

УДК 547.264.661.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ втор- БУТИЛОВОГО СПИРТА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

А.М.Алиев, А.А.Сарыджанов

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул. Г.Джавида, 113, e-mail: kqki@kqki.science.az*

Проведено термодинамическое исследование реакции дегидрирования втор-бутилового спирта в метилэтилкетон. Рассчитаны термодинамические параметры (ΔH_T , ΔG_T , ΔS_T), определена константа равновесия (K_p) и выход целевого продукта при различных температурах. Показано, что при температурах выше 550К выход метилэтилкетона практически достигает 96-100%.

Ключевые слова: дегидрирование, втор-бутиловый спирт, термодинамика, изобарный потенциал, константа равновесия.

Основным методом получения метилэтилкетона (МЭК) - ценного сырья, применяемого как растворитель в различных отраслях промышленности, а также в производстве органического синтеза, является дегидрирование или окисление втор-бутилового спирта (ВБС) [1].

Для подбора активного катализатора, а также поиска оптимальных условий получения МЭК необходимо располагать данными о равновесии изучаемой реакции.

Помимо основной реакции дегидрирования втор-бутилового спирта ($C_4H_9OH \rightarrow C_4H_8O + H_2$), могут протекать также реакции дегидратации с образованием бутена-2 ($C_4H_9OH \rightarrow C_4H_8 + H_2O$).

При оптимальных условиях ведения процесса количество спирта, затрачиваемого на побочную реакцию, не превышает одного процента [1]. Поэтому нами было проведено термодинамическое исследование реакции дегидрирования ВБС в МЭК.

Для проведения термодинамических расчетов использовали величины образования ΔH_T^0 , ΔG_T^0 , ΔS_T^0 и $C_{P(T)}^0$ для газообразных C_4H_9OH , C_4H_8O и H_2 , а также значения коэффициентов (a, b, c, d), входящих в уравнения, описывающие температурную зависимость теплоемкости данного вещества [2-4]. Выбранные значения термодинамических величин приведены в таблице 1.

Табл. 1. Термодинамические характеристики веществ

Вещества	$\Delta H_{298,16}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{298,16}^0$, кДж·моль ⁻¹	$S_{298,16}^0$, Дж· моль ⁻¹ , град ⁻¹	Коэффициенты уравнения $C_p^0=f(T)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				$C_{P_{298,16}}^0$, Дж·моль ⁻¹ , град ⁻¹
				a	b	c	d	
Втор-бутиловый спирт	-292.63	-167.61	359.03	5.75	$4.24 \cdot 10^{-1}$	$-23.26 \cdot 10^{-5}$	$4.77 \cdot 10^{-8}$	113.30
Метилэтилкетон	-238.36	-146.06	339.36	10.94	$35.56 \cdot 10^{-2}$	$18.98 \cdot 10^{-5}$	$39.17 \cdot 10^{-9}$	103.26
водород	0	0	130.58	27.12	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$-13.79 \cdot 10^{-6}$	$7.64 \cdot 10^{-9}$	28.86

Пользуясь данными таблицы 1, вычисляли тепловой эффект ($\Delta H_{298,16}^0$), изобарный потенциал ($\Delta G_{298,16}^0$), изменение

энтропии ($\Delta S_{298,16}^0$) и изобарные теплоемкости ($C_{P_{298,16}}^0$) реакции дегидрирования. Значения $\Delta H_{298,16}^0$,

$\Delta G^0_{298,16}$, $\Delta S^0_{298,16}$ и $\Delta C^0_{P,298,16}$ определяли как разность между суммой стандартных теплот ($\Delta H^0_{298,16}$), энтропий ($\Delta S^0_{298,16}$) и теплоемкостей ($\Delta C^0_{P,298,16}$) образования продуктов реакции и исходных веществ из элементов. При этом найдено, что $\Delta H^0_{298,16}=54.27$ кДж/моль, $\Delta G^0_{298,16}=21.55$ кДж/моль, $\Delta S^0_{298,16}=110.91$ Дж/моль·град и $\Delta C^0_{P,298,16}=18.82$ Дж/моль·град.

Изобарный потенциал при различных температурах реакции (ΔG^0_T) вычисляют по уравнению

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{T,обр.МЭК} - \Delta G^0_{T,обр.ВБС} \quad (1)$$

Вычислив по уравнению (1) значение изменения энергии Гиббса, находили константу равновесия из уравнения :

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K^T_P; \log K^T_P = -\frac{\Delta G^0_T}{19,147T} \quad (2)$$

где: R – газовая постоянная (R=8.3094 Дж/моль·град).

В таблице 2 приведены рассчитанные значения энергии Гиббса (ΔG^0_T) и констант равновесия ($K_{P,T}$) при различных температурах для реакции дегидрирования ВБС в МЭК.

Из значений констант равновесия определяли теоретический выход МЭК при различных температурах. Константа равновесия реакции дегидрирования ВБС имеет вид:

$$K^T_P = \frac{x \cdot x}{(1-x)} \quad (3)$$

где: x - число молей МЭК и H₂, а (1-x) - число молей ВБС при равновесии.

Подставляя в уравнение (3) рассчитанные значения констант равновесия (K^T_P) при различных температурах, находим число молей (x) продукта реакции (МЭК).

Табл. 2. Температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0_T), теплоемкостей (ΔC^0), констант равновесия (K^T_P) и их логарифмов ($\log K_{P,T}$) и выхода МЭК (А)

T (K)	кДж·мол ⁻¹ , при T, K			$\log K_{P,T}$	K^T_P	А,%
	$\Delta C^0_{обр.ВБС}$	$\Delta C^0_{обр.МЭК}$	$\Delta C^0_{T,реак.}$			
300	-166.82	-146.02	20.8	-3.625	$2.367 \cdot 10^{-4}$	1.51
400	-123.80	-114.27	9.53	-1.245	5.69	23.23
450	-101.45	-97.69	3.76	-0.436	0.366	51.7
500	-79.12	-81.13	-2.01	0.21	1.62	78.72
550	-56.21	-64.08	-7.87	0.703	5.04	91.35
600	-33.30	-47.03	-13.23	1.196	15.73	96.96
650	-10.04	-29.66	-19.62	1.576	37.71	98.69
700	13.22	-12.30	-25.52	1.905	80.28	99.38

Из табл.2 видно, что начиная с 550К равновесный выход МЭК равно 91.4%, а выше этой температуры (700К) выход МЭК достигает 100%. Таким образом, на основании проведенных термодинами-

ческих расчетов можно сказать, что реакцию дегидрирования ВБС в МЭК можно осуществлять с высоким выходом МЭК (96-99%) в области температур 600-700⁰К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гущевский А.Б., Колесов М.Л., Петров А.Н., Чернишкова Ф.А. Современное состояние и перспектива производства метилэтилкетона. М., 1987. 45 с.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (пер. с

- англ. Под редакцией Соколова Б.И) Л. Химия. 1982. 533 с.
3. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: справочник. Л., Химия. 1984. 240 с.
4. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Л., Химия. 1983. 231 с.

REFERENCES

1. Gushhevskij A.B., Kolesov M.L, Petrov A.N., Chernishkova F.A. *Sovremennoe sostojanie i perspektiva proizvodstva metiljetilketona* [Current state and prospects of methylketone production]. Moscow, 1986, 45 p.
2. Rid R., Prausnic Dzh., Shervud T. *Svojstva gazov i zhidkостей*. (Per.s angl. Pod redakciej Sokolova B.I) [Properties of gases and liquids. Translated from English. Ed.by Sokolov B.I.] L., Himiya Publ., 1982, 533 p. (In Russian).
3. Vasil'ev I.A., Petrov V.M. *Termodinamicheskie svojstva kislorodsoderzhashhih organicheskikh soedinenij: spravochnik*. [Thermodynamic properties of oxygen-containing compounds: handbook]. L., Himiya Publ., 1984, 240 p.
4. Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. *Kratkij spravochnih fiziko-himicheskikh velichin*. [Concise handbook on physical-chemical values].L., Himiya Publ., 1983,231p. (In Russian).

THE THERMODYNAMIC RESEARCH INTO REACTION OF DEHYDROGENATION OF SEC-BUTHYL ALCOHOL INTO METHYLETHYLKETONE

A.M.Aliyev, A.A.Sarijanov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: kqki@kqki.science.az*

Thermodynamic research into reaction of dehydrogenation of sec-buthyl alcohol into methylethylketone has been carried out. Thermodynamic parameters (ΔH_T^0 , ΔG_T^0 , ΔS_T^0), equilibrium constant (K_p) and the yield of main product at various temperatures have been calculated. It showed that the yield of methylethylketone at temperatures above 550K reaches 96-100%.

Keywords: *dehydrogenation, sec-buthyl alcohol, thermodynamics, equilibrium constant, isobaric potential.*

İKİLİ BUTİL SPİRTİNİN METİLETİLKETONA DEHİDROGENLƏŞMƏ REAKSİYASININ TERMODİNAMİKİ TƏDQIQI

A.M.Əliyev, Ə.Ə.Sarıcanov

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: kqki@kqki.science.az*

İşdə ikili butil spirtinin metiletilketona dehidrogenləşmə reaksiyasının termodinamiki tədqiqi aparılmışdır. Reaksiyanın termodinamiki parametrləri (ΔH_T^0 , ΔG_T^0 , ΔS_T^0), tarazlıq sabiti (K_p) və əsas məhsulun çıxımı hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, 550K-dən yuxarı temperaturalarda metiletilketonun çıxımı praktiki olaraq 96-100%-ə çatır.

Açar sözlər: *dehidrogenləşmə, ikili butil spirti, termodinamika, izobar potensial, tarazlıq sabiti.*

Redaksiyaya daxil olub 10.01.2016.