

# 柠檬酸三丁酯合成的热力学分析

林金清, 陈风芳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 针对柠檬酸与正丁醇反应合成柠檬酸三丁酯的体系,采用基团贡献法和其他计算方法进行热力学的相关估算与分析.在 275~450 K 范围内,研究反应焓变、熵变、Gibbs 自由能变化量、化学平衡常数、柠檬酸的平衡转化率随温度的变化情况,并探讨反应物摩尔比对柠檬酸转化率的影响.计算结果表明:该反应为吸热反应;在分水情况下,在 366~450 K 范围内,Gibbs 自由能变化量小于 0,并随着温度的升高而减小,说明该反应是可行的,升温有利于反应的进行;升高温度或者增大反应物的醇酸摩尔比,可提高柠檬酸的转化率,且与实测值非常接近,但该反应在无分水情况下不可能自发进行.

**关键词:** 柠檬酸; 正丁醇; 柠檬酸三丁酯; 热力学分析; 基团贡献法

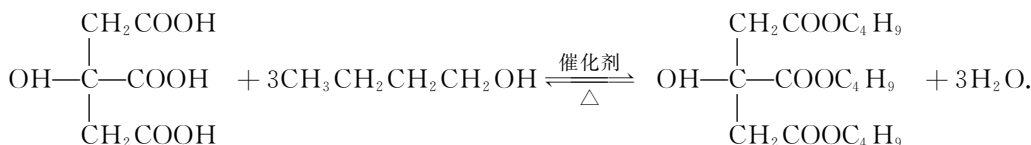
**中图分类号:** TQ 013.1

**文献标志码:** A

增塑剂,又称塑化剂,可添加到塑料加工中增强塑料的柔韧性、拉伸性、可塑性等.目前,世界上有十几大类,500 多个增塑剂品种.其中,邻苯二甲酸酯类的使用最为广泛,但因潜在的致癌性影响内分泌系统和生殖系统发育期,其使用已受到限制<sup>[1-2]</sup>.因此,开发新型的绿色环保无毒的增塑剂成为当务之急.柠檬酸三丁酯(TBC)具有无毒、挥发性小、相容性好等优点,已获得美国食品药品监督管理局(FDA)批准,可作为安全、无毒、环保型增塑剂.柠檬酸酯类在国内市场潜力较大,可以作为氯化烯共聚物、纤维素树脂、聚乙烯等的增塑剂应用于儿童玩具、食品包装、医疗卫生制品中,已逐渐替代邻苯二甲酸酯类在工业上的应用<sup>[3-4]</sup>.近年来,关于 TBC 的合成已有许多报道,主要集中在催化剂种类的选择方面<sup>[4]</sup>,而有关合成 TBC 的热力学方面的研究极少<sup>[5-6]</sup>.本文在文献[5]的基础上,参考文献[6]的方法,采用基团贡献法和其他计算方法进一步估算各物质为液态时的热力学数据,从而对该液相反应进行热力学分析,并计算液相反应的平衡常数和柠檬酸的转化率.

## 1 计算过程和方法

柠檬酸(CA)和正丁醇(NBA)合成 TBC 反应的化学计量式为



假设反应平衡体系为理想溶液,则柠檬酸的转化率  $x$  可通过反应的平衡常数  $K^\ominus$  计算得到,即

$$K^\ominus = \frac{x(1+r-3x)^3}{(1-x)(r-3x)^3}. \quad (1)$$

式(1)中: $r$  为醇酸摩尔比.

化学反应的平衡常数需要借助范特霍夫方程进行计算,对任意温度  $T$ ,反应平衡常数与 Gibbs 自由能变化量和温度的关系为

**收稿日期:** 2015-07-07

**通信作者:** 林金清(1963-),男,教授,博士,主要从事离子液体热力学及其应用的研究. E-mail: Linlab@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(20776057, 21246008);福建省科技计划重点项目(2013H0027)

$$K_f^\ominus(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right). \quad (2)$$

式(2)中: Gibbs 自由能变化量计算式为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T). \quad (3)$$

式(3)中:  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  和  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  的计算式为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum v_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T), \quad (4)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum v_i S_{m,i}^\ominus(T). \quad (5)$$

TBC 合成过程是一个液相反应, 通过 Benson 基团法可以估算出各物质的在气态时的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(T)$  和标准摩尔熵  $S_m^\ominus(g)$ ; 采用 Joback-Reid 法估算标准摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ ; 采用 Ma-Zhao 基团法进行估算标准摩尔蒸发熵  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$ . 当温度为 298.15 K 时, 可计算出各物质在液相反应体系中的相关数据, 即

$$\Delta_f H_m^\ominus(l) = \Delta_f H_m^\ominus(g) - \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus, \quad (6)$$

$$S_m^\ominus(l) = S_m^\ominus(g) - \Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus. \quad (7)$$

对任意温度, 反应过程焓变与温度的关系可由 Kirchhoff 定律得到, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15) + \int_{298.15}^T \sum \Delta C_p dT. \quad (8)$$

因此, 需要对各个物质的比热容  $C_p$  进行估算, 采用 Ozicka-Domalski 法, 估算公式为

$$C_{pL} = R \cdot \left[ \sum n_i a_i + \left( \sum n_i b_i \right) \frac{T}{100} + \left( \sum n_i d_i \right) \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (9)$$

$$\Delta C_p = \sum v_B C_{pL} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \dots. \quad (10)$$

由此可得

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \dots. \quad (11)$$

式(11)中:  $\Delta H$  为积分常数.

任意温度下, 反应过程的 Gibbs 自由能变化量与温度的关系由 Gibbs-Helmholtz 方程可得

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}. \quad (12)$$

移项积分可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + IT. \quad (13)$$

式(13)中:  $I$  为积分常数.

在一定温度下, 由  $\Delta_r H_m^\ominus$  可以判断该反应是吸热还是放热反应; 由  $\Delta_r G_m^\ominus$  可以判断该反应在一定条件下能否自发进行; 反应平衡常数  $K^\ominus$  是反映该酯化反应进行程度的一个重要数据.

## 2 热力学数据的估算

### 2.1 标准摩尔生成焓和标准摩尔熵的估算

反应体系中的 CA, NBA, TBC 缺乏部分基础的热力学数据, 在热力学分析过程中, 需要对其标准摩尔生成焓和标准摩尔熵进行估算. 采用 Benson 基团贡献法<sup>[7-9]</sup>, 在 298.15 K 气态条件下, 估算各物质的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(g)$  和标准摩尔熵  $S_m^\ominus(g)$ , 即

$$\Delta_f H_m^\ominus(g) = \sum n_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus, \quad (14)$$

$$S_m^\ominus(g) = \sum n_i S_{m,i}^\ominus - R \ln \sigma + R \ln \eta. \quad (15)$$

式(14), (15)中:  $n_i$  为基团数;  $\sigma$  为分子的对称数, CA, NBA, TBC 分别为 1, 3, 27;  $\eta$  为可能的光学异构体, 均为 1. 在估算过程中, 采用 Benson 基团贡献法进行估算的基团数及相应基团对热力学函数的贡献值, 如表 1 所示, 其结果如表 2 所示.

表 1 Benson 法估算的基团贡献值<sup>[8]</sup>  
Tab.1 Group contribute values of Benson's method

基团	$n_i$			$\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{m,i}^\ominus(\text{g})/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
	CA	NBA	TBC		
CH <sub>3</sub> -(C)	0	1	3	-42.19	127.29
CH <sub>2</sub> -(2C)	0	2	6	-20.64	39.43
CH <sub>2</sub> -(C,O)	0	1	3	-33.91	41.02
CH <sub>2</sub> -(C,CO)	2	0	2	-21.77	40.18
CO-(C,O)	3	0	3	-146.96	20.01
C-(2C,CO,O),C-(3C,O)	1	0	1	-27.63	-140.48
O-(C,CO)	0	0	3	-180.41	35.12
OH-(C)	1	1	1	-158.56	121.68
OH-(CO)	3	0	0	-243.20	102.64

表 2 物质的  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})$  和  $S_m^\ominus(\text{g})$   
Tab.2  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})$  and  $S_m^\ominus(\text{g})$  of the compounds

组分	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{m,i}^\ominus(\text{g})/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
CA	-1 400.21	429.51
NBA	-275.94	359.72
TBC	-1 563.98	941.06

2.2 相变过程中热力学数据的估算

在反应体系中,柠檬酸在 298.15 K,标准状况下为固态,正丁醇和柠檬酸互溶后,以液态的形式参与酯化反应生成液态的 TBC,因此,需要估算其相变过程的焓变。

2.2.1  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  的估算 采用最简单的 Joback-Reid 法<sup>[10]</sup>进行估算,基团值( $\Delta H_i$ )可参考文献[10], $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  的估算,如表 3 所示.估算公式为

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 15.30 + \sum n_i \Delta H_i.$$
 (16)

2.2.2  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$  的估算 估算  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$  可以采用 Trouton 规则和基团法两类. Myrdal 等<sup>[11]</sup>的研究结果表明, Ma-Zhao 基团法<sup>[12]</sup>的误差低于 Trouton 规则,故采用 Ma-Zhao 基团法进行估算,即

$$\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus = 86.917\,8 + \sum n_i \Delta S_i.$$
 (17)

式(17)中:基团值  $\Delta S_i$  参考文献[12].  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$  的估算结果,如表 3 所示.

表 3  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  和  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$  的基团贡献值<sup>[10]</sup>  
Tab.3 Group contribute values of  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  and  $\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus$

组分	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} S_m^\ominus/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
CA	95.825	28.382 98
NBA	41.177	106.595 65
TBC	95.492	129.158 50

计算后得到各物质的热力学数据,如表 4 所示.

表 4 各物质的热力学数据  
Tab.4 Thermodynamic data of the compounds

组分	$\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
CA(l)	-1 495.435	401.127
NBA(l)	-317.117	253.120
TBC(l)	-1 659.472	811.900

由表 4 可知:柠檬酸  $\Delta_f H_m^\ominus$  的估算值为  $-1\,495.4\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与文献[13]中的估算值 $(-1\,543.9 \pm 4.6)\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相差较小,而文献[5]中的估算值为  $-1\,400.21\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这是缺少一步汽化热的校正;正丁醇  $\Delta_f H_m^\ominus$  的估算值与文献[14]十分接近,较为可靠;文献[5]中 TBC 的  $\text{CH}_2-(\text{C},\text{CO})$ 基团为 6 个,实际上为 2 个,并且只估算出 TBC 在气体状态下的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵,这与实际反应为液相反应不符,因而偏差较大.

2.3 液态摩尔等压热容  $C_{pL}$  的估算

$C_{pL}$ 采用 Rozicka-Domalski 法<sup>[10]</sup>进行估算,各物质的热力学数据,如表 5 所示.

表 5 各物质的热力学数据

Tab. 5 Thermodynamic data of the compounds

组分	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$C_{pL} / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
CA(l)	-1 495.435	401.13	$-169.33 + 2.600\,0T - 20.64 \times 10^{-4} T^2$
NBA(l)	-317.117	253.12	$198.30 - 0.760\,0T + 22.97 \times 10^{-4} T^2$
TBC(l)	-1 659.472	811.90	$620.89 + 0.750\,0T + 30.94 \times 10^{-4} T^2$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})^{[15]}$	-241.830	188.83	$29.16 - 0.014\,2T - 0.02 \times 10^{-4} T^2$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})^{[15]}$	-201.500	69.91	$57.00 - 0.028\,3T + 2.00 \times 10^{-4} T^2$

3 反应的热力学计算与分析

分别以水为液态和气态时的热力学数据,计算不分水和分水两种情况的 TBC 合成反应过程,得到温度为 298.15 K 时的数据,如表 6 所示.

表 6 反应过程的热力学数据

Tab. 6 Thermodynamic data of reaction process

反应	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\ominus / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K^\ominus$
不分水	182.81	-138.86	224.210	$5.21 \times 10^{-40}$
分水	61.82	217.90	-3.144	3.55
文献[5]	10.04	37.92	-1.260	1.66

由表 6 可知:在 298.15 K 和标准状况,不分水情况下,TBC 合成反应的  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ,  $K^\ominus$  为  $5.21 \times 10^{-40}$ ,说明不分水合成 TBC 是一个不可能自发的反应;采用分水后, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,表明该反应是一个吸热过程,升温有利于反应的进行; $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $-3.144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,表明酯化合成 TBC 在该条件下是一个可以自发进行的反应; $K^\ominus$  为 3.55,说明柠檬酸的转化率不会很高.该结论与文献[5]的结果相似,但其采用的是气相反应,与实际反应不符.因此,文中只对温度大于 366 K,且有分水情况下各热力学函数与温度的关系作进一步的计算和讨论.

3.1 反应过程焓变与温度的关系

由表 5 和式(8)~(11),计算可得

$$\Delta C_p = 282.802\,8 + 0.463\,968T - 17.394\,34 \times 10^{-4} T^2, \tag{18}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -27.750\,1 + 0.282\,802\,8T + 2.32 \times 10^{-4} T^2 - 5.798 \times 10^{-7} T^3. \tag{19}$$

计算结果如图 1 所示.由图 1 可知:在 366~450 K 范围内,反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  都大于 0,表明该酯化反应是一个吸热反应,升高温度对正反应有利.

3.2 反应过程 Gibbs 自由能变化量与温度的关系

由表 5 和式(11)~(13),可得  $\Delta_r G_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系,即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -27.750\,1 - 0.282\,802\,8 \ln T - 2.319\,84 \times 10^{-4} T^2 + 2.899 \times 10^{-7} T^3 + 2.899\,06T. \tag{20}$$

计算结果如图 2 所示.由图 2 可知:在 366~450 K 范围内, $\Delta_r G_m^\ominus$  小于 0,  $\Delta_r G_m^\ominus$  随着  $T$  的升高而减小.这表明温度越高,正反应的趋势越大.

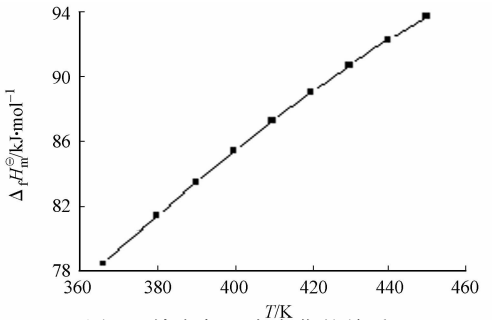


图 1 焓变与温度变化的关系

Fig. 1 Relationship between changes of reaction enthalpy and temperature

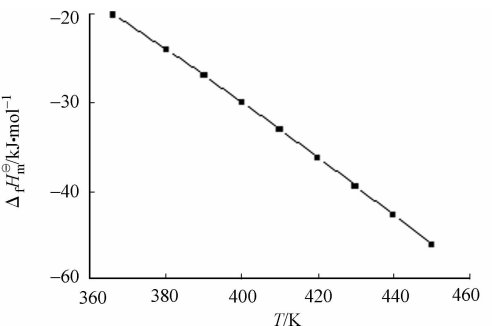


图 2 Gibbs 自由能变化量与温度变化的关系

Fig. 2 Relationship between changes of Gibbs free energy and temperature

### 3.3 反应平衡常数与温度的关系

由  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$  和式(2)可得  $K^\ominus$  与  $T$  的关系,如图 3 所示.由图 3 可知:在温度刚好等于水和正丁醇的共沸温度 366 K 时,反应的平衡常数较小;随着反应温度不断升高,平衡常数迅速增大.

### 3.4 柠檬酸的转化率与温度、醇酸摩尔比的关系

柠檬酸的转化率( $x$ )与温度及醇酸摩尔比( $r$ )的关系,如图 4 所示.

由图 4 可知:随着温度的升高或醇酸摩尔比的增大,柠檬酸的转化率都增大,但当二者增大到一定程度后,柠檬酸的转化率增大不明显;当温度为 410 K,醇酸摩尔比为 4 : 1 时,柠檬酸的转化率可达到 99% 以上.当温度太高时,产品色泽变深,可能是有副产物生成,而温度较低时,反应时间偏长,因此,反应温度取 410 K 左右为宜.醇酸摩尔比太大会稀释催化剂的浓度,增加催化剂的用量,因此,醇酸摩尔比取 4 : 1 左右为宜.

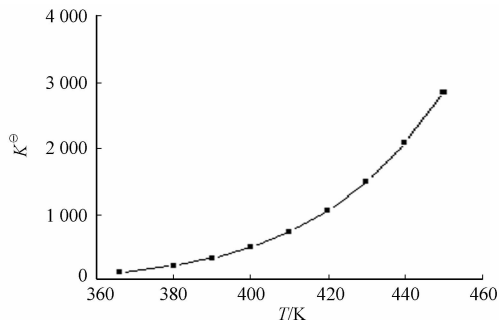


图 3 化学平衡常数与温度变化的关系

Fig. 3 Relationship between changes of equilibrium constants and temperature

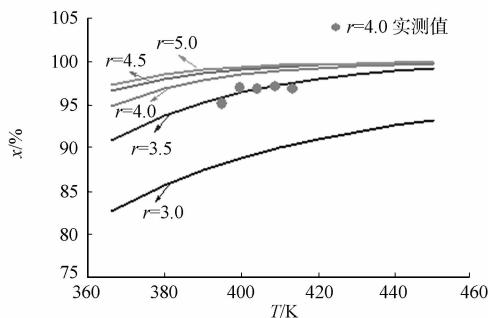


图 4 不同温度和醇酸摩尔比与转化率的关系

Fig. 4 Conversion rate at different temperature and alcohol acid molar ratio

以正-丙基磺酸-三乙基硫酸氢盐离子液体作为催化剂合成 TBC,在醇酸摩尔比为 4 : 1,反应时间为 2.5 h 时,测得反应温度分别为 398,403,408,413,418 K 下柠檬酸的转化率.由图 4 可知:理论计算值与实验结果非常接近,且变化趋势一致,说明理论计算基本可信.但实验值都比理论值稍低,可能是文中为了简化计算,从平衡常数计算转化率时假设体系为理想溶液所引起的,说明反应后的平衡体系与理想溶液有偏差,应进一步考虑活度系数的影响.

## 4 结论

对柠檬酸与正丁醇酯化反应合成 TBC 的反应体系中各组分的热力学数据进行估算后,对该反应体系进行热力学分析,得到以下 3 点结论.

- 1) 在 366~450 K 范围内,反应的焓变大于 0,且随着温度的升高而增大,表明该酯化反应是一个吸热反应,升高温度有利于正反应.
- 2) 在 366~450 K 范围内,吉布斯自由能变化量小于 0,且随温度的升高而减小,表明温度越高,正反应的趋势越大.
- 3) 该反应在无分水情况下不可能自发进行.在分水情况下,增大反应物醇酸摩尔比或提高反应温度都有利于柠檬酸的转化率的提高,反应温度应控制在 410 K 左右为宜,醇酸摩尔比取 4 : 1 左右为宜,柠檬酸的转化率可达 99% 以上.理论计算的转化率与实测值非常接近且变化趋势一致,说明理论计算基本可信.

### 参考文献:

- [1] 石万聪,赵晨阳.增塑剂毒性及相关法规[J].塑料助剂,2007,62(2):46-48.
- [2] 王波,王克智,巩翼龙.环保型增塑剂的研究进展[J].塑料工业,2013,41(5):12-15.
- [3] 蒋平平,张书源,冷炎,等.催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J].化工进展,2012,31(5):953-963.
- [4] 崔小明.我国柠檬酸三丁酯合成催化剂研究进展[J].精细与专用化学品,2013,21(7):29-34.
- [5] 杨浩,王建红,乔聪震.柠檬酸与正丁醇合成 TBC 的热力学分析[J].石油化工,2011,40(2):171-174.

- [6] 李留, 陈盈, 林金清. 三油酸甘油酯与甲醇反应合成生物柴油的热力学分析[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2013, 43(4): 409-414.
- [7] BENSON S W, CRUIKSHANK F R, GOLDEN D M, et al. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties[J]. Chem Rev, 1969, 29(3): 279-324.
- [8] POLING B E, PRAUSNITZ J M. The properties of gases and liquid[M]. New York: The McGraw-Hill Companies, 2004: 75-98.
- [9] 张宇英, 张克武. 分子热力学性质手册: 计算方法与最新实验数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 31-41.
- [10] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 151-167.
- [11] MYDRAL P B, KRZYZANIAK J F, YALKOWSKYS H. Modified Trouton's rule for predicting the entropy of boiling[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(5): 1788-1792.
- [12] MA Peisheng, ZHAO Xingmin. Modified group contribution method for predicting the entropy of vaporization at normal boiling point[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1993, 32(12): 3180-3183.
- [13] WILHOIT R C, SHIAO D. Thermochemistry of biologically important compounds: Heats of combustion of solid organic acid[J]. J Chem Eng Data, 1964, 9(4): 595-599.
- [14] 刘光启. 化学化工物性数据手册有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 609-612.
- [15] 马莹, 杨琴, 蒋文伟, 等. 合成聚丁二酸丁二醇酯的热力学分析[J]. 石油化工, 2014, 43(3): 293-298.

## Thermodynamic Analysis on Synthesis of Tributyl Citrate

LIN Jinqing, CHEN Fengfang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The group contribution method and other estimations were used to calculate the thermodynamic about citric acid and n-butyl alcohol reaction in the synthesis of tributyl citrate. The change of reaction enthalpy, entropy, Gibbs free energy, chemical equilibrium constant and citric acid conversion rate were studied at different temperature range from 275-450 K. At the same time the reactant molar ratio on the citric acid conversion rate was discussed. The results show that the reaction is endothermic; and in the separation of water cases, the Gibbs free energy change are all less than 0 at 366-450 K, decreasing with the increase of temperature. It shows that the reaction is feasible and high temperature is benefit for the reaction. Raising temperature or increasing alkyl acid mole ratio could improve the conversion rate. It is consistent with the actually measured value. However, the reaction is impossible to occur spontaneously without separation of the water.

**Keywords:** citric acid; n-butanol; tributyl citrate; thermodynamic analysis; group contribution method

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)