

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**ТЕРМОДИНАМИКА
ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ**



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Основные промышленные процессы

окисление
углеводородов

окисление
спиртов

окисление
карбонильных соединений

Окислителем является кислород

в чистом виде

в составе воздуха

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Окислительные процессы являются экзотермическими реакциями.

Целью промышленного окисления является неполное окисление с выделением в виде конечных продуктов кислородсодержащих соединений (окисей, спиртов, карбонильных соединений, карбонильных кислот и их ангидридов и т.п.).

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Величина теплового эффекта часто определяется глубиной окисления (таблица 1)

Табл. 1 Термодинамические характеристики реакций окисления метана

Уравнения реакций	№ реакции	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$-\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\lg K_p$ при 298 °С
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1	43.9	58.5	10.3
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	2	35.7	87.8	15
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	3	128	113	19.6
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	4	283	288	52
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	5	803	800	140

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Таким образом можно сделать ряд заключений:

- термодинамически более полного окисления можно добиться при относительно низких температурах, но повлиять на селективность окисления не удастся;**
- процессы окисления в широком интервале температур являются практически необратимые.**

Таблица 2 Влияние температуры на равновесие некоторых реакций окисления метана

T, °K	<i>Ig</i> K_p для реакций			
	1	2	3	4
300	10.3	15	19.6	52
500	7.5	12.8	10.6	30.4
700	6.4	12	6.8	22
900	5.8	11.6	4.7	17.3
1000	5.6	11.5	3.9	15.6
1500	4.9	-	-	10.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

Часто окисление проходит с высокими скоростями из-за цепного характера своего механизма, и высокая концентрация выделяющегося тепла создает пожарную опасность.

Для снятия больших количеств тепла используют:

- совмещение окисления с другим процессом, при котором тепло поглощается (окислительное дегидрирование);**
- выбор более мягких окислителей, чем кислород и применение селективных катализаторов, облегчающих выбор нужного для практики направления окисления.**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ
АЛКИЛИРОВАНИЯ**



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилирование протекает под действием:

- алкилгалогенидов;
- спиртов;
- эфиров;
- олефинов.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилирование парафинов олефинами

Используют для синтеза разветвленных парафиновых углеводородов, имеющих высокие октановые числа.

Для алкилирования характерна сильная зависимость констант равновесия и степеней превращения от температуры.

Таблица 3 Равновесие реакций алкилирования изобутана олефинами

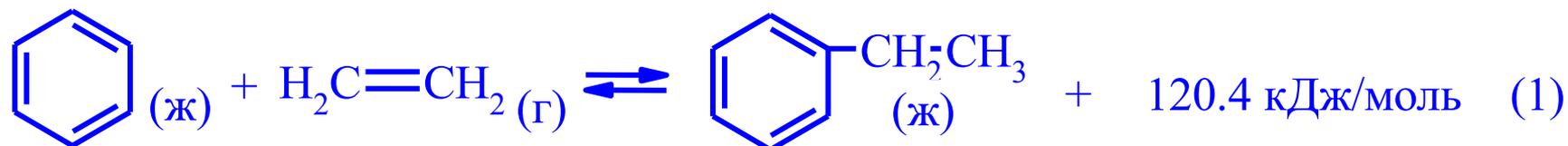
Реакция	Т, °К	K _p	X _{равн}	
			при 1 атм	при 300 атм
I	300	1.6 10 ⁹	1	-
	400	9.9 10 ⁴	0.97	-
	500	300	0.89	-
	600	6.2	0.46	1
	700	0.4	0.08	0.98
	800	5.4 10 ⁻²	0	0.09
II	300	1.4 10 ⁵	1	-
	400	64	0.78	-
	500	0.6	0.12	-
	600	2.7 10 ⁻²	0.01	-
	700	3 10 ⁻³	0	-

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

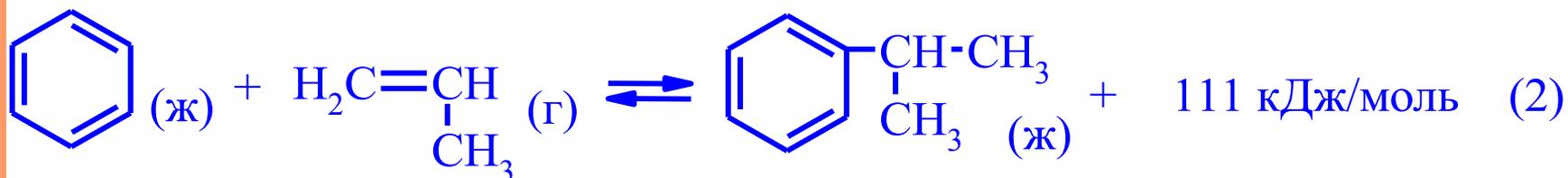
Алкилирование бензола олефинами

Наиболее распространенные в промышленности два процесса алкилирования бензола:

•этиленом:



•и пропиленом:



приводящие к этилбензолу и изопропилбензолу, из которых далее получают стирол и α -метилстирол.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Табл. 4 Равновесие реакций алкилирования бензола олефинами

Реакция	T, °K	K_p	$X_{\text{равн}}$
1	300	$4.6 \cdot 10^{11}$	1
	400	$1.2 \cdot 10^7$	1
	500	$2.2 \cdot 10^4$	0.99
	600	335	0.89
	700	17.3	0.62
2	300	$3.8 \cdot 10^9$	1
	400	$1.8 \cdot 10^5$	1
	500	500	0.91
	600	10	0.54
	700	0.63	0.12

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Особенностью алкилирования бензола олефинами является невозможность ограничения синтеза получением только монозамещенного алкилбензола.

Значительную часть побочных продуктов удаётся превратить в полезные соединения путем переалкилирования (перераспределения алкильных групп):

