштабе.

**Цель работы** – выбор условий и оптимизация процесса изотопного обмена водорода с водой в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать гидрофобные (на основе сополимера стирола и дивинилбензола, СДВБ) и гидрофобизированные (на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) платиновые катализаторы с заданными параметрами и исследовать их каталитические свойства в реакции изотопного обмена в системе вода-водород;

2. Разработать экспериментальную методику определения структуры потоков в комбинированных слоях гидрофобных и гидрофильных контактных элементов на основе анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера с целью выбора оптимальных условий загрузки и эксплуатации разделительных колонн;

3. Получить экспериментальную базу данных по влиянию параметров проведения процесса (температура, давление, способ запуска) на эффективность изотопного обмена в системе вода-водород в противоточных колоннах с комбинированной загрузкой синтезированного катализатора и гидрофильной насадки.

**Научная новизна работы:**

1. Показано, что модификация гранул  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами силанов (метилтриметоксисилан, фенилсилсесквиоксан, метилфенилсилсесквиоксан) позволяет получить гидрофобизированный катализатор активации водорода, по каталитической активности сопоставимый с опытно-промышленным катализатором РХТУ-3СМ, термостойкий в инертной атмосфере вплоть до  $380^\circ\text{C}$ ;

2. Разработан способ приготовления гидрофобного платинового катализатора на основе СДВБ применительно к реакции изотопного обмена водорода. Найдено, что активность платинового катализатора на основе СДВБ зависит от способа подготовки носителя и возрастает с увеличением объема пор;

3. На основе гидродинамических исследований комбинированных загрузок в колонну гидрофобных и гидрофильных контактных элементов путем анализа кривых отклика при импульсном вводе трассера предложена методика оценки влияния объемного отношения гидрофобных и гидрофильных элементов и условий эксплуатации

разделительных колонн на сплошность движения потока жидкости, влияющее на распределение задержки по жидкой фазе между статической и динамической составляющими;

4. Для анализа экспериментальных данных предложено математическое описание движения потока жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой по методу случайных блужданий. Подтверждено, что с гидродинамической точки зрения для обеспечения сплошности потока жидкости максимальная доля катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) в смеси с гидрофильной насадкой (СПН 3x3x0,2 мм) не должна превышать 20 об. %, а наибольшее влияние на характер движения жидкости оказывает способ запуска колонны;

5. С использованием полученной базы физико-химических данных о составляющих процесса каталитического изотопного обмена в системе вода-водород выявлены закономерности влияния параметров его проведения на эффективность массообмена. Обнаружено существенное влияние конкурентной адсорбции паров воды и водорода на активных центрах катализатора на скорость каталитической составляющей процесса, а также показано, что снижение отношения потоков водяной пар/водород приводит к падению коэффициента массопередачи.

#### **Практическая и теоретическая значимость работы.**

1. Полученная в работе база физико-химических и гидродинамических данных расширяет возможности практического применения исследуемой технологии для разделения изотопных смесей водорода.

2. Результаты настоящей работы использованы для наработки опытной партии гидрофобного катализатора для системы нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (Договор №26.05-Д-1-1/2018 от 29.12.2017).

3. Предложен метод исследования структуры потоков в колонне, позволяющий определять оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной составляющей для загрузки противоточной колонны изотопного обмена.

**Финансовая поддержка.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 19-38-90014 Аспиранты, грант № 18-33-00545 мол\_a и грант № 20-08-00452 А.

**Методология и методы исследования.** Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки

экспериментальных данных. В работе для исследования носителей катализаторов использовались методы низкотемпературной адсорбции азота, дифференциально-термического анализа и масс-спектрометрии. Для исследования параметров насадочно-каталитического слоя использовался метод импульсного ввода трассера, а для изучения массообменных характеристик процесса изотопного обмена – современные физико-химические методы изотопного анализа.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- влияние состава гидрофобизирующей пропитки полимерами из класса силанов на гидрофобность и термостойкость Pt катализаторов на основе  $Al_2O_3$ ;

- влияние способа синтеза и предварительной подготовки носителя СДВБ на активность Pt катализатора на его основе в реакции изотопного обмена водорода с парами воды;

- влияние параметров упаковки колонны смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки, способа ее запуска и условий проведения эксперимента (плотность орошения, поток газа) на гидродинамические условия движения жидкости в насадочно-каталитическом слое;

- влияние параметров проведения процесса (температура, давление, способ запуска) на суммарную эффективность процесса ХИО в системе вода-водород и скорость протекания его стадий фазового и каталитического изотопного обмена (ФИО и КИО).

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались и обсуждались на XVII международной научной конференции и школе молодых учёных «Физико-химические процессы в атомных системах», на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2017, на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2020, на 13-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'19 JUNIOR), на 7-ой Международной конференции и 14-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'21) и на международной конференции Tritium 2019: 12<sup>th</sup> international conference on tritium science & technology.

**Публикации:** Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 9 (из них 7 в изданиях, индексируемых Scopus

и Web of Science), в сборниках тезисов докладов научных конференций – 6. Получен 1 патент РФ.

**Структура и объем научно-квалификационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка условных сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 159 страницах, содержит 15 таблиц и 68 рисунков. Список литературы включает 126 наименований.

**Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных** базируется на применении классических методов расчета массообменных и гидродинамических характеристик и комплекса современных методов исследования (кондуктометрия, жидкостная сцинтилляция, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия), результаты которых дополняют друг друга и согласуются с результатами других авторов.

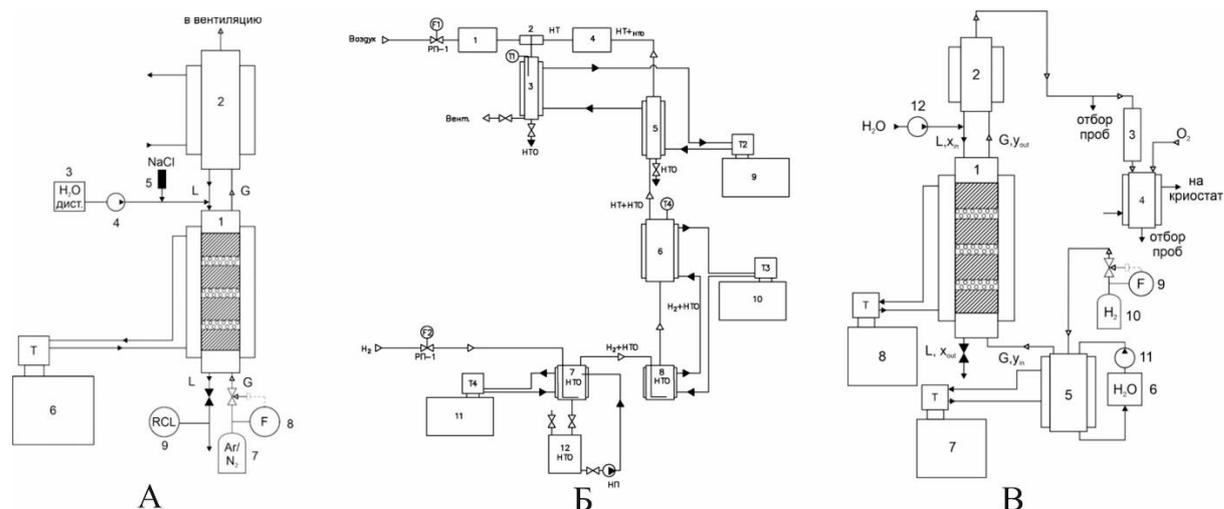
### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы основные цели и задачи работы, отображена научная новизна, практическая значимость и апробация полученных результатов.

**Первая глава** посвящена обзору наиболее актуальных технологических схем по разделению изотопов водорода, а также основным направлениям для повышения эффективности процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород, одним из которых является синтез высокоактивных термостойких гидрофобных катализаторов. Показана перспективность метода импульсного ввода трассера для исследования структуры потоков в колонне с целью подбора оптимального с гидродинамической точки зрения объемного отношения между гидрофобным катализатором и гидрофильной насадкой.

Во **второй главе** приведены основные объекты исследования и материалы, используемые в работе, а также их характеристики. Подробно описаны методики приготовления платиновых катализаторов (Pt/СДВБ, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) включая методику гидрофобизации носителя на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В главе перечислены используемые в работе методы анализа: дифференциально-термический анализ ДТА-ТГ (EXSTAR TG/DTA 7300 (SII)) с последующей масс-спектрометрией (квадрупольный масс-спектрометр THERMOSTAR), измерение краевого угла смачивания с использованием гониометра

ЛК-1 и встроенной камеры Levenhuk C310 NG, анализ содержания трития жидкостным сцинтилляционным методом на приборе Tri-Carb-2810.



А – стенд для проведения гидродинамических исследований с импульсным вводом трассера; Б – стенд для определения каталитической активности синтезированных образцов катализаторов; В – стенд для проведения химического изотопного обмена в системе вода-водород

Рисунок 1 – Принципиальные схемы основных экспериментальных установок

В главе даны описания используемых массообменных и гидродинамических установок (рис. 1 А-В), а также установки синтеза крупных партий гетерогенных катализаторов. Приведена методика обработки экспериментальных кривых отклика на импульсный ввод трассера по методу моментов и методика расчета массообменных характеристик процессов изотопного обмена.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния параметров предварительной подготовки органического (СДВБ) и неорганического ( $Al_2O_3$ ) носителей катализатора на его каталитическую активность.

Для органического носителя важное значение имеет способ его приготовления – сушка, отмывка, наличие 2,6 масс. % порообразователя ортоксилора (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры приготовления носителей СДВБ<sup>1</sup> (размер гранул 0,8-1,2 мм) и активность катализаторов (наблюдаемая константа скорости,  $k$ ), синтезированных на их основе

№	$t_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	Отмывка ацетоном	Наличие о-ксилола	$S_{\text{уд}}, \text{M}^2/\text{Г}$ $\delta = 0,15 \text{ \%}^*$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{Г}$ $\delta = 2 \text{ \%}$	$\langle d \rangle_{\text{пор}}, \text{нм}$ $\delta = 2 \text{ \%}$	$k, \text{c}^{-1}$ ( $T=60^\circ\text{C}$ )
1	115	–	–	117,3	1,12	38,4	29,3
2	25	+	–	125,8	1,17	37,4	31,5

<sup>1</sup> Исследования выполнены в ЦКП им. Д.И. Менделеева

Продолжение Таблицы 1

№	$t_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	Отмывка ацетоном	Наличие о-ксилола	$S_{\text{уд}}, \text{M}^2/\text{Г}$ $\delta = 0,15 \text{ \%}^*$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{Г}$ $\delta = 2 \text{ \%}$	$\langle d \rangle_{\text{пор}}, \text{нм}$ $\delta = 2 \text{ \%}$	$k, \text{с}^{-1}$ ( $T=60^\circ\text{C}$ )
3	25	+	–	124,9	1,25	40,0	38,3
4	115	–	+	118,6	1,49	47,1	55,9
5	25	+	+	129,3	1,42	44,0	27,0

\*здесь и далее  $\delta$  – относительная погрешность в определении параметра

Выявлено, что каталитическая активность образцов синтезированного Pt катализатора на основе полученных носителей в процессе изотопного обмена между водородом и парами воды увеличивается при увеличении объема пор (образцы №1-№4). Для образца №5 (в сравнении с образцом №4) критической является замена термической сушки (при 115 °C) на отмывку носителя ацетоном, что снижает активность катализатора примерно в 2 раза. Стоит отметить, что максимально достигаемая каталитическая активность (образец №4 –  $k = 55,9 \text{ с}^{-1}$ ) примерно в 2 раза выше, чем для промышленного катализатора РХТУ-3СМ ( $k = 21 \text{ с}^{-1}$ )<sup>2</sup>. Для дальнейших исследований был выбран образец носителя №4: исключение стадии отмывки носителя ацетоном позволяет заметно снизить расход реактивов и повысить безопасность производства катализатора на его основе.

Для гидрофобизации неорганического носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использованы метилтриметоксисилан МТМС, фенилсилсесквиоксан ФССО и метилфенилсилсесквиоксан МФССО. Исследование термической стабильности гидрофобного покрытия образцов носителей показали, что наиболее воспроизводимыми результатами обладают образцы, полученные с использованием метилтриметоксисилана (таблица 2).

Таблица 2 – Исследование термической стабильности гидрофобизированных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Полимер	$S_{\text{пол}}, \text{масс. \%}$	$\Delta m, \text{\%}$	Краевой угол смачивания $\theta, ^\circ$		
			$T=523 \text{ К}$	$T=673 \text{ К}$	$T=773 \text{ К}$
МТМС	29	14,2	120÷150	104÷152	90÷154
	20	14,0	96÷142	98÷126	X
	10	4,7	137÷141	X	X
ФССО	6	4,4	123÷143	108÷144	X
	5	12,2	110÷147	134÷155	X
	4	8,4	134÷155	134÷157	110÷144*
	2	6,4	138÷155	97÷145	X

<sup>2</sup> Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: пат. 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опублик. 10.10.2007, Бюл. № 28. 5 с.

Продолжение Таблицы 2

Полимер	С <sub>пол</sub> , масс. %	Δm, %	Краевой угол смачивания Θ, °		
			T=523 К	T=673 К	T=773 К
МФССО	5	9,4	109÷156	109÷149	X
	4	12,1	118÷150	93÷142*	X
	2	9,0	138÷151	X	X

\* - частичная потеря гидрофобности (значение  $\Theta < 90^\circ$  для 1 или 2 точек из 9)

X – полная потеря гидрофобных свойств (капля жидкости впитывается во время измерений)

Сравнение термостойкости синтезированных образцов методом дифференциально-термического анализа показало, что начало разрушения гидрофобного покрытия совпадает с выделением из исследуемой гранулы атомарного кислорода и начинается уже при 540 – 600 К в инертной среде, а температура деструкции СДВБ – 650 К.

Испытание образцов Pt/СДВБ и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе химического изотопного обмена между водородом и водой при их совместной (послойной) загрузке с гидрофильной насадкой СПН из нержавеющей проволоки 3x3x0,2 мм (объемное отношение между катализатором и насадкой 1:4) продемонстрировали, что наименьшим значением ВЕП обладает катализатор на СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм (рис. 2). Для определения влияния размерного эффекта катализатора на процесс ХИО по методике приготовления образца №4 были синтезированы две партии катализаторов с размером гранул 0,8-1,2 мм и 1,4-1,8 мм. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными для платинового катализатора РХТУ-3СМ<sup>3</sup> на основе СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм (рис. 2).

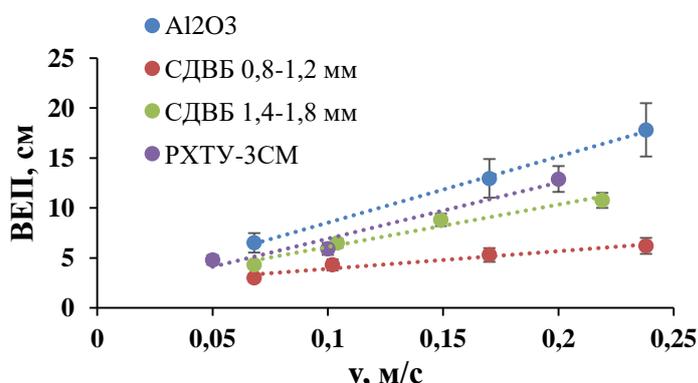


Рисунок 2 – Зависимость ВЕП от скорости потока газа ( $\lambda \approx 1$ ) для катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм; Pt/СДВБ 1,4-1,8 мм; РХТУ-3СМ.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с увеличением диаметра гранул катализатора наблюдается увеличение ВЕП во всем исследованном диапазоне

<sup>3</sup> Овчаров А.В. Расчет установок детритизации на основе изучения эффективности химического изотопного обмена водорода с водой: дис. канд. техн. наук. М., 2005. 169 с.

линейных скоростей газа. Это можно объяснить тем фактом, что при постоянном объеме катализатора в колонне с ростом диаметра гранул катализатора происходит уменьшение доли приповерхностной платины по отношению к объемной, что увеличивает роль процесса внутренней диффузии по сравнению с внешней.

Полученные результаты показывают, что при одинаковом расходе платины, катализатор на СДВБ обладает лучшей эффективностью по сравнению с катализатором на  $Al_2O_3$ , а увеличение размера гранул носителя СДВБ ведет к снижению массообменных характеристик. Кроме того, сравнение результатов с литературными данными показывает, что изменение активности платиновых катализаторов на основе СДВБ в большей степени связано со способом приготовления носителя, а не с размерным эффектом.

В четвертой главе представлены гидродинамические исследования насадочно-каталитического слоя с послойной загрузкой синтезированного катализатора Pt/СДВБ 0,8-1,2 мм и насадки СПН 3x3x0,2 мм. Для изучения структуры потоков использовался метод импульсного ввода трассера. В главе показано, что на режим течения жидкости через насадочно-каталитический слой в большей степени оказывает влияние способ запуска колонны: предварительно высушенный или предварительно затопленный слой. Предварительное затопление насадочно-каталитического слоя позволяет создать равномерную пленку жидкости, о чем свидетельствует уменьшение погрешности в определении коэффициента продольного перемешивания (с 18 до 5 %) и отсутствие зависимости коэффициента продольного перемешивания и суммарной задержки по жидкости от плотности орошения (рис. 3,4).

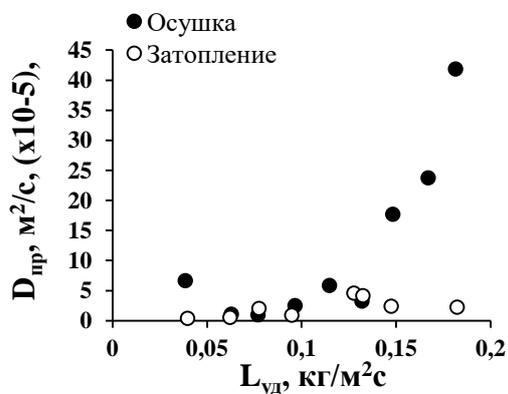


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента продольного перемешивания от плотности орошения при различных режимах запуска колонны

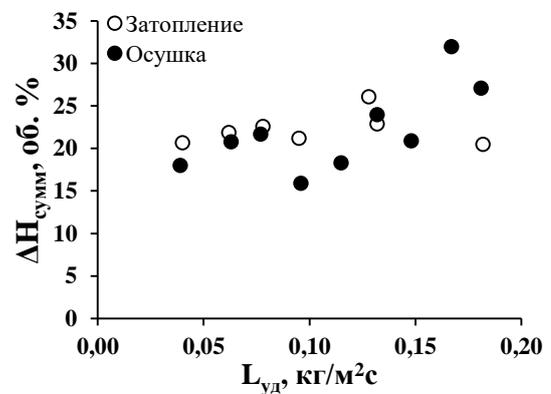


Рисунок 4 – Зависимость удерживающей способности слоя от плотности орошения при различных режимах запуска колонны

Влияние гидрофобной составляющей в насадочно-каталитическом слое на характер течения жидкости показано на примере изменения удерживающей способности  $\Delta H$  (рис. 5) и коэффициента продольного перемешивания  $D_{пр}$  (рис. 6) от объемной доли катализатора. Для предварительно высушенного слоя наблюдается резкая зависимость данных параметров от объемной доли катализатора в колонне.

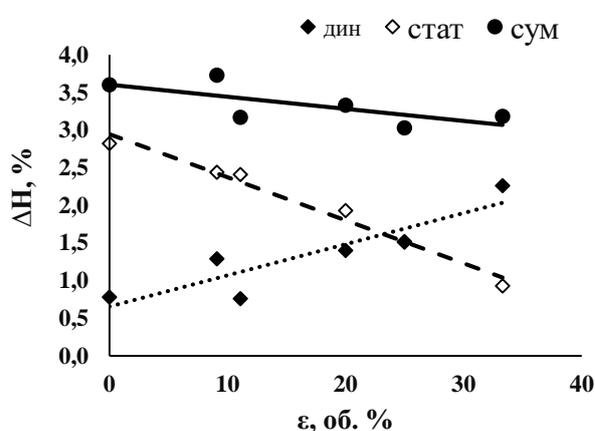


Рисунок 5 – Зависимость задержки в колонне от объемного содержания катализатора для предварительно осушенного слоя

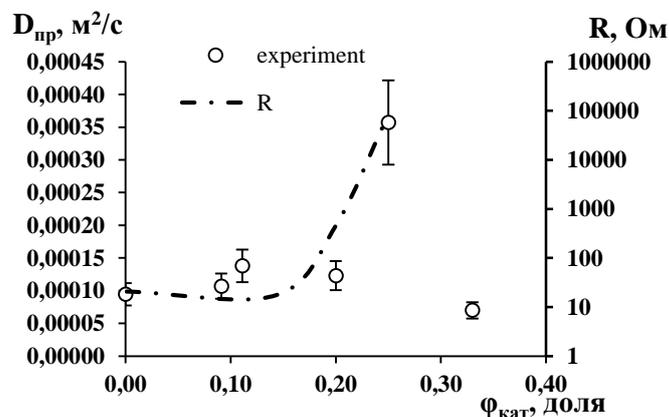


Рисунок 6 – Зависимость электрического сопротивления слоя от объемной доли катализатора

Для уточнения зависимости  $D_{пр}$  от объемной доли катализатора было измерено электрическое сопротивление насадочно-каталитического слоя: при добавлении катализатора на полимерном носителе увеличивается расстояние между насадочными элементами, что приводит к разрыву отдельных цепей проводников и росту электрического сопротивления слоя  $R$  (рис. 6). Полученные данные показывают, что при увеличении доли катализатора  $\phi_{кат}$  в слое более 20-25 об. % превышает «порог перколяции» - пропадает непрерывная связь между элементами насадки, что вызывает изменение характера течения жидкости по ее поверхности и ее перераспределение между статической и динамической задержками. Таким образом, соотношение катализатор-насадка, равное 1 к 4 ( $\phi_{кат}=20$  об. %) принято оптимальным, а на основании полученной экспериментальной базы была разработана математическая модель процесса перколяции “Column” на основе метода случайных направленных блужданий по простой кубической решетке, результаты расчета по которой в пределах погрешности совпадают с экспериментальными.

В пятой главе приведены результаты исследований отдельных стадий фазового изотопного обмена ФИО, каталитического изотопного обмена КИО, и затем суммарного

процесса химического изотопного обмена ХИО с наиболее оптимальным катализатором (Pt/СДВБ с размером гранул 0,8-1,2 мм) и типом загрузки (1 к 4).

Данные по массообменным характеристикам при исследовании процесса ФИО показали, что для затопленного и высушенного слоя с ростом температуры процесса и парциального давления паров воды наблюдается симбатное увеличение коэффициентов массопередачи (рис.7).

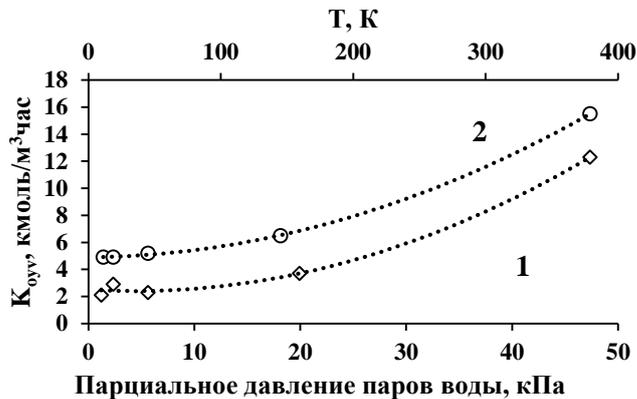


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента массопередачи от парциального давления паров воды (1,2 – режимы предварительной подготовки насадочно-каталитического слоя)

Значение наблюдаемой энергии активации  $E_A$  для коэффициента массопередачи составило  $17,1 \pm 1,8$  кДж/моль для предварительно высушенного слоя (режим 1) и  $12,6 \pm 1,3$  кДж/моль для предварительно затопленного слоя (режим 2), что соответствует диффузионной области протекания реакции (рис. 7). При этом во всем исследованном диапазоне температур для сравниваемых способов запуска колонны не удается добиться равномерного орошения за счет перераспределения жидкости во время эксперимента, а эффективность массообмена при предварительном затоплении примерно на 3 кмоль/м<sup>3</sup>ч больше.

Исследование стадии КИО показало, что при постоянном влагосодержании (100% влажности при температуре 303 К) увеличение температуры проведения процесса приводит к линейному росту константы скорости реакции (рис. 8).

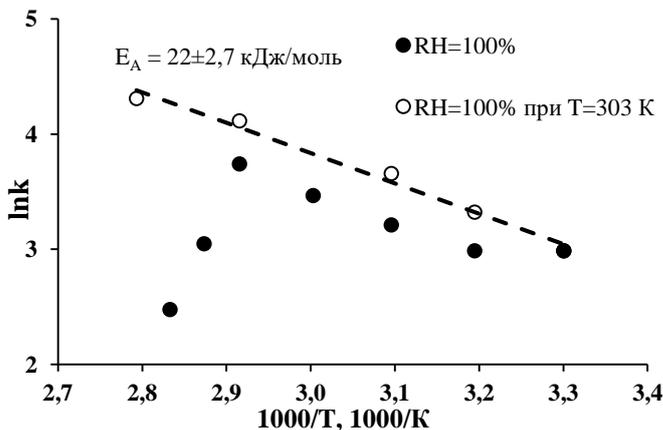


Рисунок 8 – Температурная зависимость константы скорости реакции изотопного обмена между парами воды и молекулярным водородом

Значение наблюдаемой энергии активации составило 22 кДж/моль, что соответствует смешанной диффузионно-кинетической области. При 100 % насыщении ( $RH = 100\%$ ) газа при температуре проведения эксперимента наблюдается экстремальная зависимость  $k$  от температуры, что является следствием конкурентной адсорбции водорода и паров воды на активных центрах катализатора. Максимум зависимости константы скорости реакции от температуры наблюдается при 343 К.

Завершающим этапом экспериментов стало исследование суммарного процесса химического изотопного обмена в системе вода-водород в широком диапазоне температур от 285 до 413 К (рис. 9).

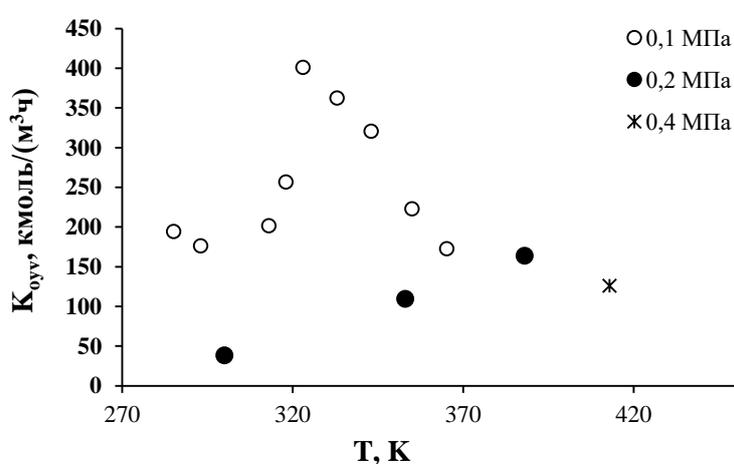


Рисунок 9 – Зависимость объемного коэффициента массопередачи процесса ХИО от температуры

Показано, что при температуре 323 К достигается максимальное значение коэффициента массопередачи, которое в дальнейшем линейно снижается с ростом температуры. При уменьшении температуры проведения процесса количество паров воды в реакторе резко снижается, что замедляет скорость изотопного обмена. Тем не менее, высокая термостойкость катализатора Pt на СДВБ и его достаточно высокие значения  $K_{ouv}$  при  $T = 285$  К, равные 180 кмоль/м<sup>3</sup>·ч, открывают перспективы его использования в двухтемпературной установке, работающей по технологии ХИО в системе вода-водород. Стоит отметить, что в рамках повышения эффективности процесса химического изотопного обмена водорода с водой в настоящем исследовании достигнуты значения ВЭТС (ВЭТС = 6,1-9,7 см при  $T = 333$ -353 К) в 3 раза ниже, чем значения ВЭТС, полученные с применением опытно-промышленного катализатора РХТУ-3СМ в сопоставимых условиях (ВЭТС = 20-30 см при  $T=330$ -350 К)<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Alekseev I.A. et al. Operating experience of the experimental industrial plant for reprocessing of tritiated water wastes // Fusion Engineering and Design. 2001. V. 58 P. 439-443

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования, направленного на оптимизацию процесса химического изотопного обмена водорода с водой в широком диапазоне температур в противоточных колоннах, заполненных смесью гидрофобного Pt катализатора и гидрофильной СПН насадки из нержавеющей стали, можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован гидрофобизированный катализатор Pt на неорганическом носителе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , форма трилистник, размер гранул 2x2x4 мм, содержание платины 0,51 мас. %), эффективность которого в процессе изотопного обмена в системе вода-водород сопоставима с массообменными характеристиками опытно-промышленного катализатора РХТУ-3СМ.

2. Разработана технология синтеза носителя на основе СДВБ для гидрофобного платинового катализатора (размер гранул 0,8-1,2 мм, содержание платины 0,9 мас. %), обеспечивающая его активность в реакции изотопного обмена водорода с парами воды в сопоставимых условиях в три раза превышающая активность опытно-промышленного катализатора РХТУ-3СМ.

3. Предложен метод исследования структуры потоков в противоточной колонне с комбинированными слоями гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки на основе анализа кривых отклика системы при импульсном вводе в жидкостной поток трассера. Показано влияние способа запуска и объемной доли гидрофобной составляющей в колонне на гидродинамические характеристики движения потока жидкости.

4. Разработана математическая модель "Column" движения жидкости через смешанный насадочно-каталитический слой на основе метода случайных направленных блужданий по простой кубической решетке и определено число случайных направлений, при котором расчетная и экспериментальные кривые отклика совпадают.

5. Сопоставление параметров, полученных при обработке экспериментальных кривых отклика системы на ввод трассера и значений электрического сопротивления послойной загрузки гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (диаметр гранул 0,8-1,2 мм) и гидрофильной насадки (СПН 3x3x0,2 мм) показало, что неразрывность движения потока жидкости соблюдается вплоть до объемного отношения катализатор-насадка 1:4.

б. Проведен комплекс экспериментов по определению массообменных характеристик процессов фазового, каталитического и в целом химического изотопного обмена в колонне, заполненной синтезированным катализатором Pt/СДВБ и нержавеющей СПН 3x3x0,2 мм с объемным отношением 1:4. Опыты проведены в диапазоне температур 285-413 К. В процессе ФИО коэффициент массопередачи увеличивается с повышением температуры (в диапазоне температур 285-253 К – в 3 раза). В процессе КИО при 100% влажности парогазовой смеси при температуре эксперимента максимальна величина константы скорости реакции достигается при отношении давлений паров воды и водорода, соответствующей температуре 323-343 К. Для процесса ХИО в диапазоне температур 285-365 К (при  $P = 0,1$  МПа) наблюдается максимум коэффициента массопередачи при  $T = 323$  К, что соответствует оптимальному вкладу в эффективность суммарного процесса химического изотопного обмена обеих его составляющих.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных**

**Web of Science и Scopus**

1. Bukin A.N. Isotope purification of gases containing deuterium and tritium by the method of the phase isotopic exchange of water / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, M.B. Rozenkevich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2018. - V. 52. - № 4. - P. 488-494. DOI: 10.1134/S0040579518040371.

2. Bukin A.N. Developing methods for producing hydrophobized platinum catalysts of different types / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, S.A. Marunich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2020. - V. 54. - № 5. - P. 1102-1106. DOI: 10.1134/S0040579520050085.

3. Bukin A.N. Development of Technology for Liquid Radioactive Waste Detritiation by Two-Temperature Catalytic Isotope Exchange Method in a Water-Hydrogen System / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, **A.V. Ovcharov**, S.A. Marunich, Yu.S. Pak, M.B. Rozenkevich // Fusion Science and Technology. - 2020. - V. 76. - № 3. - P. 358-365. DOI: 10.1080/15361055.2020.1712981.

4. Bukin A.N. Comparison of properties of the hydrophobic catalyst RCTU-3SM in reactions of isotope exchange between hydrogen and water vapors and oxidation of trace hydrogen in gas flows / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, S.A. Marunich, Yu.S. Pak, M.B.

Rozenkevich, D.D. Vikulov // Fusion Science and Technology. - 2021. - V. 77. - № 5. - P. 373-381. DOI: 10.1080/15361055.2021.1909991.

5. Bukin A. Mass transfer and hydrodynamics in a mixed bed of a hydrophobic catalyst and a hydrophilic packing / A. Bukin, **V. Moseeva**, M. Rozenkevich, Y. Pak, S. Marunich, A. Ovcharov // Fusion Engineering and Design. - 2021. - V. 171. - P. 112595. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2021.112595.

6. **Moseeva V.** Synthesis method of hydrophobic catalysts for the hydrogen activation with a controlled platinum distribution / **V. Moseeva**, A. Bukin, M. Rozenkevich, A. Anikin, N. Zabirowa // Fusion Engineering and Design. - 2021. - V. 171. - P. 112571. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2021.112571.

7. Bukin A.N. Liquid holdup and axial mixing in a mixed bed of hydrophobic catalyst and hydrophilic packing / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, A.V. Ovcharov, S.A. Marunich, Y.S. Pak, M.B. Rozenkevich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2021. - V. 55. - № 5. - P. 888-893. DOI:10.1134/S0040579521040229.

#### **Публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов**

1. Букин А.Н. Разработка способов получения гидрофобизированных платиновых катализаторов различного типа / А.Н. Букин, **В.С. Мосеева**, С.А. Марунич // Химическая технология. - 2019. - Т. 20. - № 12. - С. 552-557.

2. Букин А.Н. Исследование гидрофобных катализаторов различного типа в реакциях активации молекулярного водорода / А.Н. Букин, **В.С. Мосеева**, С.А. Марунич, Ю.С. Пак, М.Б. Розенкевич, Д.Д. Викулов // Химическая промышленность сегодня. - 2019. - № 1. - С. 50-55.

#### **Избранные публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций**

1. Долженкова Т.Ю. Выбор материала насадки и способа запуска колонны при малых плотностях орошения / Т.Ю. Долженкова, А.Н. Букин, **В.С. Мосеева**, Д.А. Кузьмин // Успехи в химии и химической технологии: Сборник материалов XIII Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017». - Москва, 2017. - Т 31. - № 10 (191). - С. 91-93.

2. **Мосеева В.С.** Исследование механизма изотопного обмена в системе вода-водород / **В.С. Мосеева**, Е.А. Николаева, А.Н. Букин // Успехи в химии и химической

технологии: Сборник материалов XIII Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020». - Москва, 2020. - Т 34. - № 9 (232). - С. 58-60.

3. Pak Yu.S. Development of technology for the liquid radioactive waste detritiation by two-temperature catalytic isotope exchange method in a water-hydrogen system / Yu.S. Pak, A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, S.A. Marunich, M.B. Rosenkevich // 12th International Conference on Tritium Science and Technology "TRITIUM 2019". - Busan, Korea, 2019. - P.184.

4. **Мосеева В.С.** Разработка технологии детритизации жидких радиоактивных отходов методом двухтемпературного каталитического изотопного обмена в системе вода-водород / **В.С. Мосеева**, А.Н. Букин, Д.Д. Викулов, С.А. Марунич, Ю.С. Пак, М.Б. Розенкевич // Сборник тезисов докладов 13-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'19). - Саров, 2019. - С. 132.

5. Bukin A.N. Investigation of the isotope exchange mechanism in a water-hydrogen system / A.N. Bukin, **V.S. Moseeva**, S.A. Marunich, Yu.S. Pak, M.B. Rozenkevich // XVII International Scientific Conference and School of Young Scholars "Physical and Chemical Processes in Atomic Systems" Technical Program and Abstracts. - Moscow, 2019. - 102 p.

6. **Мосеева В.С.** Сравнение каталитических и гидродинамических свойств гидрофобного и гидрофобизированного катализаторов в процессе химического изотопного обмена воды в системе вода-водород / **В.С. Мосеева**, А.Н. Букин, С.А. Марунич, Ю.С. Пак, М.Б. Розенкевич // Сборник тезисов докладов 7-ой Международной конференции и 14-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM'21). - Гатчина, 2021. - С. 117-119.

#### Патент

1. Пат. 2767697 Российская Федерация, МПК В01J37/02 В01J23/42 В01J31/06 В01J32/00 В01D59/02. Способ получения гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой / Балановский Н.В., Букин А.Н., Марунич С.А., **Мосеева В.С.**, Пак Ю.С., Розенкевич М.Б.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». - № RU 2767697 С1; заявл. 16.07.2021; опубл. 18.03.2022, Бюл. № 8. - 8 с.