

УДК 541.123 + 544.344.2.032.2

В.Г. Матвиенко, канд. хим. наук, доцент, **Л.С. Нифантова**, канд.хим.наук, **Е.В. Куковинец**, канд. хим. наук, доцент, **В.П. Калиниченко**, канд. хим. наук, доцент (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРОВОДОРОДА В НОНАНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Синтетическим методом исследована растворимость сероводорода в нонане при температурах 273 – 323 К во всем диапазоне составов жидкой фазы. По полученным данным рассчитаны термодинамические характеристики сероводорода в растворе: активности, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса, дифференциальные молярные теплоты растворения.

Ключевые слова: растворимость, сероводород, нонан, повышенное давление, активность, молярная теплота растворения

Разработка месторождений природного газа с высоким содержанием сероводорода (в частности, Астраханского газоконденсатного месторождения) невозможна без обширной информации о равновесии жидкость – пар в многочисленных двухкомпонентных и более сложных системах, содержащих сероводород. В научной литературе имеются экспериментальные данные по равновесию жидкость – пар в двухкомпонентных системах метан – сероводород [1-3], этан – сероводород [4], пропан – сероводород [5], н-бутан – сероводород [6], изобутан – сероводород [7], гексан – сероводород [8], гептан – сероводород [9], октан – сероводород [10] и декан – сероводород [11]. В связи с отсутствием данных по растворимости сероводорода в нонане нами было проведено исследование параметров равновесия жидкость – пар в этой системе.

Методика определения растворимости сероводорода в малолетучих растворителях описана ранее [10]. Растворимость исследовалась в ячейке постоянного объема, снабженной мембранным нуль-манометром и ферромагнитной мешалкой. Корпус ампулы ячейки был изготовлен из прозрачного кварцевого стекла, что позволяло измерять уровень жидкой фазы в исследуемой системе. Массы загруженных компонентов определялись путем взвешивания ячейки на аналитических весах и подбирались таким образом, чтобы объем остающейся газовой фазы составлял менее 20% от общего объема ячейки. При таком малом объеме газовой фазы состав всей двухфазной системы совпадает с составом равновесной жидкой фазы в исследованном интервале параметров (разница в самом худшем случае составляет менее 0,2% моль.). Загрузка компонентов в ячейку равновесия сопровождалась их дегазацией путем многократного проведения цикла: замораживание содержимого ячейки в жидком азоте – удаление остающейся газовой фазы – плавление содержимого ячейки с удалением летучих примесей в газовую фазу. При проведении эксперимента давление измерялось с помощью образцовых манометров МО-16, МО-25 и МО-40 с погрешностью 0,4 % от верхнего предела измерений. Температура определялась нормальным термометром с ценой деления 0,1°C. Погрешность определения температуры оценивается в 0,05°C.

Используя в эксперименте сероводород получали при взаимодействии концентрированного раствора сульфида натрия с 85%-ным раствором ортофосфорной кислоты. Полученный сероводород охлаждали до 0 °C для удаления основной массы парообразной влаги, затем пропускали над плавным хлоридом кальция с целью осушки и конденсировали в стеклянной пробирке, опущенной в жидкий азот. Для проведения эксперимента отбирали

среднюю фракцию, полученную в процессе испарения. Хроматографический анализ показывает наличие примесей в таком сероводороде на уровне 0,3%. Нонан квалификации «чистый» перегоняли при атмосферном давлении и для проведения эксперимента отбирали среднюю фракцию.

Полученные экспериментальные данные по растворимости сероводорода в нонане при повышенных давлениях сведены в таблице 1.

Таблица 1. Равновесные параметры жидкой фазы системы сероводород - нонан при различных температурах

Мольная доля сероводорода в растворе									
0,264		0,609		0,628		0,728		0,860	
T, К	$P \cdot 10^{-5}$, Па	T, К	$P \cdot 10^{-5}$, Па	T, К	$P \cdot 10^{-5}$, Па	T, К	$P \cdot 10^{-5}$, Па	T, К	$P \cdot 10^{-5}$, Па
283,3	4,23	276,9	7,90	285,2	9,55	286,2	11,5	274,0	10,0
285,8	4,60	277,1	7,90	285,4	9,85	286,3	11,9	273,9	9,72
286,2	4,63	281,4	8,57	285,5	10,0	286,3	11,8	273,8	9,84
286,4	4,66	281,5	8,63	285,6	9,85	292,2	13,6	280,4	11,7
286,7	4,66	283,6	9,12	294,8	12,2	292,3	13,4	280,7	11,8
286,9	4,69	283,8	9,12	294,8	12,0	292,4	13,4	286,4	14,0
287,3	4,69	293,4	11,2	304,4	14,2	299,6	15,6	286,5	14,0
291,8	5,18	293,6	11,4	304,2	14,2	299,6	16,0	286,6	13,6
292,0	5,17	303,2	14,0	304,2	14,4	305,8	18,4	286,6	13,7
292,1	5,19	303,2	14,0	304,0	14,4	305,9	18,3	292,4	15,9
296,0	5,60	313,2	16,4	314,2	17,7	306,0	18,2	292,6	16,1
296,0	5,57	323,2	19,2	314,0	17,8	306,0	18,3	297,2	17,0
296,3	5,60	323,2	19,2	313,7	17,6	311,4	20,0	297,2	17,2
300,8	6,09	333,5	22,6	313,3	17,4	311,4	20,0	297,2	17,3
300,9	6,08	333,6	22,6	323,1	20,7			297,2	17,3
307,4	6,70			322,4	20,2			304,9	20,0
307,5	6,73			322,2	20,1			304,9	20,2
315,4	7,67			322,2	19,9				
315,4	7,64								
322,1	8,56								
322,1	8,65								

В координатах $\ln P - 1/T$ данные для каждого исследованного состава системы неплохо укладываются на прямую линию, что позволяет проводить надежную интерполяцию и экстраполяцию (рис. 1). По интерполированным и экстраполированным данным были построены изотермы зависимости равновесного давления от состава жидкой фазы при температурах 273,2, 283,2, 293,2, 303,2, 313,2 и 323,2 К (рис. 2).

Как следует из рис. 2, изотермы зависимости равновесного давления от состава жидкой фазы при повышении температуры из выпуклых становятся вогнутыми, что в случае идеальной газовой фазы свидетельствовало бы о переходе от положительного отклонения от закона Рауля к отрицательному. Однако при повышенных давлениях в системе свойства газовой фазы существенно отличаются от свойств идеального газа, поэтому для решения вопроса о выполнимости закона Рауля необходимо определить летучести компонентов в равновесной газовой фазе.

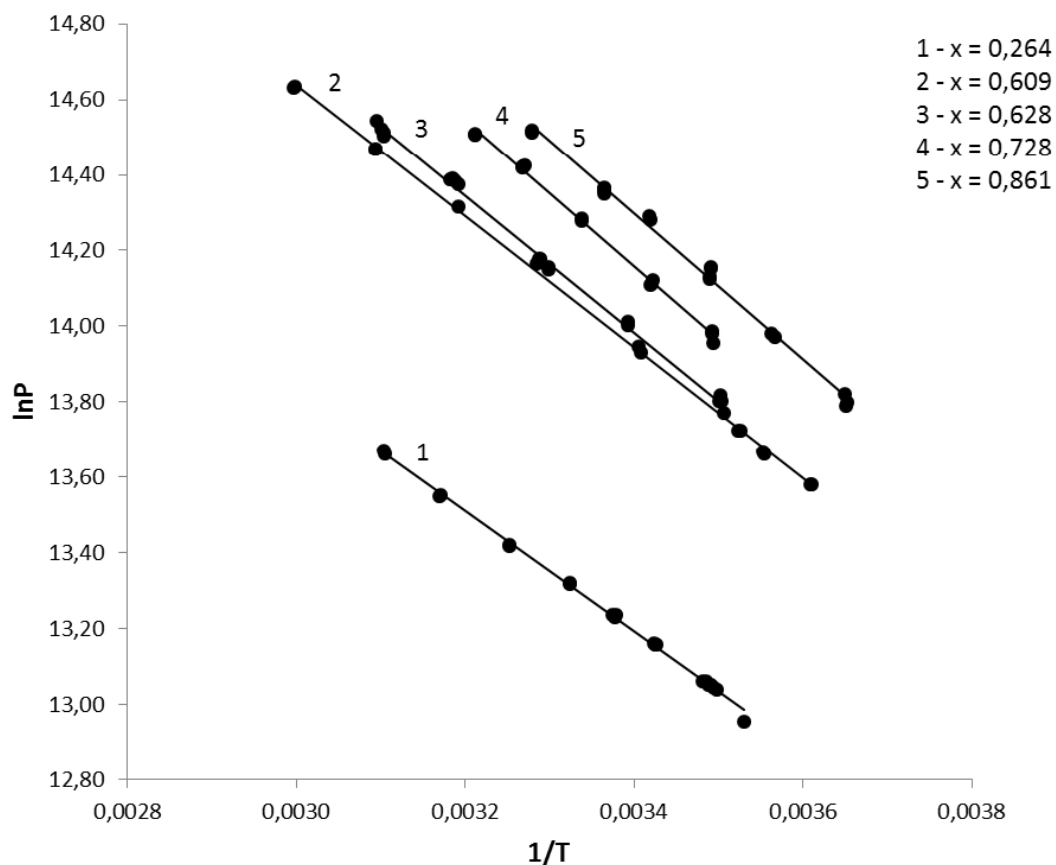


Рис. 1. Параметры равновесия жидкость – пар для равновесной жидкой фазы различного состава системы сероводорода - нонан в координатах $\ln P - 1/T$

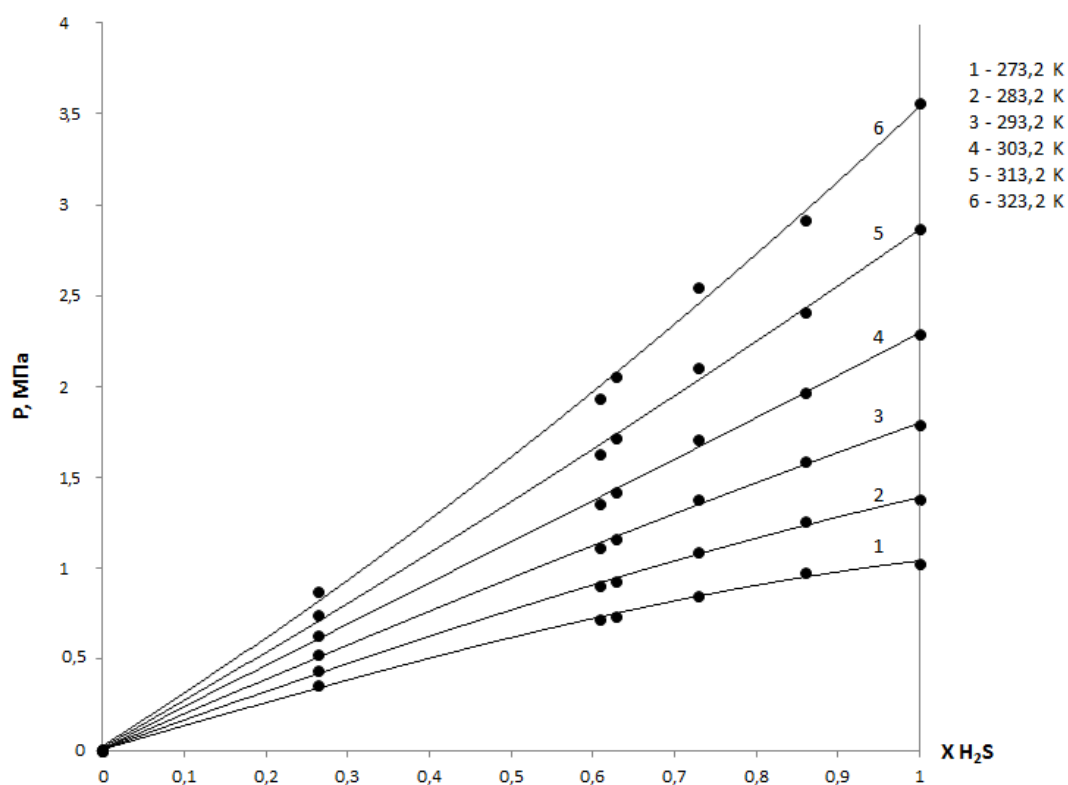


Рис. 2. Изотермы равновесной жидкой фазы системы сероводорода - нонан

Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитать состав равновесного пара в исследованной системе. Метод расчета состава пара при повышенных давлениях в двухкомпонентной системе жидкость-пар, предлагаемый в работе [12], является термодинамически строгим при условии, что насыщенный пар описывается уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом.

На рис. 3 в качестве примера приведена изотерма линии жидкости и пара при температуре 303,2 К. Как следует из данных расчета, в значительном интервале составов жидкой фазы системы сероводород - нонан газовая фаза представляет собой практически чистый сероводород.

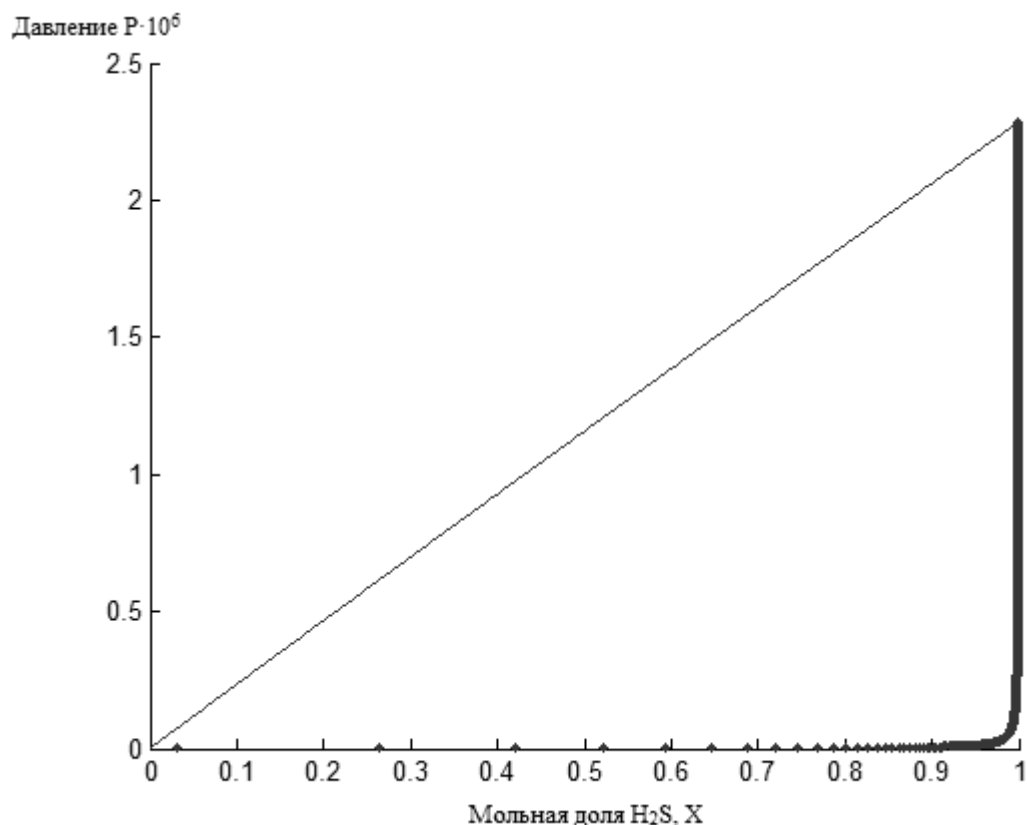


Рис. 3. Состав пара системы сероводород - нонан при температуре 303,2 К

Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитать для сероводорода активности и коэффициенты активностей, избыточные энергии Гиббса, избыточные энтропии и теплоты растворения.

Активность сероводорода в растворе a_{H_2S} связана с его летучестью в газовой фазе f_{H_2S} соотношением:

$$a_{H_2S} = f_{H_2S} / f_{H_2S}^0$$

где $f_{H_2S}^0$ – летучесть газообразного сероводорода над жидким сероводородом при данной температуре. Величина активности позволяет вычислить коэффициент активности сероводорода в растворе. Коэффициент активности сероводорода определяется как отношение активности к действительной мольной доле сероводорода в растворе.

В таблице 2 приведены значения активностей и коэффициентов активности сероводорода жидкой фазы системы сероводород – нонан при температурах 273,2 – 323,2 К с шагом по мольной доле в 0,1.

Таблица 2. Активности (a_{H_2S}) и коэффициенты активности (γ_{H_2S}) сероводорода в жидкой фазе системы сероводород – нонан при температурах 273,2 – 323,2 К

X_{H_2S}	273,2		283,2		293,2		303,2		313,2		323,2	
	a_{H_2S}	γ_{H_2S}	a_{H_2S}	γ_{H_2S}	a_{H_2S}	γ_{H_2S}	a_{H_2S}	γ_{H_2S}	a_{H_2S}	γ_{H_2S}	a_{H_2S}	γ_{H_2S}
0,100	0,153	1,531	0,137	1,366	0,127	1,272	0,117	1,171	0,109	1,091	0,102	1,020
0,200	0,293	1,465	0,264	1,321	0,248	1,239	0,231	1,154	0,216	1,082	0,204	1,022
0,300	0,420	1,401	0,383	1,277	0,362	1,208	0,341	1,137	0,322	1,072	0,307	1,022
0,400	0,536	1,340	0,494	1,235	0,471	1,178	0,448	1,119	0,425	1,062	0,408	1,020
0,500	0,640	1,281	0,597	1,194	0,574	1,148	0,551	1,102	0,525	1,050	0,508	1,017
0,600	0,735	1,224	0,692	1,154	0,671	1,119	0,651	1,085	0,623	1,038	0,607	1,012
0,700	0,819	1,170	0,781	1,116	0,763	1,091	0,747	1,067	0,718	1,025	0,703	1,005
0,800	0,894	1,118	0,863	1,079	0,850	1,063	0,840	1,050	0,809	1,012	0,797	0,996
0,900	0,961	1,068	0,939	1,043	0,933	1,036	0,930	1,033	0,898	0,997	0,887	0,986
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Как следует из данных таблицы 2 при постоянной температуре повышение концентрации сероводорода в растворе ведет к уменьшению его коэффициента активности. Повышение температуры сопровождается уменьшением коэффициента активности и приближением свойств системы к свойствам идеального раствора.

Величины коэффициентов активности позволяют вычислить избыточную энергию Гиббса сероводорода в растворе, которая определяется как избыток энергии Гиббса компонента в реальном растворе над энергией Гиббса его в идеальном растворе такого же состава при одних и тех же значениях температуры и давления.

Избыточная энергия Гиббса сероводорода в растворе G^{ex} связана с коэффициентом активности соотношением

$$G^{ex} = RT \ln \gamma_{H_2S}$$

Рассчитанные величины избыточных молярных энергий Гиббса сероводорода приведены в таблице 3.

Таблица 3. Избыточные молярные энергии Гиббса сероводорода в жидких растворах сероводород – нонан при различных температурах (G^{ex} , Дж/моль)

X_{H_2S}	273,2 К	283,2 К	293,2 К	303,2 К	313,2 К	323,2 К
0,100	968	734	585	399	227	54
0,200	867	655	523	361	205	58
0,300	765	575	461	323	181	57
0,400	664	496	398	284	155	53
0,500	562	416	336	245	128	44
0,600	459	337	274	205	97	31
0,700	356	258	211	164	65	13
0,800	253	179	149	123	30	-10
0,900	148	100	86	81	-7	-38
1,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

По ранее предложенному авторами методу [13] были рассчитаны дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в растворах сероводород – нонан различного состава (рис. 4).

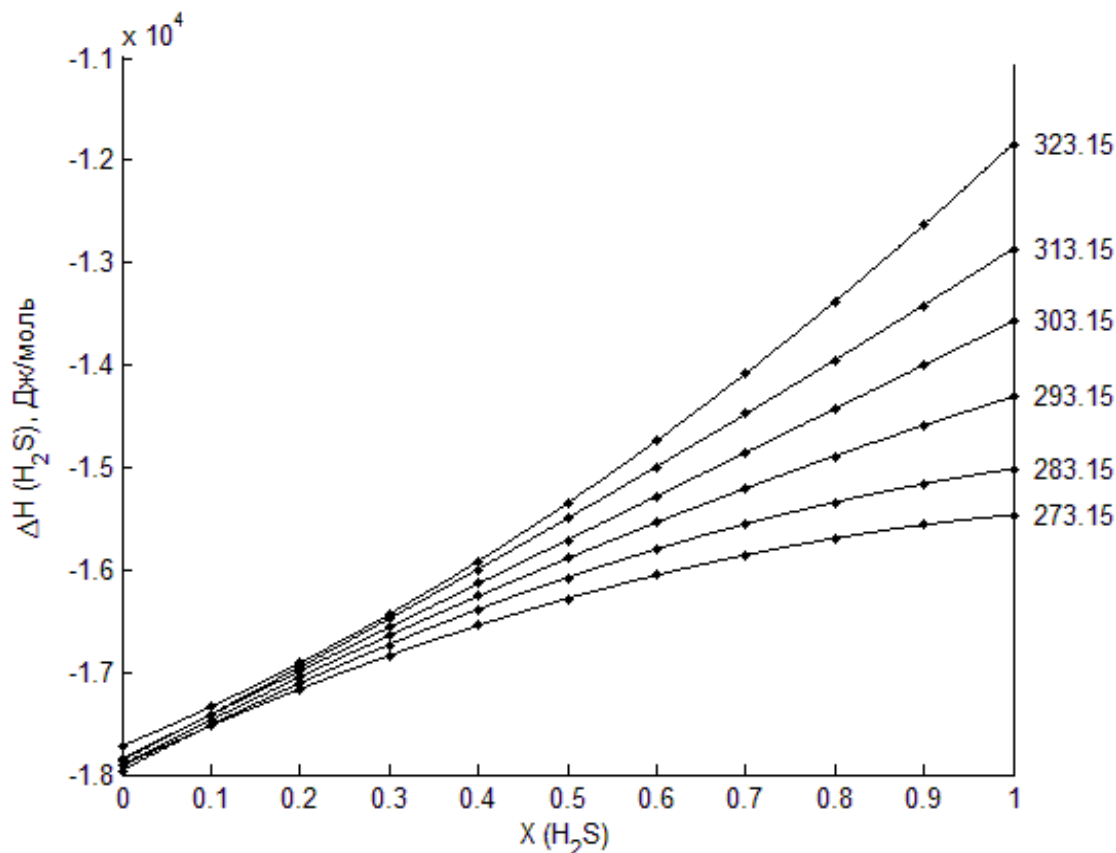


Рис. 4. Дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в нонане при различных температурах и концентрациях раствора

Как следует из рис. 4 с увеличением мольной доли сероводорода в жидкой фазе количество выделяющейся теплоты, сопровождающее переход одного моля сероводорода из газовой фазы в жидкий раствор при постоянном давлении и постоянной температуре уменьшается, и при мольной доле сероводорода, равной 1, совпадает с теплотой конденсации сероводорода.

Таким образом, в результате выполнения работы получены экспериментальные данные по растворимости сероводорода в октане во всем диапазоне составов жидкой фазы при температурах 273,2 – 323,2 К, рассчитан состав равновесного пара в предположении, что паровая фаза подчиняется уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом (это справедливо во всей исследованной области давлений – до 3,5 МПа). При этом установлено, что во всем диапазоне составов жидкой фазы (за исключением области, примыкающей к чистому октану) равновесная газовая фаза представляет собой почти чистый сероводород. Рассчитаны активности, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса и дифференциальные молярные теплоты растворения сероводорода в растворах различного состава в исследованной области температур.

Приведенные данные можно использовать для расчета других термодинамических характеристик компонентов и растворов системы сероводород – нонан, необходимых при разработке технологических схем процессов обработки высокосернистого природного газа.

Список использованной литературы

1. Reamer H. Volumetric and Phase Behavior of the Methane – Hydrogen Sulfide System / Reamer H., Sage B., Lacey W. // Ind. And Eng. Chem. — 1951. — V. 43, № 4. — P. 976–981.
2. Kohn J. Heterogeneous Phase Equilibria of the Methane – Hydrogen Sulfide System / Kohn J., Kurata F. // AlChE Journal. — 1958. — V. 4, № 2. — P. 241–245.
3. Равновесие жидкость - пар в системе метан - сероводород при температуре ниже 273К. / Н.Л. Ярым-Агаев, Л.Д. Афанасенко, В.Г. Матвиенко [и др.] // Украинский химический журнал. — 1991. — Т. 57, № 7. — С. 701–704.
4. Kay W. Liquid – Vapour Equilibrium Relations in Ethane - Hydrogen Sulfide System at Subambient Temperatures / Kay W., Brice D. // J. Chem. Eng. Data. — 1974. — V. 22, № 1. — P. 85–88.
5. Brewer J. Phase Equilibria of the Propane – Hydrogen Sulfide System from Cricondotherm to the Solid – Liquid – Vapor Region / Brewer J., Rodewald N., Kurata F. // AlChE Journal. — 1961. — V. 7, № 1. — P. 13–16.
6. Robinson D. The Equilibrium Phase Properties of the n-butane – Hydrogen Sulfide System / Robinson D., Hughes R., Sandercook J. // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 1964. — V. 45. — P. 143–146.
7. Besserer J. The Equilibrium Phase Properties of the i-butane – Hydrogen Sulfide System / Besserer J., Robinson D. // Journal of Chemical Engineering of Japan. — 1975. — V. 8, № 1. — P. 11–15.
8. Laugier S. Vapour - Liquid Equilibria for Hydrogen Sulfide + Hexane, + Cyclohexane, + Benzene, + Pentadecane, and + (Hexane + Pentadecane) / Laugier S., Rihon D. // J. Chem. Eng. Data. — 1995. — V. 40. — P. 153–159.
9. Ng H.-J. Equilibrium Phase Properties of the Toluene – Hydrogen Sulfide and n-Heptane - Hydrogen Sulfide Binary Systems / Ng H.-J., Kalra H., Robinson B.D. and Kubota H. // J. Chem. Eng. Data. — 1980. — V. 25. — P. 51–55.
10. Равновесие жидкость – пар в системе сероводород – октан / В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, В.П. Калиниченко [и др.] // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2008. — Вип. 2. — С. 270–276.
11. Reamer H.H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of Decane – Hydrogen Sulfide System / Reamer H.H., Selleck F.T., Sage B.H, Lacey W.N. // Ind. And Eng. Chem. — 1953. — V. 45, № 8. — P. 1810–1814.
12. Ярым-Агаев Н.Л. Расчет состава пара в двухкомпонентных системах при повышенных давлениях по P – X данным / Н.Л. Ярым-Агаев, В.Г. Матвиенко // Журнал физической химии. — 1991. — Т. 65, № 7. — С. 1783–1788.
13. Матвиенко В.Г. Определение термодинамических характеристик компонентов в бинарных двухфазных системах с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев, Е.В. Куковинец, Л.С. Нифантова // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2007. — Вип. 119 (9). — С. 44–54.

Надійшла до редколегії 22.01.2013.

В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, О.В. Куковинець, В.П. Калиниченко РОЗЧИННІСТЬ СІРКОВОДНЯ В НОНАНІ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТИСКАХ

Синтетичним методом вивчена розчинність сірководню в нонані при температурах 273–323 К в усьому діапазоні складів рідкої фази. За одержаними даними розраховані такі

термодинамічні характеристики сірководню як активності, коефіцієнти активності, надлишкова енергія Гіббса та диференціальні молярні теплоти розчинення.

Ключові слова: розчинність, сірководень, нонан, підвищений тиск, активність, молярна теплота розчинення

V.G. Matvienko, L.S.Nifantova, E.V. Kukovinets, V.P.Kalinichenko SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN NONANE AT ELEVATED PRESSURES

With the help of synthetic method using a constant-volume cell with membrane transducer solubility of hydrogen sulfide in nonane at temperatures of 273 - 323 K in the whole composition range of the liquid phase has been determined. With increasing temperature, the convex solubility isotherms transform into concave ones. Composition of the equilibrium vapor in the assumption that the vapor phase obeys the equation of state with the second virial coefficient has been calculated. The data obtained allowed to calculate thermodynamic characteristics of hydrogen sulfide in solution: activity, activity coefficients, excess Gibbs energy, differential molar heat of solution. Activity coefficients decrease with the increase of temperature and hydrogen sulfide concentration in the solution. Differential molar heat of solution of hydrogen sulfide increases with the increase of mole fraction of hydrogen sulfide in the liquid phase and temperature. For an infinitely dilute solution, the heat of solution is independent of temperature and is about - 18 kJ / mol.

Key words: solubility, hydrogen sulfide, nonane, elevated pressure, activity, molar heat of solution.

Матвиенко Виктор Григорьевич – канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: matvienko-1945@mail.ru

Нифантова Лариса Сергеевна – канд. хим. наук, ассистент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

Куковинец Елена Владимировна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

Калиниченко Виктор Петрович – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической и органической химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК 661.42:678.7

А.І. Посторонко, канд. техн. наук, доцент, **О.П. Ледєньова** (Навчально-науковий професійно-педагогічний інститут Української інженерно-педагогічної академії, м. Слов'янськ)

ВИКОРИСТАННЯ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ ОСНОВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦІЮ

Представлені результати досліджень по вивченню впливу солей четвертинних амонієвих основ на швидкість розподілу дистилюваної суспензії у содовому виробництві при одержанні хлористого кальцію. Результати досліджень показали, що ряд солей можна рекомендувати для впровадження у виробництво з метою удосконалення технології виробництва хлористого кальцію.

Ключові слова: швидкість розподілу, дистилювана суспензія, солі четвертинних амонієвих основ, хлористий кальцій.

При одержанні хлористого кальцію з відходів виробництва кальцинованої соди лімітуючою стадією процесу є розподіл дистилюваної суспензії, що