

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В ПРОПАНОЛЕ-2

**М.Е.^{1,2} Маркова, А.А.² Степачёва, А.В.² Гавриленко,
А.И.^{1,2} Сидоров, В.Г.^{1,2} Матвеева, М.Г.² Сульман, Э.М.² Сульман**

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Тверской государственный технический университет, Тверь

Работа посвящена изучению растворимости компонентов синтез-газа (водорода и монооксида углерода) в полярном растворителе при высоких давлениях и температурах. Изучены термодинамические параметры растворения как индивидуальных газов, так и смеси газов с мольным соотношением 1:2. Исследование направлено на определение оптимальных условий проведения жидкофазного синтеза метанола. Было изучено влияние температуры в диапазоне 373-473 К и давления в диапазоне 1-5 МПа на растворимость газов.

Ключевые слова: синтез-газ, водород, оксид углерода (II), растворимость.

ВВЕДЕНИЕ

Химия углерода и углеродных молекул представляет большой интерес в современной химической технологии. C1 молекулы широко используются для производства синтетических топлив и реагентов тонкого химического синтеза (синтез Фишера-Тропша, синтез метанола, гидроформилирование, карбонилирование и т.д.) [1, 2]. Подобные реакции основаны на использовании синтез-газа, состоящего, главным образом, из монооксида углерода и водорода. Причем, эти соединения используются как в качестве реагентов, так и могут являться частью активных центров катализатора. Кроме того, концентрация синтез-газа значительно влияет не только на скорость процесса, но и на распределение образующихся продуктов.

Большинство процессов в химии C1 молекул проводятся в мультифазных системах. В этом случае массоперенос жидкость-газ играет большую роль. Растворимость газов в жидкостях является одним из ключевых параметров для интерпретации данных и расчета кинетических параметров в таких системах, как газ-жидкость, газ-жидкость-жидкость, газ-жидкость-твёрдая фаза. Кроме того, данные по растворимости и равновесию синтез-газа в жидких средах необходимы для понимания механизмов реакций [6].

Растворимость газов, как правило, зависит от самого растворителя и от условий проведения процесса. В настоящее время проведено большое число исследований по растворимости синтез-газа в различных жидкостях [7-15]. Так, например, Gjaldbæk [7] исследовал растворение водорода и оксида углерода (II) в неполярных растворителях (н-гептан, бензол, дисульфид углерода) при комнатной температуре. Karandikar и др. [8] изучали растворимость синтез-газа в растворителях, наиболее часто используемых в синтезе Фишера-Тропша при условиях процесса. Kim и соавт. [9] проводили изучение влияния давления на растворимость водорода в октане, октанол-1 и сквалене при комнатной температуре. Purwanto [10] представил данные о растворимости CO и H₂ в системе этанол-вода в диапазоне температур 298-323 К. Jauregui-Naza и соавт. [11] изучали растворимость компонентов синтез-газа в воде, октене, толуоле и нонанале при температурах близких к комнатной и давлении 0.5-1.5 МПа. Работы Vogelprohl с соавт. [12] и Shaharun и др. [13] посвящены изучению растворения монооксида углерода в различных полярных (диметилформамид, 1,4-диоксан) и неполярных (гексан, додекан) растворителях.

Обзор литературных данных показал практическое отсутствие данных по растворимости синтез-газа при температурах и давлениях близких к условиям синтеза метанола или синтеза Фишера-Тропша. Однако, данные исследования представляют большой интерес для понимания механизма и расчета кинетических параметров процессов. В данной работе была изучена растворимость как индивидуальных газов, так и смеси в диапазоне температур 373-473 К при давлениях 1-5 МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось в реакторе высокого давления PARR-4307 (Parr Instrument, USA) с общим объемом ячейки 25 мл. В эксперименте в реактор вводили 15 мл пропанола-2; затем реактор герметизировали, продували азотом и нагревали до необходимой температуры. Затем подавали газ (или смесь газов с объемным соотношением CO:H₂ = 1:6) при установленном давлении и реактор поддерживали при температуре в течение одного часа при постоянном перемешивании (155 об/мин) для достижения равновесия. Образцы жидкой фазы отбирали в конце эксперимента непосредственно в бюретку, и объем десорбированный газ измеряли с помощью эвдиометра. После десорбции газа измеряли массу жидкости. Исследование растворимости проводили в интервале температур 373-473 К и давлении газа 1-5 МПа. Для смеси газов образцы отбирали из эвдиометра и анализировали с помощью газового хроматографа

Kristallux 4000 (Meta-Chrom, Россия) для установления соотношения растворенных газов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

На рисунке 1 показано уменьшение растворимости индивидуальных газов при увеличении температуры. Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными и показывают логарифмические зависимости растворимости от температуры. Растворимость водорода в пропанол-2 почти в десять раз меньше, чем для окиси углерода. Это можно объяснить более низкой молекулярной массой водорода по сравнению с CO.

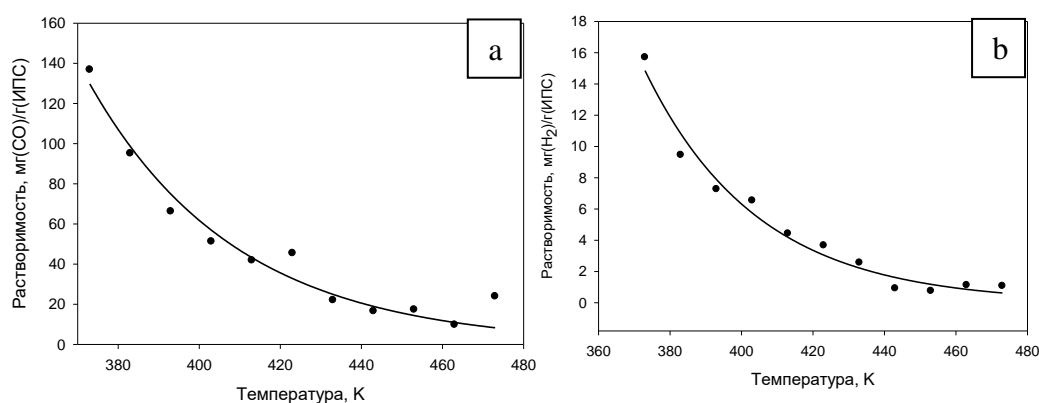


Рис. 1. Зависимость растворимости газов от температуры (a) CO; (b) H₂

Константы Генри рассчитывались для каждой температуры в соответствии с уравнением 1 и использовались для расчета энтальпии поглощения (уравнение 2). Можно отметить, что энтальпии поглощения как для CO, так и для H₂ практически равны -30.5 и -38.5 кДж/моль соответственно. Это связано с равенством молярных фракций растворенных газов в ИПС.

$$p = K_H \cdot x \quad (1)$$

$$\frac{d(\ln K_H)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{abs}}{R} \quad (2)$$

Данные по растворимости смеси газов показаны на рисунке 2. В этом случае наблюдается интересная зависимость: растворимость водорода уменьшается с увеличением температуры, а растворимость CO, напротив, возрастает. Таким образом, конкурентный механизм абсорбции H₂ и CO имеет место при использовании газовой смеси. Следует отметить, что при 443 К количество растворенных газов достигает стехиометрического соотношения 1:2. Согласно полученным

данным, можно предположить, что 443 К является наиболее подходящей температурой для жидкофазного синтеза метанола в пропанол-2. Расчет энтальпии поглощения коррелирует с полученными данными, демонстрируя экзотермический эффект для водорода ($\Delta H_{\text{abs}}(\text{H}_2) \approx -44.0$ кДж/моль) и эндотермический эффект для СО ($\Delta H_{\text{abs}}(\text{CO}) \approx +136.3$ кДж/моль) при растворения смеси газов.

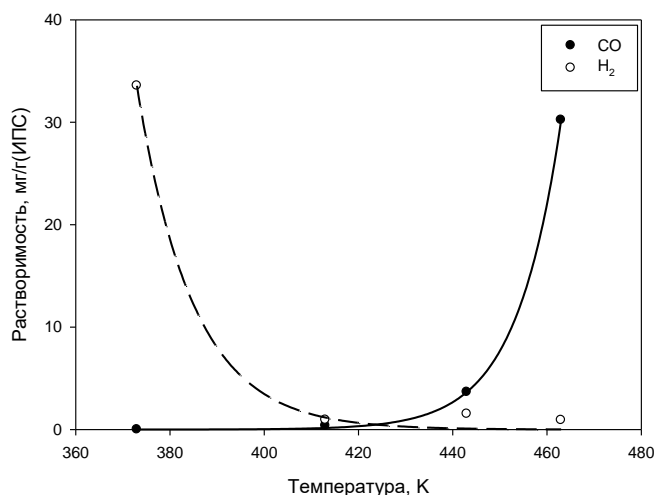


Рис. 2. Растворимость смеси CO+H₂

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

На рисунке 3 показано увеличение растворимости индивидуальных газов при росте давления. Результаты хорошо коррелируют с литературными данными для разных давлений [15]. Линейные зависимости растворимости газа от давления позволяют вычислить постоянную Генри, которая характеризует коэффициент растворимости при парциальном давлении газа, равном 0.1 МПа. Расчетное значение K_H для СО выше, чем для H₂ ($K_H(\text{CO}) = 14.4$ МПа, $K_H(\text{H}_2) = 4.2$ МПа). Это объясняет более низкую растворимость водорода в пропанол-2 по сравнению с монооксидом углерода.

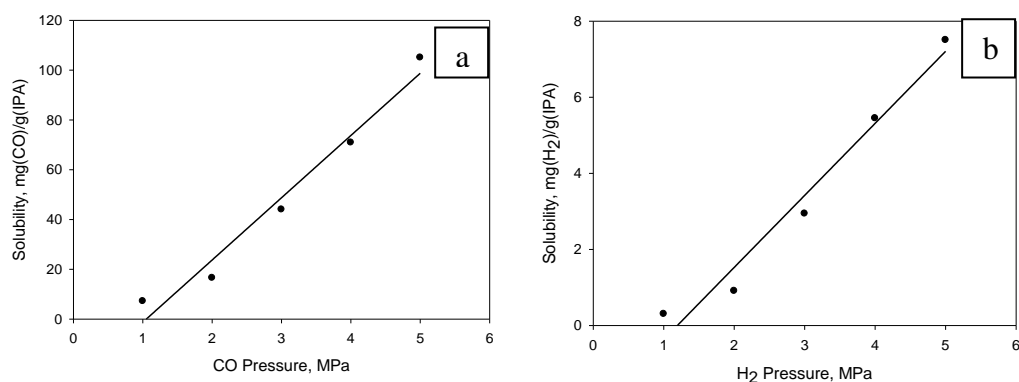


Рис. 3. Зависимость растворимости газов от давления (а) CO; (b) H₂

Вычисленные значения постоянной Генри для обоих газов в случае использования газовой смеси практически равны. Это указывает на то, что при атмосферном давлении оба газа растворяются в эквивалентных количествах. Однако монооксида углерода возрастает с увеличением общего давления, в то время как растворимость водорода уменьшается в том же случае. Это можно объяснить более высоким сродством CO к изопропиловому спирту при высоких давлениях. Данные о влиянии давления на растворимость водорода и окиси углерода в случае использования газообразной смеси подтверждают предложение о конкурентном механизме абсорбции, приведенном выше. Следует отметить, что при 2 МПа количество растворенных газов достигает стехиометрического соотношения 1:2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучалась растворимость монооксида углерода и водорода в изопропиловом спирте в интервале температур 373-473 К и давлений 1-5 МПа. Была изучена растворимость как отдельных газов, так и смеси с отношением CO:H₂ = 1:2. Эксперименты по влиянию температуры на поглощение газов показали, что в случае отдельного газа растворимость уменьшается с увеличением температуры как для CO, так и для H₂. В случае газовой смеси повышение температуры, напротив, привело к увеличению растворимости CO. Термодинамические расчеты показали экзотермический эффект как для CO, так и для H₂ в случае абсорбции индивидуальных газов, в то время как в случае использования газовой смеси для CO наблюдался эндотермический эффект. Исследование влияния давления на поглощение газа показало увеличение растворимости газа в случае отдельных газов. При использовании газообразной смеси растворимость монооксида углерода возрастает с

увеличением общего давления, в то время как растворимость водорода уменьшается в том же случае. Таким образом, был предложен конкурентный механизм растворения синтез-газа. Следует отметить, что при 443 К и 2 МПа общего давления количество растворенных газов (СО:Н₂) достигает стехиометрического соотношения 1:2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-00659, 17-08-00609).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts C.B., Elbashir N.O. // Fuel Process. Technol. 2003. Vol. 83. P. 1-9.
2. Fierro J.L.G. // Catal. Lett. 1993. Vol. 22. P. 67-91.
3. Olah G.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 104-107.
4. Lee S., Sardesai A. // Topics in Catalysis. 2005. Vol. 32(3-4). P. 197-207.
5. Li B., Jens K.-J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. No. 5. P. 1735-1740.
6. Satterfield C.N., Stenger H.G. // Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev. 1985. Vol. 24. P. 407-411.
7. Gjaldbæk J. Chr. // Acta Chemica Scandinavica. 1952. Vol. 6. P. 623-633.
8. Karandikar B.M., Morsi B.I., Shah Y.T. // The Canadian Journal Of Chemical Engineering. 1987. Vol. 65. P. 973-981.
9. Kim K.J., Way T.R., Feldman Jr. K.T. // J. Chem. Eng. Data. 1997. Vol. 42. P. 214-215.
10. Purwanto, Deshpande R.M., Chaudhari R.V., Delmas H. // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 1414-1417.
11. Jáuregui-Haza U.J., Pardillo-Fontdevila E.J., Wilhelm A.M., Delmas H. // Latin American Applied Research. 2004. Vol. 34. P. 71-74.
12. Vogelpohl C., Brandenbusch C., Sadowski G. // J. of Supercritical Fluids. 2013. Vol. 81. P. 23-32.
13. Shaharun M.S., Mukhtar H., Dutta B.K. // Chemical Engineering Science. 2008. Vol. 63. P. 3024-3035.
14. Srinivas S., Field R.P., Watanasiri S., Herzog H.J. // Fluid Phase Equilibria. 2012. Vol. 320. P. 11- 25.
15. Jeong A.Y., Cho H.-K., Lim J.S. // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62(2). P. 704-711.

THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE DISSOLUTION OF SYNTHESIS-GAS IN PROPANOL-2

**M.E.^{1,2} Markova, A.A.² Stepacheva, A.V.² Gavrolenko,
A.I.^{1,2} Sidorov, V.G.^{1,2} Matveeva, M.G.² Sulman, E.M.² Sulman**

¹Tver State University, Tver

²Tver State Technical university, Tver

The work is devoted to the study of the solubility of synthesis-gas components (hydrogen and carbon monoxide) in the polar solvent at the high

pressures and temperatures. The thermodynamic parameters of the dissolution of individual gases as well as the gas mixture were calculated. The study is focused on the estimation of the optimal parameters for the liquid-phase methanol synthesis. The influence of the temperature in the range of 373-473 K and pressure in the range of 1-5 MPa on the gas solubility was studied.

Keywords: *synthesis-gas, hydrogen, carbon (II) oxide, solubility*

Об авторах:

МАРКОВА МАРИЯ ЕВГЕНЬЕВНА – аспирант 3 года обучения РТЦ ТВГТУ, специалист по УМР кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственной технический университет, e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

СТЕПАЧЁВА АНТОНИНА АНАТОЛЬЕВНА – к.х.н., доцент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственной технический университет, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

ГАВРИЛЕНКО АЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬЕВНА – к.х.н., доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, ФГБОУ ВПО Тверской государственной технический университет, e-mail: schuric-al@yandex.ru

СИДОРОВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ – к.х.н., профессор кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО «Тверской государственной технический университет, e-mail: sidorov-science@mail.ru

МАТВЕЕВА ВАЛЕНТИНА ГЕННАДЬЕВНА – д.х.н., профессор кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственной технический университет, e-mail: matveeva@science.tver.ru

СУЛЬМАН МИХАИЛ ГЕННАДЬЕВИЧ, д.х.н., профессор кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственной технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulman@online.tver.ru.

СУЛЬМАН ЭСФИРЬ МИХАЙЛОВНА – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственной технический университет, e-mail: sulman@online.tver.ru.