

## 非等温液-固相酯化反应动力学研究

张保国 何 静 段 雪 孙 鹏 王作新\*

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

**摘要** 根据稀土盐催化剂催化的乙二醇单乙醚醋酸酯的液相合成反应的特点, 导出了非等温变体积条件下的反应速率方程, 并提出了利用一条实验曲线, 计算动力学参数的动态方法. 以此为基础, 对不同实验条件下的多组实验数据进行了动力学处理. 大量计算结果表明, 该反应服从二级动力学模型, 表观反应活化能为  $213.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $5.903 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 计算结果的合理性及一致性, 进一步证明了动态原理用于液-固相反应体系的动力学研究是简便可行的.

**关键词** 动力学, 液固相反应, 酯化, 非等温

对液相酯化反应动力学的研究, 以往均采用等温法, 要得到一套动力学参数(反应活化能、反应级数等), 需经多次相同条件及不同条件下的实验, 而且易引入误差. 根据非等温动力学研究在气-固相反应<sup>[1]</sup>和有气体逸出的液相反应<sup>[2]</sup>中所获得的成功经验, 作者曾将该方法运用于自催化酯化的液-固相反应中<sup>[3]</sup>, 获得了较好的结果. 考虑到大部分酯化反应体系均属于外加催化剂的液相反应, 若用非等温方法进行动力学研究, 将具有更为普遍的意义. 本文以稀土盐催化乙二醇单乙醚与醋酸的酯化反应为例, 讨论了非等温动态法应用于外加催化剂液-固相酯化反应的可能性. 对乙二醇单乙醚与醋酸的反应, 随反应过程中出水量的增加, 体系的体积和温度都在变化. 因而其动力学计算不同于传统的等温法. 在此, 我们利用温度、时间及反应进程之间的相互对应关系, 对反应体系进行了动力学分析.

## 1 理论分析

### 1.1 速率方程的推导

对乙二醇单乙醚与醋酸的反应:



若确保产物水一旦生成便及时排出, 则反应单方向进行, 表观反应速率可用下式描述:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad (1)$$

其中:  $k$ —表观反应速率常数,  $c_A$ —乙二醇单乙醚的瞬时摩尔浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $c_B$ —醋酸的瞬时摩尔浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $t$ —时间(s),  $n, m$ —相应浓度因子的反应级次.

对于此类酯化反应, 欲进行较严格的动力学计算, 主要应考虑下述两方面的因素.

#### 1.1.1 体积变化的影响

反应过程中反应物的浓度为:

$$c_A = \frac{N_A}{V} \quad (2)$$

$$c_B = \frac{N_B}{V} \quad (3)$$

其中:  $N_A$ —乙二醇单乙醚的瞬时摩尔数 (mol),  $N_B$ —醋酸的瞬时摩尔数(mol),  $V$ —体系的瞬时体积(dm<sup>3</sup>).

以乙二醇单乙醚为基准物进行计算, 有:

$$N_A = N_{A0} - X \cdot N_{AD} = N_{A0}(1 - X) \quad (4)$$

$$N_B = N_{B0} - N_{BC} - X \cdot N_{A0} = N_{B0} - \frac{A_B \cdot V_P \cdot \rho}{M_B} - X \cdot N_{A0} \quad (5)$$

其中:  $N_{A0}$ —乙二醇单乙醚的初始摩尔数 (mol),  $N_{B0}$ —醋酸的初始摩尔数(mol),  $N_{BC}$ —在反应过程中随水逸出体系的醋酸摩尔数(mol),  $X$ —反应转化率(%),  $V_P$ —出水量 (含  $N_{BC}$  摩尔的醋酸) (dm<sup>3</sup>),  $\rho$ —排出体系混合物的密度(g·cm<sup>-3</sup>),  $A_B$ —出水量  $V_P$  中醋酸所占的质量分数 (%),  $M_B$ —醋酸的分子量.

在反应过程中, 由于产物水瞬时排出体系, 体系体积发生变化:

$$V = V_0 - V_P \quad (6)$$

其中:  $V_0$ —体系初始体积 (dm<sup>3</sup>).

综合式(2), (3), (4), (5), (6):

$$c_A = \frac{N_{A0}}{V_0 - V_P}(1 - X) \quad (7)$$

$$c_B = \frac{N_{A0}}{V_0 - V_P}(K_1 - K_2 \cdot V_P - X) \quad (8)$$

$$\text{其中: } K_1 = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{A_B \cdot \rho}{M_B \cdot N_{A0}} \quad (10)$$

$$\text{因: } X = \frac{V_P}{V_{P0}} \quad (11)$$

其中:  $V_{P0}$ —理论出水量或最终出水量 (dm<sup>3</sup>).

$$\text{则: } c_A = \frac{N_{A0}}{V_{P0}} \cdot \frac{V_{P0} - V_P}{V_0 - V_P} \quad (12)$$

$c_A$  对  $t$  微分:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{N_{A0}}{V_{P0}} \cdot \frac{V_0 - V_{P0}}{(V_0 - V_P)^2} \cdot \frac{dV_P}{dt} \quad (13)$$

$$\text{或 } -\frac{dc_A}{dt} = N_{A0} \cdot \frac{V_0 - V_{P0}}{(V_0 - V_P)^2} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (14)$$

### 1.1.2 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, 所形成共沸物沸点也将随着变化, 因而使得反应温度(即回流温度)发生变化, 考虑非等温体系的特点及利用 Arrhenius 定律, 可知:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (15)$$

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (16)$$

其中:  $A$ —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( $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

在变温条件下, 体系体积亦会发生变化, 但考虑到反应温度变化范围为  $110 \sim 130^\circ\text{C}$ , 液体密度变化不是很大<sup>[2]</sup>, 故对体积变化无很大影响, 因此, 在实验条件下, 可忽略温度对体积的影响.

将式(7), (8), (14), (15), (16)代入(1)可得非等温条件下变体积的酯化反应速率方程:

$$\frac{1}{(V_0 - V_p)^2} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{N_{A0}^{n+m-1}}{V_0 - V_{p0}} \cdot \left( \frac{1-X}{V_0 - V_p} \right)^n \cdot \left( \frac{K_1 - K_2 \cdot V_p - X}{V_0 - V_p} \right)^m \quad (17)$$

### 1.2 动力学计算原理

按式(17)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. 然而此种计算方法对实验点有较高精度的要求, 否则微小误差便会使点在四维空间移动, 对计算结果产生较大的影响. 将式(17)变形为:

$$\frac{(V - V_p)^{n+m-2}}{(1-X)^n \cdot (K_1 - K_2 \cdot V_p - X)^m} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{N_{A0}^{n+m-1}}{V_0 - V_{p0}} \quad (18)$$

两边取对数:

$$\ln \left[ \frac{(V - V_p)^{n+m-2}}{(1-X)^n \cdot (K_1 - K_2 \cdot V_p - X)^m} \cdot \frac{dX}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right] = \ln \left[ \frac{A \cdot N_{A0}^{n+m-1}}{V_0 - V_{p0}} \right] - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

利用实验所得  $V_p$ ,  $X$ ,  $T$ ,  $t$  数据及其它已知数据, 对  $n$ ,  $m$  值进行试差, 并根据一条实验曲线, 按式(19)进行一元线性回归, 可一次求得  $A$ ,  $E$  值.

## 2 实验

### 2.1 药品

乙二醇单乙醚(C. P.), 天津化学试剂批发部经销, 津 Q/HG3-2525-85 (进口分装). 醋酸(C. P.), 北京化工厂生产. 苯(A. R.), 北京化工厂生产. 四水硫酸铈(A. R.), 北京新华化学试剂厂生产. 氢氧化钠(A. R.), 齐齐哈尔电化厂生产. 氢氧化钾(A. R.), 北京化工厂生产. 草酸(A. R.), 北京化工厂生产. 高锰酸钾(A. R.), 北京化工厂生产. 0.1% 酚酞.

### 2.2 实验方法

在自建动态酯化反应实验装置<sup>[3]</sup>的基础上, 我们重新设计了一套自动分水装置(出水体积读数准确至  $0.05\text{cm}^3$ ), 该装置可保证反应生成的水随时排出体系而体系内的带水剂量自始至终不变.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

我们测定了不同实验条件下转化率( $X$ )-时间( $t$ )关系曲线及温度( $T$ )-时间( $t$ )关系曲线, 如图1所示.

#### 3.2 实验数据的选取

按式(19)对实验数据进行处理, 求得的动力学参数是否准确, 关键在于实验点是否可靠. 由实验可知, 在反应的初始阶段, 因回流液的影响, 反应温度出现少许下降, 不符合反应的基本规律, 故此种实验点不宜用于动力学计算, 经简单计算发现, 当取转化率  $X \geq 0.1$  时, 可基本排除其影响. 另外, 虽然实验中采取了适宜的加热速率, 搅拌速率等措施, 但在反应后期仍然难以避免因出水不及时, 有出现平衡的趋势, 而这一平衡在反应生成水量减少, 温度升高的情况下愈加严重, 这使得反应后期的动力学规律不满足式(1)所描述的单向反应的特征. 经计算发现, 当  $X \geq 0.85$  时, 平衡影响严重. 因此, 在具体计算中选取  $0.1 < X < 0.85$ , 可基本消除实验中的系统误差.

#### 3.3 计算结果

为保证计算的准确性和可靠性, 对  $0.1 < X < 0.85$  的 17 组实验数据进行一元线性回归, 结果见表1.

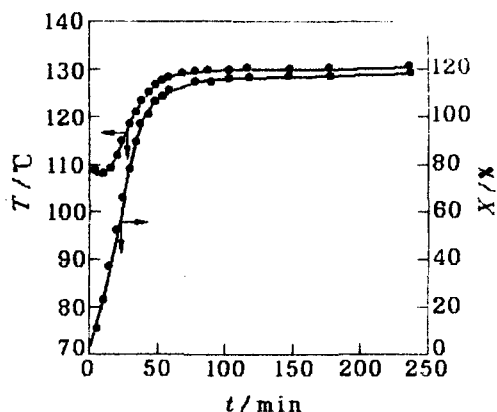


图1 转化率( $X$ )-时间( $t$ )关系曲线  
及温度( $T$ )-时间( $t$ )关系曲线

表1 乙二醇单乙醚醋酸酯合成反应动力学计算结果( $n = m = 1$ )

实验 编号	表观活化能 $E$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	指前因子 $A$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	相关系数 $R$	残差 $S$	方差齐次 检验 $F$
1	216.61	0.8913E25	0.9976	0.07710	136.9
2	215.48	4.2039E25	0.9976	0.03404	205.3
3	212.76	3.5916E25	0.9982	0.01859	567.7
4	212.76	7.8120E25	0.9989	0.02302	149.9
5	219.33	1.8937E25	0.9993	0.02067	465.3
6	215.39	8.1639E25	0.9800	0.06650	45.6
7	210.96	1.5262E25	0.9909	0.13040	90.7
8	217.36	2.3682E25	0.9994	0.01495	899.9
9	207.48	3.2735E25	0.9982	0.06870	277.4
10	212.17	2.8602E25	0.9999	0.00380	596.5
11	213.59	7.0799E25	0.9986	0.06972	470.8
12	211.00	8.7262E25	0.9989	0.02099	323.4
13	209.28	0.9616E25	0.9987	0.01522	778.1
14	210.58	1.6470E26	0.9981	0.06784	259.7
15	214.89	9.8860E25	0.9982	0.02923	96.3
16	215.98	1.5490E25	0.9910	0.05176	163.9
17	212.84	3.8410E25	0.9981	0.02338	772.3

由上述计算结果可知, 在给定的实验条件下, 按式(19)进行线性回归, 线性化程度是显

著的, 即反应基本符合式(1)所描述的动力学规律, 且发现  $n = m = 1$ . 这一结果符合酯化反应的一般特点, 同时也从一个侧面说明了实验及计算方法的正确性. 对计算结果进行平均, 可得在给定实验条件下, 乙二醇单乙醚醋酸酯合成反应的表观活化能为  $213.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $5.903 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 另外, 由表中计算结果还可看出, 17 组  $E$  值及  $A$  值基本无较大变化, 这从一个方面证明了实验结果的稳定性和计算结果的可靠性.

## 4 结论

推导了非等温条件下变体积的单向酯化反应速率方程, 并对动态条件下稀土盐催化的乙二醇单乙醚醋酸酯的合成反应动力学参数进行了计算, 得知该反应服从二级动力学模型, 表观反应活化能为  $213.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $5.903 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 并证实了动态原理用于固体催化剂催化的液相酯化反应动力学研究是可行的.

## 参考文献

- 1 Falconer, J. L., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1983**, 25, 141.
- 2 段雪, 马力, 王琪, 彭少逸, 化学学报, **1988**, 46, 513.
- 3 段雪, 苗敏, 王作新, 孙鹏, 化学学报, **1992**, 50, 1051.

## A Study for Kinetics of Liquid-Solid Phase Esterification under Non-isothermal Condition

Zhang, Bao-Guo    He, Jing    Duan, Xue    Sun, Peng    Wang, Zuo-Xin\*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

**Abstract** According to the characteristic of synthetization of 2-ethoxyethanol acetate catalysed by rare-earth salt, the equation of reaction rate is made up under non-isothermal and volume-varying condition. A dynamic method used to calculate the kinetic parameters is also made up by a curve of experimental data. By kinetic calculation, it is obtained that the overall order is second, the apparent activation energy is  $213.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , and the frequency factor is  $5.903 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .