

甲醛和异丁醛羟醛缩合反应体系热力学分析

伍艳辉¹, 任伟丽¹, 吴高胜¹, 刘仲能², 余 强²

(1. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用 Joback 和 Yoneda 基团贡献法及其他经验公式估算了甲醛(HCHO)和异丁醛(IBM)羟醛缩合体系中主产物 2,2-二甲基-3-羟基丙醛(HPA), 副产物新戊二醇(NPG), 2,2-二甲基-1,3-丙二醇羟基特戊酸单酯(1115 酯), 异丁酸异丁酯等物质的生成焓、生成熵及摩尔定压热容等基础热力学数据, 部分估算数据与文献值进行了对比, 结果较为一致, 说明估算方法可靠。计算了缩合体系中主、副反应在 283~373 K 反应焓变、熵变、摩尔吉布斯自由能变和平衡常数, 结果表明, 主、副反应均为放热反应, 各反应均能自发进行, 由于主反应放热量相对较少, 低温对主反应有利, 1115 酯、新戊二醇、异丁酸异丁酯是体系的主要副产物。异丁醛的转化率随温度和 $n(\text{IBM}) : n(\text{HCHO})$ 的升高而降低, $n(\text{IBM}) : n(\text{HCHO}) = 0.90$ 时 IBM 转化率达到 99%。计算值与实验值接近, 表明本文的分析方法可行, 可为甲醛和异丁醛缩合反应合成 HPA 的工艺条件优化提供依据。

关键词: 异丁醛; 甲醛; 羟醛缩合; 基团贡献法; 热力学
中图分类号: TQ013.1 **文献标志码:** A

Thermodynamic Analysis of Aldol Condensation of Formaldehyde and Isobutyraldehyde

WU Yanhui¹, REN Weili¹, WU Gaosheng¹,
LIU Zhongneng², YU Qiang²

(1. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: Thermodynamics of aldol condensation of formaldehyde and isobutyraldehyde (IBM) were studied. With the application of Joback and Yoneda (ABWY) group contribution methods and some other empirical formulas, the basic thermodynamic properties such as $H_{g,298}$, $S_{g,298}$, C_p of the main product of 2,2-dimethyl-3-hydroxy-propionaldehyde (HPA), the byproducts of neopentylglycol (NPG), hydroxypivalaldehyde (1115 acetate), isobutyl isobutyrate and other substances were calculated. Then, the H_r , G_r , K_p of

the main and side reactions were derived. The calculated thermodynamic properties agree well with available literature values, which means that the estimation is reliable. The calculated results show that the main and side reactions are exothermic and can happen spontaneously. Relative low temperature is good for the main reaction, because the absolute enthalpy of this main reaction is lower than that of the side reactions. NPG, 1115 ester, and isobutyl isobutyrate are the main byproducts. The conversion rate of IBM would decrease with the increase of temperature and $n(\text{IBM}) : n(\text{HCHO})$. When the ratio of $n(\text{IBM})$ to $n(\text{HCHO})$ is 0.9, IBM conversion rate can reach 99%. The calculated conversion rates at different ratios of $n(\text{IBM})$ to $n(\text{HCHO})$ agree well with experimental data. The thermodynamic analysis would provide basis for the optimization of industrial HPA preparation.

Key words: isobutyraldehyde; formaldehyde; aldol condensation; group contribution method; thermodynamics

甲醛和异丁醛在催化剂作用下经羟醛缩合反应生成 2,2-二甲基-3-羟基丙醛(羟基新戊醛, hydroxypivalaldehyde, HPA), HPA 为重要的有机化工中间体, HPA 所含新戊基结构使得其衍生物具有良好的耐候性、抗氯性、抗水解性、热稳定性和耐紫外线照射等性能, 如由 HPA 加氢制得的新戊二醇生产出的饱和聚酯树脂性能优于乙二醇或丙二醇制备的树脂(分别存在晶化问题和水解问题), 由此制备的粉末涂料具有优异的流动性、柔韧性和化学稳定性等。目前 HPA 主要用来合成新戊二醇、螺二醇、氮明酸、聚酯、聚氨酯及丙烯酸酯等^[1-3], 在汽车、纺织、医药、涂料、农药、塑料和石油等领域的应用市场日益扩大。

甲醛和异丁醛的羟醛缩合反应体系复杂, 涉及较多副反应, 主产物性质不稳定, 不易获得纯样。对

收稿日期: 2016-12-02

基金项目: 上海市自然科学基金(16ZR14138300)

第一作者: 伍艳辉(1972—), 女, 副教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为膜与膜过程, 催化反应。

E-mail: wuyanhu@tongji.edu.cn

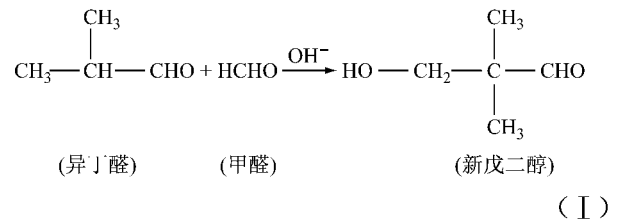
反应体系进行深入的热力学分析有利于进一步提高工业生产效率。

由于该反应体系部分产物的热力学数据难于获得,需要用基团贡献法估算其物性.目前有 5 种计算热力学数据的半经验方法: Rihani-Doraiswamy (RD)法、Joback 法、Benson 法、Yoneda (ABWY)法和 Thinh 法^[4],其中 RD 法误差较大,Thinh 法主要适合于烃类物质的计算^[5],Joback 法计算简单易用,Benson 基团贡献法^[6]和 Yoneda 基团贡献法^[7-8]由于误差较小也较为常用. Benson 基团贡献法结果缺少含氧基团数据^[9],在计算标准熵时需进行对称校正和同分异构校正^[10],误差较大.本文采用 Joback 法和 Yoneda 法估算了甲醛和异丁醛羟醛缩合体系涉及的物质热力学数据,进而对反应体系的主反应和主要副反应进行热力学计算与分析,考察反应的可行性和进行程度,为工艺操作条件的优化和催化

剂的筛选提供理论依据和指导.

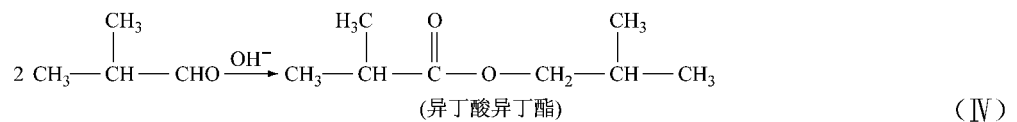
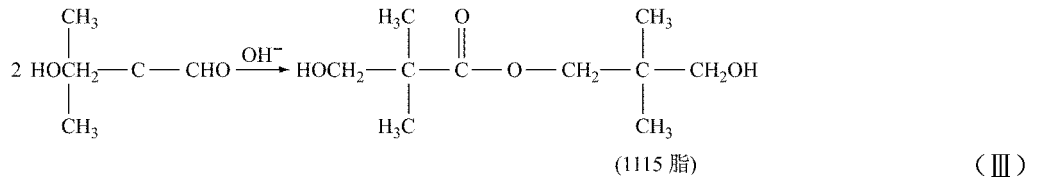
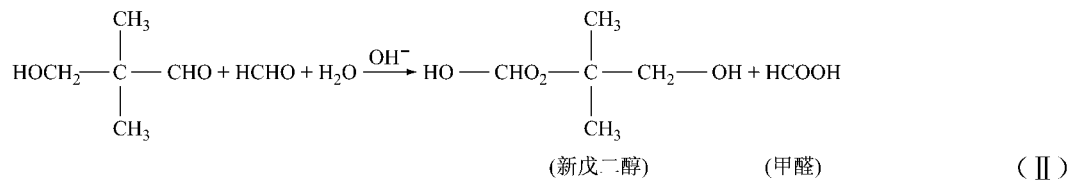
1 反应体系分析

甲醛和异丁醛的羟醛缩合反应方程式为



在该体系中,产物 HPA 因含有醛基可发生进一步的缩合生成 1115 酯,甚至深度缩合成环状二聚物,另外也存在 HPA 与甲醛发生歧化反应生成新戊二醇,异丁醛自身歧化生成异丁酸异丁酯等副产物.

本研究考察的主要副反应如下:



2 热力学数据计算

2.1 气态条件下组分生成焓和蒸发焓

在计算 298 K 下标准气态生成焓 $H_{g,298}$ 的各种方法中,最简单的是 Joback 法,计算式为

$$H_{g,298} = 68.29 + \sum_i n_i H_i \quad (1)$$

式中: n_i 为基团个数; H_i 为基团焓贡献值或置换值.

其意义为从一个基本分子骨架如 CH_4 开始,依次置换其他基团以获得目标分子结构.每次置换一个贡献值,对非烃类结构还有修正值,将这些贡献值

和置换值 H_i ^[7-8] 进行加和得到物质在 298 K 下的气相标准摩尔生成焓.

甲醛和异丁醛缩合反应是液态均相反应,因此还需对反应体系各组分在液态下的汽化潜热进行计算.本研究采用 Joback 法对该体系在 298 K 下的标准气态生成焓 $H_{g,298}$ 和蒸发焓 $H_{v,298}$ 进行计算,计算结果如表 1 所示.由于 Joback 法中没有水的基团,本文水的标准生成焓数据采用文献值 $-241.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11].反应体系中部分常见物质的热力学数据可参考相关文献值,如甲酸的标准生成焓文献值为 $-378.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[12],异丁醛的标准生成焓为

表 1 各物质的 $H_{g,298}$ 和 $H_{v,298}$

Tab. 1 $H_{g,298}$ and $H_{v,298}$ of different components

成分	甲醛	IBD	HPA	异丁酸丁酯	NPG	1115 酯	甲酸	H ₂ O
$H_{g,298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-108.86	-216.75	-393.09	-536.29	-45.97	-888.97	-377.65	-241.80 ^[14]
$H_{v,298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	25.44	30.88	50.80	40.07	63.18	85.16	42.47	40.67 ^[14]

-215.85 kJ · mol⁻¹[13], 蒸发焓为 32.0 kJ · mol⁻¹[14]. 表 1 中 Joback 基团贡献法计算值与这些文献值非常接近, 计算较为可靠.

在其他温度下, 采用 Watson^[15] 公式计算各组分的蒸发焓.

$$H_{v,2} = H_{v,1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (2)$$

式中: $H_{v,1}$ 、 $H_{v,2}$ 分别为温度 T_1 、 T_2 时的蒸发焓; $T_{r1} = T_1/T_c$, $T_{r2} = T_2/T_c$, 其中 T_c 为临界温度; n 值采用 Viswanath 和 Kuloor^[15] 提出的公式进行计算

$$n = (0.00264 \frac{H_{v,b}}{RT_b} + 0.8784)^{10} \quad (3)$$

式中: T_b 为沸点; $H_{v,b}$ 为沸点下的蒸发焓. 由于体系中某些物质的临界温度不能直接查得, 本论文采用 MXXC 法^[5] 对临界温度进行估算(公式(4)), 然后将各组分沸点带入式(2)计算得到各组分的蒸发焓.

$$T_c = T_b / [0.57343 + 1.07746 \sum_i n_i \Delta T_i - 1.78632 (\sum_i n_i \Delta T_i)^2] \quad (4)$$

2.2 标准熵和蒸发焓

标准熵的计算与标准气态生成焓的计算类似, 采用 Yoneda 基团贡献法^[7-8], 以 CH₄ 为基本结构, 进行一系列置换(见表 2), 对置换时的贡献值进行加和(公式(5)), 得到各物质在 298 K 标准状态下的熵值.

$$S_{298} = \sum_i n_i \Delta S_i \quad (5)$$

式中: ΔS_i 为不同基团的贡献值, 可由文献[7-8]查到.

计算结果如表 3 所示. 文献[13]中异丁醛的标准熵值为 331.21 J · mol⁻¹ · K⁻¹, 与计算值接近, 说明 Yoneda 法计算熵值结果可靠.

表 2 Yoneda 基团贡献法估算各物质热力学数据步骤

Tab. 2 Substitute processes of substances by Yoneda method

步骤	甲醛	IBD	HPA	NPG	1115 酯	异丁酸丁酯
基本骨架	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄
第一批置换	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃
第二批置换	A=1, B=1	A=1, B=1	A=1, B=1	A=1, B=1	A=1, B=1	A=1, B=1
		A=1, B=2	A=1, B=2	A=2, B=1	A=1, B=2	A=1, B=2
		A=2, B=2	A=2, B=2	A=3, B=1	A=2, B=2	A=2, B=2
		A=2, B=3	A=2, B=3	A=1, B=4	A=3, B=2	A=3, B=2
			A=3, B=3	A=1, B=4	A=1, B=4	A=1, B=4
			A=1, B=4	A=2, B=4	A=2, B=4	A=2, B=4
				A=3, B=4	A=3, B=4	A=1, B=2
				A=1, B=4	A=1, B=4	A=1, B=2
				A=1, B=2	A=1, B=2	A=2, B=2
				A=2, B=2	A=3, B=2	A=1, B=4
功能基团置换	O=(醛)	O=(醛)	O=(醛) OH—	OH— OH—	OH—×2 COO—	COO—
类型校正	O=(醛)	O=(醛)	O=(醛) OH—	OH— OH—	OH—×2 ←OOC— —OOC→ —OOC→	←OOC— —OOC→

注: A 为发生置换的 C 原子类型; B 为相邻 C 原子的最大类型数.

表 3 298 K 各组分的标准熵

Tab. 3 S_{298} of different components

组分	甲醛	IBD	HPA	异丁酸丁酯	NPG	1115 酯	甲酸	H ₂ O
$S_{298} / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	237.76	331.38	403.43	615.14	398.77	729.88	248.99	188.72

298 K 标准状态下各组分液态的熵值可由下式计算:

$$S_{l,298} = S_{g,298} - S_v \quad (6)$$

式中: $S_{l,298}$ 、 $S_{g,298}$ 分别为 298 K 下液态物质的熵和气态物质的熵; S_v 为蒸发焓.

本体系主要为极性化合物, 所以利用 Vetere 建议的式(7)计算各组分的蒸发焓.

$$S_{v,b} = 44.367 + 15.33 \lg T_b + 0.39137 \frac{T_b}{M} + 4.330 \times 10^{-2} \frac{T_b^2}{M} - 5.672 \times 10^{-6} \frac{T_b^3}{M} \quad (7)$$

式中: M 为化合物的相对分子质量.

2.3 气态生成焓

Joback 法计算理想气体摩尔定压热容的计算

式为

$$C_{p,g} = (\sum \Delta a - 37.93) + (\sum \Delta b + 0.210)T + (\sum \Delta c - 3.91 \times 10^{-4})T^2 + (\sum \Delta d + 2.06 \times 10^{-7})T^3 \quad (8)$$

式中: Δa 、 Δb 、 Δc 、 Δd 为系数。
计算结果如表 4 所示。

表 4 各物质的 Joback 基团贡献值和 $C_{p,g}$

Tab. 4 Joback group contribution data and C_p for different components

物质	Δa	$\Delta b/10^{-2}$	$\Delta c/10^{-4}$	$\Delta d/10^{-8}$	$C_{p,g}$
甲醛	30.90	-3.36	1.60	-9.88	$-7.03 + 0.18T - 2.31 \times 10^{-4}T^2 + 1.07 \times 10^{-7}T^3$
甲酸	24.10	4.27	0.80	-6.87	$-13.83 + 0.25T - 3.12 \times 10^{-4}T^2 + 1.37 \times 10^{-7}T^3$
IBD	46.90	0.15	2.01	-17.20	$8.97 + 0.36T - 1.90 \times 10^{-4}T^2 + 3.40 \times 10^{-8}T^3$
HPA	28.50	403.00	-0.52	-7.81	$-9.43 + 0.61T - 4.43 \times 10^{-4}T^2 + 1.28 \times 10^{-7}T^3$
NPG	22.40	46.30	-0.90	-6.62	$-15.53 + 0.67T - 4.81 \times 10^{-4}T^2 + 1.40 \times 10^{-7}T^3$
1115 酯	18.80	101.00	-4.39	0.81	$-19.13 + 1.22T - 8.30 \times 10^{-4}T^2 + 1.28 \times 10^{-7}T^3$
异丁酸异丁酯	55.60	51.10	0.68	-0.18	$-17.67 + 0.72T - 3.23 \times 10^{-4}T^2 + 2.60 \times 10^{-8}T^3$

2.4 不同温度下各组分液态生成焓和熵

由 298 K 下各组分的气相生成焓、熵、 C_p 、 H_v 与 T 之间的关系,以及式(9)和式(10),可以计算任意温度下各组分呈液态时的生成焓 $H_f(L, T)$ 和生成熵 $S_f(L, T)$ 。

$$H_f(L, T) = H_{v,298} + \int_{298}^T C_p dT - H_v(T) \quad (9)$$

$$S_f(L, T) = S_{r,298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{H_v(T)}{T} \quad (10)$$

2.5 各反应的热力学数据和反应平衡常数

主、副反应的焓变和熵变的计算如下:

$$H_r(T) = \sum_i (v_i H_f(L, T)_i) \quad (11)$$

$$S_r(T) = \sum_i (v_i S_f(L, T)_i) \quad (12)$$

式中: v_i 为化学反应计量系数。

得到各反应的反应熵和反应焓后,可计算相应的反应摩尔吉布斯自由能 G_r 和平衡常数 K_p 。

$$G_r(T) = H_r(T) - TS_r(T) \quad (13)$$

$$K_p(T) = \exp(-G_r(T))/RT \quad (14)$$

式中: R 为理想气体常数。

根据不同温度下计算的平衡常数,可进一步计算相应摩尔配比下的平衡转化率。假设异丁醛和甲醛的摩尔比为 α ,平衡时异丁醛的转化率为 x ,不考虑压力的影响,则反应平衡时平衡常数 K_p 与平衡转化率 x 的关系为

$$K_p = x/(1 - \alpha x)(1 - x) \quad (15)$$

分别取异丁醛和甲醛的摩尔比 α 为 0.80, 0.85, 0.90, 1.00, 1.10, 按公式(15)计算得到平衡转化率。同时以这些摩尔比进行甲醛、异丁醛缩合反应实验,具体实验条件为:以质量分数为 37%~40% 甲醛溶液和异丁醛为原料,三乙胺为催化剂,在 250 mL 三口烧瓶中水浴加热至 62 °C 进行反应,用气相色谱(安捷伦 GC7890C,色谱柱为 HP-FFAP 50 m×0.2

mm×0.3 μ m 毛细管柱)分析反应前后体系的异丁醛含量,进一步计算得到异丁醛转化率的实验值,然后将实验值与公式(15)计算值进行对比。

3 结果与分析

3.1 反应温度对 H_r 的影响

常压下,主、副反应的反应焓 H_r 与温度的关系见图 1。主反应在所考虑温度范围内为放热反应,副反应此温度范围内也是放热反应。主反应(I)放热量最小,随着温度升高逐渐增大,说明主反应不适于在较高温度下进行;副反应(II)和(IV)的反应放热量均随温度升高略有增加,说明温度升高对其生成有利;副反应(III)的反应热随温度升高基本不变,反应(II)和(III)放热量远高于主反应(I)和副反应(IV),是导致体系热量聚集的主要因素,进一步会导致产物深度聚合及副产物增多。

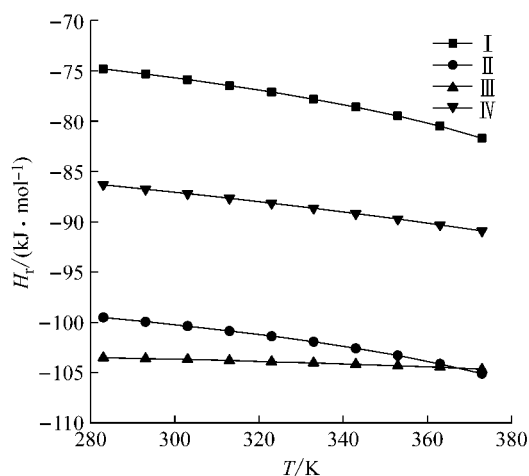


图 1 各反应 H_r 与 T 的关系

Fig. 1 H_r versus temperature for different reactions

因此在反应过程中选择在较低温度下有良好催

化活性的催化剂并及时移除体系中产物,对抑制副反应和连串反应的发生是必要的。

3.2 反应温度对 G_r 和 K_p 的影响

常压下,各反应的 G_r 和 K_p 与温度的关系如图 2、图 3 所示。

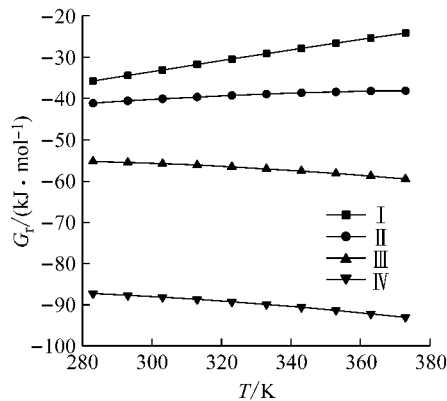


图 2 各反应 G_r 与 T 的关系

Fig. 2 G_r versus temperature for different reactions

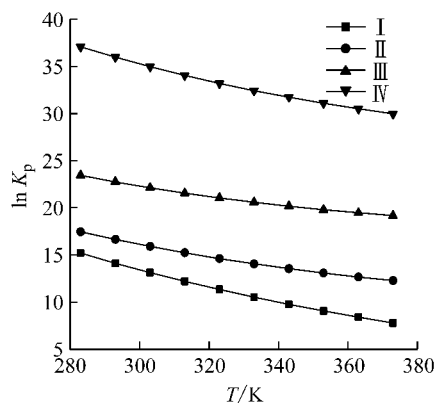


图 3 各反应的 $\ln K_p$ 与 T 的关系

Fig. 3 $\ln K_p$ versus temperature for different reactions

由图 2 和图 3 可知,在考察温度范围内,主、副反应均可自发进行,且自发性较强,随着温度的增加各反应的平衡常数逐渐降低。主反应(I)的自发性随着温度升高而逐渐降低,在较低温度下平衡常数较大,适于在较低温度下进行。生成异丁酸异丁酯、1115 酯的副反应平衡常数较大,异丁酸异丁酯、1115 酯副产物的生成还会导致进一步的连串反应发生。从温度影响主、副反应的进行程度来看,在工艺优化时可通过控制反应温度来抑制副反应进行。由于随着反应时间延长易发生 HPA 深度聚合导致 HPA 选择性降低和聚合物增多,选择对主反应选择性较高的催化剂和最优摩尔比,及时移除反应产物避免深度缩合、控制相对较低的反应体系温度对于提高原料的转化率和目标产物的收率极为重要。

3.3 平衡转化率

图 4 为根据式(15)计算得到的不同温度及不同原料配比(异丁醛与甲醛的摩尔比)情况下的异丁醛平衡转化率。由图 4 可知,随着温度的升高,异丁醛的平衡转化率 x 逐渐降低,在较低温度下转化率可达 99% 以上; x 随异丁醛、甲醛摩尔比的增大而减小,当摩尔比增加到 1.10:1.00 时,异丁醛的转化率较小,这是由于体系异丁醛过量导致。图 5 列出了反应温度为 62 °C 时平衡转化率的计算值与实验值。实验值与计算值规律相同,数值接近,但稍低于计算值,主要是因为在实际反应中,随着反应时间延长,甲醛与 HPA 歧化生成新戊二醇,消耗甲醛,使得甲醛浓度降低以致异丁醛转化量减少,也会使异丁醛转化率降低。

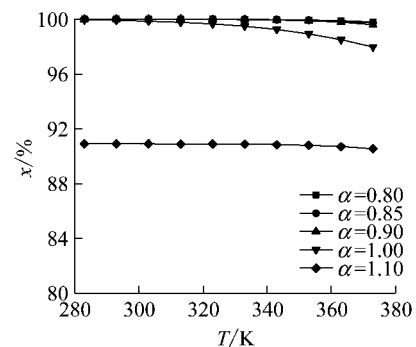


图 4 异丁醛平衡转化率随温度的变化

Fig. 4 Equilibrium conversion of IBD (x) versus temperature at different molar ratios

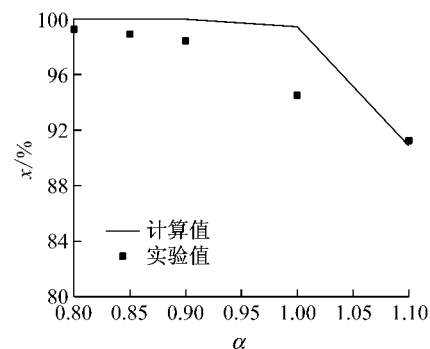


图 5 异丁醛平衡转化率实验值和计算值的比较 ($T = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 5 Comparison of calculated equilibrium conversion of IBD (x) with experimental data ($T = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$)

4 结论

甲醛、异丁醛缩合反应是工业生产羟基新戊醛的重要反应。本研究对甲醛、异丁醛缩合反应体系进行了热力学计算和分析,并将计算结果与文献值及实验数据进行了对比。

(1) 采用 Joback 基团贡献法和 Yoneda 基团贡献法等对反应体系各物质的气相标准摩尔生成焓、标准摩尔熵和摩尔定压热容进行了计算, 计算结果与文献数据基本一致, 说明基团贡献法计算较为可靠; 进一步计算获得了主、副反应的标准摩尔反应焓、标准摩尔吉布斯自由能和反应平衡常数。

(2) 甲醛、异丁醛缩合反应体系的主、副反应均为放热反应, 且主、副反应均能自发进行, HPA、NPG 和 1115 酯的生成受温度影响较大, 1115 酯、NPG、异丁酸异丁酯是体系的主要副产物, 而异丁酸异丁酯含量较小。主反应放热小于副反应, 相对较低的温度有利于主反应进行。

(3) 异丁醛的平衡转化率随异丁醛摩尔比和反应温度的升高而减小, 为提高异丁醛转化率, α 取 0.90 较为适合。反应温度为 62 °C 时平衡转化率的实验值与计算值吻合较好, 略低于计算值, 原因是随着反应时间延长甲醛会发生歧化反应, 消耗了部分原料甲醛。

热力学分析表明, 该反应体系选择相对较低的反应温度和原料配比, 及时移走反应产物可防止 HPA 进一步聚合等连串反应发生, 对提高目标产物收率有重要作用。

参考文献:

- [1] CHOI J, JUNG S M, LEE K H, *et al.* Process for the continuous production of neopentyl glycol; US, 6201159[P]. 2001-03-13.
- [2] TANAKA S, NUNO T. Preparation of 3,9-bis(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5,5]undecane; Japan, 200155388[P]. 2001-11-27.
- [3] VEREVKIN S P, BECKHAUS H D, BELENKAJA R S, *et al.* Geminal substituent effects part 9: standard enthalpies of formation and strain free increments of branched esters and ethers[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 279: 47.
- [4] 孙明, 余林, 余倩, 等. 二甲醚氧化反应的热力学分析[J]. *天然气化工*, 2008, 33(2): 33.
SUN Ming, YU Lin, YU Qian, *et al.* Thermodynamic analysis of the oxidation of dimethyl ether [J]. *Journal of the Natural Gas Chemical Industry*, 2008, 33(2): 33.
- [5] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.
MA Peisheng. *Chemical data* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2003.
- [6] 王文进, 方奕文, 宋一兵, 等. 甲醇、二甲醚共进料气相氧化羰基合成碳酸二甲酯的热力学分析[J]. *天然气化工*, 2007, 32(1): 44.
WANG Wenjin, FANG Yiwen, SONG Yibing, *et al.* Methanol, dimethyl ether cofeeds oxo gas-phase oxidation of dimethyl carbonate thermodynamic analysis[J]. *Journal of the Natural Gas Chemical Industry*, 2007, 32(1): 44.
- [7] YONEDA Y. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, cyclohexane, benzene, or naphthalene[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1979, 52(5): 1297.
- [8] POLING B E, PRAUSNITZ J M, CONNELL J P. The properties of gases and liquids [M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [9] 金宏轩, 柏子龙. 合成丙酮酸及其酯类的反应体系热力学计算与分析[J]. *精细石油化工*, 2008, 25(2): 75.
JIN Hongxuan, BAI Zilong. Pyruvic acid and its esters synthesis reaction system thermodynamic calculation and analysis[J]. *Journal of the Speciality Petrochemicals*, 2008, 25(2): 75.
- [10] 田克胜, 王保伟, 许根慧. 草酸二乙酯气相加氢热力学计算与分析[J]. *天然气化工*, 2007, 32(1): 48.
TIAN Kesheng, WANG Baowei, XU Genhui. Gas-phase hydrogenation of diethyl oxalate thermodynamic calculation and analysis[J]. *Journal of the Natural Gas Chemical Industry*, 2007, 32(1): 48.
- [11] 伍艳辉, 梁泽磊, 刘剑. 乙醛缩合反应体系热力学计算和分析[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(3): 456.
WU Yanhui, LIANG Zelei, LIU Jian. Aldehyde condensation reaction thermodynamic calculation and analysis [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2011, 39(3): 456.
- [12] 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.
MA Peisheng. *Experimental data sheet properties of organic compounds; carbon, hydrogen, oxygen, halogen section*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [13] The National Institute of Standards and Technology. NIST chemistry WebBook [DB/OL]. [2016-12-02]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [14] WASTON K M. Thermodynamics of the liquid state: generalized prediction of properties [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1943, 35: 398.
- [15] VISWANATH D S, KULOOR N R. On a generalized Watson's relation for latent heat of vaporization [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2010, 45(1): 29.