

УДК 66.061.12+66.081.2+66.081.5  
DOI 10.26456/vtchem2020.3.5

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А.А. Степачёва<sup>1</sup>, М.Е. Маркова<sup>1</sup>, М.А. Монжаренко<sup>1</sup>,  
А.А. Дмитриева<sup>2</sup>, Е.О. Щипанская<sup>2</sup>, М.Г. Сульман<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной технический университет, Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственной университет, Тверь

**Аннотация.** В данной работе были проведены исследования растворимости водорода в различных растворителях. Было изучено влияние условий (температуры и давления, а также скорости перемешивания) на растворимость водорода в воде, пропанол-2, н-гексане, толуоле и н-додекане. Было исследовано влияние наличия катализатора на растворимость водорода. Расчет термодинамических параметров абсорбции водорода проводился с использованием уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга.

**Ключевые слова:** абсорбция, водород, уравнение Соаве-Редлиха-Квонга, фазовое равновесие.

### Введение

Современные тенденции интенсификации процессов требуют разработки новых технологий, направленных на снижение температуры, повышение эффективности и уменьшение тепло- и массообмена. В настоящее время большое внимание уделяется процессам жидкофазного гидрирования. Жидкофазные процессы обеспечивают эффективный тепло- и массообмен и простоту конструкции реактора. Для повышения эффективности жидкофазного гидрирования непрерывно ведется поиск новых эффективных растворителей. Кроме того, большинство промышленных химико-технологических процессов являются многофазными. Поэтому массоперенос газ/жидкость сильно влияет на их производительность.

Абсорбция газов жидкими средами является одним из основных параметров, необходимых для интерпретации данных по скорости в реакциях газ-жидкость, газ-жидкость-жидкость и газ-жидкость-твердое тело. Кроме того, для понимания механизмов реакции необходимы данные о растворимости и равновесии  $H_2$  в жидкой среде [1].

Расчет термодинамических параметров абсорбции базируется на описании равновесия двухфазных систем газ-жидкость. Наиболее часто такое равновесие оценивается через коэффициенты фугитивности и

активности. Фазовое равновесие в системах газ-жидкость требует равенства температуры, давления, а также парциальных фугитивностей компонентов в любой точке системы. Равновесие газ-жидкость выражается коэффициентом распределения, или константой фазового равновесия, которая зависит от условий и состава фаз. Константа фазового равновесия может быть выражена либо через активности или мольные доли компонентов в паровой и жидкой фазе, либо через их фугитивности (1) [2].

$$K_i = \frac{\varphi_{il}}{\varphi_{ig}} \quad (1)$$

где  $\varphi_{il}$  – фугитивность газа в жидкой фазе,  $\varphi_{ig}$  – фугитивность газа в паровой фазе.

Расчетами и предсказаниями термодинамических параметров в системах газ-жидкость занимаются многие ученые. Так, например, Сааведра опубликовал работу, в которой разработана компьютерная программа для расчетов термодинамических свойств жидкости при насыщении ее газом [3]. Соаве и Корто представили модификацию уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга для расчетов равновесия неполярных жидкостей и растворов на их основе [4]. Алонсо-Давила и соавторы опубликовали работу, посвященную расчетам и предсказанию плотностей ожиженного природного газа в зависимости от его состава [5]. Хассан разработал дидактический метод для расчета фугитивности чистых газов и их смесей [6]. Чангджун и соавторы посвятили свою работу расчетам сжимаемости газов с использованием уравнения состояния Ли-Кеслера [7].

Все описанные работы базируются на использовании уравнений состояния для термодинамических расчетов. К уравнениям, пригодным для расчета коэффициентов фугитивности как жидкой, так и газовой фазы относятся уравнения состояния реальных газов Соаве, Редлиха-Квонга, Соаве-Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, Бенедикта-Уэбба-Рубина-Старлинга, Плекера-Ли-Кеслера и т.д. [2]. Эти уравнения являются кубическими и их решения пригодны как для расчета систем при фиксированном составе жидкости, так и при заданном составе газовой фазы.

Было обнаружено, что использование кубических уравнений состояния позволяет рассчитать константу Генри для бинарных систем растворитель-растворенное вещество при отсутствии химических взаимодействий между ними [8]. Так в работе Хольдербаума и Гмелинга [9] при помощи моделей расчета активностей, основанных на уравнениях состояния, было рассчитано равновесие растворов

кислорода, азота, углекислого газа, монооксида углерода, сероводорода, метана, этана, пропана и бутана в кетонах, спиртах, n-алканах и воде.

Среди перечисленных уравнений состояния уравнение Соаве-Редлиха-Квонга или Пенга-Соаве-Редлиха-Квонга считается наиболее удобным для расчета термодинамических равновесий, так как позволяет предсказать растворимость газов и базируется на использовании данных параметров бинарных взаимодействий [10-12].

Впервые уравнение Соаве-Редлиха-Квонга было предложено в 1972 году, когда Соаве опубликовал свою модификацию уравнения Редлиха-Квонга (2) [13].

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{\alpha \cdot a}{V \cdot (V+b)} \quad (2)$$

где  $P$  – давление газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $V$  – объем газа;  $a = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c}$  – параметр, учитывающий собственное давление газа;  $b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$  – параметр, учитывающий собственный объем газа;  $T_c$  – критическая температура;  $P_c$  – критическое давление;  $\alpha$  рассчитывается по уравнению 3.

$$\alpha = \left\{ 1 + (0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (3)$$

где  $\omega$  – акцентрический фактор – постоянный для определенного газа.

В отличие от уравнения Редлиха-Квонга параметр  $T_c$  возведен в квадрат.

Для водорода параметр  $\alpha$  может быть определен по уравнению 4.

$$\alpha = 1,202 \cdot e^{(-0,30288 \frac{T}{T_c})} \quad (4)$$

Уравнения 5 и 6 определяют полиномиальную форму уравнения Соаве-Редлиха-Квонга.

$$V^3 - \left( \frac{RT}{P} \right) \cdot V^2 + \left( \frac{a\alpha - bRT - Pb^2}{P} \right) \cdot V - \frac{a\alpha b}{P} = 0 \quad (5)$$

$$Z^3 - Z^2 + \left( \frac{a\alpha P}{(RT)^2} - \frac{bP}{RT} - \left( \frac{bP}{RT} \right)^2 \right) \cdot Z - \frac{a\alpha b P^2}{(RT)^3} = 0 \quad (6)$$

где  $Z$  – фактор сжимаемости.

Фугитивности газов в жидкой и паровой фазах рассчитывается по уравнению 7.

$$\varphi_i = \exp \left( x_i(Z-1) - \ln \left( Z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{\alpha a}{RTb} (\sqrt{x_i} - x_i) \ln \left( \frac{ZRT - bP}{ZRT} \right) \right) \quad (7)$$

где  $x_i$  – мольная доля газа в  $i$ -й фазе.

### Экспериментальная часть

Абсорбцию водорода исследовали в диапазоне температур 100-300 °С и давлений 1.0-50.0 МПа с использованием реактора высокого давления Parr-4307 из нержавеющей стали (Parr Instrument, США). В реактор вносили 15 мл растворителя, затем реактор герметизировали, продували азотом и нагревали до требуемой температуры. Водород закачивали под установленным давлением, и реактор выдерживали при температуре в течение одного часа при постоянном перемешивании (150 об / мин) до достижения равновесия. Пробы жидкой фазы отбирали в конце эксперимента непосредственно в бюретку и десорбированный газ измеряли эвдиометром. После десорбции газа измеряли массу жидкости.

Фазовое равновесие рассчитывали с использованием кубического уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга. Сначала были рассчитаны коэффициенты сжимаемости как для газовой, так и для жидкой фазы. На основе коэффициентов сжимаемости и параметров уравнения Соаве-Редлиха-Квонга рассчитана фугитивность. Константа фазового равновесия рассчитывалась как отношение фугитивностей для жидкой и газовой фазы.

### Обсуждение результатов

#### *Термодинамические параметры абсорбции водорода в растворителях в отсутствии катализатора*

Расчет термодинамических параметров для абсорбции водорода в растворителях приведен в Таблице 1. Значения энтальпии абсорбции показывают экзотермический эффект поглощения для всех исследуемых растворителей, что хорошо согласуется с литературными и экспериментальными данными. Значения кажущейся энергии активации абсорбции водорода уменьшаются с уменьшением полярности

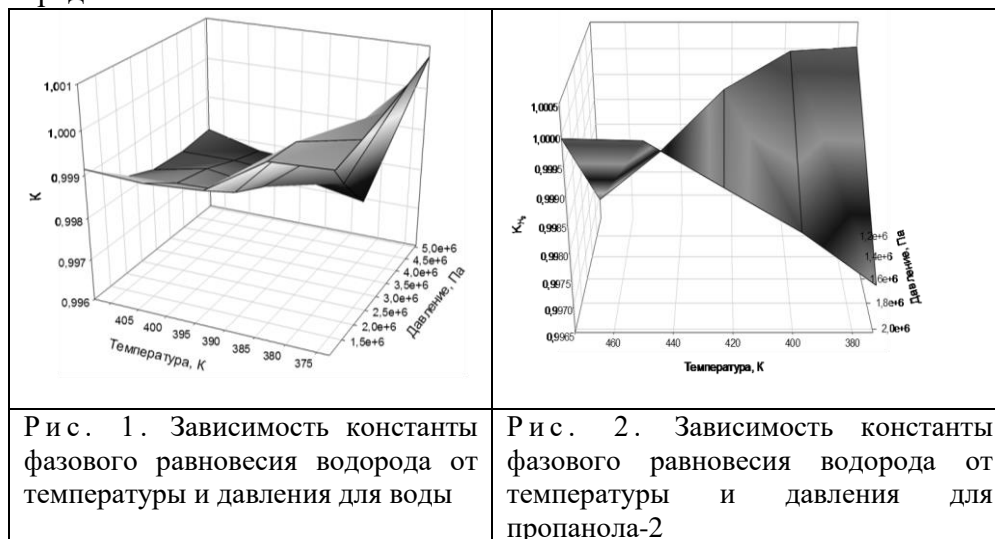
растворителя, а также его вязкости. Это указывает на более высокую растворимость газа в растворителе, а также на более легкое насыщение растворителя водородом. Тепловые эффекты абсорбции также снижаются с уменьшением полярности и вязкости растворителя, что связано с более высоким сродством водорода к неполярным растворителям.

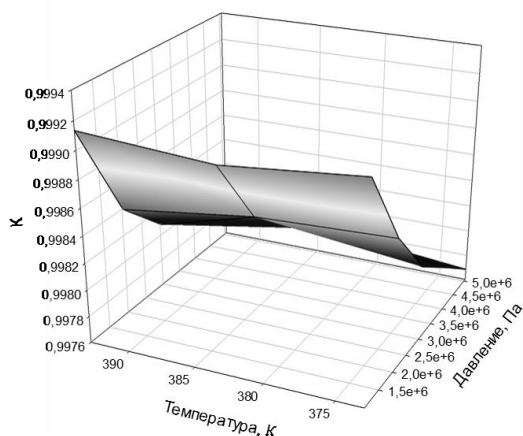
Таблица 1

Термодинамические параметры абсорбции водорода в растворителях

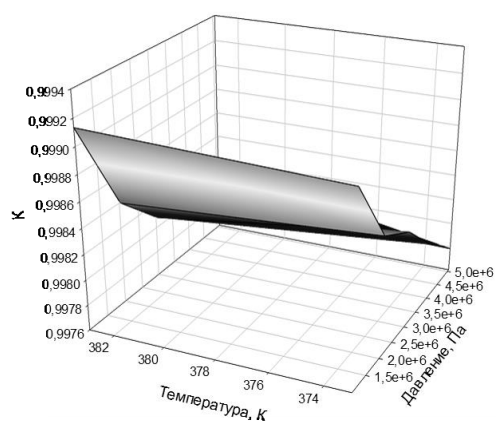
Параметр	Растворитель				
	Вода	Пропанол-2	Н-гексан	Толуол	Н-додекан
Энергия активации абсорбции, $E_a$ [кДж/моль]	58,4±0,3	37,5±0,7	19,2±0,3	21,1±0,5	24,6±0,6
Энтальпия абсорбции, $\Delta H_{abs}$ [кДж/моль]	-34,7±0,8	-38,5±1,6	-2,8±0,1	-3,5±0,2	-4,4±0,3
Константа Генри, $K_H$ [МПа]	7,5±0,2	4,2±0,3	0,6±0,2	0,8±0,1	0,9±0,2

Расчет констант фазового равновесия с использованием кубического уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга позволил визуализировать влияние условий процесса на газожидкостное равновесие. Зависимости константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для исследуемых растворителей представлены на рис. 1-5. Полученные диаграммы позволяют предсказать наиболее оптимальные условия проведения процессов гидрирования в различных средах.

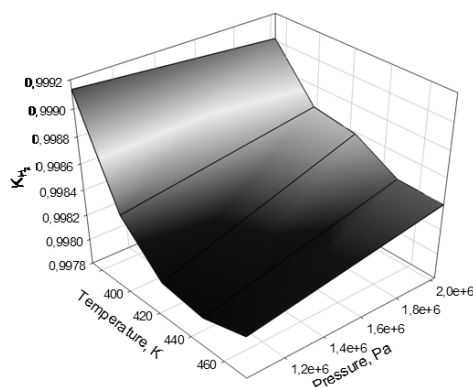




Р и с . 3 . Зависимость константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для н-гексана



Р и с . 4 . Зависимость константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для толуола



Р и с . 5 . Зависимость константы фазового равновесия водорода от температуры и давления для н-додекана

### *Термодинамические параметры абсорбции водорода в растворителях в присутствии катализатора*

Пористые катализаторы в многофазных реакциях также играют роль сорбента, при этом газ может сорбироваться как на поверхности и в порах носителя, так и на металлической фазе. При учете этих особенностей, поглощение газа значительно увеличивается. Однако, при отсутствии перемешивания гетерогенный катализатор сорбирует газ только из насыщенного раствора (жидкой фазы). Если процесс проводится при перемешивании, то газ может сорбироваться как из жидкой, так и из газовой фазы, причем количество сорбированного газа

будет напрямую зависеть как от метода перемешивания (барботаж, кипящий слой, лопастная мешалка), так и от скорости перемешивания.

Поэтому было проведено измерение сорбции водорода в присутствии гетерогенных катализаторов 1%-Pd-MN-270 и 10%-Ni-MN-270. Эксперименты проводились в различных растворителях: вода, пропанол-2, н-гексан, толуол, н-додекан. Эксперименты проводились при температуре 150 °С и давлении водорода 1,0 МПа для оценки влияния типа и содержания металла, и скорости перемешивания. Результаты исследований представлены в таблице 2. Оценка растворимости проводилась как по количеству десорбированного газа из жидкости, так и по понижению давления в реакторе после установления равновесия.

Таблица 2

Влияние присутствия наноструктурированных катализаторов на растворимость водорода

Катализатор	Скорость перемешивания, об/мин	Растворимость, мгН <sub>2</sub> /г растворителя				
		Вода	Пропанол-2	Н-гексан	Толуол	Н-додекан
Без катализатора	0	6,2·10 <sup>-6</sup>	0,54	27	27	25
	100	8,6·10 <sup>-5</sup>	1,22	51	49	43
	150	1,7·10 <sup>-4</sup>	3,80	82	92	63
	300	2,3·10 <sup>-3</sup>	8,12	154	145	112
	600	4,7·10 <sup>-2</sup>	14,43	215	198	176
1%-Pd-MN-270	0	45,76	46,26	74	73	71
	100	45,80	47,04	97	93	89
	150	45,87	49,58	129	139	109
	300	45,93	53,87	201	193	160
	600	46,05	60,19	263	247	225
5%-Ni-MN-270	0	45,01	45,57	72	72	60
	100	45,01	46,25	96	94	89
	150	45,01	48,83	127	137	108
	300	45,02	53,16	199	190	158
	600	45,04	59,50	260	243	221
10%-Ni-MN-270	0	45,08	45,65	73	72	61
	100	45,08	46,31	96	93	89
	150	45,08	48,92	128	136	108
	300	45,09	53,24	198	191	159
	600	45,12	59,55	261	244	223

Из табл. 2 видно, что при отсутствии катализатора растворимость водорода увеличивается с ростом скорости перемешивания раствора. В этом случае снижаются ограничения массопереноса и уменьшается коэффициент диффузии для всех растворителей. При этом наблюдается практически линейная зависимость растворимости от скорости перемешивания, что говорит также о линейности зависимости коэффициента диффузии водорода от скорости перемешивания для исследуемых растворителей.

В присутствии катализатора растворимость ожидаемо увеличивается, причем увеличение для всех исследуемых растворителей одинаково в рамках одного катализатора. Это объясняется тем, что каждый катализатор имеет свою сорбционную емкость, которая зависит как от его пористости, так и от типа активного металла. Так, исследуемые катализаторы имеют практически одинаковый объем пор и площадь поверхности, которая соответствует пористости носителя. Таким образом, можно рассчитать сорбционную емкость носителя, которая равна приблизительно 45 мг водорода на 1 г катализатора (Таблица 3). Тип активного металла и его содержание вносит незначительный вклад в сорбционную емкость катализатора. Однако, можно заметить, что катализатор на основе палладия имеет большую сорбционную емкость по сравнению с никелем, что совпадает с данными литературы. Особенно это хорошо заметно при использовании воды в качестве растворителя.

При этом при использовании воды в качестве растворителя растворимость водорода практически перестает зависеть от скорости перемешивания, что можно объяснить малыми значениями абсорбции водорода данным растворителем. Для других исследуемых растворителей абсорбция пропорционально увеличивается при повышении скорости перемешивания.

Таблица 3

Данные физико-химического анализа катализаторов

Катализатор	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Содержание металла, масс. %	Дисперсность металла, %	Сорбционная емкость, мг/г
1%-Pd-MN-270	1230	0,99	0,9	7,9	45,7
5%-Ni-MN-270	1200	0,99	4,8	8,2	45,01
10%-Ni-MN-270	1170	0,99	9,8	8,4	45,08



### **Заключение**

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) растворимость водорода в полярных растворителях ниже растворимости в неполярных углеводородах, что объясняется более высоким сродством водорода к неполярным молекулам;

2) для всех исследуемых растворителей растворимость водорода снижается с ростом температуры по полиномиальному закону;

3) увеличение давления ведет к повышению растворимости водорода во всех используемых растворителях в соответствии с законом Генри;

4) Расчет констант фазового равновесия с использованием кубического уравнения состояния СРК позволил визуализировать влияние условий процесса на газожидкостное равновесие, полученные диаграммы позволяют предсказать наиболее оптимальные условия проведения процессов гидрирования в различных средах;

5) растворимость водорода увеличивается с ростом скорости перемешивания раствора;

6) в присутствии катализатора растворимость водорода увеличивается, причем увеличение для всех исследуемых растворителей одинаково в рамках одного катализатора;

7) рассчитана сорбционная емкость катализаторов, которая равна приблизительно 45 мг водорода на 1 г катализатора;

8) тип активного металла и его содержание вносит незначительный вклад в сорбционную емкость катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 19-08-00318, 20-08-00080).

### **Список литературы**

1. Satterfield C.N., Stenger H.G. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985. V. 24. Is. 2. P. 407–411.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / В 2-х ч. Ч. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 360 с.
3. Saavedra F. // *Revista Facultad Ingeniería de la Universidad de Carabobo.* 1994. V. 1. No 3. P. 1–6.
4. Soave G., Coto B. // *Real Sociedad Española de Química. An. Quim.* 2007. V. 103. No 4. P. 14–21.
5. Alonso-Dávila P., Soriano-Pérez S., Sánchez-Mares F. // *Información Tecnológica.* 2008. V. 19. No. 3. P. 43–50.
6. Hassán A. Enfoque didáctico para el estudio de sistemas reales <http://monografias.umcc.cu/monos/2009/QUIMEC/m09qm17.pdf>

7. Changjun L., Wenlong J., Xia W. // Energy Procedia. 2012. V. 14. P. 115 – 120.
8. Bader M.S.H., Gasem K.A.M. // Journal of Supercritical Fluids. 1996. V. 9. Is. 4. P. 244–262.
9. Holderbaum T., Gmehling J. // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 70. Is. 2-3. P. 251–265.
10. Duque-Tobón S., Carrero-Mantilla J.I. // Ingeniería y Competitividad. 2008. V. 10. No. 2. P. 9 – 28.
11. Брусиловский А.И. // Вести газовой науки. 2011. № 2. Т. 7. С. 150–165.
12. Акберов Р.Р. // Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 329–335.
13. Soave G. // Chem Eng Science. 1972. V. 27. P. 1197-1203.

*Об авторах:*

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

МАРКОВА Мария Евгеньевна – специалист по УМР кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета У, e-mail: [mashulikmarkova@gmail.com](mailto:mashulikmarkova@gmail.com)

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 1 года обучения Тверского государственного технического университета, e-mail: [monzharenko.rita@yandex.ru](mailto:monzharenko.rita@yandex.ru)

ДМИТРИЕВА Анастасия Алексеевна – аспирант 2 года обучения Тверского государственного университета, e-mail: [anastasia.dm.vip@yandex.ru](mailto:anastasia.dm.vip@yandex.ru)

ЩИПАНСКАЯ Елена Олеговна – аспирант 1 года обучения Тверского государственного университета, e-mail: [bliznjshka@bk.ru](mailto:bliznjshka@bk.ru)

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

## CALCULATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF HYDROGEN ABSORPTION IN DIFFERENT SOLVENTS

A.A. Stepacheva<sup>1</sup>, M.E. Markova<sup>1</sup>, M.A. Monzharenko<sup>1</sup>,  
A.A. Dmitrieva<sup>2</sup>, E.O. Schipanskaya<sup>2</sup>, M.G. Sulman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State Technical University, Tver

<sup>2</sup>Tver State University, Tver

In the current work, the solubility of hydrogen in different solvents was studied. The influence of process conditions (temperature, pressure and stirring rate) on the hydrogen absorption in water, propanol-2, n-hexane, toluene and n-dodecane was estimated. The effect of the catalyst presence on the gas absorption was also investigated. The calculation of thermodynamic parameters of gas solubility in different solvent was done according to the Soave-Redlich-Kwong equation of state.

**Keywords:** *absorption, hydrogen, Soave-Redlich-Kwong equation, phase equilibrium.*