

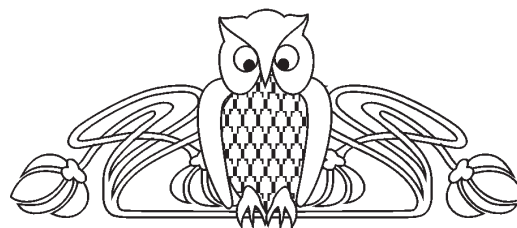


УДК 544.478.13

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ ZSM-5, CR-BI-ZSM-5

Т. В. Аниськова, А. И. Федотов, Р. И. Кузьмина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: aniskovatv@mail.ru



Проведен сравнительный анализ зависимостей реакции изомеризации и реакций образования изобутана, изопентана в интервале температур от 573 до 673 К на высококремнистой системе ZSM-5 и на этой же системе, модифицированной оксидами висмута и хрома.

**Ключевые слова:** n-гексан, хром, висмут, ZSM-5, термодинамический анализ.

### Thermodynamic Analysis of Transformation Isomerization Reaction of n-Hexane on Zeolite Systems ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5

T. V. Aniskova, A. I. Fedotov, R. I. Kuzmina

A comparative analysis of dependencies isomerization reaction, and the formation reaction of isobutane, isopentane in the temperature range from 573 to 673 K at the high-silicon ZSM-5 system and the same system modified with oxides of bismuth, and chromium.

**Key words:** n-hexane, chromium, bismuth, ZSM-5, thermodynamic analysis.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-399-403

На поверхности изучаемых многокомпонентных систем в условиях осуществляемого эксперимента протекают многочисленные реакции превращения n-гексана. Преобладание тех или иных реакций определяется различными параметрами осуществления процесса: температурным режимом, скоростью подачи исходного реагента и временем контакта участников реакции с цеолитом.

Основные реакции риформинга углеводородов – гидрирование, дегидрирование, дегидроциклизация, изомеризация, дегидроизомеризация – реакции обратимые, и контроль над преобладанием тех или иных реакций может осуществляться путем изменения условий проведения эксперимента.

Детальный анализ индивидуального и классического состава продуктов превращения n-гексана показал [1–3], что при протекании реакций изомеризации в наибольшей степени образуются углеводороды изостроения, содержащие в молекуле 4, 5, 6 и 7 атомов углерода, а при арома-

тизации n-гексана ароматические углеводороды преимущественно с 6, 7, 8 и 9 атомами углерода.

При этом в образующемся газе более всего содержится метана, нормальных и разветвленных углеводородов от C<sub>2</sub> до C<sub>5</sub> и водорода.

Поскольку промышленный процесс риформинга проводится при постоянном давлении и температуре в реакторах проточного типа, то и в данной работе был выбран аналогичный режим изучения влияния в первую очередь температуры на термодинамическую вероятность протекания различных реакций.

Известно, что если в реагирующей системе исходные вещества имеют значения энергии Гиббса ( $\Delta G_{исх}$ ) больше значения  $\Delta G_{кон}$  конечных продуктов, то в реакционной системе будет происходить самопроизвольное превращение исходного вещества в продукты до тех пор, пока не установится равновесие ( $\Delta G=0$ ). Таким образом, для оценки направлений превращения n-гексана и предсказания термодинамической возможности протекания основных реакций риформинга в конкретном направлении целесообразно использовать значение стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_T$ ).

Для органических реакций и нефтехимических процессов можно считать, что при  $\Delta G^\circ_T \leq -40$  кДж/моль реакция термодинамически возможна, а если  $\Delta G^\circ_T \geq -40$  кДж/моль – реакция термодинамически запрещена. Если  $\Delta G^\circ_T$  находится в промежутке между указанными значениями, необходимо сделать точный расчет по уравнению изотермы химической реакции.

Однако термические превращения n-гексана характеризуются высокими значениями энергии активации (200–300 кДж/моль) и, следовательно, низкими скоростями реакции. Поэтому научный и практический интерес имеет термодинамическая оценка реакций превращения n-гексана в присутствии цеолитов с целью увеличения селективности отдельных реакций риформинга n-гексана.



Проведен сравнительный анализ зависимостей реакции изомеризации и реакции образования изобутана, изопентана в интервале температур от 573 до 673 К на высококремнистой системе и на этой же системе, модифицированной оксидами висмута и хрома.

Анализ результатов термодинамических расчетов позволил сделать вывод, что введение модифицирующих добавок (оксидов хрома и висмута, в количестве 1.0 и 2.0% соответственно) в исследуемую цеолитную систему приводит к значительному изменению качественного и количе-

ственного состава получаемых продуктов реакции.

Тепловой эффект реакций изомеризации при модифицировании высококремнистого цеолита оксидами висмута и хрома в количестве 1,0 и 2,0 масс. % соответственно приводит к снижению теплового эффекта на 13 кДж/моль при 573 К и на 34 – при 673 К (рис. 1). При этом энтропия реакций изомеризации увеличивается на 28 кДж/моль·К при 573 К и на 91 – при 673 К, что в результате приводит к уменьшению энергии Гиббса на 25 кДж/моль при 573 К и на 85 – при 673 К.

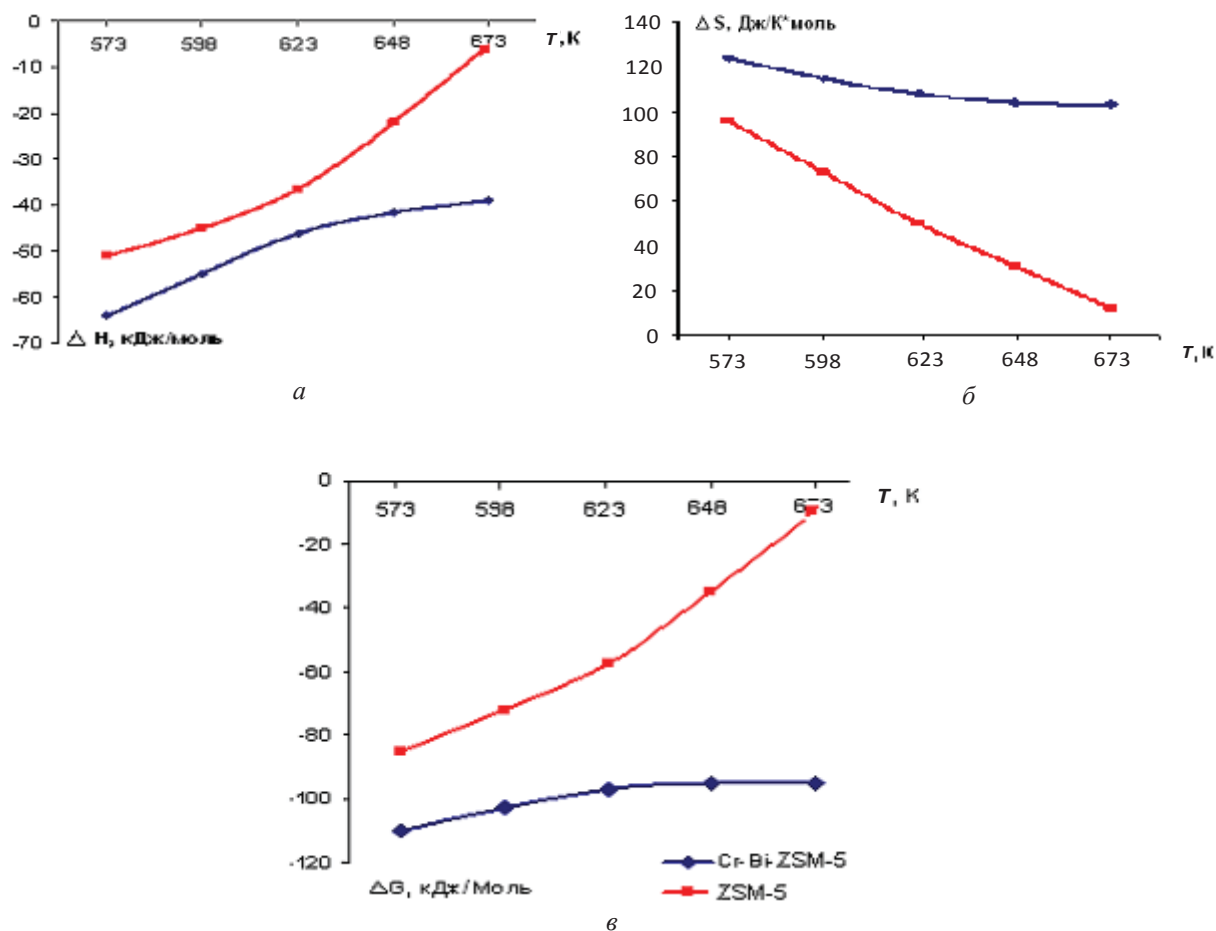


Рис. 1. Влияние температуры на термодинамические характеристики изомеризации н-гексана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а –  $\Delta H$ ; б –  $\Delta S$ ; в –  $\Delta G$

Анализ термодинамических величин реакции изомеризации н-парафинов с образованием изопентана (рис. 2) показал, что введение модифицирующих добавок приводит к уменьшению  $\Delta H$ , увеличению  $\Delta S$  образования изопентана, значительное же снижение значений энергии Гиббса наблюдается только при повышении температуры до 673 К.

Необходимо отметить, что введение модифицирующих добавок оксидов висмута и хро-

ма и увеличение температуры осуществления процесса значительно влияет на образование изобутана. Так, энергия Гиббса реакции образования бутана изостроения при температуре 673 К равна  $-0,3$  кДж/моль и  $-75$  кДж/моль для немодифицированной и модифицированной систем соответственно.

С ростом температуры интенсивность образования изобутана на Cr-Bi-системе увеличивается, это хорошо согласуется с полученными

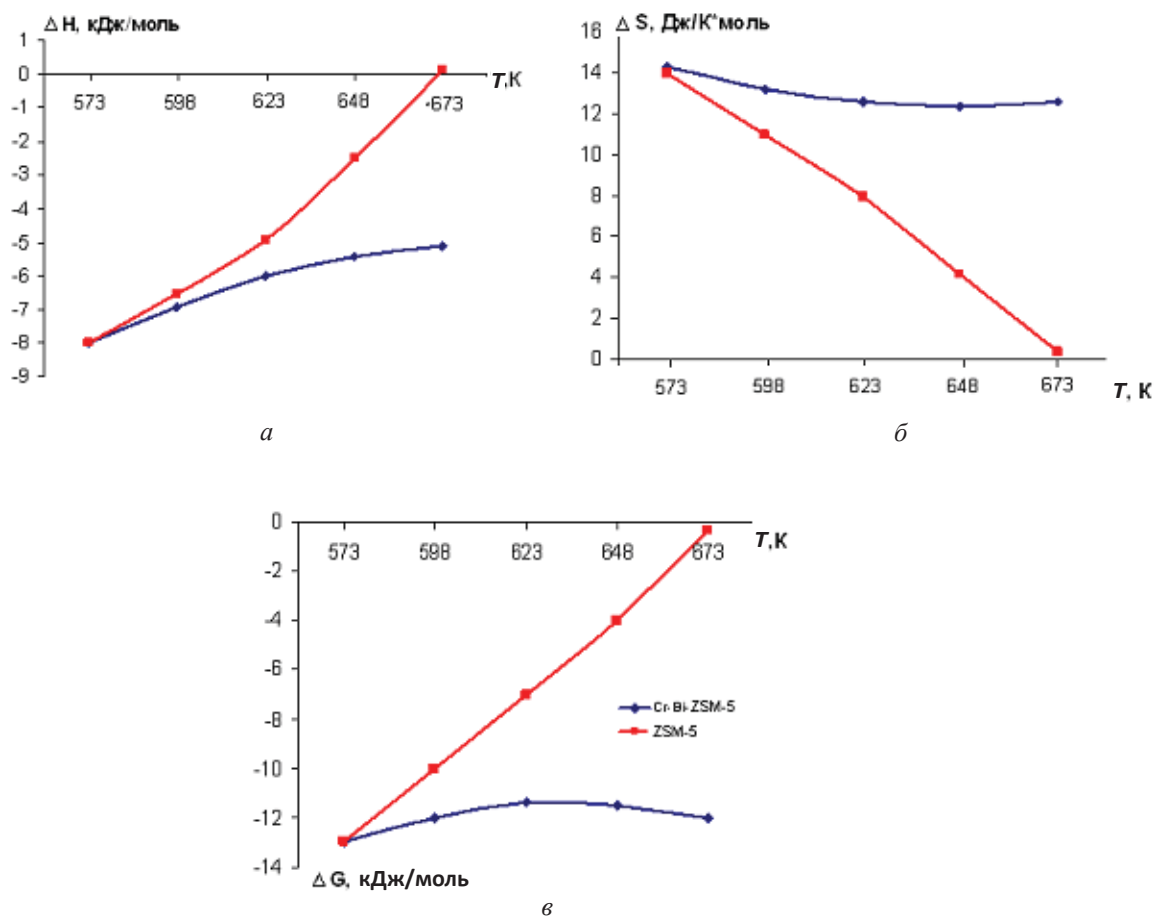


Рис. 2. Влияние температуры на термодинамические величины образования изопентана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а –  $\Delta H$ ; б –  $\Delta S$ ; в –  $\Delta G$

данными по выходу продуктов, последний растет в рассматриваемом интервале температур с 12,9 до 15,2 масс. % (рис. 3). Данное обстоятельство, вероятно, вызвано появлением новых активных центров в модифицированной системе и перераспределением направлений превращения *n*-гексана в сторону образования изопарафинов.

Таким образом, установлено, что модифицирование ZSM-5 цеолита оксидами висмута и хрома способствует более интенсивному протеканию реакций изомеризации *n*-гексана на данной цеолитной системе, с увеличением температуры вероятность протекания реакций изомеризации уменьшается.

Изменение условий проведения процесса, в частности подача водорода в реактор, приводит к изменению поверхности каталитической системы, а также к перераспределению кислотных и металлических центров.

При сравнении зависимостей термодинамических величин от 573 до 673 К Bi,Cr/ZSM-5-системы, с подачей и без подачи водорода в систему, также рассмотрены реакции изомеризации.

Значения теплового эффекта реакций изомеризации имеют существенную разницу только при температуре 573 К ( $\Delta H$  при проведении опыта в токе водорода составила  $-64$  кДж/моль, а без подачи водорода  $-94$  кДж/моль), с ростом температуры значения  $\Delta H$  становятся практически одинаковыми (рис. 4). Аналогичная зависимость наблюдается при рассмотрении энтропии рассматриваемых реакций. В результате при рассмотрении значений энергии Гиббса установлено, что при температуре 573 К протекание данных реакций наиболее вероятно при проведении эксперимента без подачи водорода, с ростом же температуры до 673 К наиболее вероятно протекание реакций изомеризации на рассматриваемой цеолитной системе при осуществлении опыта в токе водорода.

Величина энергии Гиббса реакций изомеризации проходит через максимум при  $350^\circ\text{C}$  при осуществлении эксперимента без подачи водорода в систему, это происходит из-за того, что с увеличением температуры наблюдается интенсификация реакций крекинга, но реакции

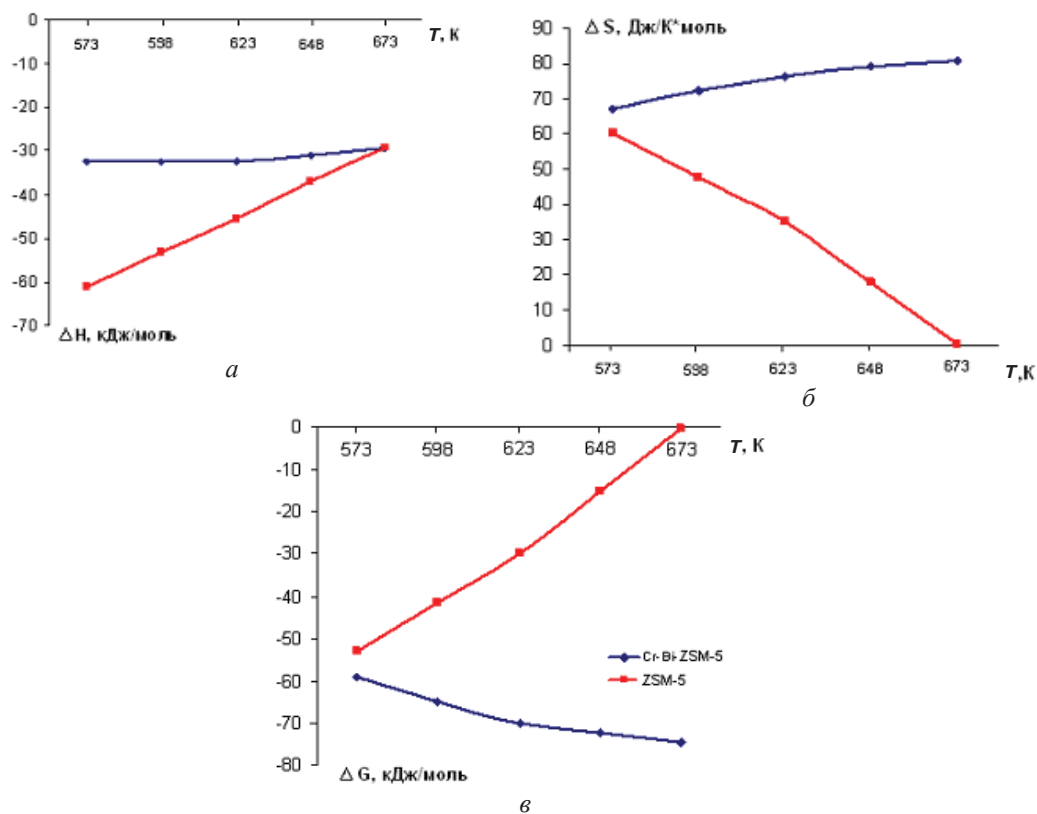


Рис. 3. Влияние температуры на термодинамические величины образования изобутана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а –  $\Delta H$ ; б –  $\Delta S$ ; в –  $\Delta G$

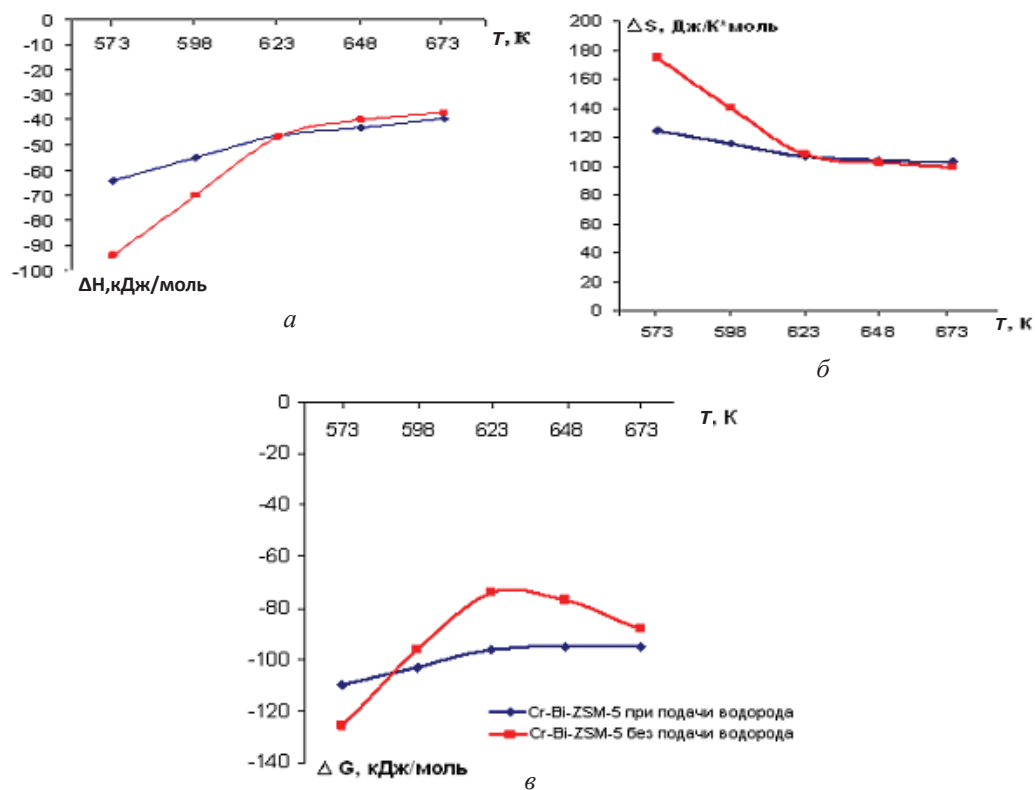


Рис. 4. Влияние температуры на термодинамические характеристики реакции изомеризации н-гексана на Bi,Cr/ZSM-5 цеолите при различных условиях проведения эксперимента: а –  $\Delta H$ ; б –  $\Delta S$ ; в –  $\Delta G$



крекинга идут с потреблением водорода, и зависимость должна быть противоположной, но если рассматривать одновременно сумму реакций, то очевидна зависимость по образованию продуктов реакций алкилирования. Радикалы, образовавшиеся в процессе без подачи водорода, не расходуются на образование продуктов реакции крекинга, а участвуют в процессе алкилирования, что приводит к образованию толуола и ксилолов. Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование ксилолов. Это свидетельствует о том, что разрыв С-С связи происходит в  $\beta$ -положении, что приводит, в свою очередь, к увеличению вероятности образования метильных радикалов.

#### Список литературы

1. *Афонин А. А., Аниськова Т. В., Ветрова Т. К., Ливенцев В. Т., Кузьмина Р. И.* Каталитическое превращения н-гексана на модифицированном высококремнистом цеолите // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. № 5. С. 101–104.
2. *Кузьмина Р. И., Афонин А. А., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В.* Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 23–26.
3. *Кузьмина Р. И., Степанов М. Ю., Аниськова Т. В., Михель А. А., Заикин М. А.* Превращения н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащем висмутхромовом катализаторе // Бутлеровские сообщения. 2012. № 4. С. 74–76.

#### Образец для цитирования:

*Аниськова Т. В., Федотов А. И., Кузьмина Р. И.* Термодинамический анализ реакций изомеризации превращения н-гексана на цеолитных системах ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 399–403. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-399-403.