

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](mailto: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  $\Delta H_{298}^0$ , 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	$\Delta H_{298}$	$S_{298}$	$C_p = f(T)$			
			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
$\text{C}_3\text{H}_6$	20410	266.94	12.44	188.38	0	-47.60
$\text{H}_2\text{O}$	-241810	188.72	30.00	10.71	0.33	0
$\text{CO}_2$	-393510	213.66	44.14	9.04	-8.54	0
$\text{H}_2$	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.

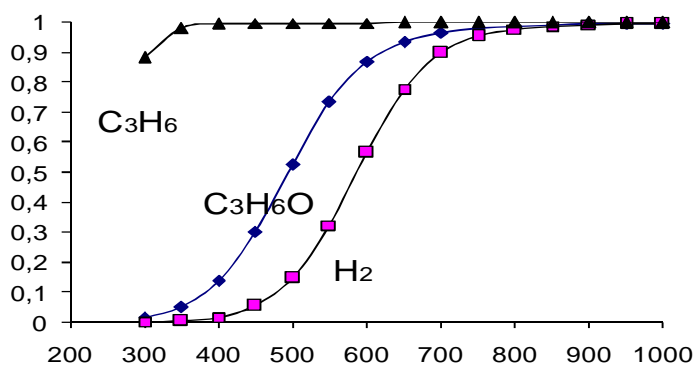
В таблице 2 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса при различных температурах для реакций превращения пропилового спирта в водород, пропионовый альдегид и пропилен. Из таблицы видно, что возможность протекания

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, $\Delta G$ , 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–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // 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*