

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ
ГИДРАТАЦИИ-ДЕГИДРАТАЦИИ**

В промышленности тяжелого органического синтеза гидратация широко используется, например, для получения низших алифатических спиртов (этилового и изопропилового при гидратации этилена и пропилена), ацетальдегида (присоединение воды к ацетилену).

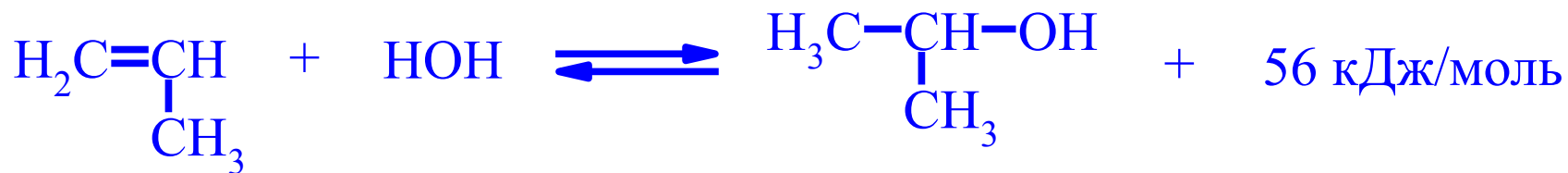
Путем дегидратации из спиртов могут получаться олефины и простые эфиры.

В зависимости от активности и агрегатного состояния кислых катализаторов различают:

- **жидкофазные;**
- **и парофазные процессы гидратации.**

Гидратация низших олефинов

Главное значение имеют процессы гидратация этилена и пропилена:



Гидратация этилена

Константы равновесия реакции гидратации этилена

Т, °С	K _p при давлении, атм			
	1	50	80	100
150	0.06	0.07	0.078	0.084
200	0.017	0.02	0.02	0.022
250	0.007	0.007	0.007	0.0076
300	0.003	0.003	0.003	0.0031
350	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015

Конверсия этилена и равновесные содержания этанола в парах и конденсате (при соотношении вода\этилен = 1)

Т, °С	50 атм			80 атм			100 атм		
	х	у	z	х	у	z	х	у	z
200	Область конденсации водяного пара								
250	14	7.6	29.5	21.5	11.5	40	1		
300	6.7	3.5	15.5	10.5	5.5	22.5	12.5	6.5	27
350	3.5	1.8	8.5	5.6	5.9	13	7	3.5	16

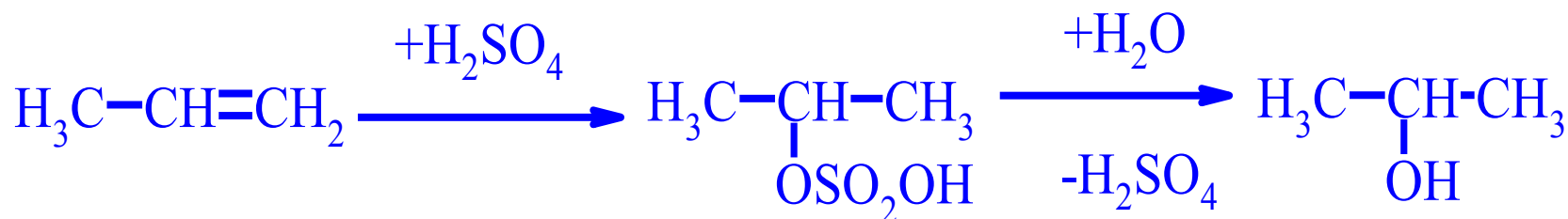
Влияние на процесс гидратации этилена отношения воды к олефину (при 250°C)

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$	50 атм			80 атм		
	x	y	z	x	y	z
0.6	10.6	7.1	35.3	15.4	10.6	46.5
0.8	12.5	7.5	32.3	18.3	11.3	43.3
1	14	7.6	29.5	21.5	11.5	40

Гидратация пропилена

Гидратация проводится с использованием в качестве катализатора серной кислоты (в жидкой фазе). Преимуществом является более низкая температура процесса, позволяющая достичь более высокой конверсии за один пропуск сырья через реактор, чем при парофазном процессе. Это в свою очередь влечет за собой и возможность понижения давления в системе.

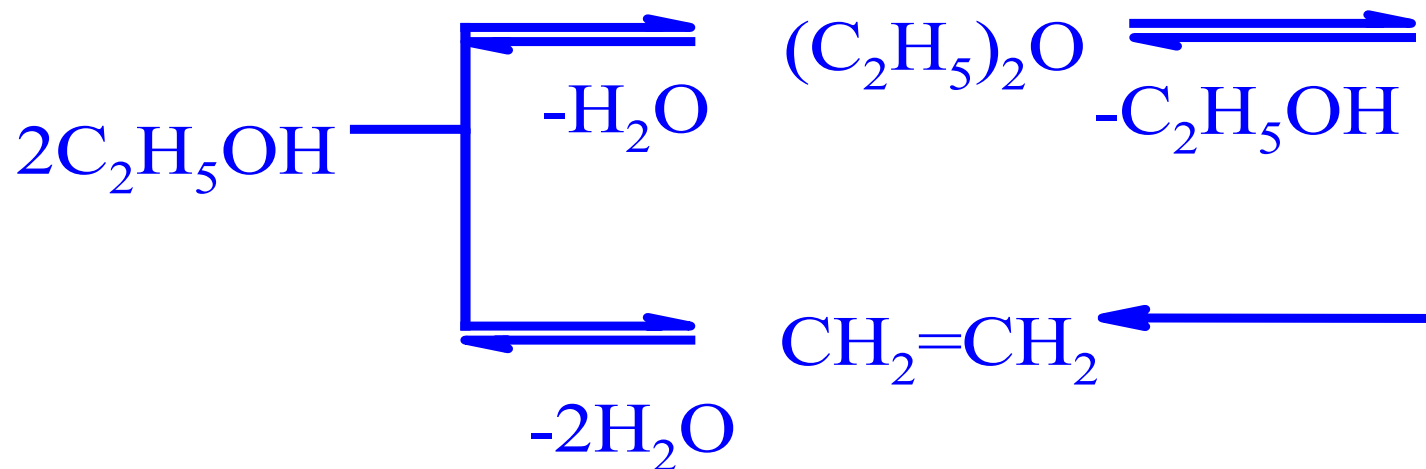
Конкретные параметры процесса определяются в основном концентрацией применяемой кислоты, которая является не только катализатором, но и реагентом, поскольку вначале образует с пропиленом алкилсульфаты:



Повышение давления при гидратации пропилена влияет на смещение равновесия в сторону образования изопропилового спирта и поэтому парофазный синтез его ведется обычно в более мягких условиях (25 - 40 атм и 150 - 200°C), при которых достигается конверсия за один проход до 6%.

Дегидратация спиртов

Дегидратации спиртов может протекать как межмолекулярный процесс (с образованием простых эфиров) и как внутримолекулярная реакция (с образованием олефинов).



Образованию олефина способствуют повышенные температуры, повышенные степени превращения (конверсии спирта) и снижение парциального давления спирта (или общего давления в системе).

Если же хотят направить реакцию в сторону преимущественного получения эфира, то температуру дегидратация высоко не поднимают. Как правило, при этом для ускорения реакции и уменьшения интенсивности побочных процессов, используют кислые катализаторы.

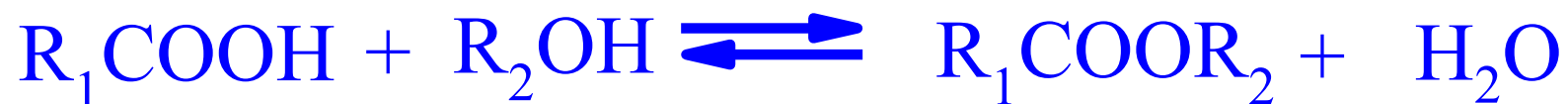
Влияние строения спирта на его дегидратацию (при 180°C)

спирт	Степень превращения, %	
	в эфир	в олефин
этиловый	76	22
н-пропиловый	54	46
н-амиловый	24	76
втор.бутиловый	-	100

Повышение молекулярной массы и разветвленности скелета молекулы способствуют преимущественному образованию олефина .

Реакция этерификации

Этерификация кислот спиртами с образованием сложных эфиров и воды формально может быть отнесена к реакциям дегидратации:



Этерификация является:

- либо экзотермическим процессом (если он протекает в паровой фазе или в случае взаимодействия спиртов с неорганическими кислотами),**
- либо она протекает практически без выделения или поглощения тепла (при жидкофазных реакциях карбоновых кислот могут использоваться ангидриды и хлорангидриды, а спирт в ряде случаев может быть заменен олефином).**

При жидкофазных процессах (т.е. в области невысоких температур) константы равновесия не будут изменяться, т.к. от температуры практически не зависят, а в паровой фазе их значения падают при росте температуры, как во всяком экзотермическом процессе (табл. 9).

Термодинамические характеристики реакции

T, °C	Синтез этилацетата		Синтез этилпропионата	
	K_p	x, %	K_p	x, %
75	60	90	-	-
150	34	85	32	85
175	-	-	25	83
200	16	83	20	82
250	13	78	15	79
300	9	-	-	-