

8. Тарковская И.А. Окисленный уголь. — К: Наук.думка, 1981. — 200 с.
9. Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф., Симонова В.В., Каменев В.И. Минералогический состав пористых углеродных материалов на основе опавшей листвы // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Випуск 137(11). — С. 130–132.

© Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Бурховецкий В.В., Дмитрук А.Ф., 2010

Поступила в редакцию 11.12.2009 г.

УДК 66.074:547

**Куковинец Е.В., Калиниченко В.П., Ярым-Агаев Н.Л., Афанасенко Л.Д.,
Кац Г.Е. (ДонНТУ)**

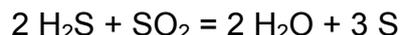
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ ЖИДКИМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ

С использованием динамической модификации весового метода исследована растворимость SO₂ в N-метилпирролидоне (НМП) и его водных растворах при 20 °С и 40 °С в интервале давлений SO₂ в газовой фазе от 1000 Па до 3000 Па. Рассчитаны постоянные Генри для исследованных систем. Сделаны выводы о влиянии присутствия воды на поглощательную способность (НМП) по кислым компонентам и его возможности использования в процессах осушки газовых сред.

Ключевые слова: равновесие, абсорбент, растворимость, поглощательная способность, диоксид серы, N-метилпирролидон.

Одной из задач обессеривания сбрасываемых в атмосферу хвостовых или дымовых промышленных газов с низким содержанием сернистых соединений, протекающего в жидком растворе, является поиск растворителей, не вступающих в химическое взаимодействие с кислыми компонентами и, вместе с тем, обладающих значительной поглощательной ёмкостью по этим компонентам.

Одним из таких перспективным органических растворителей, обладающих свойствами физически абсорбирующего поглотителя, является N-метилпирролидон (НМП). НМП является хорошим поглотителем H₂S, CO₂, меркаптанов [1], и, как показано ранее [2], может быть использован для селективного удаления кислых компонентов из различных сред. Кроме того, в литературе описаны попытки проведения окислительно-восстановительной реакции:



в смешанном растворителе, содержащем в качестве одного из компонентов N-метилпирролидон.

В связи с этим возник вопрос об исследовании возможности использования N-метилпирролидона для совместного улавливания SO₂ и H₂S из хвостовых газов так, чтобы SO₂ и H₂S с заметной скоростью в жидкой среде взаимодействовали друг с другом, а избыточные количества вещества физически абсорбировались N-метилпирролидоном.

Этот вопрос потребовал специальной экспериментальной проработки в связи с тем, что такие исследования с получением обнадеживающих

результатов были проведены при высоком содержании H_2S в газе и мольном соотношении $H_2S : SO_2$ близком к двум. Концентрации H_2S и SO_2 в очищаемых газах в сотни раз меньше концентраций этих веществ в описанных выше опытах, и так как скорость реакции резко убывает при уменьшении концентраций реагирующих веществ, упомянутая реакция при поглощении SO_2 и H_2S из хвостовых газов может фактически не протекать.

Такая постановка вопроса, прежде всего, вызвала необходимость экспериментального изучения растворимости при различных температурах и парциальных давлениях каждого из основных сернистых соединений, присутствующих в отходящих потоках, а именно, H_2S и SO_2 как в N-метилпирролидоне и его водных растворах, так и совместной растворимости H_2S и SO_2 в предполагаемом жидком абсорбенте. Так как при проведении реакции рассматриваемой реакции выделяется вода и, кроме того, водяные пары могут поглощаться из отходящих газов совместно с SO_2 и H_2S , потребовались исследования растворимости в водных растворах рассматриваемого абсорбента.

Растворимость H_2S в N-метилпирролидоне подробно в широком интервале температур и давлений исследована ранее [3]. В настоящей работе изложены результаты экспериментального исследования растворимости SO_2 в в двухкомпонентной системе $SO_2 - N$ -метилпирролидон и трехкомпонентной $SO_2 - N$ -метилпирролидон - H_2O .

Исследования растворимости SO_2 в N-метилпирролидоне проведено при температурах $20^\circ C$ и $40^\circ C$ в интервале давлений SO_2 в газовой фазе от 1000 Па до 3000 Па с использованием динамической модификации весового метода. Сущность использованного метода заключается в том, что SO_2 пропускаться через определенное количество растворителя до достижения насыщения; количество диоксида серы, поглощенной абсорбентом, вычислялось по разности между количеством SO_2 , содержащимся в пропускаемом газе до абсорбции, и количеством SO_2 , оставшемся в том же газе после абсорбции. Концентрация SO_2 в газовых потоках определялась йодометрическим методом [4].

Предварительными опытами было установлено, что для надежного определения концентрации SO_2 в газовом потоке необходимо пропустить от 0,5 л до 1,0 л газа в зависимости от парциального давления SO_2 , а для определения растворимости SO_2 в абсорбенте массой 1–2 г объем пропущенного газа должен быть не менее 2 л. Однако в опытах, для обеспечения полноты насыщения растворителя диоксидом серы, через абсорбент пропускаться большой избыток газа (от 3 до 5 л), причём газовый поток барботировал через поглотитель, что способствовало его быстрому насыщению SO_2 и установлению равновесия. Выбранная скорость пропускания газа исключала унос поглотителя в виде капель.

В опытах использовался средняя фракция N-метилпирролидона с коэффициентом преломления 1,4705 при $20^\circ C$ (литературное значение 1,4709 [5]), полученная перегонкой при давлении 1500–2500 Па технического N-метилпирролидона. Содержание воды в дистилляте, определяемое по методу Фишера, не превышало 0,05%. Серосодержащие газовые потоки с постоянным содержанием SO_2 в исследуемых пределах давлений готовили по методике, описанной ранее [6]. Количество взятого раствора I_2 , тиосульфата и абсорбента определялось взвешиванием. Раствор тиосульфата готовился из фиксанала, а титр раствора I_2 устанавливался по тиосульфату.

Схема установки для изучения растворимости SO_2 в поглотителе приведена на рис.1.

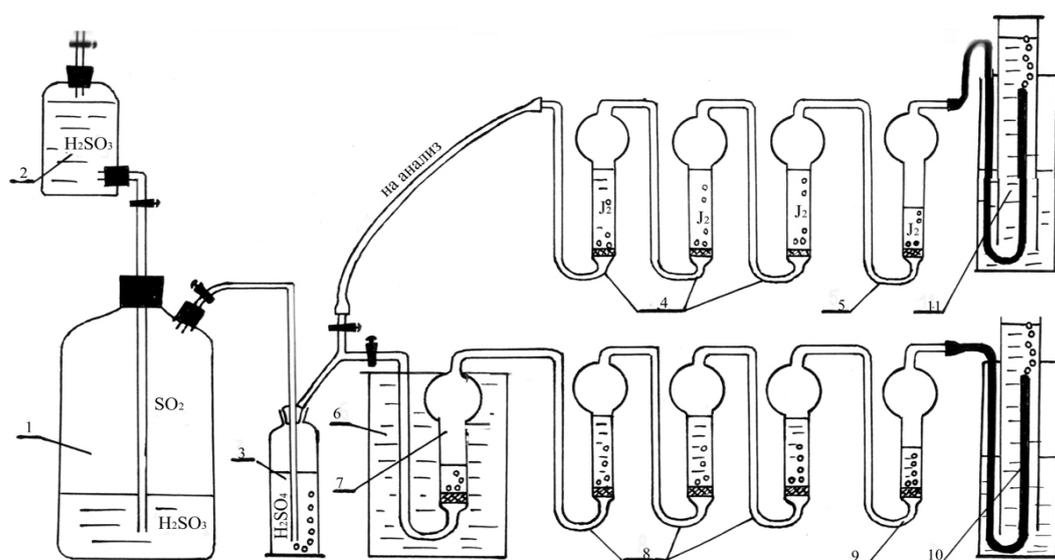


Рис.1. Схема установки для изучения растворимости SO_2 в поглотителе: 1 – газометр; 2 – напорная склянка; 3 – дрексельная склянка; 4, 5, 7, 8, 9 – поглотительные склянки; 6 – термостат; 10, 11 – измерительные цилиндры

Газометр 1 и напорная склянка 2 были заполнены раствором H_2SO_3 с концентрацией сернистой кислоты, соответствующей заданному парциальному давлению сернистого газа над раствором и рассчитанной по методике [6]. Так как в процессе эксперимента свежий воздух в газометр не добавлялся (это делалось раз в сутки за 12 часов до эксперимента), то концентрация диоксида серы в газе над раствором в газометре в течение опыта оставалась постоянной.

Газ с заданным парциальным давлением SO_2 из газометра 1 под давлением водяного столба жидкости в напорной склянке 2 поступал в дрексельную склянку 3 с концентрированной серной кислотой для улавливания паров воды. Далее осушенный поток газа направлялся либо на анализ для определения исходной концентрации SO_2 в газовом потоке, либо в поглотительную склянку 7 с исследуемым растворителем для изучения растворимости в поглотителе.

При определении исходной концентрации SO_2 в газовом потоке определенный объем газа из газометра 1 пропусклся вначале через три последовательно соединенные поглотительные склянки 4 с раствором I_2 в KI известной концентрации, а затем через склянку 5 с разбавленным раствором тиосульфата натрия для улавливания уносимых газом паров йода. Объем пропущенного газа измерялся цилиндром 11, избыток йода в склянках 4 оттитровывался тиосульфатом натрия (с учетом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в склянке 5) и на основании полученных данных рассчитывалась концентрация SO_2 в осушенном газовом потоке и парциальное давление SO_2 .

После определения исходной концентрации SO_2 газовый поток направлялся в поглотительную склянку 7, с исследованным абсорбентом. Склянка 7 помещалась в термостат 6, где температура поддерживалась с постоянной точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. После абсорбции в склянке 7 поток газа направлялся на анализ в три последовательно установленные поглотительные склянки 8 с раствором I_2 в KI для улавливания остатков SO_2 , склянку 9 с тиосульфатом натрия для улавливания уносимого газом I_2 и цилиндр 10 для измерения объема газа путем вытеснения равного объема воды. Концентрация SO_2 в осушенном газовом потоке и парциальное давление SO_2 рассчитывалась аналогичным образом.

При приготовлении растворов I_2 в KI учитывалось следующее обстоятельство. В склянки 4 поступал газ с постоянным парциальным давлением SO_2 , равным давлению SO_2 в газометре. В склянку 8 вначале поступал газ практически полностью очищенный от SO_2 . По мере насыщения абсорбента двуокисью серы в поглотительной склянке 7 концентрация SO_2 в газе возрастала, а когда абсорбент полностью насыщался диоксидом серы — становилась равной концентрации SO_2 в газометре. Так как для полноты насыщения через абсорбент пропускался большой избыток газа (от 3 до 5 л), то в поглотительных склянках 8 должно было содержаться I_2 значительно больше, чем в склянках 4. В связи с этим, для улавливания остатков SO_2 готовился раствор с концентрацией I_2 в 3–4 раза больше, чем в растворе, идущем на анализ исходного газового потока.

Данные по растворимости SO_2 в N-метилпирролидоне при 20°C и 40°C приведены в таблице 1, в колонке 4 приведены значения равновесной концентрации растворенного газа в N-метилпирролидоне.

Таблица 1. Растворимость диоксида серы в N-метилпирролидоне в зависимости от давления при 20°C и 40°C

Температура, °C	P_{SO_2} , Па	V газа (л)	C_{SO_2} в растворе моль/л	Кг Па·л/моль	Кг(ср) мм·л/моль
1	2	3	4	5	6
20	2245	3,90	1,509	1493	1262
	2056	4,50	1,303	1573	
	2087	5,30	1,873	1120	
	1521	4,52	1,112	1373	
	2093	4,44	1,624	1293	
	2347	4,71	3,23	720	
40	1528	41,2	0,566	2733	2710
	1760	45,2	0,604	2907	
	1573	53,4	0,650	2413	
	1573	44,4	0,567	2787	

Растворимость диоксида серы в смесях N-метилпирролидон – вода для растворов с мольной долей воды 0,15 и 0,40 представлена в табл.2.

Таблица 2. Растворимость диоксида серы в смесях N-метилпирролидон – вода

Мольная доля НМП в смеси с водой, $X_{НМП}$	Температура, °C	Парциальное давление P_{SO_2} , Па	Объем пропущенного газа, V, л	Растворимость SO_2 , моль/л	Константа Генри, K_H , Па·л/моль	
					опытное	среднее
0,100	20	-	-	-	-	1373
	40	-	-	-	-	2707
0,850	20	2333	4,33	1,491	1560	1754
		2200	3,14	1,125	1947	
	40	2293	5,36	0,703	3267	3214
		2373	3,54	0,751	3160	
0,600	20	1973	3,62	0,760	2600	2574
		2640	3,17	1,037	2547	
	40	2160	3,79	0,385	5612	5573
		2280	4,56	0,411	5533	
0,000	20	-	-	-	-	73998
	40	-	-	-	-	112131

Как видно из экспериментальных данных, равновесная концентрация SO_2 в абсорбенте зависит от парциальных давлений SO_2 , температуры и содержания воды. Так, растворимость диоксида серы в N-метилпирролидоне при 20°C в

54раза, а при 40°C в 42раза выше, чем в воде. При увеличении концентрации воды в N-метилпирролидоне поглотительная способность абсорбента по отношению к SO₂ вначале (до концентрации воды 15% мол.) ухудшается незначительно, при концентрации воды 40% мол. — уменьшается в 2 раза, а при дальнейшем добавлении воды резко падает.

Как вытекает из приведенных в табл.1 и табл.2 данных, соблюдается пропорциональность между количеством диоксида серы, растворяющимся в единице объема N-метилпирролидона и его растворов с водой. Последнее обстоятельство позволило рассчитать на основании экспериментальных данных значения констант Генри для исследованных равновесий, которые приведены в последней колонке табл.1 и табл.2. Крайние значения констант Генри для равновесий диоксид серы – вода при 20°C и 40°C рассчитывались на основании литературных данных [2].

Исследованная растворимость SO₂ в смешанном растворителе N-метилпирролидона — вода во всей области составов позволила оценить поглотительную способность N-метилпирролидона по отношению к этому компоненту, а также сравнить растворимость SO₂ в NМП и исследованной ранее растворимостью H₂S в этом поглотителе, для которой вплоть до значений, составляющих ~40% от давления насыщенного пара над жидким сероводородом при данной температуре также выполняется закон Генри [7].

Из сравнения констант Генри для равновесий H₂S – N-метилпирролидон и SO₂ – N-метилпирролидон видно, что при 20°C растворимость SO₂ в N-метилпирролидоне в 43 раза больше, чем растворимость H₂S в N-метилпирролидоне. В табл.3 проведено сравнение данных [2] по растворимости H₂S и SO₂ в воде при 20°C и 40°C. Интересно, что растворимость диоксида серы в воде сопоставима с растворимостью сероводорода в N-метилпирролидоне: константы Генри для равновесий SO₂ – вода и H₂S – N-метилпирролидон — величины одного порядка.

Таблица 3. Растворимость сероводорода в воде при $P_{\text{H}_2\text{S}} = 760$ мм.рт.ст. и диоксида серы в воде при $P_{\text{SO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760$ мм.рт.ст.

Вещество	Объем газа (см ³) в 1 см ³ воды		Количество молей газа в 1 л воды		Кг·10 ⁵ , Па·л/моль	
	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
H ₂ S	2,582	1,660	0,0877	0,0654	11,55	17,97
SO ₂	39,37	18,77	1,337	0,838	0,740	1,121

Таким образом, при исследовании растворимости диоксида серы в N-метилпирролидоне — поглотителе, предлагаем ранее для улавливания сероводорода из высокосернистого газа, установлено, что поглотительная способность N-метилпирролидона по сернистому ангидриду в десятки раз выше, чем по сероводороду. В табл. 4 приведены данные, демонстрирующие поглотительную способность N-метилпирролидона по SO₂ при различном парциальном давлении диоксида серы в дымовом газе. Так, например, при парциальном давлении диоксида серы в дымовом газе равном 267 Па одна тонна N-метилпирролидона при 20°C абсорбирует 4,34 нм³ SO₂.

Как уже указывалось ранее, добавки воды к N-метилпирролидону до 0,15 мольных долей (~3% масс.) практически не изменяют поглотительную способность абсорбента по отношению к SO₂. При содержании воды 0,4 мольных долей (10,7% весовых) растворимость диоксида серы уменьшается вдвое.

Таблица 4. Поглощение диоксида серы из дымовых газов
N-метилпирролидоном при 20°C

Парциальное давление P_{SO_2} , Па	Количество абсорбированного SO_2				
	n $SO_2/1000$ м ³ газа (смеси)	моль $SO_2/$ кг NМП	m NМП/1000 нм ³ газа	г $SO_2/$ кг NМП	нм ³ $SO_2/$ т NМП
67	27,4	0,049	0,56	3,10	1,08
133	54,8	0,097	0,56	6,21	2,17
267	109,5	0,194		12,42	4,34
400	164,3	0,291		18,64	6,51
533	219,1	0,388		24,85	8,69
667	273,8	0,485		31,07	10,86
933	383,4	0,680		43,50	15,22
1333	547,7	0,971		62,14	21,74

Таким образом, содержащиеся в дымовом газе водяные пары будут незначительно ухудшать поглотительную способность предлагаемого для извлечения SO_2 из дымовых газов абсорбента.

Интересно отметить, что N-метилпирролидон хорошо регенерируется от SO_2 при повышении температуры. При температуре выше 100°C продувкой воздухом можно удалить практически весь диоксид серы из N-метилпирролидона, и получив газ с высоким содержанием SO_2 направить его на дальнейшую переработку.

Таким образом, N-метилпирролидон является весьма перспективным поглотителем кислых компонентов из отходящих газовых потоков промышленных производств.

Литература

1. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Изд. Недра, 1968. — 532 с.
2. Процесс "Purisol"// Hydrocarbon Process, 1979. — V. 59. — N 4. — P. 117–119.
3. Исследование физико-химических основ процессов очистки газов от сероводорода, двуокси углерода и других компонентов органическими поглотителями. Отчет по х/т 77-231, Донецк, 1979. — 89 с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. — М.: Химия, 1976. — 472 с.
5. Богословский В.Е., Микалюк Г.И., Шамалин А.И. // ЖПХ, 1972. — LVX. —С. 1154–1157.
6. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Калиниченко В.П., Куковинец Е.В. Методика создания серосодержащих газовых потоков с постоянным содержанием кислых компонентов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Вип. 137. — С. 105–108.
7. Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Поваляева Н.В. Растворимость сероводорода в N-метилпирролидоне // ЖПХ, 1980. — № 11. — С. 2456–2461.

© Куковинец Е.В., Калиниченко В.П., Ярым-Агаев Н.Л.,
Афанасенко Л.Д., Кац Г.Е., 2010

Поступила в редакцию 25.12.2009 г.

УДК 547.9+541.63+538.27

**Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Галат В.Ф., Папаянина Е.С., Зимцев С.П.,
Зернова Г.Б.** (ИнФОРУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

УСТАНОВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА 3,4-ЭПОКСИКАРАНА МЕТОДАМИ 1D И 2D ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Для 3,4-эпоксикарана установлена геометрическая структура, выполнено полное отнесение сигналов в спектре 1H ЯМР, определены значения КССВ НСН, НССН, определена преимущественная конформация.

Ключевые слова: 1D и 2D спектроскопия ЯМР, 3,4-эпоксикаран, отнесение сигналов, структура, конформационный состав.