

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. Buzăș Anton

STUDIUL SINTEZEI CATALITICE A UNOR AMINE ALIFATICE

Teză pentru obținerea titlului de doctor

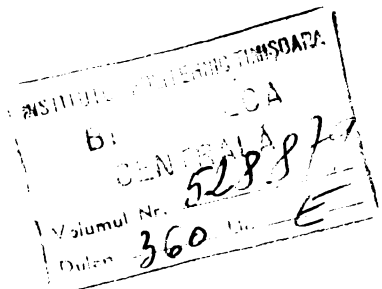
Conducători științifici

Prof. dr.doc. George Ostrogovich

Conf. dr.ing. Radu Vilceanu

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- Timișoara -
1986



	pag.
1. INTRODUCERE	1
2. REACTII DE IMPORTANTA MAJORA PENTRU SINTEZA AMINELOR ALIFATICE SI ALICICLICE	4
2.1. Alchilarea amoniacului cu alcooli	4
2.1.1. Evoluția istorică	4
2.1.2. Clasificarea catalizatorilor	8
2.2. Alchilarea amoniacului cu combinații car- bonilice	14
2.3. Despre mecanismul reacțiilor de alchilare catalitică a amoniacului	16
2.4. Reacții secundare	22
2.5. Aspecte ale ingineriei procedeelor de sin- teză ale aminelor alifatice și aliciclice	25
2.6. Analiza critică a datelor și procedeelor cunoscute	31
3. CONTRIBUTII LA STUDIUL SI REALIZAREA SINTEZEI UNOR AMINE ALIFATICE SI ALICICLICE	34
3.1. Analiza termodinamică a reacțiilor de alchi- lare catalitică a amoniacului cu alcooli	35
3.1.1. Entalpia de formare a compozițiilor	37
3.1.2. Entalpia de reacție	39
3.1.3. Energia liberă de formare a compozițiilor	40
3.1.4. Energia liberă de reacție	42
3.1.5. Constantele de echilibru în funcție de tem- peratură	44
3.1.6. Constantele de echilibru în funcție de presiune	47
3.1.7. Compoziția la echilibru în sistemul izo- butilamine - amoniac	50
3.1.8. Problema triizobutilaminei	54
3.1.9. Compoziția la echilibru în absența triize- butilaminei	56

	pag.
3.1.10. Concluzii în urma analizei termodinamice a reacțiilor de alchilare a amoniacului cu alcooli	62
3.2. Studiul experimental la nivel de laborator al reacției de alchilare catalitică a amoniacului cu izobutanol	65
3.2.1. Catalizatori pentru procesul de alchilare a amoniacului. Criterii de selecție și preparare	65
3.2.2. Instalația de laborator	73
3.2.3. Medul de lucru	75
3.2.4. Control analitic	77
3.2.5. Materii prime folosite	77
3.2.6. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor pentru testare preliminară	79
3.2.7. Rezultate experimentale	83
3.2.8. Discuții asupra testelor preliminare de laborator	87
3.3. Studiul experimental la nivel de pilot a reacției de alchilare catalitică a amoniacului cu izobutanol	90
3.3.1. Instalația pilot	90
3.3.2. Medul de lucru	92
3.3.3. Rezultate experimentale	94
3.3.4. Discuții asupra rezultatelor experimentale obținute în instalația pilot	99
3.3.5. Catalizatorul optim	102
3.4. Corelații între proprietățile și activitatea catalizatorilor în reacția de alchilare catalitică a amoniacului cu alcooli	105
3.5. Tehnologia de obținere a diisobutilaminei	107
3.5.1. Alegerea condițiilor tehnice ale procesului	108
3.5.2. Fluxul tehnologic și parametri de funcționare	110
3.6. Tehnologia de obținere a sec-butilaminei (2 aminobutan)	114

	pag.
3.7. Tehnologia de obținere a butilaminei normale	117
3.8. Tehnologia de obținere a etil-butilaminei	121
3.9. Tehnologia de obținere a N-etilciclohexilaminei prin alchilarea catalitică a ciclohexilaminei cu etanel	122
3.9.1. Analiza teoretică a reacțiilor de alchilare	123
3.9.2. Determinarea parametrilor optimi pe cale experimentală și matematică	126
3.10. Procedeu combinat de alchilare catalitică dublă a amoniacului cu etanel și ciclohexanol pentru obținerea N-etil ciclohexilaminei și procedeul generalizat	146
3.11. Avantaje tehnice-economice ale procedeelor ICPAO de sinteză a aminelor alifatice și aliciclice	152
3.12. Contribuții la elucidarea mecanismului de reacție	156
3.13. Contribuții la elucidarea unor procese secundare însoțitoare ale reacțiilor de alchilare catalitică a amoniacului	160
4. Concluzii generale	164
5. B I B L I O G R A F I E	170

TABELE CUPRINSE IN TEXT

	pag.
1. Principalele caracteristici a reacțiilor de alchilare a amoniacului cu alcooli	11
2. Proporția de olefine formate	18
3. Contribuții de grup după Doraiswamy	38
4. Entalpia de formare a componenților	39
5. Entalpia de reacție	40
6. Contribuții de grup după van Krevelen	41
7. Energia liberă de formare a componenților	42
8. Variația energiei libere de reacție în funcție de temperatură	43
9. Constantele de echilibru în funcție de temperatură	45
10. Constantele de echilibru în funcție de presiune	48
11. Compoziția la echilibru în sistemul izobutilamine-amoniac	52
12. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei	57
13. Clasificarea catalizatorilor solizi	67
14. Clasificarea metalelor după aptitudinea de chimisorbție a diferitelor gaze	68
14A. Structura cristalină și raza atomică a metalelor și citorva metaloizi	69
15. Caracteristici ale catalizatorilor testați în reacția de alchilare a amoniacului cu izobutanol	82
16. Rezultate experimentale la nivel laborator	83
17. Rezultate experimentale în pilot	96
18. Date comparative pentru Ni și Co	100
19. Program reducere - pasivare a catalizatorului BA 24P	105
20. Program experimental Plachett-Burmann și rezultatele experimentale	127
21. Efectele variabilelor independente asupra conversiei ciclohexilaminei	130
22. Program experimental factorial și rezultatele	131
23. Calculul coeficienților și analiza dispersională pentru conversia ciclohexilaminei	132
24. Program experimental factorial și rezultatele	134

./.

25. Program corespunzător liniei de cea mai mare pantă și rezultatele experimentale	136
26. Variante tehnologice pentru obținerea N-etilciclohexilaminei	138
27. Compoziții azeotrope ale aminelor	139
28. Compoziția produsului brut și comportarea la vaporizare	140
28A. Comparația critică a variantelor de separare și alegerea optimului	144
29. Variația temperaturii de fierbere cu presiunea	152
30. Transformarea butanolor pe catalizatorul BA 24 P în reacția de alchilare a amoniacului	157

	pag.
1. Alchilarea catalitică a amoniacului. Faze tehnologice de principiu	<u>27</u>
2. Alchilarea catalitică a amoniacului în prezența hidrogenului. Faze tehnologice de principiu	<u>27</u>
3. Procedeul BASF/IG (Leuna) pentru metilamine	<u>29</u>
4. Procedeul Leonard pentru metilamine	<u>30</u>
5. Variația constantelor de echilibru cu temperatura	<u>46</u>
6. Variația constantei de echilibru al reacției XIII, cu presiunea	<u>49</u>
7. Compoziția la echilibru în sistemul izobutilamine - amoniac la 473°K	<u>53</u>
8. Compoziția la echilibru în sistemul izobutilamine - amoniac la 573°K	<u>53</u>
9. Compoziția la echilibru în sistemul izobutilamine - amoniac la 673°K	<u>54</u>
10. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 298°K	<u>58</u>
11. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 373°K	<u>58</u>
12. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 473°K	<u>59</u>
13. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 573°K	<u>59</u>
14. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 673°K	<u>60</u>
15. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei la 773°K	<u>60</u>
16. Conținutul diizobutilamină la echilibru în absența triizobutilaminei	<u>61</u>
17. Raza cationică și activitatea catalitică	<u>70</u>
18. Viteza de hidrogenare a etilenei și % de caracter d	<u>70</u>
19. Variația energiei de activare în funcție de constanta rețelei cristaline a metalelor	<u>71</u>
20. Schema instalației de laborator pentru preselecția catalizatorilor	<u>74</u>

21. Alchilarea amoniacului cu izobutanol. Randament total amine în funcție de temperatură și conținut de Ni în catalizator	<u>88</u>
22. Alchilarea amoniacului cu izobutanol. Randament total amine în funcție de temperatură pe catalizatorii de cupru	<u>89</u>
23. Schema de principiu a instalației pilet	<u>92</u>
24. Conversia izobutanolului în funcție de temperatură pe catalizatorii BA 5P2R2 și BA6P1	<u>97</u>
25. Randament total amine și randament DHEA în funcție de temperatură pe catalizatorii BA6P1 și BA5P2R2	<u>97</u>
26. Conversia izobutanolului și randamentul de DIBA în funcție de viteza volumară pe catalizatorul BA5P2R2	<u>97</u>
27. Conversia și randamentul în funcție de temperatură pe catalizatorul BA 24 P	<u>98</u>
28. Conversia și randamentul în funcție de raportul NH_3 /izobutanol pe catalizatorul BA 24 P	<u>98</u>
29. Conversia izobutanolului și conținutul de DIBA în produsul brut în funcție de temperatură pe catalizatorul BA 24 P, când se recirculă MIBA	<u>98</u>
30. Schema operațiilor de preparare a catalizatorului BA 24P	<u>104</u>
31. Factorii fizico-chimici și interdependența lor în reactorul catalitic	<u>108</u>
32. Procedeele ICPAO de sinteză a aminelor prin alchilare catalitică cu combinații oxigenate. Flux tehnologic de principiu	<u>111</u>
33. Tehnologia de obținere a diizobutilamini. Partea separare, varianta extracție - distilare	<u>113</u>
34. Tehnologia de obținere a sec-butilamini (2 amino-butan). Schema de principiu a părții de separare	<u>116</u>
35. Tehnologia de obținere a butilamini normale. Schema de separare	<u>119</u>
36. Determinarea maximului pentru conversie și selectivitate	<u>137</u>
37. Studiu de separare la sinteza NECHA. Varianta I.	<u>141</u>
38. Studiu de separare la sinteza NECHA. Varianta II.	<u>141</u>

	pag.
39. Studiu de separare la sinteza NECHA. Varianta III.	<u>142</u>
40. Studiu de separare la sinteza NECHA Varianta IV.	<u>142</u>
41. Studiu de separare la sinteza NECHA. Varianta V.	<u>143</u>
42. Studiu de separare la sinteza NECHA. Varianta VI.	<u>143</u>
43. Repartiția tehnologică a componentelor din produsul brut	<u>145</u>
44. Precedeul ICPAO pentru sinteza aminelor secundare cu radicali diferiți, prin alchilare catalitică simultană dublă a amoniacului	<u>148</u>
45. Schema de separare a NECHA obținută prin precedeul de alchilare combinată	<u>150</u>
46. Perturbația și răspunsul în prezența hidrogenului	<u>154</u>
47. Viteza de coroziune a oțelului carbon OL 37 la fierberea mediului, în prezența hidrogenului	<u>155</u>
48. Perspectiva grupului de amine de la CIPA Rm. Vlcea	<u>169</u>

1. INTRODUCERE

Dacă produsele chimice de mare tonaj, cum sînt îngrășămintele, acizii minerali, soda, materialele petrochimice de bază, definesc din punct de vedere cantitativ potențialul unei industrii chimice, atunci gama intermediarilor organici reprezintă portretul calitativ nu numai al industriei chimice dar și al întregii economii naționale. Acesta, întrucît reflectă direct nivelul de tehnicitate, potențialul creator în valorificarea superioară a resurselor naturale; nivelul de dezvoltare a economiei în ansamblu ca solicitantă și consumatoare a produselor înalt prelucrate; precum și capacitatea ei de a asigura condițiile tehnice pentru fabricarea intermediarilor.-

Aminele alifatice și aliciclice constituie prin excelență o clasă de intermediari organici deosebit de valoroși; avînd repercursiuni directe în domeniile fundamentale ale vieții și activității sociale, ca: agricultura, medicamente de sinteză, industria cauciucului, protecția anticorrosivă, industria extractivă și industria ușoară.-

La nivelul de dezvoltare ce caracteriza țările avansate în anii premergători celui de al doilea război mondial apar primele instalații industriale pentru fabricarea aminelor dobîndînd astfel importanță economică ca intermediari organici și începe prima etapă de dezvoltare caracterizat prin sortiment limitat, procedee bazate pe materii prime vegetale și derivate din cărbună predominant fiind reacția Hoffmann de amoneliză a compuşilor halogenați.

După război, odată cu expansiunea petrochimiei apar procedee noi, mai cu seamă catalitice, bazate pe reacții de amoneliză, hidrogenare, condensare și altele. Aceasta a fost a doua etapă de dezvoltare, caracterizat prin creșterea importantă a tonajelor și diversificarea sortimentului. Se poate aprecia că apogeul cantitativ al producției de amine aproape a coincis cu prima criză petrolieră, iar în prezent se conturează etapa a treia de dezvoltare a intermediarilor aminici, remarcîndu-se tendința de a diversifica și mai mult sortimentul în direcția aminelor secundare și ter-

țiare cu radicali diferiți alifatici sau mici alifatici - aliciclici. Procedeul catalitic sînt dominante; fiind atacate și ultimele tehnologii bazate pe amonoliza derivaților halogenați cum este sinteza alchilenaminelor. Un aspect caracteristic etapei actuale este polivalența tehnologică a liniilor de fabricație putînd produce mai multe amine amine pe o singură instalație în campanii. În paralel cu aceasta se caută creșterea performanțelor economice, a gradului de siguranță și protecția avansată a mediului ambiant ca imperative ale prezentului dar mai cu seamă a viitorului.

Realizarea programului Partidului Comunist Român, de modernizare a economiei naționale a pus în ultimul deceniu sarcini deosebite în fața cercetării, proiectării și producției chimice. Prima instalație industrială avînd trei linii tehnologice pentru metilamine, etilamine și izopropilamină a fost pusă în funcțiune la Borzești în anul 1971 și a fost integral importată, atît instalația cît și tehnologia. În anul 1972 a fost lansat programul pentru realizarea fabricației proprii de intermediari aminici, rezultatul concret fiind punerea în funcțiune a primelor capacități în anul 1980 pe platforma chimică Rîmnicul-Vîlcea, care azi a devenit cel mai mare producător de amine alifactice și aliciclice din România și care în totalitate este de concepție proprie, aport hotărîtor avînd în calitate de cercetător Institutul de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice din Mediaș.¹

Aminele, ca intermediari organici își vor păstra importanța și în viitor. Prognozele estimează că necesarul pentru produse agrochimice se va menține, în special datorită creșterii cererii de ierbicide - care consumă majoritatea aminelor. Se prevede dublarea producției de triazine, carbamați și triplarea producției de ureide, derivați fenoxi și heterocicli².

Lucrarea prezintă își propune să illustreze contribuția autorului la amplul program de realizare a fabricației proprii de intermediari aminici; prin studiile efectuate cu precădere în instalații pilot și tehnologiile originale elaborate pentru sinteza catalitică a aminelor ali-

fatice și aliciclice inferioare, aplicate cu succes pe platforma chimică de la Rîmnicul-Vîlcea, în cincinalul 1980-85.

Nădăjduiesc, ca prin recunoașterea eforturilor și rezultatelor cu o serie de diplome, medalii, premii și distincții - printre care premiul Academiei RSR pentru cercetări aplicate, să pot aduce - potrivit dorinței mele de elev - un respectuos omagiu profesorilor mei de odinioară și școlii de chimie organică din Politehnica Timișoreană, strălucit reprezentată prin regretatul profesor George Ostrogovich, prin conferențiarul Radu Vîlceanu și Radu Bacaloglu și cercetătorul Kerek Francisc, în mijlocul cărora am avut bucuria să lucrez ca student și care n-au ezitat să mă îndrume, să mă sprijine și să mă încurajeze pînă în zilele de astăzi.

Exprim cu această ocazie vii mulțumiri conducerii Institutului de Cercetări Produse Auxiliare Organice care a asigurat condițiile materiale și spirituale pentru efectuarea lucrărilor, precum și tuturor colegilor din cercetare, proiectare și producție - mai ales de la CIPA Rm. Vîlcea, colegi care fiind în funcții mai mari sau mai mici - prin interesul manifestat, prin spiritul de colaborare colegială, prin înțelegere, prin stimulare sau observații critice au contribuit în mare măsură la buna finalizare și realizare practică a lucrărilor.-

Deasemenea sînt îndătețat familiei mele, care a știut să fie alături de mine mereu, constituind un puternic suport moral în anii de intense eforturi.

2% REACTII DE IMPORTANTA MAJORA PENTRU SINTEZA AMINELOR ALIFATICE SI ALICICLICE

Există numeroase posibilități de sinteză pentru amine, dar pentru cele alifatiche și aliciclice, din peste 23 de reacții cunoscute, sînt importante pentru aplicații practice abia cîteva; în primul rînd reacțiile de alchilare a amoniacului cu derivați organici avînd funcțiuni oxigenate fundamentale sau derivate: alcoolii, aldehidele, cetonetele, mai puțin eterii și esterii. În cazuri particulare poate avea eficiență economică și reacția de hidrogenare a nitrililor.

2.1. Alchilarea amoniacului cu alcoolii

În diversele ei variante și combinații reprezintă reacția cu cele mai largi aplicații în precedeele industriale, avînd avantaje însemnate:

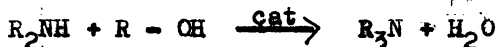
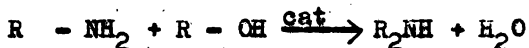
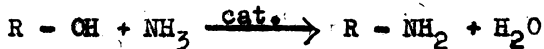
- accesibilitatea materiilor prime
- proprietăți avantajoase ale alcoolilor în privința stocării, manipulării, toxicității și corrosivității;
- reacția de alchilare a amoniacului nu produce deșeuri, deci nu se pun probleme de poluare și valorificare;
- prețul materiilor prime este convenabil

Alcoolii pot fi folosiți atât pentru alchilarea amoniacului cît și pentru alchilarea aminelor primare și secundare, prin aceasta permițînd o gamă largă de sinteze și produse.

2.1.1. Evoluția procedeelor bazate pe alcoolii

Primii care au obținut amine din alcoolii au fost Sabatier și Mailhe, trecînd vapori de amoniac și alcool peste oxid de toriu la temperaturi peste 200°C. ³

În general procesul de alchilare catalitică a amoniacului cu alcooli dă naștere la un amestec de amine primare, secundare și terțiare, după schema:



ceea ce ilustrează dificultățile pe care este nevoit să le înfrunte cercetătorul tehnolog în corelarea principalilor factori ce influențează producția industrială.-

- conversiile și selectivitatea realizabilă,
- domeniul parametrilor tehnologici cu implicații energetice și de investiții
- accesibilitatea, prețul, durata de exploatare a catalizatorului,
- adaptarea distribuției produșilor la solicitările pieții
- ingineria procesului în general; și în particular: stabilitatea reactoarelor, eficiența tehnico-economică a separării componentelor, problemele de coreziune, de siguranță și de protecția mediului

Imediat după primele rezultate pe oxidul de toriu se trece la investigarea activității a numeroase combinații anorganice, de aici rezultă un număr mare al lucrărilor și brevetelor de catalizator. Smolenski a realizat se pare primul reacția de alchilare pe oxidul de aluminiu; apoi Brown și Reid aplică oxidul de Wolfram și gel de silice⁴. Goschorn prepară catalizatori compuși din oxizi metalelor din grupele 2,3 și 4 sau gel de silice pe care depune oxizi din grupele 5,6,7 sau 8.⁵ Doyvis introduce cuprul în reacția de alchilare a amoniacului.⁵ Kozlov și Pánova revin la oxidul de aluminiu și de toriu respectiv combinațiile lor⁶. În categoria catalizatorilor de fier, școala sovietică are cele mai extinse lucrări. Belcev și Suikin

./.

au folosit o combinație de 15% Fe_2O_3 și 85% Al_2O_3 .⁷ Rice și Kohn încearcă alchilarea aminelor primare pe catalizator de Ni-Raney⁸. Baškirev, Kegan și Kliger reușesc reducerea temperaturii de lucru la 230°C prin promovarea catalizatorului de fier cu pentoxid de vanadiu⁹. Belcev, Suikin și Novikov lucrează cu amestec de TiO_2 și Al_2O_3 .¹⁰ Kegan și colaboratorii reușesc randamente de 80% în obținerea octilaminelor pe catalizator de fier topit - prometat, reacția fiind condusă în prezența hidrogenului¹¹. Clasică este lucrarea lui Baum apărută în 1945¹²; făcând sinteza rezultatelor obținute până la el. Consideră cel mai valoros catalizator a fi oxidul de aluminiu. Este primul autor care sesizează dependența conversiei de structura alcoolului, apei importanța raportului molar dintre amoniac și alcool și a timpului de contact asupra selectivității procesului de alchilare. Propune adăugarea apei la reactanți pentru răstîngerea formării aminei terțiare. Acumularea datelor experimentale, permite formularea ipotezelor teoretice. Boreskov încearcă corelarea activității catalitice a diverselor elemente sau combinații, cu sistemul periodic.¹³ Reitey încearcă stabilirea unei relații bazată pe caracteristici termodinamice a reacției catalizate și activitatea catalizatorului.¹⁴

$$q_{\text{opt}} = \frac{Q}{2} \quad \text{unde } q = \text{căldura de formare a complexului activat}$$
$$Q = \text{căldura de reacție}$$

O etapă distinctă de dezvoltare reprezintă introducerea catalizatorilor de hidrogenare și a mediului de hidrogen. Popov folosește platină depusă pe silicagel sau cărbune activ¹⁵. Catalizatorii de fier dau în special amine terțiare.¹⁶ S-au obținut rezultate bune pe catalizatori ternari Ni-Ce-Cu, în prezența acceptorilor de hidrogen.¹⁷ Alt amestec ternar de Ni, Cu și un oxid al Cr, Ti, Th, Zn sau Mg se folosește în fază lichidă pentru producerea aminelor primare.¹⁸ Promotarea cu 2,5% Cr a Ni-Raney permite obținerea butilaminelor în fază lichidă¹⁹. Alchilarea în aceste condiții e posibilă cu alcooli primari și secundari.²⁰ Bolotov și Smirnov reiau oxidul de terțiu pentru promovarea cuprului, în reacția de dehi-

dratare a butanolului.²¹ Izobutanolul se convertește pe catalizator de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .²² Promotarea cu Zn a Ni Raney este raportată de Belcev.²³ Relativ mai târziu apar lucrări privind folosirea cobaltului,²⁴ de regulă în amestec cu alte metale ca Ni, Cu,²⁵ și preparat din oxizi²⁶. Cobaltul depus pe alumina poate fi activ în reacții de hidrogenare - dehidrogenare²⁷. S-au raportat conversii de 70-75% pe catalizatori industriali pe bază de fier, obținându-se proporții relativ mari de amină secundară și rezultând paralel nitrili, hidrocarburi.^{28,29} Catalizatorul de borofosfat s-a dovedit activ în sinteza metilaminelor; depinzând activitatea de raportul dintre $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$.³⁰ Unele cloruri metalice deasemeni s-au folosit pentru sinteze de amine alifatică și aliciclice. Astfel RuCl_3 cu trifenilfosfină pentru alchilarea dibutilaminei cu butanol³¹, grafitul alcalinizat impregnat cu o clorură de metal tranzitional din grupa VIII, pentru interconversia aminelor³².

Proprietățile aluminei permit ca acest oxid să aibă cele mai mari utilizări în sinteze de amine. Cel mai des se prepară din azotat de aluminiu³³. Se poate pleca și de la sulfat de aluminiu însă se obține un catalizator mai puțin activ³⁴. Varietatea de alumine activate joacă rol important, ca materie primă pentru fabricarea catalizatorilor^{35,36,37,38}. Zeoliții naturali și sintetici pe bază de aluminosilicați nu și-au găsit întrebuințare importantă în alchilarea amoniacului probabil din cauza reacțiilor de izomerizare și cracare pe care le pot favoriza³⁹. Totuși unele varietăți de aluminosilicați cristalini cu porozitate controlată de 5-10 Å se pot folosi drept catalizatori în sinteza aminelor⁴⁰. În general alumina este superioară aluminosilicaților⁴¹.

În grupa aminelor aliciclice s-au efectuat mai puține cercetări, datele publicate se referă aproape exclusiv la ciclohexilamină și derivații ei. Și aici alumina s-a dovedit a fi superioară față de silicagelul platinat⁴².

2.1.2% Clasificarea catalizatorilor

Urmărind evoluția istorică a studiilor de alchilare cu alcooli ai amoniacului, se remarcă preponderența absolută a procedeelor catalitice și o vastă literatură a catalizatorilor, în special sub formă de brevete; fapt explicabil prin numeroasele posibilități de manipulare în privința naturii și numărului de constituenți, metodele fizice, chimice de preparare, activare, promovare, stabilizare, regenerare, recuperare a componenților valoroși etc. Marea diversitate a catalizatorilor aplicabili se poate sistematiza în patru grupe mari.

Catalizatori pe suport

- Pe suport de alumină Cea mai importantă combinație este Ni pe alumină. Se folosește exclusiv gama alumina. Proporția de Ni variază în limite largi. Prepararea decurge de regulă prin precipitare, coprecipitare sau impregnare.^{43,44} Nichelul se poate combina cu cupru⁴⁵ sau cupru și cobalt^{46,47}. Catalizatorii pe bază de fier și alumina au dat rezultate mediocre^{5,7,23,48}. Titanul depus pe alumina a dat de asemenea rezultate mediocre⁴⁹. Analog s-a comportat magneziul depus pe alumina⁴⁹. Cobaltul a dat rezultate mai bune²⁷.
- Pe suport de silice în general este o grupă mai puțin importantă decât alumina. Platina depusă pe gel de silice reprezintă o combinație activă⁵⁰. Oxizii de Cu, Cr, Na pe silice sînt activi în sinteza aminelor terțiare⁵¹. Cu-Cr-Ba/SiO₂ un produs al firmei Hüls⁴³. Ni/SiO₂ cu adaus de Cu, Cr, Mn și P, în care metalele active se găsesc sub formă de silicat și/sau fosfat⁵².
- Pe suport natural Există o mare diversitate de silicați naturali care pot îndeplini rolul de suport de catalizatori. Deficiența lor majoră constă în faptul că au proprietăți variabile după locul de extracție și activitatea diverselor sortimente poate prezenta diferențe de pînă 400%⁵³. Ni depus pe kieselguhr se folosește

./.

pentru sinteza etilaminelor⁵⁴. Borefosfat pe kieselguhr are activitate scurtă în timp³⁰.

- Pe suportți sintetici Platina pe cărbune activ utilizabil în sinteza ciclohexilaminei⁵⁰ Mordenitul deshidratat este utilizabil în sinteza butilaminelor⁴⁰. Sitele moleculare 5 Å permit de asemenea utilizări multiple³⁹.

Catalizatori metalici și oxizi metalici

A doua grupă importantă pentru sinteza aminelor.

O delimitare precisă metal - oxid nu este cu puțință, întrucât de obicei cele două forme coexistă în structura catalizatorului. Cel mai des se apelează la Ni, Co, Cu, Pt, Pd¹⁷, oxizi de Cr, Ni, Co⁵, Fe, V⁵⁵, Mn²⁴, Th²¹. S-a încercat aliajul de Cu-Si⁵⁶. Dioxidul de titan, numai forma alotropă anataz are o oarecare activitate, iar oxidul de Zn și W dau rezultate slabe^{43,44}.

Catalizatori scheletaji (tip Raney)

Sînt de fapt catalizatori metalici, dar modul lor deosebit de preparare, precum și structura lor particulară justifică clasificarea în grupă distinctă.

Metalele active întrebunțate sînt cel mai des Fe, Co, Ni, Cu iar pentru aliere se folosește Al, Mg, Zn, Si. Structura metalului activ este cristalină, avînd mărimea 40-80 Å, față de 400-1090 Å la catalizatorii obținuți pe cale termică. În sinteza aminelor se aplică practic numai Ni Raney clasic sau ternar Ni-Cu-Cr, Ni-Al-Zn. Se lucrează la parametrii relativ severi, discontinuu, în fază lichidă.^{45,5,57,23,18}

Catalizatori sub formă de săruri

Grupă mai puțin importantă, care include silicații, fosfații, sulfurile și halogenurile. Fosfatul basic de aluminiu⁵⁸, borefosfatul³⁰, metafosfații de Mg, Cd, Pb, Ni, Fe, ortofosfatul de bor⁵⁹, fosfatul de zirconiu⁶⁰, s-au testat în reacții de sintese pentru amine cu rezultate mediocre. Sulfatul de toriu asigură randamente mai bune⁶¹. Dintre halogenuri numai RuCl₃ în combinație cu trifenilfosfină a prezentat activitate

bună³¹. Sulfurile de Mo, W, Fe, Co, Ni nu și-au găsit aplicare practică încă, cu toate că în alchilarea amoniacului cu derivați carbonilici au prezentat activitate bună⁶².

În tabela 1 se prezintă sintetic principalele caracteristici ale alchilării catalitice cu alceeli.

Tabela Nr. 1. Principalele caracteristici a reacțiilor de alchilare a amoniacului cu alcoolii

Catalizator	Reactanți	Temperat. °C	Presiunea bar	Mod de contact substrat/catal.	Performanțe
	1.	2.	3.	4.	5.
					6.
Alumina	alcooli + NH ₃ metanol + NH ₃ butanol + NH ₃ glicoli + NH ₃ ciclohexanol + NH ₃	200-550 450 250-400 230 150 - 300	- - 10 900 20	gaz - solid gaz - solid gaz - solid lichid - solid gaz - solid	amestec amine "-" "-" 62/30/8 randam. 70% "-"
Alumina + cat	etanol + NH ₃ butanol + NH ₃ butanol + NH ₃	380 350 200	7 7 -	gaz - solid gaz - solid gaz - solid	randam. 30% randam. 50% randam. 70%
Cobalt	izopropanol + NH ₃ + H ₂ O etanolamine + NH ₃ + H ₂ O	195	300	lichid - solid	amestec amine randament 83%
Ni + alte meta-	etanolamine + NH ₃ + H ₂	160	300	lichid - solid	randament 77%
10 pe alumina	alcooli + amine + H ₂ glicoli + NH ₃ + H ₂	180-250 200-270	10-250 200-400	lichid - solid lichid - solid	randament 90% randament 46%
Cupru	alcooli prim, sec. + NH ₃ + H ₂	240-300	15-25	gaz - solid	-
Pe alumina	butanol + NH ₃ alcooli + NH ₃ + H ₂	405 210	20 50	gaz - solid gaz - solid	randam. 42% randam. 85%
Fe	alcooli sup. + NH ₃ + H ₂	270	100	lichid - solid	randam. 86%
	topit, prem. alcoolii alcooli C ₁₁ -C ₁₈ + NH ₃ + H ₂	250	50	lichid - solid	randam. 80-90%

./s

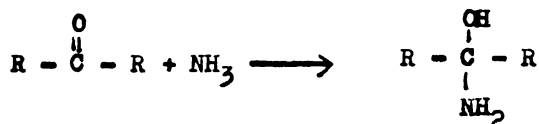
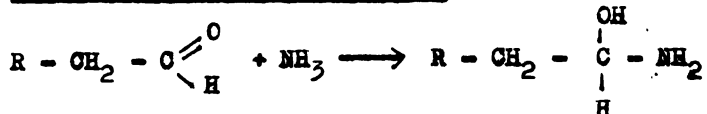
1.	2.	3.	4.	5.	6.
$Fe_2O_3 + V_2O_5$	alcooli + NH_3	230	100	gaz, lichid/solid	randam. 95%
TiO_2/Al_2O_3	alcooli prim. + NH_3 etanol + NH_3 e + anol + NH_3	- 380 370	- - 8	- gaz - solid gaz - solid	randam. 80% randam. 15-18% randam. 31%
Pt pe supert	alcooli alif. + NH_3 ciclohexanol + NH_3	290 320	- -	gaz - solid gaz - solid	randam. 51%
Ni Raney + Co prometat + Cr + Zn fără	1 aminopropanol + NH_3 butanol + NH_3 + H_2 alcooli inf. + NH_3 + H_2 alcooli + amine	200 205 230 -	100 160 20 -	lichid - solid lichid - solid lichid - solid -	randam. 64% suma amine 74% randam. 54%
$HfCl_3$ 84el (Ni/Al_2O_3)	alcooli inf. + NH_3 + H_2	200-250	0-40	gaz - solid	randam. 80-90%
Harshaw Ni10104 T (Ni/kieselguhr)	etanol + NH_3 + H_2	160	25	gaz - solid	conversie 85%
Sulfat de terin	alcooli + amine	360	0	gaz - solid	randament 95%
$RuCl_3$ + Ph_3P	alcooli + amine	150	-	lichid	amine terciare
Borofosfat Metafosfat Od	metanol + NH_3	350	-	gaz - solid	amestec amine
Cu/silice	alcol $C_8 - C_{16}$ + dimetilamină + H_2	235	-	lichid - solid	amină terț. 95%

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Mg/Al ₂ O ₃	etanol + NH ₃	380	7	gas - solid	amestec amine 24%
Fosfat basic Al	izepropanol + NH ₃	350	200	lichid - solid	randam. 80%
K ₂ CO ₃ anh.	acroleinã + diizepropilaminã	-	-	lichid - solid	NV diizepropil 1,3 propendiam.

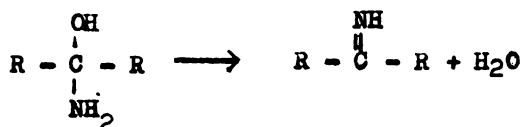
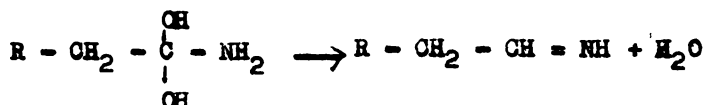
2.2. Alchilarea amoniacului cu combinații carbonilice

Combinațiile carbonilice: aldehidele și cetonetele posedă o reactivitate mai mare decât alcoolii. Pentru sinteza aminelor sînt importante reacțiile de adiție ce au loc la grupa funcțională carbonil. Reacția de alchilare al amoniacului decurge în trei trepte:

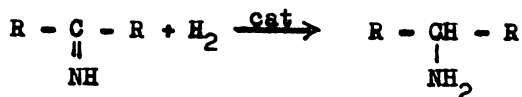
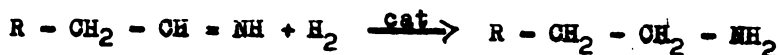
adiția amoniacului sau aminei:



eliminarea apei din molecula intermediar formată:



hidrogenarea aldiminei (cetiminei) la amină



Catalizatorul are rol în ultimă treaptă, deoarece se folosesc în practică catalizatori de hidrogenare. Dacă reacția se efectuează pe catalizator de alumina, cu exces de combinație carbonilică, se obțin derivați heterociclici și nu amine⁶³.

./.

O consecință negativă a reactivității grupeii carbonil este posibilitatea multor reacții secundare, care conduc la oligomeri aldolici, compuși ciclici, substanțe rășinoase; pe lângă aminele primare, secundare și terțiare, ceea ce explică randamentele în general inferioare față de reacția similară a alcoolilor. Se mai pun și probleme de exploatare, întrucât catalizatorul de obicei are durată mai redusă de activitate din cauza depunerilor. Explicația constă în proprietatea bazelor Schiff alifatici sau aliciclici care-spre deosebire de seria aromatică- sînt instabile. Reacția de alchilare cu compuși carbonilici în consecință se situează pe planul doi în practica industrială; cu toate că s-au depus eforturi numeroase și în acest domeniu. Cele mai semnificative sînt următoarele:

Grigorovski obține din butanal butilamina pe catalizator de nichel fin divizat în fază lichidă, Olin în aceeași reacție, dar fază gazoasă și catalizator de Ni sau Co obține randamente similare 70-80%. Barni și colaboratorii cu cetone obțin randamente de 80%. Alexander realizează alchilarea cu cetone pe platină promotată cu clorură de amoniu. Popov arată că cetonele simetrice dau randamente mai mari decît cele nesimetrice.⁵ Iffland reduce cetoximele pe catalizator de Ni și obține randamente în funcție de structură. Teter folosește un catalizator pe suport, suspendat în mediul de reacție.⁵ Skita aplică Pt/BaSO₄ în fază lichidă. Reppe a încercat aplicarea oxidului de carbon în sinteza aminelor plecînd de la compuși carbonilici.⁶⁴ Morris a obținut cicloheptilamina în două variante de sinteză.⁶⁵ Winans și Adkins au folosit Ni deșus pe kieselguhr.⁶⁶ Combinațiile carbonilice se pretează în special la alchilarea aminelor, în vederea obținerii aminelor secundare cu radicali identici sau diferiți. S-au preparat astfel: N butil ciclohexilamina, N-alchil (C₃ - C₅) butilamina, N alchil benzilamina.⁶⁶

Literatura referitoare la grupa aminelor aliciclice, ilustrează comportarea intermediară a bazelor Schiff corespunzătoare acestei grupe, permițînd randamente mai mari decît în seria alifatică. Popov și Suikin au obținut rezultate bune cu

catalizatori de Ni/Al_2O_3 , respectiv silicoagel platinat în reacțiile de alchilare cu ciclopentanonă și ciclohexanonă^{5,67}. În principiu, faza de reducere se poate realiza pe orice cale, spre exemplu cu zinc, cu sodiu, electrochimic. Un caz particular reprezintă reacția Leuckart-Wallach⁶⁸. Tot în caz particular reprezintă sinteza aminelor secundare prin alchilarea catalitică cu compuși carbenilici a nitrililor, evident reacția avînd loc cu intermediarul tip imină format din nitrili⁶⁹. O încercare mai recentă propune cataliză emegică folosind carbenili de Co sau Rh și prepararea combinațiilor carbenilice în situ din olefine și gaz de sinteză⁷⁰.

2.3. Despre mecanismul reacțiilor de alchilare catalitică a amoniacului

Natura reacțiilor de sinteză a aminelor alifatiche și aliciclice, precum și fenomenele secundare însoțitoare în mod firesc au suscitat interesul cercetărilor. Cercetarea mecanismului de reacție a devenit imperios necesară odată cu aplicarea tehnologiilor la scară industrială; întrucît asigurarea eficienței economice, a flexibilității instalațiilor prin controlul riguros al reactoarelor și dirijarea selectivității nu se poate face decît în posesia unor cunoștințe mai detaliate despre etapele de transformare a reactanților. Cu tot efortul depus, nici azi nu dispunem de o imagine clară a tuturor detaliilor, lucru plauzibil dacă avem în vedere complexitatea acestor reacții catalitice.-

Se admite în general, că sinteza aminelor prin alchilarea catalitică a amoniacului este un ansamblu de fenomene fizice, chimice care au loc simultan și succesiv, reacții parcurgînd următoarele etape ale transformării:

- transportul la vecinătatea granulei de catalizator,
- difuzia la suprafața catalizatorului prin "stratul limită" existînd în jurul acesteia,
- adsorbția și/sau absorbtia activată la suprafața catalizatorului,
- reacția chimică propriuzisă la suprafața catalizatorului,

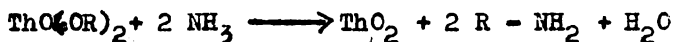
- describția produșilor formați,
- difuzia de la suprafața catalizatorului la fluxul de materiale intergranular,
- transportul din spațiul de reacție.

Dintre aceste etape interesează în mod special reacția chimică propriuzisă, întrucât determină performanțele, mai ales selectivitatea și tehnologul are posibilități limitate de a o influența în manieră directă. La discuția mecanismului reacției chimice trebuie avut în vedere, că în reacția de alchilare a amoniacului se pot utiliza mai multe sisteme catalitice, deoarece e probabil să existe mai multe mecanisme. Din valorile diferite ale energiilor de activare, se poate concluda că într-adevăr există mai multe căi posibile, în concordanță cu ipotezele elaborate pînă astăzi.-

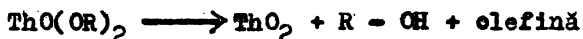
Mecanismul prin intermediar tip ester Formulată încă de Sabatier, la descoperirea reacției de alchilare pe oxid de toriu. Potrivit acestui mecanism, întâi se formează un compus tip ester - sare între alcool și oxid de toriu:



Apoi acesta reacționează cu amoniacul pentru a forma amina:



În ambele etape se elimină apă. Dacă în a doua treaptă lipsește amoniacul, intermediarul se poate descompune în olefină:



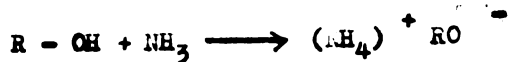
În general această ipoteză concordă cu experiența dar este prea simplistă și incompletă⁷¹. Totuși are meritul că a stabilit acțiunea deshidratantă a catalizatorilor și prin aceasta a oferit o bază pentru selecția analogă a catalizatorilor.

..

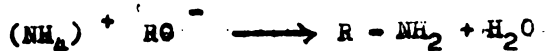
528879
360 E

Mecanismul prin alcoxidul de amoniu⁷².

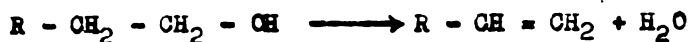
Formulat de Groggins și Stirten, decurge tot în două etape: formarea alcoxidului de amoniu:



și dehidratarea acestuia la amină:



În prezența unui agent de dehidratare (catalizatorul). Autorii admit și o a doua variantă, după care are loc o dehidratare primară a alcoxidului la olefină, după care în a doua treaptă se adăunează amoniacul la olefină:



Această cale este discutabilă, și nu poate avea decât valabilitate restrinsă, conform datelor din tabela 2.⁵

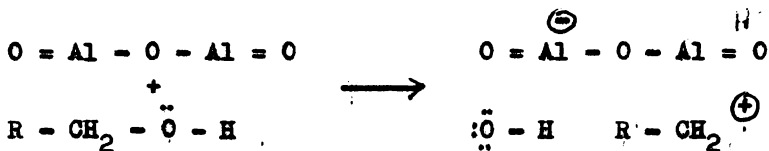
Tabela 2. Proprietăți de olefine formate

Alcoolul	% olefine în lipsă NH ₃	% amine în prez. NH ₃
Propilic normal	22	22
Butilic normal	2,5	29
Alcooli sup. normali	sub 1	20

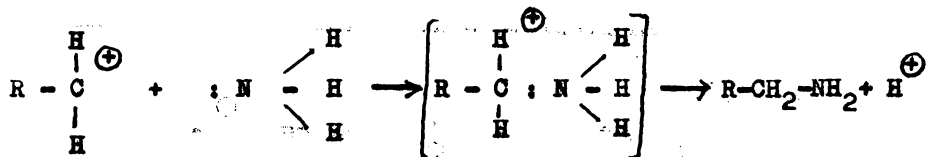
Datele obținute pe același catalizator, în condiții de lucru identice, demonstrează caracterul limitat al interpretării sintezei aminelor prin intermediar olefină, format în urma dehidratării primare a alcoolului. Mai apropiat de realitate apare varianta alcoxid, interpretabil și în lumina structurilor electronice. Alcoolii datorită grupei funcționale, sînt molecule polare, cu un moment de ordinul $1,7 \times 10^{-18}$ ues.^x cm. Amoniacul, la rîndul lui, prin perechea de electroni ne-participanți poate fi partener de reacție. Carbonul adiacent

*/.

grupeii funcționale hidroxilice nu este suficient de activat pentru a avea caracter electrophil. Dar în prezența catalizatorului, se poate imagina această transformare: atomul de Al (din alumina de exemplu) poate accepta electroni potrivit teoriei acizilor Lewis și astfel se formează un complex de coordinație:



la naștere un carbocation care reacționează cu amoniacul:

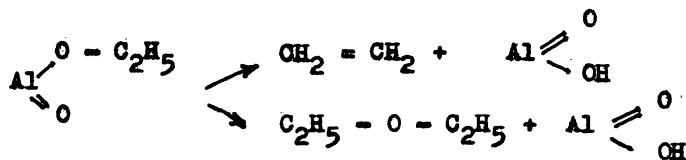
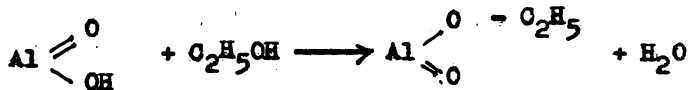


Protonul eliberat va forma apa:

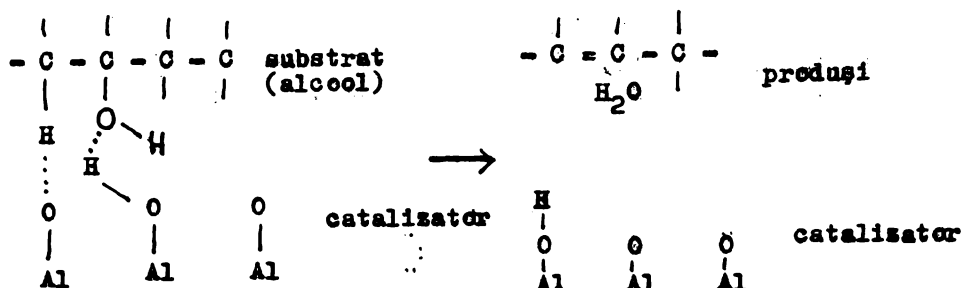


Mecanismul prin deshidratarea alcoolilor

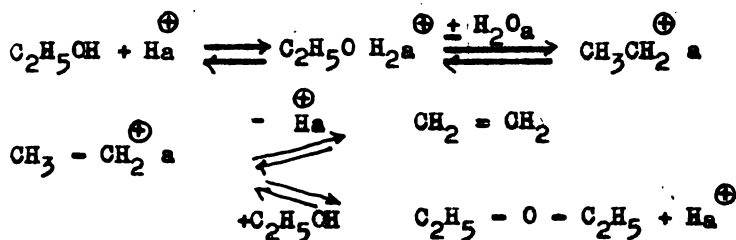
Ipatiev⁷³ bazându-se pe ipotezele precedente și lucrări proprii, reformulează ipoteza mecanismului de deshidratare a alcoolilor, reacție ce devine importantă odată cu sinteza industrială a esterilor. Transformarea etanolului după Ipatiev decurge după următorul mecanism:



Sucken și Wicke dau interpretarea topologică a formulării Ipatiev:



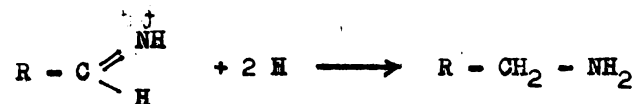
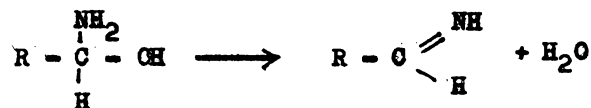
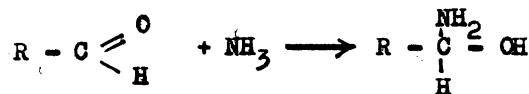
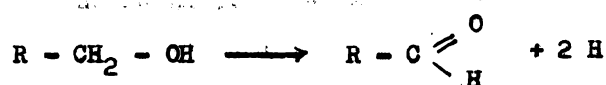
Brenner și Dowden prezintă schema electronică a formării olefinelor și eterilor:



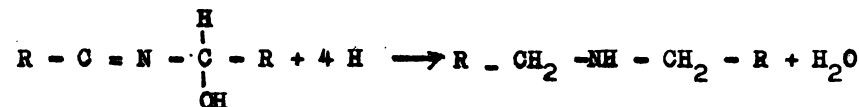
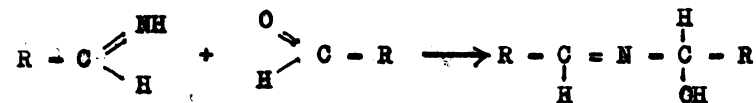
Dehidratarea alcoolilor are o literatură mai vastă, cu o serie de aspecte ce vizează mecanismul de reacție. În seria butanolicilor izomeri s-a determinat reacție de ordinul I; depinzând de aciditatea catalizatorului⁷⁴. În dehidratare, dintre oxizii de Al este activă numai gama alumina⁷⁵ și gradul de transformare depinde de aciditate⁷⁶. În seria aliciclică s-a dovedit activ și catalizatorul ZnO - Cr₂O₃⁷⁷. Vasserberg și colaboratorii⁷⁸ au stabilit predominanța adsorbției orientate a alcoolilor la suprafața catalizatorului; dependența intensității adsorbției de lungimea de catenă și cu ramificația catenei, precum și faptul că nu primesc criterii pur geometrice⁷⁹.

Mecanismul prin dehidrogenare ca etapă intermediară

Există câteva premise teoretice și experimentale care au condus în mod firesc la formularea acestui mecanism. Astfel, se cunosc reacțiile de dehidrogenare a alcoolilor la compuși carbonilici, s-au depistat combinații carbonilice ca produse secundare la alchilarea amoniacului, se cunosc reacțiile și reactivitatea compușilor carbonilici, și s-a observat experimental o energie de activare aparentă în general mai mică în reacția de dehidrogenare decât în cea de deshidratare a alcoolilor⁸⁰. Potrivit acestei scheme alchilarea catalitică a amoniacului decurge în felul următor:



Aldimina sau cetimina intermediară este reactivă și poate reacționa cu o moleculă de aldehydă:



./.

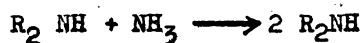
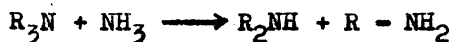
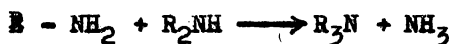
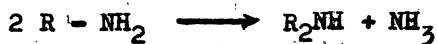
cînd se obține amina secundară și mai departe amina terțiară. Bașkirov⁸¹ și Fridman⁸² au studiat cazul etanolului și etanolului deuterat, dovedind că dehidrogenarea este unicul mecanism pe catalizatorii de Fe și V_2O_5/Fe . Faptul că plecînd de la alcoolul sau aldehida cu număr de atomi de carbon identic și amoniac, și se obține aceeași amină în ambele cazuri demonstrează valabilitatea ipotezei⁸³. Pentru dehidrogenarea alcoolilor primari sau secundari se folosesc catalizatorii de ZnO, CuO, Zn-Cu-Al.^{84,85,86} În cazul catalizatorilor de Ni suportăți pe alumină s-a pus în evidență o însemnată interacțiune metal-suport și activitate rezultantă depinzînd de aceasta. La un conținut de 30% Ni, catalizatorul dehidrogenează, la 70% este preponderentă deshidratarea⁸⁷. Natura metalului este de asemenea important. În transformarea alcoolilor Ni, Ir, Pd deshidratează, Rh, Ru deshidratează și dehidrogenează simultan, iar Co numai dehidrogenează⁸⁸. În seria aliciclică s-a observat pentru Os, Co, Fe, Re, Ru activitate de dehidrogenare, pentru Pd, Pt, Ni efect de aromatizare și pentru Ir, Rh efect intermediar⁸⁹. Schema de alchilare prin intermediar carbonilic explică clar formarea simultană a aminelor primare, secundare și terțiare. Nu este însă evidentă la prima vedere modul de formare a hidrocarburilor, fapt constat experimental și în practica industrială.

2.4. Reacții secundare

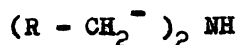
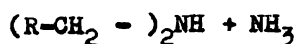
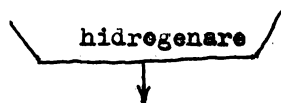
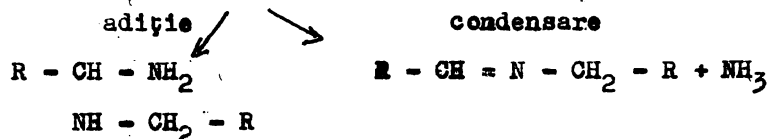
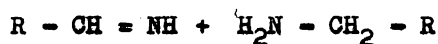
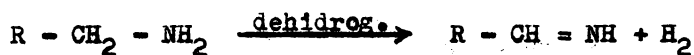
Formarea aminelor secundare și terțiare : este consecința logică a mecanismului de alchilare catalitică și excluderea lor totală nu este posibilă. Tehnologul poate acționa pentru restrîngerea lor prin selecția judicioasă a catalizatorilor, combinarea optimă a parametrilor tehnologici, modificarea echilibrului prin recirculări.-

./.

Interconversia aminelor formate: este ansamblul de reacții ce pot avea loc între aminele ce au rezultat în reacția primară de alchilare; pe măsură ce concentrația lor locală favorizează participarea în astfel de reacții:



- Mecanismul probabil:



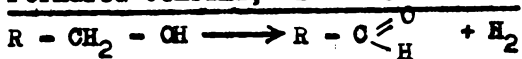
Se poate remarca faptul că prezența masivă a hidrogenului și amoniacului influențează negativ aceste reacții de interconversie.-

- Formarea nitrililor prin dehidrogenarea aminei primare



./.

Fermarea combinațiilor carbonilice



Fermarea produselor de condensare, fenomen propriu mai ales procedeelor de alchilare cu compuși carbonilici; dar care poate avea loc și în cazul alcoolilor în unele condiții, datorită prezenței intermediarilor reactivi (compuși carbonilici, respectiv de tip imină); a mediului bazic, gradientilor de concentrație și temperatură; când rezultă oligomeri oxigenați și/sau azotați, ce în final depun substanțe rășinoase.

Dezaminarea este reacția de scindare a legăturii carbon - azot, când rezultă hidrocarburi, de obicei saturate datorită prezenței hidrogenului. Probabil cauze termice declanșează aceste reacții, în situația exploatării incorecte a reacțiilor.

Hidrogenoliza reacție cunoscută din petrochimie⁹⁰ poate avea loc și în reacția de alchilare a amoniacului, când se conduce în prezența hidrogenului. În esență este dehidrogenare, urmată de hidrogenoliza legăturii C - O; care este etapă determinantă de viteză. Fe, Co și Ni rup legăturile terminale, iar la temperaturi mai ridicate apare hidrogenoliza masivă în adâncime tip "deep", cu formare de metan. Suportul acid al catalizatorilor de deshidratare poate fi răspunzător de izomerizarea simultană a hidrocarburilor. Adsorbția de excepție a alcoolilor, când se găsesse în poziție "culcată" la suprafața catalizatorilor, este factorul care favorizează hidrogenoliza și în condiții normale de exploatare.

Reacții cu dioxidul de carbon Aminele, ca substanțe bazice reacționează cu dioxidul de carbon, formând bicarbonați, carbonați, carbamați, substanțe ca atare sau hidrați și de regulă cristalizabile, ceea ce reprezintă pericol de infundare a unor trasee tehnologice, organe de reglare. De acest aspect trebuie ținut cont la operațiile de schimbare, activare catalizator, inertizarea instalațiilor și depozitare - manipulare.

./.

Celorarea aminelor la stocare In cazul aminelor alifactice și aliciclice este mai puțin pronunțat decât în seria aromatică și se cunoaște foarte puțin despre cauzele și mecanismul colorării. Probabil este prezența unor produse secundare (oligomeri, azotați și oxigenați) care prin procese de oxidare dau produși colorați. Dovadă indirectă constituie faptul că berehidrura de sodiu în concentrații reduse împiedică această degradare calitativă⁹¹.

2.5. Aspecte ale ingineriei proceselor de sinteză ale aminelor alifactice și aliciclice

Ingineria de proces constituie o latură importantă a activității de dezvoltare, întrucât trebuie să asigure transpunerea la scară cu eficiență economică maximă, siguranța în exploatare, protecția mediului și succesul său depinde în mod hotărâtor de nivelul și calitatea cercetării fundamentale universitare⁹². Două direcții majore există și în cazul aminelor: tehnica reacțiilor și ingineria separării componentelor din produsul brut.

Tehnica reacțiilor s-a dezvoltat abia după al doilea război mondial, odată cu răspîndirea calculatoarelor și dezvoltarea matematicii aplicate⁹³. Alegerea tipului de reactor din cele două de bază: cel cu agitare perfectă și cel tubular⁹⁴ constituie premiza cea mai importantă a performanțelor. Factorii de care tehnologul trebuie neapărat să țină cont sînt:

- proprietățile catalizatorului
- caracterul curgerii în reactor
- aspectele de transfer de masă, transfer termic,
- caracterul și mecanismul reacțiilor chimice,
- cinetica chimică
- fenomenele de interfață
- consecințele decurgerii simultane a proceselor chimice și fizice

Luarea deciziei este complexă și dificilă, întrucât punerea în relații matematice, prin elaborarea și soluționarea ecuațiilor diferențiale generalizate cu atîtea variabile, devine

./.

apropo imposibilă⁹⁵. În sinteza aminelor nu se pun probleme de efect termic, ci potrivit mecanismului de reacție primează selectivitatea. Altă caracteristică a sintezei aminelor este recircularea unor produse secundare, precum și variația raportului molar dintre reactanți, cu scopul modificării distribuției produselor. Pentru procedeele care decurg în fază lichidă, se utilizează reactoare cu agitare clasice sau cilindrice rotative pentru presiuni mari. În fază gazoasă se utilizează reactoare tip coloană, adiabatică cu catalizator în vrac; procesele Leonard, unele procedee ICPAO⁹⁶ sau reactoarele tubulare, cu fascicul de tuburi tip izoterm, alte procedee ICPAO^{97,98}. Explorarea teoretică încă este la începuturi; s-a încercat aplicarea criteriilor de similitudine Danköhler⁹⁹. Pentru stabilitatea reactoarelor tubulare adiabatică cu recircu s-a stabilit condiție necesară inegalitatea numărului Peclet pentru transferul de masă și pentru transferul termic¹⁰⁰; iar pentru caracterizarea stabilității s-a încercat aplicarea funcției Liapunov în formă patrată¹⁰¹. În sinteza etilamineilor s-a scos în evidență sensibilitatea reactorului la natura și temperatura agentului de răcire - încălzire¹⁰². Majoritatea lucrărilor se referă la optimizarea reactoarelor în exploatare în vederea asigurării selectivităților dorite^{103,104,105}. S-a încercat ameliorarea selectivității și prin diluarea hidrogenului cu gaz inert¹⁰⁶; sau folosirea a două reactoare succesive cu funcții diferite, când în prima se formează nitrilul, în a doua are loc hidrogenarea la amină¹⁰⁷.

Ingineria separării Produsul de reacție de obicei este un amestec complex, care face ca problemele separării să egaleze în importanță pe cele legate de tehnica reactoarelor; întrucât tehnica separării influențează direct eficiența procedeeului. Se cer rezolvate două deziderate majore: recuperarea materiilor prime netransformate, sau aplicate în exces și separarea aminelor în vederea recirculării sau desfacerii. În paralel nu se pot neglija componentele inerte care se acumulează și reziduiile finale care trebuie denocivizate cu cheltuieli minime sau chiar cu recuperare de energie. Ponderea tehnologică a părții de separare este chiar mai mare decât a tehnicii reactoarelor așa cum ilustrează figurile 1¹⁰⁸ și 2.

./.

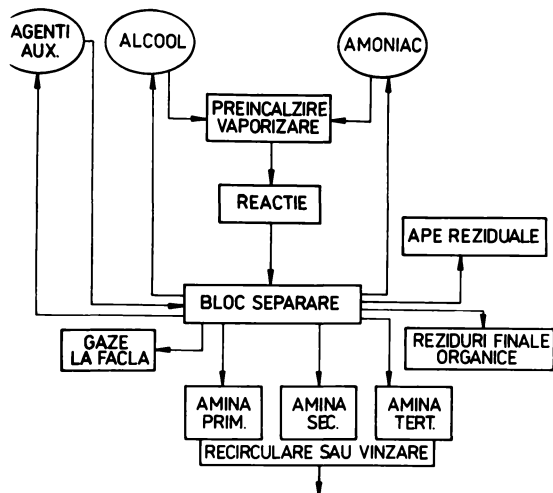


Figura 1. ALCHILAREA CATALITICA A AMONIACULUI
FAZE TEHNOLOGICE DE PRINCIPIU

Figura 2. Alchilarea catalitică a amoniacului în prezența hidrogenului. Faze tehnologice de principiu

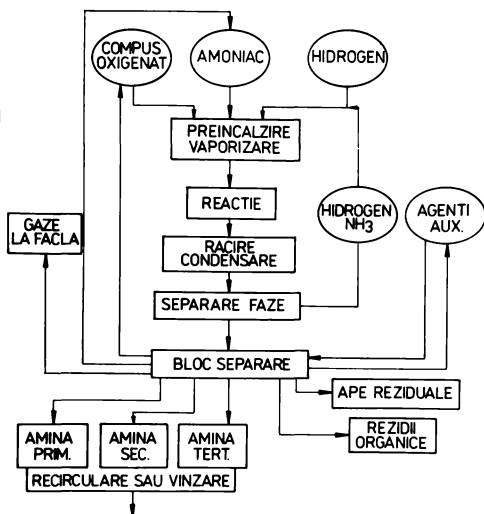


Figura 2. ALCHILAREA CATALITICA A AMONIA-
CULUI IN PREZENTA DE HIDROGEN
FAZE TEHNOLOGICE DE PRINCIPIU

./.

Amestecul supus separării conține compus oxigenat netransformat, aminele, apa de reacție, amoniacul folosit în exces, hidrogenul, produse secundare cum sînt nitrilii, eterii, combinații carbenilice, baze Shiff, hidrocarburi inferioare, eventual CO și CO₂. Aproape toți componenții sînt polari, cu miscibilitate variabilă, - ceea ce face ca să avem un sistem puternic îndepărtat de sistemele ideale. Apa și alcoolii aproape în toate cazurile sînt parteneri în formarea azeotropilor binari și ternari, astfel se mărește mult gradul de dificultate a separării. S-au efectuat numeroase determinări de echilibru binar vapor - lichid, ^{109,110} optimizări ale coloanelor de distilare, ^{111, 112, 113} cercetări în domeniul distilării extractive, ¹¹⁴ sau extracției lichid - lichid ¹¹⁵ urmată de distilare ¹¹⁶. Soluția generală este distilarea succesivă în mai multe coloane aplicînd numeroase variante de combinare ¹¹⁷. Separarea componenților din azeotropi constituie cea mai dificilă sarcină, în special cînd aceștia sînt omogeni. Metoda clasică era spargerea azeotropilor prin adăugarea de săruri ¹¹⁸, astăzi se practică pe larg folosirea de agenți auxiliari pentru formarea de noi azeotropi convenabili ¹¹⁹. Tehnologia separării a constituit permanent obiectul preocupării echipelor de dezvoltare, reușind o evoluție ascendentă în privința eficienței. Figura 3 și 4 ilustrează această dezvoltare prin prisma celor două tehnologii prezentate. Prima variantă pentru obținerea metilaminelor s-a realizat la Leuna, pe cercetare I.G. Farbenindustrie și lucrează cu 5 coloane, toate sub presiune; separînd două din cele 3 metilamine. Trimetilamina se poate separa prin distilare extractivă cu apă ¹²⁰ sau cu xilen ³, dar atunci mai sînt necesare coloane suplimentare. Procedeele firmei Leonard realizat cu circa 15 ani după război lucrează numai cu patru coloane, separînd cele 3 amine în stare anhidră.

Metodele de distilare - în urma crizei energetice s-au supus la numeroase analize și tentative de înlocuire cu alte procese de difuzie. Prin optimizări, însă se vor menține și pe viitor fiind cele mai simple și cele mai productive metode.

./.

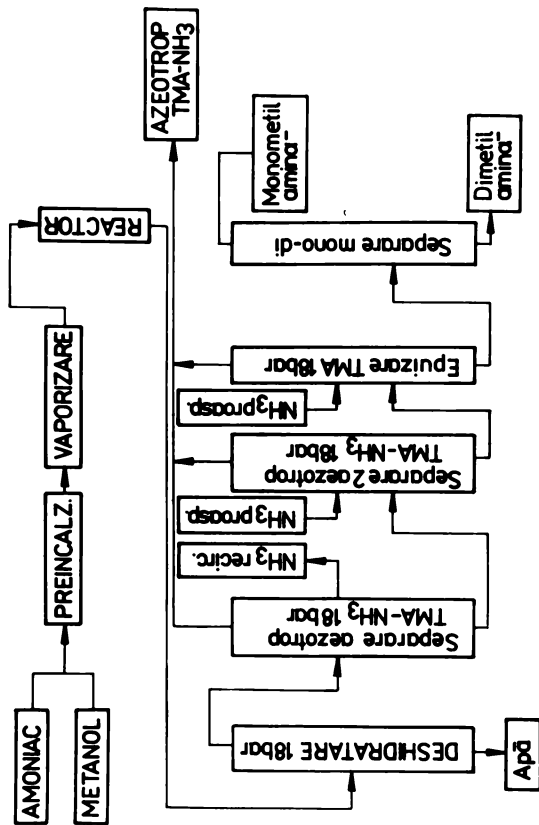


Figura 3. PROCEDEUL BASF/IG(LEUNA) PT. METILAMINE.

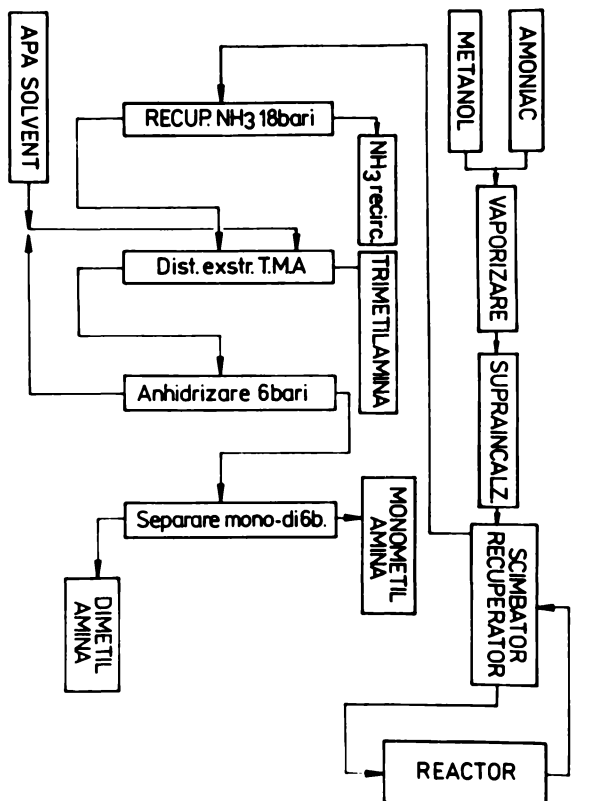


Figura 4. PROCEDEUL LEONARD PT. METILAMINE

2.6. Analiza critică a datelor și procedeele cunoscute

Drept complectare a tabloului oferit de literatura prezentată în domeniul aminelor alifatice și aliciclice - se încearcă în continuare o sistematizare critică a principalelor aspecte precum și punctarea unor deficiențe de ordin tehnico-economic. Trebuie menționat că nu se poate dispune de date exhaustive întrucât marii producători de amine rareori fac cunoscute datele tehnologiilor aplicate. Din datele existente se pot remarca următoarele:

Catalizatorii Un număr mare de diferite combinații s-au încercat, azi fiind acceptat că în reacțiile de alchilare cu alcoolii este necesar catalizator ce să posede cel puțin funcție de deshidratare sau dehidrogenare. Mai târziu au apărut catalizatorii bifuncționali de deshidratare - hidrogenare. Catalizatorii scheletari nu au găsit aplicații în această reacție. Când alchilarea se face cu compuși carbonilici, este suficient folosirea catalizatorilor de hidrogenare, deci inclusiv și cei de tip Raney. Probleme majore: selectivitatea și activitatea în timp, adică viața catalizatorilor.-

Temperatura este parametrul definitoriu asupra vitezei globale de transformare. Se pare că asupra selectivității are efect minor. În general valorile raportate sînt ridicate.

Presiunea mai puțin explorată sistematic, întrucît de regulă nu intervine în echilibrul reacțiilor principale. Are în schimb rol semnificativ în determinarea condițiilor cinetice la procedeele în fază gazoasă mai ales.

Raportul molar dintre reactanți. I se atribuie rol major în dirijarea selectivității. Practic în procedeele pentru obținerea aminelor primare se lucrează cu exces foarte mare de amoniac.

Timpul de contact - sau debitul volumetric specific al reactanților raportat la catalizator după cum reiese din unele lucrări poate influența treptele intermediare în succesiunea reacțiilor ce au loc la sinteza aminelor; fenomen profitabil în dirijarea selectivității pentru aminele secundare.

Recirculări Se practică în mod curent recircularea materiilor prime netransformate și recuperate precum și a unora dintre amine cu scopul de a modifica selectivitatea reacțiilor de formare. Se poate considera una din realizările raționale în procedeele de sinteză a aminelor, contribuind la ajustarea producției la cererea pieței.

Rendementele cuprind o largă plajă de valori, predominând cele mediocre. O serie de date brevetate nu sînt reproductibile. În general toate trebuie privite cu mare atenție, fiindcă poate diferi modalitatea de calcul de la caz la caz, iar recirculările și ele contribuie la denaturarea valorilor.

Separarea componentelor din produsul brut se realizează exclusiv prin distilare. Considerăm că aici încă nu s-au epuizat posibilitățile de optimizare mai cu seamă sub aspect energetic, și nu s-a explorat extracția lichid lichid ca metodă potențială pentru viitor.-

Procese secundare constituie o latură importantă a procedeelor întrucît influențează direct rentabilitatea și pot ridica probleme acute prin pierderile nerecuperabile. Deaceia a fost mereu în atenția cercetării; azi avînd o imagine destul de clară. Se pot deosebi procese primare: formarea aminelor și procese secundare: transformarea acestora, interacțiunea lor cu intermediarii reactivi, cu catalizatorul, cu apa; cauzele majore pentru intensificarea lor fiind: abateri de temperatură, de concentrație, regim hidrodinamic alterat etc. Se pot forma astfel: nitrili, hidrocarburi, amoniac, CO, CO₂, oligomeri, rășini, combinații carbonilice.

Alchilarea în prezența hidrogenului a apărut cu aplicarea catalizatorilor bifuncționali în alchilare și s-a generalizat în urma efectelor favorabile constatate în viața catalizatorului, restrîngerea formării unor produse secundare și culoarea ameliorată a produsului.-

Caracteristic procedeelor cunoscute este existența unor deficiențe de ordin tehnic și economic;

./.

- catalizatori relativ scumpi, conținut ridicat în metal activ, selectivitate și viață mediocră,
- temperaturile necesare sînt și ele relativ ridicate,
- presiunile de lucru par să nu fie stabilite pe baze rigurose științifice,
- excesul de amoniac în vederea bunei selectivități în amină primară este mare,
- compoziția fluxurilor de alimentare denotă existența unui sistem bifazic gaz + lichid, ceea ce are implicații nefavorabile asupra fenomenelor de transfer,
- debitele specifice denotă curgere care nu se apropie de cazul ideal "tip piston", mai ales în reactoare tip coloană, consecința fiind existența gradientilor de concentrație, temperatură atât radial cît și axial,
- lipsa aproape totală a fundamentării cinetice a procedurilor,
- partea de separare nu în toate cazurile este optimă, nu s-au înregistrat progrese semnificative în aplicare de echipamente moderne de contactare lichid - vapori, nu s-a aplicat alte metode de difuziune mai puțin consumatoare de energie,
- puțină atenție a fost acordată conducerii reacțiilor prin optica problemelor puse de separare,
- puțină preocupare în domeniul coroziunii, cu toate că aceasta reprezintă factor de siguranță și eficiență,
- se constată puține referiri la protecția mediului ambiant,
- în seria aliciclică, cu excepția C 6 - există volum redus de activitate și procedee.

Cunoscînd acestea și ținînd cont de contextul economico-social propriu, cercetătorul poate concepe o strategie de ansamblu în elaborarea unor procedee adaptate condițiilor noastre dar și competitive ce să asigure integrarea în activitatea economică mondială.

3. CONTRIBUTII LA STUDIUL SI REALIZAREA SINTEZEI UNOR AMINE ALIFATICE SI ALICICLICE

In concordanță cu sarcinile programului de realizare a producției interne de intermediari aminici, necesari pentru pesticide, industria cauciucului, industria farmaceutică, industria ușoară - s-au studiat reacțiile și s-au elaborat procedeele de sinteză pentru următoarele amine alifatice și aliciclice:

a) Alchilarea catalitică a amoniacului cu alcooli

- Diizobutilamina procedeu bazat pe izobutanol sinteză în flux continuu, fază gazoasă ^{121,97}
- Secundar butilamină (2-aminobutan) plecând de la 2-butanol, flux continuu, fază gazoasă ¹²²
- N-etil, N-nbutilamina bazat pe etanol, n-butanol, flux continuu, fază gazoasă ¹²³
- Butilamina normală plecând de la n-butanol, procedeu în flux continuu și fază gazoasă ^{124,160}
- Diciclohexilamină, alchilarea amoniacului cu ciclohexanol ¹²⁵ procedeu în flux continuu și fază gazoasă.
- N-etil ciclohexilamină bazat pe reacții de alchilare simultane și consecutive, plecând de la etanol și ciclohexanol; procedeu în flux continuu fază gazoasă ^{126,141}

b) Alchilarea catalitică a aminelor cu alcooli

- N-etil, N-n butilamină în variantele etilamină + butanol sau butilamină + etanol, în flux continuu, fază gazoasă ^{123,161}
- Diciclohexilamină varianta ciclohexanol + ciclohexilamină în flux continuu și fază gazoasă ¹²⁵.
- N-etil ciclohexilamină bazat pe reacția dintre etanol și ciclohexilamină, realizat în flux continuu și fază gazoasă ^{126,155}

c) Alchilarea catalitică a amoniacului cu compusi carbonilici

- Secundar butilamină bazat pe reacția dintre metil-etil cetonă și amoniac, tehnologie în flux continuu, fază gazoasă ¹²².

./.

- N-etil, n butilamină alchilarea amoniacului cu aldehida acetică și butirică, flux continuu, fază gazoasă¹²³.

d) Hidrogenarea nitrililor

- Etilamine : valorificarea acetonitrilului subprodus al tehnologiei SCHIO pentru acrilonitril. Hidrogenare catalitică în flux continuu, fază gazoasă^{127,156,157,159,162,163}
- Dipropilamină normală hidrogenare catalitică în flux continuu, fază gazoasă, a nitrilului acrilic, realizat în două trepte selective în vederea evitării polimerizării și asigurării unui produs intermediar inexistent pe piața internă: nitrilul propionic^{128,158}.

e) Alte reacții:

- Diciclohexilamina procedeu bazat pe transformarea ciclohexilaminei prin eliminare de amoniac, realizat în condiții catalitice, flux continuu și fază gazoasă¹²⁵; aceasta fiind a treia variantă tehnologică permițând o mare adaptabilitate tehnico-economică.
- Valorificarea N,N dietilciclohexilaminei care este un produs secundar la obținerea N-etil ciclohexilaminei din clorură de etil și ciclohexilamină; se poate face pe cale catalitică în flux continuu când au loc reacții de dezaminare, dezalchilare, dehidrogenare și rezultă molecule mai mici utilizabile: N-etilciclohexilamină, ciclohexanol, dietilamină, dietilanilină, ciclohexenă¹²⁹.

Acestea reprezintă 15 procedee proprii și variante aplicate sau în curs de aplicare la scară industrială.

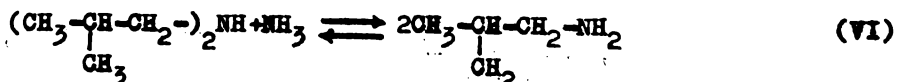
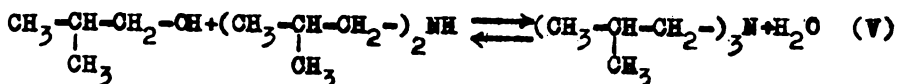
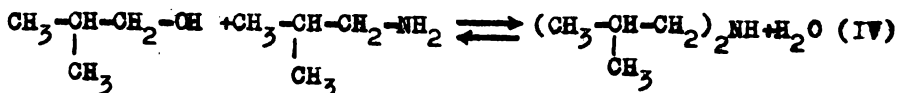
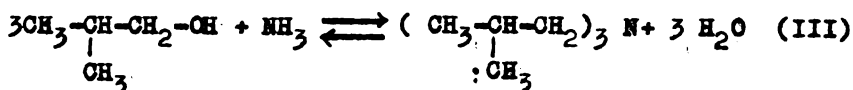
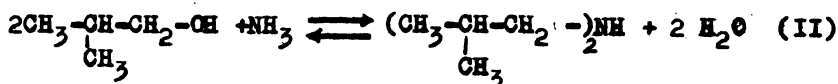
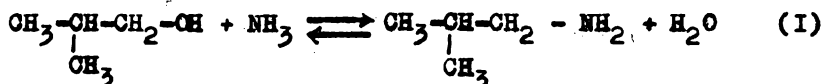
3.1. Analiza termodinamică a reacțiilor de alchilare catalitică a amoniacului cu alcooli

Reprezintă un prim pas în explorarea posibilităților de realizare a reacțiilor; permițând determinarea prin calcule a efectelor termice, a probabilității decurgerii reacțiilor, a constantelor și compoziției la echilibru; toate fiind jaloane valoroase pentru cercetătorul tehnologic.

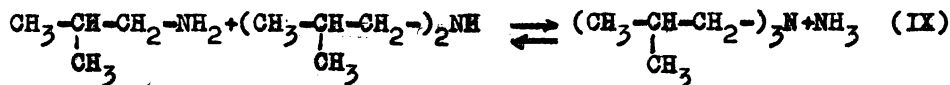
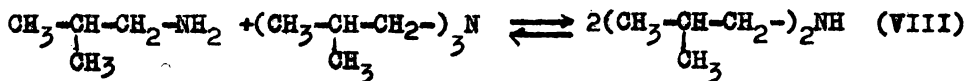
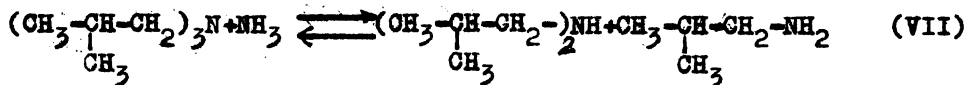
./.

Pentru exemplificare se va prezenta în continuare cazul alchilării amoniacului cu izobutanol, fiind mai interesant datorită alcoolului cu catenă ramificată și produsului solicitat care de această dată este amina secundară. Pe raționamente de ordin structural, mecanism ipotetic și unele fapte experimentale s-a formulat un ansamblu de reacții probabile reprezentative pentru acest procedeu. Reacția de formare a aldehidei nu a fost inclusă, având în vedere prezența masivă a hidrogenului în procedeele noastre. De asemenea, aceste reacții nu țin cont de mecanism, de reacțiile cinetice dintre componenți, ci doar de cadrul termodinamic, când interesează starea inițială și finală a sistemului. Din punct de vedere tehnologic putem diviza în două grupe:

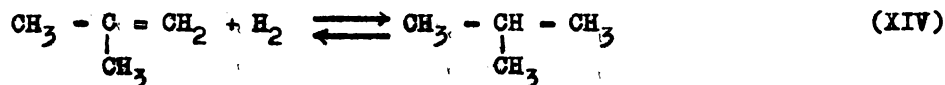
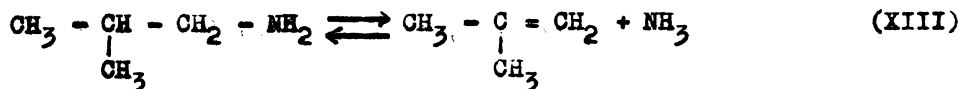
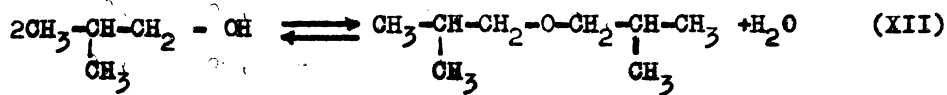
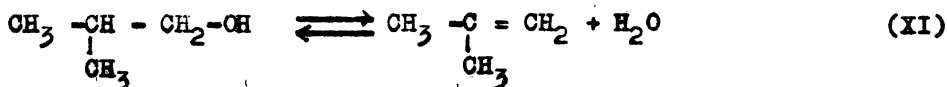
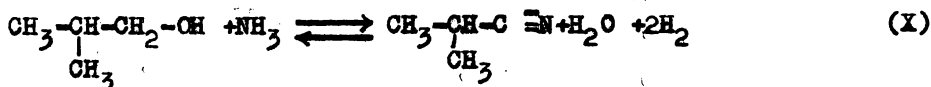
Reacții de formare a aminelor



•/•



Reactii secundare



In continuare se va face referire la acest sistem, și calculele sînt valabile pentru starea de gaz ideal.

3.1.1. Entalpia de formare a componentilor

Neavînd la dispoziție valori ale efectelor termice pentru reacțiile formulate, s-a procedat la calculul entalpiilor de formare a componentilor după metoda contribuțiilor de grup, cu valorile propuse de Doraiswamy¹³⁰ și prezentate în tabela nr. 3, folosind relația:

$$\Delta H_f(T) = A + B \cdot T \text{ (kcal/mol)} \quad A, B = \text{constante}$$

T = temperatura

Tabela Nr. 3. Contribuții de grup după Doraiswamy¹³⁰
(Extras)

Grupă	300 - 850°K		850 - 1500°K	
	A	B·10 ²	A	B·10 ²
I. Grupele hidrocarburilor alifaticе				
- CH ₃	- 8,948	- 0,436	-12,80	0,00
- CH ₂ -	- 4,240	- 0,235	- 6,72	0,09
- CH -	- 1,570	0,095	- 2,20	0,172
- C -	- 0,65	0,425	0,211	0,347
CH ₂ =	7,070	- 0,295	4,599	-0,0114
VII. Grupe oxigenate				
>C = O	- 31,50	0,007	- 32,113	0,073
- O -	- 24,20	0,00	- 24,20	0,00
- C=O H	- 29,167	- 0,183	- 30,50	0,00
HO - CH ₂ -	- 40,415	- 0,267	- 41,265	-0,116
HO - CH -	- 43,200	- 0,20	- 43,30	-0,143
VIII. Grupe cu N și S				
- C = N	36,58	0,080	37,17	0,00
- NH ₂ alif.	3,832	- 0,208	2,125	0,002
- NH - alif.	13,666	- 0,067	12,267	0,133
- N - alif.	18,05	0,30	18,05	0,30

Acesta permite obținerea entalpiei ca funcție continuă de temperatură și constituie avantajul major al acestei metode. Fiind elaborată cu calculator, această metodă se numără printre cele mai precise cunescute în prezent. Ca domeniu de lucru s-a ales intervalul de temperatură 298-773°K pentru a obține informații mai ample. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5.

./.

Tabela 4. Entalpia de formare a componentilor
(kcal/mol)

Reactant	Temperatura °K					
	298	373	473	573	673	773
Amoniac	-11	-12	-12	-12	-12	-12
Izobutanol	-68,59	-69,70	-71,16	-72,63	-74,10	-75,57
Izobutilamină	-23,61	-24,53	-25,75	-26,97	-28,18	-29,42
Diizobutilamină	-40,17	-41,74	-43,84	-45,93	-48,02	-50,12
Triizobutilamină	-61,54	-63,61	-66,37	-69,12	-71,87	-74,57
Izobutirōnitril	+15,03	+14,51	+13,81	+13,11	+12,42	+11,73
Izobutenă	-4,21	-4,97	-6,00	-7,01	-8,04	-9,05
Apă	-57,80	-57,10	-56,4	-55,7	-55,0	-54,3
Izobutan	-32,58	-33,63	-35,03	-36,43	-37,83	-39,23

Calculule de verificare al acestei metode, aplicind altele mai laborioase, spre exemplu după van Krevelen^{131,132,133,134} au confirmat precizia bună a rezultatelor obținute.

3.1.2. Entalpia de reacție

S-a calculat prin aplicarea legii lui Hess, folosind relația:

$$\Delta H_{R(T)} = \sum \Delta H_{f_p(T)} - \sum \Delta H_{f_r(T)} \quad (\text{kcal/mol})$$

unde $\Delta H_{R(T)}$ = entalpia de reacție, în funcție de temperatură

$\Delta H_{f_p(T)}$ și $\Delta H_{f_r(T)}$ = sînt entalpiile de formare ale produșilor și reactanșilor în funcție de temperatură.

S-a luat în considerare domeniul de temperatură în care s-a efectuat calculul entalpiei de formare. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 5.

./.

Tabela 5. Entalpia de reacție (kcal/mol)

Reacția Nr.	Temperatura °K					
	298	373	473	573	673	773
I	- 1,82	+0,06	+1,00	+1,95	+2,91	+3,84
II	- 6,95	-4,54	-0,72	-0,07	+2,17	+4,41
III	-18,17	-13,81	-10,08	-6,33	-2,57	+1,24
IV	- 5,77	-4,61	+ 3,33	-2,03	-0,73	+0,56
V	-10,58	-9,27	+ 7,77	-6,26	-4,75	-3,18
VI	+ 3,95	+ 4,68	+ 4,34	+3,99	+3,66	+3,28
VII	+ 8,79	+ 9,33	+ 8,77	+8,21	+7,66	+7,02
VIII	- 4,81	+ 4,66	+ 4,44	+4,23	+4,01	+3,75
IX	- 8,76	-9,34	+ 8,78	-8,22	-7,67	-7,03
X	+36,83	+39,11	+41,37	+42,04	+43,52	+45,00
XI	+ 6,58	+ 7,63	+9,56	+9,92	+11,06	+12,22
XII	+11,73	+12,16	+14,76	+16,40	+18,06	+19,68
XIII	+ 8,4	+ 7,56	+ 7,75	+ 7,96	+ 8,14	+ 8,37
XIV	-28,37	-28,66	-29,03	-29,42	-29,79	-20,18

Se remarcă efecte termice moderate pentru reacțiile de formare a aminelor, ceea ce simplifică mult problemele legate de reactoarele industriale. Reacțiile secundare cu excepția celei de hidrogenare sînt endoterme și acest fapt constituie un al doilea avantaj tehnologic.

3.1.3. Energia liberă de formare a componentelor

Sînt necesare pentru calculul variației energiei libere de reacție și apoi a constantelor de echilibru termodinamic. Procedura este identică cu cea aplicată la calculul entalpiei de formare a componentelor sistemului folosind datele elaborate de van Krevelen^{131,132}, ale căror valori se prezintă în tabela Nr. 6.

./.

Tabela Nr. 6. Contribuții de grup după van Krevelen
(Extras)

Grup	Domeniu de temperatură °K			
	300 - 600 A B.10 ²		600 - 1500 A B.10 ²	
Hidrocarburi alifatiche				
- CH ₃	- 10,943	2,215	- 12,310	2,436
- CH ₂ -	- 5,193	2,430	- 5,830	2,544
- CH -	- 0,705	2,910	- 0,705	2,910
CH ₂ = CH -	13,735	1,655	12,405	1,762
Grupe oxigenate				
H ₂ O	- 58,076	1,154	- 59,138	1,316
- OH	- 41,56	1,28	- 41,56	1,28
- O -	- 15,79	- 0,85	-	-
- C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	- 29,28	0,77	- 30,15	0,83
>C = O	- 28,08	0,91	- 28,08	0,91
Grupe cu azot				
- C = N	30,75	- 0,72	30,75	- 0,72
NH ₂	-11,606	2,556	-12,972	2,784
- NH ₂	2,82	2,71	- 6,78	3,98
- NH -	12,93	3,16	12,93	3,16
- N -	19,46	3,82	19,46	3,82

Rezultatele calculelor efectuate sînt cuprinse în tabela nr.7.

./.

Tabela Nr. 7. Energia liberă de formare a componen-
ților (kcal/mol)

Component	Temperatura °K					
	298	373	473	573	673	773
Izobutanol	-36,39	-28,10	-16,94	-5,99	+5,05	+16,05
Izobutilamină	+12,23	+21,58	+34,18	+46,65	+59,18	+71,46
Diizobutil-amină	+25,06	+42,0	+64,71	+87,36	+110,16	+133,03
Triizobutil-amină	+34,82	+59,55	+92,90	+125,90	+159,10	+192,10
Izbutireni-tril	+27,87	+32,81	+39,53	+46,13	+52,75	+59,35
Izobutenă	+13,46	+18,23	+24,68	+30,98	+37,30	+43,68
Izobutan	-5,05	+2,11	+11,67	+21,22	+30,78	+40,33
Apă	-54,63	-53,76	-52,60	-51,45	-50,29	-49,14
Amoniac	-4,0	-2,09	+0,44	+3,04	+5,58	+8,17
Eter diizobu-tilic	-13,75	-1,74	+16,92	+35,75	+54,09	+72,92

3.1.4. Energia liberă de reacție

Mărime termodinamică deosebit de importantă pentru investigații teoretice asupra sistemului de reacții formulate, întrucât permite evaluarea probabilității realizării lor. Se calculează în mod analog cu calculul entalpiei de reacție, având energiile libere de formare pentru componenții sistemului în domeniul de temperatură 298 - 773 °K. Relația de calcul:

$$\Delta G_{R(T)} = \sum \Delta G_{f_p(T)} - \sum \Delta G_{f_r(T)} \quad (\text{kcal/mol})$$

$\Delta G_{R(T)}$ = variația energiei libere de reacție în funcție de temperatură

$\Delta G_{f_p(T)}$ = energia liberă de formare a produșilor de reacție în funcție de temperatură

$\Delta G_{f_r(T)}$ = energia liberă de formare a reactanților în funcție de temperatură

Pentru cele 14 reacții formulate valorile găsite sînt cuprinse în tabelul 8.

Tabela Nr. 8 Variația energiei libere de reacție în funcție de temperatură (kcal/mol)

Reacția Nr.	Temperatura °K					
	298	373	473	573	673	773
I	- 2,0	-1,98	-1,92	-1,85	-1,75	- 1,90
II	- 7,40	-7,22	-7,05	-6,60	-6,02	- 5,53
III	-15,29	-15,33	-14,52	-13,52	-12,53	-11,63
IV	- 5,41	- 5,24	- 5,13	- 4,75	- 4,37	- 3,63
V	- 8,48	- 8,11	- 7,47	- 6,92	- 6,4	- 6,12
VI	+ 3,4	+ 3,25	+ 3,21	+ 2,9	+ 2,62	+ 1,72
VII	+ 4,47	+ 6,12	+ 5,54	+5,06	+ 4,69	+ 4,21
VIII	+ 3,07	+ 2,87	+ 2,34	+ 2,17	+ 2,04	+ 2,55
IX	- 6,47	- 6,12	- 6,43	- 5,07	- 4,66	- 4,22
X	+13,64	+ 9,25	+ 3,43	- 2,36	- 8,17	-14,01
XI	- 4,78	- 7,43	-10,98	-14,48	-17,96	- 21,51
XII	+ 2,40	+ 0,69	-1,79	- 3,71	- 6,31	- 8,33
XIII	- 2,77	- 5,44	-9,06	-12,63	-16,3	-19,61
XIV	-18,51	-16,12	-13,01	- 9,76	- 6,52	- 3,35

Dacă se examinează variația energiei libere de reacție standard, se constată cea mai mare probabilitate pentru reacția de hidrogenare a izobutenei la izobutan și pentru reacția de formare a triizobutilaminei. Urmează reacțiile IX, V, II, IV de formare a aminelor pe cale directă din alcool sau pe cale indirectă prin interconversia aminelor formate, și reacția XI de deshidratare a alcoolului la olefină. Reacția de formare a monoizobutilaminei și cea de dezaminare a acestuia la olefină sînt cu probabilitate comparabilă. Reacțiile VI, VII, ale aminelor cu amoniacul și VIII dintre amina primară și terțiară sînt mai puțin probabile. O situație particulară se găsește pentru reacțiile X de formare a nitrilului izobutiric și XII de deshidratare a izobutanului la eter diizobutilic,

./.

în sensul că sînt puțin probabile în condiții standard; dar devin posibile în mod sensibil cu creșterea temperaturii. Un gradient important similar se poate remarca și pentru reacția XI de deshidratare la olefină. Reacția VI de transformare a diizobutilaminei la monoizobutilamină în prezența amoniacului se poate considera puțin probabilă în tot intervalul de temperatură. Analog reacția VII de convertire a triizobutilaminei cu amoniac la mono și diizobutilamină și reacția VIII dintre mono și triizobutilamină. Luat pe categorii, vom avea reacțiile I, II, III, IV, V, IX în care se formează cele 3 amine care sînt probabile și arată o dependență mai mică de temperatură. Reacțiile secundare X, XI, XII, XIII își măresc probabilitatea în mod considerabil cu temperatura, de aici rezultînd în mod logic un principiu de conduită a procesului la valoare minimă posibilă a temperaturii, în vederea obținerii unei bune selectivități.-

3.1.5. Constantele de echilibru în funcție de temperatură

După primele caracteristici ale sistemului de reacții în privința efectului termic și a probabilității, este util calculul constantelor de echilibru în funcție de temperatură. Există reacția dintre energia liberă de reacție, temperatură și constanta de echilibru:

$$\Delta G_R = - RT \ln K \text{ sau } \log K = - \frac{\Delta G_R}{1,987.2,303.T}$$

Energia liberă de reacție fiind exprimată în kcal/mol, temperatura absolută în °K și constanta R în cal/mol grad, se obține constanta de echilibru sub formă de mărime adimensională. În tabela 9 sînt cuprinse valorile obținute prin calcul.

./.

Tabela 9. Constantele de echilibru în funcție de temperatură

Reacția Nr.	Temperatura °K					
	298	373	473	573	673	773
I	29,15	14,44	7,67	5,06	3,68	3,43
II	2,72.10 ⁵	1,69.10 ⁴	1,82.10 ³	3,26.10 ²	9,01.10	36,3
III	1,6.10 ¹¹	9,43.10 ⁸	5,24.10 ⁶	1,43.10 ⁵	1,14.10 ⁴	1,94.10 ³
IV	9,54.10 ³	1,17.10 ³	2,37.10 ²	65,3	26,2	10,56
V	1,65.10 ⁶	5,64.10 ⁴	2,82.10 ³	4,35.10 ²	1,19.10 ²	53,71
VI	3,21.10 ⁻³	1,55.10 ⁻²	3,28.10 ⁻²	7,83.10 ⁻²	1,4.10 ⁻¹	3,2.10 ⁻¹
VII	1,78.10 ⁻⁵	2,62.10 ⁻⁴	2,76.10 ⁻³	1,17.10 ⁻²	3,02.10 ⁻²	6,48.10 ⁻²
VIII	5,60.10 ⁻³	2,08.10 ⁻²	8,29.10 ⁻²	1,4.10 ⁻¹	2,17.10 ⁻¹	1,96.10 ⁻¹
IX	5,55.10 ⁴	3,85.10 ³	9,34.10 ²	85,8	32,59	15,59
X	9,78.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻²	7,98	4,47.10 ²	9,12.10 ³
XI	3,17.10 ³	2,24.10 ⁴	1,17.10 ⁵	3,31.10 ⁵	6,61.10 ⁵	5,62.10 ⁶
XII	1,73.10 ⁻²	3,94.10 ⁻¹	6,71	25,99	1,11.10 ²	2,26.10 ²
XIII	1,07.10 ²	1,53.10 ³	1,53.10 ⁴	6,55.10 ⁴	1,96.10 ⁵	3,49.10 ⁵
XIV	3,73.10 ¹³	2,78.10 ⁹	1,27.10 ⁶	5,27.10 ³	1,30.10 ²	8,85

Dependența constantelor de echilibru de temperatură și particularitatea reacțiilor formulate este mai evidentă dacă se liniarizează sub forma funcției:

$$\log. K = f \left(\frac{1}{T} \right) \text{ și se reprezintă grafic:}$$

Figura 5 reprezintă familia de drepte obținute pentru cele 14 reacții formulate în procesul de alchilare catalitică a amoniacului cu izobutanol în vederea obținerii diizobutilaminei.

./.

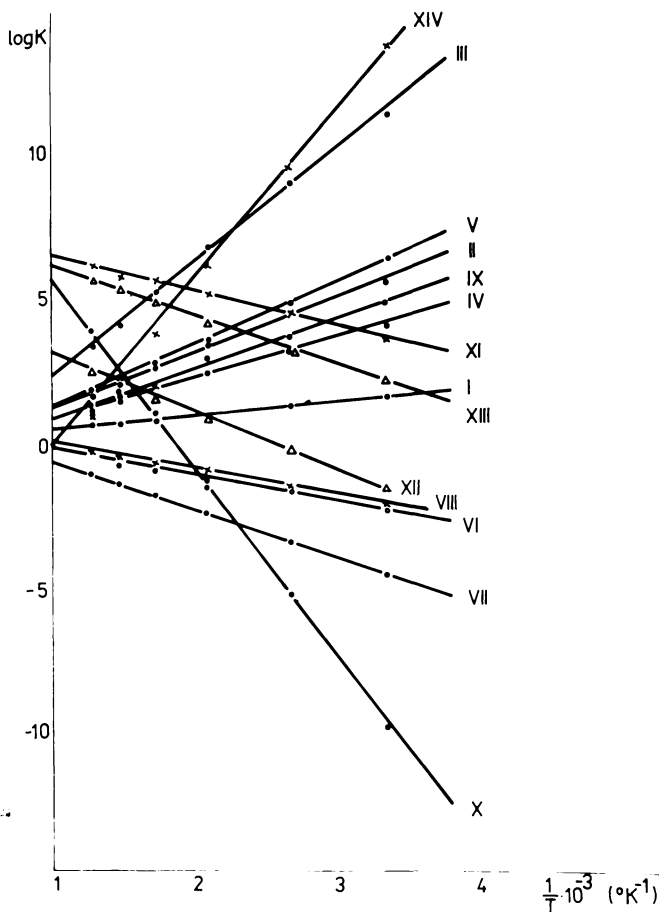


Figura 5. VARIATIA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA

Fig. 5. Variația constantelor de echilibru cu temperatura.

Se pot distinge două grupe de reacții, după dependența constantei de echilibru de temperatură. Reacțiile I, II, III, IV, V, IX în care se formează aminele și XIV de hidrogenare a olefinei își micșorează constantele cu temperatura; ceace indică necesitatea căutării realizării acest-

o/s

tor reacții la temperatură minimă posibilă, în vederea atingerii unei compoziții favorabile. Reacțiile VI, VII, VIII, de transformare a aminelor formate prin interconversie, desproporționare și reacțiile X, XI, XII, XIII în care se formează produsele secundare nitril, olefină, eter, - se caracterizează prin situație inversă, constanta lor de echilibru crește cu creșterea temperaturii, ceea ce și din acest punct de vedere ne obligă la conducerea procesului de alchilare la temperatură moderată, putând astfel evita pierderile datorită produselor secundare. De remarcat faptul că o temperatură ridicată favorizează reacțiile aminelor între ele, reacțiile aminelor cu amoniacul sau dezaminarea la olefină, toate acestea fiind reacții inutile, pentru că reprezintă pierderi. Reacțiile VI, VII, VIII, care ar putea fi totuși de o utilitate careare în sensul îmbunătățirii selectivității, nu au valoare tehnologică având constantele valori subunitare. Cea mai mare pantă, deci și cea mai puternică dependență de temperatură se observă la reacțiile III, X și XIV, toate însemnând o serioasă înrăutățire a selectivității cu creșterea temperaturii. Examinând cele 3 reacții primare de formare a aminelor din alcool și amoniac, ne apare o situație nefavorabilă, constantele având valori crescînde de la amina primară la terțiară, această ultimă avînd și gradientul dependenței de temperatură cel mai accentuat. Acest fapt ne sugerează ideea, că sistemul nu trebuie condus la echilibru, deci nu se va lucra cu timp de contact lung.

3.1.6. Constantele de echilibru în funcție de presiune

Printre cele 14 reacții formulate, există patru care au loc cu variația numărului de moli. Asupra acestor reacții, potrivit principiului van't Hoff - Le Châtelier - Braun, presiunea are influență și este utilă examinarea situației lor, prin prisma dependenței constantelor de echilibru de presiune. Variația numărului de moli Δn este următoarea:

$$\text{Reacția X} = + 2$$

$$\text{XI} = + 1$$

$$\text{XIII} = + 1$$

$$\text{XIV} = - 1$$

Calculul constantelor se poate efectua cu relația:

$$\log. K_2 = \log K_1 - \Delta n \log \frac{P_2}{P_1}$$

./

unde: K_1 = constanta de echilibru la presiunea P 1

K_2 = constanta de echilibru la presiunea P2

Δn = variația numărului de moli

S-a considerat oportun luarea în calcul a domeniului de presiune situat între 1 și 100 bari. Rezultatele sînt cuprinse în tabela 10.

Tabela 10. Constantele de echilibru în funcție de presiune

Reacția/ Presiune bari	Temperatura °K						
	298	373	473	573	673	773	
X	1	$9,78 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	7,98	$4,47 \cdot 10^2$	$9,12 \cdot 10^3$
	10	$9,77 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-2}$	4,46	91,30
	50	$3,92 \cdot 10^{-44}$	$1,52 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	3,65
	100	$9,78 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$	$9,13 \cdot 10^{-1}$
XI	1	$3,17 \cdot 10^3$	$2,24 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^5$	$3,31 \cdot 10^5$	$6,61 \cdot 10^5$	$5,62 \cdot 10^6$
	10	$3,23 \cdot 10^2$	$2,24 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^4$	$3,31 \cdot 10^4$	$6,61 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$
	50	6,47	$4,48 \cdot 10^2$	$2,35 \cdot 10^3$	$6,62 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^4$	$2,38 \cdot 10^4$
	100	32,4	$2,24 \cdot 10^2$	$1,17 \cdot 10^3$	$3,31 \cdot 10^3$	$6,61 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^4$
XIII	1	$1,07 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^3$	$1,53 \cdot 10^4$	$6,55 \cdot 10^4$	$1,96 \cdot 10^5$	$3,49 \cdot 10^5$
	10	10,69	152,75	$1,52 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^3$	$1,95 \cdot 10^4$	$3,48 \cdot 10^4$
	50	2,14	30,61	$3,06 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	$6,98 \cdot 10^3$
	100	1,06	15,27	152,75	$6,54 \cdot 10^2$	$1,95 \cdot 10^3$	$3,48 \cdot 10^3$
XIV	1	$3,73 \cdot 10^{13}$	$2,78 \cdot 10^9$	$1,27 \cdot 10^6$	$5,27 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	8,85
	10	$3,72 \cdot 10^{14}$	$2,77 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^7$	$5,26 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^3$	88,3
	50	$1,85 \cdot 10^{15}$	$1,58 \cdot 10^8$	$6,32 \cdot 10^7$	$2,62 \cdot 10^5$	$6,47 \cdot 10^3$	$4,41 \cdot 10^2$
	100	$3,72 \cdot 10^{15}$	$2,07 \cdot 10^{11}$	$1,26 \cdot 10^8$	$5,26 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^4$	$8,83 \cdot 10^2$

Efectul favorabil al presiunii în sensul restrîngerii echilibrului acestor reacții secundare este evident, în special asupra reacției X, în care se formează nitrilul, întrucît aceasta prezintă cea mai mare variație pozitivă a numărului de moli.

o/.

Variația constantei de echilibru cu presiunea se poate reprezenta în diagrama logaritmică ca funcția $\log K = f(\log P)$. Din punct de vedere tehnologic cel mai mare interes acordăm reacției XIII de dezaminare, întrucât reprezintă o potențială sursă de pierdere și este necesară restrângerea ei. Reacția XI de dehidratare a alcoolului la elefină are constanta de echilibru comparabilă cu XIII, deaceea reprezentăm numai pe aceasta ultima, în figura 6.

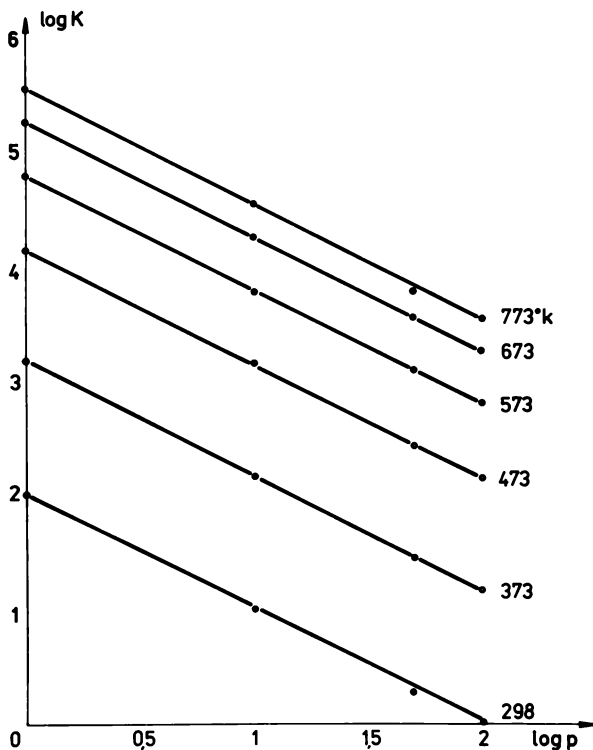


Figura 6. VARIATIA CONSTANTEI DE ECHILIBRU A REACTIEI XII- CU PRESIUNEA

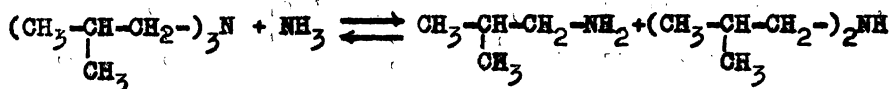
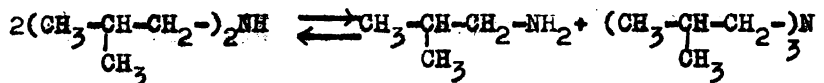
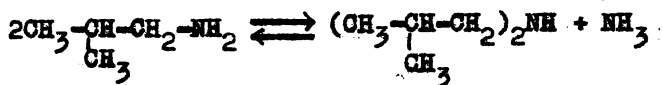
Se obține o mulțime de drepte paralele la diverse valori potrivit temperaturii și toate au aceeași pantă, datorită termenului al doilea constant din relația de calcul. Diagrama demonstrează scăderea constantelor cu creșterea presiunii, oferind un instrument de intervenție asupra procedurii pentru atingerea unei selectivități mai mari prin blocarea acestor reacții secundare.

./.

Este deci o a doua posibilitate potențială pentru cercetător în concepția unui procedeu rațional. Mergând mai departe, în mod logic se pune întrebarea: la ce valoare a presiunii trebuie conduse reacțiile, în vederea obținerii de avantaje maxime? Dacă se examinează variațiile constantelor în funcție de variația presiunii, pentru reacția XIII de dezaminare a izobutilaminei obținem o valoare $\frac{\Delta K}{\Delta P}$ în domeniul creșterii presiunii de la 1 la 10 bari = 10,70; între 10 și 50 bari = 0,21, iar între 50 și 100 bari = 0,02 (pentru cazul temperaturii de 298°K) Este clar că cel mai mare gradient apare în domeniul presiunilor mici, orice creștere suplimentară, din punct de vedere termodinamic nu aduce avantaj important, și ca atare se recomandă explorarea domeniului de presiuni mici.-

3.1.7. Compoziția la echilibru în sistemul izobutilamine-ameniac

Dat fiind, că reacția de alchilare a amoniacului cu alcoolii face parte din grupa reacțiilor paralele și consecutive; se pune în mod accentuat problema selectivității într-un proces bazat pe această reacție, deoarece numai în cazuri excepționale se solicită toate cele 3 amine (primară, secundară, terțiară) și în consecință selectivitatea condiționează rentabilitatea procedurii. Mărimile termodinamice calculate până aici, ne permit investigările în continuare, prin calculul compoziției la echilibru. Habada și Seha¹³⁵ au elaborat o metodă de calcul, sprijindu-se pe lucrările lui Kandiner și Brinkley¹³⁶; metodă ce permite calculul unei reacții complexe, fără a ține seamă de numărul componentelor ce participă la echilibru. Metoda este generală și apelează la două serii de ecuații bazate pe relațiile de echilibru și pe relațiile stoichiometrice. Nu se obțin rezultate absolut precise, dar se pot folosi bine pentru analiza posibilităților, limitelor și orientarea mai judicioasă a lucrărilor. Rezolvarea numerică necesită calculator. Pentru izobutilamine s-a folosit o metodă asemănătoare celei propuse de Isoire și Ge van Long¹³⁷. Se pot formula următoarele 3 reacții:



Notînd cu: X = numărul de moli de amoniac

Y = numărul de moli de monoizobutilamină

Z = numărul de moli de diizobutilamină

U = numărul de moli de triizobutilamină

și știind că $X + Y + Z + U = \text{constant}$, se pot scrie următoarele ecuații:

$$\left. \begin{aligned} X + Y + Z + U &= 1 \\ Y + 2Z + 3U &= B \end{aligned} \right\} \text{după legea conservării masei}$$

$$\frac{XZ}{Y^2} = K_1$$

$$\frac{YU}{Z^2} = K_2$$

$$\frac{Y^2}{XU} = K_3$$

după relațiile de echilibru

K_1, K_2, K_3 = constantele de echilibru termodinamic

B = parametrul ecuației, avînd semnificația numărul

radicalilor izobutil, adică amestecul inițial amoniac-radicali izobutil.

Calcululele s-au efectuat pentru temperaturile

473, 573 și 673°K și B = 0 - 3,5.

Ecuațiile se rezolvă cu o necunoscută auxiliară obținînd o ecuație de gradul 3, care se rezolvă cu metoda lui Cardan. Se obține compoziția molară la echilibru, de unde se calculează compoziția procentuală. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 11.

./.

Tabela 11. Compoziția la echilibru în sistemul
izobutilamina - amoniac

Temperatura		473°K		573°K		673°K	
Raport izobutil/ NH ₃	Compoziții	Nr. moli	% gr. B	Nr. moli	% gr.	Nr. moli	% gr.
0,4	amoniac	0,693	32,10	0,20,703	48,50	0,75	49,60
	izobutilamină	0,014	2,98	0,025	7,48	0,045	12,92
	diizobutilamină	0,012	4,33	0,012	6,33	0,019	9,88
	triizobutilamină	0,12	60,62	0,05	37,70	0,038	27,70
1	amoniac	0,64	14,95	0,60,68	23,50	0,843	25,56
	izobutilamină	0,019	1,93	0,036	5,48	0,076	9,88
	diizobutilamină	0,022	3,95	0,026	7,08	0,054	12,48
	triizobutilamină	0,312	79,20	0,169	63,90	0,157	52,08
1,2	amoniac	0,552	11,21	1,20,381	8,55	0,393	8,17
	izobutilamină	0,018	1,63	0,032	3,12	0,061	5,45
	diizobutilamină	0,02	3,78	0,037	6,32	0,067	10,58
	triizobutilamină	0,377	83,40	0,364	82,20	0,335	75,74
1,8	amoniac	0,254	3,74	1,80,315	4,58	0,257	3,72
	izobutilamină	0,012	0,81	0,032	2,06	0,053	3,33
	diizobutilamină	0,025	2,81	0,046	5,07	0,078	8,73
	triizobutilamină	0,58	92,75	0,558	88,30	0,531	84,20
2,4	amoniac	0,193	2,16	2,40,207	2,32	0,014	0,17
	izobutilamină	0,011	0,57	0,027	1,32	0,041	2,04
	diizobutilamină	0,027	2,36	0,048	4,15	0,081	7,08
	triizobutilamină	0,777	95	0,758	92,50	0,731	90,78
3,2	amoniac	0,045	0,38	3,20,005	0,48	0,88	0,56
	izobutilamină	0,004	0,18	0,001	0,48	0,358	0,98
	diizobutilamină	0,021	1,38	0,003	2,57	1,028	5,01
	triizobutilamină	1,05	98,10	0,103	96,5	13,40	93,25

Reprezentarea grafică a rezultatelor se găsește în figurile 7,8 și 9.

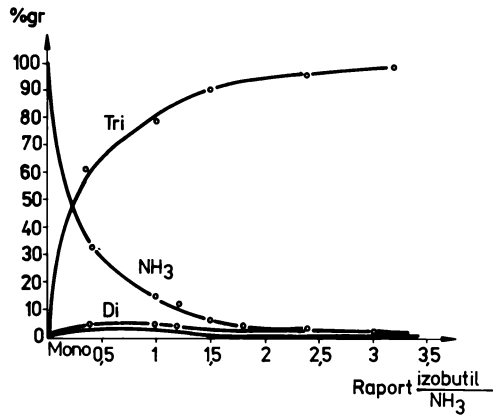


Figura 7. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN SISTEMUL NH₃-IZOBUTILAMINE LA 473°K

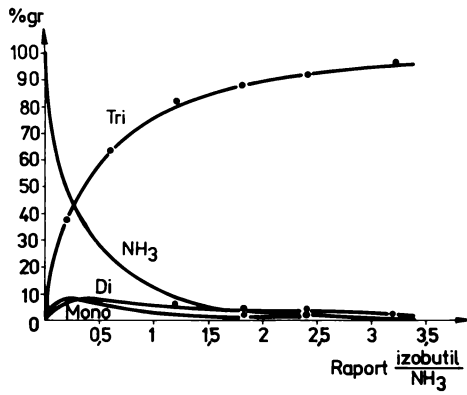


Figura 8. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN SISTEMUL NH₃-IZOBUTILAMINE LA 573°K

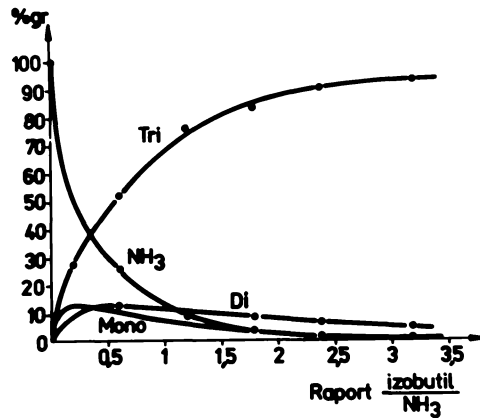


Figura 9. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN SISTEMUL NH₃-IZOBUTILAMINE LA 673°K

Alura curbelor obținute arată o dependență a compoziției de temperatură și de raportul radicali izobutil/amoniac, în domeniul 0,4 - 1; și o mică deplasare în favoarea aminei primare și secundare cu creșterea temperaturii. Predominant însă este triizobutilamina, pentru celelalte două neputându-se asigura decât 13% în compoziția la echilibru. Starea de echilibru este total nefavorabilă scopului urmărit, deaceia sistemul nu trebuie condus la echilibru.

3.1.8. Problema triizobutilaminei

Analiza mai aprofundată a reacțiilor de formare a celor 3 amine, luând în considerare etapele fizico-chimice care decurg în cataliza eterogenă, ne conduce la concluzia că există probabilitatea în primul rând din motive sterice - ca treapta de formare a triizobutilaminei să fie mult frînată sau chiar împiedicată.

./.

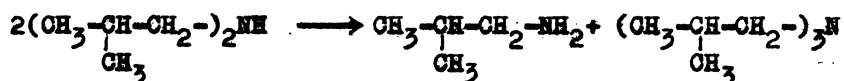
Intr-o astfel de situație amina terțiară ar putea fi neglijată în calculele de componentă al sistemului la echilibru și ar exista condiții modificate pentru compoziția la echilibru. Verificarea practică a ipotezei s-a făcut prin tentative de sinteză a triizobutilaminei, în condiții ce să asigure echilibrul real al sistemului. Astfel s-au efectuat următoarele:

Alchilarea amoniacului după Hoffmann folosind bromură de izobutil drept agent de alchilare cu reactivitate mărită. S-a lucrat în două variante: cu catalizator clorură cuproasă și fără catalizator, la temperatura de 190°C și 35 bari presiune, în soluție metanolică. Timpul de reacție a fost de 10 ore - fără agitare.-

Alchilarea amoniacului după Hoffmann în aceleași condiții dară cu agitare, timp de reacție 4 ore.

Alchilarea diizobutilaminei după Hoffmann cu bromură de izobutil, la 116°C, 2 bar presiune, agitare energetică, timp de reacție 4 ore.-

Disproporționarea diizobutilaminei după reacția:



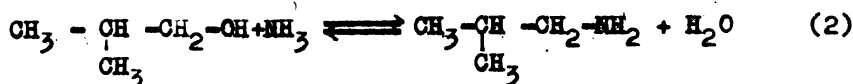
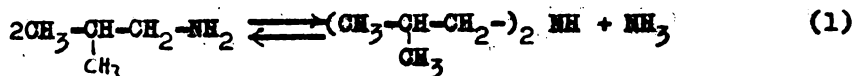
la temperatura de 320 - 400°C în autoclav, atmosferă de azot sau hidrogen, timp de reacție 4 ore.-

Urmărirea produselor secundare la experimentările de pilot de durată la testarea activității catalizatorilor în timp - nu a permis decelarea triizobutilaminei.-

Fiecare din metodele încercate a dat rezultate negative și ca urmare putem considera fără riscuri valabilă ipoteza avansată cu privire la împiedicarea formării triizobutilaminei. Menționăm că s-a confirmat și pe instalația industrială această ipoteză, întrucât la câteva mii de tone diizobutilamină fabricată s-a putut decela câteva tone de triizobutilamină. Cu acestea devine utilă și interesantă repetarea calculării compoziției la echilibru, în lipsa triizobutilaminei.

3.1.9. Compoziția la echilibru, în absența triizobutilaminei

Sistemul de sempune din amoniac, izobutanol, monoizobutilamină, diizobutilamină și apă, astfel devenind mai apropiat de realitate, permițând deci o aproximare mai bună. Se pot formula două reacții reprezentative:



și pentru ele s-au calculat constantele de echilibru în funcție de temperatură:

Temperatura ^o K	298	373	473	573	673	773
Reacția 1	316,10	81,40	30,40	13,41	7,11	3,06
Reacția 2	29,15	14,44	7,67	5,06	3,68	3,43

În mod analog calculului efectuat la 3.1.7 se scriu ecuațiile:

$$x + y + z + u + w = 1$$

$$y + 2z + u = B$$

$$u + w = 0$$

$$\frac{xz}{y^2} = K_1$$

$$\frac{yw}{xu} = K_2$$

unde s-au notat cu:

x = numărul de moli de amoniac

y = numărul de moli de izobutilamină

z = numărul de moli de diizobutilamină

u = numărul de moli de izobutanol

w = numărul de moli de apă

K₁ și K₂ = constantele de echilibru a celor două reacții

./.

B = raport molar amoniac/izobutanol sub formă de parametru a ecuației.

C = alt parametru egal cu B ; definind condițiile inițiale sistemul se rezolvă în mod analog celui prezentat la 3.1.7, rezultatele procentuale fiind cuprinse în tabela 12(extras)

Tabela 12. Compoziția la echilibru în absența triizobutilaminei

Temperatura °K		298	373	473	573	673	773
Izobutanol NH ₃	Compoziții	% greutate					
0,1	amoniac	63,24	62,80	62,35	62,15	61,58	61,26
	izobutilamină	3,51	6,55	9,88	13,25	16,73	21,10
	diizobutilamină	25,30	22,64	19,60	16,20	13,20	9,15
	izobutanol	0,00	0,06	0,16	0,32	0,56	0,75
	apă	7,93	7,91	7,91	7,84	7,78	7,75
0,3	amoniac	27,00	26,79	26,40	26,10	25,70	24,99
	izobutilamină	3,34	6,37	10,00	14,18	18,32	24,90
	diizobutilamină	53,78	49,75	47,20	42,75	38,00	31,20
	izobutanol	0,06	0,24	0,74	1,61	2,84	4,08
	apă	15,80	15,75	15,68	15,40	15,17	14,81
0,6	amoniac	3,19	0,002	0,12	0,37	0,69	0,95
	izobutilamină	1,35	0,19	0,80	2,04	3,66	6,13
	diizobutilamină	74,28	67,50	65,50	61,50	56,28	49,85
	izobutanol	0,29	13,35	14,95	18,25	22,70	27,53
	apă	20,95	18,90	18,45	17,70	16,60	15,45
0,9	amoniac	0,0	0,0	0,0	0,00	0,02	0,004
	izobutilamină	0,0	0,0	0,01	0,04	0,11	0,27
	diizobutilamină	18,89	18,95	18,85	18,85	18,70	18,34
	izobutanol	75,85	75,90	76,00	75,80	76,00	76,35
	apă	5,27	5,28	5,24	5,25	5,24	5,18

Reprezentarea grafică a compoziției se redă în figurile 10 - 16.

./.

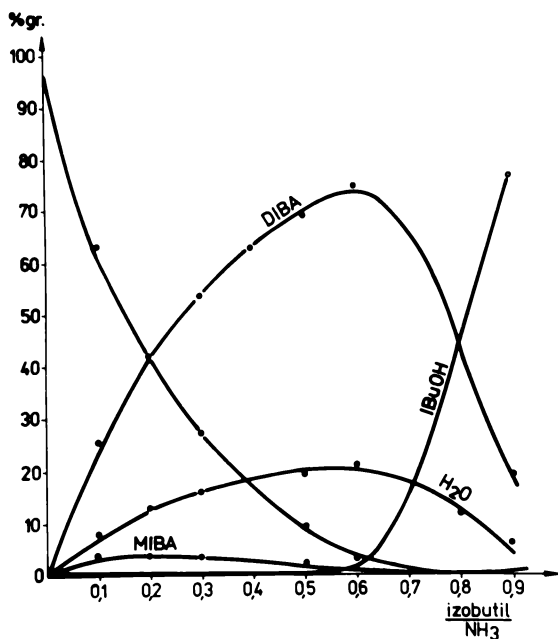


Figura 10. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZOBUTILAMINEI LA 298°K

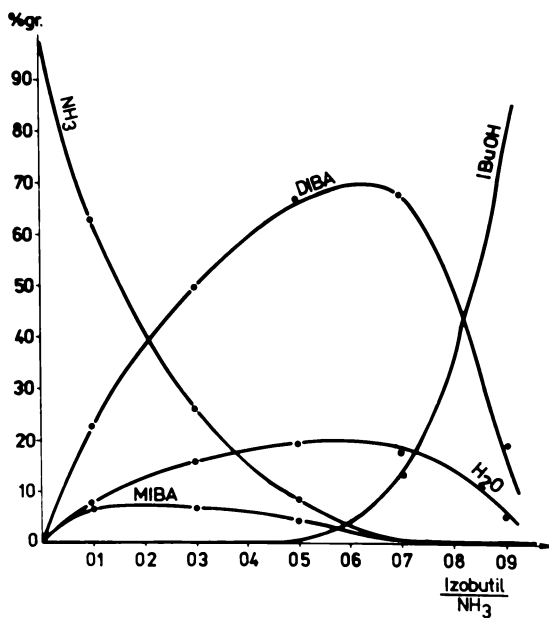


Figura 11. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZOBUTILAMINEI LA 373°K

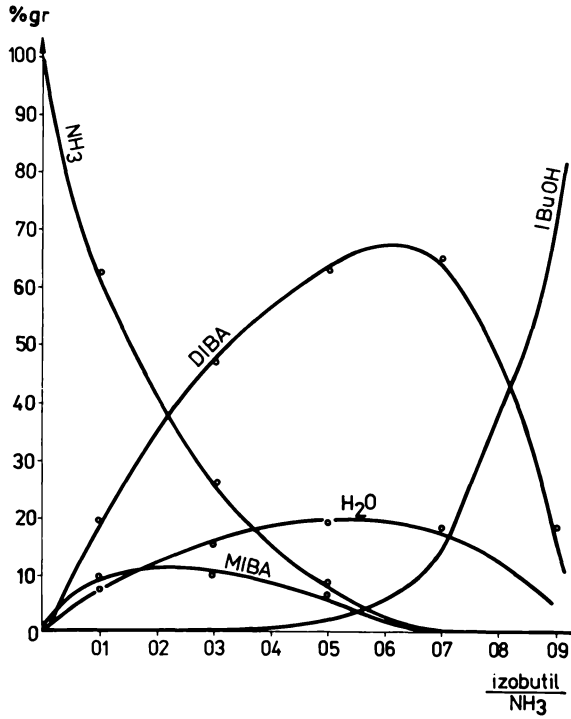


Figura 12. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZOBUTILAMINEI LA 473°K

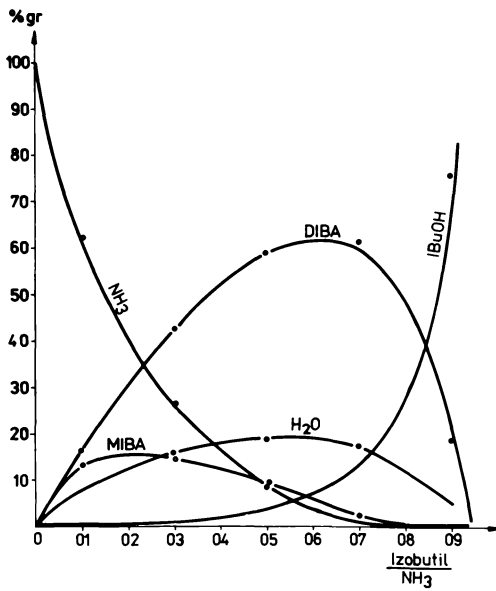


Figura 13. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZOBUTILAMINEI LA 573°K

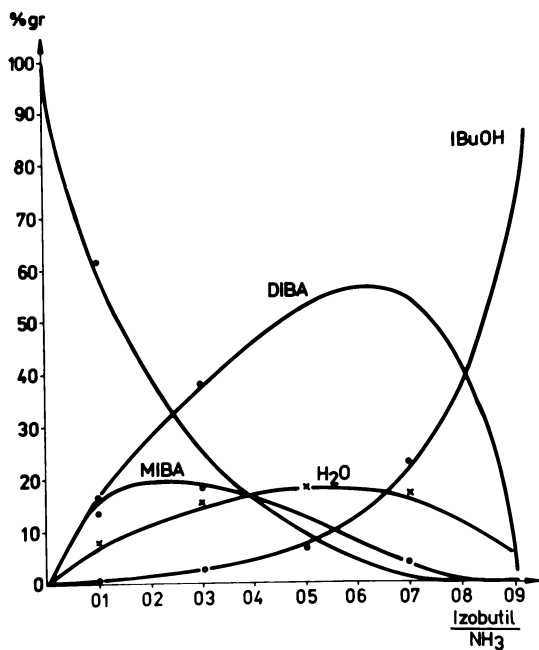


Figura 14. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZO-BUTILAMINEI LA 673°K

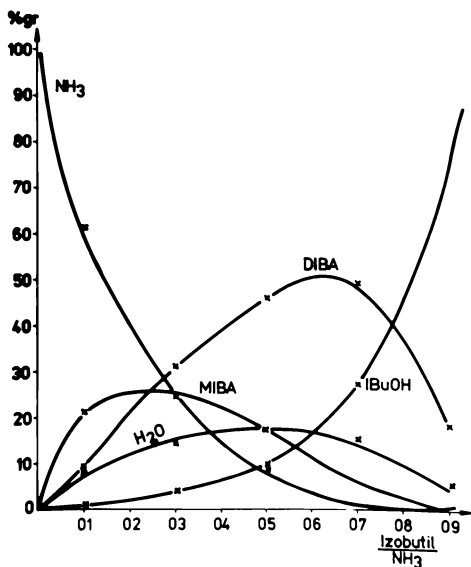


Figura 15. COMPOZITIA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZO-BUTILAMINEI LA 773°K

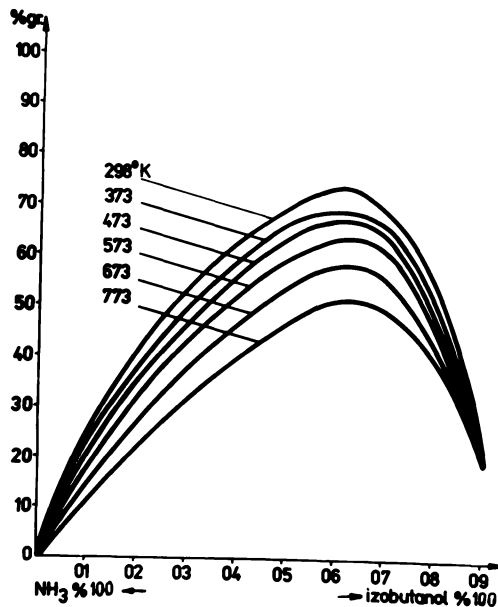


Figura 16. CONTINUTUL DE DIIZOBUTILAMINA LA ECHILIBRU IN ABSENTA TRIIZOBUTILAMINEI

Ultima diagramă reunește curbele reprezentative pentru diizobutilamină care în cazul nostru este produsul solicitat.-

Calculul efectuat pentru situația sistemului când lipsește triizobutilamina, relevă o schimbare radicală în favoarea diizobutilaminei. Compozițiile obținute prin acest calcul, demonstrează posibilitatea realizării unor selectivități (randamente) mari în diizobutilamină. Alura curbelor din figura 16, ne furnizează două elemente valoroase de tehnica reacțiilor:

- necesitatea realizării reacției de alchilare la temperatura minim posibilă, întrucât maximele de diizobutilamină scad cu creșterea temperaturii,
- necesitatea studiului atent al raportului molar amoniac/izobutanol, întrucât în funcție de acest parametru curbele prezintă un maxim la fiecare temperatură luată în calcul.

./.

3.1.10. Concluzii în urma analizei termodinamice a reacțiilor de alchilare a amoniacului cu alcooli

Studiul teoretic preliminar al procesului de alchilare a amoniacului cu alcooli în vederea obținerii aminelor alifactice s-a exemplificat pe reacția de alchilare cu isobutanol, având cel puțin două particularități interesante: un alcool primar cu catenă ramificată și necesitatea obținerii unui produs finit ce reprezintă treapta două în sistemul de reacții consecutive-paralele, deci amina secundară, ambele aceste particularități fiind probleme pentru tehnolog. Justețea alegerii s-a subliniat pe parcursul studiului și prin apariția celei de a treia particularități: problema aminei terțiare. Calculele efectuate, chiar dacă au precizia la nivel de apreciere semicantitativă, ne permit cu siguranță următoarele concluzii:

a) Cele 14 reacții formulate sînt în totalitate posibile, cu probabilitate variabilă, ceea ce denotă realitatea ansamblului de reacții presupus inițial. Reacțiile I, II, III, IV, V, IX - în care se formează cele 3 amine arată o variație mai moderată a energiei libere de reacție cu temperatura. Reacțiile secundare nedorite X, XI, XII și XIII își măresc probabilitatea în mod considerabil cu creșterea temperaturii: de aceea pentru randamente bune se impune conducerea procesului la temperatura minim posibilă.-

b) Se remarcă efectele termice moderate pentru reacțiile de formare a aminelor, fapt ce constituie un avantaj profitabil în privința tehnicii de reacție, nefiind probleme dificile de transfer termic. Faptul că reacțiile secundare sînt endoterme constituie un alt avantaj tehnologic, ele în ultimă instanță fiind factori de stabilizare a regimului termic pe o parte, iar pe de altă parte atrag atenția asupra necesității evitării abaterilor de temperatură cînd se pot declanșa și duc la scăderea substanțială a randamentului.

./.

c) Variația constantelor de echilibru cu temperatura permite deosebirea a două grupe de reacții: I, II, III, IV, V și IX în care se formează aminele și reacția XIV în care se hidrogenează olefina la hidrocarbură pe o parte - care își micșorează constantele de echilibru cu temperatura și reacțiile VI, VII, VIII de transformare a aminelor formate, X, XI, XII, XIII de produse secundare pe altă parte care se găsesc în situație inversă. Acest fapt permite folosirea temperaturii drept factor de selectivitate, în sensul că realizarea reacțiilor de alchilare la temperatura minim posibilă defavorizează reacțiile secundare și astfel sînt de așteptat randamente mai mari.

d) Cea mai mare pantă, deci și cea mai puternică dependență de temperatură se observă la reacțiile III, X și XIV - toate comportînd o serioasă înrăutățire a selectivității cu creșterea temperaturii.

e) Examinînd reacțiile I, II, III de formare primară a aminelor, se remarcă o situație nefavorabilă, întrucît cea mai ridicată valoare a constantei posedă reacția în care se formează amina terțiară, avînd și gradientul maxim în funcție de temperatură. Acest fapt ne sugerează că sistemul nu trebuie condus la echilibru.

f) Patru reacții: X, XI, XIII, XIV - toate nedorite decurg cu variația numărului de moli. Asupra acestora presiunea are un efect clar favorabil din punctul de vedere al tehnologului. Variația constantelor de echilibru cu presiunea, în domeniul 1-100 bari, ne arată că profilul maxim tehnologic și economic se obține în intervalul 1-20 bari, și orice creștere suplimentară de presiune nu aduce avantaj semnificativ deci nu este justificată din punct de vedere termodinamic.

g) Calculul compoziției la echilibru în sistemul izobutilaminele - amoniac arată că există o dependență a compoziției de temperatură și raportul molar izobutanol/amoniac:

dar cu o predominanță accentuată a triizobutilaminei, ceea ce constituie o situație total nefavorabilă scopului urmărit.

h) Imbinarea raționamentelor de ordin teoretic, structural, cu teste experimentale a permis dovedirea existenței unei împiedicări sterice considerabile în formarea triizobutilaminei și posibilitatea neglijării sale; cu aceasta simplificând mult sistemul și relațiile de echilibru în favoarea diizobutilaminei.

i) Calculul refăcut pentru compoziția la echilibru, de data aceasta într-un sistem mai apropiat de realitate: amoniac, izobutanol, izobutilamina, diizobutilamina, apa, arată schimbarea radicală a relațiilor de echilibru și din alura curbelor caracteristice pentru diizobutilamină reies două principii esențiale:

- necesitatea conducerii procesului la temperatura minimă posibilă;
- necesitatea studiului atent al raportului molar izobutanol/amoniac, întrucât în funcție de aceasta există un maxim pronunțat al randamentului de diizobutilamină, în domeniul 1 - 3,16...4.

j) Conversia izobutanolului este deasemeni puternic dependentă de raportul molar izobutanol/amoniac, și scade brusc cu scăderea conținutului de amoniac.-

Procedura este identică pentru toate reacțiile de alchilare a amoniacului, ținând cont de particularitățile fiecărui sistem.-

Sinteza de literatură și analiza termodinamică a reacției de alchilare cu alcooli a amoniacului constituie fundamentarea teoretică și baza continuării investigațiilor experimentale în vederea elaberării procedeelor industriale.

3.2. Studiul experimental la nivel de laborator al reactiei de alchilare catalitica a amoniacului cu izobutanel

Scopul principal constă în stabilirea catalizatorilor potențiali, selecția, prepararea, caracterizarea și în final alegerea unora pentru verificări la nivel de pilot și astfel găsirea unui catalizator optim ce să stea la baza tehnologiei de obținere a diizobutilaminei. Paralel, cu acestea în mod firesc se umăresc și alte aspecte ale realizării reacțiilor pentru a obține informații cât mai vaste, toate concurând la conceperea în ansamblu a viitearei tehnologii.-

3.2.1. Catalizatori pentru procesul de alchilare a amoniacului. Criterii de selecție și preparare

În general se poate afirma că într-un procedeu catalitic tehnologia trebuie acerdată cu catalizatorul. Pentru sinteze de laborator nu este important prețul catalizatorului, aspectele de recuperare și găsirea optimului. În condiții industriale însă, aspectele economice devin hotărâtoare în alegere și în special pentru țările în curs de dezvoltare rezolvarea problemei în mod obligatoriu înseamnă o soluție de compromis. Selecția justă și rațională a catalizatorilor potențiali pentru o reacție dată nu s-ar putea face fără câteva principii de bază izverfite din mulțimea datelor experimentale cunoscute la ora actuală. Chiar cu acestea există încă mult empirism, întrucât nu cunoaștem în detalii fenomenele intime ce au loc în cataliză, mai cu seamă în cea eterogenă; cînd decurg simultan procese fizice și chimice. Catalizatorii pot fi substanțe simple sau compuse, în toate stările de agregare, - realizîndu-se reacțiile în fază gazeasă atunci cînd se dorește o viteză de reacție mai mare, la temperaturi ce permit starea gazeasă a reactanților. Pe catalizator solid, reactanții gazeși pot atinge viteze de difuzie mai mari decît lichidele. În practică cercetătorul se ghidează conform scopului urmărit, - după natura reacției chimice, concluziile analizei termodinamice, diversele teorii

./.

privind mecanismul catalizei (aspecte geometrice, de stare cristalină, electrice, electronice), precum și pretențiile ridicate de eficiența economică a procedurii: activitate, selectivitate, rezistență mecanică, viață lungă, posibilitatea regenerării, recuperării precum și costul catalizatorului. Paralel, trebuie avut în vedere faptul, că în cataliza eterogenă marile inovații sînt din ce în ce mai rare. Așa se întîmplă de exemplu, că în industria petrochimică de bază abia există cîteva: silicoaluminele în cracarea catalitică, catalizatorii bifuncționali în reformarea catalitică și selecției în cracare, hidrocracare și reformare selectivă¹³⁸. Eforturile cele mai mari se concretizează în aprofundarea, ameliorarea, sistemelor catalitice cunoscute, aplicate, sau semnalate.

Primul pas de selecție constă în aplicarea regulii excluderii. Potrivit acesteia, se exclud din lista catalizatorilor potențial aplicabili, cei care necesită materiale scumpe, deficitare, nerecuperabile, apoi catalizatorii care se apreciază a fi instabili în condițiile de exploatare, care se volatilizează, sau suferă transformări de fază, ori care fac obiectul unor brevete inatacabile.-

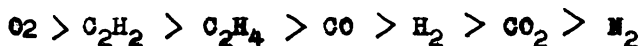
Al doilea pas se face pe baza naturii reacției ce urmează a fi catalizată, și a corelațiilor empirice cunoscute între activitatea diverselor elemente și tipuri de reacții chimice. De mare ajutor este aici cunoașterea detaliată a sistemului periodic. O astfel de clasificare utilă în selecție se prezintă în tabela 13.¹³⁸

Tabela 13. Clasificarea catalizatorilor solizi.

Clasa	Reacții catalizate	Exemple
1. Metale (conducteri)	Hidrogenare Dehidrogenare Hidrogeneliză Oxidare (sinteza NH ₃)	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu, Zn
2. Oxizi și sulfuri metalici (semiconducteri)	Oxidare Reducere Dehidrogenare Ciclizare Hidrogenare Desulfurare Desazotare	NiO, CuO, ZnO CeO, Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃ WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈
3. Oxizi izolatori și acizi	Hidratare Deshidratare Izomerizare Polimerizare Alchilare Cracare	Zeoliți SiO ₂ - Al ₂ O ₃ SiO ₂ - MgO Al ₂ O ₃ +Cl sau F Acizi pe suport

Al doilea pas constă deci în analogie empirică. În prima etapă de selecție s-au exclus metalele nobile fiind scumpe, deficitare și cu puține referințe bibliografice. Aceeași situație pentru surșii naturali de calitate. Din ipotezele privind mecanismul de reacție la alchilarea cu alcooli se pot reține elementele active în reacții de hidrogenare, dehidrogenare, deshidratare, hidratare, după cum urmează: Fe, Co, Ni, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiO₂ - Al₂O₃.

Următorul criteriu de analogie îl constituie capacitatea de chimisorbție a elementelor; ea fiind condiție a activității catalitice. Menționăm, că moleculele gazease simple clasate în ordinea forței de chimisorbție dau același șir pentru toate metalele, cu excepția aurului: ¹³⁸.



Clasificarea metalelor după aptitudinea de chimisorbție se dă în tabela 14.-

Tabela 14^a Clasificarea metalelor după aptitudinea de chimisorbție a diferitelor gaze¹³⁸

Clasa	Metale/Gaze	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	W, Mo, Ta, Ti Zr, Fe, Ca, Ba Cr, Hf, V	+	+	+	+	+	+	+
B	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
C	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
D	Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
E	K	+	+	-	-	-	-	-
F	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

Potrivit acestor date, ne interesează grupele A, B, C care absorb inclusiv până la hidrogen, criteriu limitativ în alchilarea amoniacului. Se rețin Fe, Ca, Ba, Ni, Co, sub rezerva verificării intensității de chimisorbție, întrucât nu e avantajos nici o valoare prea mică (viteză de reacție mică) nici una prea mare (domeniul fenomenului de otrăvire). În continuare este utilă examinarea structurii cristaline și a razei atomice, conform datelor din tabela 15.¹³⁹ Cu toate că nu se pot aplica simple criteriile geometrice ca în hidrogenura legăturii π (olefine, aromate) totuși analiza atentă a acestui tabel poate furniza date complementare de selecție, bazat pe cele efectuate până aici, în sensul de înrudire cristalină sau apropiere a dimensiunilor razei atomice, când este mai probabilă reușita asocierii ca elemente active, sau prometeare una față de cealaltă, erii parteneri în formarea de structuri stabile, de eutectice etc.

./.

Tabela 15. A Structura cristalină și raza atomică a metalelor și
citorva metaloizi (raza în Å)

Rețea cubică centrată		Rețea cubică cu fețe centrate		Rețea hexagonală compactă	
K	2,31	Sr	2,15	Mg	1,60
Ba	2,17	Ca	1,97	Zr	1,56
Na	1,86	Ce	1,82	Gd	1,49
Li	1,52	Th	1,80	Ti	1,46
Ta	1,43	Pb	1,75	Os	1,35
W	1,36	Ag	1,44	Zn	1,33
Mo	1,36	Au	1,44	Ru	1,33
V	1,30	Al	1,43	βCo	1,26
αCr	1,25	Pt	1,38	Rețea hexagonală tip arsen	
αFe	1,24	Pd	1,37	Bi	1,55
Rețea cubică tip diamant		Ir	1,35	Sb	1,45
Sn	1,40	Rh	1,34	As	1,25
Ge	1,22	Cu	1,28	C	0,71
Si	1,17	αCo	1,26	(grafit)	
C	0,76	Ni	1,24	Alte	
(diamant)		Rețea tetragonală		Mn	1,18
		In	1,62		
		Sn	1,51		

Se remarcă existența a două grupe de metale cu geometrie și rază atomică asemănătoare. Una în sistemul de rețea cubică cu fețe centrate, din care pentru reacția de alchilare se pot reține Cu, Co, Ni; cealaltă grupă în rețea hexagonală din care se reține Zn și Co. Pe lângă acestea, se mai poate avea în vedere Fe, Cr, Mo, din grupa cu rețea cubică centrată. Analiza datelor experimentale în reacția de dehidrogenare - deshidratare arată că există o dependență între natura activității catalitice a metalelor în dehidrogenare sau deshidratare în funcție de raportul :

$$\eta = \frac{(\text{raza cation})^3}{\text{volum molar cation} \cdot \text{valență cation}}$$

al cărui reprezentare grafică conduce la figura 17⁶².

Figura 17: Raza cationică și activitatea catalitică

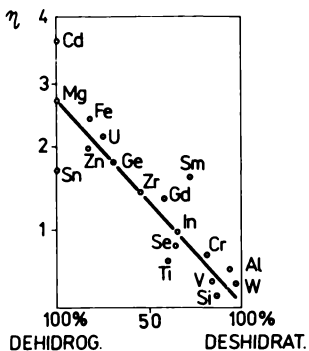


Figura 17. RAZA CATIONICA SI ACTIVITATEA CATALITICA

Dehidrog.
100%

Deshidr.
100%

Nu este exclus ca cele două reacții să decurgă simultan pe acelaș catalizator.

Se observă activitate mai mare în dehidrogenare la cristalele care au la suprafață ioni metalici; pe cînd la deshidratare se recomandă oxizii metalici, cu abundență de atomi de oxigen la suprafață. Merită atenție pentru selecție ambele extreme, deci: Mg, Fe, Zn (dehidrogenare) și Cr, Al, Si (deshidratare)

În reacția de hidrogenare este interesantă relația experimentală găsită între activitatea unor metale și caracterul "d" al legăturii metalice (după Linus Pauling).

Figura 18 reprezintă valorile obținute experimental 139.

Figura 18. Viteza de hidrogenare a etilenei și % de caracter d.

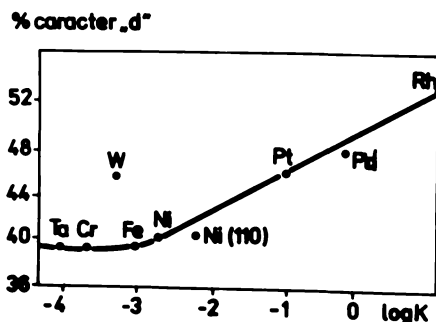


Figura 18. VITEZA DE HIDROGENARE A ETILENEI SI % DE CARACTER_d

./.

După această diagramă, - pot fi interesante Fe și Ni pentru cazul nostru. O altă reacție găsită experimental și care poate fi utilă în selecția componenților unui catalizator de alchilare a amoniacului este cea dintre constantele de rețea și activitatea catalitică, conform figurii 19⁶². în reacția de dehidrogenare a alcoolilor.

Fig. 19. Variația energiei de activare în funcție de constanta rețelei cristaline a metalelor

Interesează acele metale, pe care se poate obține o energie de activare minimă, deci:

Cu, Ni, Co.

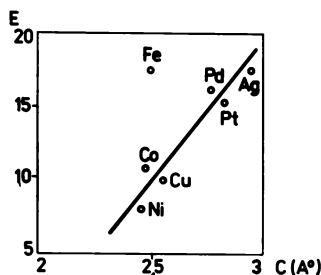


Figura 19. VARIATIA ENERGIEI DE ACTIVARE IN FUNCTIE DE CONSTANTA RETELEI CRISTALINE A METALELOR

Aplicarea principiului de excludere și a diverselor analogii deduse din structură, mecanism, relații stabilite pe cale experimentală a permis o selecție primară a componenților pentru catalizatori cu activitate potențial-probabilă în reacția de alchilare catalitică a amoniacului cu alcooli. Astfel s-au reținut drept componenți posibili: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, iar pentru suport SiO₂ și Al₂O₃ singure sau combinate. S-a optat pentru catalizatori suportați din următoarele considerente:

- economisire de element activ
- grad de dispersare a elementului activ mai avansat
- posibilitatea existenței interacțiunilor favorabile element - suport.

./.

- suprafața specifică mare a suportului

Ca metodologie de preparare pentru catalizatori s-a optat de la bun început pentru cele mai simple și cele mai accesibile - posibil de realizat în condițiile noastre, metode care să asigure o reproductibilitate bună. Astfel s-a avut în vedere precipitarea, coprecipitarea și impregnarea. Din mulțimea parametrilor care influențează prepararea, formarea, activarea și calitățile în exploatare a unui catalizator s-a acordat atenție celor mai importante:

- felul combinațiilor de plecare (săruri, oxizi, hidroxizi)
- temperatura precipitării, coprecipitării
- concentrațiile soluțiilor la precipitare, impregnare,
- ordinea de adăugare,
- numărul și durata impregnărilor,
- natura agenților de dizolvare și precipitare,
- natura agenților de spălare,
- timpii de staționare la diversele operații,
- sistemul și eficiența agitării,
- parametrii de filtrare, uscare, mărunțire și tabletare sau extrudare,
- condițiile de alcinare, activare, pasivare, reactivare,
- interacțiunii dintre componente, relații structură - activitate.

A fost preparat o serie de câteva zeci de catalizatori din care s-au testat în laborator - cu scop preliminar - cca. 30; apoi câteva în pilot, care au intrunit condițiile minime de caracteristici pentru exploatare industrială. Din acestea s-a ales optimul recomandat pentru reactorul industrial și pe care s-a elaborat tehnologia definitivă.-

Rezumând etapele parcurse pînă aici se poate remarca necesitatea recurgerii la o strategie combinată în elaborarea tehnologiilor noi, caracterizat prin:

./.

- I. Stringerea de informații tehnico-economice, teoretice și experimentale la un volum maxim posibil, încercarea sistematizării raționale și aprecierea critică, în vederea descoperirii domeniilor insuficient explorate.
- II. Bazat pe datele cunoscute, pe analiza termodinamică al ansamblului de reacții, aplicînd principiul de selecție prin excludere și analogii teoretice - empirice alegerea componenților posibili pentru catalizatorii - probabili în procedeul cercetat, cu jalonarea principală a domeniului parametrilor de reacție,
- III. Plasarea concepției generale de cercetare în contextul economic - social existent în prezent și căutarea soluțiilor optime în particular și în general; trecînd prin verificarea preliminară la scară de laborator a catalizatorilor, apoi la nivel de pilot a catalizatorilor selectați și a tehnologiei, rezultînd final catalizatorul optim și tehnologia în ansamblu.

3.2.2. Instalația de laborator

Fiind destinată lucrărilor de preselecție a catalizatorilor preparați, instalația experimentală de laborator a fost concepută pentru serii mari de teste asupra activității și selectivității catalizatorilor, deci pentru o productivitate ridicată. S-a urmărit numai comportarea catalizatorilor în funcție de temperatură, reacția de referință fiind sinteza diizobutilaminei prin alchilarea amoniacului cu izobutanol. Se lucrează în flux continuu, la presiune atmosferică, stare gazoasă a reactanților, catalizator solid în pat fix. Instalația permite tratamentele necesare pentru catalizator, și cuplare la cromatograf sau prelevare probe gazoase sau lichide. S-a confecționat în mare parte din oțel carbon obișnuit. Schema instalației este reprezentată în figura 20.

./.

Fig. 20: Schema instalației de laborator pentru preselectia catalizatorilor

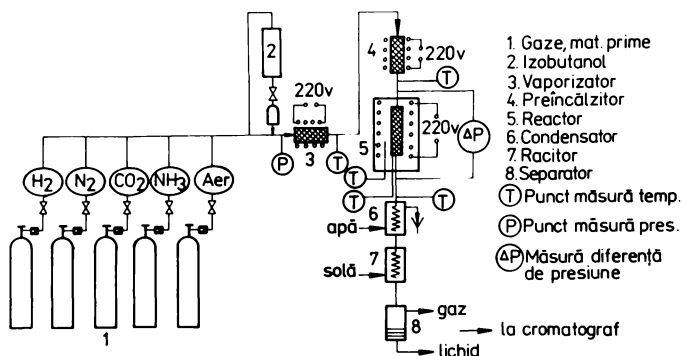


Figura 20. SCHEMA INSTALAȚIEI DE LABORATOR PENTRU PRESELECȚAREA CATALIZATORILOR

Rampa de gaze comprimate 1, conținând hidrogen, azot, amoniac, CO_2 , aer, permite efectuarea operațiilor de activare, pasivare, regenerare, oxidare catalizator, inertizarea și debitarea reactanților gazeși în timpul testării. Recipientul gradat 2 servește pentru dezarea izobutanolului, care este preluat de fluxul gazelor hidrogen + amoniac și se vaporizează în vaporizatorul 3 încălzit electric. Urmează supraîncălzirea în dispozitivul 4 și reacția în reactorul 5 tubular așezat în manta și încălzit prin radiație de rezistențe electrice. Fluxul gazelor după reacție se condensează și se răcește în răcitorul 6 cu apă, 7 cu solă și faza lichidă se colectează în recipientul 8. De aici componentii necondensabili sînt evacuați în atmosferă și se poate realiza cuplajul direct cu cromatograf pentru urmărirea analitică a testelor. Debitul de gaz se măsoară cu rotametrul sau flowmetre etalonate în situ, presiunea se urmărește înaintea vaporizatorului, iar reactorul este echipat cu manometru de presiune diferențială. Temperatura se urmărește după vaporizator, la intrarea în reactor, dealungul patului catalitic și în mantaua reactorului.

Toate încălzirile sînt comandate prin regulatoare automate cu valoare prescrisă a temperaturii. Debitul de izobutanol se urmărește prin variația nivelului vasului de dozare. Presiunea diferențială pe reactor furnizează informații asupra permeabilității patului, asupra comportării catalizatorului în diverse regimuri termice și hidrodinamice, în extremă asupra colmatării sau dezagregării lui.-

3.2.3. Modul de lucru

Se pot deosebi trei regimuri de lucru diferențiat după felul operațiilor ce se fac:

a) Incărcarea și activarea catalizatorilor

Se scoate de sub tensiune instalația electrică, se demon-tează reactorul 5, se inspectează părțile componente, la nevele se curăță, se înlocuiesc garniturile defecte. Se măsoară volumul de catalizator necesar testării, se așează întii un volum de 10-15 cm³ inele ceramice, apoi catalizatorul, terminînd cu batere ușoară pentru așezarea uniformă. Se montează la loc, se pun termocuplele, se pune sub tensiune instalația electrică și din rampa 1 de gaze se inertizează toată instalația cu azot. După acestea urmează derularea programului specific pentru fiecare catalizator privind profilul de temperatură, natura și debitul gazului sau gazelor și timpii corespunzători pentru tratament. De obicei valorile termice se stabilesc pe baza termogramelor obținute în prealabil pe aparate ATD și ATG; și la sfîrșitul tratamentelor se revine la temperatura ambiantă în mediu de hidrogen sau azot, cu punct comun de referință inițială a testelor. Cazurile care compertă reduceri de la oxizi, hidroxiziș pot fi urmărite și prin captarea apei de reacție în recipientul 8.

b) Efectuarea testelor

Se verifică cantitățile necesare de amoniac și hidrogen pe rampa gazelor, se încarcă izobutanolul în recipientul de dozare 2, se conectează și se aduc la regimul prescris de temperatură schimbătoarele de căldură, 3,4 și reactorul 5.

./.

Între timp se asigură debitul nominal de hidrogen. Se pornesc agenții de răcire în schimbătoarele 6 și 7; se pune în funcțiune cromatograful. În momentul atingerii valorilor prescrise de temperatură, se admite amoniacul de la rampa 1 cu debitul nominal, apei izobutanelul din recipientul 2. Menționăm că pentru constanța și uniformitatea debitului s-a procedat la egalizarea presiunii între recipientul 2 și instalație și s-au folosit capilare calibrate (în funcție de lungime și diametru) pentru fiecare debit. Se urmărește constanța tuturor parametrilor dealungul duratei testului, care pentru a avea valoare semnificativă trebuie să aibă o durată minimă de 3-4 ore. Periodic, la 15' se controlează compoziția fazei gazoase efluent final, în vederea determinării conținutului de hidrocarburi. La terminarea dezării materiilor prime se mai menține la parametrii instalația încă 30 minute pentru colectarea cantitativă și spălare cu hidrogen, urmînd cîntărirea și analizarea fazei lichide obținute; pentru calculul rezultatelor. La fiecare 2-3 teste efectuate, se mai execută una de dublare pentru verificarea reproductibilității și a nivelului de încredere a datelor obținute.-

c) Schimbarea catalizatorului

Operație necesară la epuizarea programului de testare prevăzut sau în situația compertării slabe a catalizatorului (inactiv, dezagregare, etc). Se procedează la pasivare sau oxidare. Prima situație se impune dacă urmează determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale catalizatorului și se procedează la tratarea cu CO_2 a catalizatorului cald pînă la răcirea la temperatura camerei, după care se descarcă din reactor, conform procedurii de la punctul a. În al doilea caz se procedează la oxidarea controlată a catalizatorului, prin inertizarea cu azot de la rampa 1, apei admitere de oxigen (aer comprimat) în concentrații crescînde, urmărind ca temperatura să nu depășească $3-400^\circ\text{C}$. Se răcește în curent de aer și se descarcă catalizatorul. Instalația se curăță pentru o nouă serie de teste.

3.2.4. Control analitic

a) Efluent final gazos conține urme de aer, CO_2 , hidrocarburi $\text{C}_1 - \text{C}_4$ saturate sau nesaturate, care rezultă în reacții secundare în special la temperatură ridicată. S-a efectuat urmărirea analitică prin cuplaj direct cu cromatograf de gaz cu detectare prin conductibilitate termică, folosind hidrogenul drept gaz eluent. Coloană combinată conținând o parte cromosorb W impregnat cu 15% squalan, iar cealaltă parte este umplut cu poropak T. Debitul de gaz eluent 100 ml/min, temperatura coloană 70°C , curent detector 200 mA. Apariția hidrocarburilor este un indiciu precis al plafonului maxim de temperatură la care e utilizabil catalizatorul fără să aibă loc masiv reacțiile secundare.

b) Preodusul de reacție lichid s-a analizat compoziția tot prin metoda gazcromatografică având evidente avantaje; rapiditate, accesibilitate, precizie satisfăcătoare. S-a folosit cromatograf cu detectare prin conductibilitate termică tip Siemens; în următoarele condiții de lucru: coloană combinată având umplutura compusă din Cromosorb W 60/80 impregnat cu 20% trietanolamină și diatomit silanizat cu 15% squalan. Temperatură coloană și detector 83°C
Temperatură vaporizator 130°C
Eluent : hidrogen, presiune 1 bar, debit 60 ml/min.
Intensitate curent detector 550 mA
Sensibilitatea de referință 1:20
Mărimea probei: 5 μl .
Coloanele își modifică în timp proprietățile, deaceia se impune după cca. 300 de analize, o verificare a factorilor de corecție, a timpilor de eluție.-

3.2.5. Materii prime folosite

Atât în lucrările de preselecție la nivel de laborator cât și la cele efectuate în instalația pilot, au fost folosite materii prime indigene, grad de puritate tehnică, cu scopul de a asigura extrapolarea rezultatelor până la nivel industrial.-

./.

Isobutanol STAS 8834/72

Producător: CIPA Rm. Vîlcea

Caracteristici principale: masă molară = 74
punct fierbere normal = 108°C
densitate d_4^{20} = 0,8017 gr/cm³
indice de refracție D_D^{20} = 1,3955
Solubilitate în apă la 25°C = 8,02%
punct de aprindere = 27,5°C
aciditate exprim. în acid acetic =
max. 0,006%
umiditate maxim = 0,2%
culeare Pt/Co = max. 10

Amoniac STAS 448/64

Producător: Combinatul Chimic Victoria

Caracteristici principale: masă molară 17
punct fierbere normal = - 33,3°C
densitate lichid = 0,617 g/cm³ 15°C
limita exploziivă în aer = 16-25%

Hidrogen STAS 3100/79

Producător: Combinatul Chimic Borsești

Caracteristici principale: masa molară = 2,01
densitate gas = 0,0899 g/l
conductibilitate termică = 0,0004
cm/sec. cm^{°K}
limita explozivă în aer = 4-74% vol.
condiție de utilizare = lipsă mercur

Azot STAS 1454/50

Producător: Combinatul Chimic Tîrnăveni

Caracteristici principale: masa molară = 28,01
densitate gas = 1,2506 g/l
Se utilizează la inertizarea instalației

Dioxid de carbon STAS 2962/51

Producător: Industria locală Arad, Cevasna

Caracteristici principale: masă molară = 44,01
densitate gas = 1,977 g/l
sublimează la - 78,5°C

•/•

Se utilizează la pasivarea catalizatorilor reduși. În situațiile când urmează folosirea dioxidului de carbon, instalațiile trebuie spălate pînă la lipsă amoniac și amine, întrucît acestea reacționează formînd bicarbonați, carbonați, carbamați solizi.-

3.2.6. Prepararea și caracterizarea catalizatorilor pentru testare preliminară

S-au folosit două procedee principale de preparare a catalizatorilor:

Precipitarea sau coprecipitarea constă în aducerea în soluții cu concentrație convenabilă a elementelor componente ale catalizatorului, inclusiv suportul și precipitarea după omogenizare perfectă, de obicei prin variația corespunzătoare a pH. Factorii ce definesc rezultatele optime sînt stabiliți pe cale experimentală: concentrațiile soluțiilor, natura combinațiilor de plecare, ordinea de adăugare, agentul de precipitare, temperatura, viteza de precipitare, timpul de maturizare, etc. După precipitare urmează filtrarea, spălarea și uscarea precipitatului. Mai departe se prelucrează prin calcinare, mărunțire, tabletare, reducere, sau extruderea precipitatului umed urmat de uscare, calcinare, reducere. Prin această metodă au fost preparați catalizatorii 1,2,3,4,5, 22, 23, 29.

Impregnarea suportilor Această metodă constă în elaborarea suportilor adecvați (suprafață specifică, porozitate, rezistență mecanică) și impregnarea lor de obicei prin scufundare în soluțiile elementelor metalice active, procedură ce se repetă pînă la depunerea concentrației dorite. Urmează tratamentul de uscare finală, calcinare, reducere. Pe această cale s-au preparat catalizatorii 6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19, 20,21.

Pentru testele de laborator s-au mai folosit catalizatori comerciali procurați din industrie: 24,25,26,27,28,30,31, 32, utilizați în sinteza metilaminelor, etilaminelor, metanolului, amoniacului, în diverse hidrogenări - dehidrogenări precum și site moleculare 13X.

Caracterizarea catalizatorilor prin proprietățile fizico-chimice este deosebit de importantă în cataliză, întrucât este condiție necesară pentru controlul fabricației de catalizator și permite explicarea unor fenomene ale catalizei, constituind în același timp un tezaur de date utile în selecții ulterioare prin analogii sau stabilirea unor relații între proprietăți și activitate. Principalele caracteristici urmărite au fost:

Compoziția chimică: se determină prin metode de analiză chimică clasice; metode electrochimice, metalele prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Se exprimă în % greutate raportat la catalizatorul finit.

Porozitatea este raportul dintre volumul total al porilor și volumul total al catalizatorului, raportat la unitatea de masă de catalizator. Se determină indirect din densități:

$$\phi = 1 - \frac{d_a}{d_r} \cdot 100 (\%)$$

d_a = densitatea aparentă determinată prin metoda mercurului.

d_r = densitatea reală determinată prin metoda benzenului

Volumul total de pori se calculează din densități:

$$V = \frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_r} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

Suprafața specifică se determină printr-o variantă a metodei BET, folosind un sorbtometru Perkin-Elmer.

Distribuția porilor în funcție de rază se determină cu porosimetrul cu presiune de mercur, aparat Carlo Erba.

Structură cristalină se determină prin spectroscopie IR și difracția RX.

Susceptibilitatea magnetică specifică s-a determinat cu metoda Faraday, pe balanță magnetică Curie. Substanța de referință: sarea Mohr.-

./.

Conductibilitatea electrică: se determină pe particula de catalizator plasat între doi electrozi plani de platină, interval de temperatură 200-400°C. Conductibilitatea în funcție de $1/T$ dă o dreaptă, panta acesteia fiind energia de activare a purtătorilor de sarcină. Pentru determinarea naturii purtătorilor majoritari, s-au efectuat măsurări în hidrogen și azot. Hidrogenul cedînd electron mai ușor, va micșora conductibilitatea față de azot cînd purtătorii majoritari sînt goluri și invers cînd sînt electroni.-

Proprietăți magnetice; se determină în cazul catalizatorilor feromagnetici; de exemplu catalizatorii de Ni. S-a folosit metoda permeametrică (cîmpuri magnetice puțin intense, temperaturi relativ mici). Din ecuația lui Henkelom se poate extrapola magnetizarea de saturație, iar din relația lui Langevin se determină momentul magnetic. Din aceste se poate determina volumul, respectiv raza medie a particulelor de Ni; ceea ce este un indicator direct al gradului de dispersie pe suport.-

Gradul de reducere pentru cazul Ni se poate calcula din datele de magnetizare și se exprimă în % față de Ni total din catalizator. Determinările fizico-chimice s-au efectuat atît pentru catalizatorii noi preparați cît și pentru cei folosiți pe diferite durate; avînd astfel la dispoziție posibilitatea interpretării activității și selectivității lor. Cele mai reprezentative cazuri s-au reunit în tabela 15.

./.

- 02 -

Tabela 15. Caracteristici ale catalizatorilor testați în reacția de alchilare al amoniacului cu izobutanol

Specificația	Unitatea de măsură	205 N1		BA5P2R2		Catalizatori		BA5P1		BA24P		BA24P	
		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	300 ore	300 ore	300 ore	300 ore	300 ore	1400 ore	1400 ore	1400 ore	1400 ore	
Compos. chim.	%	-	80	23	-	64	-	26	-	33	-	26,7	-
Al ₂ O ₃		20	-	-	6,85	7,35	7,41	-	7,91	-	-	-	-
Ni		-	-	-	5,12	4,64	-	-	-	-	-	-	-
Cu		-	-	-	-	-	3,01	-	3,07	-	-	-	-
Cr		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co		-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	1,95	-
Supraf. specifică	m ² /g	77	71	64	53	42	190	142					
Densite. reală	g/cm ³	3,8	2,2	2,1	2,1	2,1	5,2	2,0					
Densite. aparent	g/cm ³	1,3	1,0	1,0	1,0	0,9	1,6	1,6					
Porozitate	%	65	51	57	46	58	70	20					
Vol.total per l.(dens)	cm ³ /g	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,1					
Raza medie pori	Å	59	136	209	162	127	435	397					
Vol.umi pori (Hg)	cm ³ /g	3,6	3,4	3,6	5,6	5,8	2,2	1,8					
Distrib. vol. per l. porilor	37-100 Å	-	29	27	5	7	17	14					
	100-300	-	50	50	47	52	292	392					
	300-500	-	16	11	25	23	26	18					
	500-1000	-	2	7	19	12	20	19					
	1000-7500	-	3	5	9	6							
Susceptib. magnetică (10 ⁻⁶ um)	%						3375	1163					
Grad de reducere Ni	%						88	28					
Dimensiunea partic. Ni	Å						35	48					

./.

3.2.7. Rezultate experimentale

Rezultatele obținute pe instalația și modul arătat mai înainte sînt rezumate în tabela 16

Tabela 16. Rezultate experimentale la nivel laborator

Temperatura reacției °C	Raport molar NH ₃ /H ₂ /alcool	Randament total amine % mol	Pierderi alcool % mol
1.	2.	3.	4.
1. Catalizator 5% Ni/Al₂O₃			
180	2/1/1	4,0	20,4
200	"	27,5	9,3
220	"	27,0	21,9
240	"	43,2	9,2
260	"	46,0	34,5
280	"	10,3	77,3
300	"	21,9	68,6
2. Catalizator 20% Ni/Al₂O₃			
180	2/1/1	28,8	31,5
200	"	29,6	41,6
220	"	32,3	41,3
240	"	52,1	30,7
260	"	38,8	45,0
280	"	61,4	27,4
300	"	36,8	55,8
3. Catalizator 15% Ni/Al₂O₃			
240	2/1/1	3,8	
260	"	4,5	
280	"	8,3	
320	"	2,9	
340	"	2,1	
4. Catalizator 10% Ni/Al₂O₃			
240	2/1/1	12,6	
260	"	5,9	
280	"	3,9	
300	"	4,9	
320	"	2,7	
340	"	4,5	

5. Catalizator E2o H1 S Na6		50% Ni/Al ₂ O ₃	alcalinizat
18o	2/1/1	20,9	14,2
20o	"	20,9	36,9
22o	"	30,8	35,9
24o	"	2,8	63,1
26o	"	22,0	51,8
28o	"	4,0	61,5
6. Catalizator BA 1		6,5% Cu/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impreg.
18o	2/1/1	0,2	15,2
20o	"	5,3	-
22o	"	11,2	8,6
24o	"	23,3	5,3
26o	"	21,3	19,2
28o	"	37,1	22,0
30o	"	46,7	28,2
32o	"	62,6	12,8
7. Catalizator BA 2.		3,4% Zn/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impreg.
30o	2/1/1	9,9	
8. Catalizator BA3		1,2% Cr/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impregnare
30o	2/1/1	5,3	
9. Catalizator BA 4		4,8% Cr+ 5,2 Zn/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impreg.
30o	2/1/1	19	
10. Catalizator BA 5		4,8% Cr+ 4,3% Cu/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impreg.
18o	2/1/1	14,7	pierderi mici
20o	"	11,2	
22o	"	7,5	
24o	"	34,9	
26o	"	42,6	
28o	"	38,1	
30o	"	79,1	
32o	"	87,5	
11. Catalizator BA5R1		3,4% Cr+6,9% Cu/Al ₂ O ₃	SiO ₂ prin impreg.
30o	2/1/1	41,2	pierderi mici
32o	"	39,1	

./.

12. Catalizator BA 12 6% Cr+10% Cu/Al₂O₃ SiO₂ prin impreg.

200	2/1/1	3,3	pierderi mici
220	"	5,9	
240	"	13,6	
260	"	38,3	
280	"	41,4	
300	"	58,4	
320	"	59,9	
340	"	72,3	

13. Catalizator BA 11 9,3% Cr+6,3% Cu/Al₂O₃SiO₂ prin impregnare

280	2/1/1	4,7	pierderi mici
300	"	10,7	
320	"	20,3	
340	"	27,1	
360	"	34,5	

14. Catalizator BA 14 2,1% Cr+9,1% Cu/Al₂O₃+SiO₂ prin impregnare

250	2/1/1	10,7	10
260	"	39,4	12

15. Catalizator BA 6 2,9% Zn + 2,1% Cu/Al₂O₃SiO₂ impregnat

180	2/1/1	2,5	12
200	"	10,0	11
220	"	14,9	18
240	"	30,2	13
260	"	46,1	14
280	"	27,1	25
300	"	31,6	32
320	"	68,9	15

16. Catalizator BA6PR 4,7% Zn+ 4,7% Cu/Al₂O₃ SiO₂ impregnat

280	2/1/1	1,3	0,6
300	"	3,9	1,7
320	"	3,9	8
340	"	11,1	7,6

./.

17. Catalizator BA6PR2 4% Zn+ 3,8% Cu/Al ₂ O ₃ SiO ₂ impregnat			
280	3/1/1	3,5	7
300	"	4,7	13
320	"	6,0	26
340	"	5,9	57
360	"	8,3	42
380	"	17,1	40
400	"	19,0	42
18. Catalizator BA 7 15% Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃			
280	2/1/1	6,7	-
19. Catalizator BA8 10% ZnO/Al ₂ O ₃			
360	2/1/1	7,7	
20. Catalizator BA9 42% CaO/Al ₂ O ₃ SiO ₂			
280	2/1/1	1,1	
21. Catalizator BA 10 6,5% CaO 2,4% Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ SiO ₂			
320	2/1/1	3,2	
22. Catalizatorii BA 20, 21, 22 11-15% Ni/Al ₂ O ₃ SiO ₂			
280	2/1/1	9-19	25-50% nitril
23. Catalizator: suport alumina calcinata			
Conversii sub 2%			
24. Catalizator Leonard pt. metilamine (SiO ₂)			
Conversii sub 2%			
25. Catalizator : site moleculare 13 X			
Conversii sub 2%			
26. Catalizator Harshaw - etilamine 50% Ni/pe suport natural			
240	2/1/1	15	
27. Catalizator ternar tip IOI metanol CuOZnOAl ₂ O ₃			
250	2/1/1	5	
28. Catalizatori sint. NH ₃ - Craiova si IOI			
400	2/1/1	4,5	

29. Catalizator AN 2 - IGPAO	8% Ni/Al ₂ O ₃		
36o	2/1/1	3	23% nitril
30. Catalizator BASF - H ole	Pd/SiO ₂		
26o	2/1/1	3	
31. Catalizator BASF H 12e7	Pd/Al ₂ O ₃		
25o	2/1/1	9	
32. Catalizator Cu Cr Ni/Al ₂ O ₃			
25o	2/1/1	6,5	5o% nitril

3.2.8. Discuții asupra testelor preliminare de laborator

Din rezultatele experimentale cuprinse în tabela 16, reiese faptul că numai o parte din catalizatorii preparați pe bază de Ni și Cu prezintă activitate ce justifică menținerea lor în atenție. Ceilalți catalizatori: Nr. 7,8,9,18,19,20,21, 23,24,25,26, 27,28,29,30,31,32 se pot exclude de la studii ulterioare întrucât prezintă activitate slabă sau selectivitate slabă, spre exemplu catalizatorii 22, 29, și 32 care produc nitril izobutific pînă la 50% randament. Pe baza testelor preliminare de laborator se diferențiază grupele de catalizatori de Ni și Cu.

a) Catalizatorii de nichel constituie cea mai importantă grupă testată. Randamentul total maxim în sumă amine obținute pe acești catalizatori în funcție de temperatură și conținutul de Ni este reprezentat în figura 21.

./.

Figura 21. Alchilarea amoniacului cu izobutanol.
Randament total amine în funcție de temperatură
și conținut Ni în catalizator.

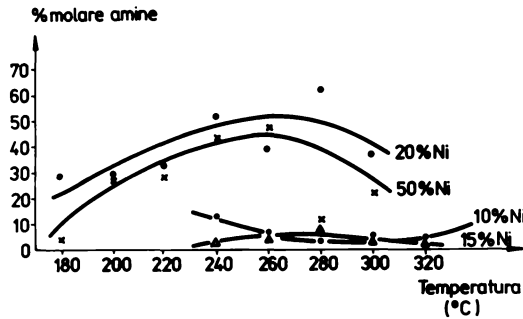


Figura 21. ALCHILAREA AMONIACULUI CU IZOBUTANOL.
RANDAMENT TOTAL AMINE ÎN FUNCȚIE DE
TEMPERATURA ȘI CONȚINUT DE NI AL CATA-
LIZATORULUI.

Alura curbelor trăsate experimental, ne sugerează ideea că există un prag al concentrației de Ni sub care activitatea este mică, fără importanță practică. Se poate estima acest prag în jur de 20% Ni în catalizator. Creșterea peste această valoare nu aduce avantaje, întrucât se înrăutățește în mod substanțial selectivitatea, datorită reacțiilor secundare. Apreciem util de reținut pentru lucrări ulterioare domeniul de concentrație situat între 20 și 30%. Majoritatea catalizatorilor din această grupă s-a preparat prin coprecipitare cu aluminat de sodiu, metodă ce se va menține și pentru lucrările de pilotare. Se remarcă faptul că majoritatea catalizatorilor cu conținut redus de Ni, produc masiv nitrilul izobutiric.

b) Catalizatorii de cupru

Interesul pentru această grupă este justificat din motive economice, cuprul fiind mai ieftin și mai accesibil decât nichelul. Preponderent s-au testat combinații binare, preparate cu scop de promovare a cuprului; metoda generală fiind impregnarea. Randamentul total amine în funcție de temperatură pe acești catalizatori este reprezentat în figura 22.

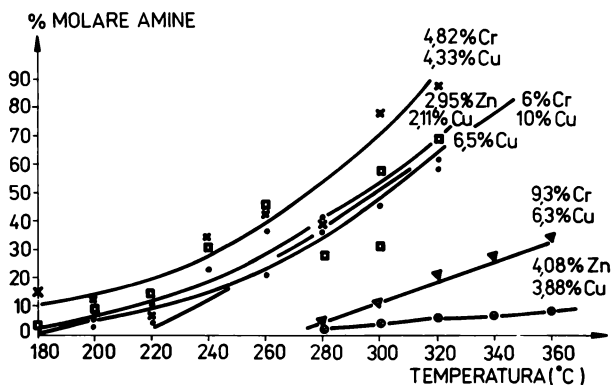


Figura 22. ALCHILAREA AMONIACULUI CU IZOBUTANOL
RANDAMENT TOTAL DE AMINE ÎN FUNCȚIE DE
TEMPERATURA PE CATALIZATORII DE CUPRU

Catalizatorii 13 (9,3% Cr + 6,3% Cu) și 17 (4% Zn + 3,8% Cu) având suportul de aluminosilice se exclud de la testări ulterioare având activitate scăzută la o temperatură prea ridicată pentru a putea prezenta interes practic. Catalizatorul Nr. 6 (6,5 Cu/alumino-silice), Nr. 12 (6% Cr + 10% Cu/aluminosilice) și Nr. 15 (2,9% Zn + 2,1% Cu/aluminosilice) formează o subgrupă cu activitate și selectivitate satisfăcătoare. Cele mai bune rezultate s-au obținut pe catalizatorul 10 (4,8% Cr + 4,3% Cu/Aluminosilice); cu randamente de până la 80% - în total amine. Combinațiile, Zn-Cu sînt în general inferioare față de combinațiile Cr-Cu. Neajunsul major îned al acestei grupe este nivelul teraic mai ridicat decît la

e/o

Ni, - pentru aceeași activitate, și selectivității deosebit de insuficiente: nedepășindu-se 20% diizobutilenă. Pentru testări de pilot s-au reținut doar 2-3 combinații, mai mult cu scop de verificare a datelor de laborator.

Drept concluzie, în urma testelor preliminare de laborator, se poate afirma marea lor utilitate, întrucât - chiar dacă s-a lucrat la presiune atmosferică și s-a urmărit un singur parametru principal: temperatura, - s-a putut asigura productivitate experimentală ridicată și o selecție concretă a catalizatorilor preparați, permițând buna pregătire a lucrărilor de pilotare.

3.3. Studiul experimental la nivel de pilot a reacției de alchilare catalitică a amoniacului cu izobutanol

Lucrările de pilotare trebuie să confirme rezultatele preliminare de laborator, - în condiții tehnologice apropiate de cele reale industriale; trebuie să adâncească observațiile asupra catalizatorilor, inclusiv asupra vieții catalizatorilor, trebuie să rezultă clar catalizatorul optim și trebuie să se contureze cadrul general al concepției finale asupra tehnologiei de realizare practică a reacției studiate. Paralel - la nivel de importanță egală - trebuie să se trateze problemele de coroziune, de siguranță în exploatare, eficiența economică a procedurii și calitatea produsului.

3.3.1. Instalația pilot

A fost concepută astfel să permită lucrul sub presiune, în flux continuu, fază gazoasă, cu recirculări ale unor componente. Catalizatorul este așezat în reactor tubular, tip izoterm, în pat fix. Reactoare având diferite diametre, lungimi și număr de șevi sînt interschimbabile, constituind element de multiplicare la scară industrială. Instalația în ansamblu este confecționată din oțel carbon obișnuit, marca OL 37. Domeniul de lucru posibil pentru principalii parametri:

- temperatura = 20 - 300°C
- presiunea = 1 - 25 bari

o/e

- viteza volumară reactanți = $1000 - 15000 \text{ h}^{-1}$
- debit specific alcool = $0,05 - 5 \text{ l/l cat. h}$
- raport $\text{H}_2/\text{alcool} = 1-100/1$
- raport $\text{NH}_3/\text{alcool} = 1-20/1$

Schema de principiu al instalației pilot este reprezentată în figura 23. Se pot deosebi 3 părți principale:

- stocarea și dozarea reactanților
- reactorul cu anexele
- partea de separare

Instalația este prevăzută cu rampa de gaze comprimate și lichefiate : CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2 și cu recipient de stocare pentru izobutanol. Pompele de dozare cu plunger 1 și 2 servesc la dozarea precisă sub presiune a celor doi reactanți . Pentru o precizie mai mare se poate preceda la preamestecarea celor doi componenți și dozarea amestecului. Schimbătoarele de căldură 3 și 4 servesc la vaporizarea, respectiv supraîncălzirea fluxului reactanților; care se face în curent de hidrogen și pătrunde la partea superioară în reactorul 5; care este termostatat cu ulei mineral circulat forțat. Produsul de reacție trece prin schimbătoarele 6 și 7 răcite cu apă și apă, unde are loc condensarea respectiv răcirea. Recipientul 8 primește produsul brut și se separă faza lichidă de faza gazoasă care conține preponderent hidrogen și amoniac și se recirculă la reacție cu compresorul 9. Faza lichidă se prelucurează în coloanele 11 și 14 prevăzute cu anexele necesare; și de unde distilatul se poate recircula la reacție, în funcție de programul experimental stabilit. Debitetele se măsoară prin rotametre obișnuite dar plasate în carcasă de oțel cu vizori, temperaturile în punctele indicate se măsoară cu termocuple Fe-Constantan sau termorezistențe Pt 100. Presiunea se controlează cu manometre clasice în execuție de oțel aliat sau traductoare de presiune cu semnal de eșire electric. Reactorul este echipat cu traductor de presiune diferențială.

Toate mărimile electrice se înregistrează, pentru verificarea constanței parametrilor. Volumele utilajelor, geometria traseelor a fost astfel ales încât să se reducă la minim regimul tranzistoriu, posibilitățile de contaminare și să se asigure o înaltă maniabilitate. Schimbătoarele de căldură funcționează în regim automatizat.

Figura 23. Schema de principiu a instalației pilot

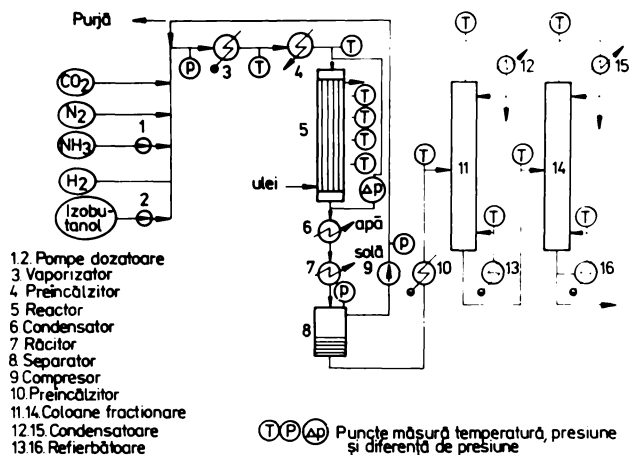


Figura 23 SCHEMA DE PRINCIPIU A INSTALATIEI PILOT.

3.3.2. Modul de lucru

Materiile prime, modalitatea de control analitic sînt identice cu cele descrise în 3.2.4. și 3.2.5. Se disting și în cazul pilotului 3 regimuri de operare în funcție de lucrările executate.-

a) Încărcarea și activarea catalizatorilor

Se verifică lipsa substanțelor chimice în instalație, se inertizează cu azot de la rampa de gaze prin schimbătoarele 3,4, reactor 5, răcitoarele 6,7 și separatorul 8. Se demontează echipamentul de măsură și control

./.

de pe reactor, se deschide reactorul și după inspectarea stării interiorului său se încarcă volumul necesar de catalizator, așezînd la bază prima dată inele ceramice, 100 mm înălțime. Se urmărește încărcarea uniformă a catalizatorului, în special la reactoarele multitubulare în vederea obținerii unei căderi de presiune cît mai apropiate între tuburi. Urmează rementarea reactorului, echipamentului de măsură și control și inertizarea din nou cu azot, făcînd și proba de presiune cu azot. Se dezlocuiește apoi azotul cu hidrogen și se repetă în mod obligatoriu proba de presiune. Catalizatorul în stare pasivată este tratat în hidrogen pe circuitul rampa de gaz - schimbătoarele 3,4, reactorul 5, răcitoarele 6,7, separatorul 8, compresorul de recirculare 9, în regim de debit și temperatură - timp, specifice fiecărui catalizator. La afîrșitul operației se măsoară condensul din separatorul 8.

b) Efectuarea testelor de activitate

Se pregătesc materiile prime în cantitățile necesare experimentării, se purjează instalația cu hidrogen și se pornește compresorul 9, ridicînd treptat presiunea la valoarea nominală. Se pun sub tensiune aparatele de măsură și control. Se admit agenții de răcire și încălzire în schimbătoarele 3,4,6,7 și reactorul 5. Se reglează debitul de hidrogen la valoarea necesară și în momentul atingerii temperaturii necesare prescrise, se începe debitarea amoniacului și izobutanolului cu pompele 1 și 2. Se urmărește constanța parametrilor, inclusiv presiunea diferențială pe reactor și periodic se determină amoniacul din gazele recirculate - cu o metodă elaborată pentru acest scop, asemănătoare metodei Orsat, în vederea calculării exacte a raportului molar NH_3 /izobutanol. Cota parte din gazele recirculate se purjează, pentru evitarea îmbogățirii în componenți inerti (hidrocarburi în special). Reactorul este prevăzut cu o teacă interioară în tubul central, prin care se urmărește temperatura dealungul patului catalitic. Produsul lichid se co-

./.

lectează în separatprul 8, se încălzește și se determină compoziția în vederea calculării bilanșului de materiale. Faza gazoasă recirculată este deasemeni măsurată cu debitmetru etalonat, și se analizează gaz cromatografic pentru urmărirea hidrocarburilor prezente. Prelucrarea în continuare a fazei lichide se realizează în flux continuu pe coloanele 11, 14, separînd pe rînd componenții în vederea recirculării, recuperării sau omologării ca produs finit. Durata unui test trebuie să fie minim 4-8 ore, ca datele obținute să fie reale, semnificative și reproductibile. La terminarea programului se opresc pompele de dozare 1,2, se mai menține la parametri instalația 2 ore, după care menținînd neschimbat debitul de hidrogen se trece la altă valoare a temperaturii sau se răcește instalația.

c) Pasivarea și descărcarea catalizatorilor

Se controlează dacă instalația este lipsită de amoniac, amine, apoi se dezlocuiește hidrogenul cu azot, și treptat se adaugă CO_2 , în concentrații crescînde pînă la 100%, încălzînd concomitent reactorul la 80-100°C timp de 4 ore, după care sub debit de CO_2 se răcește la temperatura camerei. Operația de pasivare se face fără recirculare, printr-o singură trecere și evacuare în atmosferă. Catalizatorul astfel tratat nu este piroforic și se poate manevra în aer fără precauții speciale. Descărcarea catalizatorului se execută cu aceleași operații ca cele indicate la încărcare. După evacuarea catalizatorului se face un control riguros al interiorului reactorului, după care se poate proceda la încărcarea unui nou catalizator.

3.3.3. Rezultate experimentale

Modul de exprimare a condițiilor de lucru și a rezultatelor

Raportul dintre reactanți = mol/mol.

Viteza volumară = $\frac{\text{Volum normal reactanți gazoși}}{\text{Volum catalizator. Oră}}$ (h^{-1})

./.

$$\text{Conversia izobutanolului} = \frac{N_{i\text{BuOH alim.}} - N_{i\text{BuOH netr.}}}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

N = număr de moli

$$\text{Randament total amine} = \frac{N_{\text{MIBA}} + 2N_{\text{DIBA}} + 3N_{\text{TIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

MIBA = monoizobutilamină

DIBA = diizobutilamină

TIBA = triizobutilamină

i BuOH = izobutanol

$$\text{Randament MIBA} = \frac{N_{\text{MIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

$$\text{Randament DIBA} = \frac{2 \cdot N_{\text{DIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

$$\text{Randament TIBA} = \frac{3 \cdot N_{\text{TIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

$$\text{Pierderi izobutanol} = \frac{N_{i\text{BuOH alim.}} - [N_{\text{MIBA}} + 2N_{\text{DIBA}} + 3N_{\text{TIBA}} + N_{i\text{BuOH netr.}}]}{N_{i\text{BuOH alim.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

$$\text{Selectivitate amine} = \frac{N_{\text{MIBA}} + 2N_{\text{DIBA}} + 3N_{\text{TIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}} - N_{i\text{BuOH netr.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

$$\text{Selectivitate DIBA} = \frac{2 \cdot N_{\text{DIBA}}}{N_{i\text{BuOH alim.}} - N_{i\text{BuOH netr.}}} \cdot 100 \quad (\% \text{ mol})$$

Tabela 17. Rezultate experimentale în pilot

Temperatura °C	Presiunea bar	Raport H ₂ /NH ₃ /iBuOH	Viteză volum h ⁻¹	Conversie i BuOH % mol.	Randam. amine % mol.
1. Catalizator 20% Ni/Al₂O₃					
150	10	10/2/1	2500	34,7	34,7
200	10	"	"	95	7,6
215	10	"	"	98	0,0
2. Catalizator BA₅P2R1. Cr 4%-Cu 4%/ Aluminosilice Berzești					
130	10	20/10/1	5000	5,4	3,2
230	"	"	"	22,4	1,9
300	"	"	"	79,2	20,0
3. Catalizator BA5P2R2 Cr. 5% -Cu 6,8%/Alum.silice ICPAO					
250	10	30/17/1	4500	22,4	12,9
280	"	"	"	40,6	35,7
300	"	"	"	67,5	67,5
4. Catalizator BA6P1 Zn 3% - Cu 7,4%/Alum.silice ICPAO					
265	10	40/8/1	3200	63,0	63,0
300	"	"	"	69,5	69,5
330	"	"	"	84,5	84,5
5. Catalizator BA 24 P Ni 33% - Co 2,5%/ Al₂O₃					
160	10	70/10/1	4750	80,0	76,0
180	"	"	"	92,0	82,0
200	"	"	"	97,0	89,0
220	"	"	"	99,0	60,0
240	"	"	"	100,0	5,0
260	"	"	"	100,0	2,0

În continuare, figurile 24, 25, 26, 27, 28 și 29 redau grafic rezultatele experimentale, incluzând și cazul recirculării monoizobutilamnei, cu scopul de a majora selectivitatea în diizobutilamină.

./.

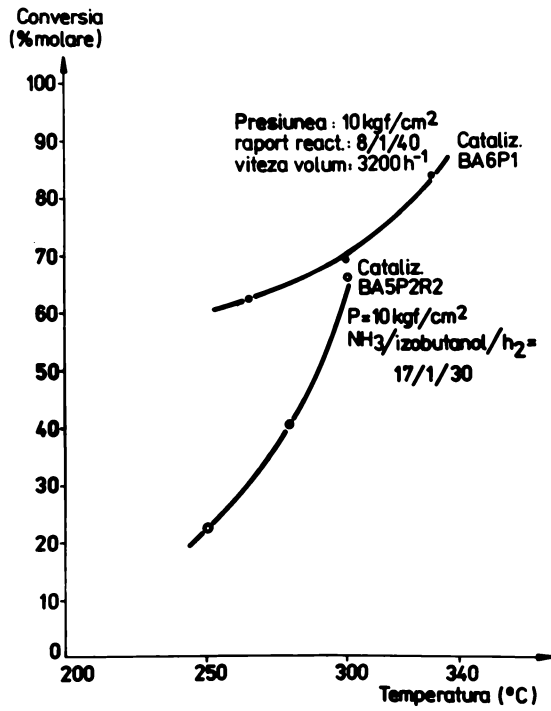


Figura 24. CONVERSIA IZOBUTANOLULUI IN FUNCTIE DE TEMPERATURA PE CATALIZATORII BA5P2R2 si BA6P1

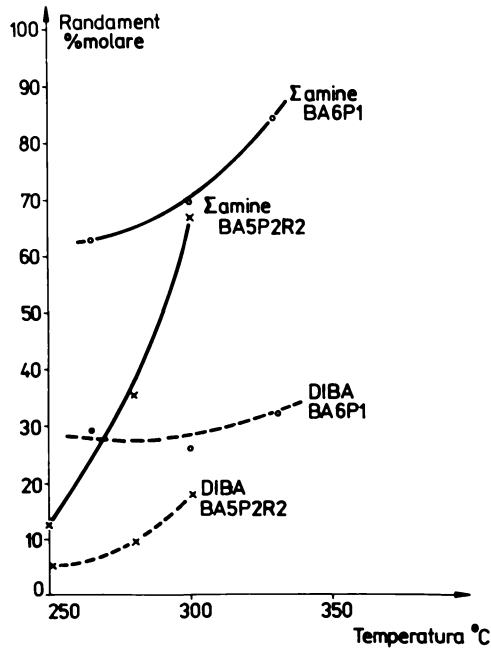


Figura 25. RANDAMENT TOTAL AMINE SI RANDAMENT DIIZOBUTILAMINA IN FUNCTIE DE TEMPERATURA PE CATALIZATORII BA6P1 si BA5P2R2

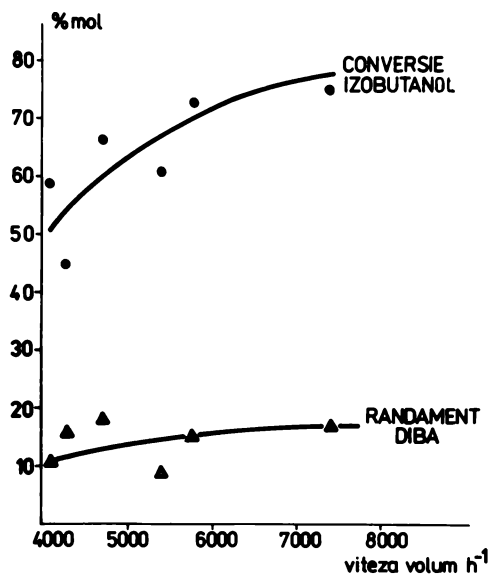


Figura 26. RANDAMENTUL DE DIIZOBUTILAMINA SI CONVERSIA IZOBUTANOLULUI IN FUNCTIE DE VITEZA VOLUMARA PE CATALIZATORUL BA5P2R2

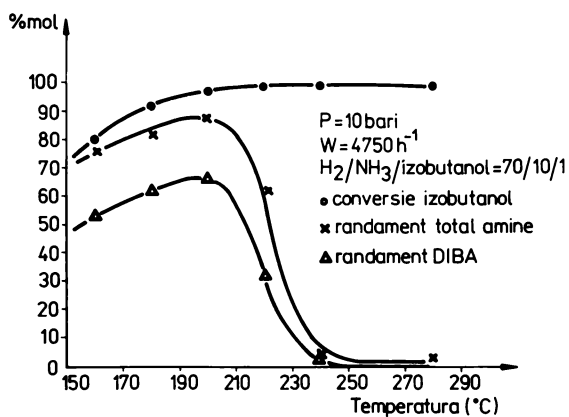
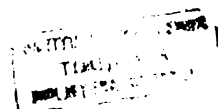


Figura 27. CONVERSIA SI RANDAMENTUL IN FUNCTIE DE TEMPERATURA PE CATALIZATORUL BA24 P.



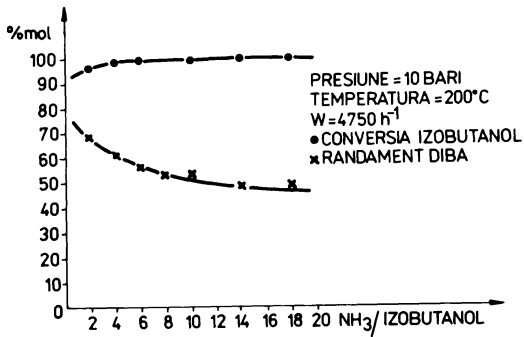


Figura 28. CONVERSIA SI RANDAMENTUL IN
 FUNCTIE DE RAPORTUL MOLAR NH₃/IZO-
 BUTANOL PE CATALIZATORUL BA 24P

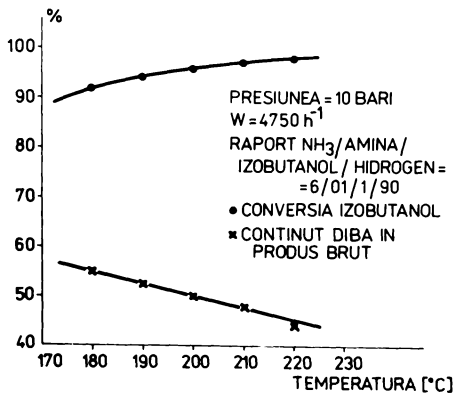


Figura 29. CONVERSIA SI SELECTIVITATEA IN
 FUNCTIE DE TEMPERATURA SI RECIRCULA-
 REA AMINEI PRIMARE PE CATALIZATORUL
 BA 24P

3.3.4. Discuții asupra rezultatelor experimentale obținute în instalația pilot

a) Catalizatorii de cupru

BA5P2R1 : Cu + Cr/aluminosilice cracare Berzești. S-a determinat în condițiile experimentale arătate o activitate medicră și selectivitate slabă; ajungînd la 300°C la o diferență de conversie izobutanol - randament total amine = 59%. Maximul posibil de diizobutilamină a fost 11%. S-a renunțat la acest catalizator.

BA5P2R2 : acelaș catalizator, însă suportul s-a preparat în institut. Rezultatele sînt superioare față de precedentul; conversie = randament = 67% la 300°C; dar selectivitatea specifică pentru diizobutilamină este nesatisfăcătoare = 15%. S-a examinat influența timpului de contact (viteză volumară 4000 - 7000 h⁻¹) găsind că asupra randamentului de diizobutilamină are influență neglijabilă. Avînd rezultatele încă nesatisfăcătoare din punct de vedere economic, s-a renunțat și la acest catalizator.-

BA6P1 : Cu+Zn/aluminesilice. Supert preparat în institut, apoi impregnat. Performanțele acestui catalizator sînt comparabile cu BA5P2R2, arătînd o selectivitate mai bună pentru diizobutilamină, cu un maxim de randament de 30% mol. la 330°C. Nivelul de temperatură necesar, însă pentru aceste performanțe constituie un neajuns major pentru aplicare industrială, motiv pentru care s-a eliminat și acest catalizator.

În concluzie se poate afirma, că niciunul din catalizatorii de cupru nu a împrunt condițiile de aplicare industrială și s-a sistat programul de cercetare asupra lor.

b) Catalizatorul de nichel

20% Ni/Al₂O₃ preparat prin coprecipitare. Etalează o activitate bună deja la 200°C; dar selectivitate slabă, care se înrăutățește vertiginos cu temperatura.

Maximul de diizobutilamină obținută a fost 8,5%. Se produce masiv olefină și apă - datorită acțiunii deshidratante a suportului. Altă proprietate negativă constă în scăderea rapidă a activității și a rezistenței mecanice. Cu toate acestea, faptul că poate lucra la temperaturi mult mai mici, obligă la încercarea ameliorării acestui catalizator prin următoarele:

- creșterea ușoară a concentrației de nichel pentru moderarea acțiunii suportului;
- reducerea acidității efective a suportului prin spălare mai puțin îngrijită (alcalinitate reziduală)
- încercarea consolidării structurii fizice obținute la reducere, prin asociere cu un metal apropiat de nichel; de ex. cobalt (conform datelor din tabela 18.

Tabela 18. Date comparative pentru Ni și Co

Specificația	Ni	Co
Structura cristalină	rețea cubică fețe centrate	rețea cubică fețe centrate
Raza atomică Å	1,24	1,26
Forma activă în reacții de hidrogenare	metal	metal și oxid
Formă activă în reacții de oxidare	oxid	-
Clasa de chimisorbție a gazelor	B	B
Valența	2,3	1,2,3,4,
Raza ionică Å	0,78	0,82
Temperatura de reducere în H_2 $^{\circ}\text{C}$	400 - 450 $^{\circ}$	470 $^{\circ}$
Potențial normal la 25 $^{\circ}\text{C}$ V	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ - 0,23	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ - 0,29

Ambele metale fac parte din grupa celor de hidrogenare și au orbitali d parțial ocupați, cu o orientare de 30, 36, 45° la suprafață ¹⁶⁴.

Aplicând în practică principiile stabilite în urma testării catalizatorului de 20% Ni/Al₂O₃; a rezultat un catalizator superior sub toate aspectele: BA 24.-

BA 24P: Conține Ni 33% Co 2,5%, depuși pe Al₂O₃; preparat prin coprecipitare. Asigură conversie ridicată deja la 160 - 180°C, cu selectivitate pentru amine apropiată de conversie și randament diizobutilamină la o singură trecere de 65% mol. Conversia izobutanolului atinge valoarea de 100% la 200°C. Peste această temperatură scade brusc randamentul în amine, formându-se masiv hidrocarburi din grupa C₁ - C₄. Raportul molar amoniac - izobutanol au efecte contrare asupra conversiei alcoolului și randamentului de diizobutilamină, conform principiilor cinetice și termodinamice. Un efect comparabil se observă în situația recirculării monoizobutilaminei formate în reacție: scade cu cca. 6% conversia alcoolul, randamentul de diizobutilamină nu se modifică pînă la un raport monoizobutilamină /izobutanol = 0,6/1; amina recirculată se convertește în proporție de cca. 90%, nu se modifică aspectul reacțiilor secundare. În consecință amina primară se poate valorifica prin recirculare totală la reacție. Studiul influenței timpului de contact (viteza volumară) a indicat efecte asemănătoare raportului molar amoniac/alcool; gubele minore din punct de vedere cantitativ în comparație cu temperatura.

Testele efectuate în instalația pilot; corelarea observațiilor experimentale cu datele teoretice asupra reacțiilor și catalizei a permis adîncirea principiilor de selecție - preparare, rezultînd în final catalizatorul optim, aplicabil la nivel industrial. Testul suplimentar de viață a dovedit o robustețe remarcabilă: peste 1500 ore funcționare în peste 100 cicluri de oprire - pornire (alternanță de regim tranzitoriu cu cel stabil) fapt confirmat și ulterior în instalația industrială. În ansamblu se pot formula următoarele concluzii:

*/.

- s-a dovedit judicios elaborat programul de testări acordând prioritate temperaturii ca parametru tehnologic. S-a confirmat influența majoră asupra conversiei și selectivității deoptrivă.
- presiunea este factor de importanță secundară asupra reacțiilor de alchilare; dar a dovedit rol hotărâtor în anihilarea unor reacții secundare și aduce avantaje în productivitate, gabaritul utilajelor. Valoarea adoptată nu pune probleme de cost (investiții - exploatare) și permite recuperarea amoniacului sub formă lichidă în condiții economice.
- rezultatele privind influența rapertului molar și vitezei volumare demonstrează rol minor, în procesul de alchilare catalitică a amoniacului; spre deosebire de o serie de date publicate în literatură.
- S-a confirmat posibilitatea recirculării aminei primare, fără să fie perturbat în mod esențial funcționarea reactorului și performanțele. Cu acestea devine posibilă asigurarea unei suplețe cerute de fluctuațiile pieții de intermediari.
- s-a confirmat experimental ipotezele privind frînarea formării aminei terțiare; neapărînd în produs decît în concentrații sub 1%.

3.3.5. Catalizatorul optim

Rezultatele obținute în ansamblu la testele de pilot pe catalizatorul BA 24 P sînt net superioare față de toate sistemele anterioare și sînt apropiate de maximele indicate ale relațiilor de echilibru termodinamic. De aceea se consideră optim acest catalizator și s-a propus pentru exploatare industrială. Principalele avantaje ce asigură acest catalizator:

- a) Conținut de metale active Ni și Co sub valcarea practică pe plan mondial
- b) Suport ieftin, accesibil și robust, cu reproductibilitate totală la preparare;

./.

- c) nivel de temperatură mai scăzut decît toate valorile găsite în literatură.
- d) conversia practic totală a izobutanolului și randament apropiat de limitele teoretice pentru diizobutilamină.
- e) rezistență mecanică bună, ce permite folosirea în reacătoare cu pat fix
- f) durată de activitate superioară față de toate mostrele comerciale testate de noi sau în exploatare industrială.
- g) posibilitatea recuperării componentelor valoroase din catalizatorul uzat,
- h) reacții secundare practic neglijabile, componenți nedorîți apar în produsul brut sub 1%.
- i) pragul termic al reacțiilor de hidrogenoliză se situează la 200-210°C, cu aproximativ 100°C sub nivelul descris în literatură.

Prepararea catalizatorului optim

Compoziția chimică: Ni 33% Co 2,5% + alumină.

Se prepară din soluțiile de azotați a celor două metale și din soluție de aluminat de sodiu prin coprecipitare. Agentul de coprecipitare este acidul azotic. Precipitatul obținut se lasă în repaus cîteva ore, apoi se filtrează, se spală pînă la conținut de Na în apele de spălare de 0,01 g/l. Urmează uscarea la aer cald în etuve clasice, mărunțirea în mojar mecanic, sortarea și comprimarea în tablete de 5 x 5 mm. Reducerea combinată cu tratamentul termic de descompunere a azotaților se face într-o singură operație, acesta constituind una din inovațiile procedurii noastre. Se realizează în reactor tubular cu încălzire electrică reglat automat - programat. La terminarea reducerii se execută tratamentul de pasivare cu CO₂, putînd astfel manipula catalizatorul la aer. Schema de operații succesive la prepararea catalizatorului se găsește în figura 30.

./.

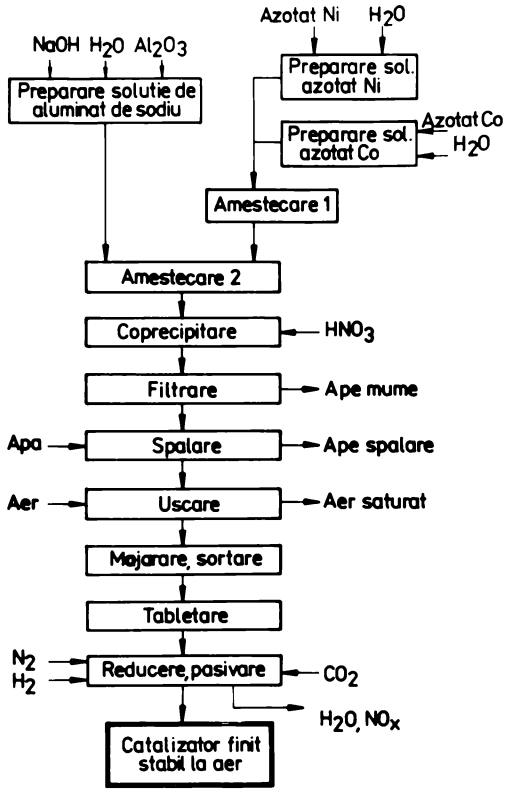


Figura 30. PREPARAREA CATALIZATORULUI BA24P. SCHEMA DE OPERATII.

Programul de tratament termic, reducere și pasivare se face conform tabelii 19.

./.

Tabela 19: Program reducere-pasivare a catalizatorului BA 24P

Temperatura °C	Durata	Debitele gazelor l/h		
		Azot	Hidrogen	Bioxid carbon
20 - 100	1	150	-	-
100 - 200	1	150	100	-
200 - 250	1	150	100	-
250 - 300	2	200	100	-
300	3	200	100	-
300 - 350	2	-	200	-
350 - 400	2	-	200	-
400 - 450	2	-	100	-
450	16	-	100	-
450 - 200	4	-	100	-
200 - 20	10	-	-	50

Debitele se referă la un volum de încărcătură de catalizator de 3 l. Regimul termic s-a elaborat pe baza determinărilor ATD și ATG asupra catalizatorului crud. Produsul finit rezultă sub formă de tablete uniforme negre, lucioase lateral, rezistente la sfărâmare și care este stabil la aer. Limită de depozitare maximă 6 luni.

3.4. Corelații între proprietățile și activitatea catalizatorilor în reacția de alchilare catalitică a amoniacului cu alcooli

De la începuturile catalizei a existat dorința de a găsi cât mai precise între proprietățile catalizatorilor și activitatea lor. Dacă rezultatele sînt modeste, acesta se datorește complexității fenomenului și cunoașterii insuficiente a etapelor intime ale proceselor ce au loc la interacțiunea reactanți - catalizator. În ciuda acestor fapte, dacă analizăm atent rezultatele experimentale concomitent cu proprietățile catalizatorilor, se pot stabili câteva corelații suficient de clare și concrete în cazul nostru, care se pot rezuma în următoarele:

a) Modificarea structurii catalizatorului în timpul exploatării este destul de important; datorită interacțiunii cu reactanții sau alte specimene chimice, precum și datorită temperaturii. Suferă suprafața specifică, porozitatea, volumul total de pori, raza medie și distribuția porilor - în urma rearanjării, stabilizării structurii sub efectul temperaturii. Au loc și procese chimice, în urma cărora scade întrucâtva conținutul de metale active, iar în cazul catalizatorului de nichel s-a pus în evidență reoxidarea treptată a nichelului cu oxigenul conținut în reactanți și pe seama unor reacții redox - probabil cu compuși carbonilici intermediari de reacție. Din acest motiv este avantajos conducerea procesului la temperatura minimă posibilă și stabilizarea dispersiei metalului activ în cazul nostru cu cobalt compatibil cu rețeaua nichelului. Acești doi factori, precum și controlul atent al operațiilor de exploatare pentru excluderea oxigenului duc la prelungirea însemnată a duratei de exploatare a catalizatorului.

b) Necesitatea tratării periodice a catalizatorului cu hidrogen la temperatură superioară celei de regim rezultă din observațiile descrise la punctul a. Hidrogenul elimină componenții azuali în tehnologie, ridicarea temperaturii cu 20-30° deasupra valorii temperaturii normale de exploatare permite atingerea pragului de hidrogenliză, îndepărtând astfel eventualele depuneri de pe catalizator și revenind la starea de reducere apropiată de cea inițială. Experimental s-a constatat oportunitatea efectuării acestui tratament la fiecare 4000 de ore funcționare (de două ori pe an).-

c) Suprafață specifică mare pentru activitate bună. Compararea catalizatorilor de Cu și Ni 20% cu catalizatorul optim, în mod direct duce la concluzia necesității unei suprafețe specifice mari pentru activitate bună. Scăderea suprafeței specifice la catalizatorii folosiți sau uzați demonstrează realitatea acestei dependențe. Valoarea minimă acceptabilă pentru reacția de alchilare este la 150 m²/g catalizator.

d) Porozitate ridicată asigură și activitate ridicată, în mod analog cu suprafața specifică. Este necesar o valoare minimă de 60%.-

e) Gradul de reducere a nichelului nu trebuie să atingă valoarea de 100%, însă pentru o bună activitate nu poate să scadă sub 50%. Este deasemeni recomandabil conducerea tratamentului termic în așa manieră, să rezulte pori preponderent în domeniul 100 - 1000 Å.

f) Reacțiile specifice suportului acid în cazul sintezei aminelor sînt dăunătoare (deshidratarea, izomerizarea) deaceia se recomandă spălarea parțială a precipitatului, în vederea asigurării unei alcalinități reziduale; și în consecință o aciditate atenuată a suportului.-

g) Conductibilitatea electronică s-a dovedit superioară și ca atare necesară pentru catalizatori cu performanțe superioare. Catalizatorul BA 5 s-a găsit conductibil prin geluri, BA6 mixt: goluri și electronic iar BA 24 numai electronic; crescînd performanțele experimentale în această ordine.

3.5% Tehnologia de obținere a diizobutilaminei

Rezolvarea problemei catalizatorului încă nu constituie garanție pentru reușita sintezei industriale, întrucît concepția generală a tehnologiei, ingineria de proces, tehnica reactoarelor, ingineria separării condiționează punerea în practică, păstrarea sau pierderea avantajelor ce oferă un bun catalizator. Una din problemele cheie e constituie alegerea judicioasă a reactorului; în care au loc concomitent o mulțime de fenomene fizice și chimice, complexitatea fiind ilustrată în figura 31⁹³.

Figura 31. Factorii fizico-chimici și interdependența lor în reactorul catalitic.

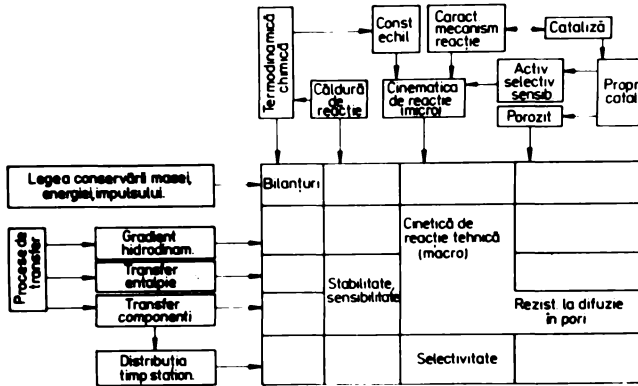


Figura 31 FACTORII FIZICO-CHIMICI ȘI INTERDEPENDENȚA LOR ÎN REACTOR CATALITIC.

3.5.1. Alegerea condițiilor tehnice ale procesului

Această activitate de concepție trebuie să constituie o judicioasă analiză a posibilităților tehnice, a cerințelor impuse de chimismul sintezei, de pretențiile de calitate și cele economice și rezolvarea pe cât posibil cu compromisuri minime posibile.-

De la bun început s-a optat pentru flux continuu, întrucât acesta poate asigura condiții staționare, productivitate ridicată, compactarea utilajelor, control automat și calitate constantă pentru produs.-

./.

Natura catalizatorului pe o parte, dar și excluderea necesității de separare a catalizatorului din produsul brut obligă la adaptarea modului de contactare gaz - solid. Conducerea reacției în fază gazoasă mai asigură condiții îmbunătățite pentru fenomenele de difuzie și pentru un regim hidrodinamic controlabil, apropiat de condițiile optime.-

Practic toate procedeele cunescute în domeniul sintezei aminelor alifatice și aliciclice, lucrează în condiții când starea gazoasă a reactanților este discutabilă. Pentru evitarea formării unui amestec de reactanți mai apropiat de starea de vapori saturați decît de cea gazoasă, s-a optat folosirea unui raport mărit hidrogen/alcool și vaporizarea totală a reactanților în curent de hidrogen. Se exclud astfel fenomenele de condensare în reactor, pe catalizator și prezența masivă a hidrogenului în aceste procedee s-a dovedit a fi de importanță capitală în obținerea unor rezultate optime.-

În ansamblu la selectarea parametrilor tehnologici sînt determinante rezultatele experimentale efectuate în pilot. S-a căutat aplicarea unor valori moderate, minime pe cît posibil, pentru menajarea catalizatorului, simplificarea utilajelor, creșterea gradului de siguranță, economisirea de energie termică, electrică și restrîngerea reacțiilor secundare. Astfel spre exemplu s-a optat pentru presiune moderată de 10 bari, din considerentele creșterii productivității specifice a instalației (gabarite reduse, investiții mai mici); a restrîngerii reacțiilor secundare nedorite (deshidratare, dezaminare, hidrogenoliză) și ținînd cont de avantajele în operația de recuperare - recirculare a amoniacului nereacționat care este astfel posibil sub formă lichidă.

Factorii fizico-chimici, termodinamica reacțiilor, lucrările de pilotare au dus la concluzia optării pentru un tip de reactor integral, izoterm. Constructiv este

reactor cu fascicel tubular, cu catalizator așezat în pat fix, poziția de funcționare verticală, și termestatat cu agent termic circulat forțat; care poate fi și uleiul mineral întrucît coeficienții mai slabi de transfer termic realizabili, satisfac pretențiile ridicate de efectul termic al reacțiilor. Tipul de reactor integral permite randamente mari în treptele superioare ale reacțiilor consecutive, izotermicitatea contribuie la creșterea productivității și permite condiții de funcționare elastice, la diferite temperaturi. Astfel e posibilă realizarea mai multor reacții (sinteze de amine) pe acelaș reactor și tratamentele de reactivare, regenerare, pasivare catalizator. Acest tip de reactor poate asigura și regim hidrodinamic mai apropiat de cel ideal, decît alte tipuri de reactoare, ceea ce în cazul nostru este de dorit major, întrucît concurează la ameliorarea selectivității. Din punct de vedere al exploatării nu prezintă dezavantaje, întrucît nu necesită practic niciun fel de întreținere, și schimbul de catalizator după procedeele noastre trebuie făcut la intervale mari.-

Pentru prelucrarea economică a produsului brut s-a optat pentru distilarea continuă în coloane, căutînd combinația optimă în fiecare caz particular al procedeelelor de sinteză a diverselor amine și aplicarea de coloane cu dispozitive moderne de contactare lichid - vaporii.

3.5.2 Fluxul tehnologic și parametrii de funcționare

Experimental, în instalația pilot s-a determinat combinația optimă a parametrilor principali, care asigură îndeplinirea dezideratelor tehnice-economice și este următoarea :

presiunea partea sinteză = 10 bari
temperatură pat catalitic = 190°C

Raport molar dintre reactanți $H_2/NH_3/MIBA/iBuCH = 9e/6/e,5/1$.

Viteza volumară flux alimentare reactor = 5000 h^{-1}

Se obțin în aceste condiții pe catalizatorul BA 24 următoarele performanțe, raportate la reactor:

Conversia izobutanolului = 98 - 100% mol

Randament total amine = 93 - 95% mol.

Randament diizobutilamină = 6e-65% mol

Pierderi izobutanol = 2-3%.

Fluxul tehnologic de principiu al sintezei aminelor alifatiche inferioare și aliciclice după procedeul ICPAO este reprezentat în figura 32.

Fig. 32. Procedeul ICPAO de sinteza aminelor prin alchilare catalitică cu compuși oxigenați. Flux tehnologic de principiu.

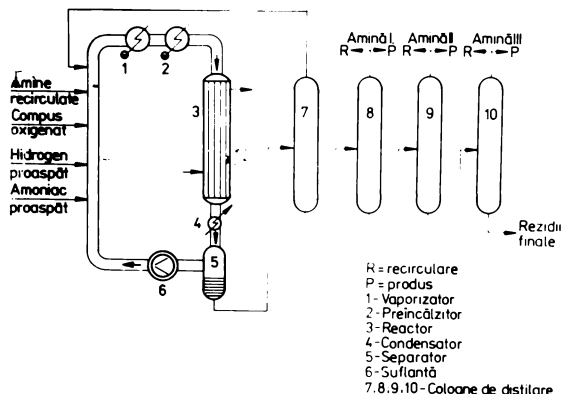


Figura 32. PROCEDEUL ICPAO DE SINTEZA A AMINELOR PRIN ALCHILARE CATALITICA CU COMBINATI OXIGENATE. FLUX TEHNOLOGIC DE PRINCIPIU.

./.

Potrivit acestui procedeu, materiile prime: amoniac, hidrogen, izobutanol, monoizobutilamina recirculată se dozează cu pompe dozatoare corespunzătoare, la temperatură ambiantă într-un flux principal de gaze recirculate cu suflanta 6 din separatorul 5. Debitul acesta constă din amestec de hidrogen și amoniac, cu puțină amină primară și hidrocarburi $C_1 - C_4$. Predominant este hidrogenul în amestec. Acest flux mai poate primi amoniacul lichid recirculat de la coloana 7. Amestecul reactanților astfel dozat se duce în vaporizatorul 1, unde are loc evaporarea totală, temperatura de eșire fiind 120°C . Urmează supraîncălzitorul 2, încare se atinge temperatura finală a reactanților $175 - 185^{\circ}\text{C}$ și apoi trecerea prin reactorul 3, termostatat cu ulei mineral circulat forțat în spațiul intertubular și având temperatura $180-185^{\circ}\text{C}$. Gradientul termic măsurat dealungul patului catalitic nu depășește 5°C . Presiunea diferențială intrare-eșire reactor nu depășește 1 bar. Gazele părăsesc reactorul la partea inferioară, având temperatură 170°C și are loc în schimbătorul de căldură 4 condensarea componentelor lichide. În vasul 5 se separă cele două faze, gazele le sînt aspirate de suflanta 6 care asigură o creștere de presiune de 1-1,5 bar; iar faza lichidă se evacuează continuu spre distilare. În cazul sintezei diisobutilaminei, datorită conținutului ridicat de diisobutilamină și a relațiilor de solubilitate, la condensare apar două faze lichide. Una apoasă inferioară și una organică superioară. Acestea se evacuează separat, faza apoasă se prelucrează în coloana 7; în care se separă sub presiune amoniacul lichid cu cîteva procente de monoizobutilamină și se recirculă integral la reacție. Efluentul de blas este apă cu urme de amoniac, izobutilamină și izobutanol, apt pentru tratament de epurare biologică. Faza organică din separatorul 5 se trimite cu propria presiune la coloana 8 care lucrează la presiune atmosferică, separînd

./.

la vîrf monoizobutilamina pentru recirculare totală, iar la o priză laterală se scoate azeotropul izobutanol - apă (66,8 + 33,2%) la 89,9°C. Efluentul se pompează în coloana 9 care separă la cap diizobutilamina la presiune atmosferică, care se pompează la deposit produs finit, iar rezidul coloanei 9 se denecivizează prin incinerare. Intrucît cantitățile de amină terțiară sînt mici, nu este nevoie de coloana 10; și ca atare instalația furnizează numai cu trei coloane un produs de calitate superioară, și se asigură concomitent recuperarea avansată a reactanților. Coloanele sînt echipate diferențiat, potrivit scopului urmărit și debitelor tehnologice: coloana 7 cu umplutură inele Rashig, coloana 8 cu talere cu supape și coloana 9 la fel; cu talere. Procedul este productiv, instalația industrială putînd fi operată de 2-3 persoane pe schimb, nepoluant și cu grad de siguranță în funcționare ridicat. Aplicarea industrială la capacitate de 2400 t/an a confirmat rezultatele cercetării și concepția în ansamblu a tehnologiei. Menționăm, că varianta de separare prin extracție, conform fig. 33, nu s-a impus, datorită dezavantajelor economice.

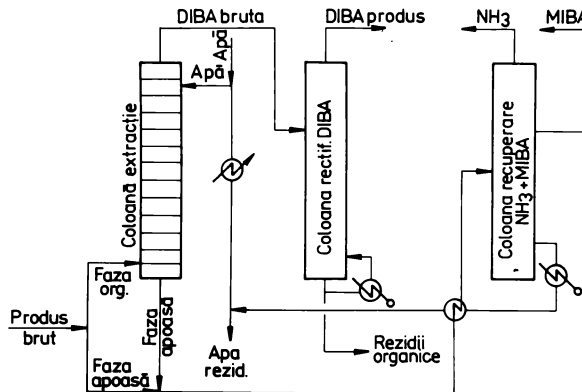
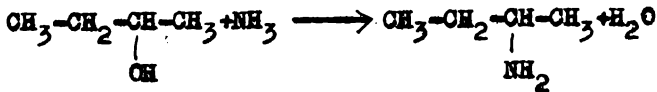


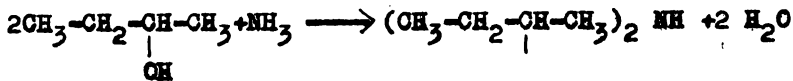
Figura 33. TEHNOLOGIA DE OBTINERE A DIIZOBUTILAMINEI. PARTEA SEPARARE, VARIANTA EXTRACȚIE-DISTILARE.

3.6. Tehnologia de obținere a sec-butilaminei
(2 amine butan)

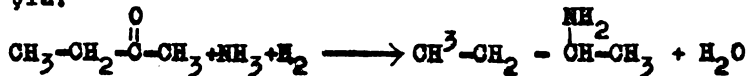
Sebazează pe reacția de alchilare catalitică a amoniacului cu 2-butanol pe catalizatorul BA24P; în flux continuu, fază gazoasă:



Paralel cu reacția principală se mai formează di-se-butilamină:



În mod similar celor arătate la diisobutilamină, și aici formarea aminei terțiare este împiedicată steric și nu se formează în cantități decelabile. Materiile prime sînt identice ca la sinteza diisobutilaminei cu excepția sec-butanolului care s-a livrat de C.P.Brazil. Cercetarea s-a condus pe două direcții paralele, alchilarea cu sec-butanol, respectiv alchilarea cu metil-etil cetonă după reacția:



În care se consumă și un mol de hidrogen. În competiția cu cealaltă variantă acest fapt a dezavantajat reacția de alchilare cu cetonă, fiind concomitent și hidrogenare, efectul termic global este mai mare, reacția mai dificil de controlat, ce duce la o selectivitate mai mică. Decizia luată pentru varianta cu alcool este susținută și de posibilitatea grefării tehnologiei de diisobutilamină și celei de secundar-butilamină pe aceeași instalație, realizînd astfel o însemnată economie la investiții. S-au stabilit experimental următoarele valori optime pentru parametrii instalației:

./.

presiune partea sinteză = 10 bari
temperatură intrare reactor = 180°C
temperatură pat catalitic = 200°C
raport molar NH₃/2-butanol = 8-10/1
raport molar H₂/2-butanol = 30-50/1
raport molar di sec.butilamină/2 butanol = 0,3/1
viteza volumară reactanți = 5500 h⁻¹

Performanțele realizabile sînt:

conversia 2 butanolului = 75%
randament amine = 71%
randament sec-butilamină = 64%
pierderi 2 butanol = 4%

Se remarcă manifestarea structurii asupra reactivității: pe cînd alchilarea cu alcool primar și catenă ramificată, decurge la 190°C cu randament practic cantitativ, în cazul alchilării cu alcool secundar și catenă liniară, la 200°C se poate atinge abia un randament de transformare de 75%. Amina secundară formată în reacție se recirculă integral. Așt produs secundar este metil-etil-cetona, care în intervalul de temperatură studiat 160-240°C apare în produsul brut cu o pondere de 0,04 - 1,73%, cantitate care practic se poate neglija. Prezența masivă a hidrogenului explică restrîngerea atît de avansată a acestei reacții secundare.

Fluxul tehnologic la realizarea reacției este identică cu reacția de obținere a diizobutilaminei. Partea de separare în schimb diferă, fiind adaptată la proprietățile substanțelor din acest flux tehnologic. Faza lichidă nu se separă în strat apos și organic; deaceia se prelucurează direct în 3 coloane, conform fig. 34 dintre care prima la presiunea de 10 bari separă amoniacul în exces; a doua lucrează la presiune atmosferică și separă sec.butilamina la vîrf. Reziidul coloanei 2, în urma scoaterii aminei primare din sistem, după răcire în schimbătorul de căldură 4, se scindează în două faze în separatorul 5. Faza organică este recirculată la reacție, conține disec-butilamina, și cantități mici de amină primară, alcool, metil-etil cetonă și apă.

Fig. 34. Tehnologia de obținere a sec-butilaminei (2 amine butan). Schemă de principiu a părții de separare.

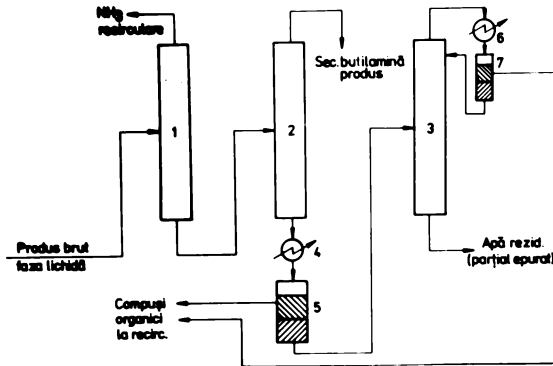


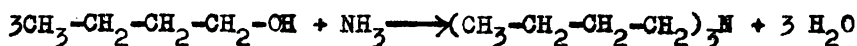
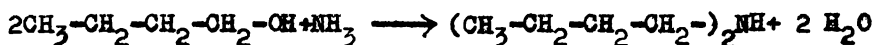
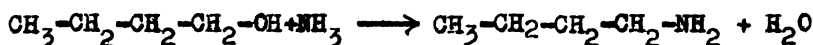
Figura 34. TEHNOLOGIA DE OBTINERE A SEC. BUTILAMINEI (ZAMINOBUTAN)
SCHEMA DE PRINCIPIU A PARTII DE SEPARARE.

Faza apoasă din separatorul 5 se pompează în coloana 3, care de fapt este utilaj adițional cu rol dublu: recuperarea totală a compușilor organici din faza apoasă și obținerea unui efluent apos nepoluant. Vaporii care rezultă la capul coloanei 3, după condensare - răcire se separă în două faze, cea organică împreună cu cantitatea obținută în separatorul 5 se recirculă la reacție. Faza apoasă de la separatorul 7 constituie refluxul coloanei 3. Efluentul acestei coloane este apa reziduală finală, practic epurată de combinații organice și deversabilă direct sau utilizabilă pentru diluarea altor ape reziduale la denecivizarea lor.-

./.

3.7. Tehnologia de obținere a butilaminei normale

Se bazează pe reacția de alchilare catalitică a amoniacului cu butanol normal:



cînd potrivit mecanismului acestor reacții, se formează succesiv toate cele 3 amine. Întrucît tonajul solicitat este relativ redus, s-a orientat lucrările de elaborare a acestui procedeu în așa fel să fie realizabilă sinteza pe instalația existentă de diizobutilamină. Analiza termodinamică a sistemului de reacții, experimentările la nivel de laborator și pilot, au arătat situație comparabilă cu sinteza diizobutilaminei. Parametrii cu influență majoră asupra conversiei și selectivității s-au dovedit a fi temperatura și raportul molar amoniac - butanol. Totodată s-a demonstrat experimental că obținerea selectivă numai a butilaminei normale nu este posibilă; însă prin combinarea judicioasă a parametrilor tehnologici se poate restrînge formarea aminei secundare și terțiare la limite rezonabile; ceea ce permite recircularea și evitarea îmbogățirii excesive cu acești componenți greu vandabili. În situație inversă, este posibilă modificarea compoziției în favoarea aminei secundare și terțiare, dacă se solicită acestea, prin modificarea temperaturii de reacție, reducerea raportului $\text{NH}_3/\text{alcool}$ și lungirea timpului de contact.

Parametrii optimi stabiliți pe cale experimentală:

Presiune partea sinteză = 10 bari

Temperatura pat catalitic = 190°C

Temperatura preîncălzire reactanți = 185-190°C

Raport molar amoniac/butanol = 15 - 17/1

Raport molar $\text{H}_2/\text{butanol}$ = 50/1

Viteza volumară = 4500 - 5000 h^{-1}

Acestea duc la următoarele rezultate pe catalizatorul
BA 24:

Conversia butanolului = 88% mel
Randament butilamină = 54% mel
Randament dibutilamină = 28% mel
Randament tributilamină = 4% mel

Si această sinteză aduce o dovadă practică a influenței structurii asupra reactivității; butanolul normal situându-se între izobutanol - cel mai reactiv în seria butanolilor - și secundar butanol, punând în evidență efectul radicalului hidrocarbură, la comparația izobutanol - normal butanol. Fluxul de materiale, utilajele sînt identice cu cele descrise la cap. 3.5.2. sinteza diizobutilamini. Problemă specifică de inginerie a reprezentat și în acest precedeu, rezolvarea separării componenților, care în general la toate sintezele aminelor reprezintă o sarcină relativ dificilă. Produsul brut este un amestec complex care conține materii prime netransformate, aminele, apa de reacție, eventual produse secundare; existînd o abatere însemnată de la idealitate numeroși azeotropi binari și ternari dintre care o parte sînt omogeni. Așa este situația și la sinteza butilamini normale. Există următorii azeotropi binari:

- butilamină - apă 98,7 + 1,3%, omogen și fierbe la 69°C - presiune normală.
- butanol - apă 62+38%, eterogen, punct fierbere normal la 92°C
- dibutilamină - apă 49,5+50,5%, eterogen, punct fierbere normal : 97°C
- tributilamină - apă 18 + 82%, eterogen punct de fierbere normal 99,8°C.

Schema de separare rațională a componenților este redată în

Fig. 35
Schema 35. Tehnologia de obținere a butilamini normale.

Schema de separare:

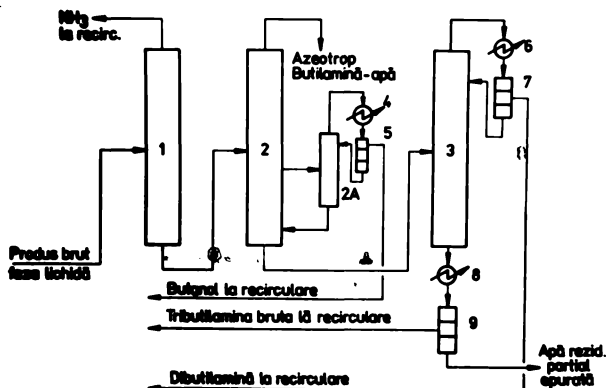


Figura 35. TEHNOLOGIA DE OBTINERE A BUTILAMINEI NORMALE.
SCHEMA DE SEPARARE.

Produsul brut lichid se scindează în două faze (organică și apoasă) dar din cauza repartiției butilaminei între cele două, nu este avantajos prelucrarea separată.

Conform schemei din fig. 35, produsul brut se prelucrează în trei coloane normale și una mai mică adițională. Prima coloană separă la presiunea de 10 bari amoniacul lichid care integral se recirculă. Coloana 2 la presiune atmosferică separă la cap azeotropul butilamină - apă cu conținut de apă peste valoarea determinată, întrucât butilamina este puternic higroscopică și deja din momentul condensării absoarbe umiditatea din traseele de respirație a coloanei și apoi mai departe în recipientii de stocare. Coloana adițională 2 A, se alimentează de pe un taler inferior, realizează separarea butanclului nereacționat sub forma azeotropului cu apă. După condensare în schimbătorul 4, are loc scindarea în separatorul 5 de unde faza apoasă constituie refluxul, faza organică se recirculă la reacție. Efluentul coloanei 2 A se reintroduce pe taler inferior al coloanei 2.

*/s

Efluentul coloanei 2 se pompează la coloana 3 care separă azeotropul eterogen dibutilamina - apă. Vaporii se condensează în schimbătorul 6, se scindează în două faze în separatorul 7, cea apeasă este refluxul coloanei, cea organică este dibutilamină brută pentru recirculare. Efluentul coloanei 3 este supus răcirii în schimbătorul 8; se separă în două faze în separatorul 9; cea organică fiind tributilamina brută pentru recirculare, cea apeasă este rezidul final care se poate prelucra pe cale biologică: avînd o încărcare organică redusă.

Butilamina produsă finit avînd un conținut de apă între 1,5 și 3% corespunde pentru utilizări tehnice. Industria farmaceutică însă pretinde butilamina anhidră, ceea ce constituie o problemă suplimentară al acestei tehnologii. S-au găsit trei variante aplicabile:

- anhidrizarea prin distilare sub presiune,
- anhidrizarea prin distilare combinată vid-presiune
- anhidrizare prin distilare azeotropă cu ciclohexan.

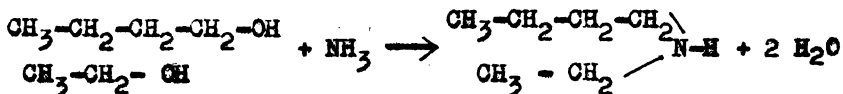
Eficiența economică maximă s-a dovedit pentru varianta cu presiune, necesitînd o singură coloană suplimentară care lucrează la 1,36 bar suprapresiune, cînd conform determinărilor efectuate, distilă un azeotrop dibutilamină - apă cu 6,5% apă, la temperatura de 106°C . Efluentul coloanei este butilamina anhidră, respectiv cu 0,1% apă maxim, care se preia în sistem protejat cu azot împotriva umidității atmosferice și se ambalează în recipienți metalici etanși. Dacă coloana se alimentează cu 1 parte dibutilamină tehnică cu 1,3-2% apă, se obține un distilat cu 6,5% apă 0,23-0,28 părți, care se returnează la coloana 2 de separare a dibutilaminei (figura 35) și 0,72 - 0,77 parte dibutilamină anhidră. Studiile experimentale asupra toxicității acute a celor 3 dibutilamine și a butanolului, au permis nouă precizări față de datele publicate pînă în prezent și departajarea

mono și dibutilaminei în grupa compuşilor foarte toxici; față de tributilamină și butanol moderat toxici. Efectele majore se manifestă asupra sistemului nervos, rinichilor, ficatului și miocardului^{14e}.

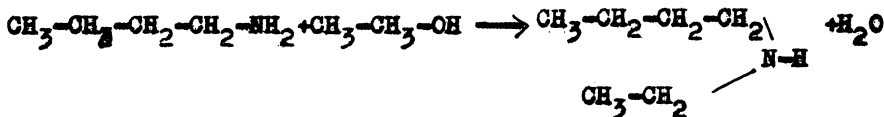
3.8 Tehnologia de obținere a etil-butilaminei

Etil-butilamina este reprezentantul aminelor cu radicali diferiți, având câteva variante de sinteză posibile:

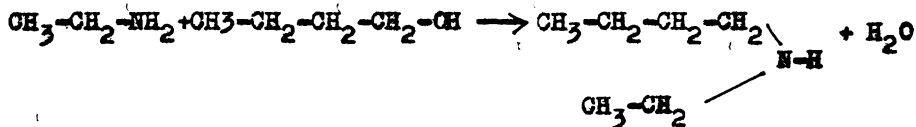
a) alchilarea amoniacului cu cei doi alcooli:



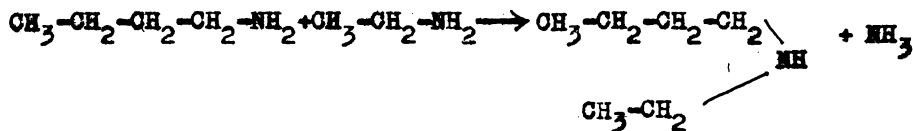
b) alchilarea butilaminei cu etanol:



c) alchilarea etilaminei cu butanol:



d) interconversia celor două amine:



Reacțiile a,b,c sînt posibile de realizat și în variantele cu compuşii carbonilici corespunzători (aldehide).

Sistemul în ansamblu este mult mai complex și s-au formulat în total 45 reacții posibile, dintre care 9 reacții de alchilare cu alcooli, 10 reacții de alchilare a aminelor cu

./.

alcooli, 9 reacții de interconversia a aminelor, 4 reacții de dehidratare, 4 reacții de dehidrogenare, 8 reacții de hidrogenare și hidrogeneliză. Acest fapt explică în parte posibilitățile limitate de selectivitate în acest procedeu. S-au abordat două variante tehnologice:

- alchilarea etilaminei cu butanel
- alchilarea amoniacului cu butanel și etanel

S-a dovedit optimă prima variantă și dintre catalizatori BA 24. Parametrii propuși:

- Presiune sinteză = 10 bari
- Temperatura de preîncălzire = 180°C
- Temperatura patului catalitic = 190-195°C
- Raport molar etilamină/butanel = 0,95/1
- Raport molar H_2 /butanel = 80/1
- Viteză volumară = 5500 - 6000 h⁻¹

În aceste condiții se poate realiza:

- Conversia butanolului = 83% mol
- randament etil-butilamină la o trecere = 37%

Rezultă pe lângă produsul cerut și o serie de produse secundare: amoniac, dietilamină, trietilamină, butilamină, dibutilamină, care în parte se recirculă și în parte se ard. Partea de sinteză este identică cu cea descrisă la diisobutilamină. Partea de separare, din cauza complexității produsului brut, se compune din minim 4 coloane; primele 3 separând componenții reciclabili + apa și componenții incinerabili, rezultând la baza coloanei 4 etil-butilamina pură, produs finit, cu un conținut minim de 98%.

3.9. Tehnologia de obținere a N-etilciclohexilaminei prin alchilarea catalitică a ciclohexilaminei cu etanel

Procedeele actuale se bazează pe alchilarea cu clorură de etil, când rezultă produs secundar clorură de sodiu în cantitate apreciabilă: 0,5 t/t produs fi-

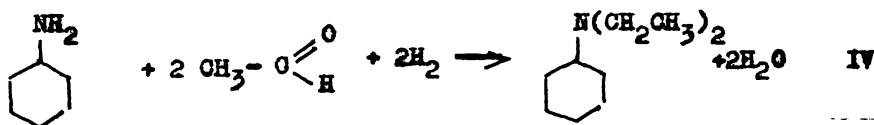
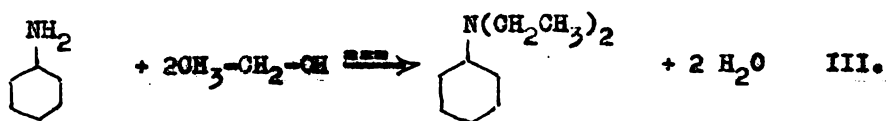
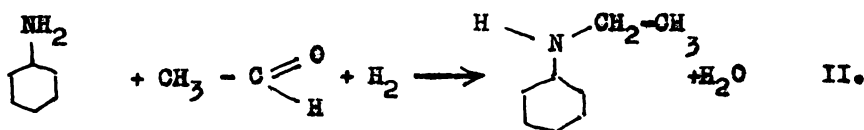
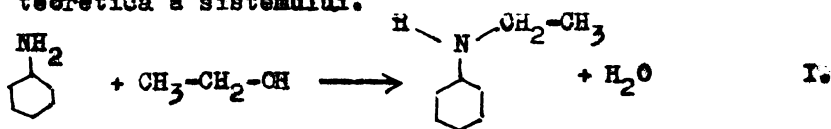
nit. Acest deșeu nu este valorificabil din cauza conținutului de amine și în consecință încarcă substanțial prețul de cost, dar mai grave sînt problemele de protecția mediului. Se impune deci înlocuirea procedurii clasice, cu alta modernă, nepoluantă. Variante posibile de sinteză sînt următoarele:

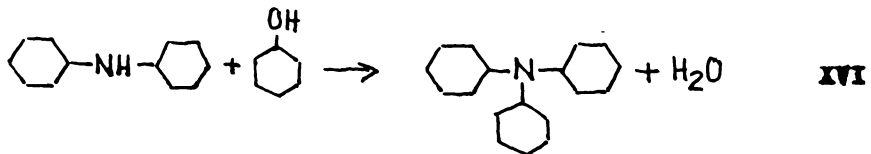
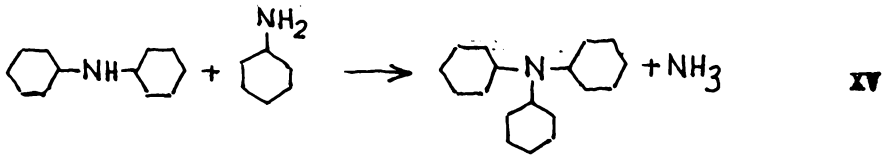
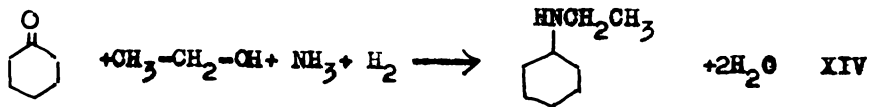
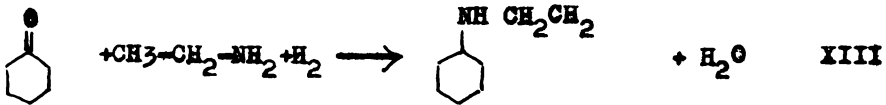
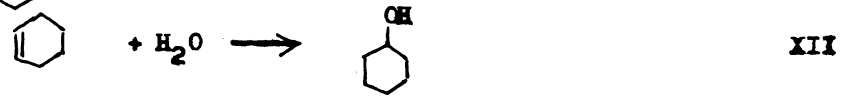
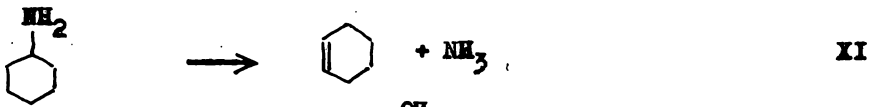
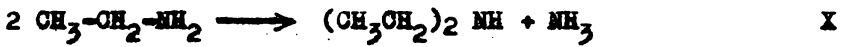
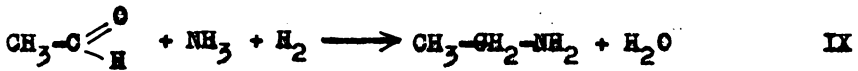
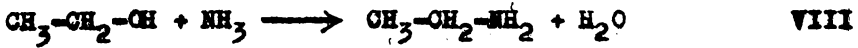
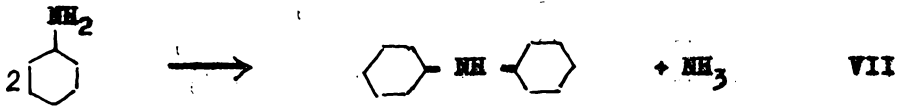
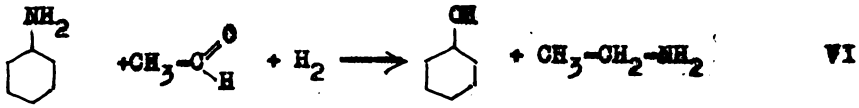
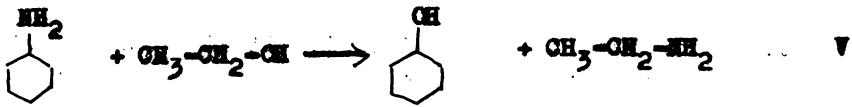
- hidrogenarea N-etil anilinei
- alchilarea etilaminei cu fenol, urmat de hidrogenare,
- alchilarea etilaminei cu ciclohexanonă,
- alchilarea ciclohexilaminei cu etanol,

Dintre acestea, ultima se pretează la studiu mai detaliat și aplicare practică, existînd resursele interne corespunzătoare și întrunind premise economice avantajoase.

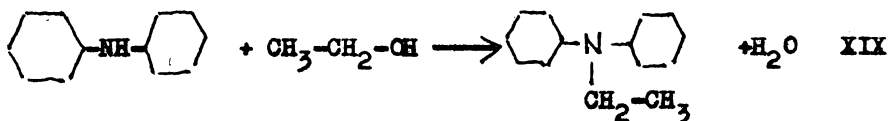
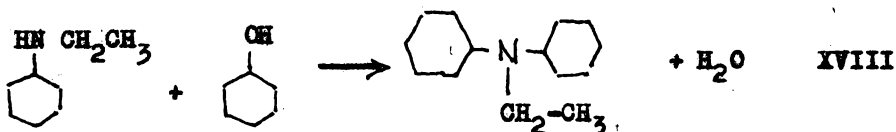
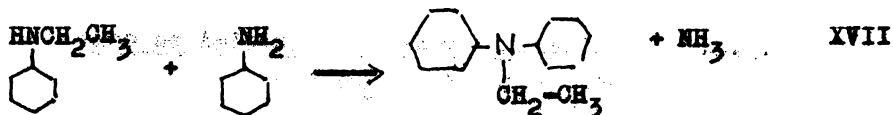
3.9.1. Analiza teoretică a reacțiilor de alchilare

În acest domeniu sînt accesibile foarte puține informații, de aceea s-a luat în considerație toate variantele de alchilare cu combinații oxigenate. S-au formulat 19 reacții probabile, precedînd la analiza termodinamică, teoretică a sistemului.¹²⁸





•/•



Ansamblul de reacții formulat cuprinde reacțiile principale de formare a aminelor: prin alchilarea ciclohexilaminei cu etanol sau acetaldehidă; respectiv alchilarea cu ciclohexanonă a etilaminei sau amoniacului; apoi reacții de transaminare, interconversie a aminelor și reacții secundare de dezaminare, hidratare.

Calcululele efectuate au arătat un efect termic însemnat la reacțiile de formare a aminelor în care are loc hidrogenare simultană (II, IV, VI, XV, XVII, XIX) și formare de amină terțiară. Reacția VIII și XI sînt endoterme - ambele reacții secundare nedorite. Valorile energiei libere de reacție deducesc o probabilitate mai mare pentru reacția IV și XI - ambele secundare. Mai puțin probabilă apare reacția XII de hidratare a ciclohexenei. Constantele de alchilare arată o situație nefavorabilă pentru o selectivitate avansată în amina secundară moncalchilată. Se impune deci o atenție sporită la selecția catalizatorului și a parametrilor tehnologici, motiv pentru care s-a apelat la metoda matematică de optimizare a lucrărilor și parametrilor tehnologici finali.

3.9.2: Determinarea parametrilor optimi pe cale experimentală și matematică

Analiza teoretică a reacțiilor posibile în acest precedeu a pus în evidență situație nefavorabilă pentru un grad de selectivitate înalt, derit, în vederea unei eficiențe economice ridicate. S-a impus prin aceasta un studiu tehnologic atent, mai aprofundat, privind acțiunea, ponderea de importanță a parametrilor, combinația lor optimă și catalizatorul optim din doi catalizatori preselecțiați. Aplicând metode matematice de programare, analiză, se obține un important sper de avansare în investigarea experimentală. se economisește timp, materii prime, energie și apare posibilitatea verificării nivelului de încredere a rezultatelor obținute. S-a folosit instalația pilot prezentată în figura 23; catalizatorii supuși la test au fost Ni/Al_2O_3 și $Ni+Cu/Al_2O_3$. Programul general de lucru cuprinde următoarele etape:

- stabilirea parametrilor independenți pe baza analizei reacțiilor și a unor rezultate experimentale preliniare;
- preselecția parametrilor cu metoda Flaherty - Burmann, stabilind probabilitatea semnificației lor,
- stabilirea unui model liniar matematic pentru conversie și selectivitate
- extinderea studiului asupra raportului molar și condițiilor suplimentare de selectivitate
- stabilirea valorilor optime

Parametrii independenți

- x_1 = temperatura ($^{\circ}C$)
- x_2 = raport molar ciclohexilamină/etanol
- x_3 = viteza volumară (lN/l cat oră)
- x_4 = presiunea (bari)

v/v

- x_5 = debit specific ciclohexilamină (kg/l cat oră)
 x_6 = conținut apă în fluxul reactanților (% gr).
 x_7 = tipul de catalizator

Preselectarea parametrilor este necesară fiind numărul relativ mare a parametrilor independenți. Se utilizează metoda Flachett-Burmann; potrivit căruia se stabilesc valorile centrale pentru parametrii independenți, apoi intervalele de variație, după care se elaborează programul experimental. S-au ales următoarele valori centrale:

temperatura = 160°C	interval variație = 20°C
raport molar = 1/1	" = 0,5/1
viteza volumară = 6000 h ⁻¹	" = 3000 h ⁻¹
presiunea = 10 bari	" = 5 bari
debit specific ciclohexilamină = 0,3	" = 0,1
conținut apă în fluxul de alimentare reactanți = 3%	" = 2%
catalizatori: Ni/Al ₂ O ₃ și Ni+Cu/Al ₂ O ₃	

Programul experimental și rezultatele sînt cuprinse în tabela 20.

Tabela 20. Program experimental Flachett-Burmann și rezultatele experimentale

Exper. Nr.	Temp. °C	Rap. CHA/EtOH	Viteza vol.	A	Pres. bari	B	Debit CHA	Umid. %	C	Cat.	D
1	180	1,5/1	3000	+	15	+	0,2	1	-	Ni+Cu	-
2	180	0,5/1	9000	+	15	-	0,2	1	+	Ni	+
3	140	1,5/1	9000	+	5	-	0,2	5	-	Ni+Cu	+
4	180	1,5/1	9000	-	5	-	0,4	1	+	Ni+Cu	-
5	180	1,5/1	3000	-	5	+	0,2	5	+	Ni	+
6	180	0,5/1	3000	-	15	-	0,4	5	-	Ni+Cu	+
7	140	0,5/1	3000	+	5	+	0,4	1	+	Ni+Cu	+
8	140	0,5/1	9000	-	15	+	0,2	5	+	Ni+Cu	-
9	140	1,5/1	3000	+	15	-	0,4	5	+	Ni	-
10	180	0,5/1	9000	+	5	+	0,4	5	-	Ni	-
11	140	1,5/1	9000	-	15	+	0,4	1	-	Ni	+
12	140	0,5/1	3000	-	5	-	0,2	1	-	Ni	-

./.

Variabilele s-au codificat pentru calcul x_0 , x_{-1} și x_{+1} în funcție de valoarea centrală și treptele de variație. A, B, C, D sînt "variabile carbe" ce nu implică variația niciunui parametru real, dar variațiile conversiei și selectivității corespunzătoare acestora vor fi măsura dispersiei erorii experimentale. Efectuarea programului a dat următoarele rezultate:

notăm cu y_1 = conversia ciclohexilaminei % molare

y_2 = selectivitate în N-etilciclohexilamină %mol.

Experimentarea Nr.	Conversia ciclohexilam. % mol.	Selectivitate N-etilciclohexil- amine % mol
1	74,15	33,15
2	85,44	14,12
3	25,29	23,15
4	33,74	61,66
5	56,48	28,08
6	53,72	57,36
7	18,25	51,55
8	71,02	9,42
9	14,05	10,37
10	31,91	59,43
11	17,54	16,87
12	1,0	1,0

Efectul variabilelor independente se calculează cu
relația : $R_x = \frac{\sum y^+}{6} - \frac{\sum y^-}{6}$

în care termenii:

$\sum y^+$ = suma valorilor y (conversie respectiv selectivitate) ce corespund valorilor + al variabilelor (valorile superioare față de cea centrală)

$\sum y^-$ = suma valorilor y corespunzătoare nivelelor - al variabilelor independente

S-au obținut următoarele valori:

./.

$$E_{\text{temperatură}} = 31,3817$$

$$E_{\text{raport molar}} = - 6,6817$$

$$E_{\text{viteză volumară}} = 7,8817$$

$$E_A = 2,5983$$

$$E_{\text{presiune}} = 24,8750$$

$$E_B = 9,3517$$

$$E_{\text{debit ciclohexilamină}} = - 24,0283$$

$$E_{\text{umiditate reactanți}} = 3,7250$$

$$E_C = 12,5617$$

$$E_{\text{tip catalizator}} = 11,6250$$

$$E_D = 5,1417$$

Cu ajutorul efectelor variabilelor carbe, se calculează eroarea standard:

$$S_{ef} = \sqrt{\text{variație}} , \quad \text{iar variația} = \frac{\sum E^2}{4} = 69,6093$$

$$S_{ef} = \sqrt{69,6093} = 8,3437$$

Testul Student s-a calculat pentru testarea datelor experimentale și stabilirea efectelor variabilelor:

$$t = \frac{E}{S_{ef}} = \frac{\text{efect}}{\text{eroare standard}}$$

Valorile calculate pentru conversie (y_1) sînt redată în tabela 21.

./.

Tabela 21. Efectele variabilelor independente asupra conversiei ciclohexilamnei

Variabila	Nivelul		Efect de la - la +	Testul t	
	-	+		t	%
Temperatura	14°	18°	31,3817	3,7613	98
Raport OHA/etanol	0,5/1	1,5/1	- 6,6817	0,8008	-
Viteza volumară	3000	9000	7,8817	0,9447	-
A	-	-	2,5983	0,3114	-
Presiunea bari	5	15	24,8750	2,9815	95
B	-	-	9,3517	1,1209	-
Debit ciclohexil.	0,2	0,4	-24,0283	2,8800	95
Umiditate reac- tanți %	1	5	3,7250	0,4465	-
C	-	-	12,5617	1,5056	80
Tipul de cataliz. Ni+Cu	Ni	Ni	11,6250	1,3933	75
D	-	-	5,1417	0,6163	-

Probabilitatea semnificației parametrilor este dată de tabelele distribuției Student pe baza valorii t, calculate experimental. Pentru verificare, datele din tabela 21. s-au reprezentat grafic în coordonate seminormale găsind o concordanță perfectă. Astfel, asupra conversiei în câmpul experimental testat au influență semnificativă următorii:

- temperatura cu o probabilitate de 98%
- presiunea cu o probabilitate de 95%
- debitul specific cu o probabilitate de 95%
(sensul fiind invers)

S-a procedat în mod analog la calculul pentru selectivitate (y_2) găsind următoarele:

- temperatura cu o probabilitate de 99%
- presiunea cu o probabilitate de 98% (sens invers)
- debit specific de ciclohexilamină 99%
- tipul de catalizator cu o probabilitate de 99%

Concluzia cea mai importantă pentru tehnolog este faptul că în acest procedeu conversia și selectivitatea evoluează în mod diferit și ca atare nu e posibilă obținerea simultană a valorilor maxime; trebuie procedat la găsirea de compromis.

Model matematic liniar pentru conversie și selectivitate se elaborează cu variabilele rămase în urma selecției, pe baza unui program experimental factorial. S-au menținut treptele de variație și cimpul experimental precedent;

temperatura (x_1) = 140 - 180°C

presiunea (x_2) = 5 - 15 bar

debit specific ciclohexilamină (x_3) = 0,15 - 0,45 kg/l
cat.h.

Programul și rezultatele obținute sînt redate în tabela 22.
Tabela 22. Program experimental factorial și rezultatele

Experim. Nr.	Temper. °C	Pres. bar	Debit GHA kg/l	Conversia Conținut	
				Y ₁	Y ₂
1	140	5	0,15	32,10	9,47
2	140	5	0,45	5,69	4,31
3	140	15	0,15	12,50	3,35
4	140	15	0,45	20,92	2,17
5	180	5	0,15	37,28	20,18
6	180	5	0,45	36,13	17,82
7	180	15	0,15	28,00	17,46
8	180	15	0,45	52,54	23,86
9	160	10	0,30	20,99	13,67
10	160	10	0,30	28,62	10,60
11	160	10	0,30	26,41	11,76

Datele prelucrate matematic sînt cuprinse în tabela 23
(pentru conversia ciclohexilaminei).

./.

Tabela 23. Calculul coeficienților și analiza dispersională pentru conversia ciclohexilamnei (Y_1)

Efect:	$\sum X Y$	$\sum Y^2$	Coefficient	Termen cu suma patrate- ler	Grad de liberta- te
mediu	301,18	11	27,3800	8246,3284	1
x_1 temperatur.	82,74	8	10,3425	855,7384	1
x_2 presiunea	2,76	8	0,3450	0,9522	1
x_3 debit OHA	5,40	8	0,6750	3,6450	1
$x_1 x_2$	11,50	8	1,4375	16,5312	1
$x_1 x_3$	41,38	8	5,1725	214,0380	1
$x_2 x_3$	60,52	8	7,5650	457,8338	1
reziduu	-	-	-	31,4348	4
Total	-	-	-	9853,4820	11

Datele din tabel s-au supus la testul global de semnificație, prin calculul dispersiei datorită modelului și a dispersiei datorită erorii experimentale, folosind experiențele 9, 10, 11 - identic repetate. S-a testat și contribuția termenului x_1 , x_3 cu ajutorul testului Fischer, calculând constanța Fischer pentru 1 și 7 grade de libertate, prin raportul dispersiilor:

$$F_{1,7} = \frac{214,0380}{7,509} = 28,504$$

Această valoare este mai mare decât constanța cuprinsă în tabelele Fischer la prag 0,01 - care este 12,25, ceea ce înseamnă, că termenul este semnificativ, împreună cu toți ceilalți termeni.-

Expresia modelului liniar pentru conversia ciclohexilamnei:

$$Y_1 = 28,38 + 10,3425x_1 + 5,1725x_1x_3 + 7,565x_2x_3$$

Pentru selectivitate avem:

$$Y_2 = 12,2409 + 7,5025x_1 + 1,4475x_1x_2 + 1,2975x_1x_3 + 1,5925x_2x_3$$

Y_1 = conversia ciclohexilamnei % mol

Y_2 = selectivitate pentru N-etil ciclohexilamină
% mol

x_1 = temperatura

x_2 = presiunea

x_3 = debitul specific de ciclohexilamină

Cele două medele liniare arată că singurul parametru care influențează liniar conversia și selectivitatea este temperatura, asociată pozitiv cu ambele variabile dependente și că există interacțiuni semnificative între variabilele independente.

Extinderea studiului asupra raportului melar și selectivității suplimentare

Rezultatul obținut la preselecția parametrilor în legătură cu raportul melar dintre etanol și ciclohexilamină este în contradicție cu principiile cineticii chimice, de aceea s-a considerat necesar completarea cu examinarea acestei variabile și prin prisma unor selectivități suplimentare:

y_1 = conversia ciclohexilamnei % mol

y_2 = selectivitate N-etil ciclohexilamină % gr. în produs

y_{31} = raport gravim. NECHA/Dietilciclohexilamină în produs

y_{32} = raport molar NECHA/dietilciclohexilamină în produs

y_4 = conținut ciclohexanol în produs % gr.

NECHA = N-etilciclohexilamină

DECHA = N,N-dietilciclohexilamină

CHA = ciclohexilamină

S-a stabilit câmpul experimental:

x_1 = temperatură = 140, 160, 180°C

x_2 debit specif. CHA = 0,2; 0,4; 0,6 kg/l cat.h

x_3 raport molar etanol/CHA = 0,4/1; 1/1; 1,6/1

Programul și rezultatele sînt cuprinse în tabela 24.

./.

Tabela 24. Program experimental factorial și rezultate

Exp. Nr.	Temp. C x_1	Debit CHA x_2	Raport etanol CHA x_3	Conversie CHA	NECHA % gr. in pred.	NECHA DECHA grav.	NECHA DECHA mol.	% ciclhexanel
1	140	0,2	0,4/1	34,25	11,55	2,09	2,59	1,17
2	140	0,2	1,6/1	17,08	10,07	2,24	2,81	1,18
3	140	0,6	0,4/1	13,38	5,37	1,66	2,03	1,03
4	140	0,6	1,6/1	3,45	7,52	1,64	2,02	0,88
5	180	0,2	0,4/1	47,24	14,32	2,32	2,96	1,76
6	180	0,2	1,6/1	38,74	19,36	2,87	3,53	2,64
7	180	0,6	0,4/1	21,48	13,23	2,46	3,04	1,91
8	180	0,6	1,6/1	44,10	18,36	2,66	3,28	3,37
9	160	0,4	1/1	28,33	13,16	2,81	3,45	2,05
10	160	0,4	1/1	26,12	12,41	2,44	3,00	1,91
11	160	0,4	1/1	27,51	13,94	2,60	3,16	1,91

In continuare se procedează la calculul coeficienților, analiza dispersională, testul de semnificație și stabilirea expresiilor modelelor.-

S-au găsit următoarele:

Pentru conversia ciclohexilamnei:

$$y_1 = 27,4254 + 10,425x_1 - 6,8625x_2 + 5,1525x_1x_3 + 4,7950x_2x_3$$

la prag de 0,05

Pentru selectivitate N-etilciclohexilamină:

$$y_2 = 12,6591 + 3,850x_1 - 1,3575x_2 + 1,3625x_3 + 1,18x_1x_3$$

la prag de 0,05.

Pentru raportul gravimetric NECHA/DECHA

$$y_{31} = 2,3445 + 0,335 x_1 \text{ la prag } 0,05$$

Pentru raportul molar NECHA/DECHA

$$y_{32} = 2,8973 + 0,42 x_1 \text{ la prag } 0,05$$

Pentru formarea ciclohexanelului:

$$y_4 = 1,8 + 0,6787x_1 + 0,2737x_3 + 0,7750 x_1x_3$$

Din expresiile modelelor liniare reiese, că temperatura este factor primordial în procesul de alchilare a ciclohexilamnei cu etanol. Debitul specific de ci-

ciclohexilamină este asociat negativ cu conversia și selectivitatea, ceea ce denotă o limită de productivitate a catalizatorului. Raportul molar etanol/ciclohexilamină este asociat pozitiv cu selectivitatea și formarea ciclohexanolului. Prin interacțiune cu temperatura este asociat pozitiv cu conversia, selectivitatea și formarea ciclohexanolului.

Problema ciclohexanolului. Explorarea sistemului pe linia de cea mai mare pantă

Atingerea eficienței economice scontate nu e posibil numai dacă se realizează valori mari pentru conversie și selectivitate, respectiv dacă se reduc la minim produsele secundare, dietilciclohexilamina și ciclohexanolul, întrucât reprezintă pierderi, iar ciclohexanolul complică mult separarea componentelor din produsul brut. Explorarea sistemului pe linia de cea mai mare pantă s-a inițiat cu scopul de a afla maximum de N-etilciclohexilamină și minimum de ciclohexanol. Știind că temperatura nu oferă posibilități în acest sens, s-a încercat modificarea raportului molar etanol/ciclohexilamină prin două variante de program: una crescând conform liniei de cea mai mare pantă, alta descrescând în acelaș mod. Tabela 25 cuprinde programarea și rezultatele experimentale.

./.

Tabela 25. Program corespunzător liniei de cea mai mare pantă și rezultate experimentale.

Exp. Nr.	Temp. °C	I ₁ Debit CHA kg/ l cat h	I ₂ etanșă CHA	Conversia CHA		Selectiv. NECHA		NECHA Grav.		NECHA mol		% ciclhexanol	
				exper.	calcul	exper.	calcul	DECHA	DECHA	exp.	calc.	exp.	calc.
				Y ₁	Y ₂	Y ₃₁		Y ₃₂		Y ₄			
Varianta I - crescătoare													
1	160	0,4	1/1	26,3	27,43	12,4	12,66	∞	∞	2,34	2,89	2,20	1,80
2	175	0,325	1,225/1	75,2	38,59	23,3	16,90	13,2	16,2	2,59	3,21	4,86	2,02
3	190	0,250	1,45/1	48,6	49,76	24,2	21,13	13,7	17,0	2,84	3,52	3,51	2,24
4	205	0,175	1,675/1	37,7	60,93	29,6	25,38	13,4	16,8	3,09	3,84	5,66	2,45
5	220	0,100	1,9/1	52,7	72,9	24,6	29,62	17,8	22,8	3,35	4,15	6,40	2,67
Varianta II - descrescătoare													
1	160	0,40	1/1	26,3	27,43	12,4	12,66	∞	∞	2,34	2,89	2,2	1,8
2	175	0,325	0,775/1	39,7	37,04	20,01	15,21	∞	∞	2,59	3,21	3,3	1,90
3	190	0,250	0,55/1	49,8	46,66	26,2	17,77	∞	∞	2,84	3,52	4,09	2,18
4	205	0,175	0,325/1	44,9	56,28	21,8	20,32	11,1	13,7	3,09	3,84	5,23	2,36
5	220	0,1	0,1/1	45,05	65,89	13,3	22,87	5,02	6,24	3,37	4,15	5,29	2,55

/.

Representarea grafică a conversiei ciclohexilaminei (y_1) și a selectivității pentru N-etil ciclohexilamină (y_2) în funcție de experimentarea efectuată ne furnizează diagrama reprezentată în figura 36.

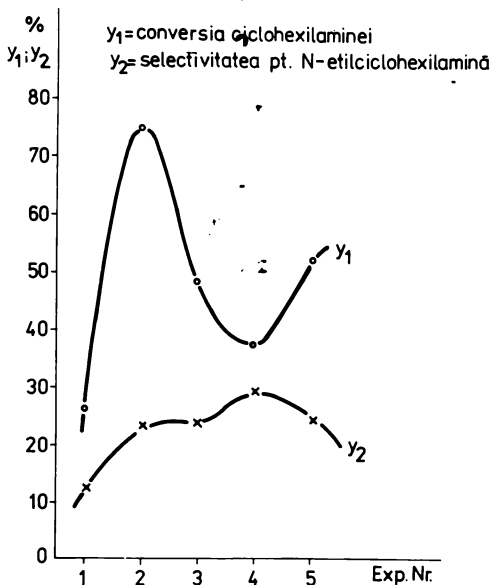


Figura 36. DETERMINAREA MAXIMULUI PT. CONVERSIE SI SELECTIVITATE

Concluzii în urma modelării matematice:

- Metoda de lucru aplicată a permis selectarea clară a catalizatorilor, dovedind superioritatea catalizatorului de Ni față de combinația Ni+Cu.
- S-a pus în evidență efectul major al temperaturii ca parametru principal. Acțiunea sa însă este neselectivă.
- Continuarea studiului după programul factorial, pe linia de cea mai mare pantă a permis decelarea posibilităților suplimentare de creștere a performanțelor. S-a obținut pentru conversie maximă la 75,2%, iar pentru selectivitate 29,6%.
- Cele două maxime nu se suprapun, deci tehnologii trebuie să decidă alegerea uneia sau alteia, ținând cont de toți factorii tehnico-economici.

./.

- e) Cea mai valoroasă concluzie a studiului efectuat, este, că formarea ciclohexanolului este strîns legat de reacția principală, și este imposibil reducerea la zero a conținutului său în produsul brut. Apare un minim în punctul experimental 1, dar acesta nu se presupune nici cu maximul de conversie nici cu maximul de selectivitate.
- f) analiza maximelor și minimelor obținute obligă la concluzia că aceste performanțe nu sînt suficiente pentru elaborarea unei tehnologii competitive; deaceia s-au continuat cercetările asupra altor catalizatori, găsind în final optin și pentru această reacție catalizatorul BA 24P.

Pe acest catalizator s-a elaborat tehnologia de obținere a N-etilciclohexilamnei, în 3 variante, după cum indică tabela 26.

Tabela 26. Variante tehnologice pentru obținerea N-etil ciclohexilamnei(alchilarea ciclohexilamnei)

Parametrii propuși	Varianta I. Fără indep. NH ₃ din sis- tem react.	Varianta II. Cu indep. NH ₃ din sistem reac.	Varianta III cu indep.NH ₃ și CHOH din sist.react.
Temp.reactori °C	175	175	175
Presiune bari	10	10	10
Viteza volumară h ⁻¹	5000	5000	5000
Rap.mol.etanol/CHA	0,85/1	0,9/1	0,9/1
NH ₃ /CHA	6/1	0,4/1	0,4/1
Conversia CHA % mol	55	65	65
Conversia etanol % mol	72	70	70
Selectiv.NECHA % mol	70	75	75
Raport NECHA/DECHA	10/1	12/1	10/1
Raport NECHA/CHOH	15/1	8/1	10/1

CHA = ciclohexilamină
 NECHA = N-etil ciclohexilamină
 DECHA = NN dietilciclohexilamină
 CHOH = ciclohexanol

Performanțele astfel stabilite permit deja producerea N-etil ciclohexilaminei în condiții economice rentabile, dacă partea de separare ar fi simplă. Dar din cauza formării obligate a ciclohexanolului, în relație directă cu concentrația N-etil ciclohexilaminei, separarea devine complicată și obținerea unui produs finit de minim 98,5%, competitiv, se realizează pe minim 6 coleanse și apelând la minim două distilări azeotrope. Această piedică înseamnă o creștere importantă a prețului de cost și scade simțitor performanța procedului. În general separarea aminelor nu este o problemă simplă, pentru că sînt substanțe comparabile cu alcoolii în privința proprietăților de vaporizare - condensare, avînd în plus și o sensibilitate termică. Formează cu materiile prime și cu apa de reacție o serie de azeotropi, pentru exemplificare se dau în tabela 27.

Tabela 27. Compoziții azeotrope ale aminelor

Component A	Component B	Temp. fierb. A	Temp. fierb. B	Temp. fierb. azeotr.	Comp. % A	Comp. % B	Natura
Trietilamină	Apă	89,5	100	75,8	90	10	omogen
Trietilamină	Etanol	89,5	78,5	76,9	49	51	omogen
Propanol	Apă	97,3	100	87,19	71,7	28,3	omogen
Etanol	Butilamină	78,3	77,8	82,2	49	51	omogen
Etil, butilamină	Apă	111,2	100	87,5	56,4	43,6	omogen
Izobutanol	Apă	107,8	100	89,6	66,2	33,8	eterogen
Butilamină	Apă 575 mm	69	92,4	69	98,7	1,3	omogen
Dipropilamină	Apă	109	100	86	79,3	20,6	eterogen
Tripropilamină	Apă	156	100	95	55,1	44,9	eterogen
Dibutilamină	Apă	159,6	100	97	49,5	50,5	eterogen
Ciclohexanol	Apă	161,1	100	98	46	54	eterogen
Ciclohexilamină	Apă	134,5	100	96,4	44,2	55,8	omogen
N-etilciclohexil.	Apă	164	100	96	51,8	48,2	eterogen
N-etilciclohexil.	Ciclohexanol	164	161,1	159	41	59	omogen

În cazul concret al procedului de obținere a N-etilciclohexilaminei prin alchilare catalitică cu etanol a ciclohexilaminei situația compoziției produsului brut și a componentelor la fierbere se prezintă în tabela 28.

./.

Tabela 28. Compoziția produsului brut și comportarea la vaporizare

Compoziție medie prod. brut % gr.	Componenent	Punct de fierbere normal °C
0,07	Hidrogen	- 253
1,10	Amoniac	- 33
2,91	Etilamină	16
7,67	Diethylamină	54,5
3,61	Triethylamină	89,5
-	Azeotrop triethylamină - apă 90 + 10%	75,8
6,76	Etanol necuvertit	78
-	Azeotrop etanol - apă 95,6+4,4%	78,2
18,7	Ciclohexilamină	134,5
11,33	Ciclohexanol	161,1
34,21	N-ethylciclohexilamină	164
3,42	N,N diethylciclohexilamină	192
-	Azeotrop NECHA - apă 51,8+48,2%	96
-	Azeotrop ciclohexanol-apă 46+54%	98
-	Azeotrop CHOH-NECHA 59+41%	159
9,57	Apa de reacție	100

Se poate observa că există 11 componenți chimici în produsul brut, iar la fierbere există 16 componente incluzând și gazele (H_2 ; NH_3) care de fapt se desorb. Pentru rezolvarea rațională a problemei de separare s-au elaborat șase variante de separare, care se re-dau în continuare în figurile 37,38,39,40,41 și 42.

./.

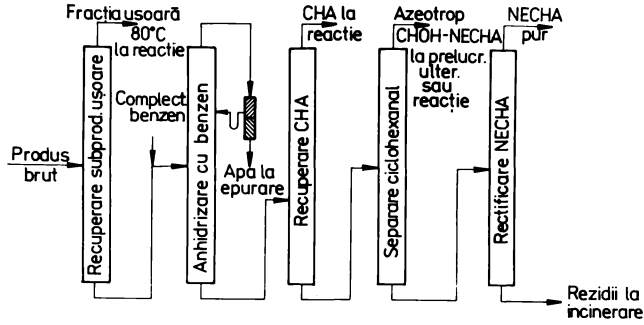


Figura 37. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA „NECHA”
Varianta nr.1

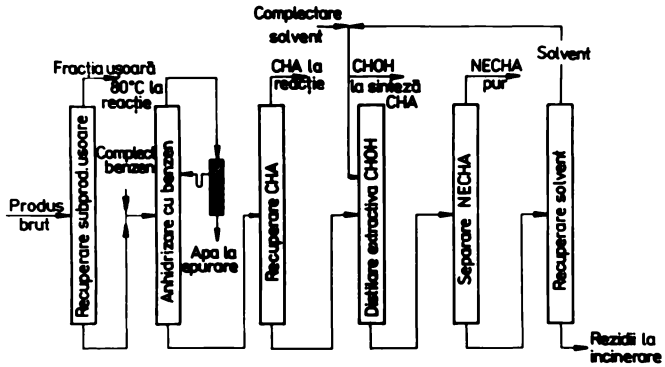


Figura 38. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA „NECHA”
Varianta nr.2.

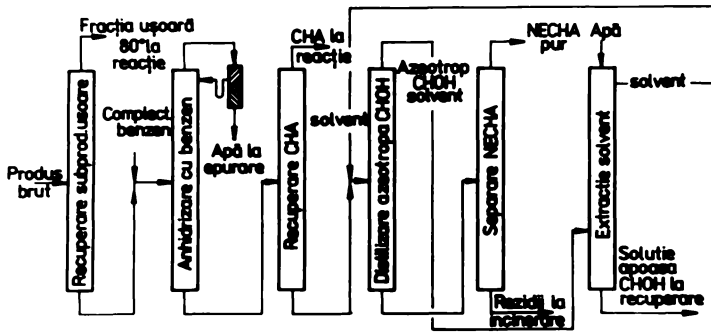


Figura 39. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA „NECHA”
Varianta nr. 3.

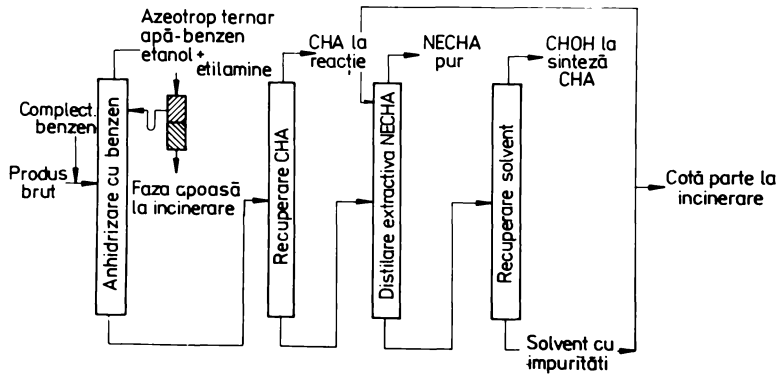


Figura 40. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA „NECHA”
Varianta nr. 4.

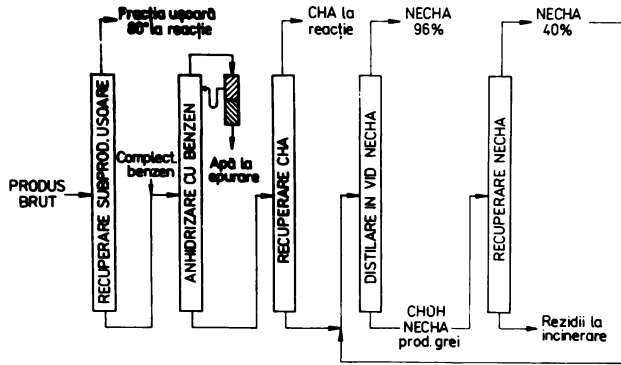


Figura 41. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA NECHA
VARIANTA Nr. 5

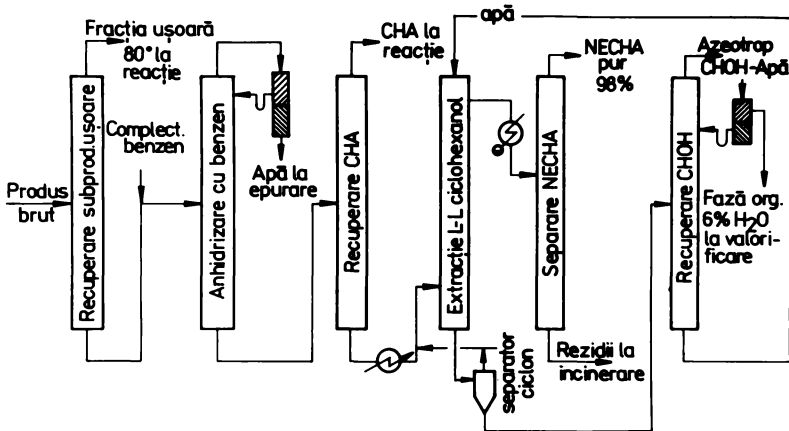


Figura 42. STUDIU DE SEPARARE LA SINTEZA NECHA*
Varianta nr. 6.

Schemele elaborate se bazează pe aplicarea unor principii de inginerie:

- folosirea la maxim a posibilităților oferite de proprietățile compențrilor
- recircularea compențrilor C_2 în ansamblu pentru simplificare
- scoaterea cât mai repede posibilă a apei, în vederea reducerii consumului de energie termică,
- acceptarea unor limite de compromis în calitatea materialelor recirculate, o concentrație mai redusă putând aduce simplificări în exploatare.
- alegerea unor dispozitive de contactare vapori - lichid eficiente, pentru îmbunătățirea performanțelor, reducerea cheltuielilor.

Comparația critică a variantelor elaborate, conform tabelului 28, permite selecția optimului.

Tabela 28A Comparația critică a variantelor de separare și alegerea optimului

Varianta Nr.	Avantaje	Dezavantaje
1	- se recuperează subprodusele uşoare - utilaj clasic - consum energ.favorabil - operare simplă	- randament sep. NECHA scăzut
2	- se recuperează comp.uşoare - utilaj clasic - randam.sep-NECHA bun	- operare pretențioasă - necesar recuperare solvent - necesar min.6 col.
3	- se recuperează comp.uşoare - utilaj clasic - randam.sep.NECHA bun - puritate corespunzătoare	- operare pretențioasă - necesar recuperare solvent +CHCl - necesar min.6 col.
4	- utilaj simplu, puțin numeros - consum energ. redus - randam.sep.NECHA bun	- operare pretențioasă - necesar recup.solvent - pierderi solvent și comp.uşori

./.

Varianta Nr.	Avantaje	Dezavantaje
5	<ul style="list-style-type: none"> - se recuperează fracția ușoară - utilaj puțin și clasic - se recuperează NECHA 	<ul style="list-style-type: none"> - necesită vid - randam. sep. NECHA bun, dar puritate redusă
6	<ul style="list-style-type: none"> - se recuperează fracția ușoară și ciclohexanol - randam. sep. NECHA bun - apa ca solvent 	<ul style="list-style-type: none"> - operare pretențioasă - utilaje complicate - necesar 6 coloane - NECHA sub 99%

Intrucât primează condițiile de calitate pentru produsul finit, se consideră optimă varianta Nr. III.

Eficiența globală a părții de separare în varianta optimă rezultă prin compararea repartiției tetoretice în fluxul tehnologic al componentelor produsului brut cu repartiția reală obținută cu varianta de separare propusă, conform figurii 43.

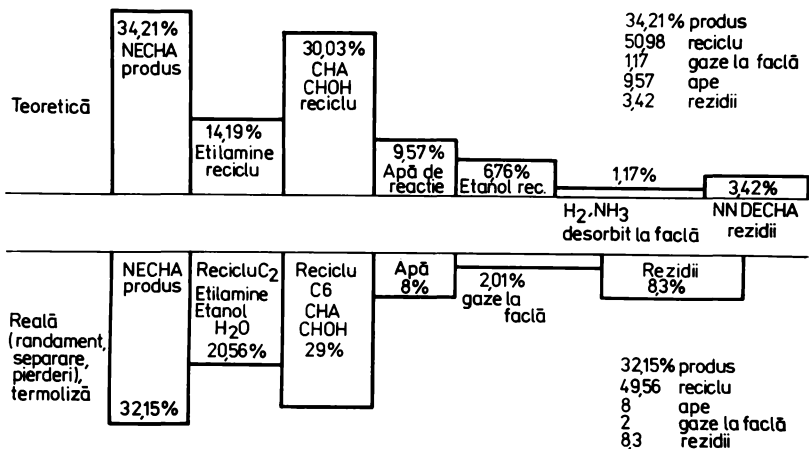


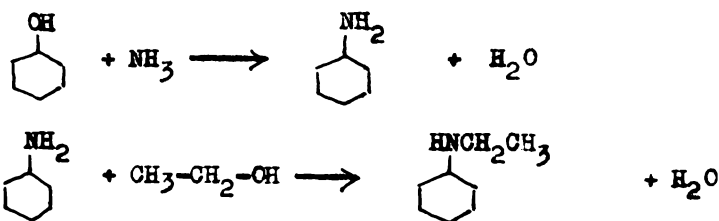
Figura 43. REPARTITIA TEHNOLGICA A COMPONENTILOR PRODUSULUI BRUT.

./.

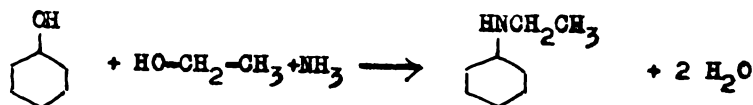
Se remarcă dificultatea obținerii unor performanțe ridicate, fapt ce concurează la reducerea eficienței acestei tehnologii și obligă la căutarea altor soluții mai bune.

3.10. Procedeu combinat de alchilare catalitică dublă a amoniacului cu etanol și ciclohexanol.¹⁴¹ pentru obținerea N-etil ciclohexilaminei și procedeu generalizat.

Sub formă generalizată procedeul permite o multitudine de combinații pentru sinteze diverse de amine secundare cu radicali diferiți, constituind prin aceeași realizare de concepție și inginerie de nivel superior și original. Două observații au constituit impulsul de plecare: buna activitate a catalizatorului BA 24 în mai multe reacții de alchilare catalitică a amoniacului sau aminelor¹⁴² și imposibilitatea reducerii la zero a formării ciclohexanolului în sinteza N-etilciclohexilaminei. Un alt factor motor reprezintă performanțele tehnologice de obținere a N-etil ciclohexilaminei, care se situează sub nivelul cerut de eficiență economică ridicată. În mod obișnuit, clasic sinteza N-etilciclohexilaminei se realizează în două alchilări succesive: prima dată alchilarea amoniacului cu ciclohexanol, apoi alchilarea ciclohexilaminei cu etanol, după schema:



Ideea de bază este comprimarea acestor două etape într-una singură:

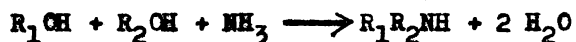


Reducerea treptelor de realizare a unei sinteze organice aduce numeroase avantaje, în primul rând asupra randamentului global¹⁴³, apoi indirect asupra consumurilor specifice;

./.

a gabaritului instalației, deci și asupra efortului de investiții.-

Sub formă generalizată reacția se poate scrie:



Schema instalației și a fluxului tehnologic pentru cazul generalizat este reprezentat în figura 44. Menționăm că R_1OH și R_2OH pot fi alcooli C_1-C_6 din seria alifatică și aliciclică, normali sau ramificați, primari sau secundari. Se exceptează alcoolii terțiari.

./.

Pe lângă amina secundară R_1R_2NH , în mod firesc se formează aminele primare, secundare, terțiare R_1 și R_2 , în proporții variabile potrivit structurii lor, în fiecare caz particular. În urma folosirii hidrogenului în mare exces, a presiunii și raportului molar adecvat fiecărui caz particular, se remarcă scăderea însemnată a penderii celorlalte reacții secundare. Faptul este explicabil și prin concentrația individuală redusă a fiecărui specimen în sistemul complex de reacție.-

Partea sinteză este analogă celui prezentat la 3.5.2. sinteza diisobutilaminei. Fluxul de reactanți constând din amoniac proaspăt, amoniac recirculat, hidrogen proaspăt, hidrogen recirculat, R_1OH ; R_2OH proaspăt, precum și fracția $R_1 + R_2$ recirculat (conținând alcooli neconvertiți, aminele și ceva apă) se vaporizează în curentul de hidrogen, în schimbătorul de căldură 1, apoi se supraîncălzesc la valoarea temperaturii de intrare în reactorul 3. Acesta este un reactor tip integral, izoterm, cu fasciccol tubular, catalizatorul BA 24P în pat fix. Termostatatarea se poate realiza cu ulei mineral sau apă sub presiune. Fluxul gazos care părăsește reactorul cedează o parte din energia lui termică reciclului de hidrogen în schimbătorul de căldură 4, apoi este răcit în condensatorul 5 și condus în separatorul 6. De aici faza gazoasă se recirculă la reacție cu suflanta 7, o cotă parte fiind purja 15. Faza lichidă se trimite cu propria presiune la coloana 8 care separă amoniacul lichid la cap, apoi efluentul său se alimentează tot cu propria presiune în coloana 9, împreună cu agentul azeotrop (de regulă benzen) pentru îndepărtarea apei. În separatorul 9 se captează distilatul, faza apoasă se trimite la epurare, faza organică este refluxul coloanei. Efluentul coloanei 9 se pompează la coloana 11 care separă fracția ușoară R_1 amine + alcool, în vederea recirculării. Coloana 12 separă în continuare fracția mai grea R_2 amine + alcool care este de asemenea recirculat. La nevelé aceste două coloane 11 și 12 se pot suplimenta cu coloane auxiliare laterale, în vederea separării unor amine R_1 sau/și R_2 eventual solicitate. Periodic, cotă parte din reciclu R_1 și R_2 - dacă se îmbogățește în amine terțiare nevandabile - se trimite la incinerare.

Coleana 13 separă la cap amina secundară R_1R_2NH ca producție marfă, iar rezidul final fiind combustibil și cantitativ redus, se trimite la incinerare cu recuperare de căldură.

Schema este principială, întrucât ordinea operațiilor, conexiunea coloanelor, este determinat în fiecare caz particular de proprietățile reactanților R_1OH și R_2OH . Pentru sinteza N-etil ciclohexilaminei, de la care s-a generalizat acest procedeu, schema de separare se prezintă în figura 45.

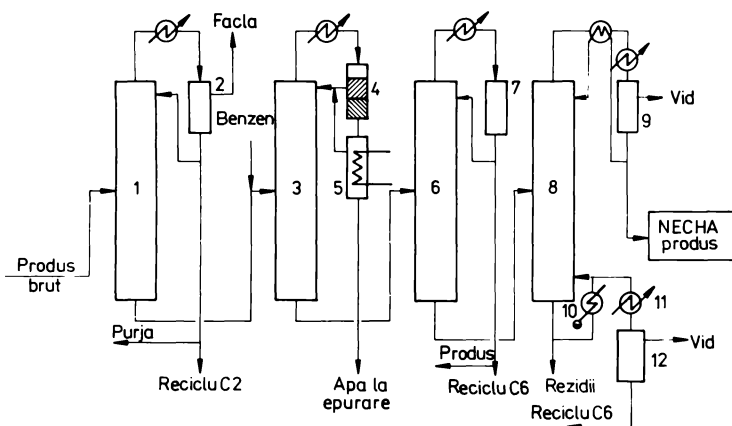


Figura 45. SCHEMA DE SEPARARE A NECHA OBTINUTA PRIN PROCEDEUL DE ALCHILARE COMBINATA.

Potrivit schemei elaborate, se poate realiza o separare complexă și dificilă în numai patru coloane. Acest lucru e posibil prin renunțarea la recuperarea amoniacului dizolvat sub presiune în produsul brut, care nu trece de 3%. Trebuie subliniat o caracteristică importantă a procedeuului de sinteză, și anume asigurarea necesarului de amoniac la reacție prin debitul de hidrogen recirculat, al cărui conținut de amoniac se urmărește permanent și se

./.

completează la nevoie cu debitul de amoniac lichid proaspăt. Coloana 1 primește produsul brut lichid cu propria presiune și lucrează la presiune atmosferică, separând o fracție C 2 care conține etanol nereacționat, etilaminele, apă și amoniac. Acesta se recirculă. Parte din amoniac se trimite la faclă, prin respirația coloanei din recipientul intermediar 2. Condiția de funcționare a coloanei: lipsă component C 2 în efluentul de blaz.

În continuare coloana 3 separă apa sub formă de azeotrop cu benzen. În separatoarea 4 se separă condensul în cele două faze, benzenul se refluxează, parcurgând circuit închis, benzen proaspăt se aduce periodic numai pentru compensarea pierderilor. Faza apoasă se mai supune unei răcirii în răcitorul - separator 5 pentru scoaterea benzenului eventual antrenat și care se adaugă la refluxul coloanei. Apa astfel sărăcită în benzen se poate epura complet pe cale biologică. Efluentul anhidrizat se alimentează mai departe în coloana 6, care separă la cap fracția C 6, conținând ciclohexilamina și în funcție de gradul de anhidrizare atins în coloana 3 poate avea ciclohexanol și N-etilciclohexilamină. Distilatul se recirculă integral, sau la nevoie, mărinđ performanțele coloanei se separă o ciclohexilamină de 97-98% ca produs marfă. Coloana 8 lucrează la o presiune remanentă de 20 mm Hg, și primește efluentul coloanei 6. La cap se separă N-etilciclohexilamina pură, iar rezidul final mai conține N-etilciclohexilamină, ciclohexanolul precum și produșii de termoliză care se formează în operația de distilare dealungul celor 4 coloane. În vederea rentabilizării mai avansate a procedurii se prevede recuperarea ciclohexanolului și N-etilciclohexilaminei, prin divizarea fluxului de vapori a refierbătorului 10, condensarea cotei părți preluate în răcitorul 11, și captarea în recipientul 12, de unde se recirculă integral la reacție. Răndamentul total de recuperare a componentelor C6 - mai valoroase decît C 2 - atinge minim 70%.

Metoda se bazează pe inversarea punctelor de fierbere a ciclohexilaminei și N-etilciclohexilaminei (componentele greu separabile) cu reducerea presiunii. Determinările efectuate au dovedit dispariția azeotropului și evoluția favorabilă a diferenței punctelor de fierbere cu reducerea presiunii conform tabelului 29.

Tabela 29. Variația temperaturii de fierbere cu presiunea

Presiunea mm Hg	Temperatura de fierbere °C N-etilciclohexilamină	Ciclohexanol	Diferența de temperatură °C
100	97,78	105,27	7,29
70	89,31	98,05	8,74
50	80,98	90,63	9,65
20	62	73	11,0

Pe lângă o simplitate însemnată și efort de investiții redus, schema de separare concepută aduce avantaje energetice, având consumuri reduse prin combinarea judicioasă a coloanelor și folosirea rațională a proprietăților componentelor. Astfel din 4 coloane, două (3 și 8) funcționează fără preîncălzitoare la alimentare, iar coloana 8 fără încălzitor de reflux. Prin parametrii de funcționare se asigură pretenții reduse față de abur, putând felesi la 1,3 și 8 abur rezidual de 3 bari, iar la coloana 6 abur de 6 bari presiune.

Procedeu ICPAO descris atât pentru obținerea N-etilciclohexilaminei, cât și generalizat pentru obținerea aminelor secundare C1 - C6 cu radicali diferiți constă în realizare calitativ superioară și poate fi baza unui grup universal de fabricare amine alifatic și aliciclice în condiții economice rentabile și cu protecția totală a mediului ambiant.-

3.11. Avantaje tehnico-economice ale procedeelor ICPAO de sinteză a aminelor alifatic și aliciclice

Catalizator general aplicabil pentru sinteza aminelor alifatic și aliciclice pînă la C 6, primare, secundare, terțiare sau cu radicali diferiți, - prin reacția de alchilare

./.

catalitică a amoniacului respectiv a aminelor cu alcooli. Conținut de metale scumpe redus la circa 50% față de catalizatorii uzuali pe plan mondial; promovarea - stabilizarea cu cebalt conferă o durată de viață superioară tuturor mes-trelor străine testate (Harshaw, Hüls, ICI). Metalele con-ținute sînt recuperabile din catalizatorul uzat, ceea ce con-tribuie la reducerea considerabilă a cheltuielilor directe legate de catalizator.

Parametrii tehnologici moderați Atît presiunea cît și tem-perature care au implicațiile mai mari asupra cheltuielilor de exploatare și ale siguranței - se situează în procedeele noastre sub valorile practicate pe plan mondial, cu cca. 50% presiunea și cca. 20% temperatura (procesele Leonard, BASF, Rhône - Poulenc, ICI lucrează peste 20 bari și peste 200°C).

Conversia și selectivitatea realizată nu depășește valorile întîlnite în literatură, se situează la nivel mondial însă, mai cu seamă în privința selectivității.-

Produse secundare altele decît amine: nitrili, eteri, car-bamați, aldehide, oligomeri oxigenați și/sau azotați, hi-drocarburi sînt practic lipsă, fenomen datorat în primul rînd procedului nostru în care se folosește un mare exces de hidrogen și apei catalizatorului performant.

Sub acest aspect procedeu ICPAO este superior față de toate procedeele aplicate la scară industrială.

Simplificarea circuitului de amoniac și asigurarea reglării rapide și foarte precise a raportului molar amoniac/alcool prin hidrogenul în exces mare recirculat. În această situație majoritatea amoniacului se circulă permanent sub formă ga-zoasă în amestec cu hidrogenul, debitarea de amoniac lichid preaspăt se poate face numai în măsura consumului, ținînd foarte ușor la nivel constant conținutul de amoniac în hi-drogenul recirculat.

Stabilitate în funcționare a instalațiilor datorită excesului mare de hidrogen care asigură regim hidrodinamic apropiat de cel ideal, contribuie la ameliorarea transferului termic avînd coeficient de conductibilitate termică ridicată și în ultimă instanță efect de amortizare a perturbațiilor.

./.

Observații experimentale demonstrează o însemnată estompare a efectului impulsului perturbator conform figurii 46, dacă este prezent hidrogenul în exces.

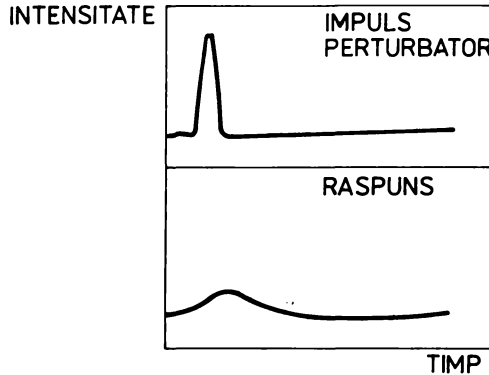


Figura 46. PERTURBATIA SI RASPUNSUL
IN PREZENTA HIDROGENULUI

Problemele de coroziune reduse datorită hidrogenului și în parte basicității aminelor, rezultatul practic fiind posibilitatea confecționării în ansamblu a instalațiilor din oțel carbon obișnuit. Lucrări experimentale ample de coroziune s-au efectuat la nivel de laborator și pilot¹⁴⁴ permițând stabilirea precisă a următoarelor concluzii.

- se exclud din tehnologiile aminelor metalele neferease: cupru, aluminiu, zinc, staniu, magneziu și aliajele.
- oțelul carbon și teute mărcile de oțeluri aliate rezistă bine,
- efectul cerosiv al mediilor testate crește cu temperatura și în valoare absolută la aceeași temperatură este mai mare în fază lichidă decât în fază de vapori.
- apa manifestă un efect cerosiv sensibil diminuat în prezența aminelor,
- viteza de coroziune scade simțitor în prezența hidrogenului, în funcție de presiunea parțială a hidrogenului - conform figurii 47; Apa frinează acest efect, dar nu îl poate anihila.

./.

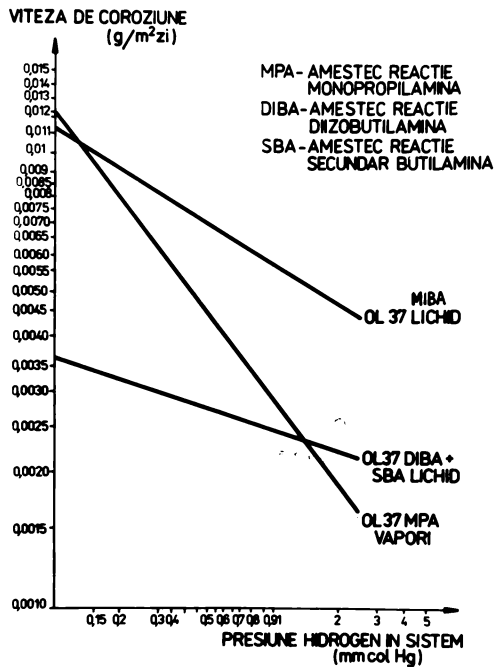


Figura 47. VITEZA DE COROZIUNE A OTELULUI CARBON OL37 LA FIERBEREA MEDIULUI IN FUNCTIE DE PRESIUNEA HIDROGENULUI DIN SISTEM

Din considerente de ordin calitativ s-a prevăzut totuși folosirea oțelurilor ușor aliate pentru re fierbătoarele coloanelor de distilare numai, fiindcă astfel se asigură reducerea proceselor de termodegradare și în paralel calitate superioară produselor, egală cu cele similare de pe piața mondială.

Performanțe înalte de productivitate a muncii

datorită ingineriei de ansamblu a procedeelor noastre, a stabilității, posibilităților de automatizare. Pentru o instalație de până la 5000 t/an capacitate, este suficient pe schimb un număr de 2-3 persoane de operare.

Poli valența instalației asigură posibilități de fabricare în campanii a peste 15 produse, ceea ce înseamnă un înalt nivel de flexibilitate și acedare la nevoile economiei sau pieții interne și externe. Această proprietate a tehnologiilor elaborate, reduce aproape total factorul de risc al investiției.

Protecția totală a mediului ambiant În ansamblu, toate procedeele elaborate se pot declara nepoluante. Gazele de eșapare a purjelor, de respirație a colcanelor se ard integral la faclă; cantitativ fiind reduse. Apele reziduale provin din apa de reacție, - care în toate schemele de separare rezultă la un grad destul de avansat de epuizare în conținut organic și permite tratare biologică. Rezidiile organice finale cantitativ sînt reduse și se denocivizează prin ardere autotermă, cu posibilități de recuperare căldură. Nu se formează deșeuri, săruri, alte subproduse și singurul material auxiliar folosit este benzenul, care parcurge circuit închis, la distilarea azeotropă a apei.

3.12. Contribuții la elucidarea mecanismului de reacție

În principiu, reacția de alchilarea catalitică a amoniacului cu alcooli poate decurge prin mai multe căi, așa cum arată ipotezele postulate pînă în prezent, și descrise la cap. 2.3. Într-un proces catalitic rolul primordial al catalizatorului se concretizează în scăderea energiei de activare a reacției, ceea ce e posibil numai prin modificarea mecanismului față de reacția necatalizată. Apare deci logic, că în funcție de natura catalizatorului pot exista în realitate diferite mecanisme de reacție. La analiza datelor cunoscute pînă în prezent, s-a putut remarca cîteva argumente în favoarea mecanismului de alchilare catalitică prin dehidrogenare ca treaptă intermediară. Știind că dehidrogenarea alcoolilor poate avea loc și în prezența hidrogenului²¹, fapt paradoxal la prima vedere, s-a urmărit experimental comportarea alcoolilor butilici primari, secundari și terțiari pe catalizatorul BA 24P conceput și aplicat pentru sinteza aminelor prin reacția de alchilare catalitică cu alcooli al amoniacului. În condiții tehnologice practic identice, s-au obținut rezultatele prezentate în tabela 30.

Tabela 30. Transformarea butanolilor pe catalizatorul
BA24P în reacția de alchilare a amoniacului

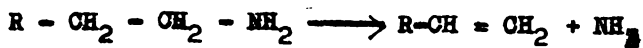
Alcoolul	Temp. reactor C	Pres. bari	Raport NH ₃ /alc.	Viteză volum. h ⁻¹	Conversia % mol amine
Normal butanol (1-hidroxibutan)	190	10	15/1	5000	88
Secundar butanol (2-hidroxibutan)	190	10	10/1	5000	75
Izobutanol (1-hidroxi, 2 me- til propan)	190	10	6/1	5000	98
Terț butanol (Trimetilcarbinol) 1 hidroxi, 1,1,1 trimetil metan)	190	10	15/1	5000	0

Apare evident scăderea gradului de transformare în seria alcool primar - secundar - terțiar; iar marea discrepanță dintre conversiile obținute pe alcool secundar și conversia zero pe alcoolul terțiar nu se poate explica numai dacă se admite mecanismul de reacție prin intermediar aldehidă, adică dehidrogenare.

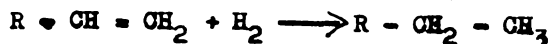
Intr-adevăr, dehidratarea alcoolului terțiar la izobutenă se poate imagina ușor, dar dehidrogenarea la compus carbonilic este imposibilă cu păstrarea concomitentă a scheletului de carbon. Deci această situație reprezintă o dovadă certă pentru mecanism de alchilare pe catalizatorul BA24P, prin intermediar aldehidă, respectiv cetonă - adică dehidrogenare. Este interesant de remarcat în continuare și influența structurii asupra reactivității în cazul celor doi alcooli butirici primari: normal butanol și izobutanol, cu conversii de 88 respectiv 98% molar. Scheletul izomerizat al izobutanolului conferă structură mai compactă, intervenind favorabil în procesele fizice ale catalizei; iar labilizarea funcțiunii hidroxil permite decurgerea mai ușoară a etapei de dehidrogenare.

./.

O deficiență a mecanismului prin dehidrogenare constă în faptul că nu este explicabil formarea hidrocarburilor produse secundare decelate în lucrările întreprinse. O analiză mai aprofundată a ansamblului de reacții însă ne poate conduce la soluția acestei probleme. Se poate pune întrebarea, dacă formarea hidrocarburilor este legat obligator de alcool sau pot juca rolul de generator de hidrocarburi chiar aminele formate în reacție. Unele fapte experimentale permit afirmarea că și aminele pot forma hidrocarburi. Astfel studii de termodesorbție a butilaminei pe suprafețe acide au arătat formarea butilenei, dibutilaminei¹⁴⁵. Dezaminarea a fost dovedită și în lumea vie, prin proces enzimatic formându-se exclusiv olefine¹⁴⁶. În cataliza eterogenă factorul principal care concurează la dezaminare este bazicitatea aminelor, având rol determinant în interacțiunea cu suprafața catalizatorului¹⁴⁷. Aminele sînt reținute în funcție de structura lor, intensitatea de adsorbție scăzînd cu ramificația catenei, în ordinea normal butilamină > sec. butilamină > terț. butilamină.¹⁴⁸ În același timp, există și pe catalizatori centri cu aciditate variabilă, de unde rezultă o adsorbție diferențiată pentru amine¹⁴⁹. Această situație favorizează distribuția neuniformă a timpului de reținere pe catalizator și permite generarea reacțiilor de dezaminare. Constatările experimentale privind evoluția formării hidrocarburilor reprezintă argumente în favoarea schemei propuse, în sensul că dezaminarea începe la temperaturi mai ridicate decît optimele tehnologice, în condiții cînd concentrația aminelor formate este maximă și este posibilă reacția de dezaminare:



Olefina formată, de obicei se saturează în prezența hidrogenului și se desoarbe ca hidrocarbură saturată:



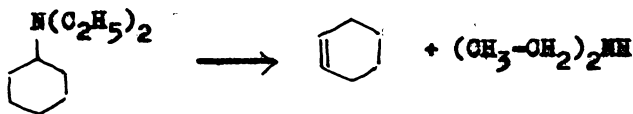
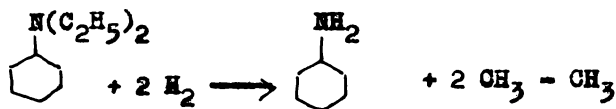
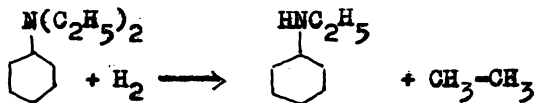
./.

Pentru lămurirea unor detalii, s-a întreprins un studiu experimental asupra comportării N,N dietilciclohexilaminei sub efectul temperaturii pe diverși catalizatori, în atmosferă de azot sau hidrogen.^{129,150} S-a lucrat în fază gazoasă, flux continuu, domeniu de temperatură 20-500°C, presiunea între 500 și 1000 mm Hg. Controlul analitic s-a efectuat prin cromatografie în fază gazoasă. Instalația a fost analogă celei prezentate în figura 20. Catalizatorii folosiți au fost: Ni/alumină, Cu-Al, Ni/cărbune activ, Co/cărbune activ, Co/alumină, Ni+Co/alumină, cremă de cupru, Ni/alumină alcalinizată, fragmente de sticlă borosilicat.

Principalele concluzii:

- confirmat rolul suprafeței specifice a catalizatorilor în activitatea lor,
- pragul de apariție a hidrocarburilor se situează în medie la 200°C, reducerea timpului de contact duce la scăderea mai rapidă a formării hidrocarburilor decât a conversiei.
- preponderente sînt reacțiile de dezalchilare la azet rezultînd N-etilciclohexilamina și ciclohexilamina.
- răspunsăteare pentru dezaminare este basicitatea aminelor; fapt dovedit de utilizarea unui catalizator alcalinizat, cînd nu are loc dezaminare notabilă.

Tinînd cont de relațiile energetice ale legăturilor din molecula studiată: C-C = 80,5; CH = 98,2 ; C-N = 55,83 și N-H = 92,2 kcal/mol¹⁵¹; se interpretează mai ușor procesul de transformare:



./.

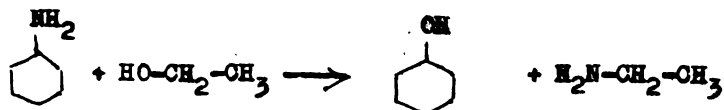
Se rup preferențial legăturile C-N dintre catena alifatică și azot. Dezaminarea, adică ruperea legăturii C-N dintre ciclul ciclohexanului și azot au loc mai dificil. Feste paralele pe umplutură de sticlă au dovedit posibilitatea dezaminării pe cale termică, la temperaturi mai ridicate. În ansamblu, astfel avem date suficiente să pledăm pentru mecanismul alchilării prin intermediar carbonilic, prin dehidrogenarea alcoelilor; ipoteza complementară dovedită experimental, întregeste tabloul acestor reacții și explică formarea hidrocarburilor. O dovadă în favoarea acestui mecanism poate aduce suplimentar, observația de la cap. 369:2 privind căreia, în reacția de alchilare a ciclohexilamini cu etanol, prezența apei în fluxul de reactanți nu reprezintă parametru semnificativ. Dacă reacția ar decurge prin dehidratarea directă a etanolului, apa prezentă nu ar fi lipsită de influență asupra mersului reacției.

3.1.3. Contribuții la elucidarea unor procese secundare însoțite ale reacțiilor de alchilare catalitică a amoniacului

Pentru tehnologia reacțiilor, precum și fenomenele fizico-chimice ce însoțesc reacțiile de alchilare catalitică a amoniacului, apoi producția până la utilizarea lor sînt de egală importanță, întrucît definesc și ele gradul de eficiență, competitivitatea. În cadrul capitolului 274. s-au descris principalele reacții secundare semnalate pînă în prezent; completînd aici cu unele date suplimentare noi.

Reacția de dublu schimb dintre amină și alcool

S-a pus în evidență la studiul experimental al alchilării ciclohexilamini cu etanol, decurgerea acestei reacții, favorizat de temperatură mai ridicată:



Această reacție nesemnălată, explică o cale prin care se formează ciclohexanolul în procesul studiat și care nu

./.

se poate exclude total din sistem, ericare ar fi combinația parametrilor tehnologici pe catalizatorul BA24P. Menționăm cealaltă cale prin dezaminarea ciclohexilaminei la ciclohexenă și hidratarea catalitică a acesteia cu apa existentă în sistem.

Fermarea de depozite solide în unele instalații de amine

se datorează existenței diverselor combinații ale aminelor cu bioxidul de carbon. La acest fenomen uneori pot concura și hidrați de amine. Bioxidul de carbon în general provine din atmosferă. Apariția unor depozite și în situația inertizărilor controlate riguros, - cenfer^m, ipetezei formulate cu ocazia lucrărilor noastre, este datorită fenomenelor de hidrogenoliză. S-a pus în evidență fermarea hidrocarburilor și în unele situații de perturbări importante în regimul de funcționare a reactorului s-a găsit în compoziția efluentului și monoxidul de carbon. Acesta, după reacția cunoscută de convertire cu vaporii de apă, reacție ce poate avea loc pe catalizatorii de alchilare a amoniacului, se transformă în CO₂.

Mai departe urmează reacția cu aminele când rezultă carbonați, carbamați, bicarbonați solizi. Pentru prevenirea acestui eveniment, este necesar și suficient urmărirea permanentă a conținutului de hidrocarburi în fluxul gazos recirculat, purjarea la nevoie, dar în special controlul riguros al funcționării reactorului în limitele admise.-

Relul hidrogenului în exces la procedeul IGPAO ¹⁵².

Procedeul de alchilare catalitică a amoniacului cunoscute lucrează cu cantități mici de hidrogen, de ordinul rapoartelor H₂/alcool = 0,5 - 5/1. Procedeul IGPAO aplică hidrogen în mare exces în domeniul 30-90/1, ceea ce înseamnă o schimbare radicală cantitativă și calitativă. Prin analogie cu reacțiile catalitice omogene în fază lichidă, se poate afirma că procedeul IGPAO decurge în mediu de hidrogen, ca "solvent" gazos. Apar în urma acestuia o serie de efecte și avantaje pozitive, principalele fiind următoarele:

a) Menținerea activității catalizatorului

Una din principalele cauze de dezactivare la catalizatorii aplicați în sinteza aminelor este dezactivarea metalelor prin oxidare, prin dizolvare, complexare și scoatere din catalizator. Cantitatea mare de hidrogen, inițial folosită pentru asigurarea vaporizării perfecte a reactanților și a unui regim hidrodinamic ameliorat față de procedeele aplicate, până în prezent, are și efect de menținere a activității catalizatorului prin menținerea stării reduse active a metalelor. O frumoasă confirmare teoretică aduce ulterior la 8 ani diferență o lucrare a lui A. Baiker¹⁵³ în care se raportează dovedirea reacției de nitrurare a catalizatorilor de Cu, Co, Ni în prezența amoniacului și rolul inhibitor al hidrogenului. În tehnologiile elaborate la ICPAO, concentrația ridicată a hidrogenului împiedică reacția de nitrurare, și după cum dovedesc faptele experimentale împreună cu cele industriale, - reușește să contracareze această concentrație diametrul cinetic mai mic al amoniacului stabilit în lucrări pe catalizatorii zeolitici moderni¹⁵⁴.

b) Îmbunătățirea proceselor de transfer prin regimul de curgere apropiat de cel ideal tip "piston"; excluderea gradientilor de concentrație. Prin viscozitatea mică și conductibilității termice ridicate se ameliorează regimul termic global, se reduce aproape la zero gradientul termic. În același timp se ameliorează distribuția timpilor de staționare, rezultatul fiind o selectivitate mai bună. Se asigură vaporizare perfectă, stare de gaz a reactanților fără condensări pe catalizator, și se reduce substanțial amoniacul vehiculat sub formă lichidă; putându-se controla direct raportul molar NH_3 /alcool prin conținutul de amoniac al hidrogenului recirculat.

c) Agent inhibitor de coroziune și ameliorare a culerii produselor

S-a demonstrat experimental efectul pozitiv asupra procesului de coroziune, conform figurii 47. De asemenea observații practice dovedesc că produsul obținut

./.

in condiții cînd este prezent masiv hidrogenul este de
culeare deschisă, proprietate avantajoasă în toate proble-
mele de desfacere.

d) Restrîngerea unor reacții secundare În primul rînd
cele de dehidrogenare sînt frîmate: nu s-au decelat aldehide,
cetone, nitrili în produsul brut. Faptul, că nu au loc masiv
reacții de hidrogenoliză, se datorește regimului tehnologic
blînd de temperatură scăzută relativ - și efectului specific
al presiunii parțiale mari al hidrogenului care are rol in-
hibitor.

./.

4. CONCLUZII GENERALE

Lucrarea reprezintă o sinteză a contribuției autorului la realizarea programului de fabricație internă și intermediarilor amonici din seria alifatică și în parte aliciclică, consecința directă fiind caracterul puternic aplicativ și dezvoltarea cu precădere în ampleare. Aprefundarea teoretică înseamnă volumul mare de lucrări, în măsura necesităților impuse de scopul final. Studiile teoretice și lucrările experimentale efectuate conduc la următoarele concluzii:

a) Analiza critică a literaturii din domeniu, a procedeelelor cunoscute pînă în prezent, în strînsă relație cu condițiile noastre tehnico-economice constituie baza jalonării strategiei generale de concepție a cercetării și procedeelelor elaborate în cadrul Institutului de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice (ICPAO) din Mediaș.-

b) S-a efectuat o analiză termodinamică a sistemului de reacții formulate ca probabile în procedeul de obținere a aminelor alifatice aliciclice prin alchilarea catalitică a amoniacului cu alcooli. Calculele termodinamice, termochimice și cele privind compoziția la echilibru au demonstrat efecte termice moderate - prin aceasta simplificarea unei probleme a tehnicii reacțiilor - și rolul temperaturii ca parametru important în selectivitatea procesului. S-a pus în evidență rolul presiunii în restrîngerea reacțiilor secundare nedorite, stabilind profit tehnologic maxim în domenii de presiuni reduse: între 1-20 bari. Din analiza compoziției la echilibru a reieșit inoportunitatea conducerii sistemului la starea de echilibru, și avantajul aplicării unui flux tehnologic continuu.

c) Corelarea rezultatelor calculului compoziției la echilibru cu raționamente de ordin structural a dus la presupunerea, apoi dovada experimentală a împiedicării sterice a formării triizobutilamnei, fapt important în

concepția și realizarea performantă a tehnologiei de obținere a diizebutilaminei.

d) Lucrarea oferă un model de gândire și procedură la selecția catalizatorilor potențiali pentru procedeul de alchilare a amoniacului prin excludere și analogii teoretice - practice, rezultând în final un catalizator conținând Ni și Co pe alumină, la concentrații aproximativ pe jumătatea celor uzuale, care s-a dovedit aplicabil în tot domeniul aminelor până la C 6 și este superior din toate punctele de vedere mostrelor testate de la firmele Huls, Höchst, Harshaw. Rezultatele s-au confirmat în instalație industrială.

e) S-au urmărit caracteristicile catalizatorilor testați în reacția de alchilare; atât în stare proaspătă inițială cât și dealungul exploatării, stabilind corelații importante între activitate, selectivitate și proprietățile catalizatorilor. Acestea pot servi pentru controlul preparării, precum și pentru ameliorarea catalizatorilor, sau elaborarea de noi tipuri mai performante.-

f) A fost concepută și confecționată o instalație de laborator în flux continuu, fază gazoasă pentru studiul preliminar al catalizatorilor de alchilare a amoniacului și pentru studiul reacției inverse de descompunere a aminelor. S-au testat peste 30 de catalizatori, efectuând o preselecție în vederea pilotării; în condiții de operativitate și precizie ridicată.

g) A fost construit pe baza datelor teoretice și experimentale o instalație pilot, oferind condiții de lucru sub presiune, pe o plajă largă de temperatură, debite și raport molar dintre reactanți, cu recircularea unor componente gazoase sau lichide. Ansamblul de lucrări efectuate a permis testarea catalizatorilor preselecțai la nivel de laborator, îmbunătățind catalizatorul inițial de Ni/alumină, ajungând în final la catalizatorul optim Ni+Co/alumină și stabilind cadrul general al tehnologiei de obținere a aminelor alifaticе și aliciclice.

./.

h) Aplicând metoda matematică în studiul experimental al reacției de alchilare catalitică a ciclohexilaminei cu etanol s-a stabilit semnificația parametrilor independenți, s-a elaborat model liniar pentru conversie și selectivitate, apoi dezvoltând investigațiile în profunzime pe linia de cea mai mare pantă s-au obținut modele liniare mai precise pentru conversie, selectivitate și selectivitate suplimentară ca raport produs monoalchilat/produs dialchilat. Cel mai important rezultat constituie demonstrarea imposibilității reducerii la zero a ciclohexanolului produs secundar.

i) Problema ciclohexanolului a impulsionat o nouă concepție tehnologică, ceea ce a dus la elaborarea procedurii de alchilare simultană dublă a amoniacului cu ciclohexanol și etanol, în vederea obținerii N- etil ciclohexilaminei, - procedeu care s-a dovedit generalizabil pentru sinteza aminelor secundare cu radicali diferiți, prin aceasta posedând o tehnologie practic universală, modernă în domeniul aminelor alifatiche și aliciclice până la C6.

j) Aspectele separării componentelor din produsul brut s-au tratat la egală importanță cu cele de sinteză; confecționând utilaje de nivel superior pentru verificarea experimentală a schemelor elaborate; cunoscând dificultățile caracteristice ale acestor sisteme cu amine, alcooli, apă, amoniac. S-au verificat și corectat o serie de compoziții azeotrope, s-au determinat azeotropii noi neșemnalăți în literatură; iar schemele de separare sînt competitive pe plan mondial în privința consumurilor energetice și a calității produselor. Toate aminele obținute se situează în domeniul de puritate 98-99,9%.

k) Prin studiul alchilării catalitice în seria butanolilor izomeri s-a putut aduce dovada experimentală a mecanismului de reacție prin dehidrogenare drept treaptă intermediară. Concurent s-au reliefat influența structurii asupra reactivității.

./.

l) S-a elaborat ipoteză nouă privind mecanismul formării hidrocarburilor; prin reacția de dezaminare a aminelor formate, când rezultă amoniac sau amină și hidrocarbură, de regulă saturată, fiind prezent hidrogenul. S-a evidențiat pe cale experimentală efectul major al temperaturii în această reacție de dezaminare, precum și posibilitatea decurgerii ei atât pe cale de activare catalitică cât și termică la temperatură mai ridicată. Stabilit pragul de temperatură pentru această reacție.

m) În studiul reacției de alchilare catalitică a aminelor primare cu alcooli s-a găsit existența reacției de dublu schimb între reactanți când rezultă un nou alcool și o nouă amină primară. Reacția nu a fost semnalată în literatură.

n) Studiul descompunerii catalitice a aminelor a demonstrat rolul bazicității lor în interacțiunea cu catalizatorul, complectînd prin aceasta argumentele pentru etapa limitativă de viteză de reacție, care este desorbția aminelor formate de pe catalizator.

o) În total s-au elaborat 15 procedee sau variante de sinteză pentru amine alifatice, aliciclice primare, secundare, terțiare, respectiv secundare cu radicali diferiți; toate protejate prin brevete RSR; în parte și străine și aplicate sau în perspectiva aplicării pe platforma chimică Rm.Vilcea. Procedeele ICPAO se caracterizează prin flux continuu, fază gazoasă, aplicarea unui mare exces de hidrogen, reactoarele fiind de tip integral, izoterm.

p) Avantaje ale procedeelelor ICPAO față de procedeele aplicate pe plan mondial:

- catalizator general aplicabil, conținut redus de metale, recuperabile după inactivare,
- parametrii tehnologici mai scăzuți
- conversii, selectivități egale sau mai bune
- durată hidrogenului în exces durată de exploatare mărită de 5-10 ori a catalizatorului, reducerea

aproape totală a produselor secundare, stabilitate ridicată a instalațiilor, practic lipsă de coroziune, simplificarea circuitului de amoniac, polivalența instalației, productivitate ridicată și excluderea totală a poluării mediului ambiant.

- excluderea cuptearelor supraîncălzitoare cu flacără deschisă.

r) Colateral cu studiile de concepție propriu-zise s-au rezolvat o serie de aspecte privind coroziunea, stabilind rolul inhibitor al aminelor și mai cu seamă a hidrogenului. S-a pus în evidență efectul negativ al apei ca agent de frinare a efectelor inhibitoare ale aminelor și hidrogenului. S-a găsit o dependență logaritmică între efectul hidrogenului și a presiunii sale parțială din sistem. Lucrările efectuate arată că în aceleași condiții viteza de coroziune este mai mare în fază lichidă decât în fază de vapori. Pe aceste baze concrete s-a selecționat materialul de construcție pentru instalația industrială, - drept oțelul carbon obișnuit, cu efecte mari în reducerea investiției.

s) Aplicarea industrială a procedeelor elaborate a confirmat justetea concepției teoretice și experimentale, reproducând rezultatele stabilite atât în sinteză cât și separare; demonstrând o fiabilitate și siguranță deosebită a procedeelor ICPAO. Realizarea programului de intermediari aminici pe platforma Rm.Vâlcea denotă un înalt grad de integrare și valorificare superioară, conform figurii 48; cu aceasta devenind cel mai important grup de amine din țară și potențial exportatori de produse, licență, instalații, catalizatori.

./.

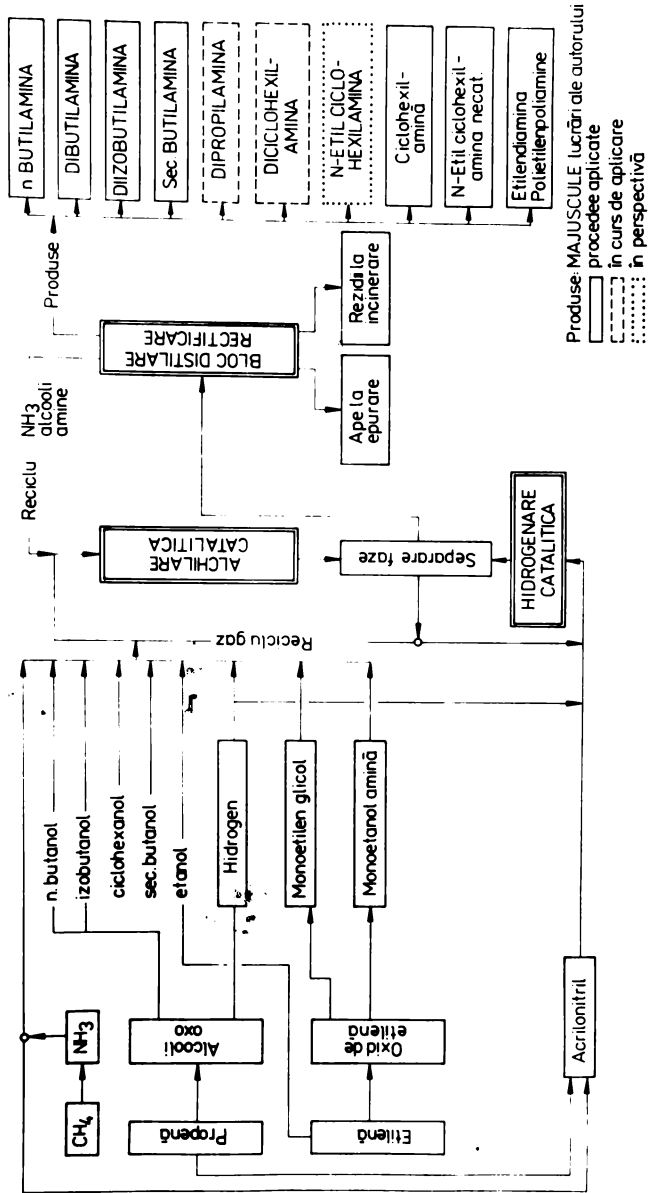


Figura 48. PERSPECTIVA GRUPULUI DE AMINE DE LA C. I. P.A. RÎMNICU VÎLCEA.

5. B I B L I O G R A F I A

1. S.Serban, C.Făgărășan, A. Buzăș, et al: Intermediari aminici pentru substanțe agrochimice și alte produse. Grupul de fabricație de la CIPA Rm.Vilcea în prezent și perspectivă. Sesiune de comunicări omagial. Institutul Central de Chimie București, 1983. Nepublicat
2. I.Ponyi: Magyar Kémikusok Lapja. 39, p.309 (1984)
3. A. Delzeune : L'industrie Chimique 55, p.57, 91 (1968)
4. V.A. Krishnamurthy și MRA Rao: High pressure catalytic ammenolysis of alcohols. F 1068 - fond ICPAO Mediaș
5. V.A. Nekrasova și N.I. Suikin: Uspehi Himii 34, p.1945 (1965)
6. N.S. Kozlov și N.I. Paneva: Zhur. Obschei Khim 25, p.183 (1955)
7. V.V. Belcev și N.I. Suikin: Zhur.Obschei Khim 26, p.2218(1956)
8. R.Rice, E. Kehn și D. Lester: J.Org. Chem. 23, p.1352 (1958)
9. A.N. Bașkirov, On.B. Kagan și G.A. Kliger: Brevet URSS 133890 - 10 dec.1960 cf.CA 55, 14308 j (1961)
10. F.V. Belcev et al: Izv.Akad. Nauk. SSSR. Otd Khim.Nauk. 1959, p.710
11. Iu.B. Kagan et al: Nefte khimia 1, p.403 (1961)
12. L.Baum: " Über die katalytische Alkylierung von Ammoniak". Zürich. 1945 p.7,28.
13. G.K. Boreskov: Kinetik Katal. 1970, p.5
14. V.A. Reiter: Katal.Katal. 1968, p.47. cf. CA 70, 61507
15. M.A. Popov și N.I. Suikin: Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk. 1955, p.275
16. B.A. Klinger et al: Neftekhimii 11, p. 80 (1971)
17. Socete'Industr. des. dérivés de l'acétylène. Brevet Francez 1113411 - 29.03.1956. cf. CA 52, 13054 d(1959)
18. R.I.Shirley și G.P. Speranza: (Jefferson Chem.Co) Brevet USA 3128311-7.04.1964 cf.CA 61, 574, d(1964)

19. J.D.Zech (Atlas Chem.) Brevet USA 3347926-17.10.1967
cf. CA 68, 12460 S (1968)
20. Atlas chem. Ind. - Brevet Britanic 1101922 - 7.02.1968
cf. CA 68, 114049 g (1968)
21. B.A. Boletov și L.K. Swirnova; Zhvr.Obsch.Khim. 26,
p. 1662, (1956)
22. Cellulose-Polymers et Derivés "Cepede" SA - Brevet Bri-
tanic 847799 - 14.09.1960 cf. CA 56, 3423 B (1962)
23. F.V. Belcev; Tr.Belorus Selskhoz. Akad. 42, p.2328,
(1968)
24. K.Adam și E. Haarer (BASF) Brevet Franța 1483299-
02.06.1967 cf. CA 69, 10080 (1968)
25. BASF Brevet Francez 2.066.157 - 10.09.1971
26. H. Corr et al (BASF) Ger. Offen 1950604-22.04.1971
cf. CA 75, 36071 m (1971)
27. A.E. Agronomov; Vestn.Mosk. Univ. Ser, II. Khim. 8, p.50
cf. CA 59, 10793.
28. Iu.B. Kagan et al; Neftekhimia 2, p.619, (1967)
29. Iu. B.Kagan et al; Izv. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim.
Nauk. 1961, p.468.
30. W.Richarz et al; Helv. Chim. Acta 45, p.2154 (1962)
31. D.M. Fenton (Union Oil Co) Brevet USA 3708539-02.01.1973
cf.CA 78, 124001 f(1973)
32. Masaru Ichikawa et al (Sagami Chem. Res. Cent) Brevet
Jap. 7338293 - 05.06.1973. cf. 79, 70643s(1973)
33. V.A. Krishna murthy și MRA Rao; High presure catalytic
ammonolysis of alcohols. F. 1068-fond ICPAO Mediaș
34. E.D. Radcenko et al; Brevet URSS 151676-15.11.1962
cf. CA 58, 1077 f (1963)
35. L.I. Vlodayko et al; Vestsi Akad. Nauk B SSR. Ser.
Khim. Nauk 1974 p.35 cf. CA 82, 64771.
36. A. Cobzaru (Petrochim) Ger. Offen 2211002-30.XI.1972
cf.CA 78, 74253 s(1973)
37. Hiroshi Uchiyama (Toyo (e)) Brevet Japon. 74101299-25.09.
1974. cf. CA 82, 61277 k (1975)
38. Ch. W. Nesby și K.G. Huebner (Nalco Chem) Ger. Offen
2126235 - 14.XII.1972 cf. CA 78, 6289j (1973)

./.

39. P.B. Weiss: Erdöl und Kohle : 18, p. 525 (1965)
40. L.A. Hamilton (Mobil Oil Co) Brevet USA 3.384667-21.e5.1968 cf. CA 69, 86340 v (1968)
41. N.S. Kozlov et al: Uch.Zap. Perm. Gos. Pedag.Inst. 1965. cf. CA 66, 28323.
42. N.S. Kozlov și L. Ahmetina : Dekl. Akad. Nauk SSSR. 85, p. 91 (1952)
43. Katalysatorenwerke Houdry-Hüls. "Katalysator Verkaufsprogramm" 1980.
44. The Harshaw Chemical Co: "Harshaw Catalysts for Industry" 1980
45. P. Kan: "High.Polym" Vol. 27. 1972. p. 155
46. H. Corra et al (BASF) Ger. Offen 1953263-17.e2.1972 cf. CA 76, 112663u (1972)
47. BASF - Brevet France 2066157-10.e9.1971
48. N.S. Zakirev: Nauch.Tr.Bukhar. Gos. Ped. Inst. 1967, p.36
49. V.Iu. Sak, Tr. Belorus Selskoh.Akad. 31, p.89, (1959)
50. M.A. Popov și N.I. Suikin: Izv.Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk. 1950, p.870.
51. A. Farkas: Hydrocarbon Processing 1978, p.214
52. R. Tițeica și C.Apostel Rev.Chim. 32, p.1174,(1981)
53. - I.E.C. 1948, p. 2347.
54. O.Nebesh și T.J. Sullivan: Amination of ethanol. The Harshaw Chemical Company 1972. Us intern.
55. AN Baškirev et al: Brevet URSS 133890 - 10 dec.1960 cf. VA 55, 14308 j (1961)
56. L.R. Pittwell și R.I. Young (ICI) Brevet USA 2734873-14.e2.1956 cf CA 50, 10310 c (1956)
57. Earnechika Yamamoto și Hidee Yatsugi (Shokubai Co) Brevet Japan 7530804-27.e3.1975 cf. CA 83, 58081 g (1975).
58. A.C. Stevenson : I.E.C. 44, p.1983, (1952)
59. W. Richarz et al: Helv. Chim. Acta 42, p.2212(1959)
60. A.A. Balandin et al: Dekl.Akad. Nauk. SSSR 161, p.851, (1963)
61. S.Baron (Fine Organics Inc) Brevet USA 3.732.311-08.e5.1973 cf. CA 82, 139297 p (1975).

./.

62. J. Petre: "Heterogen Katalizátorek". M.K. Budapest 1964.
63. F.F. Degering "Considerațiuni asupra compușilor organici cu azot". Ypsilanti: Michigan 1950. D 526-fund ICPAO Mediaș
64. W. Reppe, M. Heintzeler și N.r. Kutepov (BASF) Brevet RFG 926847 - 25.04.1955 cf. CA 52, 3872 f(1958)
65. F.Morris et al: J. Org. Chem. 27, p.2209, (1962)
66. M.I. Iakușkin: Himiceskaia Prom. 1966 p.493.
67. M.A. Pepev și N.I. Suikin: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 101, p.273. (1955)
68. "Metedicum Chemicum" Vol. 6. Stuttgart 1974
69. N.S. Kezlev și S.O. Kezintser(Inst.Chim.Org. Fiz.Acad. RSS Belorus) Brevet URSS 455944-05.01.1975 cf. CA 82, 124721 (1975)
70. L. Markó și J. Bakes : J. Organomet. Chem. 81, p.411 (1974)
71. V.Griguard : "Tratat de Chimie Anorganică" vol. 12 Paris. 1964.
72. P.H. Groggins: "A. szintetikus szerves vegyipar alapeljárásai". M.K. Budapest 1958.
- 73.A. Buzás : Catalizatori și procedee catalitice pentru aminarea reductivă a funcțiunilor oxigenate fundamentale sau derivate. Nerepublicat.
74. M.Ravindram și K.S. Murthy : Hung J. Ind. Chem. 9, p.347, (1981)
75. M.R. Musaev et al: Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR 20, p. 27 (1964)
76. U.Nivalatov și Iu.O. Karimov: Sb.Nauch. Soobch. Dagest. Univ. Kaf. Khim. 1971, p. 20 cf.CA 77, 47622
77. P.A. Lupanov et al: Khim. Prom. 1975, p. 99
78. V.E. Vasserberg et al: Zh. Fiz. Khim. 35, p.858, (1961)
79. V.E. Vasserberg et al: Izv. Akad. Nauk. SSSR.Otd. Khim. Nauk, 1959, p. 363.
80. M. Bartók et al: Kémiai Közlem. 45, p.335, (1976)
81. A.N. Bașkirev et al: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 201, p.847 (1971).
82. R.H. Fridman et al: Neftekhimia 12, p.91 (1972)

83. Kazuhisa Nakajima și Tsuneco Sato (Nippon Co) Brevet Jap. 7439966-3e.10.1974 cf. CA 82, 139433 e(1975)
84. Takasaki Kaeru et al: Mem. Fac-Eng. Osaka City Univ. 14, p.159, (1973), cf. CA 82, 72311.
85. K.J. Miller: J. Catal. 22, p.6e (1972)
86. A.S. Sultanov, N.A. Khasanova și F.S. Sarpeva Brevet URSS 342115 - 14.07.1972 cf. CA 78, 71437u (1973)
87. A. Krause: Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 19, p.79 (1971).
88. H. Jörg: J. Catal. 24, p.211 (1972)
89. M. Dobrevolski et al. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 107, p. 343 (1981)
90. P.Tétényi et al: " Fémekkel katalizált heterogén szénhidrogén reakciók". Akadémiai K.Budapest 1974.
91. Ph. François et al: Ing. Chimie N 258 , p.115(1985)
92. A.H. Weiss: Chem. Eng. Progr. 69, p.59 (1973)
93. M. Bakes: Magyar Kémikusok Lapja 23, p.27e (1968)
94. Gy. Samló: "Vegyipari eljárások" M.K. Budapest 1974
95. K.Winnacker și L.Kühler: "Génie Chimique".Ed. Eyrelles Paris 1963.
96. E.Dutkay et al: Brevet RSR 63243/14.09.1976
97. A. Buzás et al: Brevet RSR Nr. 65225/1976.25.e2
98. I.Hudea et al: Brevet RSR 74241/25.e2.198e
99. H.J. Neumann: Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem Brennstoff Chem. 25, p.12 (1972) cf. CA 76, 115478
100. Matsuyama Hisayoshi: J. Chem. Eng. Japan 5, p.427 (1972) cf. CA 79, 127739.
101. C.Mc Greavy et al: A.I.ChE E.J. 19, p. 174 (1973)
102. Sim. Do Hyan et al: Hwahak Kwa Hwahak Kongop 1972, p.286, cf. CA 79, 55282.
103. G.A. Kliger et al: Neftekhimia 9, p.433 (1969)
104. G.A. Kliger et al: Neftekhimia 13, p.116, (1973)
105. G.A. Kliger et al: Neftekhimia 13, p. 265 (1973)
106. L. Kisgergely et al (Péti Nitrogénművek) Brevet Hung-
teljes 213 - 08.e4.197e cf. CA 74, 41889 t(1971).

107. R.C. Lemon și R.C. Myerly (Union Carbide) Brevet USA Nr. 3022349 20 febr. 1962 cf. CA 56, 15364 g (1962)
108. M. Preisich : "Vegyipari termékek". M.K. Budapest 1974
109. Chun Kil W: J.Chem. Eng. Data 20, p.58 (1975) cf. CA 82, 77673
110. E.A. Rașkevskaja et al: Ukr. Khim. Zh. 29, p.1023 (1963)
111. V.E. Bogoslovski și A.I. Shaumlin : Teor. Osnovi Khim. Techn. 1968, p.384
112. G. Guerreri: B.C.E. 13, p.83 (1968)
113. C.Pyle și C.M. Turner: (E.I. du Pont) Brevet USA 2777807-15.01.1957 cf. CA 51, 5330 g(1957)
114. F. Wichterle: Chem. Listy 58, p.142 (1964) cf. CA 60, 11634.
115. J.Feldman și I.K. Seyler (Național Distillers) Brevet USA 3417141 - 17.12.1968. cf. CA 70, 67577 g (1969)
116. G.S. Semekh și E.N. Hawkes (Union Carbide) Brevet USA 3433788-18.03.1966 cf. CA 70, 98327 e (1969)
117. P.O. Lenel și W. Featherstone (ICI) Brevet USA 3850760-26.11.1974 cf. CA 82, 139298 q (1975)
118. Iu.A. Ostroumov : Khimiya 1969 , p. 37 cf. CA 76, 28239
119. A.Z. Dadekian (Baird Chem-Ind) Brevet USA 3440283-22.04.1969 cf. CA 71, 90783 a (1969)
120. I. Isaacire și R.P. Ferzel: Génie Chimique 86, p.101 (1961)
121. A. Buzás : "Proces tehnologic pilot pentru sinteza diizobutilaminei" ICPAO Mediaș 1974.
122. A. Buzás: "Proces tehnologic pilot pentru sinteza secundar butilaminei" ICPAO Mediaș 1975
123. A. Buzás : "Proces tehnologic pilot pentru sinteza N-etil, N-nbutilaminei" ICPAO Mediaș 1977.
124. A. Buzás: "Proces tehnologic pilot pentru sinteza butilaminei normale" ICPAO Mediaș 1983.
125. A. Buzás : "Obținerea diciclohexilaminei" Referat tehnic ICPAO Mediaș 1984.
126. A. Buzás : "Proces tehnologic pilot pentru sinteza catalitică a N-etil ciclohexilaminei într-o singură treaptă plecând de la ciclohexanol" ICPAO Mediaș 1983.
127. A. Buzás : "Proces tehnologic pilot pentru sinteza etilaminelor prin valorificarea acetonitrilului" ICPAO Mediaș 1970.

128. A. Buzás : "Proces tehnologic pilot pentru sinteza N-etilciclohexilamnei prin alchilarea catalitică a ciclohexilamnei cu etanol" ICPAO Mediaş 1982
129. A. Buzás: "Valorificarea N,N dietilciclohexilamnei" Referat laborator. ICPAO Mediaş 1977.
130. K.K. Verma și L.K. Saraswamy : I.E.C. Fundamentals 4, p. 389 (1965)
131. Colectiv Leuna: "Gásek, folyadékok, termodinamikai anyagi jellemzőinek Számítása" M.K. Budapest 1972
132. R.C. Reid et al: "The properties of gases and liquids" Ed. III. Mc. Graw - Hill. New-York 1977
133. D.M. Rihani: Hydrocarbon Processing 47, p. 111(1968)
134. W.D. Good și R.T. Moore: J.Chem. Eng. Data 15, p.150 (1970)
135. M. Habada și Z. Seha : Chem. Zvesti 1956, p.23
136. H.Y. Kandiner și S.R. Brinkley jun: I.E.C. 1950, p.850
137. I. Lasseire și Co Van Long: Bull. Sec. Chim. Fr. 1960, p.2004.
138. J.F. le Page et al: "Catalyse de contact" Techip-Paris 1978.
139. P.G. Ashmore: "Catalysis and inhibition of chemical reactions" Butterworths. London. 1963.
140. Maria Ciugudeanu, Silvia Gabor, Maria Gocan, Gabriela Ivănescu și A. Buzás: Rev. Chim. 36, p.667(1985)
141. A. Buzás et al: Brevet RSR Nr. 88697/1985
142. A. Buzás et al: Dosar OSIM Nr. 117740/1985
143. J.B. Hendrickson et al: "Chimie Organică" Ed. Stiințifică București 1976.
144. A. Buzás et al: Rev. Chim. 32, p.366 (1981)
145. Tomida Minoru et al: Chem. Lett. 1973, p. 375
146. F. Lena: Ateneo Parmense . Sic. 8, p.33 (1972) cf. CA 78, 108676.
148. N.S. Kozlov et al: Dokl. Akad. Nauk B.SSR 19, p.950 (1975) cf. CA 82, 129708
149. V.S. Levciuk : Kineti Katal. 4, p.459 (1973)
150. A. Buzás : et al: Rev. Chim. 33, p.710 (1982)
151. F. Daniels și R. Alberty : "Physical Chemistry" Ed. III. John Wiley New-York - London-Sydney 1966.

./.

152. A. Buzás et al: Brevet R.S.R. Nr. 81949/1983.11.03
153. A. Baiker: I.E.C. Proc. Res. Dev. 20, p.615 (1981)
154. S.M. Csicsery: Zeolites. 1984, p.202
155. A. Buzás et al: Brevet RSR Nr. 86262/1984
156. C.Făgărășan et al: Brevet RSR Nr. 53953/29.10.1971
157. A. Buzás et al: Brevet RSR Nr. 58341/30.05.1972
158. A. Buzás et al: Brevet RSR Nr. 78805/1981
159. A. Buzás : Brevet RSR 65375/13.05.1978
160. A. Buzás și C. Făgărășan: Dosar OSIM 118448/1985
161. Elisabeta Belea, Lucia Levința și A. Buzás: Congresul Național de Chimie. București. 11.14.09.1978.
2D 47
162. P.Popescu et al: Rev. Chim. 22, p.327 (1971)
163. A. Buzás et al: Rev. Chim. 22, p. 656 (1971)
164. C. Bolivar: Teză de doctorat. Univ. "Claude Bernard"
Lyon. 1974. p.43.

—//—