

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЧИСТЫХ И РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Т.А. Джаппаров, старший специалист, А.Р. Базаев, главный научный сотрудник

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367003 Россия

e-mail: Timur507@mail.ru

Методом определения изотермического роста давления в закрытой системе получены температуры начала термической деструкции (разложения) алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и 1-бутанол) и их водных растворов в зависимости от состава.

Показано, что скорость деструкции молекул спиртов зависит от температуры, а растворенных в воде – и от их концентрации. Оценены значения кинетических и активационных параметров деструкции чистых и растворенных в воде спиртов в интервале температур 583.15–663.15 К.

Ключевые слова: давление, растворы, концентрация, термическая деструкция, кинетические параметры.

Алифатические спирты (метанол, этанол и др.) и их водные растворы в различных агрегатных состояниях являются эффективными тепло- и хладоносителями (рабочими веществами) в энергетических и холодильных установках и экологически чистыми растворителями (экстрагентами) в экстракционных технологиях. Одним из требований, предъявляемых к рабочим веществам и растворителям в этих процессах, является их термическая стабильность – постоянство химического состава и эксплуатационных свойств в течение длительного времени при высоких температурах. В научной литературе приводятся противоречивые результаты исследований термического разложения молекул алифатических спиртов в чистом виде и в водных растворах [1–7].

Результаты исследования термического разложения чистых и растворенных в воде алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола), полученные нами методом определения изотермического роста давления в закрытой системе, приведены в работе [8].

В данной работе температуры начала термического разложения растворенных в воде спиртов в зависимости от их концентрации и числа атомов углерода (табл. 1, рис.1) обобщены полиномиальным уравнением вида:

$$T(x) = ax^2 + bx + c, \quad (1)$$

где T – температура, x – мольная доля спирта, a , b , c – коэффициенты.

Таблица 1. Температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах

Концентрация спирта, x мол.	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
1	518.15	528.15	543.15	558.15
0.8	523.15	533.15	548.15	563.15
0.5	533.15	543.15	558.15	573.15
0.2	548.15	558.15	573.15	588.15

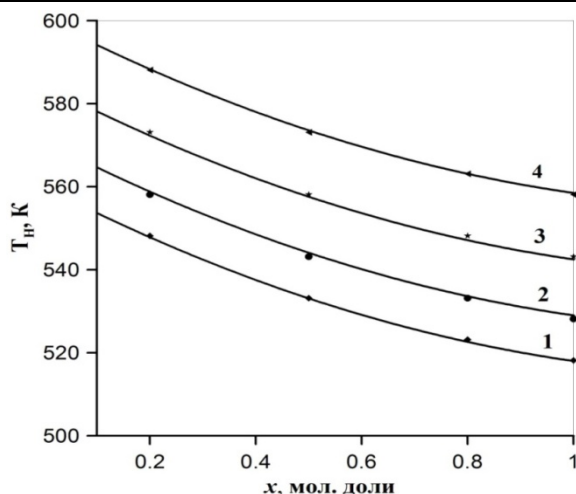


Рис. 1. Зависимость температуры начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации спирта x :

1 – вода – метанол, 2 – вода – этанол,
3 – вода – 1-пропанол, 4 – вода – 1-бутанол.

Коэффициенты a , b , c уравнения (1), определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, коэффициенты a и b постоянны для всех смесей, т.е. не зависят от числа атомов углерода в молекуле спирта, а коэффициент c растет в гомологическом ряду. Эта зависимость может быть описана полиномом вида:

$$c(N) = 6.378N^2 + 28.826N + 544.258, \quad (2)$$

где c – коэффициент уравнения (1), N – число атомов углерода.

Следовательно, зависимость температур начала термического разложения молекул спиртов в их водных растворах от концентрации и числа атомов углерода может быть рассчитана следующим полиномом:

$$T(x, N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378 \cdot 10^{-3} N^2 + 28.826 \cdot 10^{-2} N + 544.258. \quad (3)$$

Таблица 2. Значения коэффициентов a , b , c уравнения (1)

Коэффициенты	Вода – метанол	Вода – этанол	Вода – 1-пропанол	Вода – 1-бутанол
a , К	23.622	23.622	23.622	23.622
b , К	-65.617	-65.617	-65.617	-65.617
c , К	560.263	570.263	585.263	600.263

Так как реакции термического разложения спиртов относятся к реакциям первого порядка [9–11], то для вычисления константы скорости k термического разложения спиртов использовалось выражение [11–13]:

$$\frac{dp}{d\tau} = k \cdot p, \quad k = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\tau}. \quad (4)$$

где k – константа скорости, p – начальное давление в системе, $dp/d\tau$ – изменение давления в единицу времени (скорость реакции).

Характер зависимости изотермического роста давления во времени в чистом и растворенном в воде этаноле демонстрируют рис. 2 и 3. Значения $dp/d\tau$ приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения роста давления системы во времени при термическом разложении молекул чистого и растворенного в воде этанола

Время τ , мин	Температура				
	583.15 К	603.15 К	623.15 К	643.15 К	663.15 К
Этанол					
0	13.465	15.972	18.25	21.055	24.011
60	13.51	16.087	18.55	21.825	25.997
120	13.555	16.202	18.85	22.595	27.983
180	13.6	16.317	19.15	23.365	29.969
240	13.645	16.432	19.45	24.135	31.955
300	13.69	16.547	19.75	24.905	33.941
Вода – этанол, $x = 0.5$					
0	15.112	18.554	21.648	24.851	27.664
60	15.138	18.622	21.823	25.286	28.836
120	15.164	18.69	21.997	25.721	30.008
180	15.19	18.758	22.172	26.156	31.18
240	15.216	18.826	22.346	26.591	32.352
300	15.242	18.894	22.521	27.026	33.524

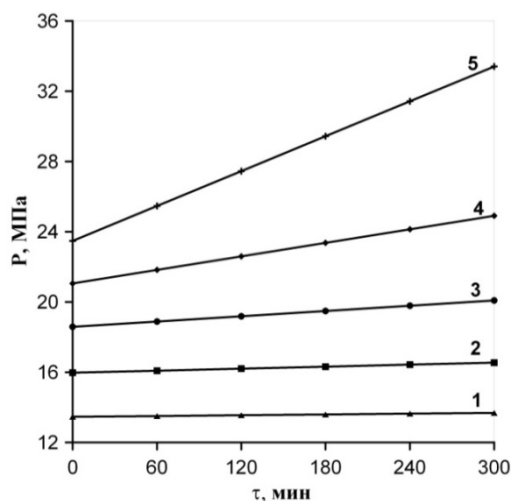
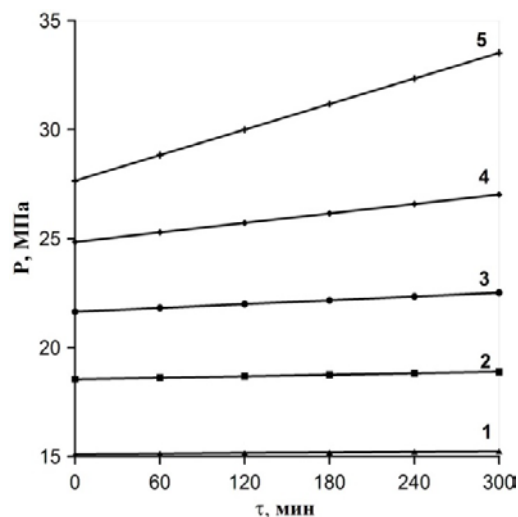


Рис. 2. Зависимость роста давления в системе во времени в процессе деструкции этанола при температурах: 1 – 583.15 К; 2 – 603.15 К; 3 – 623.15 К; 4 – 643.15 К; 5 – 663.15 К.

Рис. 3. Зависимость роста давления в системе во времени в процессе деструкции этанола в его водном растворе ($x = 0.5$) при температурах: 1 – 583.15 К; 2 – 603.15 К; 3 – 623.15 К; 4 – 643.15 К; 5 – 663.15 К.

Используя данные табл. 3, можно оценить значения энергии активации спиртов по известному соотношению Аррениуса [14, 15] (табл.4):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad \ln k = \ln A - E/RT, \quad (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; $R = 8.314$ Дж/К·моль; E – наименьшее количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла реакция (энергия активации).

Таблица 4. Значения k , E и A для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	P·10 ⁶ , Па	dP/dτ, Па/с	k, с ⁻¹	1/T·10 ⁻³ , 1/K	lnk, с ⁻¹	E, кДж/моль	A, ·10 ⁵ с ⁻¹
Этанол							
583.15	18.241	25.83	1.42·10 ⁻⁶	1.715	-13.468	119	0.577
603.15	21.315	58.33	2.74·10 ⁻⁶	1.658	-12.809		
623.15	24.302	133.33	5.49·10 ⁻⁶	1.605	-12.113		
643.15	27.875	344.44	1.24·10 ⁻⁵	1.555	-11.301		
663.15	31.044	843.88	2.72·10 ⁻⁵	1.508	-10.513		
Вода – этанол							
583.15	15.112	7.22	4.78·10 ⁻⁷	1.715	-14.554	127.9	1.269
603.15	18.554	18.89	1.02·10 ⁻⁶	1.658	-13.798		
623.15	21.648	48.61	2.24·10 ⁻⁶	1.605	-13.009		
643.15	24.851	120.83	4.86·10 ⁻⁶	1.555	-12.234		
663.15	27.664	325.54	1.18·10 ⁻⁵	1.508	-11.35		

На рис. 4 приведены зависимости $\ln k$ от $1/T$.

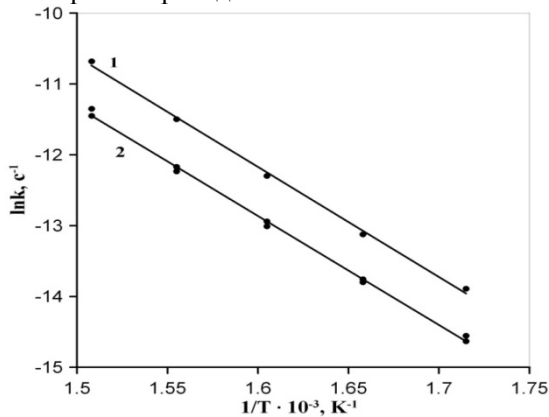


Рис. 4. Зависимость значений $\ln k$ чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений $1/T$: точки – эксперимент; линии – расчет по (5).

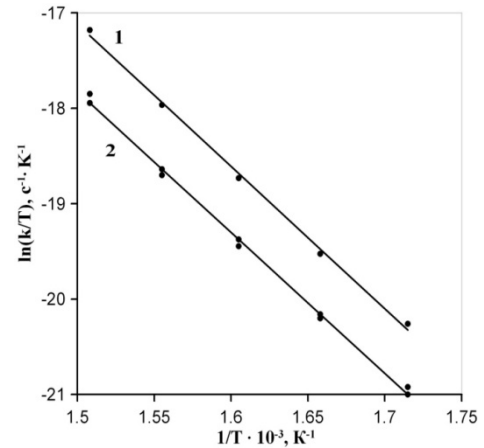


Рис. 5. Зависимость значений $\ln(k/T)$ чистого (1) и растворенного в воде этанола (2) от значений $1/T$: точки – эксперимент; линии – расчет по (6).

По найденным значениям констант скоростей разложения спиртов для различных температур из уравнения Эйринга [15] определены их энтропия $\Delta S^\ddagger$ и внутренняя энергия активации $\Delta U^\ddagger$ (рис. 5, табл. 5):

$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta U^\ddagger/RT, \quad (6)$$

где k_b – постоянная Больцмана ($1.38065 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), h – постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$

Дж·с), R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/К·моль).

По значениям $\Delta S^\ddagger$ и $\Delta U^\ddagger$ (табл. 5) и термодинамическому соотношению [16]

$$\Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (7)$$

рассчитано изменение энергии Гельмгольца активации (табл. 5).

Таблица 5. Значения S , U и F для термического разложения чистого и растворенного в воде этанола

T, K	1/T·10 ⁻³ , 1/K	ln(k/T)	ΔS [‡] , Дж/моль·K	ΔU [‡] , кДж/моль	ΔF [‡] , кДж/моль
Этанол					
583.15	1.715	-20.258	-187.398	124	233.281
603.15	1.658	-19.525	-188.347		237.601
623.15	1.605	-18.732	-188.352		241.372
643.15	1.555	-17.964	-188.154		245.011
663.15	1.508	-17.178	-187.437		248.299
Вода – этанол					
583.15	1.715	-20.922	-195.04	122.7	236.438
603.15	1.658	-20.2	-196.013		240.925
623.15	1.605	-19.444	-196.263		245.001
643.15	1.555	-18.7	-196.204		248.889
663.15	1.508	-17.847	-194.865		251.925

Поскольку качественный и количественный анализ продуктов термического разложения по техническим причинам нами не проведен, в работе оценено протекание химических реакций и образование возможных продуктов, связанных с термическим распадом молекул спирта, по изменению энергии Гиббса [15,16]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (8)$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – стандартные энтальпия и энтропия реакции [17].

При значении давления p , отличном от стандартного ($p_0 = 1$ атм) изменение энергии Гиббса при давлении p и температуре T согласно (8) может быть представлено в виде [16]

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln(p / p_0) = \Delta G^0 + RT \ln p. \quad (9)$$

Таблица 6. Возможные реакции, включающие процессы термического распада чистого и растворенного в воде этанола при $T = 623.15$ К и соответствующем давлении

Реакции	ΔH_r^0	ΔS_r^0	ΔG^0	ΔG_T
Этанол ($p = 18.25$ МПа)				
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	28.9
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-67.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-6.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-28.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	38.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-38.03
Вода – этанол ($p = 21.64$ МПа)				
$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$	69.3	112.82	-1	26.84
$C_2H_5OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-23.41	-31.39	-3.85	23.07
$C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$	50.01	232.42	-94.83	-66.91
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	45.8	126.82	-33.28	-5.36
$CH_4 + CO = CH_3CHO$	19.3	119.3	-54.27	-27.13
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	-136.9	-120.01	-62.1	-37.13
$C_2H_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5$	-69.2	-6.83	-64.95	-37.03
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-71.2	-42.5	-44.71	-17.56
$C_2H_5OH + H_2O = CH_4 + CO_2 + H_2$	8.81	189.9	-109.5	-81.58

Как видно, при термическом разложении этанола для реакций дегидрирования и внутри-молекулярной дегидратации величина энергии Гиббса ΔG отрицательна при нормальном давлении (1 атм), что говорит о возможности протекания данных процессов. Но при высоких давлениях ΔG повышается и меняет знак на положительный, что означает отсутствие этих реакций при данной температуре. Образование ацетальдегида (CH_3CHO), водорода (H_2) и диэтилового эфира ($C_2H_5OC_2H_5$) происходит через промежуточные стадии. Также возможно образование продуктов реакций: метан, угарный газ, этилен, этан, вода.

По определению изменение энтальпии ΔH_r^0 и энтропии ΔS_r^0 реакции есть [16]

$$\Delta H_r^0 = \sum n_{prod} \Delta H_f^0(prod) - \sum n_{reag} \Delta H_f^0(reag), \quad (10)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_{prod} \Delta S_f^0(prod) - \sum n_{reag} \Delta S_f^0(reag), \quad (11)$$

где n – стехиометрический коэффициент вещества, ΔH_f^0 , ΔS_f^0 – стандартные значения энтальпии и энтропии образования 1 моль вещества [17].

В табл. 6 приведены значения ΔH_r^0 , ΔS_r^0 , ΔG^0 и ΔG_T и ряд возможных реакций, которыми может сопровождаться термический распад молекул чистого и растворенного в воде этанола при температуре $T = 623.15$ К и соответствующих ей значениях давления.

Выводы

Из анализа результатов исследования термического разложения алифатических спиртов в их водных растворах можно сказать следующее:

1. Индивидуальные алифатические спирты менее стабильны по сравнению с растворенными в воде при одинаковых условиях. Температуры начала термического разложения T_n чистых спиртов ниже, чем в их водных растворах.

2. Температура начала термического разложения молекул спиртов, растворенных в воде, зависит от их концентрации и числа атомов углерода. С ростом концентрации спиртов T_n уменьшается. T_n исследованных спиртов возрастает с ростом числа атомов углерода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Никитин Д.Е. Критические свойства термонестабильных веществ: Методы измерений. Некоторые результаты. Корреляции // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 2. С. 322–337.
2. Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование рvt-зависимости этилового спирта // Теплоэнергетика. 1967. Т. 14. С. 77–84.
3. Straty G. C., Palavra A.M., Bruno T.J. PVT properties of methanol at temperatures to 300°C // Int. J. Thermophysics. 1986. № 5. P. 1077–1089.
4. Walter H., David A., Steven J. Methanol and ethanol decomposition in supercritical water // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2005. V. 219. № 3. P. 367–378.
5. Aronowitz D., Naegeli D.W., Glassman I. Kinetics of the pyrolysis of methanol // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 25. P. 2555–2559.
6. Juan Li., Kazakov A., Dryer F.L. Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor // Int. J. Chem. Kinetics. 2001. V. 33. № 12. P. 859–867.
7. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. № 2. С. 215–220.
8. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 6. С. 793–798.
9. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. 384 с.
10. Fletcher C.J.M. The thermal decomposition of methyl alcohol // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. 1934. № 147. P. 119–128.
11. Barnard J.A., Hughes H.W.D. The pyrolysis of ethanol // Trans. Faraday Soc. 1960. № 56. P. 55–63.
12. Waring C.E., Fekete A.J. The kinetics of the thermal decomposition of 1,1,1-trifluoroacetone // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 5. P. 1007–1015.
13. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1974. 558 с.
14. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
15. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: МГУ, 1995. 351 с.
16. Герасимов Я.И. Курс физической химии: в 2-х т. – М.: Химия, 1973. Т. 2. 624 с.
17. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. 471 с.

RESEARCH OF THERMAL DESTRUCTION OF ALCOHOLS IN PURE STATE AND DISSOLVED IN WATER

T.A. Dzhabbarov[@], A.R. Bazaev

*Institute of Problems of Geothermy, Daghestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367003
Republic of Daghestan, Russian Federation*

[@] Corresponding author e-mail: Timur507@mail.ru

By the method of isothermal pressure increasing in a closed system starting temperatures (T_s) of thermal decomposition of aliphatic alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol) in their water solutions depending on composition are obtained. Values of T_s depending on composition (x) and number of carbon atom (C) are described by the polynomial equation:

$$T(x, N) = 23.622x^2 - 65.617x + 6.378 \cdot 10^{-3}N^2 + 28.826 \cdot 10^{-2}N + 544.258.$$

It is shown that the rate of alcohol decomposition depends on temperature and concentration (in water-alcohol solution). To estimate rate of thermal decomposition of alcohols we used change of pressure of system in a unit of time at constant temperature and volume (closed system). Reaction rate constant was calculated by formula:

$$k = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\tau}, \text{ where } k - \text{reaction rate constant; } p - \text{pressure; } \tau - \text{time; } dp/d\tau - \text{rate of reaction.}$$

Values of kinetic and activation parameters of alcohol decomposition in the range of temperatures 583.15–663.15 K are estimated.

Key words: temperature, pressure, solutions, concentration, thermal destruction, kinetic parameters.