

Термодинамічні закономірності утворення аренів із вуглеводневих газів

С.С. Абаджев, Л.В. Баб'як, О.М. Мацяк, В.У. Шевчук

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс (380-322)74-41-43

Проведено термодинамічний аналіз реакцій ароматизації газоподібних алканів та алкенів з одночасним утворенням водню або метану. Визначено умови, за яких реакції не мають термодинамічних обмежень, а також досягається високий ступінь рівноважного виходу цільових продуктів з урахуванням температурного інтервалу стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових каталізаторів.

Термодинамічні закономірності реакцій ароматизації (дегідрокіклізації) алканів і алкенів із числом атомів C_6 і більше ґрунтовно вивчено [1, 2]. На висококремнеземистих цеолітах ($SiO_2/Al_2O_3 = 12-140$ і більше) нижчі арили (в основному бензол, толуол, ксилоли) утворюються також із газоподібних вуглеводнів. Під час перетворення алкенів і алканів C_2-C_4 на цих каталізаторах крім аренів утворюються рідкі алкани і циклоалкани, водень, кокс і газоподібні вуглеводні зі значною кількістю метану. Каталізатори стабільно працюють в інтервалі температур до 900 К [3-6].

У роботах [7, 8] наведено значення зміни енергії Гібса і вказано температури, за яких можливий перебіг реакцій ароматизації вуглеводнів C_2-C_4 . Однак термодинамічні закономірності цих реакцій в літературі описано недостатньо.

Для здійснення процесу одержання аренів із вуглеводневих газів доцільно визначити умови, за яких реакції не мають термодинамічних обмежень, а також досягається високий ступінь рівноважного виходу цільових продуктів з урахуванням інтервалу температур стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових каталізаторів.

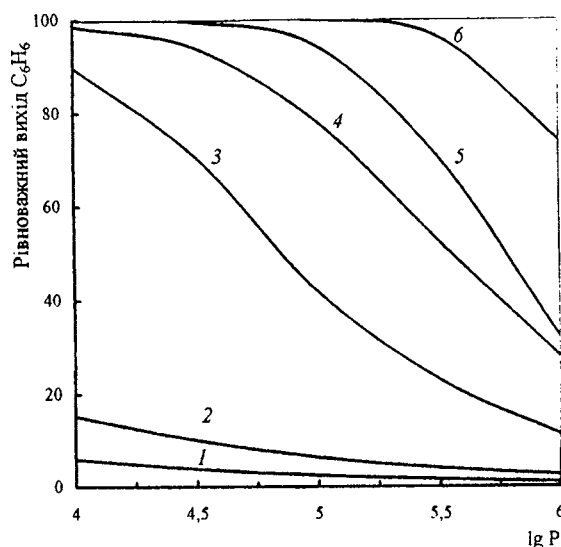
Утворення аренів з алканів та алкенів має супроводжуватися одночасним утворенням водню або алкану з вищим співвідношенням Н/С у складі молекули, ніж у вихідному вуглеводні. Найстабільнішим вуглеводнем за цих температур є метан.

У цій роботі проведено термодинамічний аналіз реакцій ароматизації газоподібних алканів та алкенів з одночасним утворенням водню або метану. Рівноважний склад сумішей розраховували, беручи до уваги значення енергії Гібса для різних температур [1, 2].

Результати термодинамічних розрахунків ароматизації вуглеводнів C_1-C_4 з одночасним утворенням водню наведено у таблиці та на рисунку. Як видно, для заданих температур і тисків рівноважні ступені перетворення алканів з утворенням бензолу або толуолу чи ксилолу близькі. Під час перетворення алкенів досягаються найвищі рівноважні виходи ксилолів. Реакції

утворення аренів з усіх вуглеводнів C_1-C_4 , за винятком етилену, ендотермічні. Відповідно, з підвищенням температури збільшуються виходи аренів.

Для практичної оцінки можна прийняти, що реакція не має термодинамічних обмежень, коли ступінь перетворення вихідного компонента понад 99 %. Для газоподібних алканів температура, за якої досягається зазначений ступінь перетворення, зменшується в ряду метан – етан – пропан – бутан. Утворення бензолу з метану не лімітується досягненням рівноваги лише в інтервалі дуже високих температур (≥ 1500 К). За температури 900 К і атмосферного тиску вихід бензолу становить 6,33 %, для тиску 10^4 Па – 15,3 %. Реакція ароматизації етану за атмосферного тиску не має термодинамічних обмежень за температури вище 1200 К. Однак за цього тиску достатньо високі рівноважні виходи аренів (~78 %) досягаються вже за температури 900 К.



Залежність рівноважного виходу бензолу під час перетворення алканів C_1-C_3 від тиску за різної температури:
1 – CH_4 за 800 К; 2 – CH_4 за 900 К; 3 – C_2H_6 за 800 К;
4 – C_2H_6 за 900 К; 5 – C_3H_8 за 800 К; 6 – C_3H_8 за 900 К

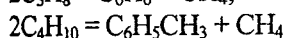
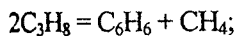
Результати термодинамічних розрахунків реакцій ароматизації газоподібних вуглеводнів за атмосферного тиску

Реакція	Температура, за якої ступінь перетворення $\geq 99,0\%$	Температура, за якої $\Delta G = 0$	Рівноважні ступені перетворення вуглеводнів (%) за температури, К										
			300	400	500	600	700	800	900	1000			
$6\text{C}_4\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	>1500	1328	0	0	0,01	0,14	0,70	2,42	6,33	13,50			
$3\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$	>1135	848	0	0,02	0,38	3,00	13,67	41,89	78,16	94,40			
$7\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C}_7\text{H}_8 + 13\text{H}_2$	>1210	858	0	0,02	0,44	3,25	13,85	39,01	78,89	91,21			
$2\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$	>866	722	0	0,06	1,16	9,75	49,90	94,45	99,57	99,95			
$7\text{C}_3\text{H}_8 = 3\text{C}_7\text{H}_8 + 16\text{H}_2$	>884	715	0	0,09	1,61	12,32	54,25	93,61	99,29	99,89			
$8\text{C}_3\text{H}_8 = 3\text{C}_8\text{H}_{10} + 17\text{H}_2$	>970	743	0	0,09	1,46	10,02	40,88	83,93	97,32	99,46			
$3\text{C}_4\text{H}_{10} = 2\text{C}_8\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	>760	670	0	0,08	1,86	18,40	88,30	99,78	99,99	100,00			
$7\text{C}_4\text{H}_{10} = 4\text{C}_7\text{H}_8 + 19\text{H}_2$	>760	655	0	0,15	2,92	26,19	91,31	99,72	99,98	100,00			
$2\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_8\text{H}_{10} + 5\text{H}_2$	>805	673	0	0,16	2,79	21,52	80,44	98,79	99,99	99,99			
$3\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	<860	1500	100,00	99,97	99,87	99,70	99,47	99,18	98,87	98,55			
$7\text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{C}_7\text{H}_8 + 6\text{H}_2$	<830	1500	100,00	100,00	99,96	99,85	99,60	99,17	98,57	97,80			
$2\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	>630	332	50,96	86,83	96,45	98,71	99,41	99,67	99,80	99,86			
$3\text{C}_4\text{H}_8 = 2\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$	>530	408	7,34	62,93	97,78	99,81	99,97	99,99	100,00	100,00			
$7\text{C}_4\text{H}_8 = 4\text{C}_7\text{H}_8 + 12\text{H}_2$	>420	281	78,82	98,41	99,77	99,94	99,98	100,00	100,00	100,00			
$2\text{C}_4\text{H}_8 = \text{C}_8\text{H}_{10} + 3\text{H}_2$	>274	200	99,18	99,69	99,85	99,91	99,94	99,96	99,97	99,97			

У разі зниження тиску до 10^4 Па і температури до 800 К вихід аренів дорівнює 90 %. За атмосферного тиску реакції утворення нижчих аренів із пропану не мають термодинамічних обмежень в інтервалі температур вище 800 К. Ці температури знаходяться в температурному інтервалі стабільної роботи висококремнеземистих цеолітових катализаторів. Високі рівноважні виходи аренів із пропану і бутанів (~80 %) досягаються за температури вище 750 К.

Задані рівноважні виходи аренів із пропілену і бутілену досягаються за значно (на 300 К) нижчих температур, ніж з пропану та бутану. Для екзотермічної реакції утворення бензолу з етилену рівноважний ступінь перетворення вихідного компонента з підвищенням температури зменшується. Як видно з наведених даних, за атмосферного тиску реакція не лімітується досягненням термодинамічної рівноваги в інтервалі температур нижче 900 К. Отже, під час перетворення етилену на висококремнеземистих цеолітних катализаторах ариени утворюються без термодинамічних обмежень.

Реакції утворення аренів з алканів C_3 – C_4 з одночасним утворенням метану термодинамічно можливі за значно нижчих температур, ніж реакції ароматизації з виділенням водню. Реакції



не мають термодинамічних обмежень за температури вище 300 К.

Експериментальні дослідження показали, що на висококремнеземистих цеолітових катализаторах досить високі виходи нижчих аренів із газоподібних алкенів одержано за температур вище 600 К, з алканів C_3 – C_4 – вище 800 К. Під час перетворення газоподібних алканів C_3 – C_4 на висококремнеземистих цеолітах у продуктах реакції співвідношення водень:арени знаходиться від 0,1 до 0,13 [9], що близько до співвідношення, розрахованого за стехіометрією реакції ароматизації з утворенням водню. Очевидно, що реакція ароматизації цих вуглеводнів з утворенням метану не відбувається, не зважаючи на відсутність термодинамічних обмежень. Ймовірно, що метан, який міститься у газоподібних продуктах реакції, утворюється в резуль-

таті побічних реакції крекінгу вихідних вуглеводнів або продуктів реакції.

Під час перетворення алкенів за температури 620–720 К у продуктах реакції масове співвідношення водень:арени знаходиться в межах від 0,03 до 0,04 [6, 10] і є значно нижчим, ніж під час перетворення алканів. Очевидно, що утворення аренів з алкенів супроводжується переважно одночасним утворенням алкану меншої молекулярної маси, зокрема метану.

1. Введенский А.А., *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1960.

2. Жоров Ю.М., *Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля, природного газа*, Москва, Химия, 1995.

3. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А., *Успехи химии*, 1983, 52 (12), 1823.

4. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Там же*, 1990, 59 (9), 1522.

5. Мацяк О.М., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Екотехнологія і ресурсосбереження*, 1994, 5/6.

6. Баб'як Л.В., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Каталітична ароматизація пропілену на висококремнеземистих цеолітах ЦВМ та ЦВН*, Деп. ДНТБ України № 133-Ук93, Київ, 1993.

7. Albery R.A., *J. Phys. Chem.*, 1994, 87.

8. Дорогочинский А.З., Проскурин А.Л., Овгаров С.Н. и др., *Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1989.

9. Dzikh I.P., Matsyak O.M., Babyak L.V., Shevchuk V.U. et al., *The thesis II Int. Conf. Catalysis and Adsorption in fuel Processing and Environmental Protection Szklarska Poremba (Poland)*, 1996, 75.

10. Babyak L.V., Matsyak O.M., Shevchuk V.U. et al., *The thesis of Third European Congress on Catalysis "Europacat -III"*, Krakow, 1997, 261.

Надійшла до редакції 2.12.2002 р.

Термодинамические закономерности образования аренов из углеводородных газов

С.С. Абаджев, Л.В. Бабьяк, А.М. Мацяк, В.У. Шевчук

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322)74-41-43*

Проведен термодинамический анализ реакций ароматизации газоподобных алканов и алкенов с одновременным образованием водорода или метана. Определены условия, при которых реакции не имеют термодинамических ограничений, а также достигается высокая степень равновесного выхода целевых продуктов с учетом температурного интервала стабильной работы высококремнеземных цеолитовых катализаторов.

Thermodynamic regularities of arenes formation from carbhydrated gases

S.S. Abadzhev, L.V. Babyak, A.M. Matsyak, V.U. Shevchuk

*National University "Lvivska Polytechnica",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (322) 74-41-43*

Thermodynamic analysis of aromatization reaction of similar alkanes and alkenes with simultaneous hydrogen or methane formation have been conducted. Conditions, under which reactions have no thermodynamic restriction and high yield of an expedient products is reached due to silicon containing zeolite catalysts have been determined.