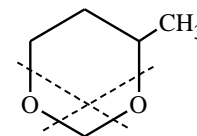


ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4-МЕТИЛДИОКСАНА-1,3

Гарист Е.В.

Научный руководитель – Роганов Г.Н., д.х.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

При нагревании алкилдиоксанов-1,3 выше 423 К происходит расщепление их цикла по различным направлениям с образованием широкой гаммы органических соединений [1]. С целью выбора режимов проведения процесса (с термодинамическим или кинетическим контролем) для достижения максимальной селективности по целевому продукту проведен термодинамический анализ процесса термической деструкции и изомеризации 4-метилдиоксана-1,3 при температурах 423 и 623 К. Необходимые для этого величины энтальпий образования, абсолютных энтропий и теплоемкостей 4-метилдиоксана и продуктов его разложения (водород, оксид углерода (II), формальдегид, бутиловый спирт, *втор*-бутиловый спирт, масляный альдегид метилэтилкетон, бутилформиат, *втор*-бутилформиат) взяты из экспериментальной базы данных NIST-TRC. Экстраполяция их значений на 423 и 623 К проводилась с использованием величин изобарных теплоемкостей соединений. На основе полученных величин энтальпий образования и абсолютных энтропий найдены значения констант равновесия восьми последовательных и параллельных реакций деструкции и изомеризации исходного соединения.



Результаты термодинамического анализа показали, что при обеих температурах из десяти входящих в состав равновесных смесей соединений 99.9% (мольных) приходится на водород и оксид углерода (II), остальные соединения присутствуют в равновесных смесях в следовых количествах. Таким образом, проведение процесса термической деструкции 4-метилдиоксана в равновесных условиях не может служить источником получения совокупности весьма ценных для промышленности органических соединений. При проведении реакций в условиях кинетического контроля (неравновесного состояния системы) направления реакций термического разложения алкилзамещенных диоксанов-1,3 в значительной степени зависят от прочности различных циклических углерод – углеродных и углерод – кислородных связей в цикле и наличия, вида и числа заместителей при циклических углеродах [1].

Количественные соотношения компонентов реакционной смеси при термическом разложении в этом случае будут определяться температурой проведения процесса и временем температурного воздействия на реакционную смесь.

Селективность процесса по каждому целевому продукту реакционной смеси может быть оценена на основе математического моделирования процесса по двум факторам (температура и время реакции) и дальнейшей оптимизации процесса по выходу заданного компонента.

[1] Й.Апьюк, М.Барток, Р.А.Караханов, К.Ковач, Химия 1,3-бифункциональных систем. VIII, Каталитические превращения 4-замещенных 1,3-диоксанов, циклические формали. Известия. АН СССР, сер. хим., 1968, с.141-145.