

乙酰柠檬酸三丁酯合成反应的热力学分析

王伟¹, 钱文珍¹, 刘宝勇¹, 李洪光²

(1.兰州交通大学 化学与生物工程学院,甘肃 兰州 730070;2.山东大学 化学与化工学院,
胶体与界面化学教育部重点实验室,山东 济南 250100)

摘要 采用基团贡献法分别估算了柠檬酸(CA)、正丁醇(NBA)、柠檬酸三丁酯(TBC)、乙酸酐(AR)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)和醋酸(AA)的热力学数据,通过计算分别得到了不同温度下直接酯化合成 TBC 液相反应和乙酰化合成 ATBC 液相反应的标准摩尔反应焓变、标准摩尔反应熵变、标准摩尔反应吉布斯自由能变及化学反应平衡常数,并进一步对上述两反应进行了热力学分析.分析结果表明:在合成温度范围内,NBA 与 CA 的直接酯化反应为自发吸热过程,升高温度有利于反应正向进行;TBC 与 AR 的乙酰化反应为自发放热过程,降低温度有利于反应正向进行.

关键词 柠檬酸三丁酯;乙酰柠檬酸三丁酯;基团贡献法;热力学分析

中图分类号 Q642.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Thermodynamic Analysis of Acetyl Tributyl Citrate Synthesis

WANG Wei¹, QIAN Wenzhen¹, LIU Baoyong¹, LI Hongguang²

(1.School of Chemical and Biological Engineering,Lanzhou Jiaotong University,Lanzhou 730070,China;2.Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry,School of Chemistry and Chemical Engineering,Shandong University, Ministry of Education,Jinan 250100,China)

Abstract The group contribution method was used to estimate the thermodynamic properties of citric acid (CA), n-butanol (NBA), tributyl citrate (TBC), acetic anhydride (AR), acetyl tributyl citrate (ATBC) and acetic acid (AA). And thermodynamic data of direct esterification synthesis TBC liquid reaction and acetylation synthesis ATBC liquid reaction in different temperature, such as standard molar reaction enthalpy change, standard molar reaction entropy change, standard molar Gibbs free energy change and equilibrium constants of chemical reaction, were further calculated, respectively. Furthermore, thermodynamic analysis of above reactions show that the direct esterification reaction of NBA and CA is an spontaneous endothermic reaction and the reaction occurs more easily at higher temperature in the synthetic temperature range. On the other hand, the acylation reaction of TBC and AR is an exothermic spontaneous process and lower temperature favors the formation of products.

Key words tributyl citrate; acetyl tributyl citrate; group contribution method; thermodynamics analysis

收稿日期:2020-11-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21875129)资助

通信作者:李洪光,男,汉族,博士,研究员,研究方向:物理化学,E-mail: hgli@sdu.edu.cn; 刘宝勇,男,汉族,博士,副教授,研究方向:化学工程,E-mail: liuby@mail.lzjtu.cn.

0 引言

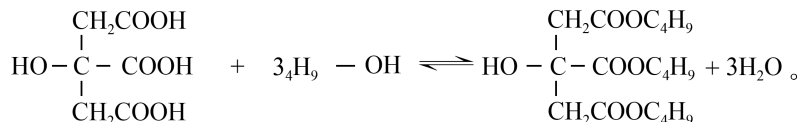
塑料加工过程中需要加入各种添加剂来提升其工艺性能和加工效率,改进制品性能、价值及寿命^[1]。其中增塑剂是必不可少的一种添加剂,用来增加聚合物的可塑性,同时不影响其本质特性。目前,塑料工业中使用的增塑剂主要是邻苯二甲酸酯类^[2],综合性能良好,挥发性小。但是,邻苯二甲酸酯类化合物具有雌激素效应,长期接触可对人类和动物的行为和生殖能力产生不良影响,部分种类甚至具有潜在的致癌、致畸和致突变效应^[3]。而柠檬酸酯类是一类新型环保增塑剂,无毒无味,可替代邻苯二甲酸酯类传统增塑剂,如柠檬酸三丁酯(TBC)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)、柠檬酸三辛酯(TOC)等^[4]。其中,TBC具有无毒、无气味、抗霉、塑化效果好等优点^[5],ATBC是将TBC乙酰化后衍生出的新型无毒环保增塑剂,在继承了TBC的一系列优良性能的同时由于封闭了羟基而引入支链,与用线性增塑剂增塑的体系相比,使用支化聚合物增塑剂将增加体系的流动性,同时与低摩尔质量增塑剂相比,支化聚合物的高摩尔质量和蓬松度显著降低了其挥发性和扩散性^[6]。而且,ATBC比TBC毒性更小^[7]。因此,TBC和ATBC都是邻苯类增塑剂的最佳替代品。

热力学数据是化学反应过程分析、工艺放大优化和工程设计的必需基础数据。基团贡献法是估算化合物物理化学性质的一种准确性高、适用范围广、计算过程简便、通用性强的经典热力学方法。张继龙等^[8]采用基团贡献法对酯交换反应制备油酸甲酯进行了热力学数据估算并进行了反应热力学分析;王琳琳等^[9]利用基团贡献法对枞酸与甲醇直接酯化反应进行了热力学数据估算并进行了反应热力学分析;付丽丽等^[10]通过基团贡献法对油酸甲酯合成反应进行了热力学数据估算并进行了反应热力学分析。但是,利用基团贡献法对TBC和ATBC合成反应的热力学数据估算和分析相关报道较少,杨浩等^[11]基于反应体系为气相对CA与NBA合成TBC进行了热力学数据估算和分析;林金清^[12]等人对TBC合成以分水和不分水两种情况分别进行了热力学数据估算和分析。针对实际液相反应过程,本文进行了常压下液相反应直接酯化合成TBC和乙酰化合成ATBC的热力学数据估算和分析,为TBC和ATBC合成过程开发提供基础数据。

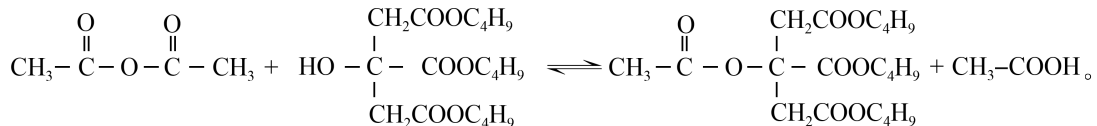
1 计算内容与过程分析

1.1 反应方程式

NBA和CA直接酯化反应生成TBC,化学反应方程式如



TBC与AR乙酰化反应生成ATBC,化学反应方程式如



1.2 计算路径设计

对于评价化学反应而言,化学反应平衡常数是最关键的参数,其可根据Van't Hoff方程^[13]进行不同温度下化学反应标准平衡常数 K^θ 的计算。若已知特定温度下反应的标准摩尔反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\theta(T)$,可计算该反应温度下的 K^θ ,即

$$K^\theta(T) = e^{\frac{-\Delta_r G_m^\theta(T)}{RT}}, \quad (1)$$

式中 T 为温度,K; $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 为温度 T 下标准摩尔反应吉布斯自由能变,可用式(2)进行计算,J/mol; R 为气体摩尔常数,其数值为8.314 J/(mol·K)。

由式(3)-(4)可计算在不同温度下液相反应体系的标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta(l, T)$ 和标准摩尔反应熵变 $\Delta_r S_m^\theta(l, T)$

$$\Delta_r G_m^\theta(l, T) = \Delta_r H_m^\theta(l, T) - T \cdot \Delta_r S_m^\theta(l, T), \quad (2)$$

$$\Delta_r H_m^\theta(l, T) = \sum n_i \Delta_f H_m^\theta(l, T), \quad (3)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(l, T) = \sum n_i S_m^\theta(l, T), \quad (4)$$

式中 T 为反应温度, K; $\Delta_r H_m^\theta(l, T)$ 为温度 T 下液相体系的标准摩尔反应焓变, J/mol; $\Delta_r S_m^\theta(l, T)$ 为反应温度 T 下液相体系的标准摩尔反应熵变, J/(mol · K); $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 为温度 T 下液态物质的标准摩尔生成焓, J/mol; n_i 为化学反应计量数; $S_m^\theta(l, T)$ 为反应温度 T 下液态物质的标准摩尔熵, J/(mol · K)。

标准态下在 383-433 K^[2,14,15] 范围内, NBA 与 CA 直接酯化合成 TBC 的过程是一个液相过程^[12]; 标准态下在 333-363 K^[16,17] 范围内, TBC 乙酰化反应体系中的各物质(除水外, 水已与夹带剂以气相形式除去)都是液态, 所以乙酰化反应也是在液相中完成的。液相反应体系的热力学分析需要反应体系中各物质液态时不同温度下的热力学性质, 而

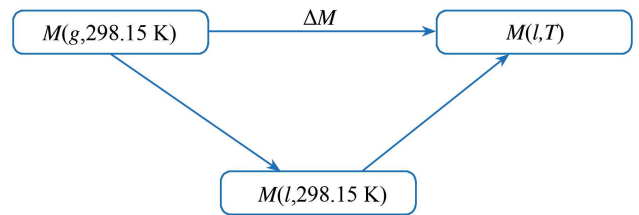


图 1 计算路径设计图

这些热力学数据往往无法查到。而 298.15 K 下气态物质的热力学性质可根据 Benson 基团贡献法计算得到。焓、熵、吉布斯自由能都是状态函数, 根据状态函数变化值只与系统始态和终态有关而与具体路径无关的特征设计了计算路径, 以便于求出所需液态物质的热力学性质。具体计算路径如图 1 所示, 其中 M 表示状态函数; l 表示物质为液态; g 表示物质为气态; ΔM 为物质终态变化所导致对应状态函数的增量。

1.3 计算过程分析

液态物质由 298.15 K 升温到不同反应温度时, 可通过式(5)-(6)计算出反应体系中各物质在不同反应温度的 $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 和 $S_m^\theta(l, T)$, 进而再用式(3)-(4)计算出反应在不同温度下的 $\Delta_r H_m^\theta(l, T)$ 和 $\Delta_r S_m^\theta(l, T)$

$$\Delta_f H_m^\theta(l, T) = \Delta_f H_m^\theta(l, 298.15) + \int_{298.15}^T C_{pl} dT, \quad (5)$$

$$S_m^\theta(l, T) = S_m^\theta(l, 298.15) + \int_{298.15}^T \frac{C_{pl}}{T} dT, \quad (6)$$

式中 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 为液态物质在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓, J/mol; C_{pl} 为各物质熔点 to 沸点间的液态摩尔恒压热容, J/(mol · K); $S_m^\theta(l, 298.15)$ 为液态物质在 298.15 K 下的标准摩尔熵, J/(mol · K)。

通过 Benson 基团贡献法估算出 298.15 K 下各反应体系中每种物质气态时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和标准摩尔熵 $S_m^\theta(g, 298.15)$, 再估算出 298.15 K 下的相应物质的标准摩尔蒸发焓 $\Delta_v H_m^\theta, 298.15$ 和标准摩尔蒸发熵 $\Delta_v S_m^\theta, 298.15$, 进而可以得到 298.15 K 下液态物质的 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(l, 298.15)$ 。即

$$\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15) = \Delta_f H_m^\theta(g, 298.15) - \Delta_v H_m^\theta, 298.15, \quad (7)$$

$$S_m^\theta(l, 298.15) = S_m^\theta(g, 298.15) - \Delta_v S_m^\theta, 298.15, \quad (8)$$

式中 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 为 298.15 K 下物质液态时的标准摩尔生成焓, J/mol; $\Delta_v H_m^\theta, 298.15$ 为 298.15 K 下物质的标准摩尔蒸发焓, J/mol; $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 为 298.15 K 下物质气态时的标准摩尔生成焓, J/mol; $S_m^\theta(l, 298.15)$ 为 298.15 K 下物质液态时的标准摩尔熵, J/(mol · K); $S_m^\theta(g, 298.15)$ 为 298.15 K 下物质气态时的标准摩尔熵, J/(mol · K); $\Delta_v S_m^\theta, 298.15$ 为 298.15 K 下物质的标准摩尔蒸发熵, J/(mol · K)。

(1) $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(g, 298.15)$ 采用 Benson 基团贡献法^[18]可估算出 298.15 K 下各物质的 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(g, 298.15)$ 。即

$$\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15) = \sum N_k \Delta_f H_{m,k}^\theta, \quad (9)$$

$$S_m^\theta(g, 298.15) = \sum N_k S_{m,k}^\theta - R \ln N_{ts} + R \ln N_{oi}, \quad (10)$$

式中 N_k 为基团数; N_{ts} 为总的对称数; N_{oi} 为分子的光学异构体数目。

(2) $\Delta_v H_{m,b}^\theta$ 和 $\Delta_v H_{m,298.15}^\theta$ 的计算式(7)中 $\Delta_v H_{m,298.15}^\theta$ 的计算是先估算标准沸点下各物质的标准摩尔蒸发焓 $\Delta_v H_{m,b}^\theta$, 再通过 Watson 方程计算标准态下 298.15 K 时物质的标准摩尔蒸发焓 $\Delta_v H_m^\theta$ 得到。 $\Delta_v H_{m,b}^\theta$ 可根据 Vetere 公式计算^[18], 即

$$\Delta_v H_{m,b}^\theta = R T_b \left(A + B \ln T_b + \frac{C T_b^{1.72}}{M} \right), \quad (11)$$

式中 $\Delta_v H_{m,b}^\theta$ 为沸点下的标准摩尔蒸发焓, J/mol; R 为气体摩尔常数, 其数值为 8.314 J/(mol · K); T_b 为沸点, K; A 、 B 、 C 为常数, M 为假想的摩尔质量, 一般为物质的真实摩尔质量。

再根据 Watson^[18] 方程计算出其他温度的蒸发焓即

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r,2}}{1 - T_{r,1}} \right)^n, \quad (12)$$

式中 ΔH_{v2} 为在状态 2 下的蒸发焓, J/mol; ΔH_{v1} 为状态 1 下的蒸发焓, J/mol; $T_{r,2}$ 为状态 2 下的对比温度, 量纲为 1; $T_{r,1}$ 为状态 1 下的对比温度, 量纲为 1; n 为指数。

结合式(12), 再利用式(13)-(14)可计算出在对应温度下各物质的 $\Delta_v H_{m,T}^\theta$ 和 $\Delta_v S_{m,T}^\theta$, 在这里 n 取 0.38。即

$$\Delta_v H_{m,T}^\theta = \Delta_v H_{m,b}^\theta \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r,b}} \right)^{0.38}, T_r = \frac{T}{T_c}, T_{r,b} = \frac{T_b}{T_c}, \quad (13)$$

$$\Delta_v S_{m,T}^\theta = \frac{\Delta_v H_{m,T}^\theta}{T}, \quad (14)$$

式中 $\Delta_v H_{m,T}^\theta$ 为温度 T 下物质的标准摩尔蒸发焓, J/mol; $T_{r,b}$ 为物质沸点下的对比温度, 量纲为 1; $\Delta_v H_{m,b}^\theta$ 为物质在沸点下的标准摩尔蒸发焓, J/mol; T 为温度, K; T_c 为临界温度, K; T_b 为沸点, K; $\Delta_v S_{m,T}^\theta$ 为温度 T 下物质的标准摩尔蒸发熵, J/(mol · K)。

采用 Constantinou-Gani 基团贡献法^[18] 估算 T_c 和 T_b , 即

$$T_c = 181.128 \ln \left[\sum_k N_k (tc1k) + W \sum_j M_j (tc2j) \right], \quad (15)$$

式中 N_k 为一级基团数目, $tc1k$ 为一级基团对临界温度的贡献值; M_j 为二级基团的数目, $tc2j$ 为二级基团对临界温度的贡献值, 一级基团计算时 W 值设为 0, 二级计算时设为 1。

$$T_b = 204.359 \ln \left[\sum_k N_k (tb1k) + W \sum_j M_j (tb2j) \right], \quad (16)$$

式中 N_k 为一级基团数目, $tb1k$ 为一级基团对沸点的贡献值, M_j 为二级基团的数目, $tb2j$ 为二级基团对沸点的贡献值, 一级基团计算时 W 值设为 0, 二级计算时设为 1。

(3) C_{pl} 的计算 采用 RD 基团贡献法^[18] 计算各物质从熔点到沸点的液态摩尔恒压热容的表达式。此法可以表示为

$$C_{pl} = R \left[A + B \frac{T}{100} + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (17)$$

式中 R 为气体摩尔常数, 8.314 J/(mol · K); T 为温度, K。参数 A 、 B 和 D 由下式计算求得。

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i, B = \sum_{i=1}^k n_i b_i, D = \sum_{i=1}^k n_i d_i, \quad (18)$$

式中 n_i 为 i 类基团的个数; k 为不同种类的基团的总数; 参数 a_i 、 b_i 、 d_i 为液态摩尔恒压热容相应常数的贡献值。

综上所述, 基于图 1 中的设计路径再根据上述的逆分析过程, 通过以上各种计算方法估算出所需热力学数据, 最终可利用计算结果对反应体系进行热力学分析。

表 1 298.15 K 下各物质气态时的 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(g, 298.15)$ 计算值和误差分析

物质	$\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$	$\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$	$\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$	$S_m^\theta(g, 298.15)$	$S_m^\theta(g, 298.15)$	$S_m^\theta(g, 298.15)$
	/kJ · mol ⁻¹	文献值 ^[19] /kJ · mol ⁻¹	相对误差 /%	/J · (mol · K) ⁻¹	文献值 ^[19] /J · (mol · K) ⁻¹	相对误差 /%
NBA(g)	-275.75	-274.9	0.31	361.44	-	-
CA(g)	-1391.13	-	-	548.96	-	-
TBC(g)	-1544.10	-	-	1071.73	-	-
AR(g)	-573.50	-572.5	0.17	389.95	-	-
ATBC(g)	-1730.14	-	-	1169.71	-	-
AA(g)	-433.80	-432.2	0.37	282.49	283.5	0.35
H ₂ O(g) ^[18]	-	-241.81	-	-	188.83	-

说明: 表 1 中计算各物质 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$, $S_m^\theta(g, 298.15)$ 数据的 Benson 基团贡献值来源于文献^[20]。

2 计算结果

2.1 298.15 K 下各物质气态时的 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(g, 298.15)$

因缺少 CA 和 NBA 直接酯化反应体系以及 TBC 乙酰化反应体系中各物质的基础热力学数据,则需要对以上两反应体系中各种物质进行热力学数据的估算。通过 Benson 基团贡献法计算的 $\Delta_f H_m^\theta(g, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(g, 298.15)$ 值及误差分析见表 1。

2.2 相变数据及物质液相热力学数据

(1) T_b 和 T_c 直接酯化反应体系和乙酰化反应体系中各物质 T_b 和 T_c 估算值和误差分析如表 2 所示。

表 2 各物质的沸点 T_b 和临界温度 T_c 计算值和相对误差分析

物质	T_b/K	T_c/K	T_b 文献值/K	T_b 相对误差/%	T_c 文献值 ^[19] /K	T_c 相对误差/%
NBA	393.90	560.76	390.88 ^[19]	0.77	563.0	0.397
CA	632.25	812.79	-	-	-	-
TBC	646.20	819.43	657.77 ^[21-23]	1.86	-	-
AR	397.81	570.79	412.65 ^[19]	3.60	606	5
ATBC	653.13	829.30	-	-	-	-
AA	391.20	569.96	391.05 ^[19]	0.038	590.7	3.5

说明:TBC 的 T_b 文献值是根据参考文献数据通过曲线拟合得到的。

(2) $\Delta_v H_m^\theta(298.15)$ 和 $\Delta_v S_m^\theta(298.15)$ 以及 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(l, 298.15)$ 各物质的 $\Delta_v H_m^\theta(298.15)$ 和 $\Delta_v S_m^\theta(298.15)$ 以及 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 和 $S_m^\theta(l, 298.15)$ 计算结果和误差分析如表 3 所示。

表 3 各物质在 298.15 K 下的 $\Delta_v H_m^\theta(298.15)$ 、 $\Delta_v S_m^\theta(298.15)$ 、 $\Delta_f H_m^\theta(l, 298.15)$ 、 $S_m^\theta(l, 298.15)$ 计算值及误差分析

物质	$\Delta_v H_m^\theta(298.15)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_v S_m^\theta(298.15)$ /J·(mol·K) ⁻¹	$\Delta_f H_m^\theta$	$\Delta_f H_m^\theta$	$\Delta_f H_m^\theta$	$S_m^\theta(l, 298.15)$	$S_m^\theta(l, 298.15)$	S_m^θ 相对 误差/%
			(l, 298.15) /kJ·mol ⁻¹	(l, 298.15) 文献值/kJ·mol ⁻¹	(l, 298.15) 相对误差/%	(l, 298.15) /J·(mol·K) ⁻¹	文献值 ^[19] /J·(mol·K) ⁻¹	
NBA(l)	52.41	175.79	-328.16	-327.3 ^[19]	0.26	185.65	225.8	17.78
CA(l)	87.37	293.05	-1478.50	-1543.8(s) ^[19]	4.23	255.91	-	-
TBC(l)	92.12	308.98	-1636.22	-1659.47 ^[12]	0.14	762.75	-	-
AR(l)	41.64	139.68	-615.14	-624.4 ^[19]	1.50	250.27	286.6	12.67
ATBC(l)	92.74	311.05	-1822.88	-1848(s)	1.4	858.66	-	-
AA(l)	42.88	143.83	-476.68	-484.3 ^[19]	1.60	138.66	159.8	13.23

(3) C_{pl} 计算结果 采用 RD 基团贡献法对各物质液态摩尔恒压热容 C_{pl} 的计算结果和误差分析如表 4 所示。

表 4 各物质的液态摩尔恒压热容 C_{pl} 计算结果和误差分析

物质	$C_{pl}/J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	298.15 K 下 C_{pl} 计算值	298.15 K 下 C_{pl} 文献值	相对误差 /%
		/J·(mol·K) ⁻¹	/J·(mol·K) ⁻¹	
NBA	$198.2989 - 0.759T + 0.002297T^2$	176.22	177.2 ^[19]	0.55
CA	$-111.446 + 2.204303T - 0.00146T^2$	-	-	-
TBC	$313.8701 + 1.49701T - 0.00036T^2$	-	-	-
AR	$173.19 - 0.1642T + 0.0007T^2$	186.46	189.8 ^[24]	1.76
ATBC	$582.537 + 0.238411T + 0.000835T^2$	-	-	-
AA	$45.7619188 + 0.242866905T + 0.0000390675T^2$	121.65	123.3 ^[19]	1.34
H ₂ O(g) ^[18]	$36.54003 - 0.0348T + 0.0001168T^2$	-	-	-

注:AR 的液态摩尔恒压热容计算是以 Ducros 基团贡献法^[25]分别计算出在 -25、0、25、50、75、100 °C 时的液态摩尔恒压热容值,再通过曲线拟合得到的液态摩尔恒压热容计算公式。

从以上数据的相对误差分析可知反应体系中各物质在 298.15 K 下的 $\Delta_f H_m^\theta$ 估算结果是可靠的,最大误差仅为 4.23%,而 S_m^θ 的估算结果与文献数据的最大相对误差为 17.78%。误差较大是因为其他温度(除沸点)下的蒸发熵估算方法少,蒸发熵测定数据收集少,估算极难,误差大;由于 $\Delta_f H_m^\theta$ 要比 S_m^θ 大 3 个数量级,因此在利用式(2)计算 $\Delta_r G_m^\theta$ 时, S_m^θ 对其的影响很小,所以这里 17.78% 的误差是可以接受的。

(4) $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 和 $S_m^\theta(l, T)$ 。在已知各物质的液态摩尔恒压热容情况下,用公式(5)-(6)可计算出各物质在不同温度下的 $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 和 $S_m^\theta(l, T)$, 计算结果分别如表 5 和表 6 所示:

表 5 直接酯化反应体系各物质在不同温度下的 $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 和 $S_m^\theta(l, T)$

温度 /K	NBA		CA		TBC		H ₂ O	
	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(g, T)$	$S_m^\theta(g, T)$
	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹
383	-310.54	237.29	-1438.70	372.84	-1569.89	957.97	-238.56	198.40
393	-308.05	243.72	-1433.46	386.35	-1561.48	979.64	-238.15	199.45
403	-305.45	250.26	-1428.11	399.78	-1552.96	1001.06	-237.74	200.49
413	-302.74	256.90	-1422.67	413.14	-1544.31	1022.25	-237.32	201.51
423	-299.91	263.65	-1417.12	426.41	-1535.54	1043.23	-236.90	202.52
433	-296.97	270.53	-1411.47	439.60	-1526.66	1063.99	-236.47	203.53

表 6 乙酰化反应体系各物质在不同温度下的 $\Delta_f H_m^\theta(l, T)$ 和 $S_m^\theta(l, T)$

温度 /K	TBC		AR		ATBC		AA	
	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$	$\Delta_f H_m^\theta(l, T)$	$S_m^\theta(l, T)$
	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹	/kJ · mol ⁻¹	/J · (mol · K) ⁻¹
333	-1609.96	846.03	-608.48	271.45	-1797.06	940.92	-472.26	152.67
338	-1606.08	857.58	-607.49	274.39	-1793.27	952.19	-471.60	154.64
343	-1602.17	869.07	-606.50	277.30	-1789.47	963.36	-470.94	156.59
348	-1598.23	880.47	-605.50	280.20	-1785.65	974.42	-470.27	158.53
353	-1594.26	891.80	-604.49	283.07	-1781.80	985.39	-469.59	160.47
358	-1590.26	903.06	-603.48	285.93	-1777.94	996.26	-468.90	162.40
363	-1586.22	914.25	-602.45	288.78	-1774.06	1007.03	-468.21	164.32

3 反应体系的热力学分析

3.1 直接酯化反应过程

采用分水情况,利用由式(3)、式(2)、式(1)分别计算得到的在 383-433 K 范围内反应体系的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 K^θ 结果对温度进行作图,如图 2 所示。

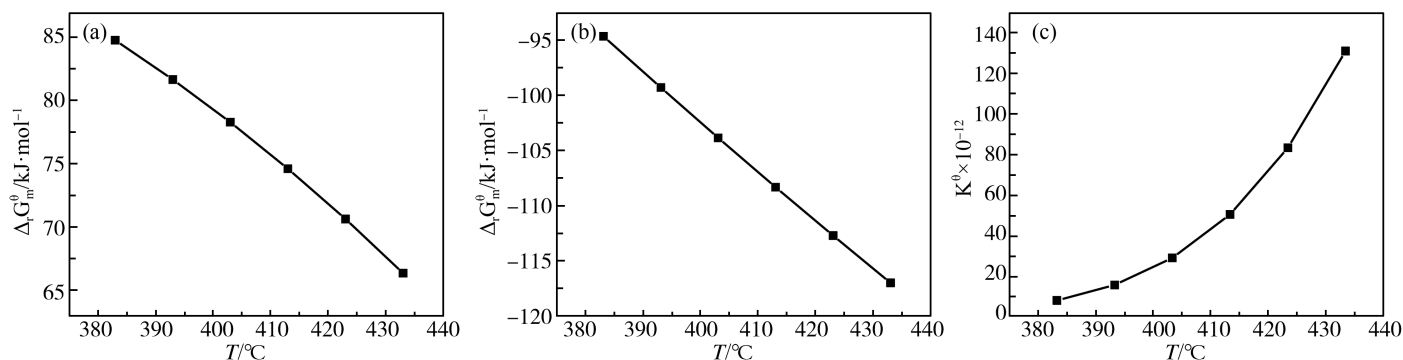


图 2 直接酯化反应体系中(a) $\Delta_r H_m^\theta$ 、(b) $\Delta_r G_m^\theta$ 、(c) K^θ 随 T 的变化

由图 2(a)可知,在 383-433 K 范围内直接酯化反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 始终大于零并随着温度升高 $\Delta_r H_m^\theta$ 呈递减趋势(从 84.76 kJ/mol 减小到 66.32 kJ/mol),表明此反应是一个吸热反应,随着温度的升高反应的吸热量

减小;图 2(b)表明 $\Delta_r G_m^\ominus$ 始终小于零且随着温度的升高而减小(从 -94.66 kJ/mol 减小到 -117.01 kJ/mol),表明在 $383\text{--}433 \text{ K}$ 范围内 CA 与 NBA 的直接酯化反应是自发进行的且温度越高该酯化反应向正反应方向自发进行的趋势越大,即温度越高越有利于该反应向正反应方向自发进行;图 2(c)揭示在 $383\text{--}433 \text{ K}$ 范围内, K^\ominus 随着温度的升高而增加(其数值从 8.14×10^{12} 加到 1.31×10^{14}),说明温度越高反应程度越大,反应平衡转化率越高,即升高温度有利于反应向正反应方向进行。

3.2 乙酰化反应过程

利用由式(3)、(2)、(1) 分别计算得到的在 $333\text{--}363 \text{ K}$ 范围内反应体系的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 结果对温度进行作图,如图 3 所示。

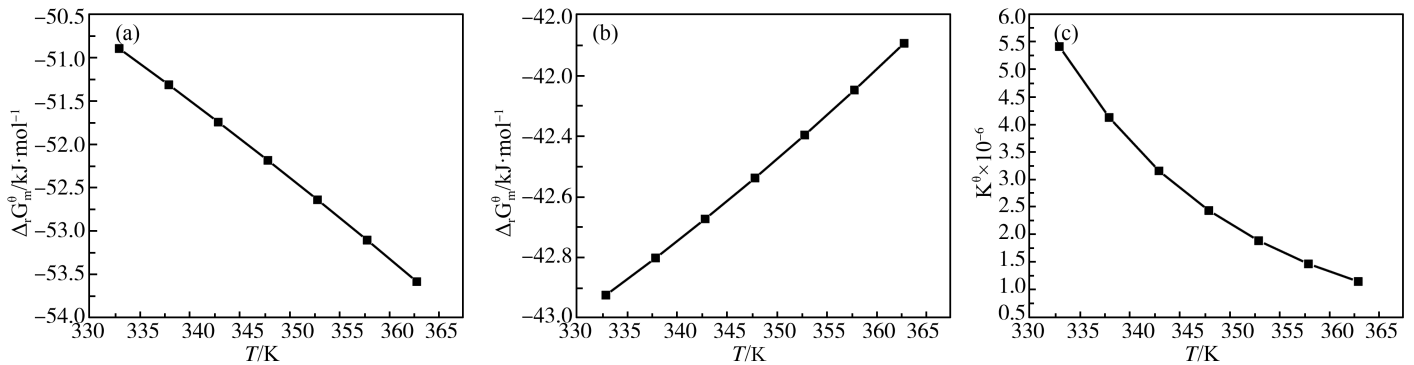


图 3 乙酰化反应体系中(a) $\Delta_r H_m^\ominus$ 、(b) $\Delta_r G_m^\ominus$ 、(c) K^\ominus 随 T 的变化

由图 3(a)可知,在 $333\text{--}363 \text{ K}$ 范围内 TBC 和 AR 反应生成 ATBC 的乙酰化反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 始终小于零且随着温度升高 $\Delta_r H_m^\ominus$ 呈减小趋势(从 -50.88 kJ/mol 减小到 -53.59 kJ/mol),表明此反应是一个放热反应,随着温度的升高,反应的放热量增加;图 3(b)揭示 $\Delta_r G_m^\ominus$ 始终小于零且随着温度的升高而略增大(从 -42.92 kJ/mol 增加到 -42.09 kJ/mol),表明在 $333\text{--}363 \text{ K}$ 范围内反应是自发进行的且温度越高该反应向正反应方向的自发趋势越小,越不利于反应向正反应方向自发进行;图 3(c)可知在 $333\text{--}363 \text{ K}$ 范围内, K^\ominus 随着温度的升高而减小(从 5.41×10^6 减小到 1.14×10^6),表明温度越高反应程度越小,反应越不完全,升温不利于反应向正反应方向进行。

4 结论

ATBC 的合成需要经过两步反应,首先 CA 与 NBA 直接酯化反应得到 TBC,然后 AR 与 TBC 乙酰化反应得到 ATBC。采用基团贡献法得到两反应体系中各物质的热力学基础数据,并利用所得数据进行不同温度下各反应体系的标准摩尔反应焓变、标准摩尔反应吉布斯自由能变和化学反应平衡常数的计算,通过计算结果进一步分别对两反应体系进行了热力学分析。分析结果表明:CA 与 NBA 直接酯化反应在 $383\text{--}433 \text{ K}$ 范围内是一个能自发进行的吸热反应,升高温度有利于该反应向正反应方向进行;TBC 乙酰化反应在 $333\text{--}363 \text{ K}$ 范围内是自发进行的放热反应,升高温度不利于该反应向正反应方向进行。此外,两反应的化学反应平衡常数都很大($K > 10^5$)。

参 考 文 献

- [1] 程倡柏.精细化工产品的合成及应用[M].第 3 版,大连:大连理工大学出版社,2005.
- [2] 胡雯珊,陈金伟,冯安生,等.环保型增塑剂柠檬酸正丁酯的绿色合成工艺[J].工程塑料应用,2019,47(7):129-133.
- [3] 宋雪英,崔小维,李嘉康,等.邻苯二甲酸酯类塑化剂的土壤生态毒理学研究进展[J].生态环境学报,2016,25(11):1885-1890.
- [4] 蒋平平.环保增塑剂[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [5] 吴广文,王广建,丁浩,等.绿色环保增塑剂柠檬酸三正丁酯的催化合成[J].应用化工,2007,(12):1201-1203+1206.
- [6] LINDSTRÖM A, HAKKARAINEN M. Migration resistant polymeric plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4):2458-2467.
- [7] 魏猛.环保增塑剂柠檬酸酯合成及乙酰化研究[D].无锡:江南大学,2009.

- [8] 张继龙,赵志全,乔燕,等.酯交换制油酸甲酯的基团贡献法热力学分析[J].化工学报,2012,63(6):1684-1690.
- [9] 王琳琳,陈建云,梁杰珍,等.枞酸与甲醇酯化反应的基团贡献法热力学分析[J].化工学报,2013,64(6):1900-1902+1905-1906.
- [10] 付丽丽,周彩荣,李文俐,等.油酸甲酯合成反应的热力学性质分析[J].化学工程,2016,44(2):35-40.
- [11] 杨浩,王建红,乔聪震.柠檬酸与正丁醇合成柠檬酸三丁酯的热力学分析[J].石油化工,2011,40(2):171-174.
- [12] 林金清,陈风芳.柠檬酸三丁酯合成的热力学分析[J].华侨大学学报(自然科学版),2016,37(2):218-223.
- [13] 肖赛君,何俊楠,孔辉,等.基于吉布斯自由能定义的范德霍夫等压方程推导[J].乐山师范学院学报,2018,33(8):19-22.
- [14] 邓旭忠,周家华,张焜,等.无毒增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的合成[J].精细化工,2001(2):83-85.
- [15] 周喜,李泽贤,张超.磷钨酸铵铝复合盐催化合成柠檬酸三丁酯[J].精细化工,2019,36(5):919-923+934.
- [16] 夏军.乙酰柠檬酸三丁酯生产工艺研究及中试设计[D].兰州:兰州理工大学,2008.
- [17] 丁斌,韩运华,宋培文.柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯合成工艺的研究[J].塑料工业,2003(7):4-6+42.
- [18] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. The Properties of Gases and Liquids[M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [19] LIDE D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 90th ed. CRC Press, 2010.
- [20] DOMALSKI E S, HEARING E D. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K[J]. J Phys Chem Ref Data, 1993, 4(22): 805-1159.
- [21] YUDKIN B, KADYSHEVA V, CHERKANOVA I. Esters of citric acid as plasticizers for PVC[J]. Plasticheskie Massy, 1969, (5): 31-32.
- [22] CAMPBELL N R, TAYLOR E P. The preparation of esters[J]. J Pharm Pharmacol, 1950, 2(1): 229-230.
- [23] SHI Y, LIANG X. Robust acidic pseudo-ionic liquid catalyst with self-separation ability for esterification and acetalization[J]. Chemical Papers, 2019, 73(6): 1413-1421.
- [24] 马沛生. 有机化合物实验物性数据手册: 含碳、氢、氧、卤部分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [25] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.

(上接第 6 页)

- [8] Cheng D Z, Qi H S, Li Z. Model construction of Boolean network via observed data[J]. IEEE Transactions Neural Networks, 2010, 22(4): 525-536.
- [9] Xu M R, Wang Y Z. Conflict-free coloring problem with application to frequency assignment[J]. Journal of Shan Dong University, 2015, 45(1): 64-69.
- [10] Cheng D Z, Liu Z Q. Application of semi-tensor product of matrices to finite games[J]. Control Theory Applications, 2019, 36(11): 1812-1819.
- [11] 伍逸枫, 丛玉良, 何斌. 基于 Toeplitz 矩阵重构的相干信源波达方向估计研究[J]. 电光与控制, 2010, 17(3): 60-63.
- [12] 张远芳, 李会勇, 谢菊兰. 电磁矢量阵列的四元数 Toeplitz 矩阵重构算法[J]. 现代雷达, 2016, 38(4): 42-45.
- [13] Bunch J. Stability of methods for solving Toeplitz systems of equations[J]. SIAM Journal Scientific and Statistical Computing, 1985, 6(2): 349-364.
- [14] Deng Y B, Hu X Y, Zhang L. Least squares solutions of $\mathbf{B}\mathbf{X}\mathbf{A}^T = \mathbf{T}$ over symmetric, skew-symmetric, and positive semidefinite \mathbf{X}^* [J]. SIAM Journal on Matrix Analysis Applications, 2003, 25(2): 486-494.
- [15] F Trench W. Hermitian, Hermitian R-symmetric, and Hermitian R-skew symmetric procrustes problems[J]. Linear Algebra and its Applications, 2004, 387(1): 83-98.
- [16] Hou J J, Peng Z Y, Zhang X L. An iterative method for the least squares symmetric solution of linear matrix equation $\mathbf{A}\mathbf{X}\mathbf{B} = \mathbf{C}$ [J]. Numerical Algorithms, 2006, 42(2): 181-192.
- [17] 陈伟钟. Toeplitz 矩阵方程的格点法递推解[J]. 华东石油学院学报, 1986, 10(3): 19-27.
- [18] 孙庆娟, 郭文斌, 王柄中. 矩阵方程 $\mathbf{A}\mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{C}\mathbf{Y}\mathbf{D} = \mathbf{E}$ 的 Toeplitz 矩阵解[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2012, 33(3): 93-98.
- [19] Cheng D Z, Qi H S, Liu Z Q. From STP to game based control[J]. Science China Information Science, 2018, 61(1): 1-19.
- [20] Lu J Q, Li H T, L Y et al. Survey on semi-tensor product method with its applications in logical networks and other finite-valued systems [J]. IET Control Theory and Applications, 2017, 11(13): 2040-2047.
- [21] 程代展, 夏元清, 马宏斌, 等. 矩阵代数控制与博弈[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2017.
- [22] 程代展, 刘挺, 王元华. 博弈论中的矩阵方法[J]. 系统科学与数学, 2014, 34(11): 1291-1305.
- [23] 程代展, 齐洪胜, 贺风华. 有限集上的映射与动态过程—矩阵半张量积方法[M]. 北京: 科学出版社, 2016.