

УДК 66.062.527.91

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

А.М.Алиев, У.А.Мамедова, З.А.Шабанова, А.А.Сарыджанов

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
Баку, ул. Г. Джавида 29, e-mail: : itpcht@itphct.ab.az*

Проведено термодинамическое исследование реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом с целью получения этилацетата. Рассчитаны термодинамические параметры ($\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$, ΔG_T^0) и определена константа равновесия (K_p) реакции.

Ключевые слова: *этерификация, изобарный потенциал, теплота образования, энтропия, константа равновесия.*

Основным методом получения этилацетата (ЭА) – ценного сырья, применяемого как растворитель в различных отраслях промышленности, а также в производстве органического синтеза [1], является жидкофазная и парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом [1-4].

Для подбора активных и селективных катализаторов, а также поиска оптимальных условий получения ЭА необходимо располагать данными о равновесии исследуемой реакции. Термодинамические расчеты [5] равновесных химических реакций



Целью исследования являлось изучение влияния температуры процесса этерификации на термодинамические показатели, такие как молярный изобарный потенциал реакции (ΔG_T^0), константа равновесия (K_p)

$$\Delta G = \Delta H_{298.16}^0 - T\Delta S_{298.16}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \quad (2),$$

где $\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$ - соответственно теплота реакции и изменение энтропии реакции при стандартном состоянии; Δa , Δb , Δc – коэффициенты уравнения изменения теплоемкости реакции; M_0 , M_1 и M_2 -

позволяют определить условия протекания реакции, при которых достигается равновесный выход целевого продукта, а также определить оптимальные соотношения реагентов в исходной смеси, необходимые для составления модели физико-химического процесса с учетом как кинетических, так и термодинамических факторов.

Настоящая работа посвящена термодинамическому исследованию реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом по следующей стехиометрической реакции:

и выход целевого продукта (А). Для определения энергии Гиббса (ΔG_T^0) нами была использована методика, предложенная М.И. Темкиным-Л.А. Шварцманом [6].

постоянные интегрирования; T - температура процесса. Коэффициенты M_0 , M_1 и M_2 взяты из данных [6], а для промежуточных температур их значения определены линейной интерполяцией и показаны в таблице 1.

Табл.1. Величины для вычисления термодинамических функций по методу Темкина-Шварцмана

Т, К	M_0	ΔaM_0	M_1	$-\Delta bM_1$	M_2	ΔcM_2
373.16	0.0979	2.5072	31.4	1.8787	10041.6	0.6075

393.16	0.1503	3.8492	49.79	2.9789	16568.6	1.0024
413.16	0.2027	5.1911	68.2	4.0804	23095.7	1.3973
433.16	0.2600	6.6586	89.04	5.3273	30710.6	1.8579
453.16	0.3223	8.2541	112.1	6.7069	39413.3	2.2282
473.16	0.3845	9.8470	135.6	8.1129	48116	2.3845

Значения $\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$ определяли как разность между суммой стандартных теплот ($\Delta H_{298.16}^0$) и энтропий ($S_{298.16}^0$) образования продуктов реакции и исходных веществ из элементов. Величины $\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$ для газообразных C_2H_5OH , CH_3COOH , $CH_3OCC_2H_5$ и H_2O , а также коэффициенты (a , b , c) уравнения изменения теплоемкости (3) реакции взяты из [7] и приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$\Delta H_{298.16}^0$, кДж/моль	$S_{298.16}^0$, Дж/мольград	$\Delta G_{298.16}^0$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = \psi(t)$ Дж/моль		
				a	b	c
C_2H_5OH	-234.81	282.00	-168.28	9.01	$21.39 \cdot 10^{-2}$	$-8.38 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	-434.84	282.50	-376.68	4.84	$25.47 \cdot 10^{-2}$	$-17.52 \cdot 10^{-5}$
$CH_3COOC_2H_5$	-442.91	363.17	-327.39	7.23	$40.60 \cdot 10^{-2}$	$-20.90 \cdot 10^{-5}$
H_2O	-241.83	188.74	-228.61	32.22	$18.81 \cdot 10^{-4}$	$10.55 \cdot 10^{-6}$

Пользуясь данными таблицы 2, вычисляли тепловой эффект ($\Delta H_{298.16}^0$) и изменение энтропии ($S_{298.16}^0$) реакции (1):

$\Delta H_{298.16}^0 = -15104,24$ Дж/моль и $S_{298.16}^0 = -12,59$ Дж/моль·град. Теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} C_{p_{C_2H_5OH}} &= 9.01 + 21.39 \cdot 10^{-2} T - 8.38 \cdot 10^{-5} T^2 \\ C_{p_{CH_3COOH}} &= 4.84 + 25.47 \cdot 10^{-2} T - 17.52 \cdot 10^{-5} T^2 \\ C_{p_{CH_3COOC_2H_5}} &= 7.23 + 40.60 \cdot 10^{-2} T - 20.90 \cdot 10^{-5} T^2 \\ C_{p_{H_2O}} &= 32.22 + 18.81 \cdot 10^{-4} T + 10.55 \cdot 10^{-6} T^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Вычисляя изобарные теплоемкости реакции из уравнения (3), получили:

$$\Delta C_p = 25.61 - 59.83 \cdot 10^{-3} T + 60.5 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (4)$$

где $\Delta a = 25.61$; $\Delta b = -59.83 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c = 60.5 \cdot 10^{-6}$.

Подставляя значения $\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$, Δa , Δb , Δc реакции, а также M_0 , M_1 и M_2 в уравнение (2), определили ΔG^0 при раз-

личных температурах. Константа равновесия (K_p) рассчитывалась по формуле:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p; \quad \lg K = -\frac{\Delta G_T^0}{19.138T} \quad (5),$$

где R -газовая постоянная ($R = 8.3094$ Дж/моль·град.)

Полученные данные температурных зависимостей изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесия реакции приведены в таблице 3.

Табл.3. Температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T^0), константы равновесия (K_p) и их логарифмов ($\lg K_p$) для реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом

T, К	ΔG_T^0 , Дж/моль	$\lg K_p$	K_p
373.16	-10867.16	1.522	33.27
393.16	-10890.41	1.447	27.99
413.16	-10938.82	1.383	24.15
433.16	-11037.78	1.331	21.43
453.16	-11115.29	1.282	19.14
473.16	-11095.88	1.225	16.79

Как видно из данных таблицы 3, реагирующие вещества в стандартном состоянии будут взаимодействовать самопроизвольно с образованием продуктов реакции (ЭА).

Следует отметить, что изобарно-изотермический потенциал реакции имеет отрицательную величину, и процесс образования ЭА в рассматриваемых интервалах температур не имеет термодинамических ограничений.

Результаты расчетов показали, что с повышением температуры от 373.16 до 473.16 К изобарно-изотермический потенциал увеличивается, а константа равновесия уменьшается.

Вследствие проведенных нами экспериментов [3,4,8], в реакции парофазной

этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом показано, что при изменении мольных соотношений исходных веществ $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в пределах от 1.5 до 2.5 выход целевого продукта реакции ЭА достигает максимальное значение. В соответствии с этим, на основе определенных значений констант равновесия реакции, выход ЭА можно прогнозировать на уровне 97.24 – 94.90 % в области температур 373.16–473.16 К.

Таким образом, проведенный термодинамический расчет может быть использован при выборе оптимальных условий для проведения процесса этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чашин А.М., Глухарева М.И. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности. М.: Изд-во «Лесная промышленность» 1984. С 127.
2. Santacesavia E., Gelosa D., Denice P., Carra S.//J. Catal.1983. v.80. P.427.
3. Алиев А.М., Поладлы П.Ф., Сарыджанов А.А. // Азерб. хим. журн. 2004. №2.С.10.
4. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Мамедова У.А., Шпунова С.Ф.// Химические проблемы. 2010. №1. С.30.
5. Колесников С.И., Винокуров В.А., Колесников И.М. Термодинамика самопроизвольных и несамопроизвольных процессов. М.: Нефть и газ. 2000. С.162.
6. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия. 1985. С.464.

7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (пер. с англ. под редакцией Соколова Б.И.). Ленинград: «Химия», Ленинградское отделение. 1982. С.533.
8. Алиев А.М., Таиров А.З., Сафаров А.Р., Юсифов Р.Ю. // Азерб. хим. журн. 2005. №2. С. 22.

SİRKƏ TURŞUSUNUN ETİL SPİRTİ İLƏ EFİRLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ TERMODİNAMİKİ TƏDQIQI

A.M.Əliyev, Ü.Ə.Məmmədova, Z.A.Şabanova, A.A.Sarıcanov

İşdə etilasetatın alınması məqsədi ilə sirkə turşusunun etil spirti ilə efirləşməsi reaksiyasının termodinamiki analizi aparılmışdır, reaksiyanın termodinamiki parametrləri ($\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$, ΔG_T^0) və tarazlıq sabiti (K_p) hesablanmışdır.

Açar sözlər: efirləşmə reaksiyası, izobar potensialı, entropiya, tarazlıq konstantı

THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE REACTION OF ETHERIFICATION OF ACETIC ACID WITH ETHYL ALCOHOL

A.M.Aliyev, U.A.Mamedova, Z.A.Shabanova, A.A.Sarijanov

The work carried out the thermodynamic analysis of the reaction of etherification of acetic acid with ethyl alcohol for the purpose of obtaining ethyl acetate; thermodynamic parameters ($\Delta H_{298.16}^0$, $S_{298.16}^0$, ΔG_T^0) have been calculated and equilibrium constant (K_p) of the reaction determined.

Key words: etherification, isobar potential, formation heat, entropy, equilibrium constant