

硫酸钛催化酯化反应动力学研究*

The Kinetics of Esterification on Titanium Sulfate

王 刚 赵临远** 刘明登

Wang Gang Zhao Linyuang Liu Mingdeng

(广西师范大学新材料研究所 桂林市育才路 3号 541004)

(Institute of New Materials, Guangxi Normal University, 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 根据硫酸钛催化合成乙酸正丁酯反应的特点导出非等温变体积条件下的反应速率方程,并导出用于计算动力学参数的理论公式。在此基础上对不同实验条件下的多组实验数据进行动力学处理,结果表明该反应服从二级反应动力学模型,表观活化能为 $197.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子为 $4.265 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

关键词 酯化反应 非等温 动力学

中图法分类号 O 614.411; O 643.32

Abstract According to the characteristics of synthesis of *n*-butylacetate catalysed by Titanium sulfate, the equation of reaction rate is set up under non-isothermal and volume-varying conditions. A dynamic method for calculating the kinetic parameters is also developed. By kinetic calculation, it serves the kinetics model of second order reaction and the apparent activation energy is $197.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the pre-exponential factor is $4.265 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Key words esterification, non-isothermal, kinetics

对于液相酯化反应动力学的研究,人们往往采用等温法^[1],要得到一套动力学参数,需经过多次相同条件和不同条件下的实验,工作量大而且容易引起误差。在一般情况下,酯化反应均是在非等温条件下进行的,因此若能用非等温方法进行动力学研究,将具有更加普遍的实际意义。参考有关文献^[2~3],本文研究了非等温条件下硫酸钛催化乙酸正丁酯合成反应的动力学

1 速率方程的推导

对于乙酸和正丁醇的反应:



如果产物水能及时从体系排出,则反应单向进行,其表观速率可用下式描述:

$$-dC_A/dt = K \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (1)$$

式中: K ——表观反应速率常数, C_A ——正丁醇的瞬时摩尔浓度 (mol/L), C_B ——乙酸的瞬时摩尔浓度 (mol/L), t ——时间 (min), n, m ——相应浓度因子

的反应级数

要进行严格的动力学计算,需考虑下述两个主要因素:

1.1 体积变化的影响

在反应过程中,由于生成的水被及时排出,使得体系的体积不断改变

反应过程中反应物浓度为:

$$C_A = N_A / V, \quad (2)$$

$$C_B = N_B / V, \quad (3)$$

式中: N_A ——正丁醇的瞬时摩尔数 (mol); N_B ——乙酸的瞬时摩尔数 (mol), V ——体系的瞬时体积 (dm^3)

以正丁醇为基准物进行计算,则有

$$N_A = N_{A_0} - N_{AC} - XN_{A_0} = N_{A_0} - \frac{A_A \cdot V_P \cdot d}{M_A} - XN_{A_0}, \quad (4)$$

$$N_B = N_{B_0} - N_{BC} - XN_{A_0} = N_{B_0} - \frac{A_B \cdot V_P \cdot d}{M_B} - X \cdot N_{A_0}, \quad (5)$$

其中: N_{A_0} ——正丁醇的初始摩尔数 (mol), N_{B_0} ——乙酸的初始摩尔数 (mol), N_{AC} ——反应过程中随水溢出体系的正丁醇摩尔数 (mol), N_{BC} ——反应过程中随水溢出体系的乙酸摩尔数 (mol), X ——反应转

1997-12-10收稿, 1998-06-19修回。

* 广西青年科学基金资助课题

** 广西师范大学应用化学研究所, 桂林市育才路 3号, 541004 (Institute of Applied Chemistry, Guangxi Normal Univ., 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

化率 (%), V_P — 出水量 (含 N_{BC} 摩尔的乙酸) (dm^3), d — 排出体系的混合物液体的密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), A_A — 出水量 V_P 中正丁醇所占的质量分数 (%), A_B — 出水量 V_P 中乙酸所占的质量分数 (%), M_A — 正丁醇的分子量, M_B — 乙酸的分子量

由于正丁醇微溶于水,因排水而损失的正丁醇的量 (A_A) 忽略不计, (4) 式可简化为:

$$N_A = N_{A_0} - X \cdot N_{A_0} = N_{A_0} (1 - X). \quad (6)$$

在反应过程中,由于产物水瞬时排出体系,体系体积变化为:

$$V = V_0 - V_P, \quad (7)$$

式中: V_0 — 体系初始体积 (dm^3)

综合式 (2) (3) (5) (6) (7) 得:

$$C_A = \frac{N_{A_0}}{V_0 - V_P} (1 - X), \quad (8)$$

$$C_B = \frac{N_{A_0}}{V_0 - V_P} (K_1 - K_2 \cdot V_P - X), \quad (9)$$

式中: $K_1 = N_{B_0} / N_{A_0}$, (10)

$$K_2 = A_B \cdot d / M_B \cdot N_{A_0}, \quad (11)$$

由于 $X = V_P / V_{P_0}$, (12)

式中: V_{P_0} — 理论分水量或最终出水量。

$$\text{则: } C_A = \frac{N_{A_0}}{V_{P_0}} \cdot \frac{V_{P_0} - V_P}{V_0 - V_P}. \quad (13)$$

C_A 对 t 微分,有:

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{N_{A_0}}{V_{P_0}} \cdot \frac{V_0 - V_{P_0}}{(V_0 - V_P)^2} \cdot \frac{dV_P}{dt}, \quad (14)$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = N_{A_0} \cdot \frac{V_0 - V_{P_0}}{(V_0 - V_P)^2} \cdot \frac{dX}{dt}. \quad (15)$$

1.2 温度变化的影响

对于酯化反应,由于体系内各组分的组成不断发生变化,当使用带水剂时,所形成的共沸物沸点也将随着变化,因而使得反应温度发生变化,考虑非等温体系的特点及利用 Arrhenius 定律,可知:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (16)$$

$$K = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (17)$$

式中: A — 指前因子, E — 表观反应活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T — 温度 (K), R — 气体常数 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), dT/dt — 温度变化率 ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)

在变温条件下,体系体积会发生变化,考虑到反应温度变化范围为 $96^\circ\text{C} \sim 121^\circ\text{C}$,液体密度变化不大,故对体积变化无很大影响,在实验条件下,可忽略温度对体积的影响

将式 (8)、(9)、(15)、(16)、(17) 代入 (1) 可得非等温条件下变体积的酯化反应速率方程:

$$\frac{1}{(V_0 - V_P)^2} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{N_{A_0}^{m-1}}{V_0 - V_{P_0}} \left(\frac{1 - X}{V_0 - V_P} \right)^2 \times \left(\frac{K_1 - K_2 \cdot V_P - X}{V_0 - V_P} \right)^m. \quad (18)$$

按式 (18) 计算动力学参数时,一般可采用线性化后三元线性回归的方法,而此种计算方法对实验点有较高的精度要求,否则微小误差便会使点在四维空间移动^[4],对结果产生较大影响,将式 (18) 变形为:

$$\frac{(V_0 - V_P)^{m-2}}{(1 - X)^n \cdot (K_1 - K_2 \cdot V_P - X)^m} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{N_{A_0}^{m-1}}{V_0 - V_{P_0}}. \quad (19)$$

式 (19) 两边取对数:

$$\ln \left[\frac{(V_0 - V_P)^{m-2}}{(1 - X)^n \cdot (K_1 - K_2 \cdot V_P - X)^m} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right] = \ln \left[\frac{A \cdot N_{A_0}^{m-1}}{V_0 - V_{P_0}} \right] - \frac{E}{RT}. \quad (20)$$

利用实验所得 V_P, X, T, t 数据及其他已知数据,对 n, m 值进行试差,并根据实验曲线,按式 (20) 进行一元线性回归,可一次求得 A, E 值。

2 实验

2.1 实验试剂

冰乙酸,正丁醇,氢氧化钠,草酸均为分析纯,硫酸钛和氧化铝为化学纯

2.2 实验方法

非等温酯化反应动力学研究实验装置如图 1 所示 (自建的自动分水装置出水体积读数可准确至 0.02 cm^3)。

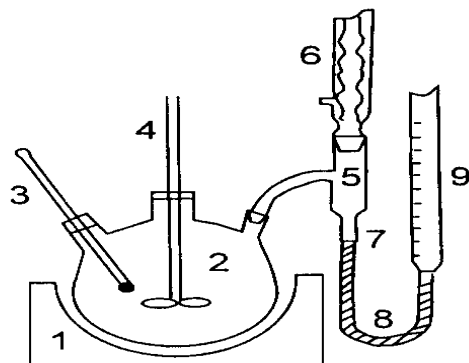


图 1 非等温酯化反应动力学研究装置

Fig. 1 A device for kinetics of non-isothermal esterification
1. 控温加热器 Temperature-controlling electric heater; 2. 250 mL 三颈瓶 250 mL three mouth flask; 3. 温度计 Thermometer; 4. 搅拌器 Agitator; 5. 分水器 Water separator; 6. 球形冷凝管 Ball condenser; 7. 油水分离线 Oil-water parting line; 8. 胶管 Hose; 9. 水计量管 Measuring water tube.

在三颈瓶中加入一定比例的冰乙酸、正丁醇和催

化剂,由分水器口加入一定量甲苯,并且分水器中的水预先用正丁醇饱和,保证甲苯和水的界线与油水分离线重合。用调压器控制电热套的加热功率,开始分水后,随时调节升降架,使得甲苯与水的界线始终与油水分离线重合,同时记录出水量、时间和反应温度。在其他条件不变的情况下,进行不同甲苯用量时酯化反应动力学曲线的测定。实验结束后,分别对体系和分水器中的物质进行酸值测定。

3 结果与讨论

3.1 带水剂用量的选择

对酯化反应进行动力学分析的前提是使水从体系中及时排出,保证在测量范围内可忽略逆反应的影响。在给定条件下,带水剂用量是满足这一条件的关键,通过对不同带水剂用量下的反应进行研究发现,在其他条件不变时,随带水剂用量的增大,出水速率先快后慢(图2),这是因为带水剂用量较小时,产物水不能及时从体系中排出,出水比较慢,此时增大带水剂用量,有利于水的排出。当带水剂用量大到足以保证水及时从体系排出时,再增大带水剂用量,反而使得体系沸点降低过多,反应温度下降导致反应速率减慢,单位时间内出水量降低。图3表示于不同带水剂用量下反应温度随时间的变化关系。从实验可知,带水剂用量以10 mL为最佳。

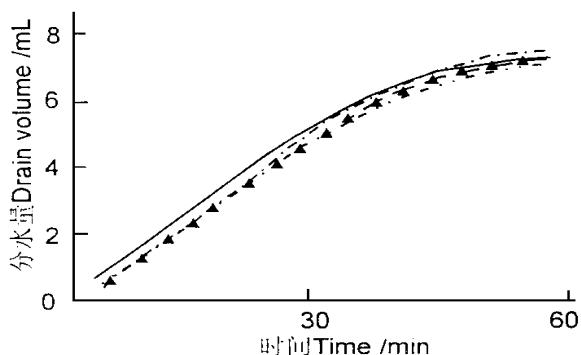


图2 不同甲苯用量下出水量与时间的关系

Fig. 2 Relation of water drained and time under different volume of toluene

—: 5 mL; ····: 10 mL; —▲—: 20 mL; -·-·-: 30 mL

3.2 动力学曲线的特征及实验数据的选取

由图4可以看出,分水量-时间关系曲线和温度-时间关系曲线均出现较为明显的拐点,在拐点前后,分水量和温度随时间的变化规律是不同的。利用式(20)对实验数据进行处理,结果的准确性关键看实验点的选取是否可靠。实验曲线表明,在反应初始阶段,因回流的影响,反应温度出现少许下降,不符合反应的基本规律,应予以排除。在实验中虽然采取了

适宜的加热功率、搅拌速率、分水器保温等措施,在反应后期仍然难以避免因出水不及时而出现平衡的趋势,而这一平衡在反应后期随着生成水量减少,反应温度升高而更加严重,动力学规律已不能满足式(1)所描述的单向反应的特征。经过计算我们发现,选取转化率在0.1~0.85之间的数据点,可基本消除实验中的系统误差。

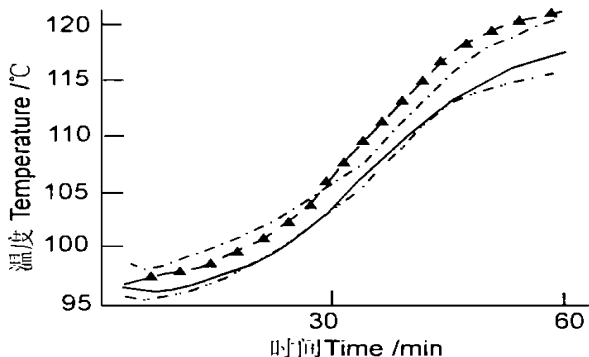


图3 不同甲苯用量下温度与时间的关系

Fig. 2 Relation of temperature and time under different volume of toluene

-·-·-: 5 mL; —▲—: 10 mL; —: 20 mL; -·-·-: 30 mL

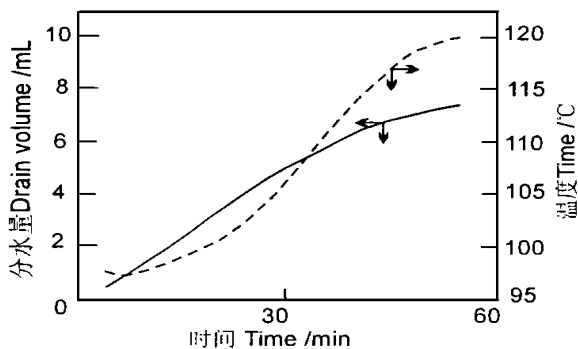


图4 分水量-时间关系曲线及温度-时间关系曲线

Fig. 4 Curvilinear of drain volume-time and temperature-time

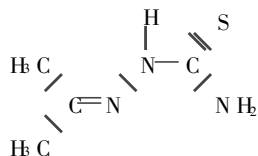
表1 动力学参数的计算结果 ($n=m=1$)

Table 1 Calculated results of kinetic parameters ($n=m=1$)

实验编号 No.	表观活化能 Apparent activation energy (kJ mol^{-1})	指前因子 Pre-exponential factor ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient	拟合方差 Variance of the fit
1	198.46	5.0435D25	0.9968	4.000D-04
2	200.14	7.1406D25	0.9943	3.745D-04
3	197.52	3.6917D25	0.9986	6.521D-04
4	196.43	1.4716D25	0.9916	5.437D-04
5	198.74	4.7985D25	0.9977	3.101D-04
6	195.57	2.6470D25	0.9945	7.251D-04
7	196.78	3.2735D25	0.9972	4.378D-04
8	198.23	4.7265D25	0.9968	3.778D-04
9	199.68	6.8705D25	0.9957	5.124D-04
10	197.86	2.9872D25	0.9979	2.163D-04

(下转第24页 Continue on page 24)

(1) $\angle \text{N} (2) - \text{C} (1) - \text{N} (1)$, 为 117.40° , 均与理想的 120° 接近, 表明 $\text{C} (1)$ SP^2 杂化成键, 但 $\text{C} (1) - \text{S}$ 为双键, 由于电子排斥作用使 $\angle \text{N} (2) - \text{C} (1) - \text{N} (1)$ 的键角变小。对于 $\text{C} (2)$ 进行同样的比较也可得出 $\text{C} (2)$ 为 SP^2 杂化成键的结论。另外 S 原子是处在关于 $\text{C} (1) - \text{N} (2)$ 键的 $\text{N} (3)$ 的反位。综上所述化合物在晶体中是以如下形式存在:



参考文献

- 1 F. Duus, Inr Barton SD, Ollis W D. Comprehensive organic chemistry. Oxford Pergamon, 1979, 3 452.
- 2 Campbell M JM. Copper(II) complexes with 2-aminobenzimidazole and 2-(aminomethyl-benzimidazole). Coord Chem Rev, 1975, 15: 279.
- 3 Talegaonkar Jyoti, Mukhija Suman, Boparai KS. Determination of thiosemicarbazones by reaction with ω -bromoacetophenone. Talanta, 1982, 29 327.
- 4 Mukhija Suman, Talegaonkar Jyoti, Boparai KS. Determination of thiosemicarbazones with sodium methoxide. Natt Acad Sci Lett, 1982, 5(2): 231.
- 5 Pardhasardi V, Gonda B Thimme. Kinetics and mechanism of oxidation of thiosemicarbazone by acid bromate. Indian J Chem Sed A: Inorg Bio-inorg Phys Theor Anal Chem, 1992, 31A(3): 175.

- 6 Varshney AK, Varshney Sarita. Coordination behavior of semicarbazones and thiosemicarbazones towards stannous ion. Bull Pd Acad Sci Chem, 1989, 37(1-2): 1.
- 7 Kanoongo Netta, Singh RV et al. Coordination behavior of thiosemicarbazones toward tungsten(VI). J Prakt Chem, 1990, 332(5): 815.
- 8 Saxena A K, Koacher J K, Tandon J P. Structural features of some organotin(IV) complexes of semi- and thio-semicarbazones. Polyhedron, 1984, 3 681.
- 9 Sulekh Chandra. Reactions of coordinated mercaptide group -III. Reactions of acyl chlorides on bis(thiosemicarbazono) chelates of nickel(II). Polyhedron, 1985, 4(4): 663.
- 10 Baker P K, Ridyard S D. The reactions of the bis(but-2-yne) complex $[\text{W}(\text{C}(\text{O})(\text{N}(\text{C}(\text{M}(\text{E}))\text{Me}_2))_2]$ with benzaldehyde semicarbazone and thiosemicarbazones. Polyhedron, 1993, 12(17): 2105.
- 11 Campbell M JM, Morrison E et al. The synthesis and X-ray crystal structure of the monodentate(s) thiosemicarbazide and thiosemicarbazone complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^2-\text{C}_5\text{H}_5)][\text{PF}_6]$. Polyhedron, 1989, 8 2371.
- 12 Siang-Guan Teoh, Show-Hing Ang et al. Synthesis, crystal structure and biological activity of bis(acetone thiosemicarbazones) dichlorodiphenyltin(IV). J Chem Soc, Dalton Trans. 1997, (4): 465.
- 13 Thimmaiah KN, Lloyd WD et al. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum(V) in molybdenum steels. Microchem J, 1985, 32(3): 281.

(责任编辑: 蒋汉明 黎贞崇)

(上接第 2 页 Continue from page 21)

3.3 计算结果

对 $0 \leq X \leq 0.85$ (20个实验点) 的 10组数据进行一元线性回归, 结果见表 1

计算结果表明, 在给定条件下, 按式 (20) 进行线性回归, 线性化程度是很显著的, 相关系数均在 0.99 以上, 而且 $n = m = 1$, 符合酯化反应的一般特点。对计算结果进行平均, 可得给定实验条件下硫酸钛催化乙酸正丁酯合成反应的表观活化能为 $197.94 \text{ J mol}^{-1}$, 指前因子为 $4.265 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。计算结果的一致性充分说明将非等温动力学分析法应用于外加催化剂的液-固酯化反应的动力学研究是

简便、可行的

参考文献

- 1 赵继芳. 偏苯三甲酸酐与 α -乙基己醇非酸催化酯化合成偏苯三甲酸三(α -乙基己)酯. 石油化工, 1993, 22(7): 461.
- 2 Falconer J L. Temperature-programmed desorption and reaction applications to supported catalysts. Catal Rev Sci Eng, 1983, 25: 141.
- 3 段雪等. 非等温硼酸酯化反应动力学研究. 化学学报, 1992, 50(11): 1051.
- 4 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988, 313.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)