

异丁烷脱氢反应体系的热力学分析

付云芝, 徐源铭, 卓润生

(海南大学海南省石油化工检测技术重点实验室, 海南海口 570228)

摘要:对异丁烷脱氢反应体系中脱氢反应和裂解反应进行热力学计算,得到脱氢反应和裂解反应在温度 298 ~ 900 K 的标准摩尔反应焓变、标准吉布斯自由能变和标准平衡常数,对不同温度、不同压力对脱氢反应和裂解反应的影响进行分析,绘制平衡转化率随温度、压力的变化曲线。结果表明:异丁烷平衡转化率随温度的升高而增大,随反应压力的增加而减小;计算得到的数据可作为异丁烷脱氢生产异丁烯的依据。

关键词:异丁烷; 脱氢反应; 裂解反应; 热力学

中图分类号:O 642.1

文献标志码:A

Thermodynamic analysis of dehydrogenation reaction of isobutane

FU Yun-zhi, XU Yuan-ming, ZHUO Run-sheng

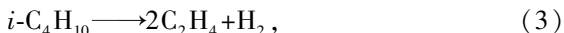
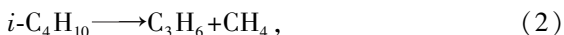
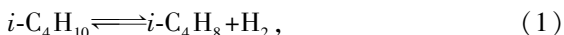
(Key Laboratory of Petrochemical Detecting Techniques of Hainan Province in Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Thermodynamic calculations of isobutane dehydrogenation and side cracking reaction were carried out. The thermodynamic data including enthalpy ($\Delta_r H_m$), Gibbs energy ($\Delta_r G_m$), and equilibrium constant of reaction at 298–900 K were obtained. The influences of isobutane dehydrogenation and cracking reaction at different temperatures and pressures were analyzed. The correlation curves between equilibrium conversion of isobutane dehydrogenation and reaction conditions, such as temperature and pressure, were plotted. It is found that the conversion rate of isobutane increases with the rise of temperature, while it decreases with the rise of reaction pressure. The calculated data can be applied to guide the production of isobutene by isobutane dehydrogenation.

Key words: isobutane; dehydrogenation reaction; cracking reaction; thermodynamics

异丁烯是一种重要的有机化工原料,随着 C_3 和 C_4 资源的研究越来越深入^[1-4],异丁烯由于其特殊的双键结构,能够参加大量的化学反应,并且可以作为很多精细化工的原料,其制备研究越来越引起重视,由异丁烷催化脱氢制取异丁烯成为研究热点^[5-9]。笔者通过热力学方法,考察不同温度下异丁烷脱氢反应体系的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 $\ln K_p$ 和不同温度、压力下的异丁烷脱氢反应体系转化率。

1 异丁烷反应体系



上述反应体系中,反应(1)为脱氢反应,是主反应,反应(2)(3)(4)是副反应,其中反应(2)为裂解反应,是主要的副反应,本文中主要研究脱氢反应和裂解反应。

2 异丁烷反应体系 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 $\ln K_p$ 的计算

根据实验经验,异丁烷反应一般是在高温低压条件下进行,所以可以把异丁烷反应体系各个气体的逸度看成它们的压力,近似作为理想气体处理。根据基尔霍夫公式,脱氢和裂解反应的 $\Delta_r H_m$ 可以通过随温度变化的 c_p 来计算:

$$\Delta_r H_m(T) = \sum_i v_i \Delta_r H_m(T_0) + \int_{T_0}^T v_i c_p dT. \quad (5)$$

式中, T 为绝对温度; v_i 为反应方程式中各组分的系数; $\Delta_r H_m(T)$ 为在反应温度 T 下的摩尔反应焐变; $\Delta_r H_m(T_0)$ 为反应中各组分在温度 T_0 下的摩尔反应生成焐; c_p 为纯物质的等压摩尔热容, 可以用下式表示:

$$c_p = a + bT + cT^2. \quad (6)$$

把式(6)式带入(5)式并积分得

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta aT + \Delta bT^2/2 + \Delta cT^3/3 + \Delta H_0, \quad (7)$$

根据 Gibbs-Helmholtz 公式得到

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \Delta bT^2/2 - \Delta cT^3/6 + IT. \quad (8)$$

其中, ΔH_0 和 I 为积分常数, 可以根据标准摩尔生成焐求得。

根据式 $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p$, 由式(8)得到标准摩尔常数:

$$K_p^\theta = \exp \left[\frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{\Delta b T}{2R} + \frac{\Delta c T^2}{6R} - \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{I}{R} \right]. \quad (9)$$

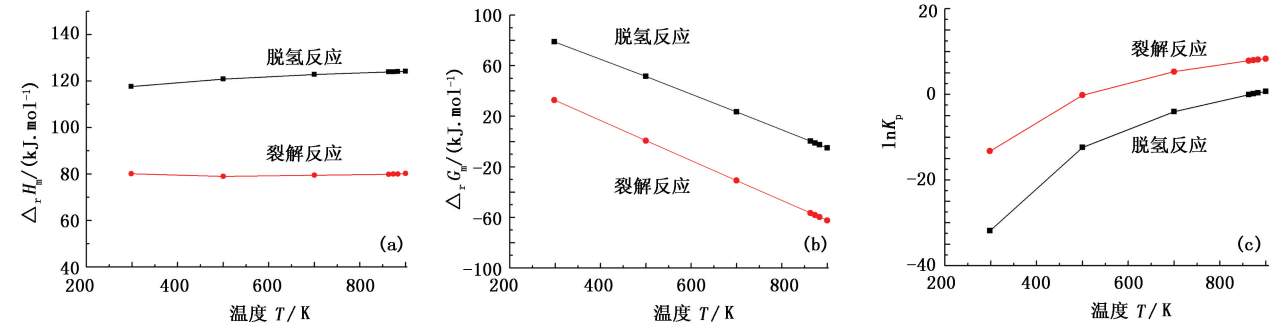


图 1 不同温度下异丁烷脱氢反应和裂解反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 和 $\ln K_p$

Fig. 1 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r G_m$ and $\ln K_p$ of isobutane dehydrogenation reaction and cracking reaction at different temperatures

从图 1 看出, 脱氢反应和裂解反应都是吸热反应, 但是随温度的变化不大, 说明反应较为稳定。在 873 K 下 $\Delta_r H_m$ 达到 124 kJ/mol, 说明反应是强吸热反应。在实际反应中随着进料量增加温度不容易控制, 所以在反应中需要保持反应温度, 才能使反应更稳定。

随着温度的升高, 脱氢反应和裂解反应的 $\Delta_r G_m$ 都在不断下降, $\ln K_p$ 在不断上升, 而 $\Delta_r G_m$ 是反应能否自发进行的重要依据, 在 510 K 时裂解反应的 $\Delta_r G_m$ 即已经小于 0, 说明反应已经开始自发进行, 而直到 873 K 时脱氢反应才刚刚可以自发进行, 说明裂解反应较脱氢反应更容易进行, 这也是裂解反应是主要的副反应的原因。因此, 在实际工业生产中应该选择在较高的温度下进行反应, 并且需要选择选择性较好的催化剂, 这样才能有效地抑制副反应的

通过上述公式可以求出脱氢反应和裂解反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 $\ln K_p$ 。根据文献[10]可以查阅反应中各组分的基础热力学数据(表 1)。

表 1 反应中各组分的基础热力学数据 ($T=298.15$ K)

纯物质	Table 1 Basic thermodynamic data of each component in reaction ($T=298.15$ K)			
	$\Delta_r H_m$ (kJ/mol)	$a/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$10^3 b/(J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-2})$	$10^6 c/(J \cdot K^{-3} \cdot mol^{-3})$
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ (g)	-134.52	-6.841	409.643	-220.547
<i>i</i> -C ₄ H ₈ (g)	-16.90	7.084	321.632	-166.071
C ₃ H ₆ (g)	20.414	3.305	235.86	-117.600
CH ₄ (g)	-74.847	17.451	60.46	1.117
H ₂ (g)	0	29.08	-0.84	2

通过表 1 的数据和式(7)~(9)可以求出脱氢反应和裂解反应在不同温度下的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 $\ln K_p$ 。

3 结果分析

温度在 298~900 K 条件下异丁烷脱氢反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 和 $\ln K_p$ 的计算结果果见图 1。

发生, 使异丁烯的产率和选择性更高。

4 异丁烷平衡转化率的计算

采用纯异丁烷进料, 只考虑脱氢反应, 设反应总压力为 p , 反应初始各物质物质的量为异丁烷 1 mol、异丁烯 0 mol、氢气 0 mol, 设反应转化率为 x , 达到平衡时各个物质的物质的量为异丁烷 $1-x$ mol、异丁烯 x mol、氢气 x mol。 $K_p^\theta = \frac{x^2}{1-x^2} \times \frac{p}{p^\theta}$, 所以转化率 $X = \sqrt{k_p^\theta / (k_p^\theta + \frac{p}{p^\theta})}$, 通过计算可以得到不同温度、不同压力下异丁烷的平衡转化率, 结果见图 2。

从图 2 看出: 随着温度的不断升高, 异丁烷的转化率不断升高, 在反应温度超过 700 K 后, 转化率有较大的提升, 所以提高反应温度对异丁烷转化有利,

但是在实际实验中,升高温度也会加快异丁烷的副反应,反应的选择性就降低,并且在增加进料量的同时升高温度,温度也不容易控制,所以在实际生产中应该选择选择性较好的催化剂并且要控制好床层的稳定性。根据乐山润和催化公司的实验数据,较为适宜的温度在 853 ~ 893 K。随着压力的不断降低,反应的转化率不断升高,这是因为异丁烷是可逆反应,分子数增加,因此降低压力有利于反应向正反应进行。所以从热力学分析来看,高温低压有利于异丁烷脱氢反应。

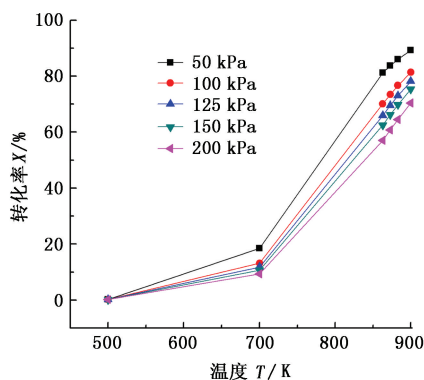


图2 不同温度、不同压力下异丁烷反应的转化率

Fig.2 Equilibrium conversion of isobutane at different temperatures and different pressures

5 结 论

(1) 异丁烷脱氢反应适宜高温、低压的反应条件,增加反应温度、降低反应压力都能增加异丁烷的平衡转化率。

(2) 异丁烷的最佳反应压力在 110 ~ 200 kPa、反应温度在 800 ~ 900 K,在这些条件下,异丁烷的副反应裂解反应的转化率也很高。

参考文献:

[1] 张明杰, 阎子峰. 异丁烷脱氢催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(4): 377-381.
ZHANG Ming-jie, YAN Zi-feng. Review of isobutane dehydrogenation catalysts [J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(4): 377-381.

[2] 张永军, 刘剑, 汲永刚, 等. C₄ 制低碳烯烃技术进展 [C]. 第八届全国工业催化技术及应用年会, 2011.
[3] 刘波, 房德仁, 任万忠, 等. 异丁烷脱氢催化剂 [C] // C₄/C₅/C₉/C₁₀ 分离技术及资源综合利用论坛, 2012.
[4] 李涛. 碳四馏分中异丁烷的利用方案研究 [C] // C₄/C₅/C₉/C₁₀ 分离技术及资源综合利用论坛, 2012.
[5] 陈斌. 异丁烯的开发应用 [J]. 贵州化工, 2010, 35(1): 22-24.
CHEN Bin. Development and utilization of isobutylene [J]. Guizhou Chemical Industry, 2010, 35(1): 22-24
[6] 宋艳敏, 孙守亮, 孙振乾. 异丁烷催化脱氢制异丁烯技术研究 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(17): 10-12, 19.
SUN Yan-min, SUN Shou-liang, SUN Zhen-qian. Research on preparing technology of isobutylene with isobutane dehydrogenation [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2006, 14(17): 10-12, 19.
[7] 姚权桐, 马红超, 付颖寰, 等. 不同钒载量 V₂O₅/SiO₂ 催化剂上异丁烷催化脱氢制异丁烯的研究 [J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(5): 371-374.
YAO Quan-tong, MA Hong-chao, FU Ying-huan, et al. Study on isobutane catalytic dehydrogenation to isobutylene over V₂O₅/SiO₂ catalysts with various vanadia loading [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2010, 29(5): 371-374.
[8] 李丽, 阎子峰. 异丁烷脱氢催化剂的研究 [J]. 化学进展, 2005, 17(4): 651-659.
LI-Li, YAN Zi-feng. Review of catalytic dehydrogenation of isobutene [J]. Progress of Chemistry, 2005, 17(4): 651-659.
[9] 申建华, 周金波, 王艳飞, 等. 聚合级异丁烯生产技术的进展 [J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(3): 239-245.
SHEN Jian-hua, ZHOU Jin-bo, WANG Yan-fei, et al. Progress in research of production technology of polymer grade isobutylene [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2011, 34(3): 239-245.
[10] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.

(编辑 刘为清)