

УДК 547.263-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ n-ПРОПИЛОВОГО СПИРТА В ВОДОРОД

А.Д.Алескерли, В.Л.Багиев, Дж.И.Мирзаи

*Азербайджанская государственная нефтяная академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: yagif@bagiyev@yahoo.com*

*Проведен термодинамический расчет реакции паровой конверсии n-пропилового спирта в водород. Найдено что величина изменения энергии Гиббса имеет отрицательное значение при температурах выше 500 К. Также для сопоставления рассчитаны равновесные выходы и для побочных реакций, протекающих при превращении пропилового спирта в водород. Установлено что реакцию паровой конверсии n-пропилового спирта в водород целесообразно проводить при температурах выше 700 К.
Ключевые слова : n-пропанол, водород, термодинамический расчет*

Реакция паровой конверсии органических соединений является одним из основных перспективных методов получения водорода в будущем[1,2]. Так, в течение длительного времени ведутся широкие исследования по паровой конверсии этанола и других спиртов в водород[3,4]. Одним из возможных исходных спиртов для паровой конверсии в водород может быть использован изопропиловый спирт [5]. Перспективность использования n-пропилового спирта в качестве исходного сырья также обусловлена тем, что его получают в больших количествах из возобновляемых биоресурсов[6]. С целью выявления возможности использования n-пропилового спирта в качестве исходного сырья нами проведен термодинамический расчет реакции паровой конверсии пропилового спирта в водород.

Реакция паровой конверсии пропилового спирта протекает по следующему

уравнению:



Помимо основной реакции могут протекать также реакции дегидрирования и дегидратации спирта с образованием соответственно пропионового альдегида и пропилена. Поэтому нами был проведен термодинамический расчет и возможных побочных реакций.

Для осуществления термодинамических расчётов нами были найдены из справочных таблиц [6] значения стандартных термодинамических функций при температуре 298 К для исходных реагентов и продуктов реакции: изменения энтальпии образования веществ ΔH_{298}^0 , абсолютные энтропии S_{298}^0 , а также значения коэффициентов, входящих в уравнения, описывающие температурную зависимость теплоёмкости данного вещества. Значения термодинамических величин приведены в табл.1.

Табл.1. Значения стандартных термодинамических функций при 298 К исходных реагентов и продуктов реакции паровой конверсии пропилового спирта

Вещество	ΔH_{298}	S_{298}	$C_p = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-257530	324.80	13.10	277.50	0	-98.44
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-185600	304.5	18.92	218.53	0	-60.04
C_3H_6	20410	266.94	12.44	188.38	0	-47.60
H_2O	-241810	188.72	30.00	10.71	0.33	0
CO_2	-393510	213.66	44.14	9.04	-8.54	0
H_2	0	130.52	27.28	3.26	0.50	0

Предварительные расчеты показали, что реакция эндотермическая и изменение энтальпии реакции равно 286050 дж, а так как реакция идет с увеличением числа

молей, то увеличение давления приводит к смещению реакции влево. Расчет изменения изобары химической реакции проводили по уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'/M_{-2})$$

Зная значение изменения энергии Гиббса, находили константу равновесия из уравнения:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

Зная константу равновесия, определяли теоретический выход водорода при различных температурах.

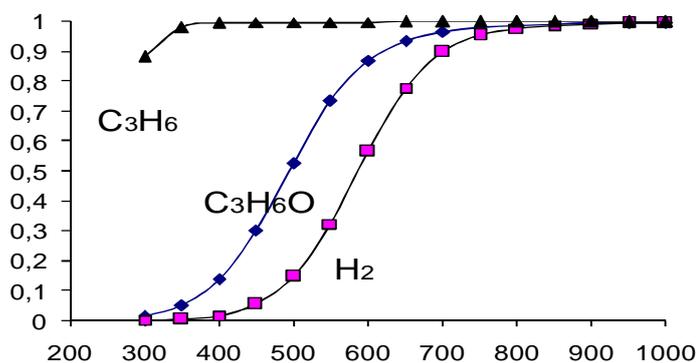
В таблице 2 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса при различных температурах для реакций превращения пропилового спирта в водород, пропионовый альдегид и пропилен. Из таблицы видно, что возможность протекания

реакции дегидрирования и дегидратации спирта при низких температурах больше, чем реакции паровой конверсии с образованием водорода. Но уже начиная с 600 К, возможность протекания реакции паровой конверсии превалирует над другими реакциями превращения пропилового спирта.

На рисунке приведены зависимости рассчитанных теоретических выходов продуктов реакции превращения пропилового спирта.

Табл.2. Рассчитанные значения энергии Гиббса при различных температурах для реакций превращения пропилового спирта в водород, пропионовый альдегид и пропилен.

Реакции превращения спирта в:	Энергия Гиббса, ΔG , кдж						
	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К
водород	121.8	65.35	6.14	-54.95	-117.4	-180.8	-244.8
пропионовый альдегид	38.86	27.55	15.81	3.78	-8.47	-20.90	-33.48
пропилен	-3.13	-16.36	-29.76	-43.22	-56.70	-70.17	-83.62



Рассчитанные теоретические выходы продуктов реакции превращения пропилового спирта.

Как видно из рисунка, равновесные выходы пропилена, пропионового альдегида и водорода достигают практически 100%, начиная с 350, 650 и 750 К соответственно.

Таким образом, на основании проведенных термодинамических расчётов можно сказать, что реакцию паровой конверсии пропанола в водород целесообразно проводить при температурах выше 700 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. // Catalysis Today. 2009. №139. p.244-260.
2. Barbara Lorenzut, Tiziano Montini, Loredana De Rogatis et al. Hydrogen production through alcohol steam reforming on Cu/ZnO-based catalysts. // Applied Catalysis B. 2011. v. 101. Issues 3-4. P. 266-274.
3. Mei Yang, Shulian Li and Guangwen Chen. High-temperature steam reforming of methanol over ZnO–Al₂O₃ catalysts. // Applied Catalysis B. Environmental. 2011. v. 101. Issues 3-4. P. 409-416.
4. Ting Dong, Zhaoxiang Wang, Lixia Yuan et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol on potassium-doped catalyst. // Catalysis letter. 2007. № 119. p.29-39.
5. T.Mizuno, T.Nakajima, A Stable Catalyst for Hydrogen Production by Steam Reforming of 2-Propanol: Rh/Al₂O₃. // J. Chem. Eng. Jpn. 2002. v.35. N.5. p.485-488.
6. О.Я.Нейланд. Органическая химия. Москва: Высшая школа. 1990. 750с.
7. Равдель А.А., А.М.Пономарева. Краткий справочник физико-химических величин. Ленинград: Химия. 1983. 231с.

***n*-PROPİL SPİRTİNİN HİDROGENƏ BUXAR KONVERSİYASI REAKSİYASININ
TERMODİNAMİKİ HESABLANMASI**

A.D.Ələskərli, V.L.Baqiyev, C.İ.Mirzai

Propil spirtinin hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasının termodinamiki hesablanması aparılmışdır. Təyin edilmişdir ki, Hibbs enerjisinin dəyişikliyinə qiyməti 500 K-dan yuxarı temperaturlarda mənfidir. Həmçinin müqaisə üçün propil spirtinin hidrogenə çevrilməsi zamanı gedən kənar reaksiyaların tarazlıq çıxımları da hesablanmışdır. Təyin edilmişdir ki, propil spirtinin hidrogenə buxar konversiyasının reaksiyasını 700 K-dan yuxarı temperaturlarda keçirmək məqsəduyğundur.

Açar sözlər: n-propil spirti, hidrogen, termodinamik hesablama

***THERMODYNAMIC CALCULATION OF STEAM CONVERSION REACTION
OF n-PROPYL ALCOHOL INTO HYDROGEN***

A.D.Aleskerli, V.L.Baqiyev, J.I.Mirzai

Thermodynamic calculation of the reaction of steam conversion of n-propyl alcohol into hydrogen has been carried out. It revealed that the change rate of Gibbs energy has a negative value at temperatures above 500 K. Also, equilibrium yields for byproduct reactions proceeding at the conversion of n-propyl alcohol into hydrogen have been calculated. It has been established that it would be appropriate to conduct the reaction of steam conversion of n-propyl alcohol into hydrogen at temperatures above 700 K.

Keywords: n-propanol, hydrogen, thermodynamic calculation

Поступила в редакцию 16.07.2011