

Theoretical Analysis of the Conversion of Isopropyl Alcohol

E.A. Guseinova

Azerbaijan State University of Oil and Industry (Azadlig ave. 16/21, Baku, AZ1010, Azerbaijan)

For correspondence:

Guseinova Elvira / elvira_huseynova@mail.ru

Abstract

The results of thermodynamic analysis of the conversion of isopropyl alcohol showed that, taking into account the results of the change in the Gibbs energy with temperature, the reaction of the formation of diisopropyl ether during the condensation of alcohol with propylene proceeds without thermodynamic restrictions over the entire temperature range. The process of intermolecular dehydration to diisopropyl ether is thermodynamically more probable at low temperatures (up to 350 K), while in the process of converting isopropyl alcohol into acetone and propylene, the direction of the reaction shifts to the right at temperatures above 350 and 475 K, respectively.

Keywords: thermodynamic calculation, Gibbs energy, equilibrium constant, isopropyl alcohol, diisopropyl ether, acetone, propylene.

DOI: 10.52171/2076-0515_2022_14_03_80_86

Accepted 10.03.2022

Received 21.09.2022

Revised 23.09.2022

For citation:

Guseinova E.A.

[Theoretical analysis of the conversion of isopropyl alcohol]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2022, vol. 14, no. 3, pp. 80-86 (in Russian)

İzopropil spirtinin çevrilməsinin nəzəri təhlili

E.A. Hüseynova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (Azadlıq pr. 16/21, Bakı, AZ1010, Azərbaycan)

Yazışma üçün:

Hüseynova Elvira / e-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Xülasə

İzopropil spirtinin çevrilməsinin termodinamik analizinin nəticələri göstərdi ki, Hibbs enerjisinin qiymətinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi nəzərə alınmaqla, spirtin propilenlə kondensasiyası zamanı diizopropil efirinə əmələ gəlməsi reaksiyası bütün temperatur diapazonunda termodinamik məhdudiyətlər olmadan davam edir. Aşağı temperaturlarda (350 K-ə qədər) molekulyararası dehidrasiya prosesi nəticəsində diizopropil efirinə əmələ gəlməsi ehtimalı termodinamik cəhətdən daha böyükdür, izopropil spirtinin aseton və propilenə çevrilməsi prosesində isə müvafiq olaraq, 350 və 475 K-dən yuxarı temperaturlarda reaksiyanın istiqaməti sağa doğru dəyişir.

Açar sözlər: termodinamik hesablama, Hibbs enerjisi, tarazlıq sabiti, izopropil spirti, diizopropil efiri, aseton, propilen.

DOI: 10.52171/2076-0515_2022_14_03_80_86

УДК: 661.536.543

Теоретический анализ превращения изопропилового спирта

Э.А. Гусейнова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (пр. Азадлыг, 16/21, Баку, AZ1010, Азербайджан)

Для переписки:

Гусейнова Эльвира / e-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Результаты термодинамического анализа превращения изопропилового спирта показали, что с учетом результатов изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры реакция образования диизопропилового эфира в ходе конденсации спирта с пропиленом во всем интервале температур протекает без термодинамических ограничений. Процесс межмолекулярной дегидратации до диизопропилового эфира термодинамически более вероятен при пониженных температурах (до 350K), тогда как в процессе превращения изопропилового спирта в ацетон и пропилен направление реакции смещается вправо при температурах свыше 350 и 475K соответственно.

Ключевые слова: термодинамический расчет, энергия Гиббса, константа равновесия, изопропиловый спирт, диизопропиловый эфир, ацетон, пропилен.

Введение

На всех этапах планирования, проведения и анализа результатов исследования, химических процессов переработки углеводородов и их производных необходимо проведение термодинамического анализа. Свой вклад в область термодинамического анализа химических и нефтехимических процессов внесли такие выдающиеся учёные, как *А.В. Фрост, М.Ф. Нагиев, Ю.М. Жоров, А.В. Киреев, Я.И. Герасимов, А.А. Введенский, И.Б. Рабинович, Г.А. Крестов, И.М. Колесников* и многие другие.

Применение метода термодинамического анализа позволяет подобрать наиболее целесообразную область осуществления конкретной реакции получения, и поэтому работы, позволяющие уточнить имеющиеся или получить новые данные, имеют высокую значимость [1-3].

Цель работы

Работа посвящена анализу термодинамических функций реакций превращения изопропилового спирта в ДИПЭ с применением метода Темкина-Шварцмана.

Постановка задачи

Термодинамические функции определялись для следующих реакций газо-фазного превращения изопропилового спирта:

- a) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$
- b) $2 \text{ изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$

Реакции *c* и *d* рассматриваются в качестве сравнительных при определении равновесного состава реакционной смеси.

Расчёт термодинамических параметров проводился методом Темкина-Шварцмана (1947 г.) [4-6], для каждой из 4-х химических реакций в такой последовательности: рассчитывалось изменение энергии

Гиббса в интервале 298-625 K с шагом 25° по формуле Темкина-Шварцмана; рассчитывались константы равновесия химических реакций *K*; рассчитывался равновесный состав реакционной смеси по закону действующих масс.

Решение задачи

Абсолютное значение энтальпии образования диизопропилового эфира (ДИПЭ) имеет наибольшее значение, что указывает на наибольшую сложность соединения (табл.1).

Отрицательные значения энтальпий образования ДИПЭ и ацетона, в случае образования этих соединений из простых веществ, свидетельствует об экзотермичности этих реакций, наибольшей для ДИПЭ. Как видно, изменение энтальпии реакции образования диизопропилового эфира имеет невысокое абсолютное, но все-таки отрицательное значение, следовательно, этот процесс экзотермический.

Такой же вывод очевиден и для реакции образования ДИПЭ в ходе присоединения олефина к спирту.

В отличие от этих 2-х реакций, энтальпии, полученные для реакций превращения изопропилового спирта в ацетон и пропилен, являются большими по абсолютному значению и положительными, что указывает на их эндотермичность.

Графическое изображение изменения энергии Гиббса от температуры (рис.1) наглядно указывает на то, что образования ДИПЭ в ходе межмолекулярной дегидратации термодинамически более вероятно при пониженных температурах (до 350°C) (реакция b), а в ходе конденсации спирта с пропиленом – во всем интервале температур, т.е. протекает без термодинамических ограничений.

Таблица 1 – Численные величины термодинамических функций веществ в стандартных условиях
Table 1 – Numerical values of thermodynamic functions of substances under standard conditions

Соединение	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль·К	C_p°	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
изо- C_3H_7OH	-272.71	310.49	89.16	8.67	303.10	-115.80
C_3H_6	20.33	267.36	64.18	12.44	188.38	-47.60
$C_3H_7OC_3H_7$	-319.03	391.25	158.95	21.01	488.80	-162.50
C_3H_6O	-217.65	295.43	75.19	22.47	201.80	-63.50
H_2O (г)	-241.81	188.72	33.60	30.00	10.71	–
H_2	0	130.52	28.85	27.28	3.26	–

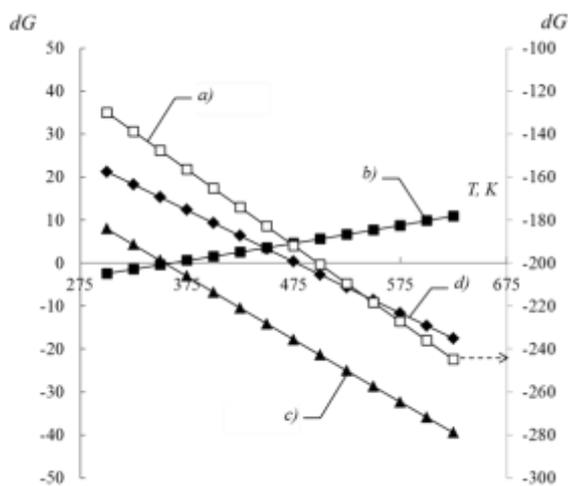


Рисунок 1 – Зависимость $\Delta rG_T^0 = f(T)$ для реакций превращения изопропилового спирта в ДИПЭ (a и b), пропилен (c) и ацетон (d).
Figure 1 – Dependence $\Delta rG_T^0 = f(T)$ for reactions of isopropanol conversion into DIPE (a and b), propylene (c) and acetone (d).

В процессе превращения изопропилового спирта в ацетон и пропилен направление реакции смещается вправо при температурах свыше 350 и 475K соответственно.

Вследствие вышеизложенного, ожидается, что наибольшие значения констант равновесия характерны для реакции образования ДИПЭ конденсацией изопропилового спирта с пропиленом.

Несмотря на то, что с повышением температуры наблюдается некоторое уменьшение значений константы равновесия данной реакции, тем не менее, она

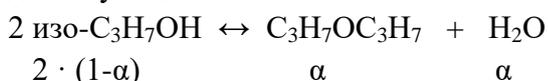
остается очень значительной, что указывает на то, что в указанных условиях равновесие реакции сильно сдвинуто вправо (табл.2). Превращения индивидуального изопропилового спирта в направлении образования ацетона и пропилена характеризуется возрастающей от температуры константой равновесия.

Таблица 2 - Результаты расчета констант равновесия для реакций превращения изопропилового спирта
Table 2 - Results of Calculation of Equilibrium Constants for Isopropyl Alcohol Transformation Reactions

T, K	Реакции превращения изопропилового спирта			
	a)	b)	c)	d)
300	$4,45 \cdot 10^{22}$	2,671	0,042	0,020
325	$2,11 \cdot 10^{22}$	1,712	0,210	0,116
350	$1,12 \cdot 10^{22}$	1,171	0,830	0,525
375	$6,47 \cdot 10^{21}$	0,842	2,736	1,942
400	$4,02 \cdot 10^{21}$	0,631	7,768	6,117
425	$2,64 \cdot 10^{21}$	0,488	19,489	16,850
450	$1,82 \cdot 10^{21}$	0,388	44,089	41,497
475	$1,31 \cdot 10^{21}$	0,316	91,360	92,932
500	$9,68 \cdot 10^{20}$	0,261	175,621	191,867
525	$7,37 \cdot 10^{20}$	0,220	316,392	369,252
550	$5,75 \cdot 10^{20}$	0,187	538,697	668,449
575	$4,57 \cdot 10^{20}$	0,161	872,842	1146,799
600	$3,7 \cdot 10^{20}$	0,140	1353,638	1876,234
625	$3,04 \cdot 10^{20}$	0,122	2019,055	2942,675

Данные таблицы 3 также указывают на то, что с ростом температуры процесса константа равновесия образования ДИПЭ в ходе межмолекулярной дегидратации смещается влево, в сторону исходных веществ.

Расчет состава равновесной смеси для конкретно рассматриваемой реакции межмолекулярной дегидратации до ДИПЭ от температуры проводился согласно закону действующих масс:



Общее число молей равно 2. Материальный баланс соединений в реакционной смеси определяются по выражениям:

$$N_{\text{изо-проп}} = 1-\alpha; \quad N_{\text{ДИПЭ}} = \frac{\alpha}{2}; \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha}{2}.$$

Подставляя молярные доли, получаем промежуточное выражение для константы равновесия (табл.4).

Полученные для всех 4-х реакций выражения приведены в табл.5.

Степень превращения от температуры и состав получаемой равновесной реакционной смеси представлены также на рис.2.

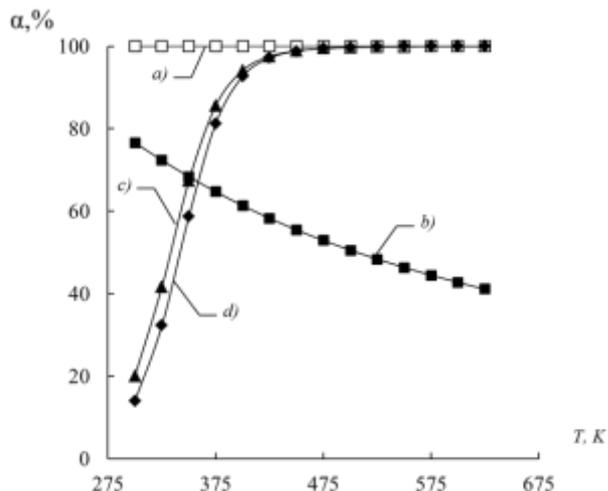


Рисунок 2 – Влияние температуры на степень превращения (суммарный равновесный выход продуктов) в реакциях превращения изопропилового спирта в ДИПЭ (a и b), пропилен (c) и ацетон (d).

Figure 2 – Effect of temperature on the degree of conversion (total equilibrium yield of products) in the reactions of isopropyl alcohol conversion to DIPE (a and b), propylene (c), and acetone (d).

Таблица 3 – Изменение термодинамических функций для реакций (a-d)
Table 3 – Changing thermodynamic functions for reactions (a-d)

Реакция	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль·К	Коэффициенты уравнения $\Delta rC_p = f(T)$		
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
a)	-25,99	348,12	25,08	0,0374	-94,3
b)	-15,42	-41,04	33,67	-106,69	69,43
c)	50,9	145,59	33,77	-104	68,2
d)	55,06	115,46	41,08	-98	52,3

Примечание:
буквенные обозначения реакций приведены в соответствии с показанной в методике эксперимента

Таблица 4 – Расчет константы равновесия и равновесного состава смеси
Table 4 – Calculation of the equilibrium constant and the equilibrium composition of the mixture

Реакция		Константа равновесия	Равновесное превращение
a)	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	$K_p = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2}$	$\alpha = \frac{(2K+1) \pm \sqrt{(4K+1)}}{2K}$
b)	$2\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$	$\alpha = \frac{-8K \pm \sqrt{64K^2 + 16K(1-4K)}}{2(1-4K)}$
c)	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$	$\alpha = \frac{\pm \sqrt{4K(1+K)}}{2(1+K)}$
d)	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$	$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$	$\alpha = \frac{\pm \sqrt{4K(1+K)}}{2(1+K)}$

В зависимости от направления реакции степень превращения сырья от температуры можно проиллюстрировать следующими последовательностями:

при 300K $a > b > c > d$;

при 400K $a > c > d > b$;

при 500K и выше $a, c, d > b$.

Как видно из табл.5, реакция конденсации изопропилового спирта с пропиленом даже при комнатной температуре сопровождается полным превращением в целевой продукт - ДИПЭ. Анализ результатов выхода ДИПЭ в ходе реакции межмолекулярной дегидратации в исследуемом температурном интервале свидетельствует о том, что для его получения наиболее предпочтительной является область низких

температур (300-400K). В этих условиях максимальный теоретический выход ДИПЭ составляет 30-38%. Следует обратить внимание, что в случае превращения индивидуального изопропилового спирта при температурах выше 350K существенный вклад начинают вносить реакции, сопровождающиеся образованием пропилена и ацетона. В условиях параллельного протекания реакций превращения изопропилового спирта (за исключением конденсации с пропиленом) при 300K теоретически наиболее вероятным является образование ДИПЭ (38,28%) > пропилена (16,75%) > ацетона (12,32%), тогда как при 400K и выше – пропилена (48,49%) > ацетона (48,1%) > ДИПЭ (30,69%)

Таблица 5 – Равновесный состав превращения изопропилового спирта
Table 5 – Equilibrium composition of the transformation of isopropyl alcohol

T, K	Содержание компонентов в равновесной смеси продуктов, % мольн.									
	a) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	b) $2 \text{ изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$			c) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$			d) $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2$		
	N эфир	N спирт	N эфир	N вода	N спирт	N пропилен	N вода	N спирт	N ацетон	N водород
300	100	23,426	38,287	38,287	66,497	16,751	16,751	75,356	12,322	12,322
325	100	27,646	36,177	36,177	41,205	29,398	29,398	51,195	24,403	24,403
350	100	31,606	34,197	34,198	19,511	40,244	40,244	26,051	36,975	36,975
375	100	35,269	32,366	32,366	7,772	46,114	46,114	10,345	44,827	44,827
400	100	38,631	30,685	30,685	3,027	48,487	48,487	3,784	48,108	48,108
425	100	41,705	29,148	29,148	1,251	49,375	49,375	1,441	49,279	49,279
450	100	44,514	27,743	27,743	0,561	49,720	49,720	0,595	49,702	49,702
475	100	47,085	26,458	26,458	0,272	49,864	49,864	0,267	49,866	49,866
500	100	49,444	25,278	25,278	0,142	49,929	49,929	0,130	49,935	49,935
525	100	51,618	24,191	24,191	0,0789	49,961	49,961	0,068	49,966	49,966
550	100	53,630	23,185	23,185	0,046	49,977	49,977	0,037	49,981	49,981
575	100	55,502	22,249	22,249	0,029	49,986	49,986	0,022	49,989	49,989
600	100	57,252	21,374	21,374	0,018	49,991	49,991	0,013	49,993	49,993
625	100	58,897	20,552	20,552	0,012	49,994	49,994	0,008	49,996	49,996

Примечание: буквенные обозначения реакций приведены в соответствии с показанной в методике эксперимента

Таким образом, результаты теоретического анализа превращения изопропилового спирта показали, что, учитывая результаты изменения энергии Гиббса от температуры, реакция образования ДИПЭ в ходе конденсации спирта с пропиленом во всем интервале температур протекает без термодинамических ограничений. В ходе межмолекулярной дегидратации до ДИПЭ процесс термодинамически более вероятен при пониженных температурах (до 350K), тогда как в процессе превращения изопр-

пилового спирта в ацетон и пропилен направление реакции смещается вправо при температурах свыше 350 и 475K соответственно. При параллельном протекании реакций превращения изопропилового спирта (за исключением конденсации с пропиленом) при 300K теоретически наиболее вероятным является образование ДИПЭ (38,28%) > пропилена (16,75%) > ацетона (12,32%), тогда как при 400K и выше – пропилена (48,49%) > ацетона (48,1%) > ДИПЭ (30,69%).

REFERENCES

1. **Guseinova E.A., Adzhamov K.Yu.** Thermodynamic calculation of conversion of aliphatic alcohols (C₁-C₄). *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, №2 (38), T.10, 2009. - с.171-181 (*in English*)
2. **Gyulmaliev A.M., Tretyakov V.F., Talyshinskij R.M., Iolov A.M., Hadzhiev S.N.** Teoreticheskie aspekty reakcij prevrashcheniya etilovogo spirta i dimetilovogo efira v 1,3-butadien. *Neftekhimiya*, 2019, T. 59, № 5, s. 529-537 (*in Russian*)
3. **Zajnullin R.Z., Koledin K.F., Gubajdullin I.M., Ahmetov A.F., Koledin S.N.** Kineticheskaya model kataliticheskogo riforminga benzina s uchetom izmeneniya reakcionnogo obyema i termodinamicheskikh parametrov. *Kinetika i kataliz*, 2020, T. 61, № 4. - s. 550-559 (*in Russian*)
4. **Zhorov Yu.M.** Termodinamika himicheskikh processov. M.: Himiya, 1985. - 464 s. (*in Russian*)
5. **Ravdel A.A., Ponomareva A.M.** Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. L.: Himiya, 1983. - 231 s. (*in Russian*)
6. **Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A.** Termodinamika fiziko-himicheskikh processov. M.: Neft i gaz, 2005. - 480 s. (*in Russian*)