

MINISTERUL ȘTIINȚEI ȘI ÎNVĂȚĂMÂNTULUI
UNIVERSITATEA TEHNICĂ TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

PAVEL-ANTONIU PETROV

CONTRIBUȚII LA SINTEZA UNOR NOI COMPUȘI ORGANICI
CONȚINÂND FOSFOR ȘI AZOT CU APLICAȚII ÎN
REALIZAREA UNOR SISTEME REACTIVE SAU ADITIVE

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Prof.dr.ing. RADU VÂLCEANU

- 1994 -

Prefață

Dintre elementele sistemului periodic, se apreciază că, după atomul de carbon, atomul de fosfor este cel care oferă cele mai multe posibilități de dezvoltare a domeniului de sinteze chimice organice.

Numeroasele investigații privind structura și reactivitatea compușilor organici ai fosforului au dus la elaborarea mecanismelor de reacție, concomitent cu discutarea pe baze teoretice noi a implicațiilor ce apar datorită legăturilor chimice specifice atomului de fosfor.

Dar nu numai aspectele teoretice au contribuit la dezvoltarea compușilor organofosforici, ci și aplicațiile numeroase și variate ale acestora, dintre care două au stat în centrul atenției autorului acestei lucrări. Amândouă au la bază **proprietatea unor compuși organici ai fosforului, atunci când se află în anumite proporții într-un sistem, de a influența sau modifica stabilitatea termică sau mecanismul proceselor de combustie ale sistemului de bază.**

Referitor la prima aplicație, se poate afirma că un domeniu în care compușii organici ai fosforului și-au găsit o serioasă cerere (în sensul consumării unor cantități care în unele țări depășesc pe cele ale insecticidelor) îl constituie industria petrochimică, pentru îmbunătățirea calității benzinelor, uleiurilor și a lichidelor funcționale. Modernizarea tehnologiilor de prelucrare a țiteiului nu a fost suficientă pentru realizarea ansamblului de proprietăți impuse combustibililor și lubrefianților de funcționarea optimă a unui motor. De aceea se recurge la aditivi. Ei reprezintă o metodă atractivă de compensare și menținere a calității produselor la un nivel superior în condiții de productivitate și economicitate.

Cercetările privind fenomenele "arderii" și modul în care procesele de "combustie" pot fi "influențate" prin prezența în sistem a aditivilor se desfășoară încă de la începutul secolului XX. Dezvoltarea rapidă (din punct de vedere calitativ și al sortimentelor) a aditivilor de carburanți și lubrefianți pentru motoare, este rezultatul unor eforturi continue, care, sub imperiul crizei mondiale a petrolului din anii 70, au căpătat noi și semnificative dimensiuni.

În ce privește a doua aplicație, este cunoscut faptul că există un continuu interes pentru realizarea de **materiale cu rezistență sporită la flacără**, care au importante aplicații atât în domeniul civil și gospodăresc cât și cel militar.

Tehnica aeronautică, construcțiile aerospațiale, fabricația actuală a automobilelor necesită diferite materiale rezistente la flacără: - de la elemente de tapițerie până la fluidele funcționale din sistemul hidrodinamic al turboreactoarelor.

Marea varietate cât și numărul imens de compuși chimici ce pot fi utilizați pentru modificarea caracteristicilor de termostabilitate sau de combustie ale sistemelor de bază (din care ei fac parte) au impus necesitatea unor delimitări de domenii, în funcție de diferite criterii, între care cel structural poate fi definitoriu pentru specialiști: în centrul atenției autorului acestei lucrări s-au aflat compușii organici având ca element central de bază, atomul de fosfor.

Efectele sinergetice dintre atomii de fosfor și azot (sau clor sau sulf) cât și prezența în structură a unor grupe funcționale cu multiple posibilități de transformare, au fost criteriile de bază pentru stabilirea principalelor direcții de cercetare experimentală.

Lucrarea este structurată pe zece capitole grupate în două părți: în prima parte se prezintă o sistematizare a informațiilor din literatura de specialitate privind principalele tipuri structurale de compuși organofosforici ce pot fi utilizați în calitate de aditivi pentru carburanți (Secțiunea 1: Capitolul I), sau în calitate de aditivi pentru lubrefianți (Capitolul II) și respectiv în calitate de ignifuganți (Capitolul III).

Dat fiind numărul mare de poziții bibliografice, pentru ușurarea sistematizării informațiilor s-a adoptat un sistem propriu de clasificare și codificare pentru transpunerea pe terminalul unui calculator.

În urma sistematizării tuturor informațiilor din literatura de specialitate au fost selecționate câteva structuri speciale de compuși organici utilizați ca aditivi de benzine, uleiuri sau pentru fluide funcționale cu rezistență la flacără (Secțiunea 3: Capitolul IV), iar în continuare au fost prezentate principalele tipuri de reacții chimice pe baza cărora s-a conceput planul de sinteză a noilor tipuri de fosfonați (Capitolul IV).

Cum s-a efectuat documentarea pentru această lucrare?

În culegerile de informații s-a insistat pe perioada de după anii 1970-1972, când au apărut cele mai importante monografii din domeniu: "Himija j tehnologija prisadok k maslam j toplivam" de A.M. Kuliev și respectiv "The Chemistry and Uses of Fire Reterdants" de J.K. Lyons.

Documentarea primară a fost efectuată după Referantivnij Zurnal Khimij și Chemical Abstracts, când au fost luate în evidență peste 5500 de poziții bibliografice, pe baza cărora după selectare, s-au comandat și obținut peste 2500 de descrieri de invenții de la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci București, iar altele neexistente în fondul documentar au fost solicitate din străinătate.

Articolele din revistele de specialitate au fost obținute sub formă de xerocopii de la diferitele biblioteci din țară sau străinătate prin serviciile realizate de Institutul Național de Informare și Documentare, Oficiul de Informare și documentare pentru Industria Chimică "Chiminform", Biblioteca Institutului de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare Rafinării Ploiești.

Informațiile privind aplicațiile, eficacitatea, metodele de analiză și testare a aditivilor s-au bazat pe articole xerocopiate din revista "Himija j tehnologija topliv j masei" a cărei colecție 1980 - 1990 a putut fi consultată grație amabilității personalului de la Biblioteca Tehnică a Societății comerciale "ROMTENSID" S.A. din Timișoara.

Dintre monografiile care au fost obținute sub formă de împrumut de la diferite biblioteci din străinătate, prin intermediul Centrului Național de Schimb al Bibliotecii Naționale de Stat sau Biblioteca "V.I. Lenin" din Moscova, trebuie amintite: "Organophosphorus reagents in organic syntheses" de J.I.G. Cadogan, "Zarubejnije topliva, masla j prisadki k maslam" de I.E. Vinogradova, "Synthetic Oils and Additives for lubricants", "Lubricant Additives" și "Corrosion Inhibitors" de M.W. Ranney, "Metal-Based Lubricant Compositions" de H.M. Drew etc.

Cele mai recente informații privind sinteza unor noi tipuri de compuși organo-fosforici, au fost obținute prin corespondență directă pe baza adreselor selectate din "Current Contents", cu autori din diferite țări: Polonia, Japonia, Australia, SUA, Germania, Rusia, Canada, Franța, Anglia.

În partea a II-a - PARTEA EXPERIMENTALĂ sunt prezentate principalele direcții de cercetări originale pentru sinteza unor noi tipuri de fosfonați conținând și alte elemente active (azot, clor sau sulf) ce pot avea efect sinergetic cu fosforul în modificarea comportării la diferite procese termice a sistemelor de bază în care sunt introduși în diferite proporții.

Sunt prezentate sistematic rezultatele experimentale privind sinteza, izolarea și metodele de analiză folosite pentru caracterizarea unor noi tipuri structurale de fosfonați nedescrși în literatură:

- A. Fosfonați cu resturi propionamido-metilen-ureice.
- B. Dialchilaminoalcanfosfonați cu elemente structurale de tip β -cianoetil.
- C. Di-(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2- tricloretil-fosfonați.

Sunt prezentate și rezultatele experimentale privind cinetica și mecanismul unor reacții de bază din cadrul programului de cercetare:

1. Reacția de condensare în cataliză acidă a N-metilol-acrilamidei cu ureea.
2. Reacția de adiție a unor dialchilfosfiți la acril-amido-metilen-uree.
3. Reacția de β -cianoetiliare a NH_3 (gaz).
4. Reacția de tip Kabachnik-Fields dintre dialchilfosfiți, N,N-bis-(β -cianoetil)-amină și un compus carbonilic.

5. Reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol.

În capitolul IX sunt prezentate rezultatele studiilor experimentale la nivel de laborator, pilot sau industrial privind eficacitatea noilor compuși organofosforici sintetizați în utilizarea lor ca ignifuganți pentru textile, lemn, mase plastice, lacuri și vopsele.

Realizarea programului de cercetare al acestei lucrări și mai ales valorificarea acesteia sub formă de teză de doctorat n-ar fi fost posibile fără îndrumarea și sprijinul direct de care am beneficiat la toate fazele din partea conducătorului științific, prof.dr.ing. Radu Vâlceanu, față de care trebuie să-mi exprim cea mai înaltă considerație. În același timp trebuie să mulțumesc și altor colaboratori din cadrul Institutului de Chimie Timișoara pentru amabilitatea și ajutorul ce mi l-au acordat de fiecare dată.

Vreau să mulțumesc întregului colectiv de cadre didactice și tehnice de pe Platforma U.T.T (disciplinele de Coloranți și Produse Farmaceutice ale Facultății de Chimie Industrială).

Îmi exprim toată considerația față de d-l prof.dr.ing. Romulus Palea pentru referințele, îndrumarea și sugestiile încurajatoare nu numai la elaborarea acestei lucrări, cât și în toate etapele de educație de care am beneficiat în cadrul Laboratorului de Cercetare de pe Platforma U.T.T.

Mă simt foarte îndatorat față de întregul colectiv de ingineri din cadrul Laboratorului de Cercetare și Microproducție U.T.T., atât pentru înțelegerea manifestată de-a lungul întregii perioade de elaborare a acestei lucrări și nu mai puțin pentru interesul și concursul lor direct în toate etapele de realizare a acestei lucrări: documentare și sinteze (ing. Melania Lăscuț și sing. Rodica Alpredi), metode de analiză (ing. Doina Lucaciu și ing. Ana Dragoș), cât și aplicare (ing. Monica Pitzinger și ing. Doina Cernat).

Îmi exprim recunoștința pentru sprijinul din partea mai multor cercetători și cadre didactice din alte centre de cercetare și învățământ:

- dr.ing. Jean Herdan și dr.ing. M. Ghimpira din cadrul Institutului de Cercetări și Inginerie Tehnologică și Rafinării Ploiești pentru ajutorul care mi l-au acordat în timpul perioadei de specializare în domeniul tehnologiei aditivilor pentru uleiuri minerale;

- dr.ing. T. Baci și ing. Petre Popescu din cadrul Institutului Național al Lemnului, precum și inginerilor cercetători Dorin Jurcau și Mircea Gherdan din cadrul Laboratorului de Cercetare "AZUR" pentru colaborarea noastră în stabilirea experimentală a eficacității compușilor organofosforici sintetizați ca ignifuganți pentru lemn și realizarea de lacuri și vopsele de lemn cu rezistență la flacără.

Mulți alții au contribuit într-un fel sau altul la rezultatele finale ale prezentei lucrări. Tuturor le extind mulțumirile mele.

Țin să mulțumesc încă o dată părinților și familiei pentru sprijinul acordat, răbdarea și mai ales pentru înțelegerea manifestată de-a lungul îndelungatei perioade de elaborare a acestei lucrări.

Timișoara
Iunie, 1994

Pavel A. Petrov

CUPRINS

Partea I	
Secțiunea 1. ADITIVI ORGANOFOSFORICI PENTRU CARBURANȚI ȘI LUBREFIANȚI DE MOTOARE	1
TERMICE	2
Cap. I. ADITIVI DE BENZINE	2
1. Definiții. Noțiuni de bază. Proprietăți	2
2. Clasificarea aditivilor de combustibili	4
3. Codificarea pentru calculul a aditivilor	5
I.1. Aditivi de benzine modificatori ai depunerilor în motor	5
I.1.1. Depunerile și efectele lor în motoarele cu piston	6
I.1.2. Aditivi contra preaprinderilor	7
I.1.3. Aditivi organofosforici modificatori ai depunerilor și prevenirea preaprinderilor	15
I.1.4. Aditivi modificatori ai depunerilor conținând și alte elemente	18
I.1.5. Aditivi pentru combustibili de aviație	20
I.1.6. Formarea calaminei în turbinele cu gaze	22
I.2. Aditivi pentru conservarea proprietăților benzinelor în timpul depozitării, transportului și utilizării în motoare	22
I.2.1. Antioxidanți (inhibitori de oxidare)	22
I.2.2. Anticoroziune	22
I.2.3. Aditivi de benzine împotriva depunerilor de sedimente (dispersanți)	23
I.2.4. Aditivi de benzine - dezactivatori ai metalelor	23
I.2.5. Aditivi contra depunerilor din carburatoare	23
I.2.6. Aditivi speciali pentru benzine	24
I.2.7. Aditivi multifuncționali pentru benzine	24
Cap. II. ADITIVI DE LUBREFIANȚI	28
II.1. Aditivi organo-fosforici pentru lubrefianți cu efect antioxidant, anticoroziune și antirugină	30
II.2. Aditivi pentru lubrefianți cu efect de anti-fricțiune, anti-uzură și de extremă presiune	38
II.2.1. Aditivi anti-uzură cu fosfor și sulf	38
II.2.2. Aditivi organofosforici cu efect de anti-uzură, anti-fricțiune și extremă presiune	39
II.2.3. Aditivi anti-fricțiune, anti-uzură și de extremă presiune pe bază de compuși cu P, N și S	39
II.2.4. Aditivi de anti-fricțiune și extremă presiune pe bază de compuși cu fosfor și halogen	42
II.2.5. Aditivi anti-uzură cu fosfor și clor	43
II.3. Aditivi de lubrefianți cu efect de îmbunătățire a vâscozității și depresanți	43
II.4. Aditivi de lubrefianți cu efect de detergent și dispersant	44
II.5. Aditivi de lubrefianți pentru turbomotoare de aviație	45
II.6. Fluide hidraulice pentru aviație	47
II.6.1. Fluide hidraulice utilizate în construcțiile aerospațiale	47
II.6.2. Aditivi organo-fosforici pentru ignifugarea fluidelor funcționale	48
Bibliografie la Secțiunea 1	50
Secțiunea 2	
Cap. III. COMPUȘI ORGANOFOSFORICI UTILIZAȚI ÎN REALIZAREA UNOR SISTEME CU REZISTENȚĂ LA ARDERE	55
III.1. Săruri organice ale acizilor fosforului	61
III.2. Ignifuganți pe bază de fosforamide	63
III.3. Compuși fosfonitrilici utilizați ca ignifuganți	65
III.4. Fosfonați cu azot utilizați ca și ignifuganți	67
III.5. Amidofosfonați utilizați ca ignifuganți	70
III.6. Derivați β-cianoetilați ai fosfinelor utilizați ca ignifuganți	71
Bibliografie la Secțiunea 2	72
Secțiunea 3. PREZENTAREA UNOR CLASE DE COMPUȘI ORGANOFOSFORICI SELECȚIONAȚI CA TIPURI STRUCTURALE MODEL ÎN PARTEA EXPERIMENTALĂ	77
Cap. IV. STRUCTURI SPECIALE DE ADITIVI PENTRU CARBURANȚI, LUBREFIANȚI ȘI FLUIDE FUNCȚIONALE	78
IV.1. Aditivi pentru carburanți și lubrefianți pe bază de compuși cu P și N conținând resturi de β-cianoetil	78
IV.1.1. Derivați ai β-propionitrilului ca aditivi pentru fluide hidraulice și lubrefianți	78
IV.1.2. Dialchilfosfați de N-alkil aminopropionitril ca aditivi anticoroziune pentru carburanți	78
IV.1.3. Amine grase β-cianoetilate ca aditivi dispersanți pentru compoziții carburante	79
IV.1.4. Aditivi de lubrefianți pe bază de compuși conținând grupe de β-cianoetil	82
IV.2. N,N-Dialchil-formamide și derivați de uree ca aditivi de benzine și uleiuri	83
IV.2.1. Aditivi pentru moderarea "ORR" (Reducerea cifrei octanice necesare)	83
IV.2.2. N-alkil și N-alkilani uree ca aditivi stabilizanți în combustibilii motoarelor cu reacție	84
IV.3. Dialchilaminoalcanfosfonați ca aditivi de carburanți, lubrefianți și fluide funcționale	86
Cap. V. SINTEZE DE FOSFONAȚI PE BAZĂ DE DIALCHILFOSFIȚI	88
V.1. Metode de sinteză a dialchilfosfiților ca intermediari de bază în obținerea unor noi tipuri de fosfonați	88

V.1.2. Reacția compușilor hidroxilici cu PCl_3 în absența unei baze terțiare	88
V.1.2. Reacția compușilor hidroxilici cu PCl_3 în prezență de apă	90
V.1.3. Sinteza dialchilfosfiților prin procedeu economic	90
V.2. Reacția de transesterificare a fosfiților	92
V.3. Adiția dialchilfosfiților la compuși carbonilici	102
Bibliografie la Secțiunea 3	115
Partea a II-a	
PARTEA EXPERIMENTALĂ	
Cap. VI. PREPARAREA UNOR DIALCHILFOSFIȚI - INTERMEDIARI DE BAZĂ AI UNOR NOI TIPURI DE FOSFONAȚI	
VI.1. Sinteza unor dialchilfosfiți prin metoda directă: reacția PCl_3 cu alcooli în absența unor baze terțiare	118
VI.1.1. Considerații privind reacția alcoolilor cu PCl_3 în regim discontinuu	118
VI.1.1.1. Studiu experimental privind unele variante de sinteză a dimetilfosfitului prin procedeu clasic (discontinuu)	118
VI.1.2. Sinteza DMF și DEF într-o instalație în regim continuu	123
VI.1.3. Analiza cromatografică a soluțiilor de dimetilfosfit în diferiți solvenți	124
VI.2. Studiu experimental privind sinteza di(2-etilhexil)fosfitului	125
VI.2.1. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului pe baza reacției 2-etilhexanolului cu PCl_3 în absența unor baze terțiare	126
VI.2.1.1. Experimentarea unor procedee în regim discontinuu	126
VI.2.1.2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului într-o instalație în flux continuu	128
VI.2.2. Studiu experimental privind reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol	131
VI.2.3. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin procedeu economic (reacția PCl_3 cu un amestec de 2-etilhexanol și metanol)	135
VI.3. Concluzii privind experimentarea unor variante de preparare a unor dialchilfosfiți utilizați ca intermediari în sinteza unor noi tipuri de fosfonați	135
Cap. VII. SINTEZE DE FOSFONAȚI CU AZOT PE BAZA REACȚIEI DE ADIȚIE A DIALCHILFOSFIȚILOR	
LA LEGĂTURA >C=C<	137
VII.1. Sinteze de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidă	138
VII.1.1. Sinteza 0,0' (dimetilfosfono) 3-propionamidei pe baza reacției de adiție a DMF-ului la acrilamidă	138
VII.1.2. Sinteza 3[0,0'di(2-etilhexil)-fosfono]-propionamidei	142
VII.2. Sinteze de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la N-metilen-bis-acrilamidă	144
VII.2.1. Adiția DMF-ului la N-metilen-bis-acrilamidă	144
VII.2.2. Adiția di(2-etilhexil)fosfitului la N-metilen-bis-acrilamidă	144
VII.3. Sinteze de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidometilenuree	145
VII.3.1. Sinteza acrilamidometilenureei (AAMU)	145
VII.3.1.1. Sinteza N-metilolacrilamidei (AAM)	145
VII.3.1.2. Studiu experimental privind reacția de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea în cataliză acidă	151
VII.3.1.3. Studiu experimental privind cinetica reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea	158
VII.3.1.3.1. Stabilirea ordinului de reacție la condensarea AAM cu ureea. Expresia constantei de viteză	159
1.1. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:3:0,5	160
1.2. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:3,2:0,5	161
1.3. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:3,4:0,5	162
1.4. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:3,6:0,5	163
1.5. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:3,8:0,5	164
1.6. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar AAM:U:HCl = 1:4:0,5	165
Calculul valorilor constantelor de viteză la diferite raporturi molare	166
V I.3.1.3.2. Influența concentrației catalizatorului asupra vitezei reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea	166
1. Studiu experimental pentru determinarea constantei de viteză la un raport molar AAM:U:HCl = 1:3:1	168
2. Determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM:U:HCl = 1:3:0,75	173
3. Determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM:U:HCl = 1:3:0,5	177
4. Determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM:U:HCl = 1:3:0,85	181
5. Determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM:U:HCl = 1:3:0,65	185
Graficul funcției $\ln k = f(\ln C_{HCl})$	189
Concluzii la studiul experimental privind cinetica reacției AAM + U	189
VII.3.2. Studiu experimental privind reacția de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidometilenuree	193
VII.3.2.1. Adiția dimetilfosfitului la acrilamidometilenuree	193
VII.3.2.2. Cercetări experimentale privind reacția de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la acrilamido-metilen-uree	196
VII.4. Concluzii privind sinteza unor noi tipuri de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților	
la substraturi amidice cu dublă legătură >C=C< activată	197
Cap. VIII. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA UNOR INTERMEDIARI ȘI NOI TIPURI DE FOSFONAȚI CU AZOT, CLOR (SAU SULF)	
VIII.1. Sinteze de dialchilaminoalcanofosfonați cu elemente structurale de tip β-cianoetil	201
VIII.1.1. Studiu experimental privind sinteza N,N-bis (β -cianoetil)-aminei	201
Stabilirea unor metode chimice de determinare a compoziției procentuale a amestecului de amine rezultate la β -cianoetilarea NH_3	207

VIII.1.2. Studiu experimental privind reacția de β-cianoetilare a NH ₃ (gaz)	210
VIII.1.2.1. Studiu experimental la nivel de laborator	210
VIII.1.2.2. Studiu experimental la nivel de instalație pilot	212
Stabilirea condițiilor optime la sinteza clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu utilizată ca și catalizator la reacția de β-cianoetilare a NH ₃ (gaz)	214
VIII.1.2.2.3. Descrierea modului de lucru la o instalație experimentală în flux continuu de β-cianoetilare a NH ₃ (g)	215
VIII.1.2.2.4. Prezentarea rezultatelor experimentale pentru stabilirea cineticii de reacție la β-cianoetilarea amoniacului (gaz)	215
VIII.1.2. Sinteze de Di-(β-cianoetil)-amino-alcanfosfonați	222
VIII.1.2.1. Sinteza N,N-bis-(β-cianoetil)-amino-metan-fosfonatului de 0,0' dimetil	222
VIII.1.2.2. Sinteza N,N-bis-(β-cianoetil)-amino-metan-fosfonatului de 0,0' di(2-etilhexil)	223
VIII.2. Sinteze de fosfonați cu clor pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la gruparea carbonil ($\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$)	223
VIII.2.1. Reacția di-(2-etilhexil)-fosfitului cu clorhidratul	224
VIII.2.2. Sinteza di-(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil-fosfonatului pe baza reacției de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la tricloroacetaldehidă	224
VIII.3. Sinteze de fosfonați cu azot și clor pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la baze Schiff clorurate	225
VIII.3.1. Studiu experimental privind prepararea unor amine aromatice clorurate - intermediari de bază în sinteza unor fosfonați cu azot și clor sau sulf	226
VIII.3.1.1. Sinteza 2-metil-5-clor-anilinei	226
VIII.3.1.1.1. Obținerea produsului etalon plecând de la p-toluidină	226
VIII.3.1.1.2. Studiu experimental privind reacția de clorurare catalitică a clorhidratului de o-toluidină	230
VIII.3.1.2. Sinteza meta-clor-anilinei	234
Variația compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului la t = 45°C	238
Variația compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului la t = 25°C	240
Spectrele UN și IR ale m-clor-nitro-benzenului	241
Valorile R _f pentru 3-clor-nitrobenzen la cromatografia în strat subțire	242
Reducerea m-clor-nitrobenzenului	242
Benzile de absorbție în UV ale m-clor-anilinei	248
Benzile de absorbție în IR ale m-clor-anilinei sintetizate	249
Valorile R _f ale m-cloranilinei sintetizate față de etalon	249
Caracterizarea clorhidratului de 3-clor-anilină sintetizat	251
VIII.4. Concluzii privind sinteza unor fosfonați cu azot și clor pe baza unor reacții dintre dialchilfosfiți, amino și (sau) compuși carbonilici	255
Cap. IX. EXPERIMENTĂRI PRIVIND UNELE DOMENII DE APLICABILITATE A NOILOR CLASE DE COMPUȘI SINTETIZAȚI	256
IX.1. Studii experimentale privind eficacitatea de retardanță la flacără a noilor tipuri de fosfonetil (ignifuganți)	256
IX.1.1. Studiu experimental privind eficacitatea unor fosfonați cu azot ca ignifuganți pentru suporturi textile	256
IX.1.1.1. Rezultatele experimentale la ignifugarea țesăturilor textile cu 3 (dimetilfosono)propionamidă sintetizată pe bază de DMF tip CHIMCOMPLEX Borzești	258
A. Ignifugare lavabilă	258
B. Ignifugare nelavabilă. Alcoxilarea ca metodă de grefare a unor grupe N-metilol	259
B.1. N-Metilolarea 0,0 dimetilfosono-3-propionamidei	259
B.1.2. Faza pilot (Reactor Simax)	259
B.1.3. Faza industrială (Reactor emailat V = 250 l)	259
B.1.4. Adiția la acrilamidă a unei soluții de DMF în CHCl ₃	260
B.2. Alcoxilarea 3-(dimetilfosono)-propionamido-metilen-ureei	261
Rezultatele probelor de ardere, după aplicarea produselor obținute în condiții diferite de metilolare	262
C. Metode de analiză și control a ignifuganților cu grupe N-metilol-amidice	262
D. Tratare ignifugă cu produsul obținut din soluție benzenică de DMF	263
D.1. Probe laborator	263
D.2. Probe pilot-industrial	264
E. Procesul tehnologic pentru fabricarea ignifugantului P pe bază de DMF tip "CHIMCOMPLEX" S.A. Borzești	269
IX.1.1.2. Rezultatele experimentale privind retardanța la flacără conferită de 3-(dimetilfosono)-propionamido- metilen-uree	270
IX.1.1.2.1. Tratamente de ignifugare lavabilă	270
IX.1.1.2.2. Tratamente de ignifugare nelevabilă	270
IX.1.1.3. Studiu experimental privind efectul sinergic fosfor-azot în tratamente de rezistență la flacără	270
Concluzii privind eficacitatea de retardanță la flacără a unor fosfonați cu azot utilizați ca ignifuganți pentru suporturi textile	271

IX.1.2. Studiu experimental de evaluare a eficacității de termoprotecție a lemnului la aplicarea prin procedeele clasice	274
IX.1.2.2. Studiu experimental comparativ de stabilire a eficacității de ignifugare a lemnului cu produse pe bază de Ignifugant P și ignifugant UP	275
IX.1.2.2.1. Variante de experimentare	275
a) Procedeu prin imersie	275
b) Băi calde-reci	275
c) Impregnare prin procedeu vid-presiune	275
d) Tratare cu pensula	276
Concluzii la studiul preliminar	276
Rezultatele obținute la testarea comportării la foc a probelor de lemn de brad	277
Rezultatele obținute la stabilirea eficacității de ignifugare a epruvetelor tratate cu soluții pe bază de Ignifugant P	278
IX.1.3. Studiu experimental preliminar pentru realizarea unor produse peliculogene destinate protecției la flacără a lemnului	279
IX.1.3.1. Experimentări de ignifugare a grundului emulsionat	279
IX.1.3.2. Experimentări de ignifugare a lacului incolor acrilic	281
IX.1.4. Concluzii la studiile experimentale privind eficacitatea ca ignifuganți a unor fosfonați	283
IX.2. Cercetări experimentale preliminare privind eficacitatea unor noi compuși ca aditivi de combustibili și lubrefianți	285
IX.2.1. Aditivi de benzine cu efect "ORR" (reducerea creșterii de cifră octanică necesară)	285
IX.2.1.1. Compuși cu structură amidică	286
IX.2.1.2. Cercetări originale privind sinteza unor aditivi "ORR" pe baza reacției de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)-aminei	292
IX.2.2. Cercetări experimentale privind eficacitatea unor fosfonați - derivați de uree ca aditivi de benzine cu efect de îmbunătățire a stabilității la termoxidare	294
IX.2.3. Săruri cuaternare de N,N-bis-(β-cianoetil)-amoniu ca aditivi de anti-coroziune pentru carburanți	296
IX.2.3.1. Sinteza ortofosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)-amoniu	297
IX.2.3.2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)-amoniu	298
IX.2.3.3. Determinarea eficacității fosfaților de N-β-cianoetilaminopropionitril ca aditivi anti-coroziune pentru carburanți	299
IX.2.3.4. Concluzii privind eficacitatea de anti-coroziune pentru carburanți a unor săruri cuaternare de N-β-cianoetil-amoniu	300
IX.2.4. Studiu experimental privind eficacitatea unor noi compuși organofosforici cu resturi β-cianoetil ca aditiv de uleiuri	301
IX.2.4.1. Sinteza unor fosfonați - derivați ai propionitrilului	301
IX.2.5. Concluzii la cercetările preliminare privind eficacitatea unor noi compuși ca aditivi de combustibili și lubrefianți	304
Cap. X.	
X.1. Concluzii finale și orientări de viitor	307
X.2. Bibliografie	318

PARTEA I

Secțiunea 1

ADITIVI ORGANOFOSFORICI PENTRU CARBURANȚI ȘI LUBREFIANȚI DE MOTOARE TERMICE

De ce sunt necesari aditivii de benzine și uleiuri?

În etapa actuală, energetică reprezintă un factor extrem al progresului tehnic și economic și problemele energeticii sînt discutate în lumea întreagă. Între anii 1900 și 1971, consumul mondial de energie a crescut mai bine de 10 ori, atingînd nivelul de 10 miliarde de tone c.c./an.

În anul 2000 necesarul de resurse energetice primare ar putea să depășească 25 miliarde de tone de c.c. (numărul de automobile se estimează la 500 milioane față de 268 milioane în 1972 [3]).

Una din căile actuale și de perspectivă privind rezolvarea problemelor energeticii transporturilor o reprezintă utilizarea compușilor organici pentru îmbunătățirea proceselor de combustie, reducerea detonației și toxicității gazelor de ardere, îmbunătățirea combustiei la motoarele Diesel, reglarea proceselor de combustie etc.

Progresele mari înregistrate în ultimii 70-80 ani în domeniul construcției de motoare, sînt legate de îmbunătățirea calității uleiurilor și benzinelor utilizate. Combustibilii și lubrefianții actuali trebuie să răspundă unui șir întreg de cerințe care diferă în funcție de condițiile de utilizare [1].

Satisfacerea condițiilor, deseori contradictorii din punct de vedere al compoziției chimice, referitoare la puterea calorică, arderea în motor, comportarea la temperaturi joase, ridică probleme dificile de fabricație [2]. Perfecționarea tehnologiilor de prelucrare a țiteiului și selectarea materiei prime nu sînt suficiente pentru a realiza ansamblul de proprietăți impuse combustibilului de funcționarea optimă a motorului [2]. De aceea se recurge la aditivi. Realizarea unor lubrefianți și benzine cu indici măriți de utilizare n-ar fi posibilă fără utilizarea aditivilor. Aditivarea este metoda cea mai avansată și economică de obținere a benzinelor și uleiurilor de înaltă calitate [2].

Istoricul aditivilor cu fosfor

Primele sugestii privind utilizarea compușilor cu fosfor ca aditivi ai produselor petroliere au fost făcute în anul 1917 cînd s-a propus adăugarea de fosfor elementar în uleiurile minerale [57].

În jurul anilor 1935 esterii acidului fosforic au fost introduși ca aditiv cu efect de anti-uzură și de extremă presiune. Utilizarea pe scară largă a compușilor cu fosfor în industria petrolieră în fabricarea de lubrefianți pentru industria aeronautică și cea a fluidelor hidraulice rezistente la flacără își are începutul în anul 1940.

Tributilfosfatul ($C_4H_9O)_3PO$ a fost descris ca aditiv pentru benzine în scopul prevenirii autoaprinderii, încă înainte de anul 1946, cînd a fost patentat de I.M. Campbell.

În anul 1953 firma Shell Oil Company introduce la scară comercială un compus organo-fosforic ca aditiv pentru carburanții de automobile pentru prevenirea ancrasării bujiilor și prevenirea autoaprinderii. În acest scop, între anii 1958-1965 cantitatea de ester a crescut de la 2,1 la 2,7 milioane lb fosfor elementar.

Încă din anul 1961 aproape toată producția de benzină de tip "Premium" și o bună parte din cea "Regular" realizată în SUA conține aditivi organofosforici.

Folosirea sistematică a aditivilor de lubrefianți datează încă din anii 1930, perioadă pînă la care îmbunătățirea calității uleiurilor se făcea prin prelucrarea superioară a unor fracțiuni extrem de înguste ale țiteiurilor [58].

După criza mondială a țiteiului din anii 1970, cînd problema valorificării la maximum a fracțiunilor petroliere a devenit acută, îmbunătățirea calității lubrefianților a început să se facă prin aditivare. Așa se explică faptul că între anii '60 și '70 producția mondială de aditivi a crescut cu 20% [59].

În anul 1965 producția mondială de 0,0 dialchiliditiofosfat de zinc a fost estimată la 30 milioane lb.

Fabricarea de fluide hidraulice rezistente la flacără este relativ nouă, ea datează din perioada celui de-al doilea război mondial și s-a dezvoltat foarte rapid. Semnificativ pentru succesul lor pe piața comercială este faptul că cifra de afaceri în SUA a crescut de la 100.000 \$ la 10.000.000 \$ (1948-1956).

Cap. I. ADITIVI PENTRU BENZINE

1. Definiții. Noțiuni de bază. Proprietăți.

a) **Aditivii de benzine** - sînt compuși chimici care adăugați în concentrații reduse în carburanți, îmbunătățesc calitățile și performanțele acestora.

Proportia de aditivi în carburanți variază de la o benzină la alta, de la un aditiv la altul și poate fi cuprinsă între cîteva p.p.m. și pînă la concentrații de 34%.

b) **Funcțiile aditivilor pentru combustibili [63], [58].**

1. Conferă proprietăți fizico-chimice noi ale benzinelor (completînd caracteristicile proprii ale combustibilului de bază).

2. Protejarea benzinelor finite de transformări chimice sau denaturări, sub acțiunea agenților fizici și chimici cu care vin în contact.

3. Protejarea motorului de producții rezultată în procesele funcționale la care sînt supuse benzinele

c) **Caracteristicile de bază ale unui aditiv de benzină**

1. Eficacitate mare la concentrații relativ mici.

2. Ardere completă concomitentă cu cea a combustibilului fără formarea de depuneri.

3. Să nu influențeze negativ proprietăți ale benzinelor.

4. Solubilitate bună în benzină și redusă în apă.

5. Termostabilitate în condițiile de exploatare.

6. Accesibilitate.

7. Preț de cost scăzut.

d) **Factorii care influențează efectul unui aditiv de benzine**

1. Compoziția chimică a aditivului.

2. Prezența celorlalți aditivi.

3. Natura chimică a combustibilului.

4. Gradul de rafinare.

e) **Avantajele folosirii aditivilor de carburanți**

1. Îmbunătățesc unele proprietăți fizico-chimice ale combustibililor

2. Conferă combustibililor noi proprietăți de performanță.

3. Măresc durata de utilizare a combustibilului, reducînd procesele de degradare oxidativă și termică.

4. Protejează motorul de uzură prin coroziunea produsă de combustibil și de produsele de ardere.

5. Permit lărgirea bazei de materii prime pentru obținerea combustibililor.

2. Clasificarea aditivilor de combustibili

Se poate face după mai multe criterii, astfel:

a) **Compoziția și structura chimică**

- aditivi pe bază de compuși cu azot

- aditivi pe bază de compuși cu fosfor

- aditivi pe bază de compuși cu bor

- aditivi pe bază de compuși cu sulf

b) **Natura funcțiunilor organice a compusului chimic utilizat ca aditiv**

- compuși halogenați

- compuși hidroxilici

- compuși carbonilici

- compuși carboxilici și derivații lor funcționali

- compuși organo-metalici etc.

c) După destinația lor, aditivii pot fi:

- aditivi pentru motoare cu ardere internă cu aprindere-scînteie
- aditivi pentru avioane, turboreactoare
- aditivi pentru motoare Diesel

d) După natura efectului lor funcțional - aditivii de benzină pentru motoare cu aprindere prin scînteie, se clasifică astfel:

1. Antidetonanți (creșterea cifrei octanice)
2. Antidepuneri (contra preaprinderilor)
3. Catalizatori de combustie
4. Reducători ai emisiilor poluante
5. Antioxidanți
6. Anticorozivi și antirugină
7. Dezactivatori ai metalelor
8. Antigheață
9. Anti-uzură
10. Antistatizant
11. Modificatori ai proprietăților la temperaturi scăzute
12. Aditivi biocizi

Aditivarea combustibililor pentru turbine a fost determinată de cerințele legate de securitatea avionului în condiții de zbor și la sol, reducerea uzurii părților componente ale motorului, creșterii fiabilității carburanților la avioane.

Aditivii pentru combustibili de avioane se clasifică astfel:

1. Antioxidanți
2. Anticorozivi
3. Mărirea rezistenței la aprinderea combustibilului
4. Modificatori de depuneri
5. Catalizatori de ardere
6. Reducători ai emisiilor poluante
7. Dezactivatori ai metalelor
8. Antigheață
9. Anti-uzură
10. Antistatizanți
11. Antispumanți
12. Biocizi

De multe ori aditivii folosiți pentru benzine auto se folosesc și în cazul combustibililor de turboreactoare. De remarcat că în condițiile de funcționare ale turbinelor, un rol deosebit de important îl au două tipuri de aditivi (neîntâlniți la benzinele auto):

1) Aditivi anti-uzură - utilizați pentru prevenirea uzurii pieselor în mișcare ale pompelor de alimentare cu combustibili.

Se folosesc ca aditivi:

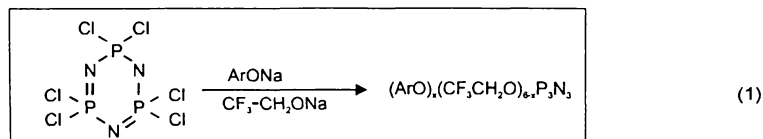
- compuși cu azot ca: imidazolină, dietanolaminometacrilat [60]

- compuși cu fosfor ca: bis (hidroxietil) alcanfosfonați $\text{RO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{RO} \end{array} \text{-CH}_2\text{-R}'$

- o,o', o'', o'''-tetraetil dimetilamino-metilen-difosfonați [61] [62] $\text{H}_3\text{C}_2\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \end{array} \text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$

2) Aditivi pentru mărirea rezistenței la aprindere în caz de accidente [64]

Dintre compușii organo-fosforici utilizați pentru ignifugarea benzinelor, lubrefianților și fluidelor funcționale se citează ciclofosfazenele [7].



CODIFICAREA PENTRU CALCULATOR A ADITIVILOR

1	Aditivi de benzine
2	Aditivi de uleiuri
3	Aditivi de lichide funcționale
4	Ignifuganți
11	Aditivi de benzine pentru motoare de automobile
12	Aditivi de benzine pentru motoare de avioane
111	Aditivi de benzine pentru motoare Otto
112	Aditivi de motorine pentru motoare Diesel
121	Aditivi de benzine pentru motoare de avioane cu ardere internă
122	Aditivi de benzine pentru motoare de avioane cu reacție
11101	Aditivi pentru creșterea cifrei octanice ("ONI")
11102	Antidepuneri - Reducerea cifrei octanice necesare ("ORR")
11103	Catalizatori de combustie
11104	Reducători ai emisiilor poluante
11105	Antioxidanți
11106	Antirugină și anticoroziune
11107	Dezactivatori ai metalelor
11108	Detergenți și dispersanți
11109	Antigheață în carburator
11110	Antistatizanți
11111	Modificatori ai proprietăților la temperaturi scăzute
11112	Aditivi de benzine biocizi
111021	Compuși organofosforici
111022	Compuși organici cu azot
111023	Compuși organici halogenați
111024	Compuși organici hidroxilici
111025	Compuși carbonilici
111026	Compuși carboxilici și derivații lor funcționali
111027	Compuși organo-metalici
111028	Compuși organici heterociclici
111029	Compuși macromoleculari
1110221	Nitroderivați ca aditivi de benzine "ORR"
1110222	Amine ca aditivi de benzine "ORR"
1110223	Nitrozo-derivați
11102211	Nitroderivați alifatici
11102222	Amine aromatice
1110261	Săruri de acizi carboxilici
1110262	Esteri
1110263	Anhidride acide
1110264	Amide
1110265	Nitriți
111026401	Formamida
111026402	Acetamida
11102640101	N-metil-formamida
11102640108	N, N-Di-(butil)-formamida
11102101	$(RO)_2P(O)H$ Dialchilfosfiți ca aditivi de benzine
11102102	$(RO)_2P(S)SH$ Acizi dialchilditiofosforici
11102103	$(RO)_2P(O)R'$ Fosfonați

11102104	(RO)P(S)SR' Tioesteri ai acizilor dialchiliditiofosforici
11102105	Fosfonamide
11102106	Fosforamide
11102107	Dialchilaminoalcanfosfonați
11102108	Trialkilfosfiți
11102109	Trialkilfosfați
111021010	Săruri de amoniu și ale metalelor
111021011	Fosfazene
<hr/>	
110210101	$(H_3C-O)_2P(O)H$
110210104	$(C_2H_5O)_2P(O)H$
110210116	$(C_8H_{17}O)_2P(O)H$
110210216	$(C_8H_{17}O)_2P(S)SH$

I.1. ADITIVI DE BENZINE - MODIFICATORI AI DEPUNERILOR ÎN MOTOR

I.1.1. Depunerile și efectele lor în motoarele cu piston

În ciclul de lucru al unui motor cea mai mare parte din benzină se vaporizează complet în procesul de aspirație. Componentele hidrocarbonate vaporizate se supun rapid proceselor fizice ante-combustibile și ard, fără formarea unei cantități însemnate de cenușă. Restul de benzină, care nu s-a vaporizat în procesul de aspirație ajunge în camera de ardere sub formă de picături sau neori sub formă de ceață. Hidrocarburile greu volatile și componentele hidrocarbonate, aflate în fază lichidă sub acțiunea temperaturii înalte în fazele de precombustie pot urma unor transformări chimice profunde [4]:

- cracare; - descompunere; - oxidare; - condensare; - polimerizare etc.

Ca rezultat al acestor transformări se formează produși macromoleculari, care constituie "cenușă" sau "depuneri". Depunerile duc la micșorarea randamentului motorului pe seama următoarelor efecte:

1. Depunerile din camera de combustie, pe seama caracteristicilor termoizolante duc la un transfer de căldură deficitar între gazele de ardere și lichidul de răcire. Ca rezultat, temperatura în camera de combustie crește, căldura rezultată în procesele de ardere se transmite amestecului proaspăt intrat în camera de ardere, încălzindu-l la temperaturi ridicate. În consecință *coeficientul de compresie* scade și odată cu acesta se reduce randamentul și puterea motorului. În afară de aceasta, prin ridicarea temperaturii, se favorizează niște reacții rapide care *cauzează detonații*.

2. Depunerile de cenușă pe electrozii și părțile izolatoare ale bujiilor, duc la pierderi de curent și dereglare în procesul de aprindere. În acest sens trebuie menționat că cele mai nedorite depuneri sînt cele care provin prin arderea benzinelor aditivat cu antidetonanți metalorganici [4].

3. În motoarele de automobile moderne, cu rapoarte mari de compresie, amestecul de combustie, la sfîrșitul procesului de compresie, devine tot mai bine "pregătit" pentru combustie. După procesul de combustie, în camerele de ardere pot rămîne porțiuni de depuneri incandescente care pot determina autoaprinderi ale amestecului carburant anormale și independente de momentul producerii scînteii de către bujii. Aceste preaprinderi neregulate pot duce la degradări mecanice ale pistoanelor segmentilor, supapelor, lagărelor, degradarea bielelor și mai departe la fisurarea arborelui cotit.

Ca rezultat al reacțiilor chimice și a proceselor termice din motoarele cu piston, în camera de combustie, pe piston și segmenti se formează depozite carbonoase dure (calamina) cu următoarea compoziție chimică:

C% = 72 - 76

O% = 16 - 20

H% = 4 - 5

Trebuie reținut faptul că ansamblul depunerilor în motor are o creștere rapidă cînd motorul este curat (nou sau după revizie), deoarece aderența la peretele metalic este puternică; după un timp de funcționare grosimea stratului depus tinde să se mențină constantă, deoarece acesta ajunge în zona temperaturilor foarte ridicate și nu mai beneficiază de răcire prin perete, astfel că pe măsură ce se formează este corodat.

Creșterea temperaturii pe de o parte cît și creșterea raportului de compresie (pe seama scăderii volumului camerei de combustie) determină creșterea cifrei octanice necesare ("IOR" - "INCREASE OCTANE REQUIREMENT") Dependența "IOR" - ore de funcționare la un motor nou este reprezentată grafic în fig.1.

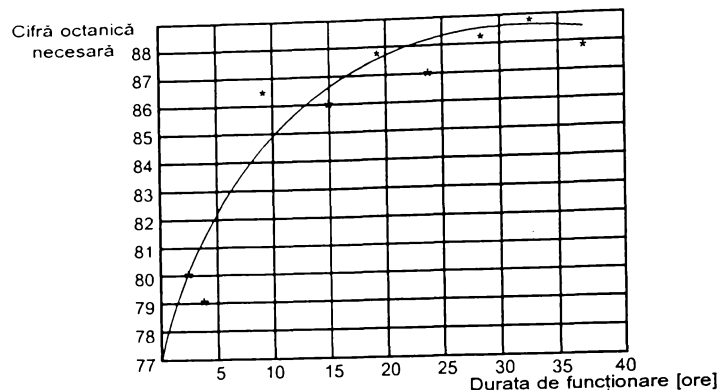


Fig. 1. Dependența cifrei octanice necesare de durata de funcționare a unui motor.

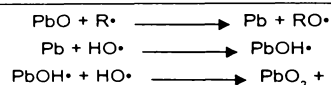
I.1.2. ADITIVI CONTRA PREAPRINDERILOR

În cazul benzinelor etilate depunerile din camera de combustie se formează datorită compușilor cu plumb adăugați în benzine ca antidetonanți și constau dintr-un amestec de calamină și săruri organice de plumb.

De asemenea, pe seama acestor depuneri, pe electrozii bujiilor se formează amestecuri eutectice cu temperaturi relativ mici de topire, care dau naștere la scurtcircuite, determinând rateuri la turații mari ale motorului.

Efectul global se manifestă printr-un fenomen de "clocănit" de joasă frecvență ("rumble").

Este cunoscut faptul că prin funcționarea motorului cu benzine etilate, TEP se descompune cu separare de plumb sau oxid de plumb:



(I.1.2)

Plumbul și oxizii de plumb astfel formați se depun pe pereții camerelor de ardere și pe alte părți metalice ale motorului [1].

Mecanismul aprinderii de suprafață

Aditivii modificatori de depuneri pot acționa asupra benzinelor în mod diferit:

a) Unii dintre ei având și proprietăți de catalizatori de oxidare, pot contribui la arderea completă a benzinei sau a uleiului pătruns în camera de combustie, ceea ce va determina reducerea depunerilor formate [1].

b) Alți aditivi (având și o acțiune detergentă și dispersantă) favorizează descompunerea depunerilor și eliminarea lor din camera de combustie, ducând la reducerea depunerilor.

c) Compușii organo-fosforici, prin adăugare în benzinele etilate (în proporție de 20% față de cantitatea de P teoretic necesară pentru transformarea plumbului în ortofosfat de Pb) duc la reducerea preaprinderilor în proporție de 40-80% pe seama modificării compoziției depunerilor [3]. Până în prezent nu a fost complet elucidat modul de acțiune a compușilor organo-fosforici. Elementele constituente în aditivii din lubrefianți influențează în mod diferit asupra aprinderilor de suprafață. Fosforul, bariul, kaliul și zincul duc la scăderea aprinderilor de suprafață dar, fosforul este de departe cel mai eficient. Cuprul, fierul și plumbul dimpotrivă favorizează aprinderile de suprafață. Influența a două sau mai multor elemente asupra aprinderii de suprafață nu se însumează.

Studiul influențelor aditivilor asupra aprinderii de suprafață a permis elucidarea parțială a mecanismului. Măsurarea timpului de apariție a aprinderii de suprafață, a indicat că adăugarea aditivilor organo-fosforici, duc la întârzierea unghiului de aprindere cu 10°. Fosforul reduce intensitatea aprinderilor de suprafață în proporție de 25%.

Urmare a fotografierii proceselor de ardere a calaminei și a aprinderilor de suprafață s-a demonstrat că aceste două procese decurg în două faze: În prima fază are loc aprinderea și arderea componentelor ușor volatile, în timp ce celelalte componente formează un fel de ceață, care duce la o încălzire energetică și la descompunerea hidrocarburilor din benzină.

Viteza reacțiilor în această fază este determinată de viteza de descompunere a hidrocarburilor, de reactivitatea produsilor intermediari și a termoconductibilității lor, de caracteristicile calaminei.

În faza a II-a se continuă oxidarea și arderea restului de hidrocarburi. Calamina formată conținând ortofosfat de Pb prin oxidare se acoperă cu un strat din acest ortofosfat și mai departe nu se oxidează. În felul acesta se crează o barieră în calea difuziunii aerului și în consecință se împiedică preaprinderile de suprafață.

Reducerea depunerilor poate fi realizată prin mai multe căi:

- îmbunătățirea calității benzinelor utilizate
- modificarea construcției camerelor de combustie
- modificarea regimului de temperatură
- aditivarea benzinei cu aditivi speciali

Dintre toate aceste căi, cea mai eficientă metodă de luptă împotriva preaprinderilor constă în introducerea în benzine și lubrefianți a unor aditivi antidepuneri. Dintre toți compușii chimici cei mai eficienți contra depunerilor sînt compușii organo-fosforici.

I.1.3. ADITIVI ORGANOFOSFORICI, MODIFICATORI AI DEPUNERILOR ȘI PREVENIREA PREAPRINDERILOR

Aditivarea benzinelor cu compuși organo-fosforici permite modificarea structurii depunerilor și are o influență favorabilă asupra puterii motorului.

La început compușii organo-fosforici au fost utilizați numai pentru aditivarea benzinelor cu cifra octanică ridicată sau în benzine super.

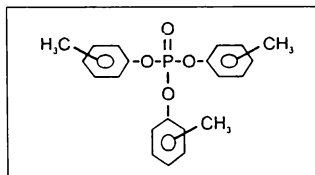
Primele cercetări asupra influenței aditivilor conținând fosfor asupra cantității și compoziției depunerilor formate datează din anii 1946-1947, dar cercetarea sistematică a compușilor organo-fosforici în calitate de aditivi modificatori ai depunerilor s-a început în anul 1952, iar deja în 1954 a început producția industrială a aditivilor conținând fosfor pentru benzine de automobile [1].

Ulterior producția a crescut rapid (spre exemplu în SUA de la 9.106 mii tone în 1964 la 10.000 tone în 1966, la 12.700 tone în 1970).

Fosforul are un efect antagonist cu TEP, de aceea utilizarea compușilor organo-fosforici în benzinele etilate poate avea o influență negativă asupra cifrei octanice. De aceea este necesară găsirea unei concentrații optime în aditivi, care se apreciază a fi în jur de 20-30% față de cantitatea teoretică de fosfor necesar pentru transformarea întregii cantități de Pb în formă de ortofosfat.

I.1.3.1. FOSFAȚII

Primul aditiv organo-fosforic cu aplicare practică a fost tricrezil-fosfatul [9], [10], comercializat de firma SHELL sub denumirea de "ICA" ("IGNITION CONTROL ADDITIVE") încă din anul 1953. Utilizarea TCP duce atât la modificarea depunerilor din camera de combustie cât și la funcționarea normală a bujiilor fără ancrasarea electrozilor [11], [12], [13]:



(I.1.3.1.1)

Ulterior au fost scoși pe piață alți compuși organo-fosforici sub denumiri comerciale diferite.

"ICC" "IGNITION CONTROL COMPOUND"

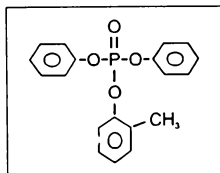
Aditivul Ethyl ICC (bis (β-clor izopropil)) tionofosfat are următoarele proprietăți [2]:

$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,282 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{30^{\circ}\text{C}} = 9700 \text{ cP}$; $\eta_{40^{\circ}\text{C}} = 31 \text{ cP}$.

%P = 9

Principalele tipuri de compuși organo-fosforici utilizate ca aditivi pentru modificarea depunerilor sunt prezentate în tabelul nr. 1.

Cel mai utilizat compus organo-fosforic ca aditiv de benzine pentru modificarea depunerilor este o-crezildifenilfosfatul.



(I.1.3.1.2)

Eficacitatea aditivilor organo-fosforici a fost verificată în laboratoare, standuri și îndelungate încercări de teren și rezultatele experimentale se pot urmări din graficele din fig. 1 [4].

Tabelul nr. 1. Sortimentul aditivilor organo-fosforici utilizați în SUA [7].

Aditivi Denumiri comerciale	Componente aditive	Conc. benzine
Enjay Paradyne 101	Compuși organo-fosforici	0,2T
Amace 511	Compuși organo-fosforici	0,2T - 0,4T
Ethyl ICC 1	Bis(β -cloroizopropiltionofosfat)	0,2T
Ethyl ICC B	Metilfenil fosfat	0,2T
Ethyl ICC 4	Trimetil fosfat	0,2T
Monsanto CDP	o-Crezildifenil fosfat	0,2T
Monsanto Phostume MDP	-	0,2T
Setiezor 140 și 141	Aril sau alchilaril fosfat	-
Wylco 98	-	-
Control 541 K	-	-

Tabel nr. 2: Influența compoziției benzinelor asupra temperaturii de topire a componentilor de depunere.

Compoziția benzinei	Compuși conținuți în depuneri	Temp.
Benzină	C	550
Benzină + TEP + lichid fluid	C + PbO	300
	C + PbBr ₂	200
	C + PbO + PbBr ₂	230
Benzină + TEP + fluid+ compuși cu bor	C + PbO + B ₂ O ₃	340

Prin utilizarea TCF (tricrezil-fosfatului) se favorizează formarea de depuneri, și deci crește valoarea ORI (necesarul de cifra octanică) al motorului, dar pe de altă parte, compușii organo-fosforici reduc acțiunea catalitică a depunerilor asupra reacțiilor de preaprindere care conduc la detonații și deci măresc stabilitatea benzinei la detonații.

Concentrația optimă de TCF este de 0,014% la un conținut de TEP în benzină de 0,05%.

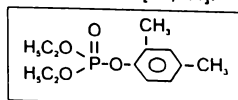
Eficacitatea TCF se explică prin aceea că în prezența lui arderea benzinei etilate duce la formarea Pb₃(PO₄)₂.PbBr₂ (p. f = 955°C) și se elimină în gazele de ardere.

Acțiunea TCF crește sub acțiunea aminelor [14] sau a N-metil-pirolidonel [15].

Pentru motoarele cu rapoarte mari de compresie și în cazul benzinelor cu conținut mărit de TEP sînt foarte eficiente amestecurile pe bază de TCF cu compuși organici polari (esteri, cetone, esteri ai hidroxiacizilor și lactone [16].

Pentru benzinele cu conținut de sulf se recomandă un aditiv pe bază de TCF și nitrobenzen cu adaos de alcool izopropilic și Cr(NO₃)₃ [17].

În calitate de aditivi modificatori ai depunerilor se pot utiliza alți esteri ai acidului fosforic [18] în special monoalchilfenil fosfații [19], [20], [21], [22] care nu micșorează cifra octanică a benzinelor. De asemenea foarte eficienți s-au dovedit și difenilfosfatul și dimetilfosfatul [23, 24].



(1.1.3.1.3)

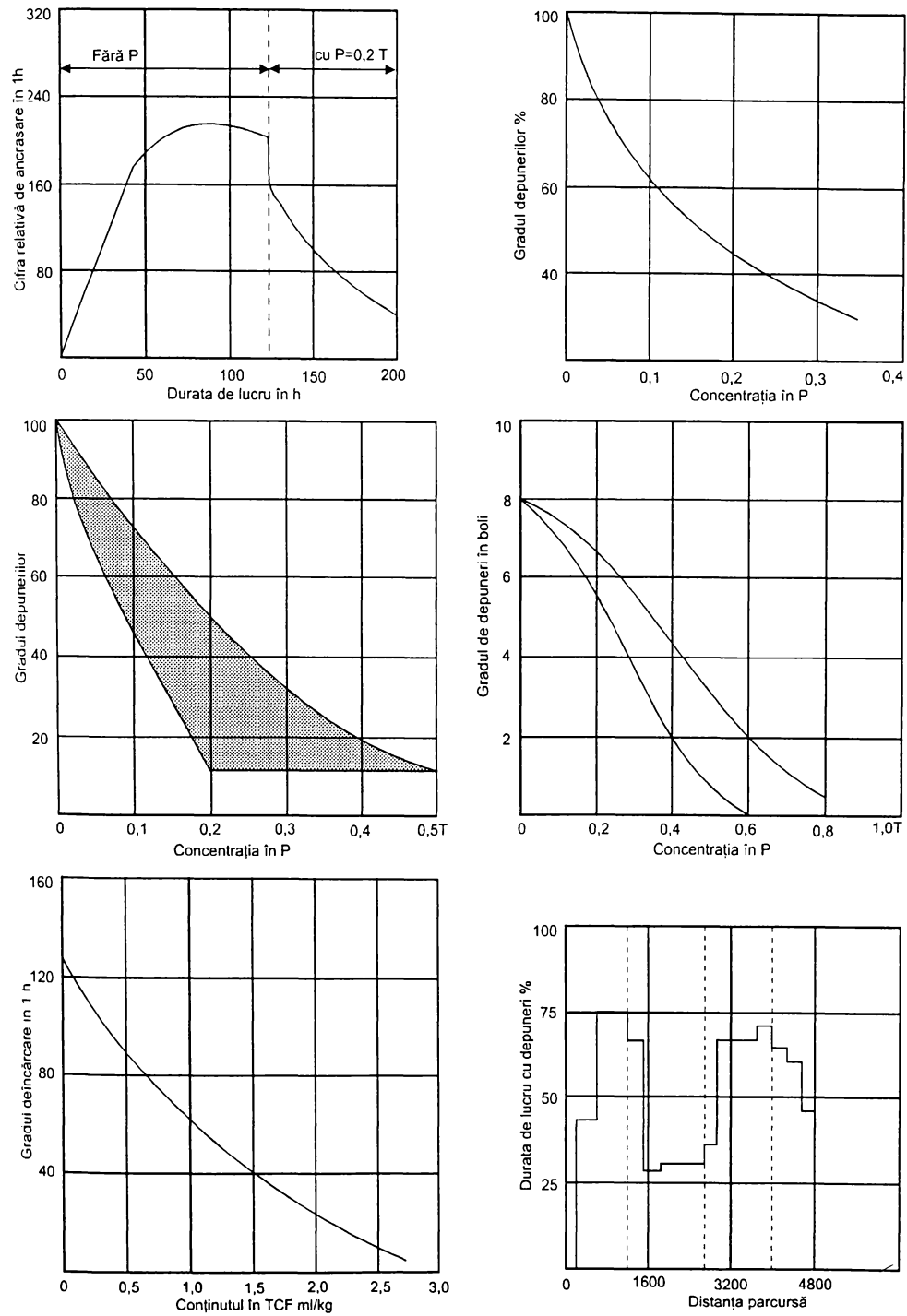
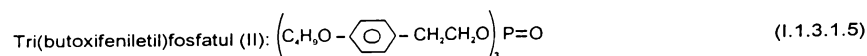
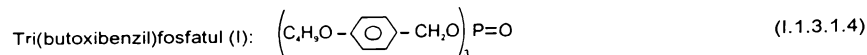


Fig. 2 . Eficacitatea compușilor organo-fosforici asupra depunerilor (prevenirea aprinderilor prin incandescență)

Atunci cînd benzinele sînt etilate, toți esterii acizilor fosforului și în acest sens alcoxilalchil fosfații se introduc în compoziția compușilor halogenați care au rolul de purtători ai plumbului (C_2H_5Br) [25, 26]:



De reținut faptul că dialchilfosfiții și derivații lor pot fi folosiți ca atare sau ca intermediari în fabricarea aditivilor de benzine (vezi Tabel nr. 3).

Fosfații în mod obișnuit se adaugă într-o așa proporție încît în sistemul de carburanți + aditivi + lichid fluid (purtător) raportul P + Pb să fie cuprins în intervalul de la 0,6 : 3 sau 1,2 : 3.

I.1.3.2. FOSFIȚII

În cazul în care în calitate de aditiv pentru benzine se utilizează esteri ai acizilor fosforului trivalent (alchil sau aril fosfit) concentrația lor în benzinele etilate este de 0,01% volum). Lista fosfiților utilizați ca atare sau importanți ca intermediari în fabricarea unor aditivi de benzine este prezentată în tabel nr. 3.

I.1.3.3. ALCHILFOSFINELE

Dintre fosfinele ce pot fi utilizate ca aditivi pentru benzine în motoarele cu aprindere prin scînteie se numără **alchil fosfinele** [27, 30], cum este tributilfosfina (C_4H_9)₃P, și acrilfosfinele Ar₃P. Acești compuși introduși în benzine determină descompunerea TEP și formarea calăminei (în camera de ardere a motorului) dar cu compoziție modificată, urmată de eliminarea particulelor formate împreună cu gazele de ardere, prevenind formarea unor centre de preaprindere.

Determinările experimentale privind eficacitatea aditivilor de antidepuneri au demonstrat că trialchilfosfinele permit utilizarea unor benzine cu cifre octanice scăzute.

MODUL DE ACȚIUNE AL ADITIVILOR ORGANO-FOSFORICI

Prin adăugarea compușilor organici ai fosforului în benzinele etilate în camerele de ardere se formează $Pb_3(PO_4)_2$ care este un dielectric pînă la temperaturi înalte (980°C) astfel încît împiedică scurgeri suplimentare de curent și preaprinderi ale amestecului carburant.

Un număr mare de studii experimentale, în care s-a urmărit formarea și natura depunerilor în motoare cît și prin introducerea unor particule în amestecul aer-carburant, au demonstrat că nu depunerile de săruri de plumb și cu atît mai puțin materialele carbonizate, vor deveni incandescente și vor cauza "preaprinderi", dar că combinarea depunerilor de săruri de plumb cu materialele carbonice vor deveni incandescente și vor cauza "preaprinderea" amestecului aer-carburant, care este favorizată în special în cazul motoarelor cu compresie ridicată [57].

Întrucît orientările producătorilor de motoare de autoturisme au fost dirijate spre raporturi de compresie înalte, problema aprinderii de suprafață a devenit de importanță majoră.

EFACTUL ÎMPOTRIVA ANCRASĂRII BUJIILOR

O altă problemă care este rezolvată prin utilizarea de aditivi pe bază de compuși de fosfor este aceea a ancrasării bujiilor.

Depunerile care se acumulează pe suprafața bujiilor în timpul conducerii cu viteză mică în oraș devin bune conducătoare de electricitate și se aprind la viteze mari ale motorului. Aceasta determină scurgeri de curent și aprinderi hazardate în locul aprinderilor uniforme provocate de scînteile bujiilor [57]:

Aditivii pe bază de fosfor reduc la minimum aceste aprinderi nedorite prin modificarea depunerilor în așa fel încît acestea să aibă o rezistență electrică înaltă, așa cum se vede din fig.3.

EFICACITATEA COMPUȘILOR ORGANO-FOSFORICI CA ADITIVI DE BENZINE

La prima vedere, orice compus cu fosfor [34] care poate fi dizolvat în carburant și poate reacționa cu plumbul sau oxidul de plumb eliberat în cursul proceselor de ardere, cu formarea de fosfat de plumb, ar putea fi eficient în prevenirea aprinderilor de suprafață și a ancrasării bujiilor.

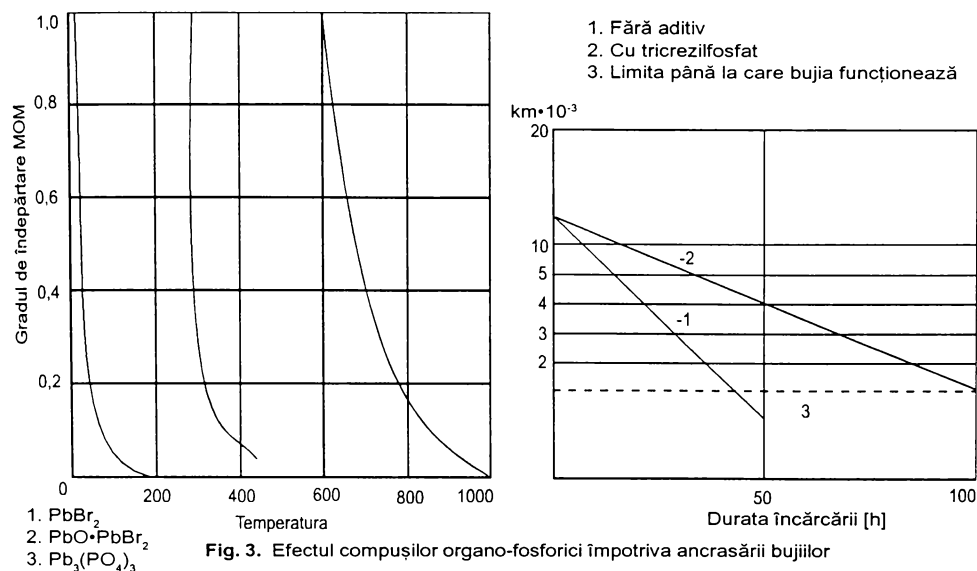
Experimental s-a determinat că există diferență în eficacitatea dintre diferiți compuși așa cum se vede în tabelul nr. 4.

Tabel nr. 3.1. ISTA FOSFITILOR CU APLICATII ÎN REALIZAREA DE ADITIVI PENTRU BENZINE

Formula	Tipul aditivului	Cod calculator	Referință bibliografică
1	2	3	4
$(C_3H_{17}O)_3P$	- antidepuneri carburator	111021808	De Gray, R.J. US 2 956869(1960) C.A. 55, 3047f(1961)
	- antidepuneri motor		Gunderlay, F.C. Jr și R.F. Nebilet, J. Chem. Eng. Data 7,142 (1962)
$(C_6H_{13}O)_3P$	- antipreapinderi	111021806	Monsanto Company, Brit 941709(1963) C.A. 67, 100240e(1964)
$(C_8H_9O)_2P(O)H$	- stabilizator	11051108	Mills K.R. și A.A. Harban Fr. 1 391 241 (1965); C.A. 63 8581f(1965) Mills K.R. US 409 587 (1968); C.A. 70 20693b
$\left(\begin{array}{c} H_3C-CH-(CH_2)_2-O \\ \\ CH_2-CH_3 \end{array} \right)_2 P(O)H$	- stabilizator	111051108	Baum, B.O. US 3 119 783 (1964) C.A. 10884d(1964)
$(C_4H_9O)_2P(O)H$	- benzine neeliate	11021100	Wolf, F., Ger. 1 044 506 (1958) C.A. 55 9855i(1961)
$(AO)_2P(O)H$	- benzine eliate	111021100	Popkin, A.H., US 3 047 372 (1962) C.A. 59 7288q(1963)
$(RO)_2P(O)H$ R= -C ₈ H ₁₁ -C ₈ H ₁₇ -C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₆ H ₃₃	- inhibitori de coroziune	111061100	Hosserodt, U.K. Pilgram US 3 318 915 (1967); CA 68, 13169r(1968) US 3 247 113 (1966) CA 64 19679c (1966)
$(RO)_2P(O)H$ /	- intermediari aditivi	111021100	Hoke, D.I. US 3 108 119 (1963) CA 60 3014F(1964)
$(MeO)_2P(O)H$	- antigheață - antipreapinderi	111021101	Dorer C.J.Jr, US 3 416 900 (1968) CA 70 77970u (1969) Dorer C.J.Jr., US 3 440 247 (1968) CA 71 38965v (1969).

Tabel nr. 3 (continuare)

1	2	3	4
$(H_2CO)_2P(O)H$	- antiaprinderi în benzine	111021101	Burpil R. D. US 3 454 677 (1969); CA 71 6154F(1969)
$(RO)_2P(O)H$	- aditivi de benzine	111021100	Hoke, D.I. US 3 108 119 (1963) CA 60 3014F (1964).
$(C_2H_5O)_2P(O)H$	- inhibitori corozivne	111061104	N.V de Beloa Fsche Petroleum Matsch. Dutch 69 357(1952); CA 47 143h(1953); Brit 692 261(1953); CA 48 100521(1954)
$(R_3N)_3P$ R=-CH ₃ , -CH ₂ -CH ₃ , -C ₂ H ₅	- benzine eliate - creșterea C.O.	1110215	Pellegrini J.P. Jr. și H.I. Thoyer US 2 863 743 (1958) CA 53 8614q (1959)
$(C_2H_5O)_2PNR_2$	- creșterea C.O. - reducerea depunerilor	111021502	Hooke E.O. și E.P. Tate US 3 023 092 (1962) CA 56 13162q (1962)
$(ArNH)_2P$ Ar=-octilfenil $(RO)_2PNHR'$ R=-C ₂ H ₅ R'=-C ₆ H ₅	- antiaprindere	111021500	Keihei, K și H. Sato Japan 9470 (1956); CA 52 17691q (1958)
$(RO)_2PNHR'$	- dezemulgator în sistemele de injecție carburanți	111021500	Kaulsky G.J. și E.G. Lindstrom Fr. 1 315 358 (1963) CA 59 1426c(1963)
$[(H_3C)_2N]_3P=O$	- catalizator al reacției de obținere a TEP: $3 Pb (OOC-CH_3)_4 + 4 (C_2H_5)_2Al \xrightarrow{cat.} 3 Pb(C_2H_5)_4 + 4 Al(OOC-CH_3)_3$		



Tabel nr. 4 Eficacitatea diferiților aditivi pentru benzine [37]

Esteri-fosfați utilizați în proporție de 0,27 față de teorie (3ml/galon)	Proporție relativă a aprinderii de suprafață (%)
fără	100
$(H_3CO)_3P(O)$	20
$(H_9C_4O)_3P=O$	23
$(H_{17}C_8O)_3P=O$	39
$(ClCH_2-CH_2O)_3P=O$	40
$(H_3C-C_6H_4-O)_3P=O$	31

Așa cum era de așteptat, concentrația în compuși organo-fosforici este foarte importantă, efectul de împiedicare a aprinderilor de suprafață și a ancrării bujiilor, la început fiind mult pronunțat, după care tinde spre o valoare limită, așa cum se vede în fig.4., în care un compus organo-fosforic foarte eficient este comparat cu altul mai slab.

Majoritatea compușilor organo-fosforici se situează între aceste două curbe. Din păcate unii din compușii organo-fosforici cei mai eficienți nu se pretează pentru utilizarea în benzine datorită unor proprietăți inconveniente, cum ar fi incompatibilitatea cu benzină sau ușurința de hidroliză în timpul stocării.

O altă proprietate avantajoasă a aditivilor organo-fosforici pentru benzină este aceea că ei pot fi utilizați în așa fel încât să ducă la curățirea camerei de combustie. Aceasta se poate vedea din fig.5. care demonstrează modul în care aprinderea de suprafață poate fi micșorată prin utilizarea de aditivi de fosfor.

Alți compuși organici cu fosfor utilizați ca modificatori de depuneri [5]:

- tributil fosfit: $(C_4H_9O)_3P$
- trimetil fosfit + trimetilfosfat $(CH_3O)_3P + (CH_3O)_3P(O)$
- tricrezil fosfat $(C_7H_7O)_3P=O$
- crezil difenil fosfat $(C_7H_7O)(C_6H_5O)_2P=O$
- tris(clor propil) tionofosfat $(ClC_3H_6)_3P=S$.
- amestecuri de fosfați de metil și xilil
- alchil - aril fosfați.

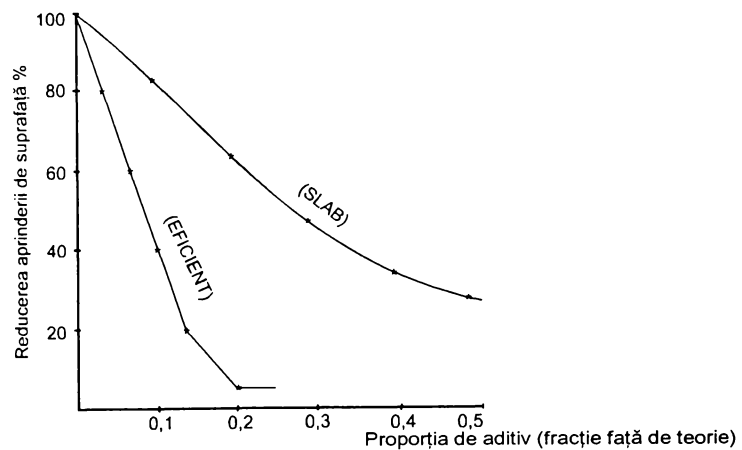


Fig. 4. Dependența reducerii aprinderii de suprafață în funcție de concentrația în compus organo-fosforic

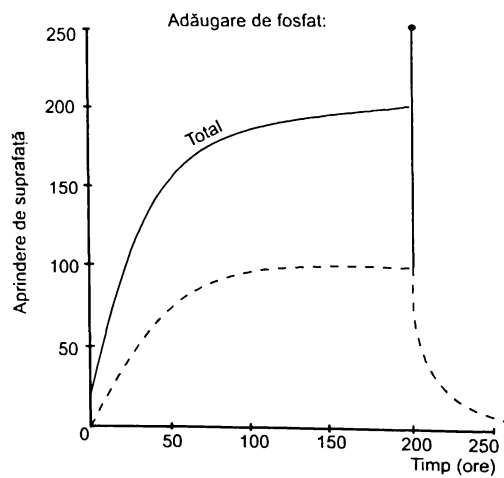


Fig.5. Influența aditivilor pe bază de ester fosfați într-un motor cu depuneri [57].

I.1.4. ADITIVI MODIFICATORI AI DEPURERILOR CONȚINÎND ȘI ALTE ELEMENTE

I.1.4.1. COMPUȘII CU AZOT - MODIFICATORI AI DEPURERILOR

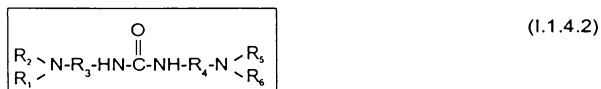
1.1. N, N BIS (ALCHIL) FORMAMIDE - ADITIVI DE BENZINE PENTRU MODERAREA "ORI" (Reducerea cifrei octanice necesare) ADITIVI CU EFECT "ORR" (OCTANE REQUIREMENT REDUCING)

În anul 1980, cercetătorul american Frost. A. Keneth Jr. de la firma "Chevron Research Company" din San Francisco a patentat un nou tip de compoziții carburante cu cifra octanică medie conținând derivați de formamida cu formula:



unde R și R₁ sunt resturi alchil C₁-C₉, astfel încât suma totală a atomilor de carbon să fie cuprinsă în intervalul de la 7 - 11.

În anul 1987, Graiff L. B. (Shell Oil Company) [167] a demonstrat că un efect similar îl au și compuși derivați ai ureei avînd formula:



Problema cheie care se rezolvă prin utilizarea unor benzine aditivatate cu N-alchilformamide este cea legată de "ORI" ("OCTANE REQUIREMENT INCREASE") care este determinată de depunerea în camerele de combustie (143).

Problema de bază "ORI" constă în următoarele: Orice motor cu ardere internă cu aprindere cu scînteie, cînd este nou, necesită un carburant cu cifra octanică minimă în scopul funcționării fără "șuierat" ("pinging") și fără bătăi ("knocking").

Această cifră octanică minimă necesară (cifra "OR") crește după un anumit număr de ore de funcționare, odată cu creșterea cantității de depuneri în camera de combustie. Această creștere a necesarului de cifră octanică crește pînă la o stare de echilibru, care se atinge de obicei după 5000-15000 mile exploatare. Întrucît motorul este exploatat cu același tip de benzină, (aceeași cifră octanică) efectul se manifestă prin scăderea puterii motorului.

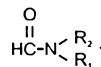
Creșterea cifrei octanice necesare "ORI" la echilibru, în cazul benzinelor comerciale poate varia de la 5-6 unități octanice pînă la cel mult 12-13 unități, depinzînd de compoziția benzinei și destinația motorului.

Spre exemplu, un motor 1975 sau 1976 care a necesitat inițial o cifră octanică de 85, ar putea necesita numai după cîteva luni de funcționare o benzină cu o cifră octanică de 97 pentru o exploatare optimă (astfel încît va fi necesară o benzină puțin etilată pentru a avea o asemenea cifră).

Se crede totuși de către cei mai mulți experți că problema "ORI" este mult mai serioasă în cazul benzinelor neetilate și aceasta datorită naturii diferite a depunerilor în cazul celor două tipuri de carburant și în al doilea rînd datorită accesibilității mai mici a benzinelor neetilate cu cifră octanică ridicată.

Pentru a se preveni o asemenea situație se impune utilizarea unor compoziții de benzine neetilate care să contribuie la minimizarea creșterii de cifră octanică.

Aceste compoziții de carburant constau dintr-o proporție preponderentă de carburant pe bază de hidrocarburi distilate de tipul benzinei și o proporție mai mică de dialchilformamidă cu formula:



Compozițiile de carburant nu vor conține mai mult decît 0,1 g de Pb/gallon, de preferat nu mai mult decît 0,005 g Pb/gallon.

Proporția de formamidă utilizată în scopul moderării creșterii C.O. necesare (stabilizată) va fi în domeniul 800-10.000 ppm, de preferință între 1000 și 3000 ppm.

Pe de altă parte, atunci cînd se impune îndepărtarea depunerilor formate anterior din camera de combustie motorul este exploatat cu o compoziție de carburant ce conține o concentrație foarte mică de formamidă ce poate usca pînă la 15%.

Aceste compoziții "carburant-curățitor" vor conține proporție de formamide de ordinul 3 pînă la 14%, de dorit 5 pînă la 12%.

Demonstrarea experimentală a efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară

În studiul experimental se utilizează un "MULTICILINDRU - TESTER" pentru determinarea cifrei octanice necesare ("MULTICILINDER OCTANE REQUIREMENT TEST").

Testul presupune funcționarea motorului timp de 100 ore în condițiile și vitezele reprezentative pentru condițiile reale.

După fiecare 4 ore de funcționare, motorul este oprit și răcit prin recirculare de apă rece timp de 1 oră și jumătate.

Testul de aprindere este prevăzut cu un circuit electronic care permite operatorului să urmărească aprinderea în mod individual, pentru fiecare cilindru în timpul măsurării cifrei octanice necesare.

Benzinele utilizate în test sînt benzine comerciale neetilate care conțin o proporție relativă de hidrocarburi aromatice grele. Pentru testarea efectului formamidelor, acestea se adaugă în proporție de 2500 ppm.

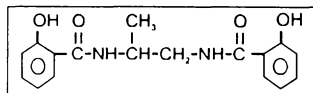
Un exemplu de rezultate după un asemenea test se pot vedea mai jos în tabel nr. 5.

Tabel nr.5. Rezultatele experimentale pentru determinarea "ORI" (350 CID CHEVROLET V-8 LABORATORY ENGINE)

ADITIVI	ORI la 100 ore CILINDRI								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Media
FĂRĂ	5,2	5,0	5,7	2,8	5,3	4,6	5,7	5,4	5,0
R ₁ -R=C ₄ H ₉	2,5	0,8	6,3	0,4	1,7	0,7	2,1	2,5	2,1
R ₁ -R=CH ₃	4,0	3,8	6,2	4,3	6,0	3,6	4	5,5	4,6
R ₁ -R=C ₃ H ₇	4,1	3,2	4,0	3,8	4,0	2,4	2,4	3,5	3,9

Din tabel se vede că dibutilformamida este cea mai eficientă în reducerea creșterii de cifră octanică necesară.

Activitatea amidelor crește în prezența unor dezactivatori ai metalelor spre exemplu N, N' disaliciliden 1,2 propilendiamina) : [43-45]:



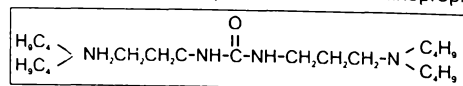
(I.1.4.3)

În acești aditivi se adaugă și 0,02 - 1,6 % masă, ulei de parafină. Utilizarea unor asemenea compoziții a permis reducerea conținutului de depuneri în camera de ardere de 2-3 ori iar în galeria de evacuare de 1,5-2 ori [43 - 45].

Metoda lui Graiff de reducere a depunerilor în camera de combustie

Este unanim acceptat că toate benzinele, cu sau fără conținut de aditivi ORR vor duce la formarea de depuneri nedorite pe pereții interiori ai cilindrilor și pe corpurile de piston. Aceasta este nedorită pentru că va duce la creșterea cifrei octanice necesare "ORI" (octane requirement increase) o creștere a emisiilor toxice din motor (sub formă de hidrocarburi aromatice polinucleare și oxizi de azot) și va duce în ultima instanță la scăderea puterii motorului.

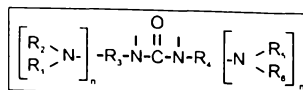
De aceea ar fi de dorit de realizat un procedeu sau o tehnică de îndepărtare a acestor depuneri. Exemple de asemenea aditivi sînt cei pe bază de N, N di (N, N' dibutil - 3- aminopropil)uree:



(I.1.4.4)

Graiff (Shell Oil Co) a găsit că aditivii de acest tip duc la formarea unor depuneri total diferite în camera de combustie a motoarelor cu ardere internă, și în mod surprinzător s-a găsit că aceste depuneri sînt foarte sensibile la îndepărtarea cu apă (fiecare cilindru este prevăzut cu un sistem de injecție cu apă sau soluție apoasă, pînă la componentele interne ale motorului).

Aditivii de tip amino-uree au formula generală:



(I.1.4.4.)

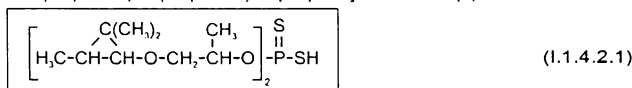
unde n=0 sau 1

dacă: n=0 R₃, R₅, R₆ = alchil C₁-C₁₀, aril ; R₄ = alchiliden C₁-C₁₀
n=1 R₁, R₂, R₅ și R₆ = alchil C₁-C₁₀ ; R₃, R₄ = alchiliden C₁-C₁₀

I.1.4.2. COMPUȘI CU P ȘI S

Drept componente care se introduc în aditivii de benzine modificatori ai depunerilor se numără și produșii de reacție ai sulfurilor fosforului (P_2S_5 și P_4S_7) cu diferiți compuși organici. Dintre acestea se pot exemplifica:

- trifenil fosfin sulfură (I) [1] (C_6H_5)₃P=S
- O, O di [1, 1, 3 trimetilciclopropoxi-2)izopropoxi-2)izopropilen] ditiofosfat (II):

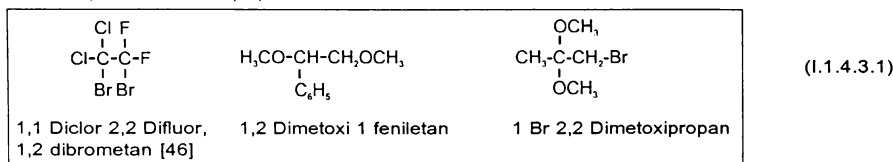


În același scop sunt citați și derivații ai acizilor tritiofosforici (36) în special tricreziltritiofosfații și tri(2,5 dimetilfenil)tritiofosfatul.

În scopul prevenirii depunerilor de calamină pe segmentii de compresie se recomandă a se utiliza aditivarea benzinei în proporție de 0,3% masă în lichidul fluid (purtător). Experimentările au demonstrat că în cazul unei benzine neaditivate cu un asemenea aditiv, primul, al doilea și al treilea segment de compresie sunt lipsiți de calamină în proporție de 93,82 și 75%, pe când prin aditivare proporțiile sunt de 100, 98 și 90%.

I.1.4.3. ADITIVI MODIFICATORI AI DEPUERILOR CONȚINÎND MAI MULTE ELEMENTE ACTIVE

Pentru reducerea cantității de calamină din camerele de ardere în cazul utilizării benzinelor etilate, se pot introduce și următorii compuși:



Printre aditivii de benzine utilizați pentru prevenirea preaprinderilor se numără și compușii organici cu fluor și azot [47] precum și compușii cu fluor și fosfor [48,1].

Aditivii de benzine, modificatori ai depunerilor, pe bază de compuși cu alte grupe funcționale

a) Esteri ai acizilor carboxilici

Reducerea depunerilor în camerele de ardere ale motorului se poate realiza prin adăugarea în benzine de:

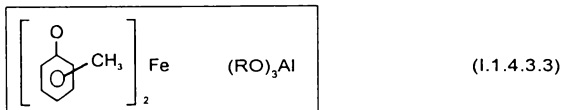
- Monoalchil sau Dialchil esterii ai acizilor carboxilici C_8-C_{18} în proporție de 0,001 - 2%. Acești aditivi se pot utiliza atât în cazul benzinelor etilate cât și neetilate (cu p.f. până la 260°C.)
- Diesterii ai acizilor carboxilici cu alcool alifatici și monoesterii ai poliglicolilor (proporție 0,04-0,3%)
- Alcoxialchilftalații cu formula de mai jos sunt recomandați pentru combustibilii motoarelor Diesel.



- Esteri ai polioliilor (glicerina) și acizi carboxilici
- Monoesterii ai polietilenglicolilor cu acizi carboxilici ($C_{12}-C_{22}$)
- Naftenați ai metalelor grele (Cr, Zn, Pb).

b) Compuși organo-metalici:

- Săruri ai compușilor hidroxilici:



- Săruri de molibden, Cr, Ni, Co, Cu ale acizilor organici (stearați, 2 etilhexilați).

c) Compuși macromoleculari (copolimeri):

- Polimerii ai esterilor nesaturați ai alcoolilor alifatici (C_6-C_{18}) cu acizi dicarboxilici (C_4-C_6)
- Copolimerii ai esterilor vinilici ai acizilor C_2-C_4

În mod special, aditivul ce conține 0,005 - 0,2% produs de copolimerizare dintre laurilfumarat, vinilacetat și N-vinilpirolidona, duce la prevenirea formării de depuneri în motor (1).

- Copolimerii ai alchilacrilatilor (sau metacrilatilor) cu N - vinilpirolidona, care se introduc în benzine în proporție de 0,001 - 0,2% masă.

I.1.5. ADITIVI PENTRU COMBUSTIBILI DE AVIAȚIE

Pentru fabricarea combustibililor de aviație se folosesc:

1. **Aditivi monofuncționali** - care îmbunătățesc două sau mai multe proprietăți, acoperind un domeniu larg de utilizare și simplifică operațiile de aditivare.

2. **Aditivi polifuncționali**

Condițiile ce trebuie îndeplinite de un aditiv de benzină de aviație:

1. Eficacitate mare la concentrații reduse, în condițiile de exploatare
2. Compatibilitate. Să nu reacționeze chimic cu alți componenți din combustibili în condițiile de exploatare și să micșoreze acțiunea celorlalte tipuri de aditivi cu funcțiuni diferite.
3. Să aibă o solubilitate bună în combustibil și să nu separe în timpul utilizării, datorită variațiilor de temperatură sau contaminării cu apă.
4. Să fie insolubil în apă care contaminează accidental combustibilul
5. Să ardă complet, fără depuneri.
6. Să fie stabili chimic în condițiile de depozitare ale combustibililor și la temperaturi ridicate.
7. Să nu corodeze metalele cu care vin în contact.
8. Să nu fie deficitari și să se obțină la un cost accesibil.
9. Să nu fie toxici.

Se disting:

1. Aditivi de benzine pentru motoare de avioane
2. Aditivi de combustibili pentru turbomotoare de aviație.

ADITIVI ANTIDETONANȚI ȘI INHIBITORI DE PREAPRINDERE PENTRU BENZINELE DE AVIAȚIE

Formarea depunerilor de calamină în motoarele de aviație

În timpul arderii combustibililor petrolieri în motoarele de avioane, se formează prin procesele de piroliză și cocsificare, particule foarte fine de substanțe carbonoase - negru de fum, cocs și alte produse de ardere incompletă, cu rețea cristalină asemănătoare grafitului.

Sistemul dispers alcătuit din porțiunile solide carbogazoase dispersate în mediul gazos este denumit generic **fum**.

O parte din particulele solide carbonoase se depun în camera de ardere și în turbină, intrând în compoziția calaminei, iar o parte sunt evacuate din motor, odată cu gazele de ardere [7].

Depunerile de calamină produc mari inconveniențe în exploatarea turbomotoarelor de aviație. Stratul de calamină de pe pereții camerei de ardere, având coeficientul de conductibilitate termică redus, împiedică răcirea pereților cu fluxul de aer secundar provocând supraîncălzirea și fisurarea lor.

Depunerea carbogazoasă de pe bujii, împiedică funcționarea lor optimă, iar cea de pe injectoare modifică configurația felului de combustibil reducând eficiența arderii.

Porțiunile carbonoase desprinse de pe pereții camerei de ardere sînt antrenate de fluxul de gaze în turbine unde produc deteriorarea treptată a paletelor prin eroziune.

Factorii care influențează compoziția chimică, proprietățile calaminei și cantitatea de depuneri, sînt:

1. Compoziția combustibilului și a aditivilor
2. Temperatura și durata procesului de acumulare a depunerilor carbonoase.

Compoziția hidrocarbonată a combustibilului influențează direct formarea calaminei. Tendința de formare a depunerilor carbonoase cu același număr de atomi de carbon în moleculă, poate fi reprezentată prin următoarea serie crescătoare care corespunde scăderii raportului C/H [7].

Alcani < Naftene < Alchene < Hidrocarburi aromatice monociclice < Hidrocarburi aromatice biciclice

Există o dependență liniară a intensității depunerilor carbonoase în funcție de raportul H/C așa cum se vede din fig.6.

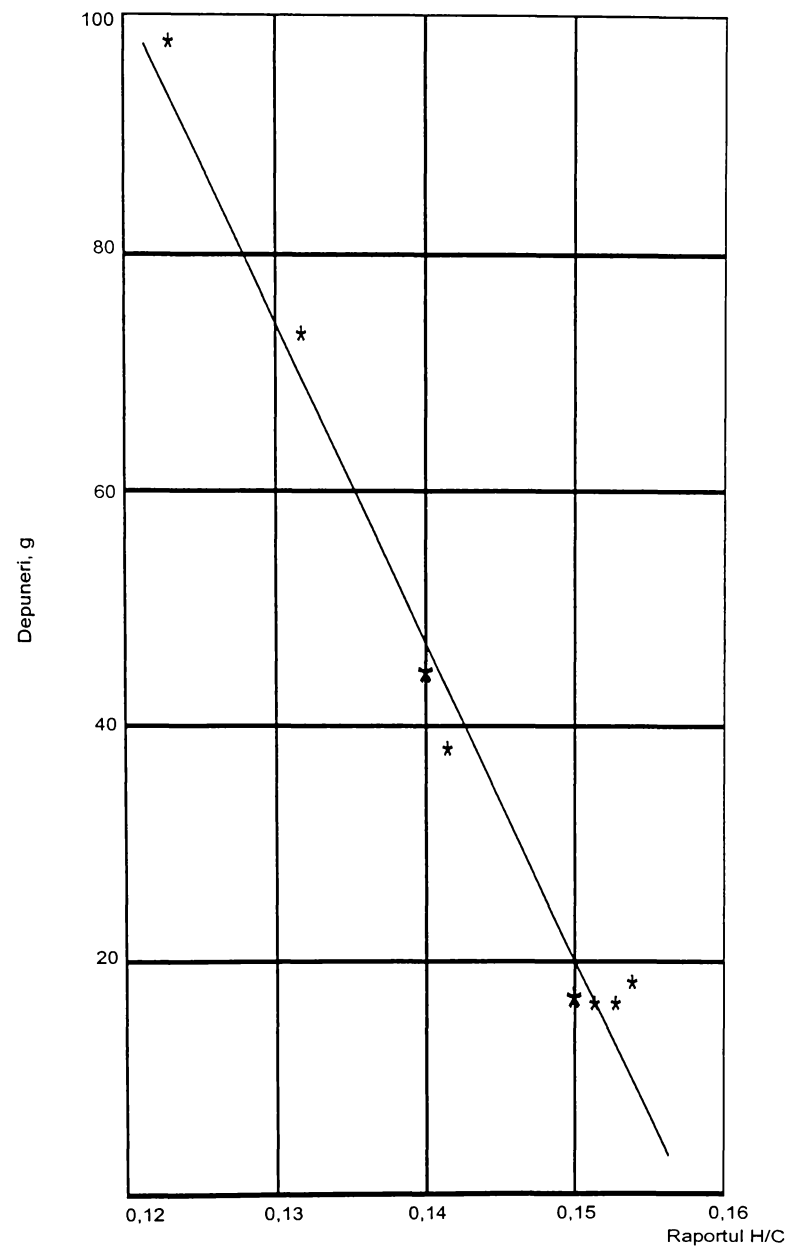


Fig. 6. Dependența gradului de depuneri în funcție de aportul H/C.

Aditivi organo-fosforici inhibitori de preaprindere în motoarele de avioane

Exploatarea motoarelor cu aprindere prin scînteie cu raport mare de comprimare, alimentate cu benzine etilate, ridică problema aprinderii premature și necontrolate în camera de ardere. Sursa principală a preaprinderilor secundare o constituie depunerile de calamină fierbinte din motor.

Textura stratificată, datorită compușilor cu plumb cu temperaturi de răcire diferite și grosimea variabilă a depunerilor face posibil ca anumite porțiuni ale suprafețelor mai puțin izolate termic și supuse la temperaturi mai mari să rămână incandescente de la un ciclu la altul. Aceasta cauzează aprinderile secundare ale amestecului combustibil.

Aprinderile secundare produse înainte de determinarea scînteii între electrozii bujiei se numesc preaprinderi. Ele conduc la reducerea puterii și economicității motorului, la mersul vident al motorului, la avarierea treptată a pistonului și pot provoca eventual detonație [7].

Pentru combaterea aprinderilor secundare se folosesc aditivi în proporție de 0,01 - 0,04 % care acționează în sensul reducerii cantității de calamină și măririi temperaturii ei de inflamabilitate. S-a constatat că depunerile carbonoase pure nu produc fenomenul de preaprindere. Prezența compușilor cu plumb reduc temperatura de inflamabilitate a depunerilor astfel:

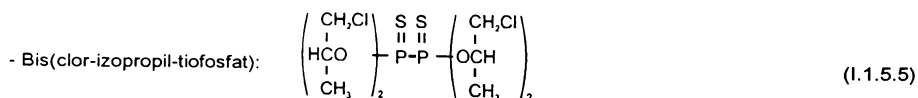
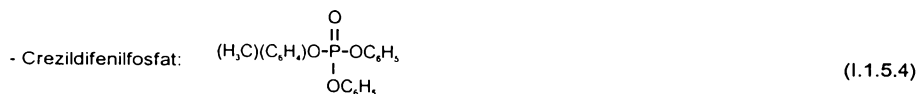
Cărbune singur	554°C
Cărbune + Pb Br ₂	202°C
Cărbune + 2 PbO.PbBr ₂	229°C
Cărbune + PbO	300°C

Există însă compuși cu plumb (fosfați, cromați, borați) care măresc temperatura de inflamabilitate a depunerilor carbonoase. Pe această acțiune se bazează utilizarea lor ca aditivi inhibitori de preaprindere.

ADITIVII ORGANO-FOSFORICI - permit eliminarea parțială sau totală a aprinderilor secundare. Prin introducerea în benzinele etilate a unor esteri organici ai fosforului se formează Pb₃(PO₄)₄ și Pb₃(PO₄)₄•PbBr₂ care reduc temperatura de inflamabilitate a calaminei, astfel [7]:

Cărbune + Pb ₃ (PO ₄) ₄	470°C
Cărbune + 3Pb ₃ (PO ₄) ₄ •PbBr ₂	350°C

Asemenea compuși organo-fosforici sunt:



Cantitatea optimă de aditiv necesară se poate calcula cu relația:

$$m = 0,2 T$$

unde: T = cantitatea teoretică de fosfor necesară pentru transformarea Pb conținut în benzină Pb₃(PO₄)₄.

Un alt efect al aditivilor cu fosfor constă în îmbunătățirea funcționării bujiilor motoarelor de aviație, mărind viteza electrică a depunerilor formate așa cum se vede din fig.8.

I.1.6. FORMAREA CALAMINEI ÎN TURBINELE CU GAZE

Spre deosebire de motoarele cu piston, la cele cu turbine cu gaze, uleiul de ungere nu pătrunde în camera de combustie, și prin urmare, nu influențează procesele de formare a calaminei [8]. De aceea sursa de formare a calaminei este combustibilul și adaosurile din acesta. Formarea calaminei în turbinele cu gaz este influențată de următoarele proprietăți ale combustibilului:

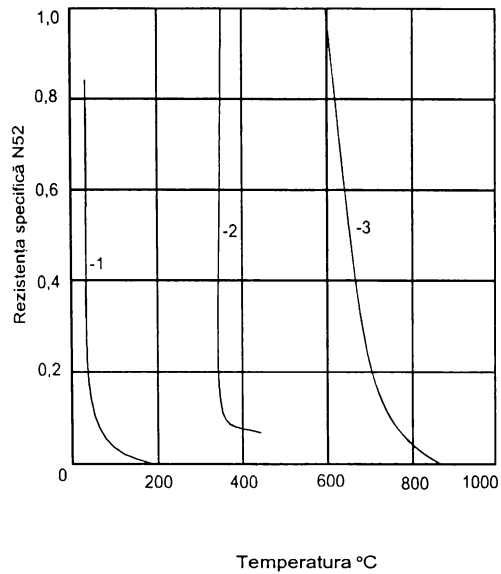


Fig.7. Influența temperaturii asupra rezistenței bujiilor

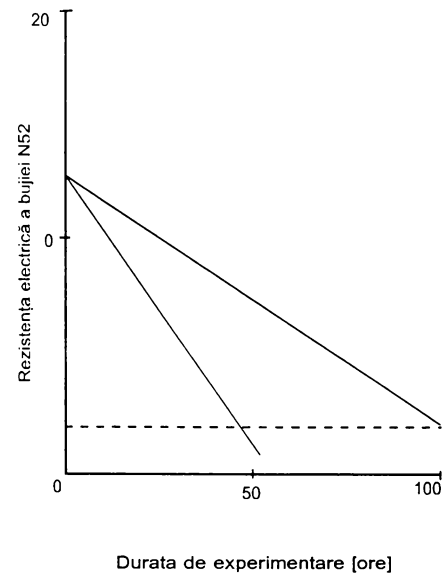


Fig.8. Variația rezistenței electrice în funcție de durata de lucru

1. Conținutul de substanțe rășinoase
2. Compoziția chimică (raportul C/H și conținutul de hidrocarburi aromatice).
3. Conținutul de sulf (hidrocarburi aromatice).

Formarea de calamină în motoare cu turbina de gaze este periculoasă și dăunătoare din următoarele motive:

1. Formarea unei cantități mari de calamină pe pereții camerei de combustie micșorează conductibilitatea termică și poate provoca supraîncălziri locale, cu deformarea metalului camerei.
2. O cantitate mare de calamină poate să ducă la astuparea cu cocs a orificiilor și țevii de flacără prin care pătrunde aerul secundar influențind negativ procesul arderii.
3. Formarea de calamină pe injectoare poate perturba alimentarea cu combustibil a camerei de combustie.
4. Porțiunile de calamină, antrenate de curentul de gaze pot provoca eroziunea pereților turbinei motorului.

I.2. ADITIVI PENTRU CONSERVAREA PROPRIETĂȚILOR BENZINELOR ÎN TIMPUL DEPOZITĂRII, TRANSPORTULUI ȘI UTILIZĂRII ÎN MOTOARE

I.2.1. ANTIOXIDANȚI (INHIBITORI DE OXIDARE)

Antioxidanții se introduc în benzinele de automobile sau avioane, în benzinele motoarelor cu reacție, motoarelor Diesel, pentru îmbunătățirea stabilității la oxidare în timpul depozitării, transportului și a utilizării lor. Ei împiedică sau reduc formarea de rășini în combustibili, iar în cazul benzinelor de aviație modifică natura și caracterul depunerilor.

Antioxidanții se introduc în benzinele de bază în proporție de câteva zecimi sau sutimi de %.

În funcție de modul de acțiune al antioxidantilor se disting 2 mari categorii:

- inhibitori de radicali liberi
- distrugători de peroxizi

Antioxidanții care conțin 2 grupe funcționale diferite pot realiza un efect sinergetic în cadrul aceluși molecule (când efectul rezultat este mai bun decât cel aprăciat după legile aditivității [6])

Efectul sinergetic poate fi realizat și între 2 antioxidanți diferiți introduși în același combustibil de bază: (de exemplu unul având rol de acceptor de radical liber și celălalt interacționând cu peroxizii).

I.2.2. ADITIVI ANTI-COROZIUNE

În calitate de inhibitori de coroziune se utilizează compuși organici cu diferite grupe funcționale (-OH, -NH₂, -SO₃H, -PO₃H) care au de obicei proprietăți tensioactive [6].

Acești aditivi asigură condițiile pentru conservarea sistemului de alimentare cu benzine, protecția acestuia împotriva coroziunii ce poate fi provocată de apa prezentă permanent sau ajunsă accidental în benzină.

Inhibitorii de coroziune se utilizează în cazul benzinelor de automobile, în benzinele pentru motoarele de reacție și mai rar pentru combustibilii Diesel.

Principalele tipuri de aditivi inhibitori de coroziune, sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Tabel nr. 6 . Inhibitori de coroziune (specificație MIL-1-25017) destinați benzinelor de automobile și pentru motoarele de reacție

Denumire comercială Aditiv	Componentă activă	Concentrația [mg/l]		
		MIL-G-3056B	MIL-6-5557B	MIL-J 5624D
Gulf Agent 178	Alchilaminofosfat	16-56	16-56	16-56
Nasul LP	Sol. 50% etilendiaminonaftilsulfonat	48-56	48-56	48-56
Du Pont RP-2	RP-2 (C ₈ H ₁₇ O) ₃ P(O) 25% C ₈ H ₁₇ - OH Solvent hidrocarbonat 20%	20-56	20-56	20-56
Du Pont ASA 1	(C ₈ H ₁₇ O) ₃ PO	14-45	14-45	14-45
Tolad 244	Alchilaminofosfat	16-56	16-56	16-56
Lubrizo/ 531	Alchilaminofosfat	14-56	14-56	14-56
Sontoluene C	Dimer al ac. linoleic	11-45	- 11-45	
UOP Unicor M	Alchilaminofosfat	23-56	-	23-56

I.2.3. ADITIVI DE BENZINE ÎMPOTRIVA DEPUNERILOR DE SEDIMENTE (DISPERSANȚI)

Aditivii dispersanți sunt destinați pentru prevenirea depunerilor de produse chimice rezultate în procesele de transformare a benzinelor. Ei se introduc în combustibilii de distilare medie (Diesel), benzinele normale, dar se introduc și în beninele reactive.

Dispersanții - sunt de obicei substanțe superficiale active solubile în benzine și adăugate în acestea în concentrații foarte mici (de obicei 0,1%). Ei au rolul de a împiedica separarea sedimentelor rezultate prin oxidarea benzinei sau de a schimba structura și proprietățile produselor insolubile formate în așa fel încât să poată trece ușor prin filtru și să nu se depună pe aparatură. Modul de acțiune al dispersanților se bazează pe proprietățile lor superficial-active și dizolvante [4]. Producții de oxidare înaintată a hidrocarburilor instabile și cu masă moleculară mare se găsesc în benzine sub formă de soluții coloidale. Aditivii adăugați în benzine, au rolul de a menține acești produși în stare coloidală, de a împiedica coagularea și sedimentarea lor.

Dispersanții îndeplinesc în sistemul oxidat, format din benzină și produsele rezultate prin oxidare, două funcții:

- stabilitate coloidală
- peptizanți.

Pentru realizarea unui efect mare de dispersare, acești aditivi se utilizează de obicei împreună cu antioxidanții sau într-un caz fericit ei pot îndeplini ambele roluri și atunci poartă denumirea de **stabilizanți - dispersanți**.

Compușii chimici care se pretează ca și dispersanți în benzine sunt:

- | | |
|----------------------------|--|
| - Alchilamine | - Fenolați |
| - Compuși organo-fosforici | - Polimeri polari |
| - Succinimide | - Săruri alcalino-pământoase
ale acizilor sulfonici |
| - Naftenati | - Acizi carboxilici |

I.2.4. ADITIVI DE BENZINE - DEZACTIVATORI AI METALELOR

Dezactivatorii metalelor - se introduc în carburanți (benzine de automobile, combustibili reactivi și Diesel) împreună cu antioxidanții pentru compensarea acțiunii catalitice ale ionilor metalelor active (Cu, Fe, Ni, Mn) în procesul de oxidare a benzinelor.

În benzinele de avioane nu se adaugă aditivi dezactivatori ai metalelor.

Concentrațiile dezactivatorilor metalici în benzine sunt de 5-10 ori mai mici (aprox. 0,0003-0,001%) decât cele ale antioxidanților. Acțiunea dezactivatorilor metalici se explică cu formarea unor compuși cu ionii metalelor. Aplicații practice în calitate de dezactivatori ai metalelor au derivații N, N' disaliciden 1,2 propilendiaminei, care se livrează în SUA sub formă de soluție de concentrație 50 sau 60% cu toluen sau xilen.

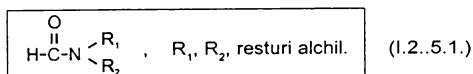
I.2.5. ADITIVI CONTRA DEPUNERILOR DIN CARBURATOARE

Formarea și depunerea de cristale de gheață în carburator conduce la funcționarea anormală a motorului.

Aditivii utilizați pentru eliminarea acestor depuneri sunt de 2 tipuri:

- a) aditivi compatibili cu apa prezentă în benzine, ce formează soluții cu temperatura scăzute de îngheț
- b) agenți tensioactivi ce se adsorb pe suprafața metalelor și care fixează astfel cristalele de gheață formate

Cei mai activi compuși care sunt utilizați în practică sunt compușii din clasa dimetilformamidei:



Acești aditivi se adaugă în proporție de 0,02-0,2% vol. în cazul tipului a) și 0,002-0,2% vol. în cazul tipului b) (aceștia au și un efect detergent).

Principalele tipuri de astfel de aditivi sunt prezentate în tabelul următor:

Tabel nr.7. Aditivi contra depunerilor în carburatoare

Aditiv Denumire comercială	Componenta activă	Conc. în % vol.
Enjoy Paradyne 44	-	-
Monsanto M 534	-	0,001-0,002
Du Pont DMA - 4	Aminoalcanfosfonați	-
UOP Unicor LHS	-	-
Du Pont DMF	Dimetilformamidă	0,01-0,02

ADITIVI DE CARBURANȚI CU EFECT DETERGENT ȘI ANTI-GHEAȚĂ PE BAZĂ DE COMPUȘI CU FOSFOR ȘI AZOT

Aditivii detergenți - au drept scop - reducerea sau preîntâmpinarea depunerilor în carburator - curățirea supapelor de admisie, reducerea depunerilor pe sistemul de admisie al benzinei, în special pe supapele de aspirație și distribuitor [60].

De obicei aditivii cu efect detergent pot avea și proprietăți de dispersie, inhibitori de coroziune, anti-gheață și de aceea se mai numesc și **aditivi multifuncționali**.

Aditivii detergenți sunt substanțe tensioactive, majoritatea conținând grupe aminice sau (și) fosfatice pe bază de:

- poliamide și derivați organici ai acidului fosforic
- sulfați de guanidine
- săruri de hidrocarbil hidrogenfosfat al poliamidelor
- săruri de fosfat de amine
- derivați succinimidici [90]
- alchilfosfați
- derivați de dimetilformamide.

Aditivii anti-gheață pot avea două funcții distincte:

1. Reducerea punctului de înghețare al apei
2. Împiedicarea aderării cristalelor de gheață pe piesele carburatorului

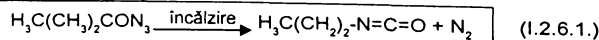
Proporția de aditivi față de benzină este de 30-15 ppm [85].

I.2.6. ADITIVI SPECIALI PENTRU BENZINE

Aditivii speciali pentru îmbunătățirea stabilității termice

Cercetări recente au condus la elaborarea unor aditivi pentru combustibili destinați turbomotoarelor de aviație. Acești aditivi au proprietatea de a se descompune prin încălzire cu degajare de gaz inert: - azot (N₂) sau dioxid de carbon care creează o atmosferă protectoare. Prezența lor în combustibili în concentrație de 0,001 - 0,05% îmbunătățește stabilitatea termoxidativă și calitățile de antiuzură [2].

Deoarece solubilitatea azotului în combustibil este cu mult mai mare decât a bioxidului de carbon, sunt preferați aditivii de tipul combinațiilor organice cu azot, ca de ex. azidele, spre ex. azida acidului butiric, a cărei descompunere are loc conform ecuației:

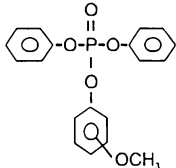


I.2.7. ADITIVI MULTIFUNCȚIONALI PENTRU BENZINE

În ultima vreme au fost găsiți aditivi de benzină care concomitent asigură proprietăți detergente, antidepuneri și inhibitori de coroziune [6]; există chiar aditivi care în afară de aceasta au capacitatea de a reduce și depunerile în camera de combustie a motoarelor [6].

Aditivarea benzinelor cu un asemenea aditiv prezintă avantajul că duce la îmbunătățirea concomitentă a două sau mai multor efecte fără a fi necesară adăugarea mai multor compuși organici. Caracteristicile unor asemenea aditivi și formulele chimice ale componentelor active sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Tabelul nr. 8.

Aditivul	Componenta activă Formula chimică	Concentrația în benzină (mg/L)
Du Pont DMA - 4	Aminoachilfosfați $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N-CH-PO}_3 \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_x \quad (\text{I.3.7.1.})$ unde R - rest alchil, x=1,2,3...	14-15
Du Pont DMA - 5	DMA - 4 + crezil difenilfosfat  (I.2.7.2.)	28-212
Du Pont DMA - 7	Amestec de amine organice dizolvate în amestec de xiloli (70%) și alcooli izopropilici (30%) R - NH ₂	42-56
Ethyl MPA - 9	Amestec de amine substituie R' - NHR''	34
Ethyl MPA - 85	- -	21
Lubrizol 544	- -	14-56
Lubrizol 545	- -	28-56
Lubrizol 575	- -	-
Monsanta M-991	- -	22-42
Monsanta M-992	- -	22-42

Cercetările cele mai serioase în domeniul aditivilor multifuncționali au fost efectuate de firmele Du Pont și Ethyl.

Aditivul Du Pont DMA - 4 împiedică depunerile de gheață în carburator și asigură o ardere completă a benzinei ducând la reducerea conținutului de CO în gazele de evacuare.

Aditivul Du Pont - 7 împiedică formarea zăpezii în carburator a cristalelor de gheață în conducte și are un efect inhibitor de rugină în sistemele de alimentare [49]. Proprietățile acestui aditiv sunt redată mai jos:

- Densitate la t = 15,6°C = 0,9 g/cm³
- Indicele de vâscozitate cinematică la t =

- 18°C	43
0°C	20
+25°C	9
+38°C	6
- Conținut în N% = 3,5.
- Solubilitate în hidrocarburi completa
- Stare de agregare lichidă

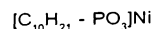
Aditivii de tip "Ethyl" îndeplinesc concomitent funcțiile de detergent, antisedimentare și anticorozivne.

De un mare interes se bucură aditivii multifuncționali conținând nichel [50] care prezintă niște efecte specifice. De exemplu, aditivul fabricat în SUA, RD - 259 duce la ridicarea cifrei octanice a benzinei și modifică structura chimică a depunerii. În același timp prin utilizarea unei benzine aditivate cu acest aditiv se realizează

reducerea uzurii tacheților, se elimină depunerile din carburator, împiedică coroziunea rezervoarelor și a conductelor.

Aditivul RD - 259 își manifestă eficiența la o concentrație ce corespunde unei cantități în Ni de 0,0002% față de benzină.

Alchilfosfații de nichel au fost cercetați foarte detaliat. Aditivarea benzinei cu cantități neînsemnate (urme) de izodeciltiofosfat de nichel



ridică considerabil stabilitatea la detonație a benzinei, reduce uzura pieselor motorului și în același timp aditivul are funcțiile de detergenți și antirugină.

ADITIVII DE CARBURANȚI CU EFECT ANTIOXIDANT, DISPERSANT ȘI TERMOSTABILIZANT PE BAZĂ DE COMPUȘI CU FOSFOR ȘI AZOT

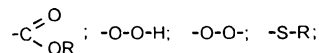
Inhibarea oxizilor hidrocarburilor componente din carburanți se poate realiza în 2 moduri:

1. Întreruperea reacției înlănțuite de oxidare, prin combinarea cu radicali liberi
2. Prin împiedicarea formării radicalilor liberi.

Antioxidanții se adaugă în compozițiile benzinelor cu scopul împiedicării formării produselor rășinoase (gumelor) insolubile în benzină, formate în timpul stocării, transportului sau exploatării lor. Aceste gume duc la înfundarea filtrelor din sistemele de alimentare sau carburatoare [60].

În condițiile păstrării benzinelor, oxidarea lor are loc în faza lichidă sub acțiunea oxigenului din aer [1].

Dintre hidrocarburile din combustibili, cele mai susceptibile la oxidare sunt olefinele, iar producții rezultată în urma oxidării pot conține următoarele grupe funcționale:



Cercetătorul rus Ceitkorim B., și colaboratorii studiind influența a 100 de aditivi în formarea sedimentelor în benzinele pentru motoarele turboreactoarelor, au făcut o clasificare în două grupe [1]:

1. Antioxidanți: - amine aromatice N-substituite

- Oxiamine
- N - derivați de carbamide și tiocarbamide

2. Substanțe tensioactive cu proprietăți anti-oxidante și dispersante:

- Amine alifatic
- Derivați de poliamine și acizi carboxilici
- N - acril - amine
- Esteri și săruri de trietilamina
- Compuși heterociclici: hexahidropirimidine.

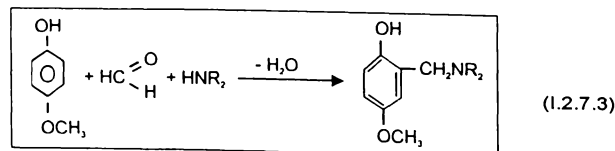
În exploatarea motoarelor, posibilitatea reducerii sedimentelor sau gumelor formate este foarte importantă.

Precipitatele formate la temperaturi mari sub acțiunea metalelor și a oxigenului din aer, sunt foarte slăbite. Kuliev și colaboratorii [1] consideră că pentru reducerea formării precipitatelor, aditivii trebuie să conțină în moleculă elemente care favorizează atât proprietăți antioxidante cât și dispersante.

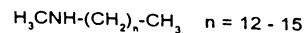
În acest sens se consideră că derivații organici ai amoniacului și sulfurii, care conțin radicali destul de lungi încât să fie stabili în benzine, trebuie să fie foarte eficienți.

Numărul cel mai mare de antioxidanți eficienți pentru benzine s-au dovedit a fi compușii care conțin atât grupe amino (NH_2) cât și hidroxil ($-OH$) (aminofosfonați, aminonaftoli) [1].

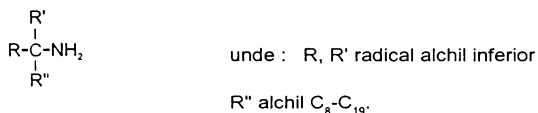
În acest scop au fost sintetizate de Kuliev și colaboratorii aditivi antioxidanți pe baza reacției de condensare a p-metoxifenolului cu formaldehide și amine secundare, conform ecuației:



Dintre aminele care au un foarte bun efect termostabilizant se numără aminele secundare corespunzătoare formulei:



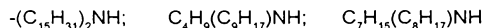
Pentru ridicarea termostabilității benzinelor de reactoare se recomandă aditivarea lor cu produși de condensare ai acidului citric cu t-alchilamine primare cu formula:



R'' alchil C_8-C_{19} .

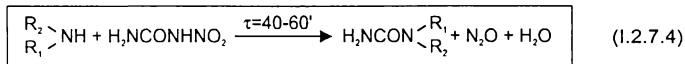
Un adaos de numai 0,025 - 0,015% din asemenea substanțe sunt suficiente pentru a preveni infundarea filtrelor, sau formarea precipitatelor în cazul unei întrebuințări mai îndelungate [2].

Dintre aminele secundare utilizate ca aditivi de carburanți se numără:



Acestea sunt suficiente în proporții de numai 0,05 - 0,1% pentru reducerea formării precipitatului în proporție de 85-90%.

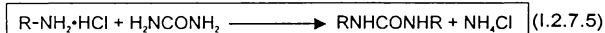
Derivați de uree substituiți, obținuți coform reacției:



unde $R_1 = H$ sau $C_2 - C_{12}$

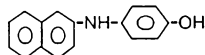
$R_2 = C_2 - C_{10}$

N, N' dialchil - ureele sintetice au fost obținute prin reacția ureei cu amine primare clorhidrat la $t=160-180^\circ C$ conform ecuației:



unde $R = -C_8H_{17}, -C_{12}H_{25}$

Foarte detaliat a fost studiat mecanismul inhibării oxidării de către p - hidroxifenil - naftilamina [91].



ADITIVI ANTICOROZIVI ȘI ANTIRUGINĂ

Formarea ruginei în rezervoarele de benzină este favorizată de prezența apei pătrunse fie accidental în timpul stocării sau manipulării, fie prin dizolvare sau separare de faze. De asemenea apa apare și în urma fenomenului de condensare a apei din atmosferă.

Mecanismul protecției anticorozive și antirugină are la bază atât reacțiile de neutralizare a compușilor cu caracter acid cât și prin formarea unor pelicule protectoare prin adsorbția unui film monomolecular cu aditiv pe suprafața metalului (film hidrofob) [60]. Dintre compușii cu azot se menționează:

- Alchilenpoliamine RNH $(CH_2 - CH_2 - NH)_n - CH_2 - CH_2 - NH_2$ [1]
- Amine și amide superioare
- Amine terțiare oxidate
- Derivate de imidazolină [1]
- Derivate de tiodiazoli
- Alchil formamide

ADITIVI ANTI-COROZIUNE CU FOSFOR:

- Tiofosfine [87]
- Derivați ai acidului dialchilfosforic
- Săruri ale acizilor alchilfosforici
- Alchilaminofosfonați
- Esteri heterociclici ai acidului ditiofosforic [1]
- Acizii fosforici și esterii lor (octadecil și dodecil)
- Tributilfosfit, trimetilfosfat [1]

Cap II. ADITIVI DE LUBREFIANȚI

INTRODUCERE

Folosirea sistematică a aditivilor pentru uleiuri datează încă din anii 1930; perioada pînă la care îmbunătățirea calității uleiurilor se făcea prin prelucrarea superioară a unor fracțiuni extrem de înguste și selecționate ale petrolului [58].

După criza mondială a țițeiului din anii '70, cînd problema valorificării la maximum a fracțiunilor petroliere a devenit acută, îmbunătățirea calității lubrefianților a început să se facă prin aditivare. Așa se explică și faptul că între anii 1960 și 1970, producția mondială de aditivi pentru uleiuri a crescut cu 20% [97].

Definiție:

Aditivii de lubrefianți sunt produși chimici care se adaugă în uleiurile de bază în diferite proporții, oferind lubrefianților proprietățile impuse de funcționarea lui în motor, ca:

- detergența
- onctuozitate
- vâscozitate adecvată
- proprietăți anti-uzură și anticorozive etc.

Răspunsul uleiului de bază la aditivare este funcție de natura chimică a aditivului, de proporția lui față de uleiul de bază, gradul de rafinare și natura chimică a uleiului de bază și de tipul motorului (condițiile de exploatare, starea mecanică) etc.

Proprietățile aditivilor de lubrefianți [98]

1. Solubilitatea și compatibilitatea maximă în uleiul de bază în condițiile stocării și exploatării.
2. Insolubilitate sau solubilitate redusă în apă, pentru a nu fi îndepărtate de urmele de apă ajunse sau conținute de ulei
3. Stabilitate chimică și termostabilitate față de agenți chimici și fizici.
4. Tensiune de vapori redusă.
5. Stabilitate chimică față de celelalte componente din pachetul de aditivi și față de uleiul de bază.
6. Structura chimică polifuncțională care să permită realizarea unor efecte multiple sau grefarea unor grupe funcționale care să confere mai multe proprietăți.

De reținut faptul că aditivii nu corectează defectele uleiului de bază, dar ei sunt indispensabili unui ulei de calitate pentru a-i conferi bune proprietăți de ungere și de funcționare la temperaturi diferite, în condiții severe de oxidabilitate, uzură, coroziune, etc.

Clasificarea aditivilor de lubrefianți

Clasificarea aditivilor pentru uleiurile de motare, se poate face după mai multe criterii, dintre care două sunt mai importante:

- structura chimică a produșilor
- funcționalitatea (efectul) aditivilor
- proprietățile fizico-chimice ale aditivilor.

După funcționalitatea și proprietățile fizico-chimice ale aditivilor, se disting:

1. Aditivi antioxidanți și anticorozivi pentru uleiuri
2. Aditivi detergenți și dispersanți pentru uleiuri
3. Aditivi anti-fricțiune, anti-uzură și extremă presiune.
5. Aditivi depresanți pentru uleiuri
6. Aditivi anti-rugină
7. Aditivi anti-spumanți.

Se poate totuși efectua o clasificare generală în funcție de clasă de compuși, după natura elementelor structurale determinante în scheletul de bază, se disting astfel:

1. Aditivi organici pe bază de polimeri
2. Aditivi organici pe bază de compuși cu azot
3. Aditivi organo-fosforici
4. Aditivi organici cu fluor

CODIFICAREA PENTRU CALCULATOR A ADITIVILOR DE ULEIURI

2	Aditivi de uleiuri pentru motoare
21	Aditivi de uleiuri pentru motoare de automobile
22	Aditivi de uleiuri pentru motoare de avioane
211	Aditivi de uleiuri pentru motoare cu aprindere prin scânteie
212	Aditivi de uleiuri pentru motoare cu aprindere prin comprimare
21101	Aditivi de uleiuri cu efect antioxidant și anticoroziv
21102	Aditivi de uleiuri cu efect de anti-fricțiune, anti-uzuri și de extremă presiune
21103	Aditivi de uleiuri cu efect detergent și dispersant
21104	Aditivi de uleiuri pentru îmbunătățirea viscozității
21105	Aditivi de uleiuri cu efect depresant
21106	Aditivi de uleiuri cu efect antispumant
211011	Aditivi organofosforici de uleiuri antioxidanți "A-O" și antirugină "A-R"
211012	Compuși organici cu azot - ca aditivi de uleiuri cu efect "A-O" și "A-R"
211013	Compuși organici fluorurați - ca aditivi de uleiuri cu efect "A-O" și "A-R"
211014	Compuși halogenați - aditivi de uleiuri cu efect "A-O" și "A-R"
211015	Compuși hidroxilici - aditivi de uleiuri cu efect "A-O" și "A-R"
211016	Acizi carboxilici și derivații lor funcționali - aditivi "A-L" și "A-R"
211017	Polimeri - ca aditivi de uleiuri cu efect "A-O" și "A-R"
211018	Compuși organici cu P și N - aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
211019	Compuși organici cu P și F - aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110161	Amide
2110161	Nitrili
2110161	Săruri de amoniu
2110111	Dialchilfosfiți - ca aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110112	Acizi dialchilditiofosforici - aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110113	Fosfonați - ca aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110114	Alchilesteri ai acizilor dialchilditiofosforici - ca aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110115	Fosfon(or) - amide - ca aditivi de uleiuri "A-O" și "A-R"
2110116	Dialchilaminoalcanosfonați - ca aditivi cu efect "A-O" și "A-R"
2110117	Esteri fosfați - ca aditivi cu efect "A-O" și "A-R"
211011102	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$
211011116	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$

ADITIVI ORGANO-FOSFORICI PENTRU LUBRIFIANȚI

II.1. ADITIVI ORGANO-FOSFORICI PENTRU LUBRIFIANȚI CU EFECT ANTIOXIDANT, ANTICOROZIUNE ȘI ANTIRUGINĂ

Aditivii antioxidanți - au rolul de a preveni degradarea uleiului provocată de acțiunea oxigenului, prin inhibarea radicalilor liberi formați sau prin neutralizarea acțiunii peroxizilor care intervin în mecanismul de oxidare.

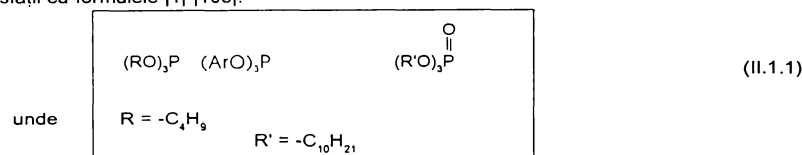
În condițiile unei funcționări îndelungate a motorului, substanțele formate duc la scăderea calității uleiului, ceea ce în final duce la o uzură și scade compresia și puterea acestuia.

De asemenea producția de oxidare a uleiului provoacă și o puternică corозиune a pieselor metalice ale motorului.

În condițiile de lucru ale motorului au loc procese profunde de oxidare, polimerizare, alchilare, descompunere etc. care duc la formarea de cocs, substanțe rășinoase, asfaloase și altele.

Formarea acestor compuși nedorți îngreunează funcționarea normală a motorului - aceste produse se depun fie pe cuzineți, fie pe bielă și palier, segmentii pistoanelor și alte părți ale motorului.

Ca aditivi organo-fosforici cu acțiune anticorozivă și antioxidantă se remarcă alchil și arilfosfiții, alchilfosfații cu formulele [1] [103].

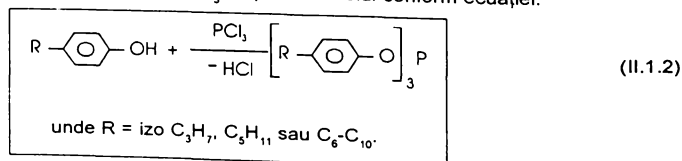


Eficacitatea unor compuși organo-fosforici în acțiunea lor anticorozivă se poate vedea din tabelul nr. 9.

Tabel nr. 9. Influența fosfiților în condițiile de exploatare a uleiului Mk8h

Ulei Mk.8	Oxidarea după metoda VT1 la 140°C		Gradul de corозиune, după metoda NAHI (g/m ²)
	Indice de aciditate mg KOH/g pr.	Sedimente %	
0	1	2	3
- fără aditiv	1,52	0,06	24,90
- Aditivat 0,5% cu			
- (C ₄ H ₉ O) ₃ P	0,9	0,19	0,32
-(C ₅ H ₁₁ O) ₃ P	0,75	0,13	3,08
-(C ₆ H ₁₃ O) ₃ P	1,00	-	3,88
-(C ₆ H ₅ O) ₃ P	3,35	-	1,79
-(C ₇ H ₇ O) ₃ P	1,76	-	1,45
-(αC ₁₀ H ₇ O) ₃ P	1,21	1,00	0,32
-(βC ₁₀ H ₇) ₃ P	1,78	0,08	21,22

Kuliev și colaboratorii [1] recomandă utilizarea în calitate de antioxidanți de ulei de motoare, esterii alchilarilici ai acidului fosforic, obținuți prin reacția PCI₃ cu p-alchilfenolul conform ecuației:



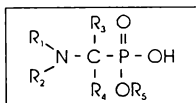
În tabelul 10 este prezentată lista fosfiților utilizați ca aditivi ca atare sau pentru prepararea de aditivi.

Tabel nr. 10 LISTA DIALCHILFOSFIȚILOR CU APlicaȚII ÎN REALIZAREA DE ADITIVI PENTRU LUBRIFIANȚI

Denumirea produsului Formula brută	Tipul de aditiv	Referințe bibliografice
(RO) ₂ PHO R=C ₄ H ₉ ; C ₅ H ₁₁ ; 2 etil-hexil	- inhibitori de coroziune pentru uleiuri minerale	De Young, E.L., US 3 201 348 (1965) US 3 201 348 (1965) CA 63, 11228 e (1965)
(BuO) ₂ PHO	Aditiv antiuzură uleiuri	Ford, J.E. și Blanchard, P.M. US 3 321 401 (1967); CA 67, 45790 g (1967)
(BuO) ₂ PHO	- stabilizator fluide hidraulice	Messina, V. și D.R. Senior S. African 67 07 230 (1968) CA 71, 51983 W (1969)
(BuO) ₂ PHO și (MeO) ₂ PHO	Stabilizator lubrifianți	Orloff, H.D. și G.G.Knopp US 3 115 463 (1963) CA 60, 6685 d (1965) US 3 115 464 (1963) CA 60, 10458 e (1964)
(RO) ₂ PHO	- Antioxidant - Inhibitor de coroziune - Anti-uzură - Extremă presiune - Antidepuneri - Anticoroziune	Orudzeva, I.M. și S.A. Rosulova Azerb. Neff. Knoz. 47, 36 (1968) CA 69, 78980 p (1968); Azerb. Khim. Zh., 1967, 47; CA 69, 37621 d (1968).

II.1.1. ADITIVI ANTIOXIDANȚI ȘI ANTICOROZIVI CU FOSFOR-AZOT

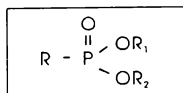
1) În calitate de aditivi antioxidanți se pot folosi compuși care conțin în aceeași moleculă atât azot cât și fosfor cum sînt monoesterii acidului di-(alchil)-aminoalconfosonic cu formula generală (1) de mai jos:



(II.1.1)

unde: R₁ - terțalchil C₈-C₂₄
R₂ = H; alchil C₁-C₈; alchenil C₈-C₁₈; alchilbenzil ≥ C₁₈
R₃ - restalchil C₁-C₄; fenil; crezil
R₄ = H sau alchilen C₁-C₇
R₅ = H sau alchil C₁-C₄

2) De asemenea în aceeași calitate se pot folosi compuși cu structura de fosfonat [1]:

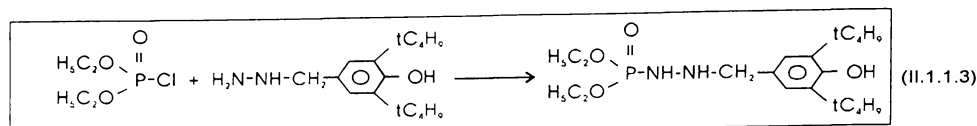


(II.1.1.2)

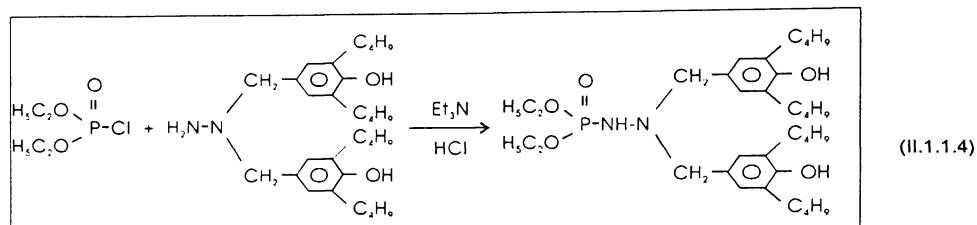
unde R = piperidil-3 sau chinonil 3
R₁ = fenil sau naftil

3) Hidrazide benzilate ale acidului fosforic [105]

Sinteza fosfor-hidrazilor se bazează pe reacția monoclor-dialchilesterul acidului trifosforic cu hidrazide benzilate:

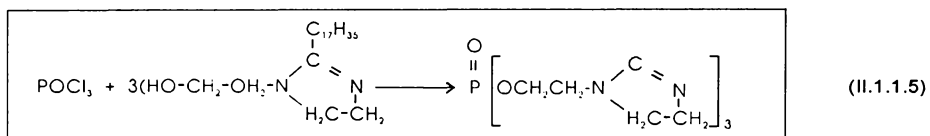


În mod similar se realizează și sinteza N,N-bis-(3,5 di-t-butil-4 hidroxi-benzil) hidrazidei esterului dietilic al acidului fosforic:



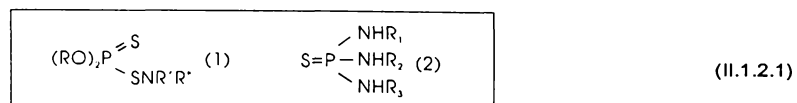
4) Aditivi antioxidanți cu fosfor și azot pe bază de triesteri-fosfați [105]

Sinteza unui asemenea aditiv are la bază reacția dintre POCl_3 și 1-hidroxi-etil-2-heptadecil-imidazolină, conform reacției:



II.1.2. ADITIVI ANTIOXIDANȚI ȘI ANTICOROZIVI CU P, N ȘI S

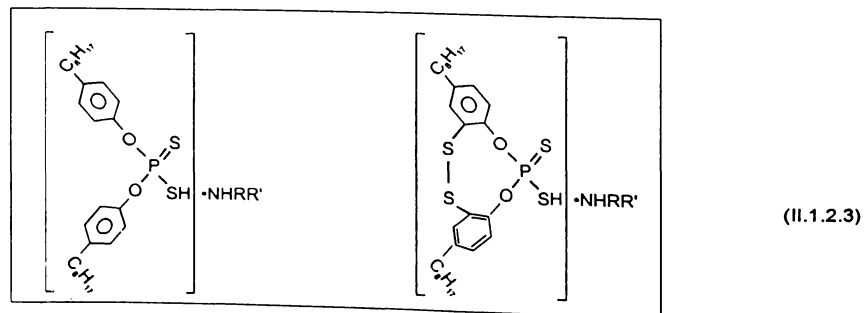
Dintre compușii chimici, care conțin concomitent P, N și S și care se pretează ca aditivi cu acțiune antioxidantă, se remarcă următorii [1]:



unde $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ - resturi alchil, aril
 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ = etil, hexil etc.
 și tiofosforamidele având structură ciclică



Antioxidanți foarte eficace au devenit aditivii sintetizați pe baza reacției dintre derivații acidului dialchililor ditiofosforici și amine sau amide, reprezentate prin formulele:

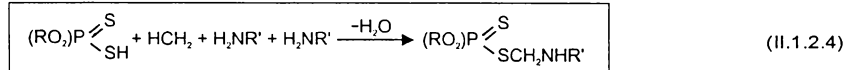


unde: R - octil, $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CONH}_2$, $=\text{C}(\text{NH}_2)_2$
R' = H, CH_3 [2].

În sintezele de mai sus se utilizează amine primare și secundare alifatiche inferioare, metil, aril-amine, guanidine.

Studiile experimentale au demonstrat că o aditivare a uleiurilor în proporție de 1,5% față de lubrifiantul de bază (NT-10) mărește proprietățile antioxidante conferind o stabilitate la temperatura de 260° , timp = 80-82 min, coeficientul de formare a lacului fiind de 0,32-0,38 [1].

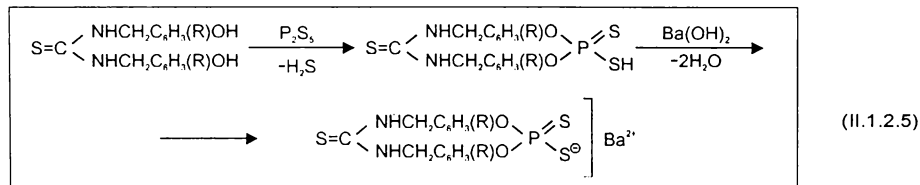
O largă utilizare în calitate de aditivi antioxidanți au compușii cu P, N și S, obținuți pe baza reacției de condensare a dialchiditiofosfaților cu formaldehida și amine [105, 108].



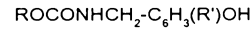
unde R = alchil
R' = alchil, acil sau morfolit.

Prin reacția pentasulfurii de fosfor P_2S_5 cu produsul de condensare a tiocarbamidei cu alchilfenilul și formaldehida, se obține un antioxidant, aditiv cunoscut sub codul INHP-35 a, iar prin neutralizarea acestuia cu săruri de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se obține INHP-355.

Schema de sinteză este următoarea:



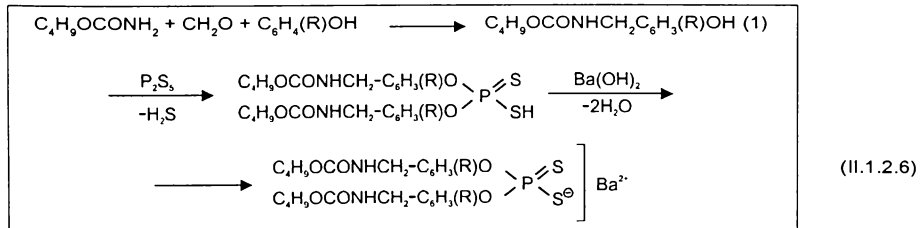
În mod similar prin condensarea n-butil- și n-amil-uretanilor cu alchilfenolii și formaldehida se formează produșii cu formula generală:



unde R = alchil C_4-C_8
R' = alchil $\text{C}_1, \text{C}_4-\text{C}_8$ sau C_{10} .

Prin condensarea acestora cu P_2S_5 se obțin alți aditivi cu fosfor, azot și sulf [1].

Astfel prin condensarea n-butiluretanului cu alchilfenol și formaldehidă, urmate de reacția cu P_2S_5 și neutralizare cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se obține un aditiv cunoscut în CSI sub codificarea INHP-36. Schema de sinteză este următoarea:



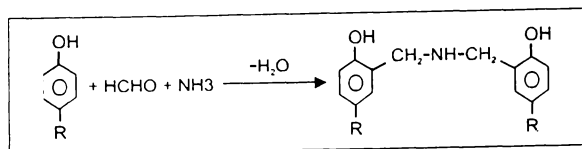
Aditivii obținuți în aceste sinteze prin adăugare în uleiuri în proporții de 1% asigură realizarea unor performanțe la nivelul uleiurilor de tip OLOA 267 și LANI 317.

În calitate de aditiv antioxidant în uleiurile de motor a fost sintetizată sarea de Ba a acidului dialchiliditiofosforic, obținut pe baza reacției de condensare a alchilfenolilor cu formaldehidă și amoniac (aditiv utilizat în URSS sub denumirea comercială de INHP-21 [109, 111]).

Această sinteză implică următoarele faze:

1. Condensarea alchilfenolului cu CH_2O și P_2S_5
2. Obținerea acidului dialchiliditiofosforic prin reacția P_2S_5 cu produsul rezultat la faza 1, în amestec cu bis (alchilfenol) sulfida.
3. Obținerea sării de bariu.

În ce privește prima etapă, aceasta are loc cu formarea de amine secundare, conform ecuației:



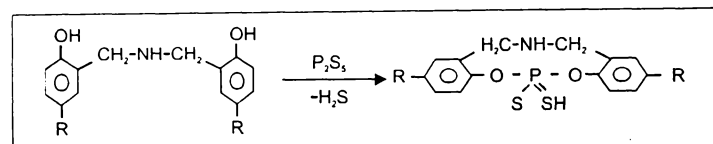
(II.1.2.7)

S-a determinat că, condițiile optime de reacție sînt:

- Raport molar alchilfenol: $\text{CH}_2\text{O} : \text{NH}_3 = 2:1:1$
- Temperatura $t = 96-98^\circ\text{C}$ $\tau = 1,5-2$ ore.

Produsul rezultat prin condensare se extrage cu ulei (30% față de alchilfenol), se separă cu apă și se usucă.

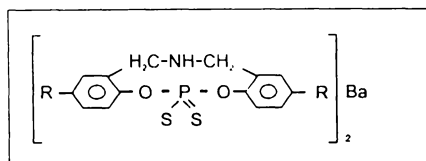
A doua etapă în sinteza acestor aditivi are loc conform ecuației:



(II.1.2.8)

Pentasulfura de fosfor (28% față de alchilfenol) sub formă de suspensie și alchilfenolsulfură (sau amestecate cu produsul de condensare la temperatura de 90°C , după care amestecul se încălzește la $120-130^\circ\text{C}$ și s-a menținut la această temperatură timp de 4 ore). Acidul dialchilarilditiofosforic s-a neutralizat cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (70% din cantitatea de alchilfenoli la $t = 120-130^\circ\text{C}$).

Sarea de Ba are structura [1]:



$\text{R} = \text{alchil } \text{C}_8-\text{C}_{12}$

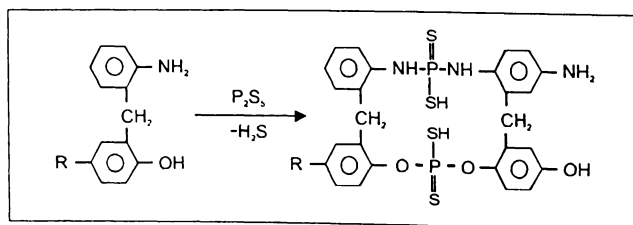
(II.1.2.9)

Acest aditiv INHP-21 (CSI) conține: $\text{P}\% = 2,8$; $\text{S}\% = 4$; $\text{N}\% = 1,8$; $\text{H} = 9-11\%$ și are avantajul că rezistă pînă la temperaturi de 300° , astfel încît poate fi utilizat în uleiuri pentru motoare de mare putere.

Aditivii pe baza reacției dintre alchilfenoli, formaldehidă și anilină, urmată de reacția de condensare cu P_2S_5 [112, 113] sînt cunoscuți în CSI sub denumirea de INHP-25 [1] obținerea lor implică următoarele faze:

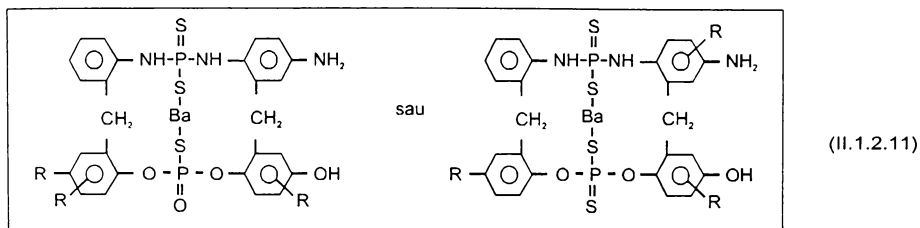
- Reacția de condensare a alchilditiofosforic pe baza reacției intermediarului de la faza (1) cu P_2S_5
- Neutralizarea acidului dialchiditiofosforic cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Reacția corespunzătoare etapei a II-a poate fi prezentată astfel:



(II.1.2.10)

Sarea de bariu poate avea formulele (I) sau (II).



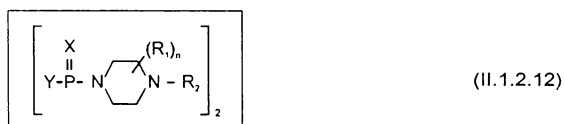
Cercetările de laborator au demonstrat că aditivul INHP-25 este multifuncțional (antioxidant și anticoroziv) îmbunătățind proprietățile uleiului de motor Diesel.

Prin amestecare cu alt aditiv (cunoscut în CSI sub denumirea de SK-3) se obține ulei de motor de tip FIAT (GAZ-51) rezistînd la 600 ore de funcționare.

Un alt aditiv cu P, N și S are la bază triesterii ai acidului ditiiofosforic, amine aromatice și alchilfenoli [114].

Aditivi Bisperazidofosforici [115]:

Formula generală:



unde X = O sau S sau este absent
Y = rest alifatic sau aromatic

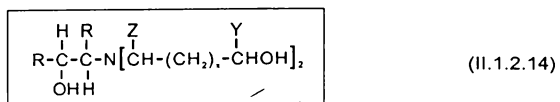
Alți compuși de tip bispiperazidofosforil sînt indicați în tabelul de mai jos:



Y	Randament%	P.f. (°C)
-OC ₂ H ₅	100	ulei
-O(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	86,4	66,5-68,5
-OC ₆ H ₅	74,3	117-118
-NH(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	95	46-47
-NH(C ₁₀ -C ₁₄)	82,7	ulei
-N(C ₃ H ₇) ₂	100	ulei
-NHC ₆ H ₅	56	155-157
-NHC ₆ H ₄ C ₁₂ H ₂₅	88,8	solid sticlos

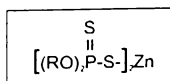
Aditivi de uleiuri minerale cu efect anti-rugină și antiuzură pe bază de trialcanolamine substituite și ditiiofosfați de zinc [116]. Formulele generale ale celor doi reactanți de bază sînt:

Trialcanolamine substituite:



unde: R = radical hidrocarbonat C₁-C₂₄
R', Y și Z = H sau radical hidrocarbonat C₁-C₁₀
x = 0 sau 1

Ditiofosfații de zinc sînt de forma:



(II.1.2.15)

unde R = alchilaril cu resturi alchil C₄-C₁₈.

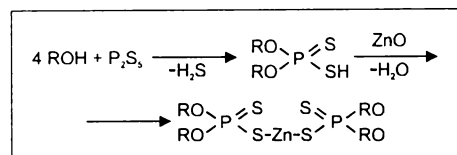
Aditivi de lubrificații cu efect anti-oxidant pe bază de compusi organo-fosforici cu esteri grași policianoetilați [117].

Aditivii de acest tip, avînd proprietăți anticorozive și antiuzură sînt destinați pentru uleiuri sintetice în care se adaugă în proporție de 0,06-2% fața de ulei.

II.1.3. ADITIVI CU FOSFOR ȘI SULF

Pentru uleiurile de motor cei mai utilizați antioxidanți sînt:

a) Ditiofosfații de zinc care au la bază și un efect de antiuzură pentru diferite oțeluri și aliaje, din care sînt confecționați cuzuineții [118]:

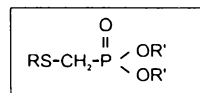


(II.1.3.1)

În afară de Zn se folosesc sărurile de Ba, Ca etc. [118-20, 125-27]. Resturile alchil, R (identici sau diferiți), sînt resturi alchil, aril sau alchilaril. Proprietățile acestor aditivi sînt mult influențate de natura radicalilor. Ca regulă resturile alchil conferă efecte de antiuzură, pe cînd cele aril, stabilitate termică mare [85].

Pentru creșterea stabilității uleiurilor se adaugă:

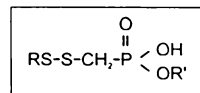
b) Derivați ai tioalchilfosfonaților, avînd formula:



unde R = alchil C₁₀-C₁₈

R' = H sau alchil C₆

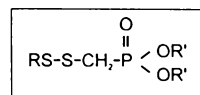
(II.1.3.2)



unde R = alchil C₁₀-C₁₈

R' = H sau alchil

(II.1.3.3)

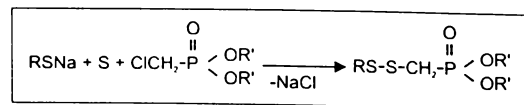


unde R = alchil C₁₀-C₁₈

R' = alchil C₁-C₁₁, sau alchilamin.

(II.1.3.4)

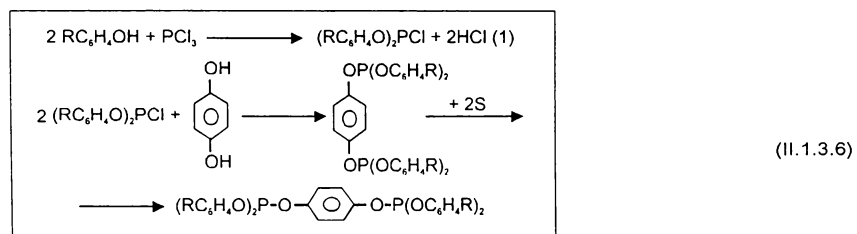
Reacția chimică care stă la baza obținerii acestor compuși este:



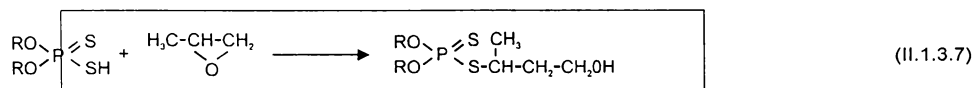
(II.1.3.5)

c) Aditivi cu efect antioxidant pentru lubrificații, se pot obține pe baza reacției diesterilor acidului fosforos ai hidrochinonei cu sulf [128, 129].

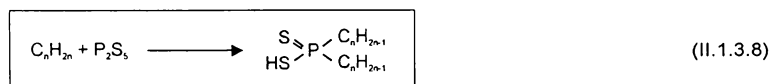
Schema de reacție poate fi reprezentată astfel:



d) Aditivi antioxidanți pe baza reacției dintre dialchiliditiofosfat și oxid de propilenă, conform ecuației [1]:



e) Aditivi antioxidanți pe baza reacției alchenelor cu P_2S_5 [2].



Pentru utilizarea ca aditivi au fost preparate sărurile de Ba, Ca sau Zn.

II.2. ADITIVI PENTRU LUBRIFIANȚI CU EFECT DE ANTI-FRICȚIUNE, ANTI-UZURĂ ȘI DE EXTREMĂ PRESIUNE

Aditivii anti-fricțiune, anti-uzură și extremă presiune sînt compuși organici care adăugați în uleiurile de bază pot forma cu suprafața metalică, filme lubrifiante rezistente la temperatură și presiune [85, 121-3].

În condițiile de ungere hidrodinamică și elastohidrodinamică (în care presiunea exercitată este relativ mică) viscozitatea uleiului este suficientă pentru a asigura formarea unui film lubrifiant între piesele în mișcare.

Dacă presiunea crește substanțial, filmul de ulei poate fi întrerupt, contactul direct metal-metal între piesele în mișcare, ducînd la uzură rapidă a acestora [85].

Aditivii anti-uzură asigură ungerea și reduc uzura în situații mixte de ungere (adică în condițiile alternative de ungere elastohidrodinamică și la limită).

În categoria aditivilor antiuzură fac parte de obicei compuși organici cu structură polară (alcooli, esteri, amine, acizi grași etc.) a căror molecule sînt absorbite perpendicular pe suprafața metalului, formînd un strat relativ rigid, rezistent pînă la temperaturi de 100-150°C.

În legătură cu uleiurile aditivate se folosesc următoarele mărimi:

- Viscositatea specifică $\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{ulei aditivat}} - \eta_{\text{ulei bază}}}{\eta_{\text{ulei bază}}}$
- Efectul îngroșării $\theta = \frac{\eta_{sp}(98,9^\circ\text{C})}{\eta_{sp}(37,8^\circ\text{C})}$ [58]

II.2.1. ADITIVI ANTI-UZURĂ CU FOSFOR ȘI SULF [169]

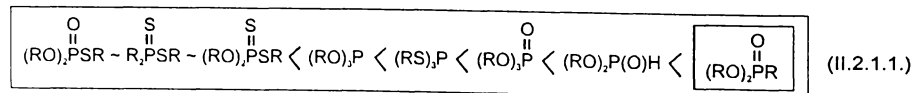
Aditivii cu fosfor și sulf pentru lubrifianți sînt cei mai universali - ei sînt eficienți într-un domeniu larg de condiții de lucru. Acești aditivi sînt aplicați în uleiurile de transmisie și au de obicei un efect multifuncțional, mai ales atunci cînd conțin fosfor, azot și sulf (esterii acizilor fosforului, amine și sărurile de amoniu ale acizilor o,o-dialchilditiofosforici) rezultînd un sinergism puternic.

Esterii acizilor fosforului joacă rolul de agent de antiuzură, aminele și aminofenolii joacă rolul de anti-oxidanți iar sărurile de amoniu ale acizilor dialchilditiofosforici au efect de antifricțiune și anti-uzură.

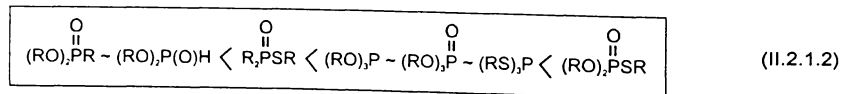
În seria compozițiilor de aditivi cu fosfor și sulf o importanță esențială o are **structura chimică a compușilor organofosforici**, astfel:

1. Sisteme cu P și S:

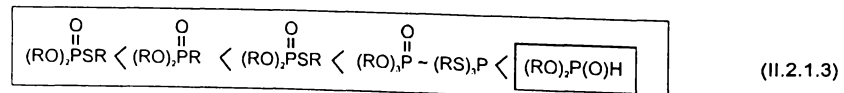
a. Variația proprietăților de rezistență la sarcini:



b. Variația proprietăților de anti-uzură

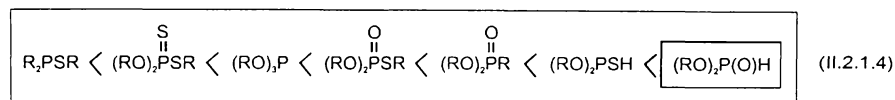


c. Variația proprietăților antioxidante

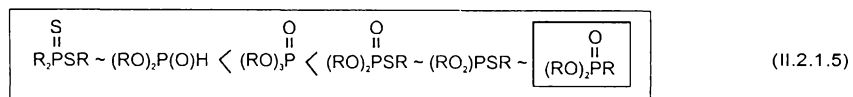


2. Sisteme cu P, N și S (componenete organofosforice + octadecilamină)

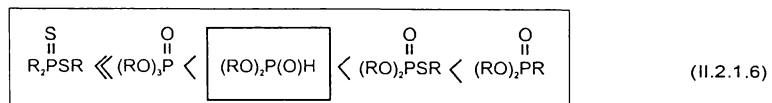
a. Variația proprietăților de rezistență la sarcină



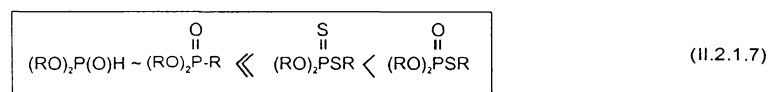
b. Variația proprietăților de anti-uzură



c. Variația proprietăților antioxidante

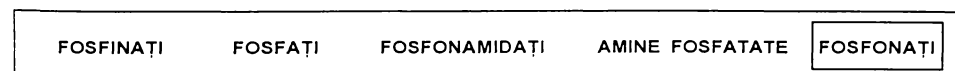


d. Variația proprietăților anticorozive (față de oțel)



II.2.2 ADITIVI ORGANO-FOSFORICI PENTRU LUBRIFIANȚI CU EFECT ANTI-UZURĂ, ANTI-FRICȚIUNE ȘI EXTREMĂ PRESIUNE

Compușii organ-fosforici posedă proprietăți anti-uzură excelente, eficacitatea lor în ordine crescătoare fiind:



(II.2.2.1)
[85]; [127]; [125]

Uleiurile minerale în constituirea cărora intră compuși de sulf, aditivate cu compuși de fosfor, prezintă excelente proprietăți de rezistență la presiuni extreme.

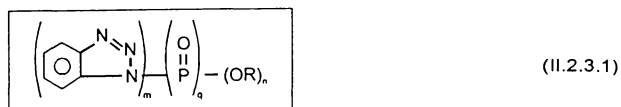
Dialchilдитiofosfatul de zinc joacă un rol de preventiv de uzură și asigură o protecție pe suprafețe cu formarea unei acoperiri protectoare, care mult timp a fost comparat cu procesul de fosfatare [57].

Stratul fosfatat are rolul de a reduce uzura la fricțiune și sarcină. Acest strat pelicular trebuie să fie foarte flexibil, astfel încât să fie rezistent la solicitări.

Producția reacției dintre P_2S_5 și alcoolii au funcțiunea de rezistență la extremă presiune și anti-uzură fără a-și manifesta proprietatea de antioxidant în condițiile de utilizare.

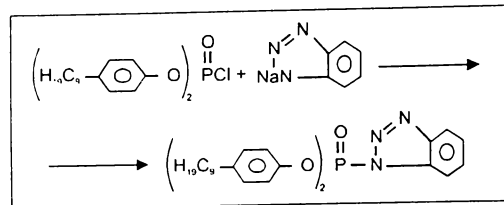
II.2.3. ADITIVI ANTI-FRICȚIUNE, ANTI-UZURĂ ȘI DE EXTREMĂ PRESIUNE PE BAZĂ DE COMPUȘI CU FOSFOR, AZOT ȘI SULF

1. Derivați organo-fosforici ai benzotriazolului [136] cu formula:



unde: $m = 1-2$; $n = 1-2$ astfel încât $m + n = 3$
 $q = 0-1$; $R = \text{rest hidrocarbonat } C_1-C_{32}$

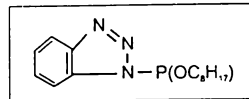
Exemple de sinteze:



(II.2.3.2)

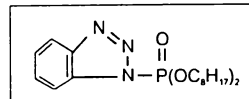
Alți compuși preparați, în mod similar:

- Benzotriazolfosfonamida dioctilesterul acidului fosforic:



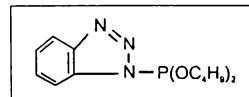
(II.2.3.3)

- Benzotriazolfosfonamida dioctilesterul acidului fosforic:



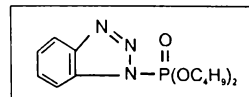
(II.2.3.4)

- Monobenzotriazolamida diobutylesterul acidului fosforic:



(II.2.3.5)

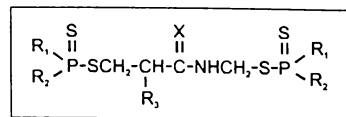
- Monobenzotriazolamida dibutylesterul acidului fosforic:



(II.2.3.6)

2. Aditivi conținând amide sau triamide cu fosfor și sulf [137]

Di(fosfinotio) amidele și tio-amidele N-metilalifaticе substituite, cu formula generală:

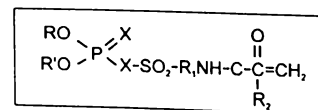


(II.2.3.7)

unde: R_1 și R_2 sînt independent resturi hidrocarbonate
 R_3 = H sau rest alchil inferior
 X = O sau S

3. Inhibitorii de coroziune, rezistenți la presiune extremă.

Structura chimică a unui asemenea aditiv este:

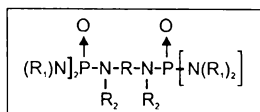


unde: x = O sau S

(II.2.3.8)

unde: R, R' = rest alchil
 R₁ = rest trivalent
 R₂ = rest alchil inferior

4. Bifosforamide [139] avînd structura:

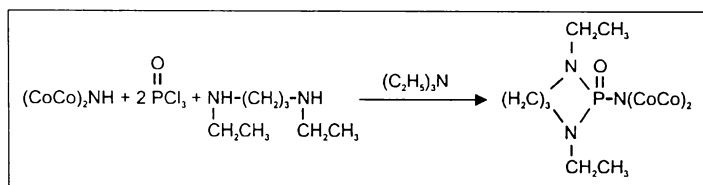


(II.2.3.9)

unde: R - rest alchilen C₂-C₈
 R₁ - rest de grăsime vegetală
 R₂ - identic sau diferit C₂-C₈

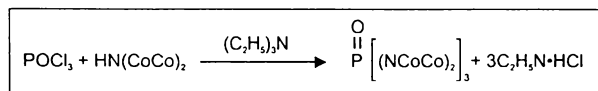
Exemple de sinteze

1. N,N-Di-etil-1, 3-propandiamino-bis-(tetra-coconofosforamidă)



(II.2.3.10)

2. Hexacoconofosforamidă

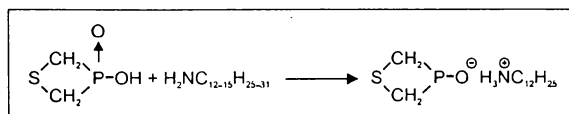


(II.2.3.11)

Aditivii din această clasă au proprietăți de anti-uzură.

3. Aditivi pe bază de săruri de amoniu ale oxo și tiofosfonaților

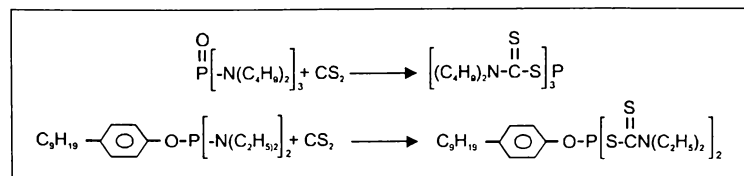
Un exemplu de asemenea aditiv poate fi sintetizat conform reacției reprezentate mai jos [140]:



(II.2.3.12)

4. Aditivi tip N,N-Diorganotio-fosfortiați [141]

Prepararea unui asemenea aditiv cu proprietăți de anti-uzură poate fi reprezentată prin ecuația:



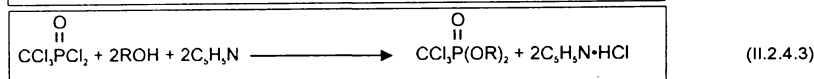
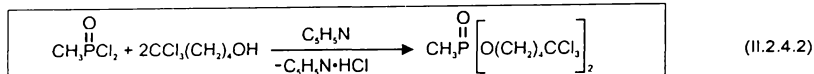
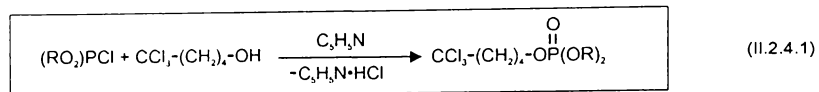
(II.2.3.13)

II.2.4. ADITIVI DE ANTIFRICTIUNE ȘI EXTREMĂ PRESIUNE PE BAZĂ DE COMPUȘI CU FOSFOR ȘI HALOGEN

Cele două elemente constituente ale aditivilor din această categorie prezintă reactivitate înaltă față de metale. Dintre compușii cu fosfor și clor, cei mai eficienți ca aditivi, sînt compușii care conțin o grupă triclorometilenică [2].

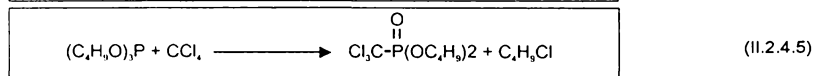
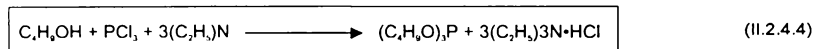
1. Esteri ai acizilor cloralchilfosforici și cloralchilfosforici

Aceștia pot fi sintetizați conform reacțiilor [128], [129]:



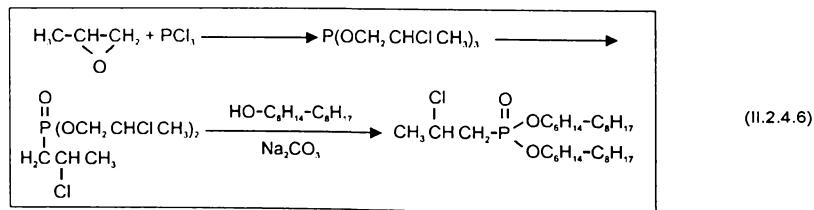
2. Esterul o,o dibutilic al acidului diclorometilfosforic

Dintre compușii organici cu fosfor și clor, aplicare practică în calitate de aditivi anti-uzură are esterul o,o dibutilic al acidului triclorometilfosforic obținut după următoarele două etape:



3. Aditivi pe baza reacției dintre PCl_3 și propilenoxid

Schema de reacție care stă la baza sintezei acestor compuși este:

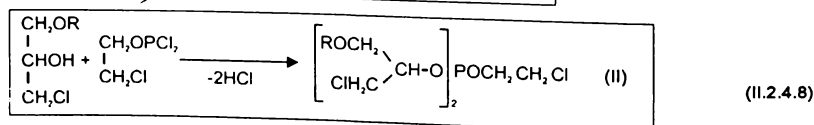
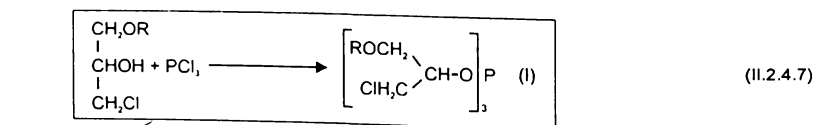


4. Aditivi pe bază de trialchilfosfați și produși clorurați [130]

Reacția dintre parafina clorurată și tributil sau metilfosfați are loc la temperatura de 170-175°, sub atmosferă de azot, urmate de distilarea fosfitului nereacționat.

5. Aditivi sintetizați pe baza esterilor monoclorhidrici ai glicerinei [131], [132]

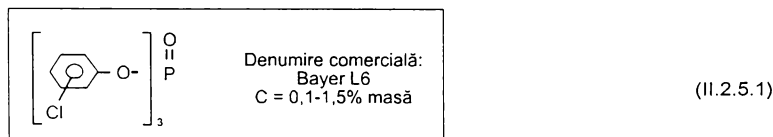
Reacția decurge în prezență de trietilamină în calitate de acceptor de acid



Experimental se stabilește că esterii cu formula II datorită faptului că conțin în moleculă grupa β-cloretoxi prezintă o eficacitate mai ridicată decât esterii corespunzători formulei I.

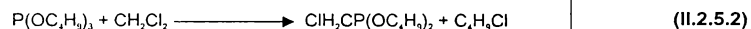
II.2.5. ADITIVI ANTI-UZURĂ CU FOSFOR ȘI CLOR

Din seria aditivilor cu fosfor și clor, trebuie amintit (clorfenilfosfatul) [169]



Cercetările experimentale efectuate în seria compușilor organofosforici cu clor, au demonstrat că acțiunea cea mai eficientă o prezintă esterii acidului cloralchilfosforic, care conține elementul structural CCl_3 spre deosebire de trichloralchilfosfiți (care conțin de asemenea elementul structural CCl_3) dar care sunt mult mai agresivi și corozivi.

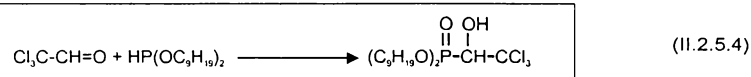
1. Esterii acizilor cloralchilfosforici pot fi obținuți prin reacția derivaților halogenați cu fosfiții.



2. Reacția cloranhidridelor acizilor cloralchilfosforici cu alcoolii

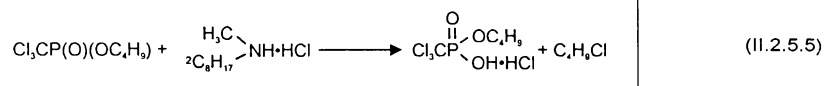


3. Adiția dialchilfosfiților la cloral



Esterii dibutilici ai acidului trichlormetilfosforic au dezavantajul că au o stabilitate termică limitată și la temperaturi ridicate devin corozivi și reacționează cu metalele cu care sunt în contact.

Mult mai stabili sînt derivații lor conținând azot sub formă de săruri cu metil-octil-amine.



II.3. ADITIVI DE LUBRIFIANȚI CU EFECT DE ÎMBUNĂȚIRE A VÂSCOZITĂȚII ȘI DEPRESANȚI

Aditivii amelioratori ai indicelui de viscozitate - au rolul de a mări viscozitatea uleiului la orice temperatură, în special la temperaturi ridicate. În același timp, acești aditivi prin adăugare în concentrație de ordinul de câtorva procente au rolul de a îmbunătăți caracteristicile de curgere ale uleiului fără a influența negativ alte proprietăți ale acestuia [85].

Condițiile ce trebuie îndeplinite de un ameliorator de viscozitate:

1. Stabilitate la oxidare
2. Stabilitate termică
3. Să nu aibă efecte de coroziune
4. Să fie solubil în uleiul de bază

În practica industrială aditivii amelioratori ai indicelui de vâscozitate sunt utilizați și pentru realizarea unor uleiuri utilizabile în toate sezoanele sau în diferite condiții climatice [1], [132], [133].

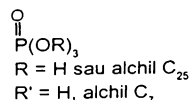
Depresanții: - sînt compuși chimici care adăugați în proporții mici în uleiuri previn congelarea uleiului la temperaturi scăzute. Punctul de congelare al unui ulei este o caracteristică foarte importantă, acesta condiționînd buna pornire a unui motor la temperaturi joase.

Fenomenul de congelare a uleiului care începe prin formarea de microcristale odată cu scăderea temperaturii - formîndu-se o masă solidă - este pus pe seama conținutului de hidrocarburi parafinice [38].

Dintre compușii organo-fosforici utilizați ca aditivi în acest scop se numără:

● Dibutiltiofosfații [133]

● Esterfosfații [134] cu formula



II.4. ADITIVI PENTRU LUBRIFIANȚI CU EFECT DETERGENT ȘI DISPERSANT

Aditivii detergent-dispersanți - au funcția de a împiedica ancrasarea motoarelor - prin menținerea în suspensie fină a materialelor solide care se acumulează progresiv în ulei în timpul funcționării, avînd rol dispersant [58].

În cazul motoarelor Diesel aditivii detergenți posedă o mare capacitate de neutralizare, prevenind uzura cilindrilor și segmentilor de piston, în cazul folosirii drept combustibil a unor produși cu conținut ridicat de sulf. Caracteristici ale aditivilor detergenți dispesanți [58]

1. Putere înaltă de adsorbție
2. Acțiune dispersanta eficientă (mai ales în prezența apei)
3. Capacitate de dizolvare a substanțelor pe bază de gudron
4. Reducerea tendinței uleiului de formare a depunerilor la temperaturi joase
5. Micșorarea pericolului formării de calamină în camera de ardere a motoarelor cu benzină și de autoaprindere prematură a amestecului carburant.

Condițiile de aditivare a lubrifiantilor nu sunt generale ele diferă de la caz la caz în funcție de natura uleiului de bază, condițiile de exploatare și natura motorului.

De asemenea proporția de aditivi detergent-dispersanți diferă pentru același tip de ulei de bază în funcție de puterea motorului, putând ajunge până la proporție de 35% în cazul motorului Diesel de mare putere.

Importanța aditivilor detergent-dispersanți reiese și din faptul că din producția totală de aditivi, aceștia au o pondere de 50%.

ADITIVI ORGANOFOSFORICI CU EFECT DETERGENT ȘI DISPERSANT

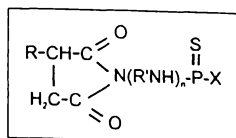
Compușii organofosforici ce pot fi utilizați ca aditivi detergenți sunt constituiți dintr-un rest hidrocarbonos cu masa moleculară relativ mare și o grupă cu conținut de fosfor, astfel încât să fie tensioactive [85].

1. Sinteze de aditivi detergent-dispersanți pe baza reacției dintre olefine și tionofosfin-sulfură [128].

Metoda are la bază reacția unei olefine, inclusiv a unor polimeri olefinici cu dimerul tionofosfinsulfurii. Un reprezentant din această clasă se obține reacția polizobutenei cu sulfură de ariltionofosfinei urmată de reacția cu alchilenpoliamină sau aziridină.

2. Fosforoamidodicloriditioați [129]

Formula generală a compușilor poate fi reprezentată astfel:



(II.4.1)

unde: R = rest alchenil $C_{12}\text{-}C_{50}$
R' = rest alchilen $C_1\text{-}C_5$
n = nr. întreg 1-4
X = $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}''$, R'' , $-\text{OR}$ sau halogen (Cl, Br).

3. Alchilenpoliamine fosforsulfurizate [130]

Un asemenea aditiv poate fi preparat prin reacția dintre alchilfenol: alchilenpoliamină : CH_2O : hidrocarbură fosforsulfurizată = 1 : (0,5-2) : (1,5-4) : (0,5-3). (Raport molar.)

4. Aditivi pe baza reacției dintre poliene alcoilate și P_2S_5 [31]

Procesul de obținere a unui asemenea aditiv are la bază reacția unei poliachene cu P_2S_5 , urmată de reacția cu un acid fosforic anorganic și produși de hidroliză a condensatului polialchenă P_2S_5 .

II.5. ADITIVI DE LUBRIFIANȚI PENTRU TURBOMOTOARE DE AVIAȚIE

Condițiile de funcționare ale motoarelor cu turbină cu gaze impun utilizarea lubrifianților sintetici, cu calități superioare celor minerali, în primul rând datorită necesității unei variații foarte reduse a viscozității cu temperatura [5].

Cerințele care se impun unui lubrifianț pentru turbomotoare:

1. Să fie practic inert din punct de vedere chimic, cu o stabilitate termică și la oxidare ridicată.
2. Să fie rezistent la degradările ce apar la aplicarea forțelor mecanice de forfecare.
3. Variație redusă a viscozității cu temperatura.
4. Puncte scăzute de picurare în domeniul temperaturilor joase.
5. Stabilitate și volatilitate redusă în domeniul temperaturilor ridicate.
6. Compatibilitate cu materialele din construcția navei.
7. Rezistența la foc și la radiații nucleare.
8. Să fie necoroziv și netoxic.

Pentru obținerea tuturor acestor proprietăți s-au pus la punct procedee de obținere a unor produse de sinteză diferite față de hidrocarburi conținând legături de tipul:



care posedă o energie de legătură mai mare, și care conferă lubrifianțului o stabilitate termică și oxidativă superioară.



- cu o remarcabilă îmbunătățire a inerției chimice a produsului.

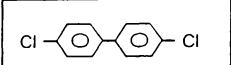
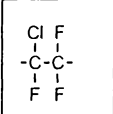
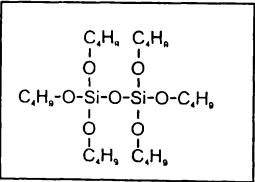
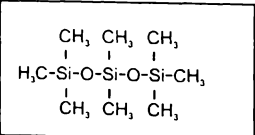
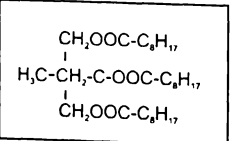
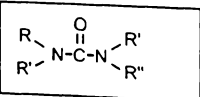


cu o remarcabilă rezistență la foc utilizat cu fluide hidraulice.



Legăturile esterice sînt rezistente la temperaturi ridicate, datorită valorii mult superioare a energiei de legătură.

Principalele clase de lubrifianți sintetici utilizați și pentru alte scopuri decât pentru ungerea motoarelor (fluide hidraulice, uleiuri pentru transmisii etc.) sînt următoarele [5]:

1. Polibutenele: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (II.5.5)
2. Diesterii: $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{OCO}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (II.5.6)
3. Poliglicolii: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n$ (II.5.7)
4. Hidrocarburile clorate:  (II.5.8)
5. Clorofluorcarbonil:  (II.5.9)
6. Esteri fosfați: $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ (II.5.10)
7. Esteri silicați: $\text{Si}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ (II.5.11)
8. Disiloxanii:  (II.5.12)
9. Siliconii:  (II.5.13)
10. Fluoroesterii: $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ (II.5.14)
11. Esteri neopentilpoliolic:  (II.5.15)
12. Tetralchilsilanii: $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ (II.5.16)
13. Derivați tetrasubstituiți ai ureei:  (II.5.17)
14. Derivați heterociclici: trifeniltriazina, hexafenilfosfazol etc.

15. Aminele aromatice
17. Hexafluorbenzenul
18. Esteri ai alcoolilor polifuncționali cu amestecuri de acizi grași monobazici (C_5-C_{10}).

II.6. FLUIDE HIDRAULICE PENTRU AVIAȚIE

Dezvoltarea continuă și modernizarea motoarelor de înaltă performanță pentru aviație a determinat o cerere continuă pentru lubrifianți superiori care să fie eficienți pentru domenii largi de temperatură și care să reziste la oxidarea și degradarea termică.

Necesitățile speciale ale motoarelor de aviație au condus la dezvoltarea lubrifianților sintetici (esteri). Esterii sintetici prezintă numai componenta de bază a lubrifianțului, în care se adaugă o serie de aditivi pentru realizarea unor anumite proprietăți legate de:

- viscozitate; corozivitate; stabilitate la oxidare; inflamabilitate; proprietăți de rezistență la extremă presiune și comportare la sarcină.

Stabilitatea la oxidare a esterilor sintetici este reflectată în variația viscozității și corozivității asupra materialului după expunerea la aer la temperaturile înalte de lucru. Este caracteristic faptul că lubrifianții de bază neaditivați prezintă o creștere bruscă atât în viscozitate cât și a corozivității, ca rezultat al oxidării.

S-au găsit numeroși inhibitori de coroziune și oxidare ce pot fi folosiți în compozițiile de tip ester-bază.

Acești stabilizatori cunoscuți (fenotiazina, fenil 1-naftilamina, aminele diaromatice secundare, amide etc.) au una sau mai multe deficiențe, care limitează utilizarea lor și îi fac ineficienți pentru nevoile actuale.

În cazul fluidelor hidraulice utilizate în construcțiile aerospațiale s-a constatat că problemele de lubrifiere cresc direct proporțional cu altitudinea și viteza aeronavelor deoarece acestea implică și temperaturi mai înalte de lucru.

II.6.1. FLUIDE HIDRAULICE UTILIZATE ÎN CONSTRUCȚIILE AEROSPAȚIALE

Alegerea fluidelor se face în funcție de cerințele sistemului hidraulic și anume:

1. Viscositatea
2. Indicele de viscozitate
3. Punctul de inflamabilitate
5. Compresibilitatea
6. Compatibilitatea cu elastomerii și vopselele
7. Proprietățile lubrifiante
8. Domeniul temperaturilor de funcționare etc.

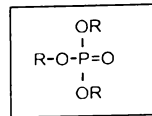
S-a dezvoltat o categorie specială de **fluide rezistente la foc** pentru a răspunde cerințelor severe de funcționare în sistemele hidraulice ale avioanelor. De fapt, pentru tehnica aeronautică se acceptă în exclusivitate **fluide hidraulice rezistente la foc**.

Tipurile de compuși care pot fi utilizați ca fluide hidraulice rezistente la foc sînt:

1. Emulsiile apă-ulei
2. Fluide glicol-apă
3. Fluidele sintetice (neapoase), din categoria cărora se pot enumera:
 - Esterii fluorurați
 - Esterii fosfați
 - Esterii silicați
 - Disiloxanii
 - Siliconii
 - Esterii polifenilici
 - Compușii halogenați ai hidrocarburilor

a) Fluoroesterii - sînt compuși organici obținuți prin esterificarea acizilor organici cu alcoolii fluorurați. Ei prezintă rezistență bună la oxidare, bune proprietăți lubrifiante (în special pentru turbomotoare de aviație) dar au dezavantajul că nu pot fi utilizați la temperaturi scăzute.

b) **Esterii fosfați:** au formula generală:



unde R = rest alchil cu carbon primar, secundar sau terțiar (II.6.1.1)

Dintre produsele comerciale din această clasă se poate aminti Skydrol LD-4, 500 B-4 (Monsanto), care datorită rezistenței ridicate la foc și a variației reduse a vâscozității cu temperatura, sunt utilizate pe scară mondială în sistemele hidraulice ale aeronavelor cu gaze (amestecuri de esteri fosfați).

Aditivi pentru fluide hidraulice

Aditivii care se încorporează în compoziția fluidelor hidraulice răspund la aceleași cerințe și au aceeași compoziție ca și în cazul uleiurilor lubrifiante.

Aditivi pentru uleiurile de turbomotoare

Majoritatea tipurilor de aditivi utilizați în cazul uleiurilor minerale se pot utiliza și pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor sintetice.

Problema cea mai stringentă care apare la uleiurile sintetice (cu un conținut de oxigen destul de ridicat) este cea legată de stabilitatea la oxidare. Adăugarea antioxidantilor este necesară pentru a interacționa cu compușii intermediari reactivi rezultați din procesul de autooxidare.

II.6.2. ADITIVI ORGANO-FOSFORICI PENTRU IGNIFUGAREA FLUIDELOR FUNCȚIONALE (FLUIDE FUNCȚIONALE REZISTENTE LA FLACĂRĂ)

Prezentarea problemei

Realizarea unei caracteristici de rezistență la flacără a fluidelor utilizate în punerea în mișcare a mecanismelor hidraulice - spre exemplu la avioane, aruncători de flăcări (tancuri, tunuri), mașini unelte este de maximă importanță.

Având în vedere faptul că avioanele moderne transportă mii de litri de benzină cu flamabilitate ridicată și numai aproximativ 30 litri de fluid hidraulic necesitatea ignifugării fluidelor hidraulice poate fi privită ca un paradox [57].

Totuși, trebuie reținut faptul că fluidele hidraulice sînt supuse în condițiile funcționării avionului la $P = 3000$ atm. O fisură în sistem, la această presiune va duce la vaporizarea acestui fluid și aprinderea lui cu ușurință, devine un mare pericol. Această problemă a fost rezolvată prin utilizarea unor ignifuganți pe bază de compuși cu fosfor.

Caracteristicile unui fluid rezistent la flacără.

1. Un fluid hidraulic rezistent la flacără trebuie să fie supus unui test foarte riguros.

Spre exemplu, fluidul este amestecat cu praf de aluminiu pentru a se verifica dacă se va aprinde.

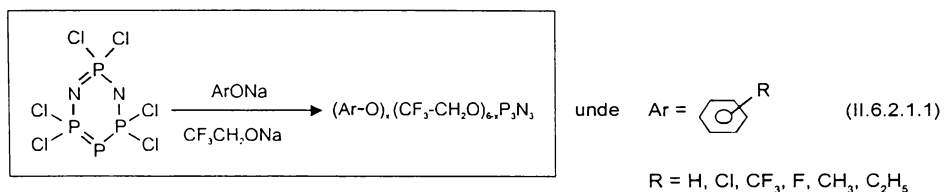
Un alt test și mai riguros este testul de sprayere în fluid de hidrogen sau acetilenă. Un fluid hidraulic rezistent la flacără nu va permite aprinderea în nici unul din aceste teste.

2. Alte caracteristici ale fluidelor hidraulice rezistente la flacără se referă la lubrifierea și toxicitatea fluidului cât și toxicitatea de descompunere la temperaturi ridicate.

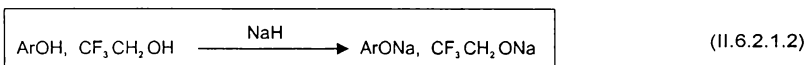
În timp ce fluidele petroliere posedă proprietăți obișnuite, fluidele sintetice sunt utilizate în aeronautică și în aplicațiile militare și de aceea există foarte multe încercări pentru realizarea unor fluide care au rezistența mărită la ardere sau care sînt complet neinflamabile.

II.6.2.1. TIPURI DE COMPUȘI ORGANICI CU FOSFOR ȘI AZOT UTILIZAȚI

1. **Fosfozenele** - prezintă avantajul manifestării efectului sinergic P-N și-n plus aceste substanțe produc cantități mici de substanțe toxice în procesul de ardere. Formula generală a fosfazenelor ciclice cu diferiți substituenți, poate fi reprezentată astfel [65]:



Sărurile de sodiu ale compușilor hidroxilici aromați (fenol) cât și a trifluoretanolului, au fost preparate prin utilizarea de hidrură de sodiu, în condiții perfect anhidre, conform ecuației:

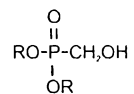


2. Esterii fosforici utilizați în realizarea de lichide hidraulice rezistente la flacără pot fi reprezentate prin formula (150):



unde R este un H sau un rest alchil inferior
R' este alchil inferior, haloalchil, cicloalchil, C₆H₅.

Acești compuși se obțin pe baza reacției dintre acidul fosfonic cu formula



și compuși având formula : R'P(O)X₂, unde X - halogen.

BIBLIOGRAFIE

1. Kuliev A. M., "*Khimija i tehnologija prisadkov k maslam j toplivam*" Izd. "Khimija" Moskva 1972, p.5
2. Tomescu M. "*Proprietățile combustibililor și lubrifiantilor pentru motoarele de aviație*" Ed. Tehnică București 1985, p. 175
3. Lerner M.O., "*Khimiceskije regulatori gorenija motornix topliv*" Izd. "Khimija" Moskva, 1979, p. 17, 115, 129, 133
4. Sablina Z.A. și Gureev A.A. "*Prisadki k motornih toplivam*" Moskva Izd. "Khimija" 1977, p. 3, 44
5. Ispas St., Nica A., Nica A. și Pârvulescu I. "*Sisteme de lubrificație, alimentare cu carburant și fluide hidraulice pentru construcțiile aerospațiale*" Editura Academiei RSR, 1976, p. 114
6. Rajkova I.V. și Sosikova V.V. "*Zarubejnije topliva, masla j prisadki*" Izd. "Khimija", Moskva, 1971, p. 189
7. Singler R.E., Deams A.J. și Dunn D.A., *Ind. Eng. Chem. prod. Res. Dev.*, 25, 46-7 (1986)
8. Ragozin N.A. "*Combustibili pentru motoare cu reacție*" Ed. Tehnică București, 1962, p. 32
9. Klema F., *Chem. Rundschau*, 7(12), 223 (1954)
10. Sapovalov M.I., Pat. URSS 157 0 34 (1963)
11. Pat. USA 2 862 950 (1958)
12. Pat. USA 2 897 680 (1960)
13. Pat. USA 2 938 776 (1960)
14. Pat. USA 2 999 739 (1961)
15. Pat. RFG 1 127 141 (1962)
16. Pat. RFG 1 321 428 (1968)
17. Schönwalder E., "*Erdöl und Köhle*", 7, 78 (1954)
18. Pat. USA 2 926 185 (1960)
19. Pat. Anglia 864 133 (1961)
20. Pat RFG 1 115 520 (1962)
21. Pat. USA 3 034 877 (1962)
22. Pat. USA 3 038 791 (1962)
23. Pat. Anglia 708 006 (1954)
24. Pat. USA 2 926 185 (1960)
25. Pat. USA 2 860 918 (1958)
26. Pat DDR 38 895 (1962)
27. Pat Anglia 849 889 (1960)
28. Hinkamp J. și Warren J., *Ind. Eng. Chem.* 50 (2), 251 (1958)
29. Guthrie, V.B., *Petroleum Products Handbook*, New York, Mc Graw-Hill, 1970
30. Hell C.A., *SAE J.*, 65 (9), 8 (1957)
31. Shore L.B. și Ockert K.T., *SAE J.*, 65 (10), 18 (1957)
32. Pat. USA 2 984 552 (1961)
33. Pat. USA 3 056 667 (1962)
34. Garwood W.E., Hamilton L.A., Seger F.M., *Ind. Eng. Chem.* 52 (5), 401 (1960)
35. Pat. USA 3 034 875 (1962)
36. Pat. USA 3 037 492 (1962)
37. Mrstik A.V., Payne R.B., *SAE J.*, 66 (1), 71 (1958)
38. Pat. RFG 1 167 809 (1958)

39. Pat. RFG 1 058 307 (1959)
40. Pat. USA 2 948 600 (1960)
41. Pat. USA 3 004 838 (1961)
42. Pat. USA 2 404 733 (1954)
43. Pat. USA 2 706 677 (1955)
44. Pat. USA 3 011 879 (1961)
45. Pat. USA 3 031 278 (1962)
46. Pat. USA 2 822 252 (1958)
47. Pat. USA 2 937 932 (1960)
48. Pat. USA 2 828 387 (1958)
49. Cotton D.H., Friswell N.J., Jenkins D.R., *Combustion and Flame*, 17, 87 (1971)
50. Ohi W.C., *World Petrol*, 35 (12), 18 (1964)
51. Lodwick J.R., *J. Inst. Petrol*, 50, 297 (1964)
52. Gilks J.H., *Chem. Rund.*, 20 (1), 2 (1967)
53. Lerner M.O. "Regulirovanje procesa gorenje v dvigatelej s iskrom zaziganjem", Izd. "Nauka", Moskva 1972
54. Lerner M.O. "Khimija j ziznj" 12, 3 (1975)
55. Unzelman G.H., Earster E.J., Burns A.M., 36-th Midyear Meeting, API San Francisco, 1971, May 14, API Preprint
56. Purdelea D. și Vâlceanu R., "Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui" Ed. Acad. RSR, 1965
57. Van Wazer R.J. "Phosphorus and its Compounds" Vol.I, J. Wiley Interscience. N.Y., 1958, p. 1909
58. Nica A., Dinu N., Pârvulescu I. și Dinu-Verdeț D. "Alegerea și utilizarea lubrifiantilor și combustibililor pentru motoare termice" Ed. Tehnică București 1978, p. 43, 68, 87, 88
59. Vipper A.B. "Zarubejniie topliva, masla i prisadki" Moskva, Khimija, 1972
60. Mănescu P., Furtoș P.M. și Săroiu Em. "Obținerea și utilizarea combustibililor din hidrocarburi" Ed. Tehnică București, 1988, p. 281-340
61. Ranney M. W. "Fuel additions for internal combustion engines" Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, 1976
62. Ranney M. W. "Fuel additions for internal combustion engines. Recent developments" Noyes Data Corp. USA 1978
63. Anghelache L. "Benzine auto din petrol și din surse nepetroliere" Ed. Tehnică București, 1986, p. 22
64. Nugey L.A., Pat. SUA 3 056 741, oct. 2 1962
65. Singler E.R., Deome J.A. și Dunn A.D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1), 46 (1986)
66. Zapevalov P.P., Kvasin P.P. și Kovalev L.G., *Tiont. Viniti* 17, 20 (1986); *Rf. Zh. Khim*, 1986, 5 11 344
67. Lorenz R.H., *CEP Aug.*, p. 11-12 (1977)
68. Smith D.L., *Oil and Gas Journal*, 95 (1985)
69. Nelson W.L., *Petroleum Products Handbook*, New York, Mc Graw-Hill, 1958
70. Sohr B., Schliebener C., Sohns D., *Erdol und Kohle, Erdgas*, 33 (3), 126 (1980)
71. Jorov Iu. M., Kostno G.V. și Greis A.A., *Neftekhimija*, 25 (5) 621 (1985)
72. Devies O.G., *Analytical Proceedings*, 22 (9), 257 (1985)
73. Keutsch C., *Chemie in unserer Zeit*, 20 (4), 3 (1986)
74. Zanker A., *Erdol und Kohle-Erdgas*, 32 (7), 325 (1979)
75. Gureev A.A., Jorov Iu.M. și Smidovici E.V. "Proizvodstvo visokoktanovih benzinov" Izd. Khimija Moskva 1981, p. 9
76. Gordon J.F., Munn J. și Crwce J.W., *International Fuels and Lubricants, Meeting and Exposition Tulsa, Oklahoma, oct. 21-24*, p. 11-20 (1985)
77. Butler P., *The Engineer*, 5, 47 (1979)

78. Kajitoni S., *Bull. Of. J. SME*, 28 (245), 2682 (1982)
79. Kamper H.W., *Hydrocarbon Processing*, Febr., p.73-4 (1980)
80. Chase O.J. și Golvez B.B., *Hydrocarbon Processing*, March, p. 89-94 (1981)
81. Store K.W., *Chem. Eng. News*, 63 (28), 12 (1985)
82. Quang V.D., Reimbault C. și Hellin M. *Hydrocarbon Processing*, 9, 134 (1981)
83. Setinek K., Jerobek K. și Prokop Z., *Ropa a Uhlie*, 28, 476 (1986)
84. Svajgl O., Prezek V., *Chemicky primysl.*, 38 (61), 24 (1986)
85. Rădulescu G.A. și Petre I. "Combustibili, uleiuri și exploatarea vehiculelor" Ed. Tehnică, București, 1986, p. 42, 55, 80, 85
86. Yust E. Y. și Bome L.J., Pat SUA 2 889 212 (1959)
87. Whitcomb M.R. "Non-lead antiknock agents for motor fuels" Noyes Data Corp., USA, 1975
88. Glebov E.V. și Selesneva I.E., Tr. Mosk. Inst. Nefte. Khim. Gaz. Prom. 158, 74 (1981)
89. Imaev N.G., Zh. Obsch. Khim., 31, 1767 (1961)
90. Stepino V., Rou. Roc. 20 397 (1978)
91. Panandopu I.V., Haritonov V.V., Visnjakova T.P., Golubeeva I.A. și Popova T.V., *Neftechimija*, 25 (5), 666 (1985)
92. Rădulescu G.A., "Fabricarea produselor petroliere" Ed. Tehnică București, 1970.
93. Galashina M.L., Vladimirova I., Mandelbaum Ia.A., Melnikov N.N., J. Gen. Chem. USSR, 23, 14 (1953); CA 48, 3887 h (1954)
94. Spence R.J. (Standard Oil Comp.) Pat. USA 4302 216, Nov. 24, 1981
95. Neiman I.M. (Petrolite Corp) Pat. USA 4537 601, Aug. 27, 1985
96. Vipper A.B. și alții, "Zarublejniie topliva, maslo j prisadki" Moskva, Izd. Khimija, 1972
97. Popovich M., Herling C., *Fuels and Lubricants*, N.Y., J. Wiley, 1959
98. Ranney M.M. "Lubricant Additives" Noyes Date Corp., N.Y., 1973
99. Ranney M.M. "Synthetic Oils and additives for lubricants Advance since 1977" Noyes Data Corp. N.Y., 1980
100. Drew H.M. "Metal-based lubricant compositions" Noyes Data Corp., N.Y. 1976
101. Ranney M.M. "Corrosion inhibitors. Manufacture and Technology" Noyes Data Corp., N.Y. 1976
102. Clark F.S. și Reid L.S., Pat. USA 3986 965, Oct. 19, 1976
103. Schmidt A. (Ciba Geigy Corp) Pat USA 3956 427, Mai, 11, 1976
104. Pat. Franța 1 167 709 (1955)
105. Pat. USA 2 918 300 (1959)
106. Pat. Australia 2 15 049 (1961)
107. Pat. USA 2 952 969 (1960)
108. Kuliev A.M., Zeinalova G.A., Pat. URSS 178 437 (1965)
109. Kuliev A.M., Zeinalova G.A., "Prisadki k maslom" Izd. Khimija, 1966, p. 7
110. Kuliev A.M., Zeinalova G.A., "Prisadki k Smazocnim maslom" IHP AN A z. SSR Vol. 1, 1967, p. 8
111. Kuliev A.M., Zeinalova G.A., Pat. URSS 166 802 (1963)
112. Kuliev A.M., The proceedings of the Seventh World Petroleum Congres, Mexico, 1967, p. 111
113. Sugiura K., Miyagawa T. și Seki H. (Nippon Oil Co) Pat USA 4116 874 Sept. 26, 1978
114. Hermans G.J. (SA Texaco Belgium NV) Pat. SUA 4 142 979, Mar. 6, 1979
115. Hengen H. și Weetman D.G. (Texaco Inc.) Pat. SUA 4 089 791, Mai 16, 1978
116. Kennedy E.H. și Dohame E.T. (US Secretary of Agriculture) Pat. USA 4 069 163, Jan., 1978
117. Crawford J. (Chevron. Res. Comp.) Pat. USA 4 101 428, Jul. 18, 1978
118. Ruchlik T. și Kochlik-Olasinska B., *Ropa a Uhlie*, 27, 491 (1985)
119. Bacovsky M., Strauchova A., Antalík J., Miglierini K. și Vavra J., *Ropa a Uhlie*, 28, 51 (1986)
120. Gimpirea M., Luca M.G., Iordache C. și Monescu C., Pat. Ro. 90 286, Sep. 30, 1986

121. Voljonskaia N.V., Casion S.O., Lichtmacher S.M., Nostrici P.V. și Apozov A.A., Pat. URSS 1 198 110 A
122. Tabler C. Donald (Phillips Petroleum Comp.) Pat. USA 4 502 948, May, 1985
123. Kuliev B.A., Aliev Iu.F. și Gasanov S.M. (Inst. Khimij prisadok AH Adj. SSR) Pat. URSS 857 124, Aug. 23, 1981
124. Tokorzewski L., Zzokzewski J. și Wechowicz J., Pat. Pol. 126 156, Jul. 15, 1985
125. Caspari G. (Standard Oil Company) Pat. USA 4 085 053, Apr. 18, 1979
126. Warne M.T. (Standard Oil Comp.) Pat. USA 4 094 800, Jun. 13, 1978
127. Brois S.J. (Exxon Res and Eng. Co) Pat. USA 4 100 187, Jul. 11, 1978
128. Ramine H.E. (Continental Oli Comp.) Pat. USA 4 018 803, Mar. 29, 1977
129. Sabol R.A. (Standard Oil Comp.) Pat. USA 4 031 017, Jun. 21, 1977
130. Helmuth W.W., Chafetz H. și Cullen P.W. (Texaco Inc) Pat USA 3 966 622, Jun. 29, 1976
131. Ahmedov A.I., Levsina A.M., Nafta Khimija 26 (1), 124 (1986)
132. Pellegrini P.F. Jr. și Thayer I.H. (Gulf Res. and Develop. Comp.) Pat. USA 4 136 042, Jan. 23, 1979
133. Mead T.C., Mc. I.I.T.R., Chesluck P.R. și Odell R.N. (Texaco Inc.) Pat. USA 3 979 308, Sept. 7, 1976
134. Caspari G. (Standard Oil Corp.) Pat. USA 3 981 809, Sept. 21, 1976
135. Okorodudu M.C.A. (Mobil Oil Corp.) Pat. USA 3 986 967, Oct. 9, 1976
136. Hoke I.D. (The Lubrizol Corp.) Pat. USA 4 032 461, Jun. 28, 1977
137. Le Suer M. W. (The Lubrizol Corp.) Pat. USA 4 026 812, Mar. 21, 1979
138. Hotten W.B. (Chevron Res. Comp.) Pat. USA 4 080 307, Mar. 21, 1979
139. Schmidt A. și Handblin C.P. (Ciba Geigy AG) Pat. USA 4 080 307, Mar. 21, 1978
140. Landis S.P. și Okorodudu M.O A. (Mobil Oil Corp.) Pat. USA 4 104 181
141. Kuliev A.M., Ali-Zade Z.A. "Prisadki k maslom" Izd. AN Az SSR, 1967, p. 84
142. Frost A.K. (Chevron Res. Comp.) Pat. USA 4 217 111, Aug. 12, 1980
143. Armour and Company, Pat. Fr. 1 383 058, Nov. 16, 1964
144. Armour and Company, Pat. Fr. 1 383 058, Nov. 16, 1964
145. Kosolapoff G.M. și Maier L. "Organic phosphorus compounds" Vol. 7, J. Willey, Interscience, 1976, p. 32
146. Kabachnik M.I. și Medved T. Ia., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 689 (1952)
147. Medved T. Ia. și Kabachnik M.I. , Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 689 (1952); CA 47, 2724 h (1913)
148. Medved T. Ia. și Kabachnik M.I. , Dokl. Akad. Nauk SSSR, 84, 717 (1952); CA 47, 3226 c (1913)
149. Temin C.S. (Noppers Comp.) Pat. USA 3 065 183) Nov. 20, 1962
150. Petrov K.A., Maklieev F.L. și Blizniuk N.K., Zh. Obsch. Khim. 29 Nr. 1, 591 (1959)
151. Orlov N.F., Sorokin M.S. și Shestakov E.E., J. Gen. Chem., USSR 23, 14 (1953)
152. Osborn G.O. și Page G., J. Chem. Soc., C. (1967); CA 67, 43785 k (1967)
153. Kruger F. și Pallenduhn D. (John A. Benckiser GMBH) Pat. RFG 2 741 504 Mar. 29, 1979
154. Sims J.H., Bauer N.Ia.V. și Preuss F.A.Jr. (Rohn and Haas Company) Pat. USA 3 268 450, Aug. 23, 1966
155. Petrov A.K., Treshgalina V.L. și Chujov M.V., Zh. Obsch. Khim. 49 (3), 582 (1979)
156. Union Carbide Corp., Pat. SUA 3 309 342, Mar. 14, 1963
157. Horodysky G.A. și Landis S.P. (Mobil Oil Corp.) Pat. SUA 4 557 845, Dec. 10, 1985
158. Frangatos G. (Mobil Oil Corp.) Pat. USA 4 563 299, Jan. 7, 1986
159. Mitschke K.H. și KAAP M. (Bayer A6) Pat. Ger. 2 750 555, Maț 17, 1979
160. Bek N.T., Stom W. și Sorskie E.H. (Stauffer Chemical Company) Pat. URSS 3 183 224 Oct. 19, 1971
161. Ranney M.W. "Fuel additives for internal combustion engines" "Recent Developments" Noyes Data Corp., 1978
162. Williams K.C., Pat. SUA 3 634 481
163. Dickson J.W. (Petrolite Corp.) Pat. USA 2 792 373

165. Cier J.R., Williams L.A. și Bridger F.R. (Mobil Oil Corp.) Pat. USA 3 984 336, Oct. 5, 1976
166. Cier J.R., Bridger F.R. (Mobil Oil Corp.) Pat. USA 4 025 446, May 24, 1977
167. Graiff L.B. (Shell Oil Comp.) Pat. USA 4 666 529, May 19, 1987
168. Graiff L.B. și T.E. Kloovsky (Shell Oil Comp.) Pat. USA 4 435 187, Mar. 6, 1984
169. Vinogradova I.E. "*Protivoiznosnije prisadki k maslom*" Izd. Khimija, Moskva, 1972.

Cap. III. COMPUȘI ORGANO-FOSFORICI UTILIZAȚI ÎN REALIZAREA UNOR SISTEME CU REZISTENȚĂ LA ARDERE

Particularități structurale ale compușilor fosforului

Chimia ignifuganților este bazată pe următoarele șase elemente (1): fosfor, antimoniu, clor, brom, bor și azot. S-au sintetizat mii de compuși ai acestor elemente pentru a fi testate pentru efectul de retardare la flacără pe diferite substraturi [1]. În afara acestor compuși există și o categorie aparte de ignifuganți pe bază de ATH (hidroxid de aluminiu trihidrat BACO-ALCAN CHEMICALS) [2].

Dintre cele șase elemente, fosforul este cel mai complex și prezintă cea mai completă și dezvoltată chimie [1].

În toate cazurile, fosforul este elementul central al compusului; există de asemenea o varietate infinită de substituenți în diferite grade de oxidare.

Azotul, cu toate că este din aceeași grupă cu P și Sb, prezintă o chimie mai simplă, datorită structurii sale electronice (nefiind posibilă hidrizarea sp^d) iar pentru calitățile de retardare la flacără, numărul compușilor cu azot ce prezintă interes, este limitat.

Fosforul are numărul atomic de masă egal cu 15 și masa atomică relativ a singurului izotop natural este de 30,98. Nucleul este constituit din 15 p și 15 electroni, numărul nuclear este de 1/2 și nu prezintă moment quadripol; aceasta face ca identificarea structurii sale electronice prin spectre de RMN să fie directă și precisă.

Legătura chimică în compușii fosforului poate include simpla participare a orbitalilor 3p sau a orbitalilor hibridi 3s-3p. Dar mult mai importantă este participarea orbitalilor 3d care permit formarea orbitalilor hibridi. (sp³d² în PCl₅ sau sp³d³ în PCl₆⁻).

Mecanisme de retardare a flăcării

Pentru a aborda mecanismul ignifugării sau reducerii de fum a unui ignifugant, este necesar a considera combustia unui substrat polimeric în următoarele etape [1] [2]:

1. **Stagiul de încălzire:** căldura provenită de la o sursă externă determină creșterea temperaturii.
2. **Stagiul de descompunere sau degradare:** - are loc o evoluție a gazelor combustibile (fragmente de polimeri cu masă moleculară mică). Volatilizarea fragmentelor de polimeri.
3. **Stagiul de aprindere:** prin scinteie de flacără sau autoaprindere.
4. **Stagiul de ardere (oxidare)** - un proces exoterm - cu mare degajare de căldură.
5. **Stagiul de propagare:** Degajarea de căldură în stagiul de combustie este suficientă pentru producerea de gaze suplimentare și procesul continuă în lanț.

Un număr relativ de arderi decurg direct în faza solidă sau lichidă; cele mai multe arderi decurg în faza gazoasă.

Există mai multe căi de a preveni sau a retarda aprinderea sau arderea:

1. Răcirea solidului
2. Orientarea procesului de degradare și descompunere în direcția producerii unor volatili neinflamabile.
3. Stingerea procesului de volatilizare.
4. Introducerea excesului de aer.
5. Eliminarea aerului din zona de combustie.
6. Interferența cu reacția de oxidare în faza gazoasă.

Ignifuganții chimici operează în ambele faze - atât în faza solidă (prin modificarea procesului de degradare termică sau prin formarea unor bariere de suprafață) cât și în faza de vapori (interferând cu

Oxidarea în fază de vapori este un proces cu radicali liberi ce implică formarea de $H\cdot$, $\cdot OH$, $O\cdot$ sau $H-O-O\cdot$. Eficacitatea ignifuganților este deseori atribuită prin capacitatea substanței adăugate de a fixa acești radicali.

Rolul atomului de fosfor în procesul de retardare a arderii a fost studiat în diferite lucrări de specialitate [5].

În primul rând este cunoscut faptul că cei mai mulți dintre compușii organo-fosforici sunt eficienți în acest scop (numai sărurile unor metale nevolatile nu sunt eficiente). Pe de altă parte s-a constatat că în cazul polietilenei, trifenil fosfatul, trifenilfosfitul sau trifenilfosfina, sunt echivalenți în efect luând drept bază de raportare conținutul de fosfor.

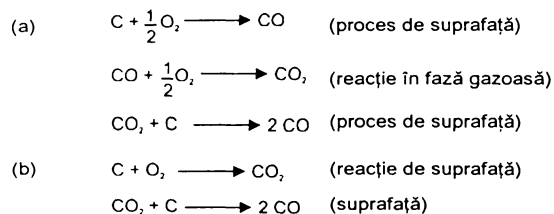
Compuși organo fosforici duc la: creșterea ponderii arderii incomplete (mocnită), reducerea cantității de volatili flamabile, reducerea pierderilor de masă etc.

Rezultate similare au fost găsite și în cazul compușilor cu antimoniu, azot, arsen și bismut, și chiar cu acid sulfuric și sulfați organici.

S-a tras concluzia că **pentru inhibarea arderii este necesară prezența în sistem a unui acid nu prea volatil. Substanțele care duc la formarea de fragmente cu caracter acid** (prin încălzire medie), pot prezenta un efect scontat! Acizii fosforic și sulfuric, prezintă puncte de fierbere ridicate și ca atare rămân în fază lichidă suficient pentru a-și realiza efectul.

Tocmai de aceea, după arderea unei substanțe tratate cu un compus organofosforic, în general, întotdeauna se constată prezența unui lichid vâscos care este un acid polimer conținând fosfor.

Un alt aspect foarte important în mecanismul procesului de ignifugare este prevenirea incandescenței. Foarte des se impune ca nu numai flacăra să se stingă, ci să se oprească propagarea incandescenței. Unii ignifuganți pot fi și inhibitori de incandescență alții nu. Fosfații sunt considerați drept cei mai eficienți inhibitori de incandescență. Reacțiile la incandescență pot decurge după una din cele două variante prezentate mai jos [1]:



Reacția care duce la formarea de CO_2 este mult mai exotermă decât cea care duce la formarea de CO , astfel încât prevenirea formării CO_2 va reduce în mod substanțial generarea de căldură și în consecință poate duce la eliminarea incandescenței.

Mulți autori consideră că acizii condensați sau polimerici vor duce la formarea unui film protector de suprafață care împiedică difuziunea oxigenului înspre partea de ardere. Stratul de acid de asemenea ar absorbi o parte din căldura necesară pentru ardere.

CONDIȚIILE DE REALIZARE A EFECTULUI RETARDANT LA FLACĂRĂ

În tabelul nr. 12 sînt prezentate proporțiile procentuale ale elementelor chimice cu efect ignifugant în compușii polimeri uzuali. Aceste valori reprezintă media rezultatelor prezentate într-un număr foarte mare de patente și din interpretarea lor se desprind următoarele concluzii:

1. Fosforul este mult mai eficient în cantități mici decât oricare din celelalte elemente luate separat.
2. Bromul este superior clorului, raportul mediu între procentele de masă, Cl/Br pentru realizarea unui efect egal, este de aproximativ 2.
3. Prezența fosforului (ca și a antimoniului) reduce în mod substanțial procentul de halogen necesar.
4. În sinergismul cu halogenii, fosforul este mult mai eficient decât antimoniu.
5. Dintre toți ignifuganții încercați, compușii cu fosfor și brom sunt cei mai eficienți în oprirea arderii.
6. Procentele de elemente cu efect retardant la flacără diferă în funcție de natura polimerului în care sînt aplicate.
7. Compușii ce conțin metale grele trebuie evitați deoarece ei au tendința de a interfera cu capacitatea sistemului de a lega sau împiedica formarea radicalilor liberi în procesul de ardere.

Tabelul nr. 12. Procentele necesare de elemente cu efect retardant pentru a determina autostingerea în polimerii uzuali

natura polimer	%P	%Cl	%Br	%P + %Cl	%P + %Br	% Sb ₄ O ₆ + %Cl	% Sb ₄ O ₆ + %Br
celuloză	2,5-3,5	24			1+9	12-15+9-12	
poliolefine	5	40	20	2,5+9	0,5+7	5+8	3+6
PVC	2-4	40	-			5-15 % Sb ₄ O ₆	
acriilați	5	20	16	2+4	1+3		7+5
PAN	5	10-15	10-12	1-2 + 10-12	1-2 + 5-10	2+8	2+6
stiren		10-15	4-5	0,5+5	-,2+3	7+7-8	7+7-8
PAN -butadien-stiren	23	3				5+7	
uretan	1,5	18-20	12-14	1+10-15	0,5+4-7	4+4	2,5+2,5
poliester	5	25	12-15	1+15-20	2+6	2+16-18	2+8-9
nylon	3,5	3,5-7			10+6		
Polimeri epoxidici	5-6	26-30	15-15	2+6	2+5		3+5

ORIENTĂRI DE VIITOR [1]:

În prezent efectul de ignifugare se realizează prin încorporarea în masă (aditivi) sau fixarea chimică (reactiv) a unuia sau mai mulți compuși care conțin unul sau mai multe din următoarele elemente: P, Br, Sb, N, Cl, B sau Al(OH)₃·3H₂O.

Totuși există și alte alternative, aceea ce folosește modificările structurale având ca rezultat reducerea flamabilității. Acest procedeu este recomandat a fi aplicat în modificarea polimerilor prezenți sau în crearea de tipuri noi de polimeri.

Este cunoscut faptul că în cazul degradării polimerilor, monomerii rezultații au o flamabilitate redusă. Se poate afirma că prin reducerea procentului de monomer se va obține o reducere substanțială a flamabilității.

De exemplu, poliacrilonitrilul se degradează într-un mod foarte interesant, ducând la rășini asemănătoare grafitului. Capacitatea de a forma structurii ciclice interne duce la prevenirea formării monomerului și respectiv a flamabilității.



Structurile ciclice conferă stabilitate fiecărui sistem studiat. Structurile aromatice sînt preferate, dar heterocicliul de tipul glucozidelor conferă o creștere a rezistenței la flacără, de exemplu la poliuretani. Prin trimerizarea izocianatilor cu formarea ciclului triazinic rezistența la foc a uretanilor a fost mult mărită.

O nouă generație de polimeri cu înaltă rezistență la foc sînt cele bazate pe sistemele aromatice: unii dintre ei pot fi realizați aproape complet rezistenți la flacără, alții pot rezista la flacără oxiacetilenică.

EFECTE SINERGETICE FOSFOR-AZOT ÎN RETARDAREA FLĂCĂRII [1]

Sinersigismul poate fi definit în situația în care efectul a doi sau mai mulți componenți luați împreună este mai mare decît suma efectelor luate separat.

Datele experimentelor au demonstrat că [1]:

1. Azotul este implicat în procesul de retardare a arderii.
2. Prin introducerea de azot în structura ignifugantului se poate reduce procentul de fosfor necesar.
3. Este necesară introducerea unei cantități considerabile de azot pentru a reduce în mod apreciabil necesarul de fosfor.
4. În unele situații, unii compuși cu azot ce prezintă efect sinergetic cu fosforul, nu pot avea efect ignifugant în absența lui.
5. Proporțiile echivalente de fosfor și azot necesare pentru realizarea aceluiaș grad de ignifugare /10/ /11/ sînt:

%P	%N
3,5	0
2,0	2,5
1,4	4
0,9	5

6. Efectul sinergetic FOSFOR-AZOT a fost bine determinat în poliuretani. În acești compuși conținutul procentual de fosfor minim necesar este de numai 1,5%, pe cînd în rășinile poliesterice %P este de 5%. Diferența de bază între cei doi polimeri este de 10% N în cazul uretanilor (caracterul aromatic și natura heterogenă a legăturilor este similară în ambele sisteme).

7. Efectul sinergetic se modifică și în sistemele P-halogeni sau fosfor-Stibiu, așa cum se poate aprecia:

Poliiolefine: $5\%P = 0.5\%P + 7\%Br = 20\%Br$

Acrilați: $5\%P = 1\%P + 3\%Br = 16\%Br$

Poliacrilonitril: $10-12\%Br = 2\%Sb_2O_3 + 6\%Br$

Rășini epoxidice: $13-15\%Br = 3\%Sb_4O_6 + 5\%Br$

În graficul din figura 9 este prezentat efectul azotului asupra fosforului în testul pe verticală.

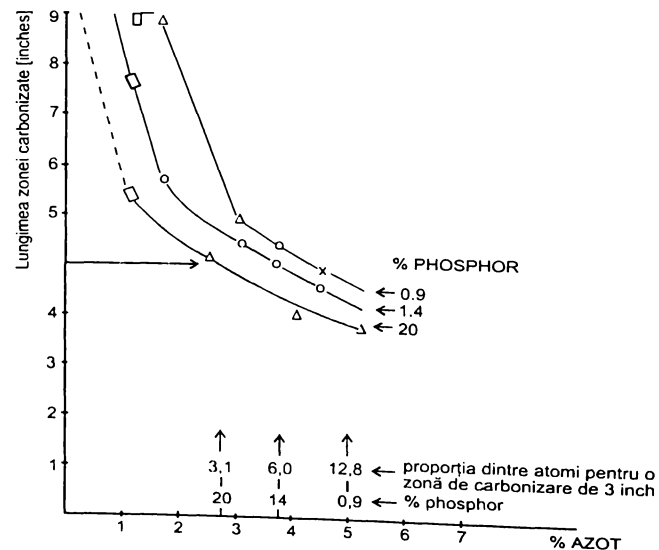


Fig.9 Efectul sinergetic P-N în testul pe verticală.

În anul 1947 Sittle /195/ a stabilit că o combinație a ureei cu acid fosforic, utilizat la tratarea ignifugă a țesăturilor pe bază de bumbac, în sistemul impregnare-uscare-condensare, dă rezultate mult mai bune decât utilizând separat acidul sau ureea. De asemenea acest autor a observat că și alți compuși cu N pot fi utilizați în locul ureei, de ex.: guanidina sau guanilureea.

Prin lucrările sale acest autor a demonstrat că:

1. Prin utilizarea unor ignifuganți organofosforici cu azot țesăturile de bumbac pot fi ignifugate cu un procent de P de 2 ori mai redus decât în cazul utilizării acidului fosforic singur.
2. Atomul de azot poate substitui destul de mult P în ignifugant, ceea ce este foarte important deoarece prețul azotului este mult mai mic decât al fosforului.

Ca rezultat al observațiilor lui Sittler, au fost descoperiți un număr mare de ignifuganți pentru tratarea bumbacului cu efect permanent.

Astfel ignifuganții THPC - amidă (Roxell, FR-1, Perma-proof) conțin de la 1 până la 6 atomi de N la un atom de P. Cu aceste rezultate, procentul de fosfor necesar a fi fixat pe țesătură a putut fi redus pînă la 1%. Influența raportului atomic N/P asupra conului de ardere, asupra indicelui de oxigen limită pentru a determina autostingerea, pot fi apreciate din graficele 10, 11 și 12 (THPC = tetrahidroximetil fosfoniu clorură).

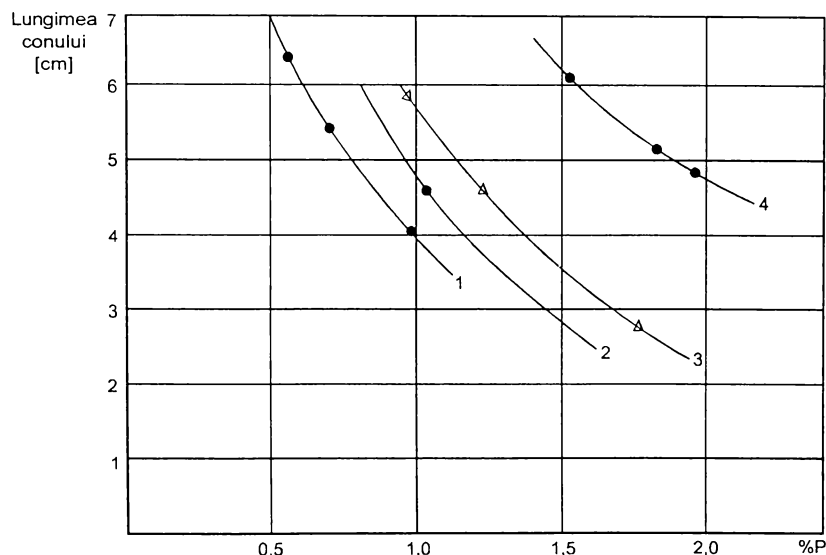


Fig. 10. Lungimea conului de ardere în funcție de %P pentru diferite rapoarte atomice N/P

CONSIDERAȚII PRIVIND NATURA ATOMULUI DE AZOT ÎN REALIZAREA EFECTULUI SINERGETIC CU FOSFORUL /195/

1. Atomul de azot aminic sau amidic, în general, duce la creșterea efectului ignifugant determinat de fosfor.
2. Atomul de azot nitrilic poate scădea efectul ignifugant determinat de fosfor.
3. Atomul de azot amidic din nylon duce la scăderea de obicei a efectului.
4. Cianamida care conține un atom de azot aminic și un atom de azot amidic, duce la creșterea efectului mult mai mult decât amidalele similare (există și păreri că în timpul procesului de aplicare cianamida se poate transforma în uree și diciandiamida).
5. Fosfonații care conțin grupe beta- cianoetil vor avea un efect mult mai scăzut decât fosfonații care conțin grupe amino sau carbometil.
6. AZOTUL CONTRIBUIE LA MAXIM LA REALIZAREA EFECTULUI SINERGETIC ATUNCI CÎND ESTE PREZENT ÎN CONCENTRAȚII RELATIV MARI FAȚĂ DE FOSFOR.

Acest considerent a fost determinat pentru orientarea cercetărilor din această lucrare. De aceea în continuare sînt prezentate sintetic informațiile din literatura de brevete privind PRINCIPALELE TIPURI DE COMPUȘI ORGANO-FOSFORICI cu AZOT, UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI.

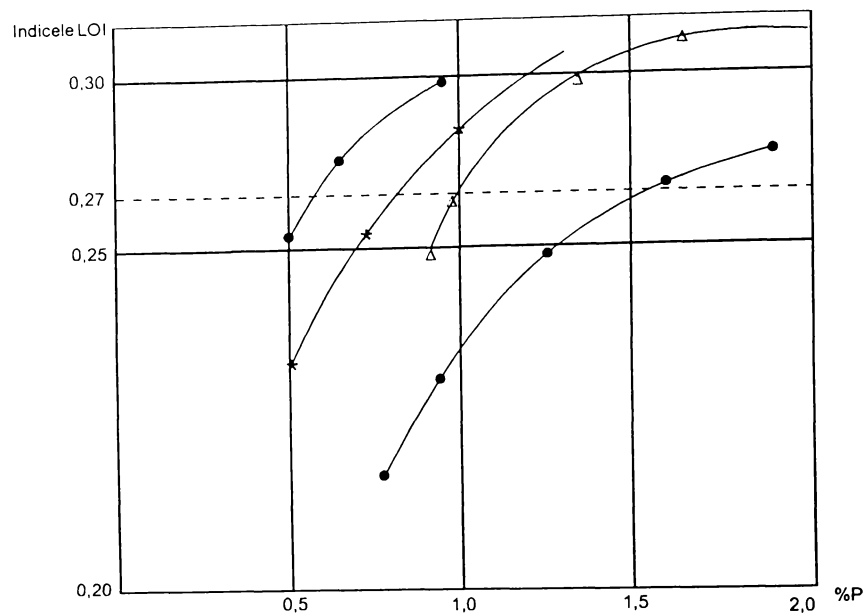


Fig. 11. Indicele LOI limită în funcție de P% la diferite raporturi atomice N/P

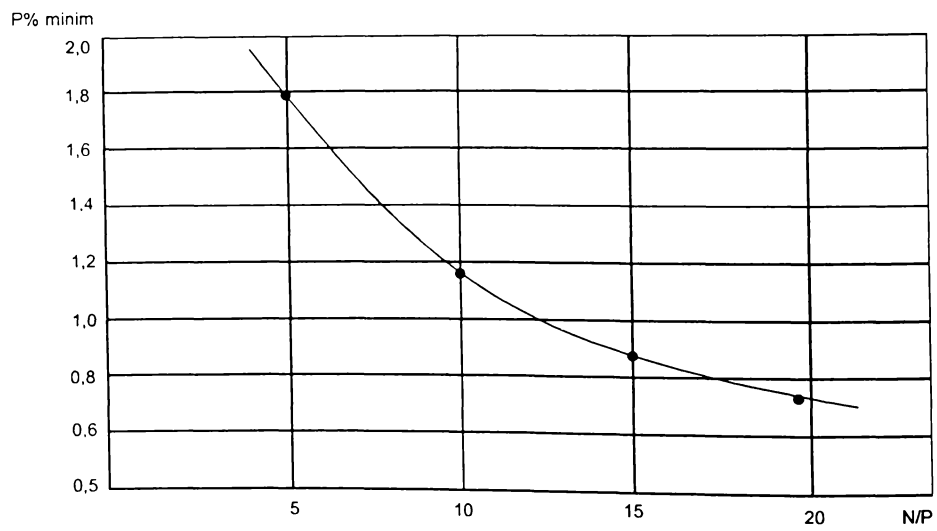


Fig. 12. Variația minimă de fosfor în funcție de raportul N/P

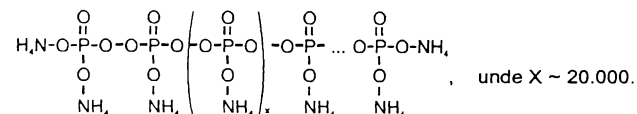
III.1. SĂRURI ORGANICE ALE ACIZILOR FOSFORULUI

III. 1.1. Reprezentanți de bază

1. **Polifosfatul de amoniu** (NH_4PO_3)_x se poate prepara prin aminarea acidului polifosforic, sau prin polimerizarea fosfatului prin utilizarea de uree care în condiții apoase formează NH_3 și CO_2 .

2. Sistemele Uree-Acid polifosforic [1]

Produsul comercial este un amestec de specii solubile și nesolubile, prin esență neutre. Atunci când este încălzit în mod treptat eliberează NH_3 , procesul evoluând rapid la temperatura de aproximativ 250 °C. Studiile avansate de analiză, utilizând spectroscopia IR și RMN, au stabilit că structura cea mai probabilă este următoarea [8]:

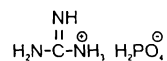


Cele mai importante aplicații: vopsele, nasturi, materiale plastice

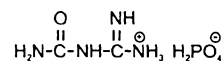
3. **Soluțiile** $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ - au aplicații importante la ignifugarea fibrelor celulozice, tratamentul efectuându-se după unele tehnologii, în prezență de piridină /20,21/

4. DERIVAȚI DE GUANIDINĂ, GUANILUREE ȘI DE MELAMINĂ

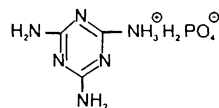
a) Fosfați



Fosfat de guanidină

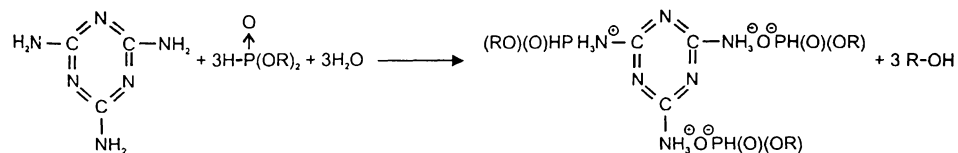


Fosfat de guaniluree



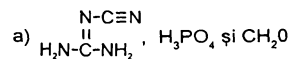
Fosfat de melamină

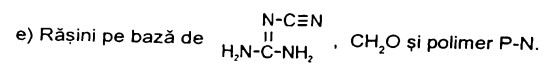
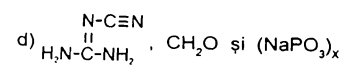
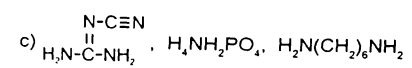
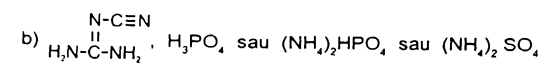
b) S- Triazină-1, 3, 5-Tris - Amoniu alchilfosfonat rezultă conform reacției [8]:



5. SISTEME ORGANICE PE BAZĂ DE DICIANDIANIDĂ ȘI ACID FOSFORIC

Aceste tehnologii prezintă în mod curent interes la ignifugarea lemnului /9/ cât și la textile /102, 103/. Ele au la bază următoarele variante:





III. 2. IGNIFUGANȚI PE BAZĂ DE FOSFORAMIDE

Tabel Nr.13. LISTA UNOR IGNIFUGANȚI PE BAZĂ DE FOSFORAMIDE

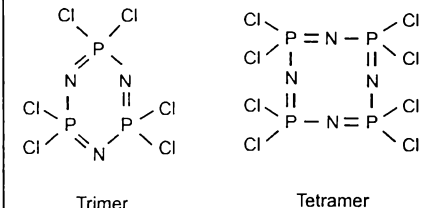
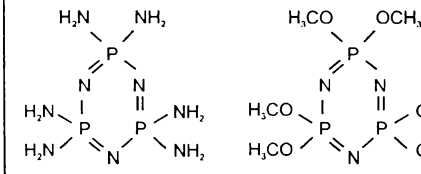
REACTANȚI, PRODUS DE REACȚIE	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HN} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHCH}_3 \\ \text{NHCH}_3 \end{array} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HN} \end{array} \quad (\text{III.2.1})$	Bindler J., Model E. și Keller R. (Geigy A6) Pat. RFG 1040496, Nov. 26, 1959
$\text{POCl}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad (\text{III.2.2})$	Ionnezzi L. (General Fire and Rubber Co) Pat. SUA 3 032 440, Mai 1, 1962
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[- 3\text{NH}_3]{ 3(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2) } \begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{OP} \begin{array}{l} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \end{array} \quad (\text{III.2.3})$	Steihauer R.C. (Stauffer Chemical Co) Pat. SUA 3 112 154, Nov. 26, '963
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-(\text{OY})_{2n} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array} \right]_{1m} \quad (\text{III.2.4})$ <p>unde: R = rest de poliol R' și R'' identici sau diferiți ce pot fi resturi alchil sau aril</p>	Vogt C. H., Ile G. și Pattan T. J. Jr. (Wyandotte Chemicals Co.) Pat. SUA 3 256 249, June 14, 1966
$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad (\text{III.2.5})$	Chopin J. C. (Vinton Instruments Corp) Pat SUA 3 684 559 Aug. 15, 1972
$\text{R}'_n\text{P}(\text{O})(\text{NR}^2\text{R}^3)_{3-n} \quad (\text{III.2.6})$ <p>unde: R¹, R², R³ = rest alchil n = 0, 1, 2</p>	Teichman H și Geward W. (Academie der Wissenschaften der DDR) Pat RFG 24211224, Jan 1, 1975
$\text{POCl}_3 \xrightarrow[\text{n-heptan}]{+6\text{HNR}'\text{R}''} \text{OP}[\text{NR}'\text{R}'']_3 + \text{H}_2\text{NR}_2\text{R}_3\text{Cl} \quad (\text{III.2.7})$ <p>R', R'' = -CH₃</p>	Pierre Fitte (Auby) Pat Fr. 2270262, Dec 5, 1975
$\text{POCl}_3 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\quad} \text{OP} \left(\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3 + \text{HCl} \quad (\text{III.2.8})$ <p>(I) (II)</p> <p>Raport molar I : II = 1 : 3</p>	Liberta H., Spes H., Trommet A., Pat RFG 2558185, Jul 7, 1977 Pat RFG 2558186, Jul 7, 1977

Tabel Nr.13. LISTA UNOR IGNIFUGANȚI PE BAZĂ DE FOSFORAMIDE (continuare)

$\text{O}=\text{P} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \quad (\text{III.2.9})$	<p>Drake C. L. Jr. Reeves W. A. și Cherchel H. (U.S. Secretary of Agriculture) Pot SUA 2886539 Pat SUA 2917492 Pat SUA 3085029, Apr. 9, 1963 Pat SUA 3, 034, 919, Mai 15, 1963</p>
$\text{POCl}_3 + \left\{ \begin{array}{l} \text{HN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{OP} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \quad (\text{III.2.10}) \\ \text{HN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH}_3 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{OP} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH}_3 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \quad (\text{III.2.11}) \end{array} \right.$	<p>Interchemical Corporation Pat Belgia 630 415, Jul 31, 1963.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HCOCH}_2-\text{P}^{\ominus}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \text{Cl}^- \quad (\text{III.2.12})$ <p>APO THPC unde: APO = Aziridinilfosfoniu-oxid THPC = Tetrahidroximetil fosfoniu-clorură</p>	<p>Bullock J. B. și Welch C.M. Textile Research Journal, 36, vol 5 p. 441-51 (1966)</p>
$\text{OP} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \quad \text{ClCH}_2-\text{P} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \quad (\text{III.2.13})$	<p>Badische Aniline Soda Fabrik Pat Fr. 1540 167 Aug. 12, 1968 Pat RFG 1575975, iunie 16, 1969 Pat RFG 1906389, Aug. 27, 1970</p>
$\text{O}=\text{P} \left[\left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \diagup \text{R} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagdown \end{array} \right) \right]_3 \quad (\text{III.2.14})$	<p>Le Blanc R. B. și Symm R.H. (Dow Chemical Company) Pat SUA 3409 463 Nov 5, 1968</p>
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}_1-\text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{III.2.15})$ <p>unde: X = O, S R₁, R₂ = aziridinil, alcoxi, aroxi etc.</p>	<p>Celeman D. (American Cyanamid) Pat SUA 3 582 253, iunie 1, 1971</p>

III.3 COMPUȘI FOSFORONITRILICI UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

Tabel nr. 14. COMPUȘI FOSFORONITRILICI UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

REACTANȚI	PRODUS DE BAZĂ	Bibliografie
$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PCl}_5$	$(\text{PNCl}_2)_{3,4}$ - trimer; $\text{pf} = 124^\circ$ (10 mmHg) - tetramer  Trimer Tetramer (III.3.1)	[21] [22] [23]
$(\text{PNCl}_2)_3, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}$	 (III.3.2)	[24]
$(\text{PNCl}_2)_3, \text{NH}_3, \text{COCl}_2$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NCO})_2$ (III.3.3)	[25]
$(\text{PNCl}_2)_3, \text{H}_2\text{NRNH}_2$ $\text{R} \gg \text{rest C}_3$	$[(\text{P}_3\text{N}_3)_x\text{-NHRNH}]_x$ (III.3.4)	[26]
$(\text{PNCl}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa}$ $(\text{PNCl}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{-ONa}$	$-\text{[N=P(OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)]_3$ (III.3.5)	[28]
$(\text{PNCl}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	$(\text{P}_3\text{N}_3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{)}_x$ (III.3.6)	[27]
$(\text{PNCl}_2)_3, \text{H}_2\text{N-C(=O)-NH}_2$	$\text{P}_n\text{N}_{n-1}\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_y(\text{NH}_2)_z$ (III.3.7)	[94]
$(\text{PNCl}_2)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P(O)H}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	Trietoxifosfazenă N-fosforildietilester (III.3.8)	[97]
$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P=N} \\ \\ \text{N=C=S} \end{array} \right)_{n-6} + (-\text{HN-CH}_2\text{-CH}_2)_n$	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P=N} \\ \\ \text{S=N-N-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \right)_n$ $n = (20 - 100)10^3$ $m = 3 - 6$ (III.3.9)	[97]

Tabel nr. 14. COMPUȘI FOSFORONITRILICI UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI (continuare)

REACTANȚI	PRODUS DE BAZĂ	Bibliografie
$(\text{PNCI}_2)_{3-4}$ $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-ONa}$ $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CH}_2\text{-ONa}$	$\text{P}_x\text{N}_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{2x}$; $\text{P}_x\text{N}_x(\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_{2x}$; (III.3.10)	[1]
$(\text{PNCI}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} +$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_y$ $x = 0 \div 6$; $y = 0 \div 6$ unde $x + y = 6$ (III.3.11)	[1]
$(\text{PNCI}_2)_x, (\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	$[\text{PN}(\text{CH}_3)_2]_x$ (III.3.12)	[1]
	$\left(\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{-P=N-} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \right)_n$ (III.3.13)	[195]
	$\left(\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{-P=N-} \\ \\ \text{X} \end{array} \right)_n$ unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ (III.3.14)	[196]
	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{R}_2\text{-P=N-P} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \\ \text{X} \end{array} \\ \diagup \text{R}_3 \end{array}$ (III.3.15) unde $\text{R}_1 =$ alcoxi, alchilio, aroxi, arilitio $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$ alchil, aril, alcoxi $\text{X} = \text{O}, \text{S}$	[197]

III.4 FOSFONAȚI CU AZOT UTILIZAȚI CA ȘI IGNIFUGANȚI

Tabel nr. 15. EXEMPLE DE FOSFONAȚI CU AZOT UTILIZAȚI CA ȘI IGNIFUGANȚI

REACTANȚI	PRODUS	Bibliografie
$\begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{RO} \end{array} \text{P(O)H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \longrightarrow$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{PCH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad (\text{III.4.1})$	[47 - 58]
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C}_2 \\ \text{H}_3\text{C}_2 \end{array} \text{P(O)H} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[t = 80-90^\circ]{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C}_2 \\ \text{H}_3\text{C}_2 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$	[62-66] [199-203] [207-209]
$\begin{array}{l} \text{O} \text{ R}_1 \\ \parallel \quad \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{RO} \quad \text{R}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow$	$\begin{array}{l} \text{O} \text{ R}_1 \\ \parallel \quad \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{RO} \quad \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{III.4.3})$	[84]
$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{Br}_2}$	$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	[85]
$\begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{RO} \end{array} \text{P(O)H} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{RoNa}}$	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{RO} \end{array} \quad (\text{III.4.5})$	[67] [198]
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P(O)H} + \text{CH}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)_4$	(III.4.6)	[83] [94]
$(\text{RO})_2\text{P(O)H} + \text{R}_1\text{R}_2\text{CHO} + \text{HNR}_3\text{R}_4 \longrightarrow$	$\begin{array}{l} \text{O} \text{ R}_1 \\ \parallel \quad \\ (\text{RO})_2\text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NR}_3\text{R}_4 \\ \parallel \\ \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{III.4.7})$	[91]
<p>unde: $\text{R}_1 = \text{rest alchil } \text{C}_1\text{-C}_{20}$ $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{rest alchil}$</p>		

REACTANȚI	PRODUS	Bibliografie
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \end{array}$	[88]
	<p>(III.4.8)</p> <p>unde: $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OR})_2$ $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$</p>	[216]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} + (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{R}'' \text{R}' \end{array}$	(III.4.9)	[204]
	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \end{array}$	[205]
	<p>(III.4.10)</p> <p>unde: $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$, poate fi: H sau CH_2OH</p> <p>$\text{X} = -\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2; \text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2; -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2; \text{N}[\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]; -\text{SC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$</p>	[206] [215]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P} \end{array} \xrightarrow[\text{Rășini schimbătoare ioni Amberlit 400}]{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	(III.4.11)	[210]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}+\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{I}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{O}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \end{array} + \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	(III.4.12)	[211]
$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{O}-\text{P}-\text{A}-\text{O}-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{R}_2 \end{array}$	<p>(III.4.13)</p> <p>unde R_1 și $\text{R}_2 =$ alchil C_1-C_4 $\text{R}_3 = \text{H},$ alchil, C_3 sau CH_2OH $\text{R}_4 = \text{H}, \text{CH}_2\text{OH},$ sau $\text{CH}_2\text{OR}(\text{C}_{2-4})$ $\text{A} =$ rest alchilen cu 2-6 atomi C.</p>	[212]

REACTANȚI	PRODUS	Bibliogr.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array} \xrightarrow{\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{Na}^+\text{O}^-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{Na}^+\text{O}^-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	(III.4.14)	[213]
<p style="text-align: center;">unde $\text{X} = -\text{CH}_2\text{OP}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$</p>	(III.4.15)	[214]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	(III.4.16)	[217]
$\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow (\text{H}_2\text{C}_2\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	(III.4.17)	[218]

III.5 AMIDOFOSFONAȚI UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

Tabel nr. 16. AMIDOFOSFONAȚI UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

REACTANȚI	PRODUS	Bibliografie
$\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\left(\begin{array}{c} \text{-P-N-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_x$ (III.5.1)	[145]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OH})_2$, $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NCO}$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{-O-P-O-C-NH-} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \end{array} \right]_x$ (III.5.2)	[147]
RPOCl_2 , $\text{R}'\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N-P-NH-} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_x$ (III.5.3)	[148]
unde R = alchil, aril R' = H, alchil		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{PCl}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOEt}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOEt}$ (III.5.4)	[149]
$\text{R}-\text{PCl}_2 + \text{H}_2\text{N} \dots \text{NH}_2$	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{-P-N} \dots \text{N-P-} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{R} \end{array} \right)_x$ (III.5.5)	[150]
$(\text{R}_2\text{N})_2\text{POH}$, RX	$\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{NR}_2)_2$ (III.5.6)	[151]

III.6 DERIVAȚI CIANOETILAȚI AI FOSFINELOR UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

Tabel nr. 17. DERIVAȚI CYANOETILAȚI AI FOSFINELOR UTILIZAȚI CA IGNIFUGANȚI

REACTANȚI	PRODUS	Bibliografie
$\text{PH}_3, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	$\xrightarrow{\text{NiCl}_2, (\text{Cat.})} \text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_3$ (III.5.1)	[169]
$\text{P}(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\xrightarrow[\text{răcire}]{\text{Agitare și}} \text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_3$ (III.5.2)	[171]
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}) + \text{ClC}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\xrightarrow[\text{CHCl}_3]{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}} \text{ClC}_6\text{H}_4-\overset{\text{HN}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N})_2$ OH (III.5.3)	[188]
$\text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_3$	$\xrightarrow[3\cdot\text{H}_2\text{O}, 4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4]{1\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4, 2\cdot\text{H}_2\text{O}_2} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ (III.5.4)	[69, 70]
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \end{matrix}$	$\xrightarrow{\text{hidroliză}} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ (III.5.5)	[99, 100, 219]
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\xrightarrow[\text{KOH}, \text{CH}_3\text{OH}]{\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \end{matrix}$ (III.5.6)	[101]

BIBLIOGRAFIE

- [1] Lyons J. W., " *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*" Wiley-Interscience New York , 1970 p. 1-74, 123-125, 169-207, 243-244, 351-357, 372-391
- [2] British Aluminium Alcan Chemicals LTD. *Technical Information "BACO- Alumina Trihydrate-flame retardants"*
- [3] Reeves W.A., Perkins R.M., Piccolo B, Drake G.L. Jr. *Textile Research Journal*, 3, 223 (1970)
- [4] Clarke F.B. and Lyons J.W., *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4401 (1966).
- [5] Geftler E. I., " *Fosfororganiceskije Monomeri j Polimeri*" Izd. Akad. NauK SSSR, Moskva 1960, p. 6.
- [6] Hilado C. J., " *Flame Retardant Polyurethane Foams*" in *Polyurethane Technology*, P.F. Bruins (Ed) Interscience New York, 1969
- [7] Fristom R. M., *J. Fire and Flamability*, 5, 289 (1974)
- [8] Garner A. Y., (Monsanto Research Corporation) Pat SUA 3 269 265, Jan. 3, 1967.
- [9] Muller K.W. (Farb Bayer A-G) Pat. Germ. 1,061,069(1959)
- [10] Arvar P.G. (Monsanto Chemical Co) Pat. SUA 2,958,577 (1960)
- [11] Scott M.J. (Monsanto Chemical Co.) Pat. SUA 2,816,004 (1957)
- [12] Monsanto Co., Pat Belg. 685,385, Febr.,(1967)
- [13] Hooker Chemical Corp., Pat Belg. 685,268(1967)
- [14] Klement R. și Koch O., *Chem. Ber.* 87,333(1954)
- [15] Pizzarelo R.A. și Schneid A. F., (Interchemical Corp) Pat. SUA 3,335,131 (1967)
- [16] Farb. Bayer A-G, Pat Anglia 830,800(1961)
- [17] Becke M-Goehring (Chemische Fabrik John A. Benkiser) Pat RFG 1,042,228(1958)
- [18] Ingram A.P., (Dow Chemical Co.) Pat Belg. 662,571(1965)
- [19] Maeder A., Pat SUA 2,894,091(1959)
- [20] Frick J. C. Jr, Arceneaux R.L. (U.S. Dept. Agr.) Pat SUA 2,939,849(1966)
- [21] Bilger X., (Compagnie Francaise des Mattieres Colorantes) Brevet Fr. 1,327,119(1963)
- [22] Blenek t, Burnie G., și Maselli J.M. (W.R. Grace Co.) Pat. SUA 3,443,913(1969)
- [23] Gruskin B. (W. R. Grace Co.) Pat SUA 3,454,409(1969)
- [24] Bilger X, (Compagnie Francais des Materies Colorantes) Pat Fr. 1,327,120(1963)
- [25] Hofmann E., (Imperial Chemical Industries Ltd.) Pat Anglia 888,662(1962)
- [26] Becke - Goehring M. și Neubauer D., (Olin Matheson Chemical Corp) Pat RFG 1,143,027(1963).
- [27] Redfarn C.A. (Walker Extract and Chemical Co.) Pat SUA 2,866,773(1958)
- [28] Jaszka D.J., (Hooker Chemical Corp.) Pat SUA 3, 442,629(1969)
- [29] Gleason C.R., Slack G.H. (Hexonic acid corp) Pat SUA 3,328,492(1967)
- [30] Austin A.L., Hartman R. J., Patton J. T. Jr. (Wyandotte Chemicals Co.) Pat SUA 3,439,067(1969)
- [31] Mc. Connel R. L., Coover H. W. Jr. (Eastman Kodak Co.) Pat SUA 3,960,528(1960)
- [32] Eisemaan F.S. Jr, Schenk L. M. (General Aniline and Film Corp) Pat SUA 3,331,896(1967)
- [33] King F.E., Cooke F.G., Lincoln J., (British Colense Ltd.) Pat. Anglia 872,206(1961)
- [34] Seil C.A., Baschon R. H., Holder J.P. (Douglas Aircraft Co.) Pat. SUA 3,308,208(1967)
- [35] Hercules Inc., Pat. Belg. 725,477(1968)
- [36] Fernholz H., Wunder F. (Farb Hoechst A. G.) Pat. SUA 3,378,502(1968)
- [37] Pelletier P.E., Pelletier (Wyandotte Chemicals Corp.) Pat SUA 3,281,502(1966)
- [38] Carpenter S., Witt E.R, (Celanese Corp) Pat. 3,403,049(1968)
- [39] Palethorpe G. (Monsanto Co.) Pat. SUA 3,318,978(1967)
- [40] Sorstokke H.E., (Stauffer Chemical Co.) Pat. Can. 787,946(1968)
- [41] Deutsche Advence Produktion Gmbh, Pat. Anglia 1,048,070(1966)
- [42] Larison M.S., (Weston Chemical Corp.) Pat. SUA 3,433,856(1968)
- [43] Friedman L. (Weston Chemical Corp.) Pat. SUA 3,433,856(1969)
- [44] Moedritzer K. și Irani R.R., *J. Org. Chem.*, 31,1603(1966)

- [45] Irani R.R., și Mitchel R.S. (Monsanto Co.) Pat. SUA 3,470,112 (1969)
- [46] Taylor B.S. și Lutz M.R. (FMC Corp.) Pat. SUA 3,412,052(1968)
- [47] Friedman L. (Union Carbide Co.) Pat. SUA 3,309,342(1967)
- [48] *** Stauffer Chemical Company, Pat Anglia 1,178,718
- [49] Beck T. M. și Walsh E.N. (Stauffer Chemical Company) Pat, SUA3,076,010
- [50] Beck T.M. și Welsh E.N. (Stauffer Chemical Company) Pat SUA 3,235,517(1963)
- [51] Fields E.K. (Research Corporation) Pat. SUA 2,635,112(1949)
- [52] Sellman R. (Ciba Limitet) Pat. SUA, 2,847,442
- [53] Balde D. și Nagy G. (Societe Anonyme Ugine Kuhlman) Pat. SUA 3,549,728 (1966)
- [54] Menten R., Bayer O., Braun G. și Kaiser H., (Farbenfabriken Bayer) Pat. SUA 3,428,587(1969)
- [55] Oertel G., Holtschidt H., Braun G. (Farbenfabriken Bayer A-G) Pat Anglia 991,799(1965)
- [56] Dyke R., Mayo H.P. și Molinaro L. (Lankro Chemicals Limited) Pat Anglia 1,094,991(1967)
- [57] Rosenberg R.H. și Cooper R. S. (Stauffer Chemical Company) Pat SUA 3, 294,710(1966)
- [58] Price G. R. (Stauffer Chemical Compagny) Pat. SUA 3,457,333(1965)
- [59] Mc Grath H. (Imperial Chemical Industries, Ltd.) Pat. Anglia 1,002,929(1965)
- [60] Nifantev E.E., Zavalishina A.I., Nosonovskii I.S. și Komlev I.V. Zh. Obsch. Khimij 39,2453, (1968)
- [61] Blinim G.H., Schwendeman J. L. și Anderson R.M. (Monsanto Co.) Pat. SUA 3,334,112(1967)
- [62] Zahir S.A., (CIBA Ltd.) Pat. SUA 3,374,292(1968)
- [63] Zahir S.A., (CIBA Ltd) Pat SUA 3,381,063 (1968)
- [64] CIBA Ltd. Pat. Belg. 653,179(1965)
- [65] CIBA Ltd. Aplic Olanda 6,410,849(1965)
- [66] Harro P., Fuchs și Rumens W (BASF A6) Pat RFG 1 938 101 (1971)
- [67] Pudovik N.A., și Sudakova T.M., Zh. Obsch Khim. 36 (5), 111 (1965)
- [68] Braden R., Hendricks U. și Oertel G. (Farbenfabriken Bayer A6) Pat. RFG 2 032 712 (1972)
- [69] Wilson G.R. (Monsenato Co.) Pat SUA 4,149,014 (1979)
- [70] Wilson G.R. (Monsanto Co.) Pat SUA 4,150,242
- [71] Zwierzak A, Sulewska A., Synthesis 12, 835 (1976)
- [72] Brown M. J. (GAE Corporation) Pat SUA 4,203,932 (1980)
- [73] Coover H. W. Jr. și Mc Connel R.L. (Eastman Kodak Co.) Pat SUA 3,271,329 (1966)
- [74] Nifantiev I.E., Kiricenko E.A., Sestakova T.G. și Karisina G.N., Pat URSS 220 495 (1966)
- [75] Pat URSS 1 109 408 (1984)
- [76] Watson W.B., (Sinclair Refining Co.) Pat SUA 3, 017, 346 (1962)
- [77] Bahitov M.I., Jarkov V.V., Kuznetov E.V. și Kliman F. L., Zh. Obsch Khimij 51 592 (1979)
- [78] Bahitov M.I., Jarkov V.V., Kuznetov E.V. și Kliman F. L., Zh. Obsch Khimij 51 1035
- [79] Iarkova E.G., Konowlova I.V., Burnaeva L.A., Kartonova, Hafizova G.S. și Pudovik A.N., Zh. Obsch . Khim 54, 1974 (1983)
- [80] Kabenchnik M. I., Sudakova E. V., Novikova și Lutenko I. F. Pat. URSS 679 586 (1979)
- [81] Belskij V. E. Motigrel'ij G. Z., Elisenko V. N. și Pudovik A. N., Izv. Akad. Nauk SSSR, seria Khimija, 1287 (1969)
- [82] Rogovin E.A., Tinganov M.A. și Gabrielov G. A. Pat URSS 190 564 (1967)
- [83] Kabachnik M.I., Medvedev T.I, Djatlova M.N., Rudomina M. V., Curilina N.V., Abramov I.A. și Kolov E.V., Pat URSS 684038 (1979)
- [84] Zondler H. (Ciba -Geigy AG) Pat RFG 2 435 438 (1975)
- [85] Toy A.D. F. și Eilers K. I. (Stauffer Chemical Co.) Pat SUA 814 610 (1974)
- [86] Zwierzak A., Synthesis 1976, 305
- [87] Zwierzak A., Boylikowska J., Synthesis, 712 (1975)
- [88] Sello S.B. , Tesaro G. C. și Wunster R., Textilverendlung 5, 391 (1970)
- [89] Stec W., Zwierzak A. și Michaelski J., Synthesis, Bull de Academie polonaise des sciences 17 (10) 587 (1969)

- [90] Zwierzak A., Syntesis , 1975, 508
- [91] Petersen H., Fuchs F. și Scherwaechter P (BASF AG) Pat. RFG 2 331 102 (1975)
- [92] Gajda T., Zwierzak A., Syntesis, 1976, 243
- [93] Hook E.O. și Nichols L.D. (Molecular Research Corp.) Pat SUA 3, 711, 389 (1973)
- [94] Bek T.N., Stamm U și Sorstakke G. E. (Stauffer Chemical Co.) Pat. URSS 318224, Oct. 1971.
- [95] Senez C. and Bilger X, Compagnie francaise des matiers colorantes, Pat. Fr. 1322, 330, 1962.
- [96] Compagnie francaise des matiers colorantes Pat. Fr. 1225073
- [97] Steinbach J., Riesel L. și Hofmann E. (Technische Universitat Dresden) Pat. RDG 147244 (1981)
- [98] Steinhauer R.C. (Stauffer Chemical Co.) Pat SUA 3,112,154, Nov. 1963
- [99] Gudrun K., (Technische Universitat Dresden) Pat. RDG 128045, (1977)
- [100] Gudren K., (Technische Universitat Dresden) Pat. RDG 128044, (1977)
- [101] Gronzow A. H. (Amer Cyanamid Co.) Pat SUA, Jan. 1981
- [102] Goldstein I.S. (Continental Can. Co.) Pat SUA 3, 479, 211, Nov. 1969
- [103] Petcov S.N., Kirilova Ja. I și Kirkor H.A. (Inst. Sup. de Tehnologie Chimica Sofia) Pat B6
- [104] Thomse K., Pat. RFG 1002 355, Nov. 1954
- [105] Liberda H, Spes H., Trommet A, (Wacker Chemie Gmbh) Pat RFG 2558 185, 1977
- [106] Liberda H, Spes H., Trommet A, (Wacker Chemie Gmbh) Pat RFG 2558 186, 1977
- [107] Trichmann H, Gerhard W., (Akademie der Wissenschaften der DDR) Pat RFG 2412 124, Jan 1978
- [108] Goulding T. și Orton M. L. (Imperial Chemical Industries Limited) Pat Anglia 1598 195, Mai, 1978
- [109] Gubritkaja E.C. , Perespokina L. P. și Parhomenko V.S., *Zh. Ohsch. Khim.*, 56 2017 (1986)
- [110] Mimura K, Kowai A., Kometami Y. și Nakahama T (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.) Pat USA 4,066,730
Jan 1978
- [111] Fearing R. B. (Stauffer Chemical Co.) Pat. USA 4,335,178, Jun. 1982
- [112] Suda S., Waternabe Yoshitane, Hasoj C. și Kowoshima (Nissan Chemical Industries) Pat USA 4,
581,404, Apr. 1986
- [113] Hall S. G. și Mason E. D. (Chemonic Industries Inc.) Pat SUA 4,178,399, Dec. 1979
- [114] Lewin M., Isacs P. și Sello S.B. Textilverdelung 8, 118 (1973)
- [115] Geffer E.L. " FosfororganicesKije monomeri j polimeri" Izd. Akad Nauk SSR, Moscova, 1960 p. 131.
- [116] Bestion H., Ann 566, 210 (1950)
- [117] Lecher H. Z., Kuh. E., Pat USA 2654738, CA 48, 10053 (1954)
- [118] Kosolapoff G. M., Maier L. "Organic Phosphorus Compunds" vol. 6, Wiley Interscience, New York, 1973,
p. 753
- [119] Almasi L., Hentz A. și Hamburg E, Rev. Roumaine Chim. 11, 273, (1966)
- [120] O'Brien, și James S., Textile Research Journal, March. 1968, 256
- [121] Donabue E.L. și Dohanue M.S., Pat USA 3, 253, 881, Mai 1966.
- [122] Perrefitte Auby, Pat. Fr. 2, 270, 262, Mai 1974.
- [123] Schimmelschmidt K. and Kleiner H. J., Pat. Canada 804, 618, Jan. 1969.
- [124] Welch F. J., Paxton H. J. Jr. (Union Carbide Corp.) Pat. USA 3,183,124, Mai 1965
- [125] Klanke E., Kuhle E., Hamman I. și Lorentz W. (Farb Bayer AG) Pat. USA 3, 407, 248, Oct. 1968
- [126] Weil E.D. și Smith K. J. (Hooker Chemical Corp.) Pat USA 3,202,692, Aug. 1965
- [127] Ternin S. C. (Koppers Co. Inc.) Pat USA 3,179,522, Apr. 1965
- [128] Toy A.D.F. și Rattenburg K. H., (Victor Chemical Works) Pat USA 2,714,100, Jul. 1955
- [129] Hardy E. E. și Reetz T (Monsanto Chemical Co.) Pat SUA 2,770,620, Nov. 1956
- [130] Blinen G., H. și Clempitt R.B. (Monsanto Co.) Pat. USA 3,372,209 (1968)
- [131] Abramo I.G., Gerner A. Y. și Chapin E. C. (Monsanto Co.) Pat USA 3,161, 667 Dec. 1964
- [132] Abramol G., Gerner A. Y. and Chapin E.C. (Monsento Co.) Pat. USA 3, 051, 740, Aug. 1962
- [133] Heckerbleiner I. și Molt K. R. (Carlise Chemical Works) Pat Canada 804,619, Jan 1969
- [134] Bayer N. E. și Hindersin R. R. (Hooker Chemical Corp.) Pat Canada 802,990, Dec. 1968
- [135] Abramov V. S. și Tsivunln Tr. Kazansk , *Khim. Technol. Inst.*, 26, 96 (1959)
- [136] Guttag A. (Weston Chemical Corp.) Pat. USA 3,382,236, Mai 1968

- [137] Larrison M. S., (Weston Chemical Corp.) Pat. USA 3,333,027, Iulie 1967
- [138] Larrison M. S., (Weston Chemical Corp.) Pat. USA 3,333,028, Iulie 1967.
- [129] D'Alelia G. F., Pat SUA 3,325,569, Iun 1967
- [140] Graham A. D. B., (Ethyl Corp.) Pat USA 3,255,145, Iun. 1966
- [141] Tayllor B. S. și Lutz M. R. (FMC Corp.) Pat Fr. 1,132,207, Sep. 1964
- [142] Schroll G. E. (Ethyl Corp.) Pat USA 3, 250, 827, Mai 1966
- [143] Garner A. Y. (Monsanto Chemical Co.) Pat USA 2,916, 510, Dec. 1959
- [144] Ivin SZ., Shelekova I. D., Promenenkov V. K., Levin B. B. și Fettin Zh. Obsch. Khim 37 1556 (1967)
- [145] Koenig K. H. și Pommer H. (BASF) Pat Belg. 609,477, Apr. 1962
- [146] Albright and Wilson, Ltd., Pat Anglia 931,146, Iulie 1963
- [147] Campbell C. H., (Monsanto Co.) Pat USA 3,153,013, Oct. 1964
- [148] Coover H. W. (Eastman Kodak Co.) Pat USA 2,642,413, Iun 1953
- [149] Celdwell J. R. și Martin J. C. (Eastman Kodak Co.) Pat USA, 2,882,294, Apr. 1959
- [150] Farago J. (E. I. du Pont de Nemours Co.) Pat USA 3,116,268, Dec 1963
- [151] Rhone Poulenc, Pat Belg. 691,377, Iul. 1967
- [152] Schimmelschmidt K. și Derk W. (Farb. Hoechst AG) Pat RFG 1,023,033, Ian. 1958
- [153] Demarq M. C. și Sleziona J. (Establissements Kuhlmann) Pat RFG 1,023,033, Ian 1958
- [154] Israelov D. și Radivilova L. A., Polym. Sci. URSS 8,1557 (1966)
- [155] Coover H. W. și Mc. Connel R. L. (Eastman Kodak Co.) Pat USA 3,271,,329, Sept 1966
- [156] Pudovik A. N., Muratova A. A., Sushentsova F. F. și Zoreva H. H. Vysokomol Soed. 6,28 (1964)
- [157] Farb. Hoecst. A-G., Pat Belg. 671,561, Oct. 1965
- [158] Curson A., Feely W. E. și Hurwitz M. J. (Rohn and Haas Co.) Pat USA 3,371,131, Feb. 1968
- [159] Pudovik A. N., Pudovik M. A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1966, 168, 354
- [160] Mc Connel R. L. și Coover H. W. Jr. (Eastman Kodak Co.) Pat USA 3,063,788, Nov. 1962
- [161] Birum G. H. (Monsanto Co.) Pat USA 3,363,031, Jan 1968
- [162] Birum G. H. (Monsanto Co.) Pat USA 3,391,226, Jul 1968
- [163] Rolin R. J. și Fields I. K. (Standard Oil Co.) Pat USA 3,220,989, Nov 1965
- [164] Parctor Gamble Co. Pat Belg. 712,712, Mar. 1968
- [165] Birum H. G. și Clampitt R. B. (Monsanto Co.) Pat USA 3,372,209, (1968)
- [166] Kamnyets I. L. și Sterlin R. N.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 56,49 (1947)
- [67] Vulla W. J. (Hooker Chemical Co.) Pat USA 3,452,098, Jun 1969
- [168] Reuter M. și Jacob F. (Farb. Hoechst A-G.) Pat RFG 1,035,135, (1959)
- [169] Reuter M. și Wolf E. (Farb. Hoechst A-G.) Pat RFG 1,078,574, Mar. 1960
- [170] Revees W. A., Flynn F. F. și Guthoe J. D., J. Amer. Chem. Soc., 77, 3923, (1955)
- [171] Wolf E. și Reuter M. (Farb. Hoechst A-G.) Pat RFG 1,082,910, (1960)
- [172] Garner A. Y. (Monsento Co.) Pat USA 3,010,998, Nov 1961
- [173] Reuter M. și Orthmer L. (Farb. Hoechst A-G.) Pat USA 2,937,207, Mai. 1960
- [174] Gordon I. și Brown J. H. (Hooker Chemical Co.) Pat RFG 1,201,066 (1965)
- [175] Albright and Wilson Ltd. , Pat Anglia 740,269, Nov. 1955
- [176] Chapin M. C., Garner A. Y. (Monsanto Co.) Pat USA 3,158,642, Nov. 1964
- [177] Albright and Wilson Ltd. , Pat Anglia 764,313, Dec. 1956
- [178] Garner A. Y. (Monsanto Co.) Pat USA 3,010,998, (1961)
- [179] Grayson M., Keaugh P. T. și Rahut M. M. (American Cyanamid Co.) Pat. USA 3,409,707, (1968)
- [180] Reuter M. ,Orthmer L., Jacob L. și Wolf E.(Farb. Hoechst A.G.) Pat USA 2,937,207 (1960)
- [181] Mayer L. (Monsanto Co.) Pat. USA 3,432,559,(1969)
- [182] Grisley D. W. Jr. (Monsanto Research Co.) Pat USA 3,334,145, (1967)
- [183] Grisley D. W. Jr. (Monsanto Research Co.) Pat USA 3,341,605, (1967)
- [184] Deigle D. J., Chance L. H. și Drake G. L. Jr., J. Chem. Eng. Date 13,585 (1968)
- [185] Reeves W. A. și Guthrie J. D. (US Agriculture) Pat USA 2,846,413 (1958)

- [186] Reuter M. și Jacob F. (Farb Hoechst A-G.) Pat RFG 1,040,549 (1958)
- [187] Trostynoskoya E. B., Venkova E. S. și Mikolin Yu. A. Zh. Obsch. Khim. 37, 77 (1967)
- [188] Rauhut M. M. (Amer. Cyanamid Co.) Pat Fr. 1,324,166, Apr. 1963
- [189] Garner A. Y. (Monsanto Research Co.) Pat USA 3,346,647 (1967)
- [190] Chance L. H. și Guthrie J. D. J. Appl Chem. (London) 10,395 (1960)
- [191] Medved T. Y., Frunze T. M., Hu C. M., Kurashev V. V. Korshal V. V. și Kabachnik M. I., Vysokomolek. Soed. 5,1309 (1967)
- [192] Galina S. I., Mitropolskaja G. I. și Glusakov C. H. Pat URSS 1154293, (1985)
- [193] Braxton H. G. și Lehtikoinen (Ethyl Co.) Pat CH. 613 713 (1979)
- [194] Frank A. W. (US - Secretary of Agriculture) Pat USA 4,265,945, Mai 1981
- [195] Schultz P. și Valceanu R. (Centrul de Chimie Timișoara) Pat. Ro 67311, Aug. 1979
- [196] Braxton H. G. Jr. și Lehtikoinen U. A. (Blum Co.) Pat CH 613,713, Sep. 1979
- [197] Steibach J., Riesel L. și Herman E., Pat DDR 147244, Nov. 1979
- [198] Schneider J., Langmann W. și Hans R. (Bayer) Pat Anglia 1,133,320, Nov. 1. 1967
- [199] CIBA, Pat Fr. 1 577 573, Iun 30, 1969
- [200] CIBA, Pat Fr. 1 560 824, Feb. 10, 1969
- [201] Aenishöslir R., Guth C., Hofmann P., Maeder A. și Nachbur H., Textile Research Journal, 1970, 375
- [202] Nachbur H. și Dornech M. (CIBA AG), Pat RFG 1933479, Ian 15, 1970
- [203] Nachbur H. și Dornech M. (CIBA AG), Pat RFG 1933444, Feb. 5, 1970
- [204] Beerman C. și Reuter M. (Hoechst AG) Pat RFG 180 5810, Mai 27, 1970
- [205] Moreau J. P. și Chance L. H., Amer. Dyestuff Reporter, 1970, 37
- [206] Sello S. B., Tesoro G. C. și Wurster R., Textilveredlung 5, 391 (1970)
- [207] Nachbur H. și Dornach M. (CIBA AG) Pat RFG 1962644, Iulie 9, 1970
- [208] Nachbur H., Dornach K. și Maeder A. (CIBA AG), Pat RFG 1930300, Dec. 17, 1970
- [209] Petersen H., Fuchs F. și Rumens W. (BASF) Pat RFG 1938101, Ian. 26, 1971
- [210] Pande K. C. (Borg-Warner Co.) Pat USA 3560479, Feb. 2, 1971
- [211] Pande K. C. (Dow Chemical Co.) Pat USA 3624188, Nov. 30, 1971
- [212] Petersen H., Pluchan J. și Fuchs F. (BASF) Pat RFG 2024280, Dec. 9, 1971
- [213] Braden R., Hendriks V. și Oertel G. (Bayer AG) Pat RFG 2032712 Ian. 5, 1972
- [214] Hendricks U. (Bayer AG) Pat RFG 2042661 Martie 2, 1972
- [215] Tesoro G., Sello S. B., Moore D. R. și Wuster R. F. (J. P. Stevens and Co.) Pat SUA 3,650,670, Martie 21, 1972
- [216] Ashley J. A., Railey B. E. (British Oxygen Company Limited) Pat Anglia 1 343 022, Ian 9, 1974
- [217] Zondler H. (CIBA Geigy AG) Pat RFG 2435438, Febr. 6, 1975
- [218] Teichman H. și Trierfelder W. (Akademie DDR) Pat. RDG 125750, Mai 18, 1977
- [219] Chance L. H. și Drake G. L., Pat. SUA 3, 404,022 Oct. 1, 1968

Secțiunea 3

**PREZENTAREA UNOR CLASE DE COMPUȘI
ORGANOFOSFORICI SELECȚIONAȚI CA TIPURI
STRUCTURALE MODEL ÎN PARTEA EXPERIMENTALĂ**

Cap. IV STRUCTURI SPECIALE DE ADITIVI PENTRU CARBURANȚI, LUBREFIANȚI ȘI FLUIDE FUNCȚIONALE

IV. 1 ADITIVI PENTRU CARBURANȚI ȘI LUBREFIANȚI PE BAZĂ DE COMPUȘI CU P ȘI N CONȚINÎND RESTURI β -CIANOETIL

IV.1.1 Derivați ai β -proprionitrilului ca aditivi pentru fluide hidraulice și lubrefianți

Formula generală a compușilor poate fi reprezentată astfel:



unde:

R_1 este un radical mono sau polivalent saturat C_4 - C_{25}

$R_2 = \text{H}$ sau rest hidrocarbonat inferior

$R_3 = \text{H}$ sau rest hidrocarbonat inferior sau halogen

$R_4 = \text{H}$ sau alchil

$n =$ valența lui R_1

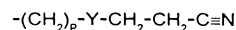
$m =$ număr întreg cu valori cuprinse între 0-2

O categorie de compoziții lubrefiante are la bază derivații β -tiopropionitrilului reprezentanți prin formula 1



unde:

R - rest alchil, nitroalchil, aralchil, aril sau de tipul:



unde: Y = -O- sau -S-

p = 1 - 20.

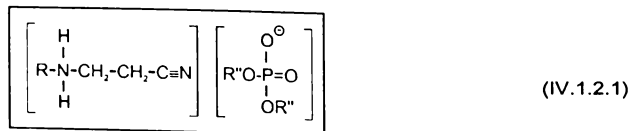
Acești compuși se pot prepara pe baza reacției dintre mercaptani și acrilonitril (vezi lucrarea despre β -CIANOETILARE)

IV. 1.2. DIALCHIL FOSFAȚI DE N-ALCHIL-AMINOPROPIONITRIL CA ADITIVI ANTI-COROZIUNE PENTRU CARBURANȚI [1]

Carburanții petrolieri utilizați în motoarele Diesel sau motoarele cu explozie, în turbine precum și-n sistemele de stocare, creează probleme mari de coroziune.

Se constată că prin introducerea în compoziția carburantului a unei sări de amoniu de N-alchil-2-amoniu-propionitril și ester mono și (sau) dialchil al acidului fosforic se poate realiza o inhibare a coroziunii (Proporția de nitril introdusă în carburant este de 5 pînă la 60 ppm.)

Compușii eficienți în acest sens pot fi reprezentați prin formula:



unde: R= rest hidrocarbonat alifatic C₈-C₁₈

R' = rest alifatic C₄-C₁₂

R'' - rest alifatic C₄-C₁₂

Carburanților rezultați prin distilarea țițeiului sau prin cracare li se încorporează în masă aditivi din această categorie, solubili în aceștia.

Inhibarea fenomenul de coroziune s-a urmărit în condițiile dinamice ale funcționării motoarelor sau turbinelor, astfel:

- medii de hidrocarbură: izooctan
- medii de coroziune: apă de mare (sintetică)
- temperatura ambiantă: 22-26°C
- timp de lucru: 20 ore
- metoda de determinare: Metoda D-665(ASTM) sau SAE 1020.

Modul de lucru: [1]

S-a luat o probă de lucru de 300 ml izoocten în care s-au introdus diferiți aditivi în cantități variate (cuprinse în intervalul 30-60 ppm). Se agită proba cu un agitator și se introduce epruveta sub formă de tijă metalică și-n timp de 30 minute se introduce 30 ml de apă de mare sintetică.

Se menține proba sub agitator timp de 20 ore. Se determină gradul de coroziune după metodele descrise când sau obținut rezultate, prezentate în tabelul nr. 18

Tabel nr. 18

Rezultatele la determinarea gradului de coroziune în prezență de inhibitori (1)

Medii dinamice de coroziune în izooctan				
Nr. crt.	Inhibitorii	Conc [ppm]	Faza apoasă	Gradul de coroziune
1.	Ortofosfat de di-izooctil ARMEEN*TD-monocianoetilate	50	apă de mare	Test: R-2 urme de rugină
2.	Ortofosfat de etil- -ARMEENTD-cianoetilate	50	apă de mare	R2- urme de rugină
3.	Ortofosfat de di-izo-octil- ARMEENTD monocianoetilate	25	apă de mare	R2 urme de rugină
		50	apă de mare	R3- mai puțin de 5% suprafață corodată
4.	Ortofosfat de etil-lauril- ARMEEND TD cianoetilil	25	apă de mare	R5 între 50-90% din suprafața ruginită
		100	apă de mare	R2 urme de rugină

ARMEEN* = Derivat de amine β-cianoetililate cu conținut de sulf.

IV.1.3 AMINE GRASE β-CIANOETILATE CA ADITIVI DISPERSANȚI PENTRU COMPOZIȚII CARBURANTE

Este cunoscut faptul că, carburanții de origine petrolieră obținuți prin distilare sau (și) cracare, au tendința de-a forma în timpul stocării, tot felul de depuneri (expresia în engleză "Sludge") solide, incompatibile cu

scopul dorit care reduc calitățile de combustibil și au ca efect obturarea filtrelor din sistemul de transport sau alimentare.

Problema devine mai gravă atunci când în carburator se constată prezența unei cantități mici de apă dispersată.

O situație similară se poate întâlni și în cazul rezervorului de stocare a carburanților, sau rezervoarelor de motoare etc. unde carburantul este în contact cu umiditatea din aer, și în acest caz se observă formarea de depuneri în timp.

S-a constatat că pentru dispersia acestor depuneri din carburanți, unele **amine β-cianoetilate sînt foarte eficiente, care în același timp au tendința de-a emulsiona apa prezentă în carburant** [1]. Exemple de astfel de amine β-cianoetilate sînt:

- palmitat de N (sulf)-β-cianoetil-amine
- sulfat de di(sulf)mono-β-cianoetil-monoetil-amoniu

Acești compuși prezintă avantajul că sînt compatibili cu o serie de inhibitori de coroziune pe bază de amine secundare cu formaldehidă (cunoscute sub denumirea comercială "ARMEEN" (ARMOUR AND COMPANY)).

Cantitatea de produse chimice solubile în acești carburanți poate varia în limite largi, în funcție de natura carburanților și anume între 10ppm cînd au rol de dispensant pînă la 25 ppm în cazul inhibării de coroziune, putîndu-se ajunge pînă la 2%.

Proprietățile dispersante ale acestor tipuri de aditivi au fost evaluate după metoda "Secony Mobil 530.57" [1].

Soluția utilizată pentru efectuarea determinărilor se prepară prin introducerea a 15 g de depuneri sintetice (sedimente) în 3,78 l de carburant, în care se adugă diferiți aditivi în diferite concentrații.

Se recirculă soluția timp de 2 ore și se filtrează pentru determinarea " sedimentelor".

Sedimentele sintetice utilizate se prepară din apă, kerosină și negru de fum, astfel încît să reproducă "depunerile reale" (50%H₂O, 40% kerosină și 10% negru de fum).

Rezultatele determinărilor efectuate cu diferite amine grase β-cianoetilate sînt arătate în tabelul nr.19

Tabel nr.19 [1]

ADITIVI CU EFECT COMBINAT: DISPERSANȚI + INHIBATORI COROZIUNE				
Prođuși	Conc [ppm]	Dispersanți	Conc [ppn]	Dispersabilitate
Dimetil-β-di(cianoetil)-aminopropinaldehide	50	oleat de N-(sulf)-cianoetilamina	100	95
50% ATOMEENT - 50 50%ARMEEN DMS	50	- -	100	93
ARMEEN DMS	50	- -	100	92
ATOMEEN	50	- -	100	92

Întrucît în sistemele de carburant există aproape întotdeauna o mică cantitate de apă în rezervoare (prin contaminare sau condens) aceasta trebuie emulsionată prin adăugarea de aditiv. Acest lucru se poate realiza prin adăugarea de amine β-cianoetilate în proporție de 50-100 ppm față de carburanți. Rezultatele utilizării unor asemenea amine pot fi urmărite în tabelul nr. 20. [1]

Tabel nr 20

AMINE β-CIANOETILATE		
Produs	Conc[ppm]	Dispersabilitate%
β-Cianoetil-di(decil)amino-metil-sulfat (sare cuaternară)	100	91
Oleat de N (sulf)β-cianoetil-amină	100	94

IV. 1.4. ADITIVI DE LUBREFIANȚI PE BAZĂ DE COMPUȘI CONȚINÂND GRUPE β -CIANOETIL

Tiopropionitrilii ca aditivi de lubrefiant cu efect de anti-uzură[2]

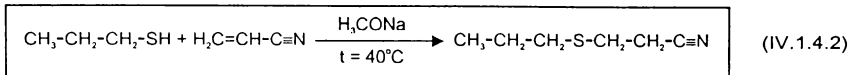
Formula generală a compușilor din această categorie este:



unde R=alchil, nitroalchil, aralchil, alcaril, aril, benzotioazaril, mercaptatodiazolil etc. de formă:



Exemple de sinteză:



Structura produsului a fost verificată prin spectre IR și RMN

IR(CHCl ₃)	4,45 (-C≡N)
	7,02 CH ₂ -S-C
RMN(COCl ₂)	1,0 (triplet de 2,9H, CH ₃)
	1,6 (multiplet 2.0 H CH ₂ α față de CH ₃)
	2,5-2,8 (multiplet conținând 2 tripleți 6,1 H, 2 CH ₂)

Tabel nr. 21. Eficacitatea unor tiopropionitrili ca aditivi cu efect de anti-uzură [2]

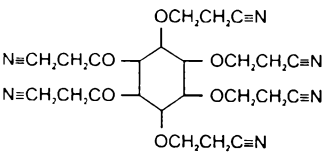
Exemple de compuși	% masă	Coefficient de fricțiune	Scăderea de uzură	Raport de uzură·10 ⁻² Cc/cm.kg
ulei de bază	-	0,087	0,686	4,60
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C-N	0,26	0,091	0,424	0,48
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -CN	0,29	0,072	0,445	0,62
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,34	0,085	0,445	0,62
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,51	0,090	0,516	1,29
(CH ₃)C-S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,29	0,075	0,385	0,27
S(CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₂	0,28	0,068	0,335	0,08
NC-CH ₂ -CH ₂ -S(CH ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ CN	0,46	0,065	0,356	0,15
NC-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C-N	0,37	0,059	0,356	0,15
C ₆ H ₄ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C-N	0,35	0,076	0,373	0,21

IV 1.5 ADITIVI DI(β -CIANOETILAȚI) CU EFECT DE ANTI-UZURĂ PENTRU LUBREFIANȚI

Cercetătorii de la Mobil Oil Corporation /3/ au găsit că prin adăugarea de compuși di(β -cianoetilați) în compoziții lubrefiante are loc o îmbunătățire bruscă a proprietăților de anti-uzură.

Exemple de asemenea aditivi conținând două sau mai multe grupe β -cianoetil sînt prezentate în tabelul nr. 22.

Tabel nr 22. ADITIVI POLI (β -CIANOETILAȚI) PENTRU EFECT DE ANTI-UZURĂ [3]

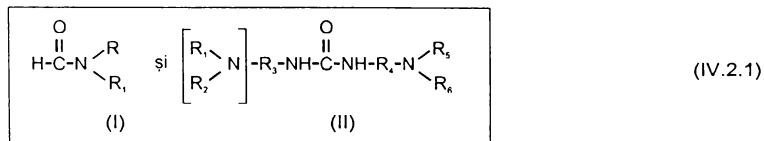
Exemple de compuși	Prop. de masă %	Coefficienți de fricțiune	Uzură Diametru orificiu (mm)	Scăderea de uzură 1012 cc/cm kg
Ulei de bază	-	0,087	0,686	4,60
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} \end{array}$ (IV.1.5.1)	0,67	0,093	0,063	3,30
 1, 2, 3, 4, 5, 6 Hexakis (cianoetoxi) ciclohexan	1,0	0,90	0,184	2,28

IV. 2. N,N-DIALCHIL -FORMAMIDE ȘI DERIVAȚI DE UREE CA ADITIVI DE BENZINE ȘI LUBREFIANȚI

IV.2.1 ADITIVI PENTRU MODERAREA " ORI" (Reducerea cifrei octanice necesare)

ADITIVI CU EFECT "ORR" (OCTANE REQUIREMENT REDUCING)

În anul 1980, cercetătorul american Frost A. Keneth Jr. de la firma "Chevron Research Company" din San Francisco a patentat un nou tip de compoziții carburante cu cifra octanică medie conținând derivați de formamidă [4] și uree, avînd formulele (I) și (II):



unde: R și R₁ sînt resturi alchil C₁-C₉ astfel încît suma totală a atomilor de C să fie cuprinsă între 9 și 11
R₂, R₅, R₆ = sînt resturi alchil C₁-C₉
R₃ și R₄ = resturi alchilen C₁-C₁₀

Aceste compoziții se utilizează în motoarele cu ardere internă cu aprindere prin scînteie. În scopul realizării unor motoare de automobile care să funcționeze cu benzine neetilate, se pune problema realizării unor benzine care " să aibă o cifră octanică suficientă pentru a evita bătăile" ("Knocking") motorului și respectiv a evitării efectelor determinate de aceasta.

Problema "cheie" este în domeniul așa numitei cifre octanice "ORI" (OCTANE REQUIREMENT INCREASE) **care este determinată de depunerile în camerele de combustie** [43].

Problema de bază "ORI" constă în următoarele:

Orice motor, cînd este nou, necesită un carburant cu cifră octanică minimă, în scopul funcționării fără "șuierat" ("pinging") sau (și) "bătăi". Întrucît motorul este exploatat cu același tip de benzină, această cifră octanică crește și în majoritatea cazurilor, dacă motorul funcționează cu același tip de combustibil pentru o perioadă îndelungată se va ajunge la o stare de echilibru.

Acesta este cel puțin aparent, influențată de cantitatea de depuneri în camera de combustie. De obicei echilibrul este stabil după 5000-1500 mile de exploatare.

Creșterea de cifră octanică necesară la echilibru în cazul benzinelor comerciale poate varia de la 5-6 unități octanice pînă la cel mult 12-13 unități, depinzînd de compoziția benzinei și destinația motorului. Spre exemplu un motor tip 1975 sau 1976 cu o cifră octanică necesară de 85 ar putea necesita numai după cîteva luni de funcționare cu o benzină cu o cifră octanică de 97 pentru exploatarea optimă și astfel va fi necesară o benzină mai etilată pentru a avea o asemenea cifră.

Se crede totuși de către cei mai mulți experți că problema "ORI" comparativ cu benzinele etilate, este mult mai serioasă în cazul benzinelor neetilate și aceasta datorită naturii diferite a depunerilor în cazul celor două tipuri de carburant și în al doilea rînd datorită accesibilității mai mici a benzinelor neetilate cu cifră octanică ridicată. Această problemă înseamnă în ultima instanță, creșterea cifrei octanice **prin creșterea conținutului de aromate de benzine neetilate**.

Din această cauză se impune utilizarea de **compoziții de benzine neetilate care să atenueze creșterea de cifră octanică necesară**.

Aceste compoziții de carburant constau dintr-o proporție preponderentă de carburant pe bază de hidrocarburi distilate de tip benzină și o proporție mai mică de dialchilformamidă cu formula:



Compozițiile de carburant nu vor conține mai mult decât 0,1 g de Pb/gallon, de preferat nu mai mult decât 0,005 g Pb/gallon.

Proporția de formamidă utilizată în scopul moderării creșterii C.O. reduse (stabilizării) va fi de domeniul 800-10.000 ppm, de preferință 1000-3000 ppm.

Pe de altă parte, atunci când se impune îndepărtarea depunerilor formate anterior în camera de combustie, motorul este exploatat cu o compoziție de carburant care conține o concentrație foarte mare de formamida ce poate urca pînă la 15%.

Aceste compoziții "carburant - curativ" vor conține proporțiile de formamidă de ordinul 3 pînă la 15, de dorit 5 pînă la 12%.

Demonstrarea experimentală a efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară

În acest scop se utilizează un "Multicilindru- Tester pentru cifră octanică necesară (MULTICILINDER OCTANE REQUIREMENT TEST)".

Testul presupune funcționarea motorului timp de 100 ore în condițiile și vitezele reprezentative pentru condițiile reale. După fiecare 4 ore de funcționare, motorul este oprit și răcit prin recirculare cu apă rece de 1 oră jumătate.

Testul se începe cu camerele de combustie curate, cînd se micșorează "ORI" (cifră octanică necesară) și după aceea la intervale de o zi cînd are loc acumulare de depuneri.

Sistemul de aprindere este prevăzut cu un circuit electric care permite operatorului să urmărească aprinderea în mod individual pentru fiecare cilindru în timpul măsurării cifrei octanice necesare. Benzinele utilizate în test sînt benzine comerciale neetilate care conțin o proporție relativă de hidrocarburi aromatice grele. Pentru testarea efectului formamidelor, acestea se adaugă în proporție de 250 ppm.

Un asemenea exemplu de rezultate după un asemenea test se pot vedea mai jos, în tabelul nr. 23

Tabelul nr. 23 REDUCEREA "ORI" PE UN MOTOR EXPERIMENTAL MULTICILINDRIC CHEVROLET V-8

ADITIVI	ORI la 100 ore								
	CILINDRII								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Media
FĂRĂ	5,2	5,0	5,7	2,8	5,3	4,6	5,7	5,4	5,0
$R_1=R=-C_4H_9$	2,5	0,8	6,3	0,4	1,7	0,7	2,1	2,5	2,1
$R_1=R=-CH_3$	4,0	3,8	6,2	4,3	6,0	3,6	4	5,5	4,6
$R_1=R=-C_3H_7$	4,1	3,2	4,0	3,8	4,0	2,4	2,4	3,5	3,9

Din tabel se vede că dibutilformamida este cea mai eficientă la reducerea creșterii de cifră octanică necesară.

IV 2.2. N-ALCHIL ȘI N-ALCHILARIL UREE CA ADITIVI STABILIZANȚI ÎN COMBUSTIBILII MOTOARELOR CU REACȚIE [5]

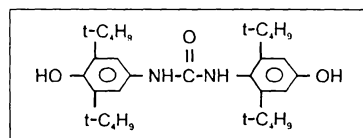
N- alchil și alchilaril ureea ridică în mod substanțial stabilitatea termoxidantă a benzinelor destinate motoarelor cu reacție. Au fost studiate proprietățile tensioactive ale derivaților de uree. Studiul experimental a fost efectuat intreferometric și prin metoda microscopiei electronice. Cu prima metodă s-a determinat CCM* ale derivaților de uree prin introducerea de substanțe tensionative. Compușii au fost testați cu toluen în intervalul de concentrație 10^{-6} - 10^{-2} mol/l (vezi tabelul nr. 24)

Cu ajutorul microscopului electronic a fost studiat procesul de oxidare combustibilul conținînd 0,005% aditiv s-a supus oxidării la $t=120^{\circ}C$, $\tau=6h$.

Tabel nr 24. Valorile CCM pentru derivați ai ureei

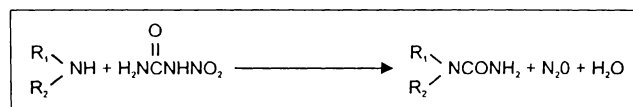
Clasă de compuși	Denumirea Substanței	CCM [moli/l]
N, N-Di-alkil-uree	N-izopropil-N-octadecil-uree	$1,25 \times 10^{-4}$
N-Alkil-N-Aril-uree	N-izopropil-N-fenil-uree	$1,5 \times 10^{-4}$
N,N'-Di-alkil-ureea	N,N'-Di-n-octil-uree	$3,25 \times 10^{-3}$

În mod similar a fost studiată și eficacitatea aditivilor pe bază de N,N'-di-(3,5-d-t-butil-oxi-benzil)uree avînd formula [6]:



(IV.2.2.1)

Derivații substituiți ai ureei cu structura variată au fost sintetizați pe baza reacției aminelor alifatică (primare și secundare) sau a aminelor aromatice cu nitrourea [7] conform reacției chimice reprezentate prin ecuația:



(IV.2.2.2)

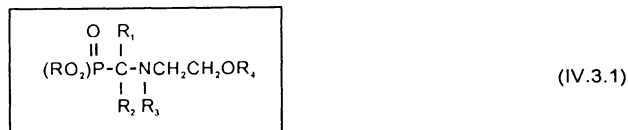
IV.3. DIALCHILAMINOALCANFOSFONAȚII CA ADITIVI DE CARBURANȚI, LUBREFIANȚI ȘI LICHIDE FUNCȚIONALE

Substanțele de tip eteraminopolifosforici, în special difosfonații își găsesc aplicații în calitate de:

- termostabilizant al uleiurilor
- aditivi pentru uleiuri
- aditivi pentru plastifianți
- aditivi lichide hidraulice

Acizii aminopolifosforici și sărurile lor, precum și esterii acizi sub formă de săruri (care se pot forma foarte ușor prin acidularea esterilor sînt foarte mult utilizate în calitate de aditivi lubrefianți [8].

Aminometanfosfonații au formula generală:



unde: R = rest alchil sau cloralchil C₁-C₈

R₁ și R₂ = H sau alchil C₁-C₈

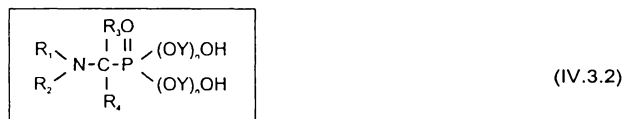
R₃ = H sau terțialchil C₄-C₂₄

R₄ = alchil sau cloralchil

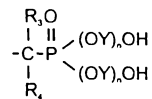
pot fi utilizați ca aditivi lubrefianți pentru efect antirugină și dispersant [9].

Fosfonații sintetizați pe baza reacției Mannich dintre o amină secundară, un compus carbonilic și un dialchilfosfit se utilizează ca și FLUIDE HIDRAULICE, prin reacția cu acizi polibazici (acid maleic, adipic, ftalic) cu formare de poliesteri [10].

AMINO-ALCAN-FOSFANAȚII, avînd formula generală:



unde: R₁ și R₂ sunt resturi hidrocarbonate sau radicali cu formula :



R₃ și R₄ = H sau resturi hidrocarbonate

Y = alchilen sau alchilen substituit

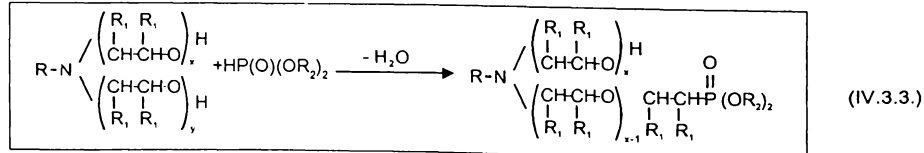
n = număr întreg 1...10

Acești compuși se utilizează în prepararea lichidelor de transfer, lichide hidraulice, plastifianți.

Aditivii de carburanți și lubrefianți pe baza reacției dintre o amină alcoxilată și dialchilfosfit.

Acești aditivi sînt utilizați cu efect de antifricțiune și antiuzură [11].

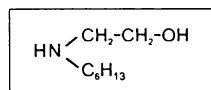
Ecuația generală a reacției chimice se poate reprezenta astfel:



Condițiile de reacție nu sînt critice, temperatura fiind cuprinsă în intervalul 80-200°C, în timpul $t_0=1-2$ ore.

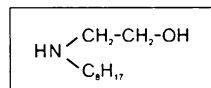
Exemple de amine alcoxilate utilizate:

- 2 hidroxiethylhexilamina:



(IV.3.4)

- 2 hidroxiethylalchilamina:



(IV.3.5)

bis(2- hidroxiethyl) cocamina

bis(2-hidroxiethyl) soiamina.

ADITIVI DE LUBREFIANȚI PE BAZA REACȚIEI DINTRE O POLIAMINĂ, ALDEHIDĂ ȘI UN DIALCHILFOSFIT [12]

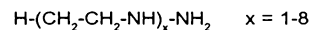
Acești aditivi au efect de antiuzură și creșterea capacității portante.

Fosfiții care se pot utiliza ca reactanți sînt:



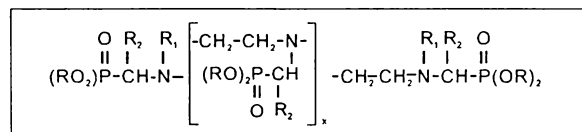
(IV.3.6)

Formula generală a poliaminelor utilizate ca reactanți este:



(IV.3.7)

Formula generală a compușilor rezultați se poate reprezenta astfel:

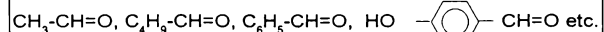


(IV.3.8)

Exemple de amine care se pot utiliza:

- etilendiamina
- tetraetilpentamina
- pentaciclohexilamina etc.

Aldehyde utilizate:



(IV.3.9)

CAP. V. SINTEZE DE FOSFONAȚI PE BAZĂ DE DIALCHILOFOSFIȚI

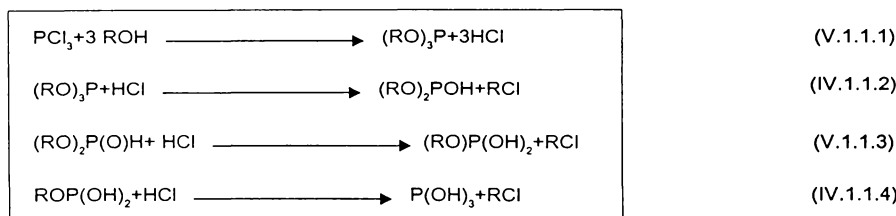
V.1. METODE DE SINTEZĂ A DIALCHILFOSFIȚILOR INTERMEDIARI DE BAZĂ ÎN OBTINEREA UNOR NOI TIPURI DE FOSFONAȚI

Dialchilfosfiții reprezintă cea mai importantă clasă de compuși intermediari pentru sinteza diferiților compuși organofosforici.

Procedeele de bază pentru sinteza acestor compuși constă în reacția unui mol de PCl_3 cu trei moli de alcool, în absența unei baze terțiare dar această metodă devine dezavantajoasă în cazul alcoolilor superiori, care se obțin prin metode speciale.

V.1.1. Reacția compușilor hidroxilici cu PCl_3 în absența unei baze terțiare

Prin reacția alcoolilor cu PCl_3 are loc formarea într-o primă fază a trialchilfosfitului care se poate dezalchila sub acțiunea acidului clorhidric conform ecuațiilor:



Studiile complete privind sistemele reactante alcool- PCl_3 au demonstrat că factorii esențiali ce au influență asupra reactivității sînt:

1. Densitatea de electroni la atomul de O al grupei OH.
2. Reactivitatea legăturilor C-O și O-H.

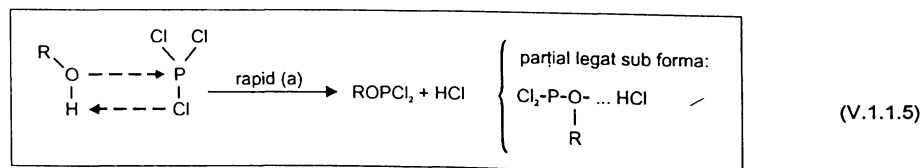
Acestea sînt determinate de natura atomilor sau grupelor de atomi atașați de atomul de C.

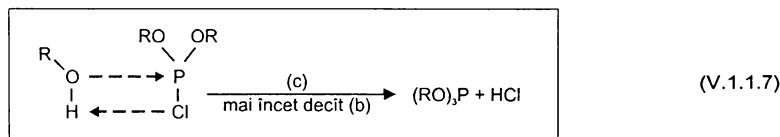
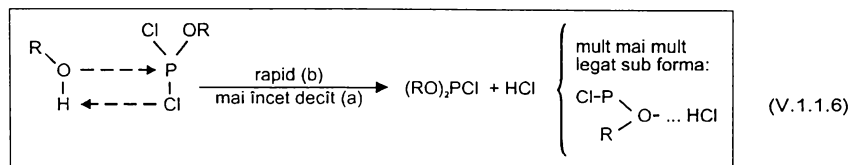
Întrucît interacțiunea dintre compusul hidroxilic și PCl_3 implică formarea acidului halogenat (HX), densitatea de electroni de la atomul de oxigen, își exercită influența în formarea legăturilor de hidrogen cu HX și respectiv solubilitatea acestora în compusul format.

În esență se poate aprecia că reactivitatea va fi determinată de structura compusului hidroxilic.

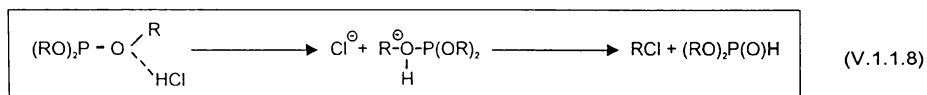
Se disting astfel:

1. a. Alcoolii cu reactivitate normală (cei mai mulți dintre alcoolii primari, secundari, alifatici sau fenoli pot fi acceptați că reacționează după următoarele secvențe:





Dezalchilarea rapidă a trialchilfosfitului sub acțiunea acidului clorhidric face ca produșii principali să fie clorura de alchil și dialchilfosfitul:



În primele procedee de sinteză, randamente mai mari de 90% au putut fi realizate printr-o răcire avansată și eliminarea acidului clorhidric, înainte de distilare.

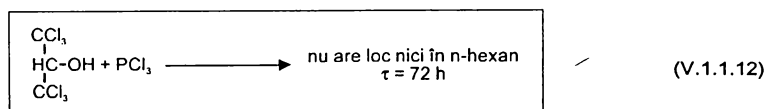
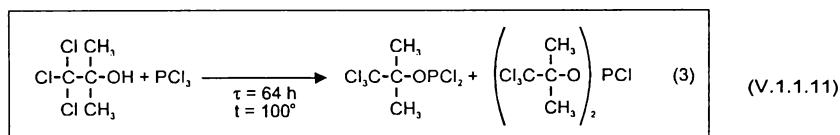
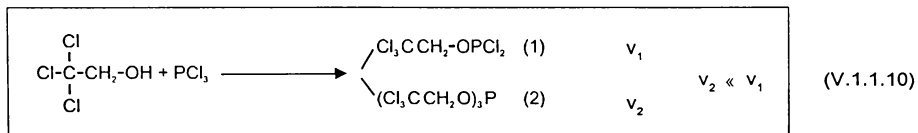
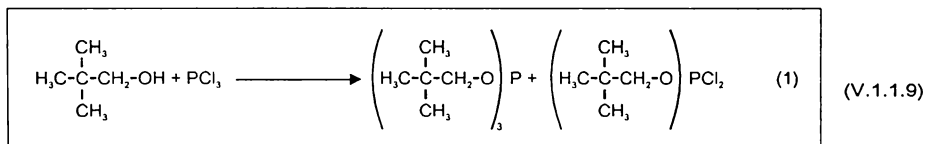
Atunci când s-a folosit eterul drept solvent, a fost necesară introducerea amoniacului pentru fixarea întregii cantități de HCl dar atunci când s-a utilizat drept solvent CCl_4 introducerea de amoniac trebuie omisă.

În cazul sintezei DMF un procedeu presupune răcirea prealabilă a metanolului și PCl_3 , după care se amestecă cu CH_3Cl cu eliminarea rapidă a HCl din amestecul de reacție.

Într-un alt procedeu temperatura este de 70-90°C (sau chiar mai mult) iar în zona de colectare temperatura este de -20°C astfel încât HCl se elimină sub vid.

1.b. Influența efectelor sterice și a efectelor electronice asupra reactivității alcoolului cu PCl_3

Efectele sterice și inductive ale atomilor de halogen grefat pe restul hidrocarbonat al alcoolului se pot aprecia după următoarele exemple:

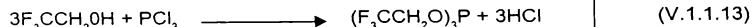


Se poate aprecia că prin reacția PCl_3 cu un alcool de reactivitate normală se formează de obicei dialchilfosfitul dar în toate variantele de sinteză trebuie avut în vedere influența acidului clorhidric, a cărui

eliminarea din sistem este absolut necesară înainte de ridicarea temperaturii pentru distilare, aceasta fiind în general operația necesară pentru realizarea unui randament optim.

1.c. SINTEZE DE FOSFIȚI FLUORURAȚI [13]

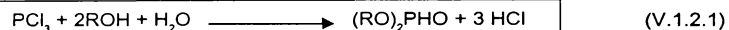
Atunci când compușii hidroxilici fluorurați sînt amestecați cu PCl_3 , se degajă imediat acid clorhidric și după ce sistemul reactant este adus la temperatura de -80 - 90°C timp de 4 ore, triesterii formați pot fi izolați prin distilare directă [14]



Eliminarea imediată a acidului clorhidric din sistemul reactant este în concordanță cu solubilitatea sa redusă în esteri sau alcoolii fluorurați [15]

V.1.2. REACȚIA COMPUȘILOR HIDROXILICI CU PCl_3 ÎN PREZENȚĂ DE APĂ

Acest procedeu are avantajul de a reduce cantitatea de clorură de alchil formată și poate fi reprezentat conform ecuației:



Exemplu de lucru la obținerea di(butil)fosfitului: [68] [69]

Într-un balon se introduc 9 kg (11,25l) de alcool izobutilic și 0,98 kg apă deionizată. Masa de reacție se răcește la $t = -5^\circ\text{C}$ și se dozează treptat dintr-un vas dozator 7,48 kg (4,64l) PCl_3 . Temperatura în autoclavă se menține între -5 și 0°C prin reglarea debiitului de PCl_3 . În timpul reacției se barbotează N_2 (se poate și CO_2) cu un debit de 100l/oră. Dozarea PCl_3 durează în aceste condiții aproximativ 8 ore. După terminarea dozării PCl_3 amestecul de răcire se menține la temperatura de 0°C cu agitare și barbotare de azot timp de o oră. Gazele care ies din balon sînt conduse într-un scrubler cu o soluție de NaOH 20%.

Cantitatea de HCl degajată = 4,461 kg.

Cantitatea de produs rămasă în balon = 12,713 kg.

Îndepărtarea HCl . S-a realizat prin încălzirea treptată a produsului la 80°C (în timp de 2-3 ore) cu barbotare de N_2 cu $q=500$ l/h.

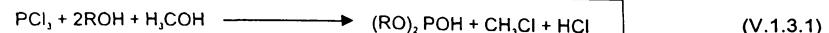
Distilarea alcoolului izobutilic. S-a efectuat prin aplicarea unui vid de 3-50 mmHg și ridicarea treptată a temperaturii pînă la 110°C .

Distilarea durează aproximativ 3 ore, cea mai mare parte distilînd în 5 ore. După distilare compusul mai conține 0,5-4% alcool izobutilic.

V.1.3. SINTEZA DIALCHILFOSFIȚILOR PRIN PROCEDUREL ECONOMIC [16] [78] [79]

Procedeu de obținere al dialchilfosfiților bazat pe reacția dintre PCl_3 și alcoolii în raport molar 1:3 asigură randamente mari și se pretează foarte bine în cazul sintezei termenilor inferiori din seria dialchilfosfiților. Acest procedeu nu se pretează în cazul termenilor superiori datorită formării halogenurilor de alchili greu volatile și implică un consum mai ridicat de alcool [16].

Conform acestor procedee economice, reacția de obținere a dialchilfosfiților se realizează într-o singură fază prin interacțiunea a 2 moli de alcoolii superiori cu 1 mol de CH_3OH și un mol de PCl_3 conform schemei:



Reacția este condusă la temperaturi între -5 și -10°C în absența solvenților. Clorura de metil și acidul clorhidric sînt eliminați prin distilare sub vid și chiar încălzire. Randamentele sînt cuprinse între 70-80% așa cum se vede din tabelul nr 25.

Tabel nr. 25. Randamentele de obținute a unor dialchilfosfiți prin procedeul economic [16]

Compusul	%	p.F °C(mmHg)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	%C	
					Găsit	Calculat
(C ₂ H ₅ O) ₂ POH	79	94-6(33)	1,4101	1,07530	22,05	22,42
(n-C ₃ H ₇ O) ₂ POH	80	143-5(90)	1,4180	1,01836	18,36	18,7
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ POH	78	126-30(27)	1,4240	0,9886	15,61	16
(n-C ₅ H ₁₁ O) ₂ POH	83,5	166-8(40)	1,4305	0,9635	13,74	13,95
(n-C ₆ H ₁₃ O) ₂ POH	74	163-4(13)	1,4350	0,9488	12,11	12,4
(n-C ₇ H ₁₅ O) ₂ POH	76	126-8(0,4)	1,4387	0,9366	11,02	11,15
(n-C ₈ H ₁₇ O) ₂ POH	78	146-8(0,4)	1,4420	0,9284	9,82	10,12
(n-C ₉ H ₁₉ O) ₂ POH	89	184-6(0,4)	1,4460	0,925	8,84	9,29
(n-C ₁₀ H ₂₁ O) ₂ POH	73,5	195-6(0,5)	1,4486	0,9158	8,32	8,17
(iz-C ₄ H ₉ O) ₂ POH	80	114-6(20)	1,4202	0,9761	15,67	16
(iz-C ₅ H ₁₁ O) ₂ POH	74	143-3(15)	1, 4290	0,9564	13,69	13,95

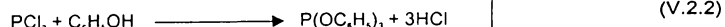
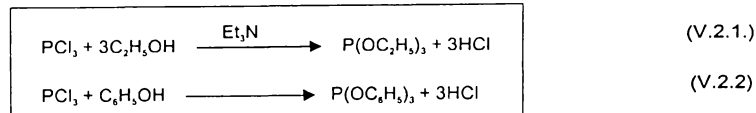
Exemplu de realizare a procedurii

În 0,1 moli PCI₃ la temperatura de -5 până la -10°C se introduce în mod treptat, amestecul format din 0,2 moli alcool superior și 0,1 moli alcool metilic. Apoi sub vid se aspiră (se stripează) clorură de metil și acidul clorhidric iar amestecul se încălzește pe aburi de apă timp de 10 min. pentru eliminarea restului de produși ușor volatili. În continuare amestecul se fracționează în vid.

V.2. REACȚIA DE TRANSESTERIFICARE A FOSFIȚILOR

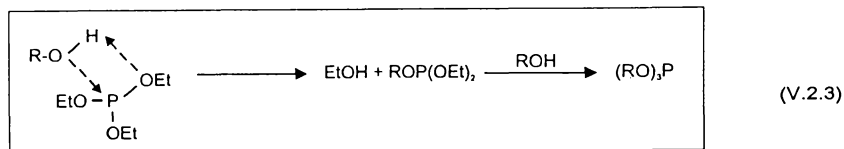
1. TRANSESTERIFICAREA TRI-ALCHIL (ARIL) FOSFIȚILOR

Acest proces implică obținerea într-o etapă anterioară a trialchil fosfitului sau a triarilfosfitului (de obicei etil sau fenil) prin procedeul direct:



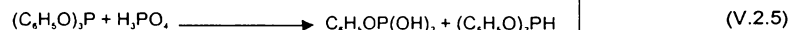
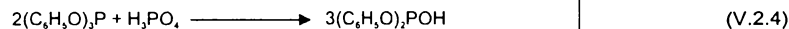
În principiu această metodă de preparare a fosfiților constă în încălzirea fosfitului cu compusul alcoolic sau fenolic, urmate de distilarea etanolului sau fenolului din masa de reacție ce conține noul fosfit format care poate fi simplu sau mixt.

Mecanismul se acceptă că decurge în 4 centri:



Interschimbul este favorizat de alcooxizi de sodiu, fenolat de sodiu și de dialchil sau dialchilfosfit.

O serie de trialchilfosfiți și dialchilfosfiți au fost obținuți de asemenea prin utilizarea H_3PO_4 drept catalizator, dar în acest caz sînt favorizate niște reacții de disproporționare, mai ales în timpul distilării, distilarea produselor fiind foarte dificilă:

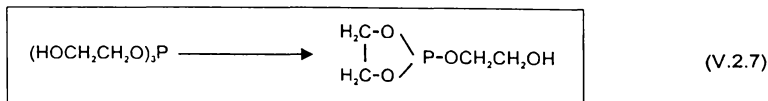


Substituirea grupelor aril cu grupe alchil a fost efectuată cu cantități stoechiometrice de alcooxid de sodiu:



Tri(crezil) fosfitul reacționează cu alcooli avînd puncte de fierbere suficient de ridicate în absență de catalizatori.

Trialchilfosfiții de tipul tris (β -hidroxietil)fosfitului se pot preta și reacții de transformare intermoleculară.



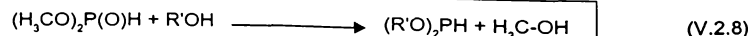
2. REACȚIA DE TRANSESTERIFICARE A DIALCHILFOSFIȚILOR

Transesterificarea reprezintă o metodă deosebită în chimia esterilor acizilor elementorganici, în special în cazul fosforului.

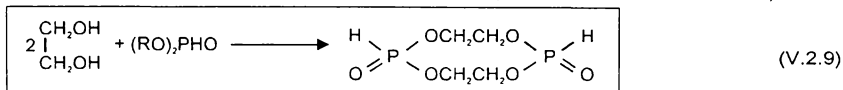
Este cunoscut faptul că fosfații și fosfonații se pretează greu la reacția de transesterificare și de aceea aceste substanțe nu se pretează la aceste reacții de transesterificare.

Spre deosebire de acizi P(V), esterii acizilor P(III) se pretează ușor la reacții de transesterificare.

Reacția de transesterificare a di-alchil-fosfiților decurge de obicei, în prezența unor cantități catalitice de alcoxid de sodiu. Astfel $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})$ reacționează cu alcoolii superiori cu formare de esteri, dialchilii superiori cu randamente de peste 85%, cursul reacției fiind nemodificat prin utilizarea unor cantități echivalente de alcoxizi (13):

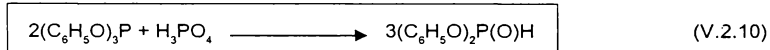


Prin utilizarea de etilenglicoli, transesterificarea dialchilului fosfiților duce la formare de bifosfiți ciclici:

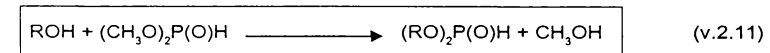


Au fost studiate un număr mare de reacții de transesterificări (13).

Pentru obținerea de (2-etil-hexil)fosfitului este necesară obținerea în prealabil a difenilfosfitului prin hidroliză acidă a trifenilfosfitului.

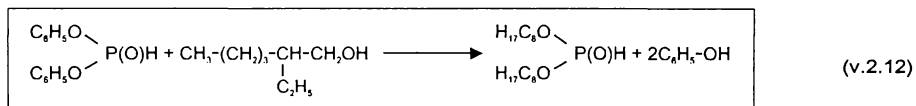


Horodysky și Sandis (18) au patentat un procedeu de transesterificare a dimetilfosfitului cu un amestec de alcooli superiori (C_{15} - C_{18}) în raport molar ROH:DMF=3:1



Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin reacția de transesterificare a difenilfosfitului.

Reacția poate fi reprezentată astfel:



Procedeu constă în dizolvarea difenilfosfitului în 2-etilhexanol, încălzirea soluției la $t=100^\circ\text{C}$ timp de o oră.

Cantitatea de fenol formată este eliminată din sistem prin distilare la presiune redusă ($t=55^\circ\text{C}$, $p=1$ mmHg) iar blazul este distilat la $t=148-151^\circ$ (1 mmHg) când se obține un produs cu $n_D=1,4430$, $P\%=10,3$ față de $P\%(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P})=10,1$.

SINTEZA DI(2-ETILHEXIL)FOSFITULUI PRIN REACȚIA DE TRANSESTERIFICARE A DMF [19]

Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin transesterificarea unor dialchili fosfiți inferiori cu 2-etilhexanol, decurge în condiții relativ blânde și nu duce la separarea unor substanțe agresive (10,11).

Este știut faptul că fosfiții obținuți prin reacția alcoolilor cu PCl_3 , se prezintă sub forma unor amestecuri foarte complexe. Pentru purificarea lor se folosește distilarea fracționată care este foarte dificilă.

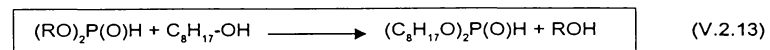
K.A. Petrov și colaboratorii [12] au studiat în detaliu reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol stabilind valorile optime pentru următorii factori:

- raportul molar între reactanți
- temperatura de reacție
- timpul de reacție
- natura catalizatorului

Cele mai bune rezultate au fost obținute în condițiile în care reacția este condusă între $160-180^\circ\text{C}$ în prezența 2-etil-hexoxidului de sodiu, raportul molar optim fosfit:alcool=1:4 (excesul de alcool se distilă complet după perfectarea reacției).

Reacția de transesterificare decurge identic în cazul utilizării dimetilfosfitului sau a dietilfosfitului.

Sfârșitul reacției este determinat de momentul distilării etanolului (metanolului) cantitatea de alcool fiind apropiată de cea teoretică:



unde $\text{R} = -\text{CH}_3$ sau $-\text{C}_2\text{H}_5$

În condițiile optime de lucru, randamentul de obținere a di(2-etilhexil)fosfitului sînt aproape cantitative astfel încît produsul este aproape pur (s-a găsit că %P găsit în produs este de 0,3-0,4% diferit față de cel calculat) și în cele mai multe situații nu este necesară o redistilare.

Se poate aprecia că metoda de obținere a dialchilfosfiților superiori prin transesterificarea dialchilfosfiților inferiori poate fi aplicată la nivel industrial.

Tabelul nr. 26. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului la t=160-180°

Fosfit	Raport-molar (RO) ₂ P(O) ₄ : C ₈ H ₁₇ OH	Catalizator	η
(H ₃ CO) ₂ P(O)H	1 : 2	Na	75
	1 : 2,5	Na	80
	1 : 3,5	Na	92
	1 : 4	Na	99
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H	1 : 2	Na	76
	1 : 2,5	Na	85
	1 : 2,7	Na	90
	1 : 3,5	Na	93
	1 : 4	Na	99
	1 : 2,5	H ₃ PO ₄	79

Di(2-etilhexil)fosfitul se poate distila sub vid la t=152-153°C și 1 mmHg dar %P al produsului nedistilat diferă foarte puțin de cel al celui distilat. De menționat faptul că dimetilfosfitul utilizat în reacția de transesterificare necesită de obicei o distilare în atmosferă de N₂, altfel se formează un compus ușor colorat în galben.

Exemplu: Sinteza Di (2 etilhexil) fosfitului [19]

Într-o instalație de distilare se amestecă 139 g de dimetil fosfit, 656 g 2-etilhexanol și aproximativ 0,01 g de sodiu.

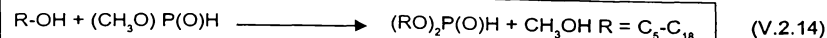
Masa de reacție se încălzește în curent de azot pînă la 160°C și apoi treptat în timp de 4-5 h, se ridică temperatura pînă la 180°C (temperatura băii) interval în care prin refrigerent se condensează 90,9 g CH₃OH (95,8 față de teorie). În continuare se distilă excesul de 2-etilhexanol pînă la temperatura băii de 140-148°C (20 mmHg), se distilă 323 g). Se obțin 382,5 g (99% față de teorie) di(2-etilhexil)fosfit cu n_D²⁰ = 1,4438; P% găsit = 10,44; P% calculat (C₈H₁₇O)₂ P(O)H = 10,14.

Exemplu: Sinteza Di(octil)fosfitului (14)

195 g Octanol și 114 g (0,83 moli) dietilfosfit se încălzește în timp de 1-2 h pînă la t = 150°C.

Pe la 125-135°C în coloana de distilare începe distilarea alcoolului etilic. Temperatura se reduce pînă la 80°C și apoi 105°C. În continuare se distilă sub vid la p = 30 mm Hg în timp de 45 min. la t = 150°C. Se obțin 64 g de distilat și rezultă 223,3 g (%95) de Di(octil)fosfit.

Exemplu: Sinteza unui amestec de dialchilfosfit superior (18)



Rețeta generală de obținere a dialchilfosfiților superiori [20]

2,2 moli de alcool superior și 1 mol de dialchilfosfit în mediu de xilen (luat în proporție de 20% vol) față de volumul de dialchilfosfit) au fost încălziți la t=140° pînă la distilarea a 80-85% din cantitatea teoretică de etanol.

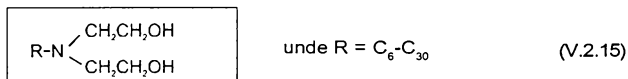
Amestecul de reacție rezultat a fost distilat în vacum. Randamentele sînt de 85%.

Esterii superiori decât cei proveniți de la 2 etil-hexanol vor fi greu de distilat fără o descompunere considerabilă.

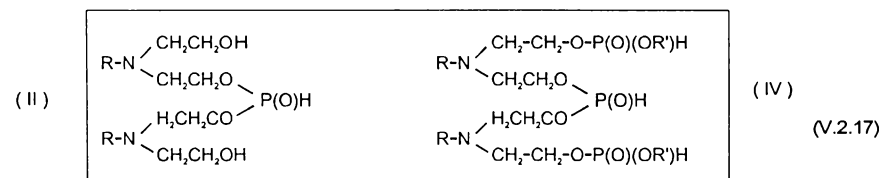
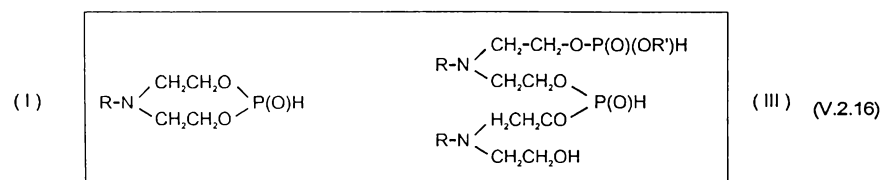
O mare atenție trebuie acordată la distilarea di(2 cloroetil)fosfitului cu sensul că se întezice introducerea în aer înainte de răcirea balonului de reacție la temperatura de 130°C în care, are loc descompunerea, se formează fosfina și toată masa arde.

Sinteze de fosfiți ai aminelor grase alcoxilate [21]

Harodysky și Landis [21] au studiat efectul de antifricțiune și antiuzură al unor aditivi sintetizați prin reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu amine grase alcoxilate de exemplu cu bis(2 hidroxietyl)amine de forma:



Structura exactă a compușilor este greu de stabilit pentru că se formează un amestec a cărui compoziție depinde de raportul dintre reactanți, astfel:



Exemplu: Sinteza fosfitului derivat al Bis(2-hidroxietyl)alchilaminei [21]

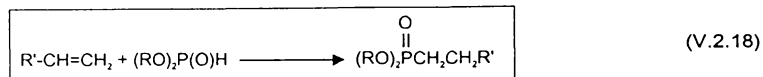
Aproximativ 240g de bis(2-hidroxietyl)alchilamină (Ethomeen Armak Chemical Company) se introduc într-un balon de 1 litru echipat cu sursa de încălzire, agitator, legătură pentru purjarea cu N₂ și tub Dean-Stark cu condensator. Aproximativ 64g de (CH₃O)₂P(O)H se introduce în reactor în care este încălzit până la t=120°C, timp de 2 ore, 130°C timp de 3 ore și 145°C timp de încă 3 ore, după care se măsoară metanolul acumulat în condensator.

Produsul brut este stripet sub vid la t=155°C pentru eliminarea volatilelor. Se obține un produs lichid.

CONSIDERAȚII PRIVIND REACȚIA DE ADIȚIE A DIALCHILFOSFIȚILOR LA LEGĂTURI DUBLE C=C ACTIVATE

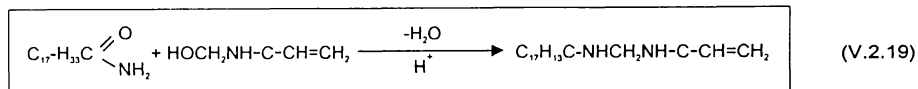
În absența catalizatorilor, aditia dialchilfosfitilor la legături >C=C< are loc numai la temperaturi înalte și decurge cu viteze foarte mici. Legăturile duble neactivate reacționează în condițiile catalizei radicalice.

Cea mai mare reactivitate a fost observată în cazul dublelor legături terminale (CH₂=CH-R') unde R' este o grupă funcțională activatoare:

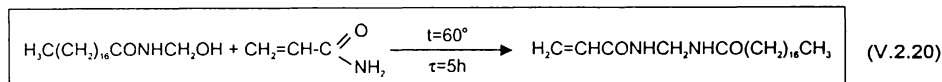


Dublele legături interne reacționează cu viteze foarte mici. Pentru a favoriza reacția de aditie a dialchilfosfitilor în acest caz este preferabilă efectuarea unor modificări structurale.

De exemplu în cazul decilamidei se poate realiza greșarea unui rest N-metilolacrilamidic conform schemei:



În mod similar dacă N-metilol-stearamidă este încălzită cu acrilamidă în metiletilcetona se obține N-(stearamido-metil)-acrilamida.

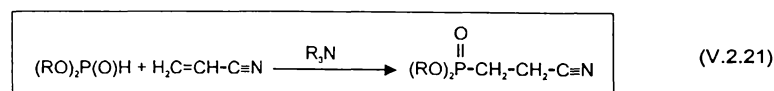


Ca reacție competitivă nedorită trebuie avută în vedere de fiecare dată, reacția de polimerizare [22-25]. Pentru evitarea polimerizării, de obicei în amestecul reactant se introduc cantități mici dintr-un inhibitor de polimerizare (de obicei derivat de hidrochinona) sau se evită temperaturile ridicate la care reacția de polimerizare este favorizată.

Drept reactanți electrofilii se pot folosi:

- cetone nesaturate (26,27)
- aldehide nesaturate (29)
- ester (30) nitrili ai acizilor carboxilici
- amide nesaturate (28)

În prezența catalizatorilor bazici, dialchilfosfiții se adionează rapid conform schemei:

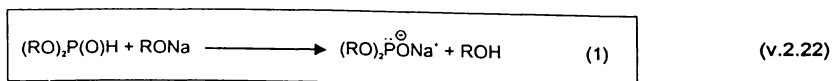


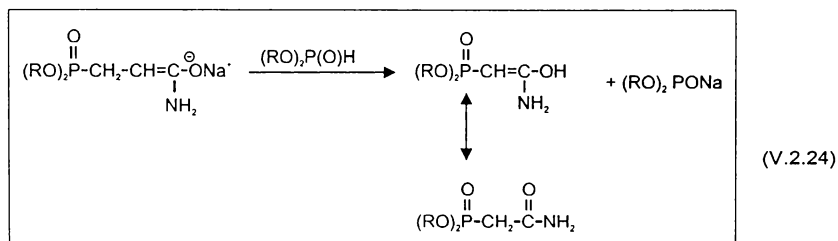
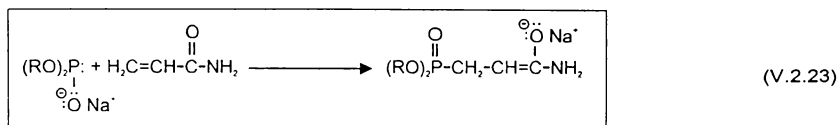
Dialchilfosfiții (1) având o aciditate moderată (pK_a = 15) ei trebuie de obicei converțiți în formă anionică sub acțiunea unei baze puternice (EtONa, NaH, etc) în solvenți organici strict anhidrici.

Cu câțiva ani în urmă, un număr mare de reacții ale anionilor organici (carbonionilor) au fost conduse în sisteme catalitice cu transfer interfazic, în care soluția apoasă concentrată de NaOH împreună cu reactanții organici, în prezență de săruri de tetralchil amoniu, era folosită pentru generarea de anioni. Această metodă deși oferă foarte multe avantaje nu este cea mai indicată în cazul dialchilfosfitilor inferiori, acestea fiind ușor susceptibili la hidroliza alcalină. De aceea se poate folosi drept bază de deprotonare K₂CO₃ anhidru (solid).

Datorită caracterului său blând, o serie întregă de reacții pot fi conduse la temperaturi moderate fără a se crea riscul unei descompuneri induse. De exemplu la aditia acrilonitrilului la dietilfosfit se poate utiliza bromură de tetrabutilaminu (TBAB) și K₂CO₃.

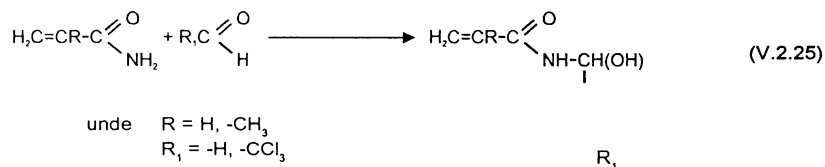
În cazul utilizării drept catalizatori a alcoolului de sodiu sub formă de soluție alcoolică, se poate accepta următoarea succesiune de reacție:





SINTEZA AMIDELOR α , β NESATURATE - N SUBSTITUITE [31]

Chimismul sintezei oxiamidelor N-substituite se poate reprezenta prin următoarea ecuație (137, 142):



Viteza acestei reacții depinde: de tipul și cantitatea de solvent, catalizator, pH-mediului de reacție și temperatura.

1. Alegerea solventului se face în funcție de solubilitatea reactanților și specificul separării produselor de reacție. S-au utilizat în calitate de solvenți: benzen, toluen, tetraclorură de carbon, hexan, dioxan, dimetilformamidă, apă, alcool metilic, n-butanol și alcool izobutilic.

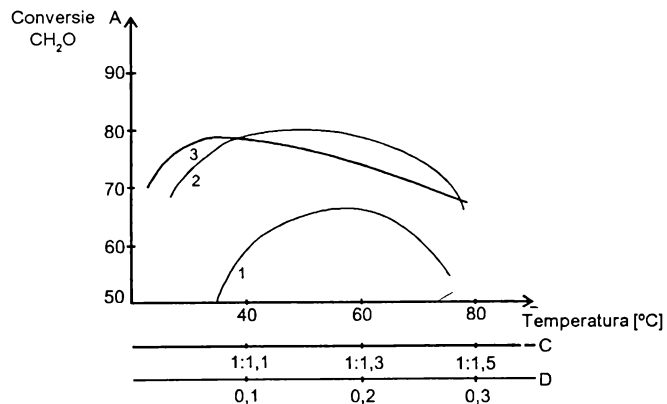
S-a demonstrat că cei mai eficienți dintre solvenții polari sînt:

- dimetilformamida, alcoolii, apă, iar dintre solvenții nepolari: hexanul [35]

Randamentul cel mai ridicat în obținerea N-oxietilamidelor conținînd clor (N-1-oxi-2,2,2 tricloretilacrilamida și N-1-oxi-2,2,2, tricloretilmetacrilamida (IV) s-a obținut în benzen.

2. Alegerea catalizatorului depinde de solventul utilizat. Au fost încercați următorii catalizatori: sodiu metalic, alcoxi de sodiu, alchilamine, sol. 38% NaOH. Cei mai eficienți catalizatori sunt: MeONa (atît în solvenți polari cît și nepolari) și sodiul metilic prin utilizarea apei în calitate de solvent.

Înfluența concentrației catalizatorului, temperaturii și a raportului molar de reactanți în sinteza N-metilolacrilaminei și a N-metilolmetacrilamidei se poate vedea din graficele din fig. 1 și 2



3. Influența concentrației catalizatorului RONA

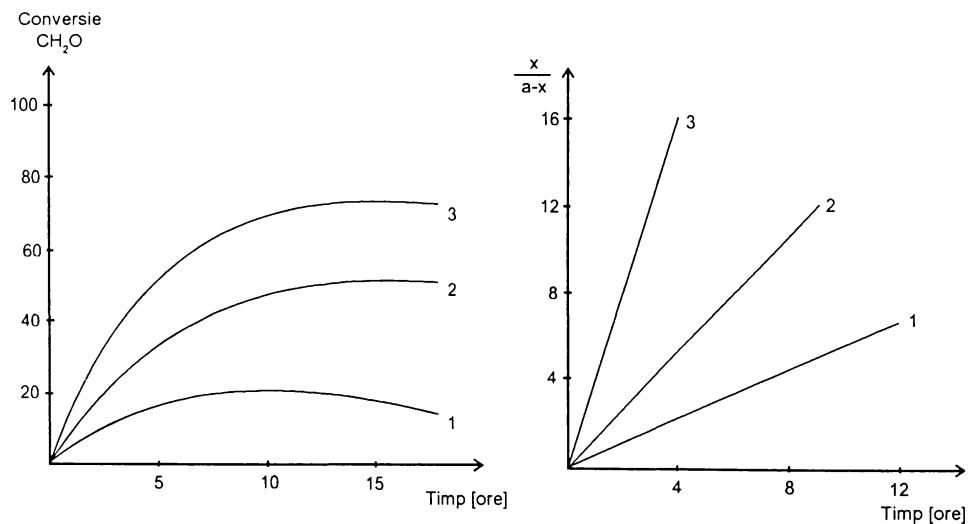
- Solvent - butanol
- temperatura 50°C
- Raport molar AA: CH₂O=1:1
- Inhibitor: fenotiazina (0,3%)
- $\tau_{\text{reactie}} = 3$ minute

Din graficul din fig. 1 se vede că în cele mai bune condiții $t=50^\circ\text{C}$, concentrație în CH₃ONa de 0,1%, raport molar AA: CH₂O = 1:1, solvent: butanol, randamentul produsului = 90%.

În condiții similare prin utilizarea de n-hexan drept solvent, randamentul produsului este de 91,5%.

În cazul reacției dintre amide nesaturate și tricloraldehidă, în condiții optime: solvent = C₆H₆, temperatura 70-75°C, raport molar amida: cloral: C₆H₆ = 1:1:6, randamentul în produs = 91,3%.

Studiul cinetic al sintezei N-metilolcramidelor s-a efectuat pentru raportul echimolecular al reactanților în intervalul de temperatură cuprins între 30-50°C. În graficele din fig. 3 și 4 sînt prezentate curbele de variație ale conversiei formaldehidei și dependenta liniară $\frac{x}{a-x}$ în funcție de durata sintezei.



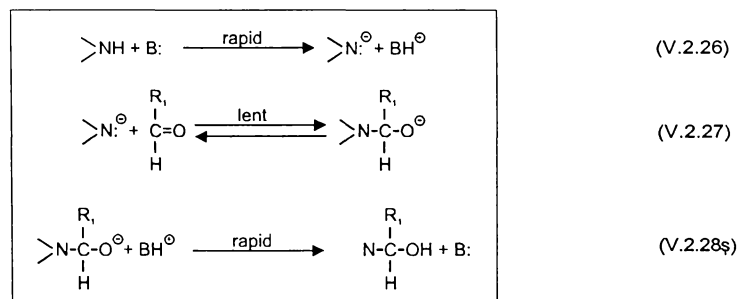
Din rezultatele obținute rezultă că reacția decurge după o cinetică de ordinul II. În mod similar decurg și reacțiile pentru celelalte amide cu cloralul.

În tabelul nr.27 sînt date valorile constantelor de viteză și ale energiilor de acționare în cazul sintezei N-metilolamidelor nesaturate.

Tabel nr. 27. Valorile K_p și E_a la sinteza N-metilolamidelor

Compușul	Constanta de viteză k [l/non.min] la diferite temperaturi							Energia de activare
	30	35	40	45	50	60	70	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{OH}$	12,0	22,8	41,1	---	76,9	---	---	11,9
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{OH}$	---	5,5	8,0	18,5	25	48	---	12,5
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CCl}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{OH}$	---	---	---	---	0,5	1,10	2,39	16,9
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CCl}_3}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}-\text{OH}$	---	---	---	---	0,54	1,22	2,5	16,9

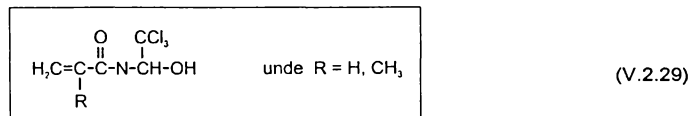
Studiile cinetice și datele din literatură au dus la concluzia că sinteza compușilor de mai sus decurge după o schemă AN2 care poate fi reprezentată astfel: (143):



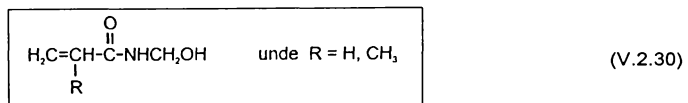
În ce privește influența substituenților în molecula aldehidei trebuie menționat că în cazul cloralului (144) datorită efectelor puternice atrăgătoare de electroni (-I) reactivitatea crește și reacția decurge cu viteză mare și în absența catalizatorilor.

Despre separarea amidelor N-substituite α , β nesaturate

Derivații de formă:



datorită solubilității foarte scăzute în C_6H_6 , se depun sub formă de precipitat, se filtrează și se spală cu apă. Cele mai mari greutăți la separarea produșilor le au compușii de formă:

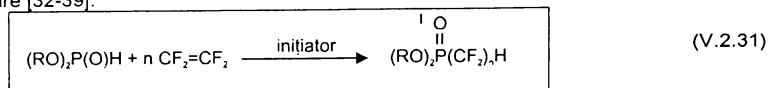


deoarece în cazul acesta atât produșii inițiali cât și fenolii au solubilități apropiate și prin formare cu alcoolii de semiacetat împiedică cristalizarea.

De aceea formaldehida nereacționată se distilă cu solventul, iar rezidul de la spălare se purifică prin recristalizare din acetat de etil cu adăugarea eterului de petrol.

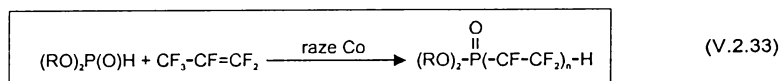
ADIȚIA DIALCHILFOSFIȚILOR LA SISTEME ORGANICE POLIFLUORURATE NESATURATE

1. **Reacția de telomerizare a C_2F_4 , cu dialchilfosfiți**, decurge sub presiune și încălzire în prezența unor inițiatori de polimerizare [32-39].



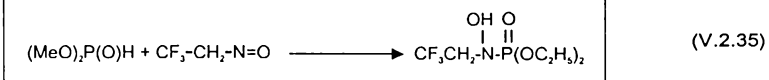
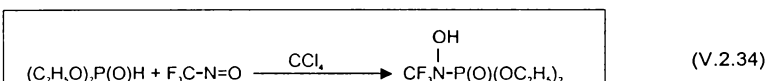
unde $R = C_2H_5$ $t=98^\circ C$ $n=3-4 \dots 12$
 $\tau = 8h$

2. **Reacția de adiție a dialchilfosfiților la hexafluoretilena sau hexafluorciclobutenă** este inițiată prin iradiere cu ^{60}Co conform ecuației (2) [40]



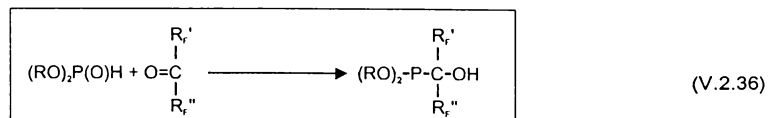
unde $R = Me, Et, iz-Pr$ etc.

3. **Adiția dialchilfosfiților la compuși fluorurați cu legături $N=O$**



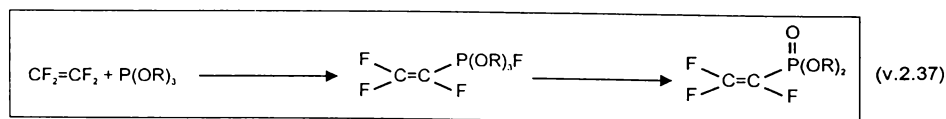
4. **Reacția de adiție a dialchilfosfiților la compuși carbonilici fluorurați**

Această reacție a fost studiată de Irin și colaboratorii [40] și poate fi reprezentată prin ecuația generală (5)[41]:

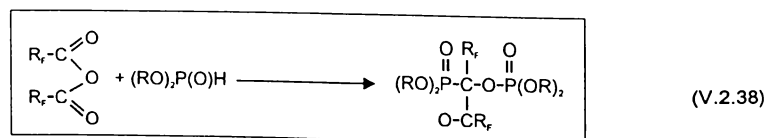


5. **Sinteze de fluoralchenilfosfonat (42)**

5.1. **Reacția trialkilfosfiților cu C_2F_4 (63).**

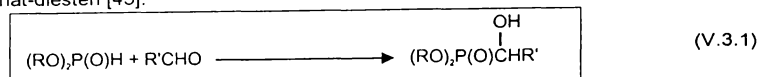


5.2. **Reacția dialchilfosfitelor cu anhidride ale acizilor carboxilici perfluorurați (58-59):**



V.3. ADIȚIA DIALCHILFOSFIȚILOR LA COMPUȘI CARBONILICI

Dialchilfosfiții se pot adiona la grupele carbonil ale alchidelor și cetonelor simple cu formarea de 1-hidroxi-1-alfosfonat-diesteri [45]:

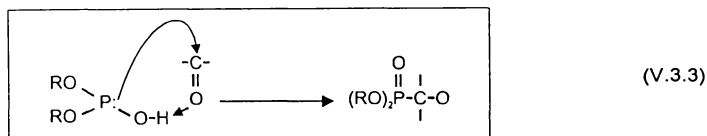


De obicei reacția implică prezența unei baze puternice [47]. Numai în puține cazuri, reacția decurge în absența unei baze. Compușii carbonilici puternic electrofili, cum este cloralul reacționează cu dialchilfosfiții la temperatura camerei [46,48-50].

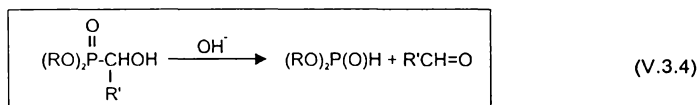
În mod similar dialchilfosfiții care conțin atomi de clor în poziția β a grupei alchil, de forma:



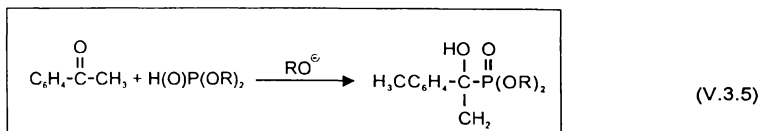
pot reacționa în absența catalizatorilor chiar și cu compuși carbonilici simpli [51-53]. Aceasta se explică și prin faptul că reactivitatea maximă a fosforului trivalent este maximă în configurația tetraedrică cu ambii electroni într-un orbital hibrid sp^3 , când are loc un transfer de protoni, conform schemei:



Reacția de adădire a dialchilfosfiților la grupa carbonil poate fi reversibilă, dar în condiții normale este favorizată adădirea [54]:



În mod similar derivații acetofenonei reacționează cu dialchilfosfiții în prezență de alcoizi conform schemei [94]:

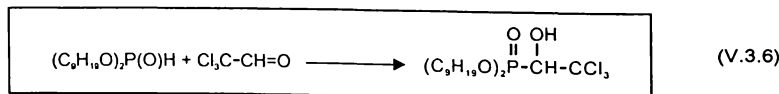


Exemplu [55]:

Peste un amestec echimolecular de metilacetofenonă și dietilfosfit se adaugă soluție alcoolică de alcool de sodiu, temperatura se ridică de la sine la 48°C și după câteva ore cristalizează în masa.

Reacția di(nonil)fosfitului cu trichloroacetaldehidă

Ecuația reacției poate fi reprezentată astfel:



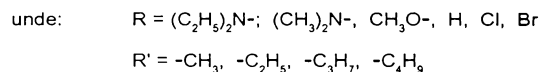
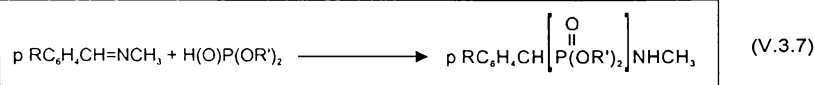
Compusul astfel obținut, esterul dinonilic al acidului α-hidroxi-tricloretilfosfonic, se prezintă sub formă de cristale albe cu $pt=105-106^\circ$

Compusul este un aditiv de antifricțiune și anti-uzură pentru uleiuri. Proporția optimă este de 5%. Testele de eficacitate s-au efectuat pe o mașină cu 4 bile cu $d=12,7$ mm când s-a constatat că, coeficientul de rezistență la uzură este de două ori mai mare prin aditivarea cu acest compus.

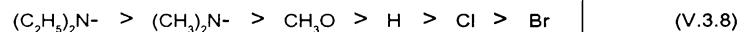
REAȚIA DE ADIȚIE A DIALCHILFOSFIȚILOR LA COMPUȘI CU DUBLE LEGĂTURI C=N

1. Adiția dialchilfosfiților la baze Schiff

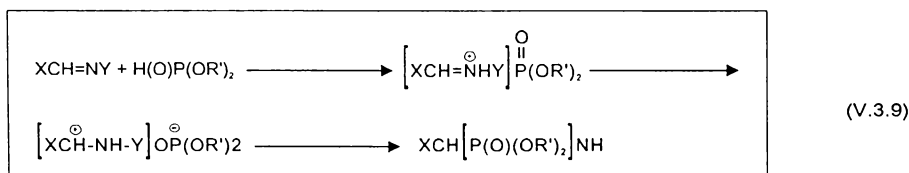
Problema cineticii reacției de adiție a dialchilfosfiților la arildenmetamide a fost abordată în mai multe lucrări [102-105] fără a se insista asupra influenței temperaturii asupra mecanismului de reacție. Influența naturii radicalului alchil asupra cineticii reacțiilor din șirul reprezentat de ecuația (1) a fost studiat de Gartman și colaboratorii [56]:



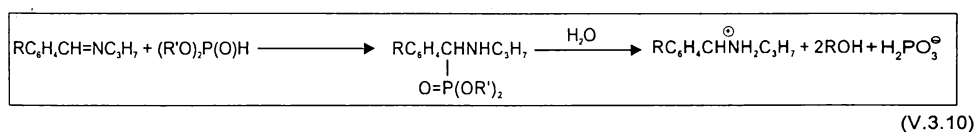
Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că ordinea de reactivitate este următoarea:



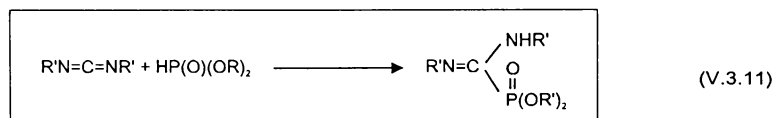
Pe baza datelor experimentale se propun următorul mecanism:



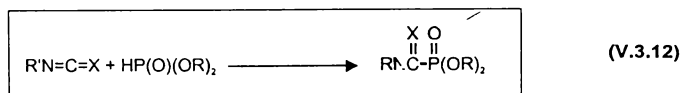
Aceiași autori au studiat și influența solvenților asupra cineticii și mecanismului de reacție la adiția dimetilfosfitului la anili [57]. În cazul adiției dialchilfosfiților la arildenpropilamine [8] produșii principali sînt monoalchilesterii acizilor arilfosforici care există sub formă de săruri interne conform schemei:



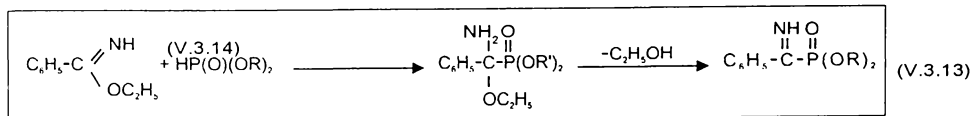
2. Adiția dialchilfosfiților la carbodimide are loc în cataliza bazică și a fost studiată de Kenedy și colaboratorii [59]:



3. Adiția dialchilfosfiților la izocianați și izotiocianați are loc la temperaturi mai ridicate în absența catalizatorilor sau la temperatura camerei în cataliză bazică:

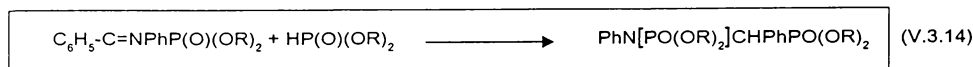


4. Reacția dialchilfosfiților cu imido-eteri duce la formarea esterilor dialchilici ai acidului aminofenil-fosforic:

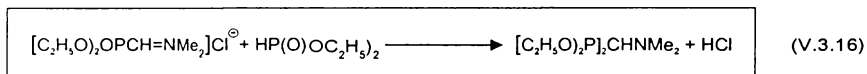
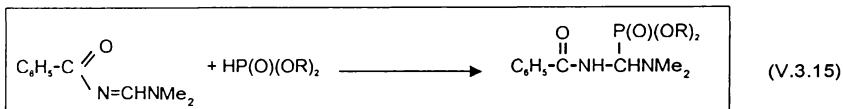


Cinetica și mecanismul acestor aditii a $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ la legătura $\text{C}=\text{N}$ au fost studiate de Pudovik [60].

Interesant de remarcat că în cazul aditiei la esterul acidului feniliminofenilmetanfosforic, aditia grupei $\text{PO}(\text{OR})$ are loc la atomul de azot:



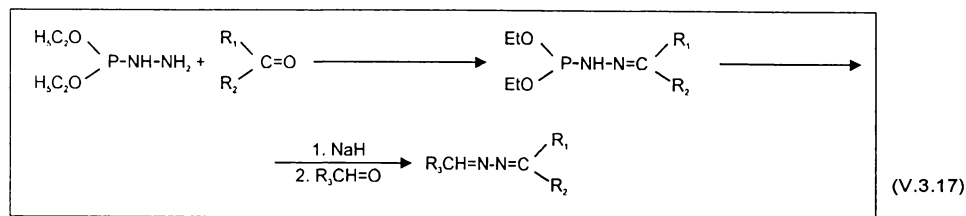
5. Aditia dialchilfosfiților la formamidine și cloruri de imoniu poate fi reprezentată prin ecuațiile:



Aditia dialchilfosfiților la dubla legătură $\text{C}=\text{N}$ poate fi utilizată la sinteza unorazine asimetrice.

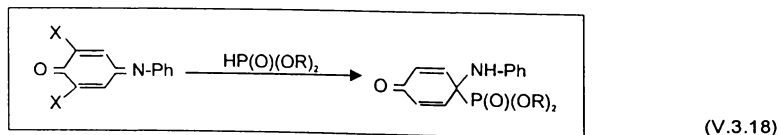
Aldazinele sintetice se pot obține cu ușurință cu randamente bune (60-90%) pe baza reacției unei aldehide sau cetone cu un exces de hidrat de hidrazine în soluția apoasă - alcoolică cu hidrazină anhidră, în absență de solvenți [61]. Dar de obicei hidrazinele sintetice obținute pe această cale și prin alte căi nu se pot izola în stare pură, pentru că ele disproporționează foarte ușor.

În anul 1986, cercetătorii polonezi (Zwierzak și colaboratorii) au pus la punct o metodă de sinteză conform schemei:



Aditia dialchilfosfiților la benzochinonimine [60]:

Studii spectroscopice de IR și RMN au demonstrat că aditia în acest caz decurge conform schemei:



unde: $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$
 $\text{X} = -t-\text{C}_4\text{H}_9$

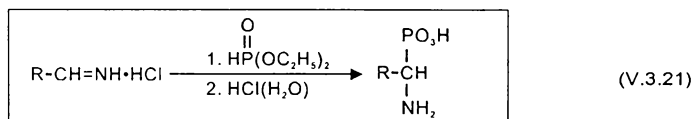
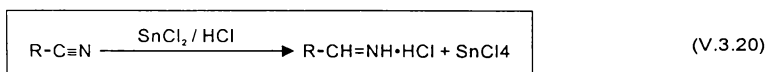
Reacția dialchilfosfiților cu aldezine

În urma studiului reacției aldezinilor cu dietil și di-izopropil-fosfit - a constatat că comportarea aldezinilor alifatică, în condiții identice de reacție este complet diferită de aceea a aldezinilor aromatice. În prezența unui catalizator bazic $(EtO)_2P(O)Na$ se formează numai produși de monoadiție, de exemplu, diesterii acizilor 1-(N-alchiliden) hidrazino-fosfonici, cu formula:

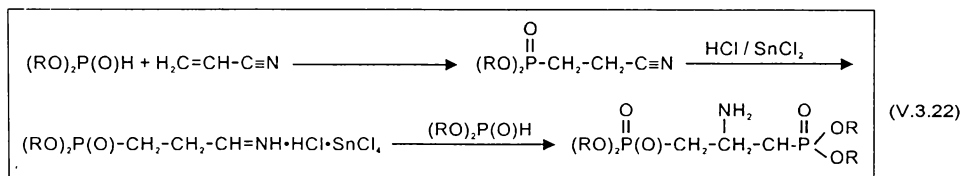


ADIȚIA DIALCHILFOSFIȚILOR LA ALDIMINE

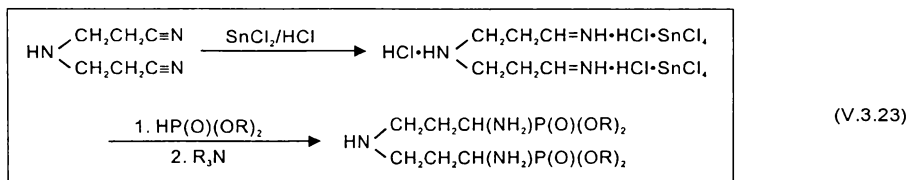
Metoda a fost pentru prima dată marcată de cercetătorii polonezi R. Gencarz și Jan S. Wieczoret [7] și constă în transformarea nitrililor în aldimine urmată de adiția dialchilfosfiților și apoi, fără izolarea compușilor organo-fosforici, se trece la hidroliza esterului cu formarea acidului 1-amino-alchilfosfonic. Reacțiile care stau la baza procedurii pot fi reprezentate astfel:



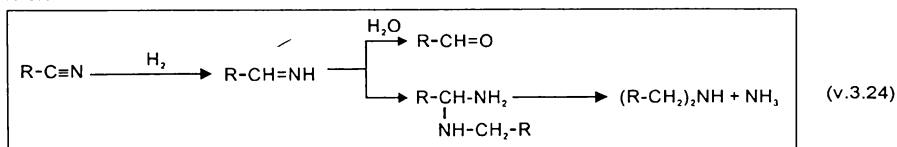
Prin utilizarea unor acceptori de acizi (hidroxizi sau amine terțiare) este posibilă punerea în libertate a produsului de adiție sub formă de diester. Metoda este foarte importantă și permite sinteze de difosfonat conform schemei (I):



De asemenea prin utilizarea de compuși dinitrilici, se poate ajunge la di-aminolaurilfosfonați.

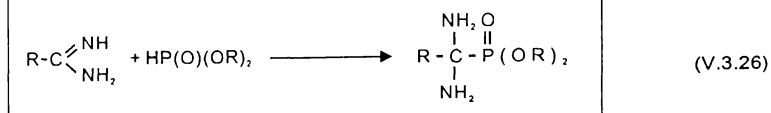
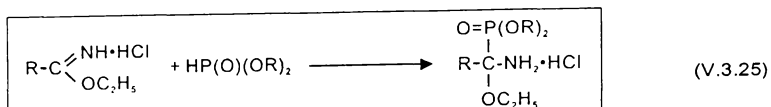


Aldiminele, care se pretează la adiția de dialchilfosfiți se pot obține și prin reducerea parțială a nitrililor sub acțiunea hidrogenului în prezența catalizatorilor, fie prin reducerea cu hidrogen în stare născindă. În ambele cazuri trebuie avute în vedere și reacțiile secundare ce au loc pe seama reactivității ridicate a aldiminelor:

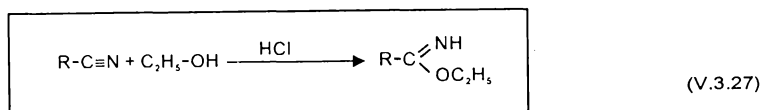


ADIȚIA DIALCHILFOSFIȚILOR LA IMINO-ETERI ȘI AMIDINE

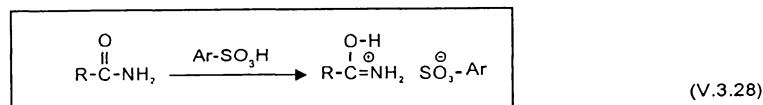
Ecuatiile reacțiilor de adiție la legătura $>C=N$ sînt următoarele:



Imino-eterii se obțin sub formă de clorhidrați, introducînd HCl uscat, într-o soluție eterică de nitril și de etanol:



Sub formă de benzensulfonați, imino-eterii se obțin prin alchilarea amidelor cu esterii acidului benzensulfonic:



Imino-eterii liberi pot fi obținuți prin tratarea clorhidraților lor suspendați în eter cu K_2CO_3 . De exemplu:

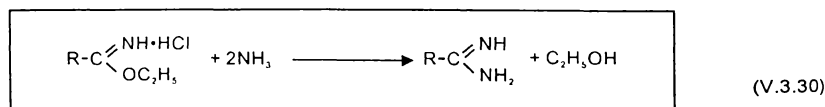


Acetimoetileterul

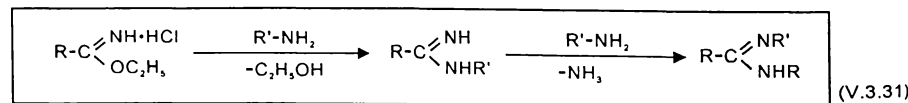
p.f.=94°C

Cu apă, ion-imino-eterii și clorhidrații lor se transformă imediat prin hidroliză în esteri.

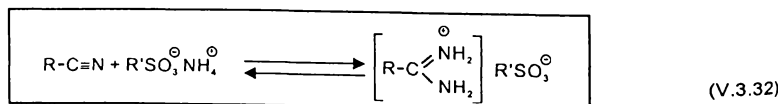
Amidinele se formează prin tratarea imino-eterilor cu amoniac:



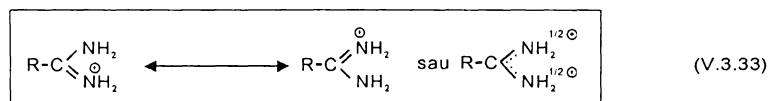
Prin utilizarea, în locul amoniacului, de amine primare, se obțin amidine substituite simetric:



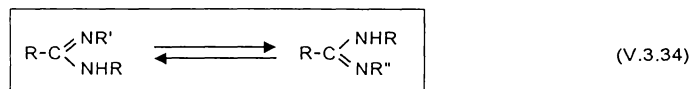
Se mai pot obține amidine din nitrili, prin încălzire la 180-350°C cu clorură de amoniu, sau mai bine cu sarea de α moniu sau de acetil-amoniu a unui acid sulfonic:



Amidinele sunt baze tari monoacide, formând săruri cristalizate, clorhidrații lor au puncte de topire caracteristice. Cationul acestor săruri este cel mai bine reprezentat prin două structuri limită echivalente:



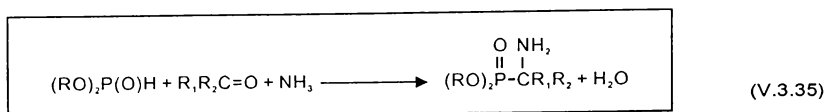
Amidinele monosubstituie sau disubstituie simetric prezintă tautomerie; se obține un singur produs când se încearcă sintezele celor doi izomeri posibili:



Amidinele libere se hidrolizează ușor cu apă caldă sau cu baze diluate dând amide. Clorhidrații și mai ales azotații sunt însă stabili, ultimii pot fi necristalizați din acid azotic concentrat.

REAȚIA KABACHNIK-FIELDS

În anul 1952, independent unul de altul, Kabachnik, Medvedi [62] și Fields [63] au propus o nouă metodă de sinteză a α -amino-fosfonaților pe baza reacției dintre dialchilfosfite, aldehide sau cetone și amoniac sau amine. Ecuația generală a reacției este:

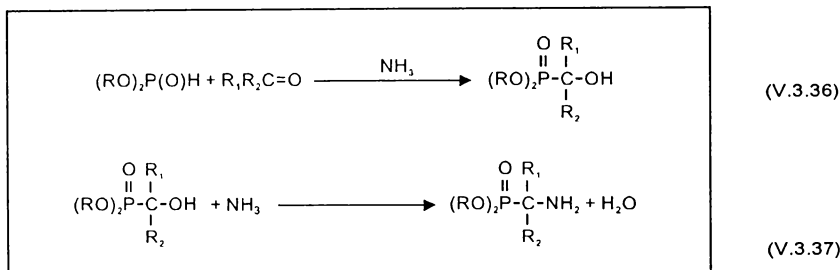


unde R_1 și R_2 = resturi alchil sau hidrogen

Considerații privind reacția Kabachnik-Fields

Deși în multe privințe se aseamănă cu reacția Mannich, reacția Kabachnik-Fields decurge după un mecanism despre care sau enunțat două păreri:

1. **Mecanism 1.** Pe baza studiilor întreprinse asupra reacției dintre dietilfosfit, benzaldehidă și amoniac [130] se presupune că în prima fază are loc aditia dialchilfosfitului la combinația carbonilică sub influența amoniacului, care joacă rol de catalizator cu formarea α -oxipropiolului. În faza următoare are loc substituția grupei oxo din α -alchilfosfonat cu grupe NH_2 .

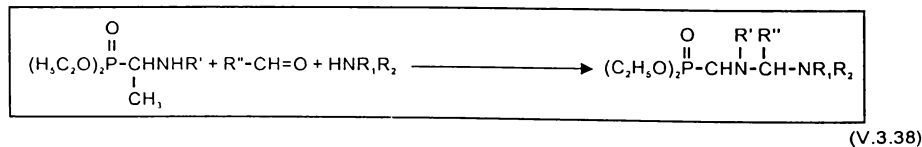


Ca argument în favoarea acestei afirmații a servit faptul că produsul principal al reacției dietilfosfitului cu amoniac și $C_6H_5-CH=O$ la rece îl constituie α -oxibenzilfosfonatul.

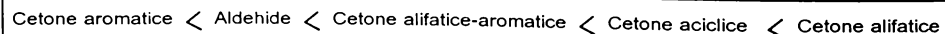
Reacția Kabachnik-Fields se folosește în prezent pentru sinteza de aminofosfonați cu structuri dintre cele mai complicate. Variind componentele aminice, cetonice, aldehidice și cele ale dialchilfosfiților se poate obține o mare diversitate de combinații α -aminoalchil fosfonice [62.64].

În reacția Kabachnik-Fields sau folosit de asemenea alchilendiamine și alchilenpoliamine [65], amine aromatice și heterociclice.

Dintre compușii cu fosfor ce se pretează la acest tip de reacție se numără: dialchilaminofosfiții, etilenclorfosfitul, H_3PO_3 , triclorură și acidul ortofosforic. Recent s-au folosit chiar α -aminoalchilfosfiții [32] ca și componente nucleofile în reacțiile cu compuși carbonilici și amine secundare:



În reacția Kabachnik-Fields activitatea compușilor carbonilici crește în serie astfel:

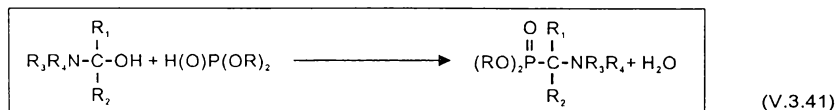
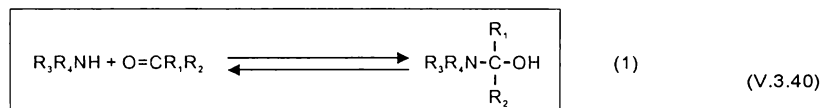


Formarea α -aminobenzilfosfonatului se observă de abia la încălzirea amestecului de reacție. (V.3.39)

Faza de substituire a grupei hidroxil cu grupa amino este demonstrată prin obținerea α -aminobenzilfosfonatului la încălzirea oxibenzilfosfonatului cu soluție de amoniac în benzen.

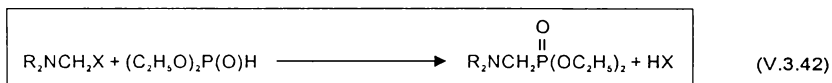
Mecanismul 2 privind reacția Fields-Kabachnik se bazează pe studiul reacției dialchilfosfiților cu formaldehidă și amine secundare [63].

Se presupune că în prima fază are loc adiția aminei la aldehydă cu formarea α -aminoalcoholului și apoi interacțiunea acestui compus cu dialchilfosfitul, în urmă căreia se formează dialchilaminoalcanfosfonatul:



Ipoteza acestui tip de desfășurare, se bazează pe faptul că nu are loc schimbul între grupa oxo și grupa dialchilamino la încălzirea amestecului de 0,0' dietiloxi-metil-fosfonat și dietilamina.

Posibilitatea reacției dintre un dialchilfosfit și α -aminoalcoxiderivați a fost demonstrată de formarea aminofosforaților cu randament mare la interacțiunea dintre dialchilfosfit și bisaminați și aminoacetali.

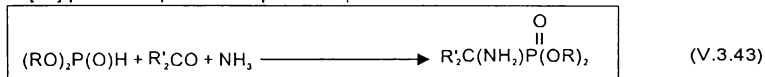


unde $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$, izo $-\text{C}_3\text{H}_7$, Bu
 $\text{X} = -\text{OCH}_3$, NR_2

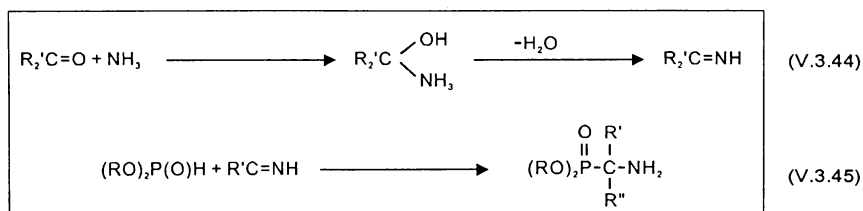
Cu toată contradicția existentă între cele două mecanisme propuse, variantele reacției de aminare a combinațiilor organofosforice ce conțin legături P-H cu aminoacetali și bisaminali au o valoare preparativă.

Alte considerații privind mecanismul reacției Kabachnik-Fields

Reacția dintre un dialchilfosfit, o amină și un compus carbonilic cu formare de esteri alchilici ai acidului 1 amino-alchil-1-fosfonic [66] poate fi reprezentată prin ecuația:



Randamentele acestei reacții sînt mult îmbunătățite prin amestecarea compusului carbonilic cu amina în prima etapă (cetonele sînt mult mai reactive decît aldehidele). Aceasta a sugerat că formarea bazei Schiff poate fi etapa determinantă a reacției și ca produsul se formează prin adiția fosfitului la bază Schiff conform schemei:



Această schemă confirmă observația lui Fields potrivit căreia compușii de tip: $\text{MeOCH}_2\text{NEt}_2$ și aminați $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CH}_2$ duc la creșterea randamentelor în aminofosforați. Bazele Schiff pot reacționa ele însele cu formarea unor produși identici [63,67].

INFLUENȚA MEDIILOR APOASE LA HIDROLIZA DIALCHIL-FOSFIȚILOR

În seria sintezelor de compuși organo-fosforici cu participarea dialchilfosfiților, de multe ori se utilizează medii de reacție apoase.

Studiile experimentale privind comportarea dialchilfosfiților față de apă au demonstrat că în medii alcaline, se hidrolizează ușor pînă la săruri ale monoalchilfosfiților, care în continuare sînt mai stabili.

În medii neutre și acide, dialchilfosfații se hidrolizează mult mai încet decît în medii alcaline.

În tabelele nr. 28 și 29 aflate mai jos, sînt prezentate constantele de viteză și mărimile fizico-chimice ale reacției de hidroliză a dialchilfosfiților.

Tabel nr. 28 Constantele la hidroliza dialchilfosfiților în apă

Compusul	k. 10 ⁵ sec. ⁻¹					
	98°	90°	80°	70°	60°	50°
(CH ₃ O) ₂ P(O)H	116	61,5	25,1	11,1	3,96	1,33
(C ₂ H ₅) ₂ P(O)H	35,3	22,6	9,25	3,25	1,07	0,35
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	16,2	8,2	3,8	---	---	---
(n-C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	28,0	14,9	6,15	2,24	0,84	0,31
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	26,9	14,9	6,44	1,98	0,83	0,26
(i-C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	13,0	7,10	3,04	1,07	0,38	0,13
(i-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	20,0	10,8	4,34	1,64	0,63	0,15
(s-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	10,8	5,30	1,92	0,73	0,30	---
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array}$	49,8	20,6	8,64	3,07	1,09	---
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ \text{i-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array}$	31,3	16,1	5,16	1,88	0,63	---
(CH ₂ ClCH ₂ O) ₂ P(O)H	---	---	60,5	26,8	10,3	3,38
	50°	40°	30°	20°		
(t-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	705	249	80,4	24,2		

Tabel nr. 29 Valorile E și S în reacția de hidroliză a dicalchilfosfților în apă

Compusul	E, kcal/M	-ΔS
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	22,1	14,3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	23,9	11,2
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	20,6	22,4
$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	22,8	13,3
$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	22,8	13,3
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	22,3	15,2
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	23,3	14,4
$(s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	23,9	14,1
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array}$	24,3	10,5
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}(\text{O})\text{H} \\ \diagup \\ i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array}$	25,5	9,0
$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	20,4	18,5
$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	21,2	4,7

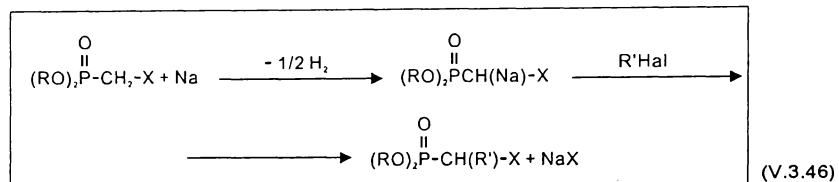
PROPRIETĂȚI ALE DIALCHILMINOALCANFOSFONAȚILOR

Esterii acidului fosforic, sînt compuși relativ stabili și cu cîteva excepții, legătura P-C este foarte nereactivă.

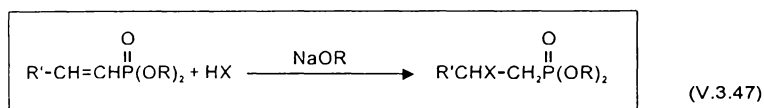
De asemenea transformarea legăturii P-O-C necesită condiții drastice de reacție. De aceea este posibilă desfășurarea unui număr însemnat de transformări ale restului organic al esterilor acidului fosforic, fără a fi afectată gruparea $P(OR)_2$ [28].

Cele mai multe dintre reacții sînt influențate de efectul substituentului $PO(OR)_2$. În cazul sistemelor aromatice această grupă se comportă ca un substituent de ordinul II. Legăturile duble sînt activate de influența grupei $PO(OR)_2$ iar legăturile simple $-C-H$ din poziția α au proprietăți acide.

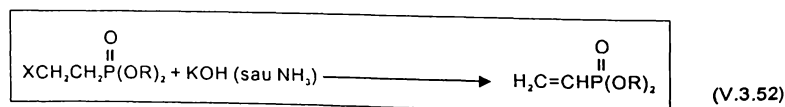
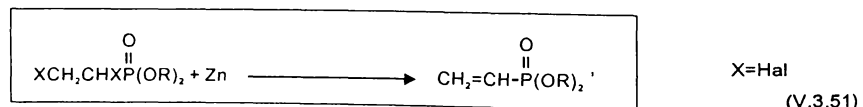
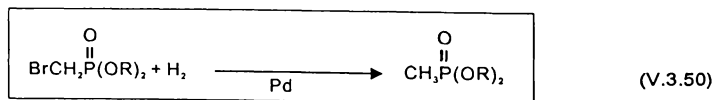
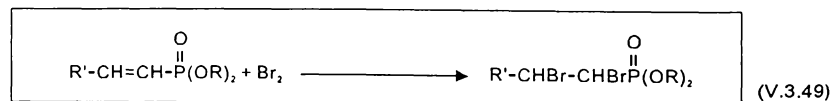
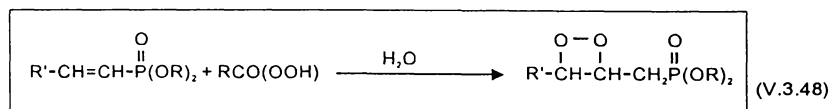
Mai jos sînt prezentate cîteva din reacțiile tipice ale esterilor acizilor fosforici [47]:

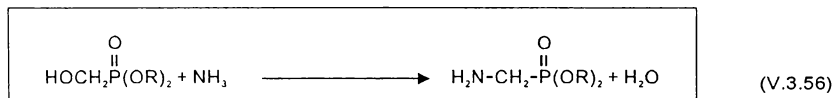
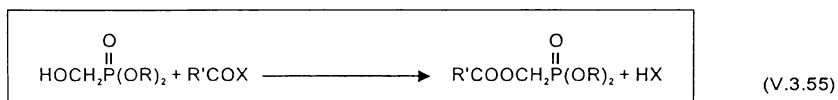
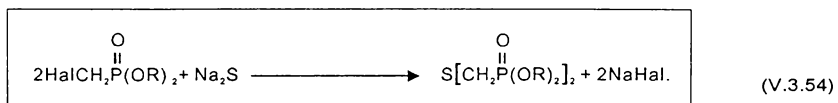
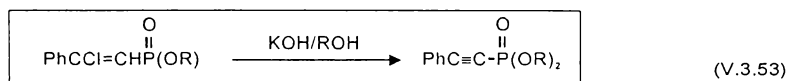


unde $X = -PO(OR)_2, -COOR, -C\equiv N$.



unde $X = -SH, -NH_2, -PH_2$ etc.





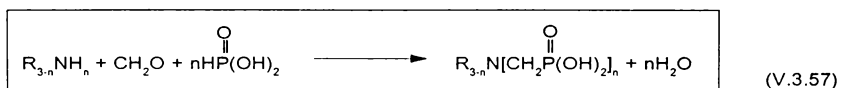
Diesterii acidului fosforic sînt de asemenea compuși relativ stabili. Fierberea cu baze alcaline, în mod normal provoacă hidroliza diesterilor pînă la faza de monoesteri.

Hidroliza completă este realizată numai la temperatura de 130°C și sub presiune. Diarilesterii sînt mult mai ușor hidrolizați decît dialchil-esterii.

Fierberea cu acizi minerali, cu formarea unor produși de hidroliză, are loc numai după cîteva ore. În mod normal în aceste condiții legătura P-C nu este afectată.

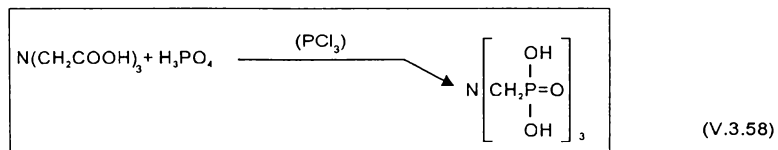
SINTEZE DE ACIZI α -AMINOMETILFOSFONICI

Reacția Mannich de sinteză a acizilor α -aminometilfosfonici [13]

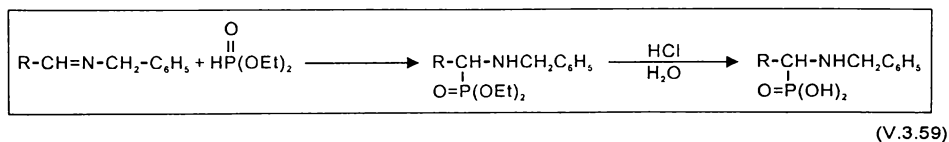


Reacția nu este unitară și alături de acizi aminofosfonici urmăriți se formează și acizi polifosforoși.

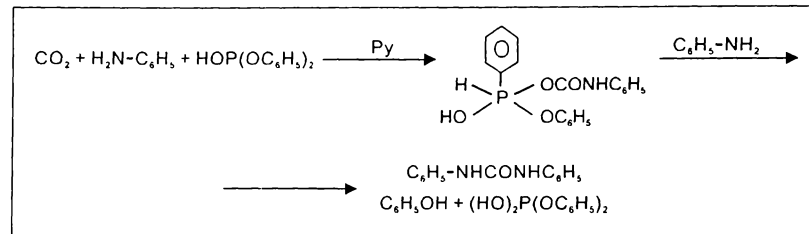
Kruger și Bauer au descris o nouă metodă de obținere a acizilor aminometilfosfonici [37] prin încălzirea acizilor aminoacetic corespunzători cu acid fosforic, PCl_3 sau cu un amestec al acestora în solvenți organici inerti. Astfel din acidul nitrilotrisacetic se obține acidul nitrilo-tris (metilenfosfonic) cu randamente bune:



În 1970 a fost realizată o nouă sinteză de acizi α -aminofosfonici prin condensarea aldehydelor alifatiche și aromatice cu benzilamina și adăugarea în continuare a dietilfosfitului la bazele Schiff astfel obținute:



Recent cercetătorii N. Yomazoki, T. Tguchi și F. Higashi au comunicat rezultatele unor experimentări prin care au reușit să realizeze policondensarea aminelor conform cu următoarele scheme de reacție:



(V.3.60)

BIBLIOGRAFIE

- [1] **Armour and Company**, Pat. Franța 1 383 058, Noiembrie 16, 1964.
- [2] **Cier J.R., Williams L.A. și Bridger F.R.** (Mobil Oil Comp.) Pat SUA 3 984 336, Oct. 5, 1976.
- [3] **Cier J.R. și Bridger F.R.** (Mobil Oil Corp.) Pat. SUA 3 984 336, Oct. 5, 1976.
- [4] **Frost A.K.** (Chevron Res. Comp.) Pat. SUA 4 217 111, Aug. 12, 1980.
- [5] **Glebova E.V., Visnjakova T.P. și Krilov I.F.** *Khimija j Tehnologhia Topliv j Masel*, 1984, 28.
- [6] **Golubeva I.A., Visnjakova T.P., Popova T.V. și Gutnikova L.P.** *Khimija j Tehnologhia Topliv j Masel*, 1985, 16.
- [7] **Glebova E.V. și Selezneva I.E.**, Tr. Moscov. Inst. Neftechim. Goz. Prom. 158, 74 (1981).
- [8] **Petrov K.A., Maklieev F.L. și Blizniuk N.K.**, *Zh. Obsch. Khim.* **29**, 591 (1959).
- [9] **Sims J. H., Bauer N. la V. și Preuss F.A. Jr.** (Rohm and Haas Company) Pat. SUA 3 268 450, Aug. 23, 1966.
- [10] **Union Carbide Corp.**, Pat SUA 3 309 342, Mar. 14, (1963).
- [11] **Horodysky G.A. și Landis S.P.** (Mobil Oil Comp.) Pat SUA 4 557 845, Dec. 10, 1985.
- [12] **Frangatos G** (Mobil Oil Comp.) Pat SUA 4 563 299, Jan. 7, 1986.
- [13] **Kosolapoff G.M. și Maier L** "Organic Phosphorus Compounds", vol. 5, Wiley-Interscience, 1973, p. 23-32.
- [14] **Sasse K.**, *Methoden der Organischer Chemie Band XII/2*, vol. 2, Georg Thieme Verlag, 1964 p. 21-26, 35.
- [15] **Ahmed W.W. și Maladkov V.K.** *J. Appl. Chem.* (London) **20**, 109 (1970).
- [16] **Mandelbaum Ia. A., Itkova A.L. și Melnikov N.N.** "Khimija organiceskih soedinenij fosfora" Izd. Nauk. SSSR, Leningrad 1967, p. 288.
- [17] **Petrov K.A. și N.A. Bliznyuk**, Pat URSS 127 649 (1960) *C.A.* **54**, 22359h (1960).
- [18] **Horodysky A.G. și Landis P.S.** (Mobil Oil Comp.) Pat SUA 4 555 353, Nov. 26, 1985.
- [19] **Petrov K.A. Nifantiev E. Ie. și Lubman B. Ia.**, *Zh. Prikl. Kimij* **36**, p. 1853 (1963).
- [20] **Fields E.J.**, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1528 (1952).
- [21] **Horodysky A.G. și Landis P.S.** (Mobil Oil Comp.) Pat SUA 4 555 353, Nov 26, 1985.
- [22] **Marsden C.G.**, USA 2 963 503 (1960); *CA* **55**, 829d.
- [23] **Nifantiev E. Je, I.P. Guidkova și Kochtekov N.K.**, *Zh. Obsch. Khim.* **40**, 460 (1970).
- [24] **Quesnel G.M., A. Chambolle și R. Dubon**, *Compt.Rend.* **251**, 1074 (1960).
- [25] **Stiles A.R., W.E. Vaughn și F.F. Rust**, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 714 (1958).
- [26] **Pudovik A.N.**, *Uspeh, Khim.*, **22**, 547 (1954).
- [27] **Pudovik A.N.**, *DAN SSSR* **73**, 499 (1950).
- [28] **Pudovik A.N., N.I. Plakatina**, *Zh. Org. Khim.* **2**, 831 (1953).
- [29] **Pudovik A.N. și Iu. K. Kitaev**, *Zh. Org. Khim.* **22**, 467 (1952).
- [30] **Pudovik A.N.**, *Zh Org. Khim.* **22**, 1143 (1952).
- [31] **Rostovskij E.N. și Novcikova L.M.**, *Zh. Prikl. Khim* **41**, p. 346 (1968).
- [32] **Bittles J.A. și R. M. Joyce**, Pat SUA 2 559 754; *CA* **46** 1026(1952).
- [33] **Geffer E.L.** "Fosfor organiceskije monomeri j polimeri" Izd. Akad. Nauk SSR, Moscova 1960, p. 246.
- [34] **Ver Nooy C.D.** (E.I. du Pont de Nemours) Pat SUA 3 022 356, febr. 20, (1962).
- [35] **Bear A.A., Zagoreț P.A., Inozemtev I.** *Neftekimija* **11**, 615 (1962).
- [36] **Terell R.C.**, (Airco Inc.), Pat. SUA 3. 746 770, Jul. 17, 1973.
- [37] **Terell R.C.** (Airco Inc.) Pat SUA 3 764 709, Oct 9, 1979.
- [38] **Terell R.C.** (Airco Inc.) Pat SUA 3 987 110, Oct. 9, 1976.

- [40] Ivin S.Z., V. K. Promanenkov, A.S. Baberkin, E.V. Volkova, N.F. Sarafonova și Fokin E.A., Zh. Prikl. Khim **42**, 472 (1969). C.A. **70** : 110 484p (1969).
- [41] Pat Anglia 873 222, Iulie 19, 1961.
- [42] Kadirov A.A. Rohlin E.M., Uspehi Khim LVII (9) p. 1488-1510 (1988).
- [43] Stancey M.F.R. "Advances in fluorine chemistry" London Scientific Publications 1965, p. 259-273.
- [44] Krunianz I.L. și Fokin A.V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk. Nr. 2, p. 261 (1952).
- [45] Cox J.R. și F.H. Wesheimer, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5442 (1958).
- [46] Barthel W.F., P.A. Giang și S. Atlall, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2554 (1955).
- [47] Hudson R.F. "Structura j mehanizm reacții fosfororganiceskih soedinenij" Izd. Akad. Neuk. Moscova, 1967, p. 312.
- [48] Lorenz W., V.K. Heuglein și G. Schroder, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2554 (1955).
- [49] Abramov V.S. și R.H. Savinteva, Khim Org. Soedin. Fosf., Akad. Nauk SSR otdel. Obsch. Teh. Khim. Leningrad 1967, p. 115.
- [50] Vorontova N.A., V.V. Voronkova, O.N. Vlasov și N.N. Melnikov, Zh. Obsch. Khim. **XLIV (12)** p. 2646 (1974).
- [51] Abramov V.S. și V.K. Khairullin, Zh. Obsc. Khim. **26**, 811 (1956).
- [52] Khairullin V.K., Lebedeva A.I. și Abramov V.S., Zh. Obsch. Khim. **29**, 2551 (1959); C.A. **54**: 10835 (1960).
- [53] Abramov V.S. și Salman A.L. Khim. Org. Soedin. Fosf. Akad. Nauk. SSR Otdel Obsch. Tehn. Khim. Leningrad, 1967 p. 115.
- [54] Pudovik A.N. și M. K. Sergeeva, Zh. Obsch. Khim. **25** (9), p. 1759 (1955).
- [55] Pudovik A.N., Gurianova I.V. și Bondarova L.V., Khim. Org. Soed. Fosf. Akad. Nauk. SSR, Otdel. Obsch. Tehn. Khim. 1967, p. 21.
- [56] Gartman G.A. Pek V.D. și N.S. Kozlov, Zh. Obsch. Khim. **49** (10) 2375-81 (1979).
- [57] Gartman G.A., V.D. Pek și E.V. Simonova Zh. Obsch. Khim **49** (11) 2592-97 (1979).
- [58] Balikova I.A., Pek V.D. și Kozlov N.S., Zh. Obsch. Khim. **XLIV(LL)** p 2432 (1974).
- [59] Kenedy J., Chem. Ind. (London) 1348 (1956).
- [60] Pudovik A.N., Zimin M.G., Konovalova I.V., Pojidaev V.M. și Vinogradov L.I. Zh. Obsch. Khim. **45** (1) p. 30-37) (1975).
- [61] Frump J.A., Chem. Rev. **71**, 483 (1971).
- [62] Kabachnik M.I. și T.T. Medved, Dokl. Akad. Neuk. SSSR **83**, p. 689 (1952).
- [63] Fields E.K., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1528 (1952).
- [64] Modritzer K. și R.R. Irani, J. Org. Chem. **31**, 1603 (1966).
- [65] Kobachnik M.I., Mdved T.I., Kozlova G.K. și alții Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1958, p. 1070.
- [66] Kabachnik M.I. și Medved T.I., Dokl. Akad. Nauk. SSSR **83** p.689 (1952).
- [67] Pudovik A.N., Dokl Akad. Nauk. SSSR **83**, 865 (1952).
- [68] Vălceanu R., Eliu V., Kurunczi L. și Schulz P., Pat. RO 73342/29.11.1979.
- [69] Vălceanu R., Schulz P. și Kurunczi L., Pat RO 60531/3.01.1975.

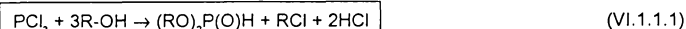
Partea a II-a
PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cap. VI. PREPARAREA UNOR DIALCHILFOSFIȚI - INTERMEDIARI DE BAZĂ AI UNOR NOI TIPURI DE FOSFONAȚI

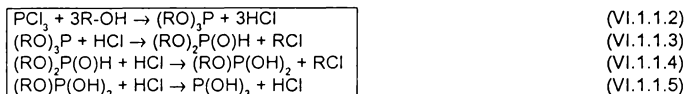
VI.1. Sinteza unor dialchilfosfiți prin metoda directă: reacția PCl_3 cu alcoolii în absența unor baze terțiare

VI.1.1. Considerații privind reacția alcoolilor cu PCl_3 în regim discontinuu

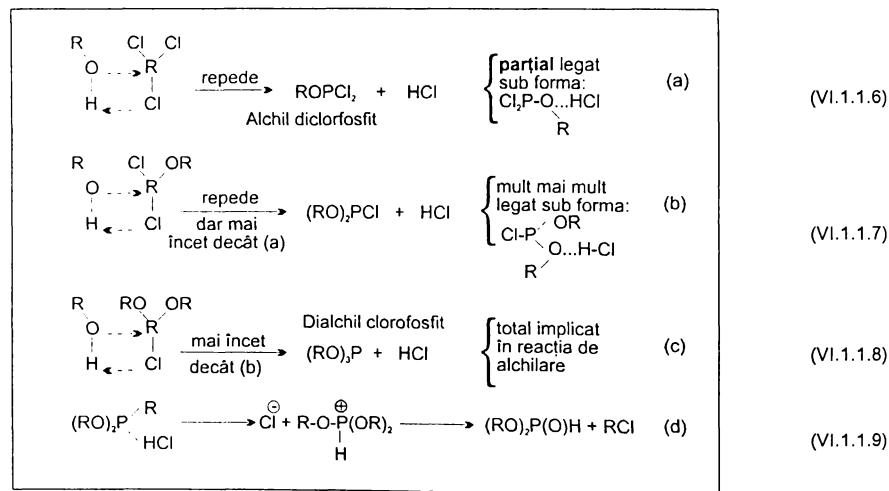
Reacția de obținere a dialchilfosfiților pe baza interacțiunii alcoolilor corespunzători cu PCl_3 poate fi reprezentată prin ecuația generală:



Interacțiunea PCl_3 cu alcoolii implică un sistem complex de reacții consecutive și concurente, cu formarea într-o primă etapă a trialchil esterului urmată de dealchilarea treptată a acestuia conform schemei:



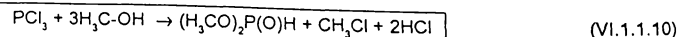
În cazul alcoolilor cu "reactivitate normală" (de exemplu, cei mai mulți dintre alcoolii alifatici primari și secundari) este acceptată desfășurarea reacției după următoarele secvențe:

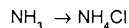


Această succesiune este adevărată în mod particular pentru di(metil)- și di(izopropil)-fosfiții. Prin urmare procedeul clasic de realizare a acestei sinteze s-a bazat pe utilizarea unor temperaturi scăzute și a unor solvenți precum și pe eliminarea acidului clorhidric prin realizarea unei depresii în atmosfera de gaz inert, urmată de neutralizarea urmelor de acid clorhidric cu amoniac gazos.

VI.1.1.1. Studiu experimental privind unele variante de sinteză a dimetilfosfitului prin procedeul clasic (discontinuu)

Chimismul reacțiilor care stau la baza procedeului:





Varianta A: Sinteza DMF-ului fără solvent

Într-un reactor de sticlă cu un volum de 10 l prevăzut cu serpentină interioară de răcire (conectată la sistemul de recirculare a unui criostat, $t_{\text{sol}} = -20^\circ\text{C}$) se introduc 3500 ml de metanol. La temperatura de $+5^\circ\text{C}$ și sub agitare intensă se introduc cu viteză minimă posibilă 2500 ml de PCl_5 , astfel încât temperatura să fie menținută în intervalul $0-5^\circ\text{C}$. Durata adăugării să nu depășească 30-40 minute. Rezultă aproximativ 4500-5000 ml de amestec de reacție.

Amestecul de reacție se scurge într-un balon de 6000 ml prevăzut cu tub barbtor de N_2 și se vedează cu o baterie de ejectoare cu apă la cca 5 mm Hg. Scăderea rapidă a temperaturii se compensează prin încălzirea balonului, menținând temperatura timp de 30 de minute la $+10^\circ\text{C}$. După eliminarea componentelor volatile, se ridică temperatura la 40°C . Dimetilfosfitul obținut se purifică prin distilare în vid cu o pompă cu palete rotative prin intercalarea unui tub de NaOH granule. Distilarea are loc la $p = 10$ mm Hg (p.f. = 70°C) și se efectuează în atmosfera de azot. Schema instalației de laborator pentru distilarea DMF-ului este reprezentată în fig. 1.

Se obțin aproximativ 2500 g de DMF ($h = 70\%$). Produsul astfel obținut a fost analizat cromatografic pe un cromatograf Carlo-Erba iar condițiile și modul de lucru sunt descrise la paragraful VI.1.3.

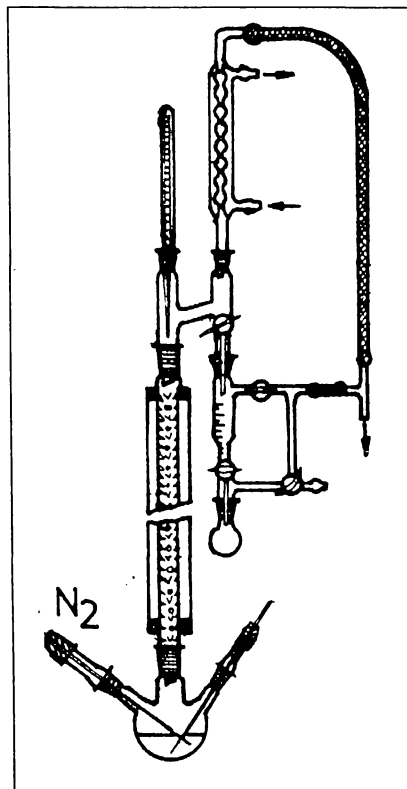


Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru distilarea în vid a DMF-ului

Varianta B: Sinteza DMF-ului în mediu de solvent (C_6H_6 sau $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$)

Sinteza în mediu de solvent decurge în condiții similare cu cele descrise la varianta A, în prezența a 3000 ml de benzen anhidru, ce se introduce în reactorul de sinteză împreună cu metanolul. Benzenul este distilat la $p = 5$ mm Hg obținându-se un DMF brut superior celui de sinteză fără solvent. După distilarea în vid a DMF brut se obțin randamente superioare la o durată scurtă a sintezei de 30-40 minute și la o distilare a C_6H_6 în cca 30-40 min, ele pot depăși 90%. Benzenul se recuperează în proporție de 80%, restul pierzându-se prin antrenare la îndepărtarea acidului clorhidric.

Varianta C: Sinteza DMF-ului în mediu de CHCl_3

Într-un balon de sticlă cu volumul $V = 2000$ ml (imersat în baia unui criostat M 70) echipat cu termometru, agitator, pâlnie de picurare și refrigerent, se introduc 800 ml CHCl_3 și 353 g de metanol (99%, 11 moli) și se menține sub răcire până la temperatura de -5°C , când începe adăugarea în picături a tricolorului de fosfor, astfel încât temperatura masei de reacție să rămână în intervalul $0-5^\circ\text{C}$.

Cromatograma și spectrul IR sunt reprezentate în figurile 2-3.

Din analiza spectrului IR rezultă următoarele:

Banda de vibrație P-H are loc în regiunea $2400-2450$ cm^{-1}

Benzile de vibrație P=O au loc între $1250-1266$ cm^{-1}

Scheletul P - O - C dă naștere la vibrații complexe în domeniul 1050 cm^{-1}

Din interpretarea spectrului de rezonanță magnetică nucleară rezultă drept caracteristice următoarele deplasări chimice relative (ppm) în soluție de 85% acid ortofosforic: -11 ± 1 iar ca și cuplaje spin-spin:

Structura liniară: 1-1

Cuplaje în gauss: 0,41

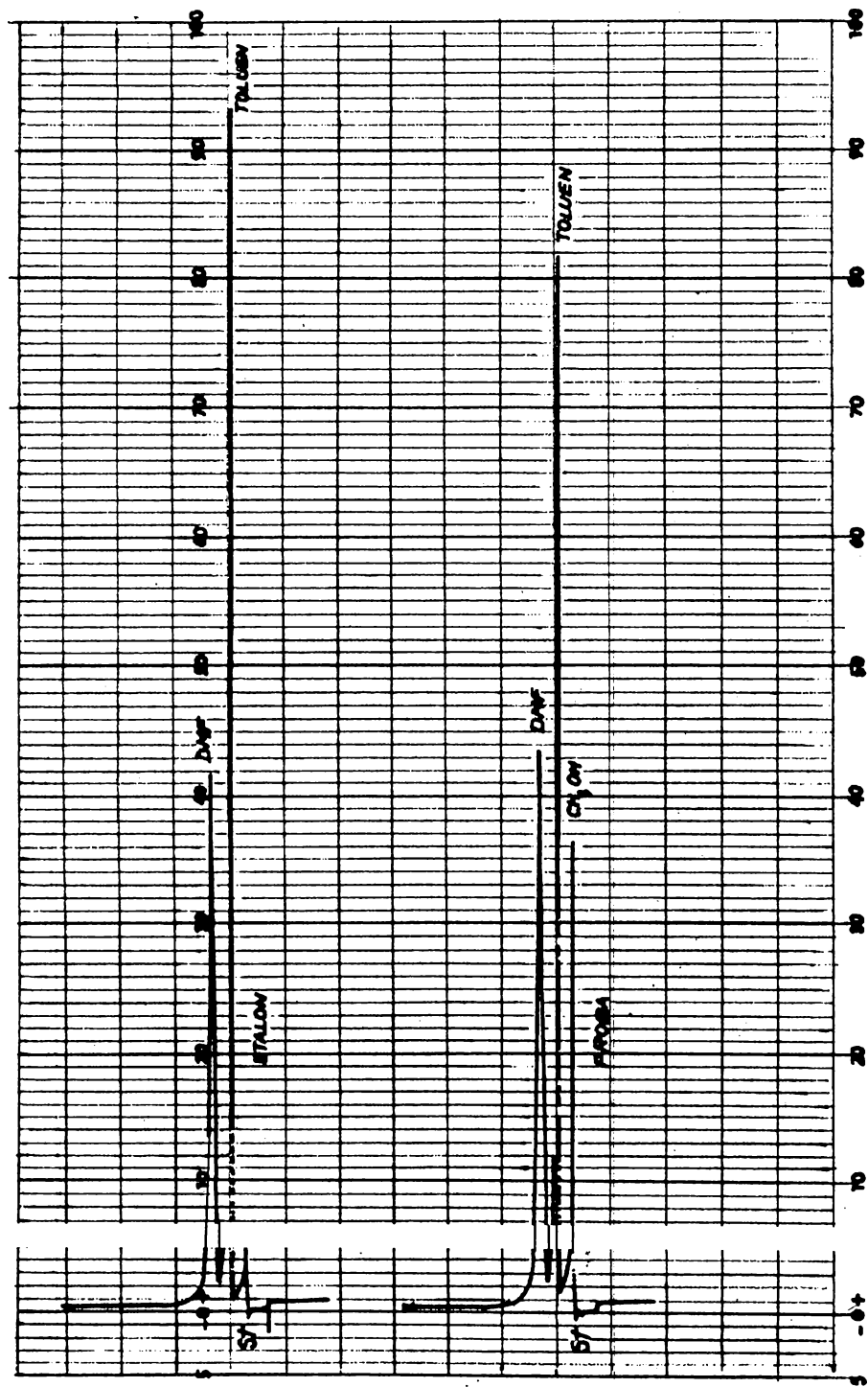


Fig. 2. Cromatogramele gaz-lichid a două soluții toluenice de dimetilfosfit: (a) etalon; (b) probă.

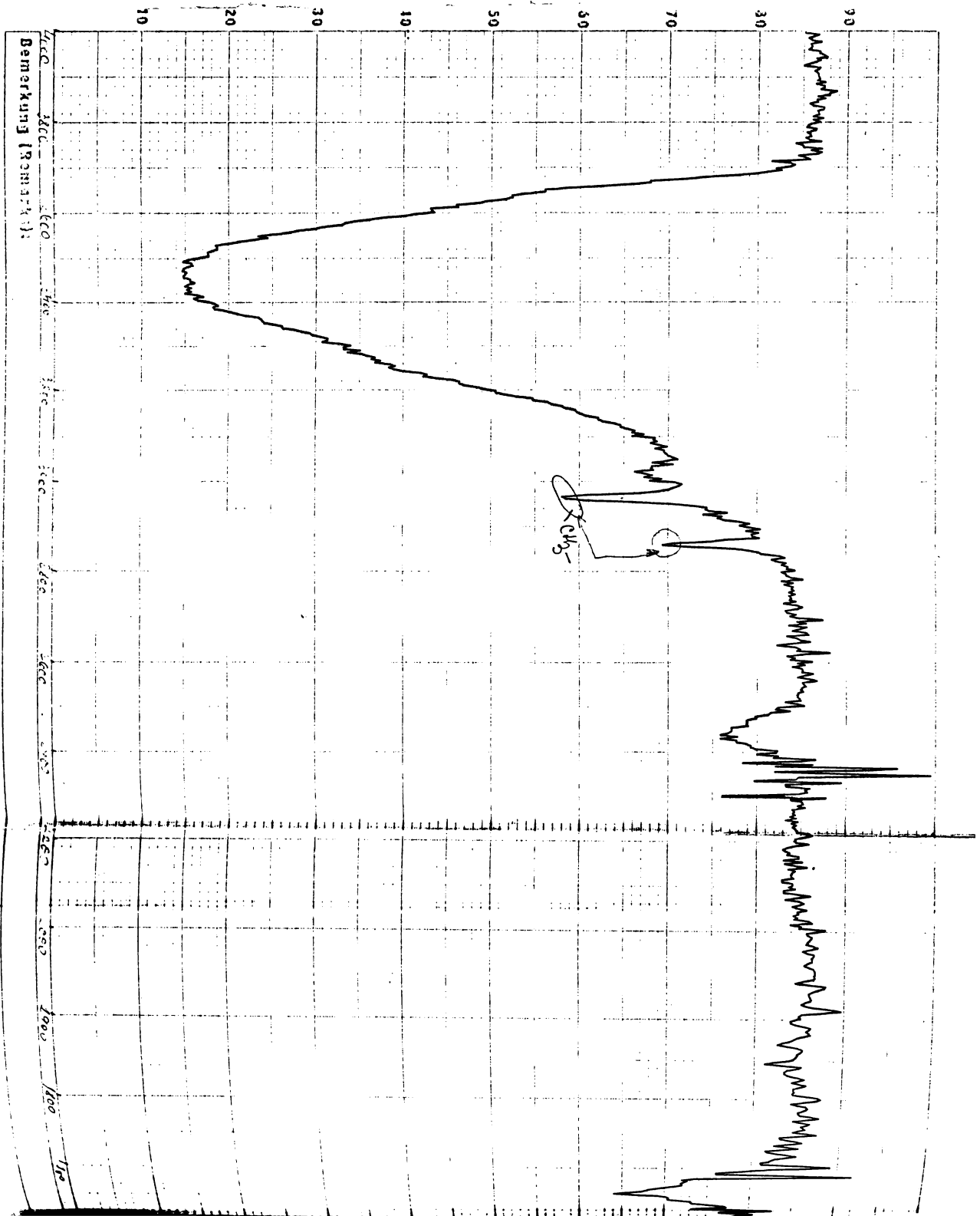
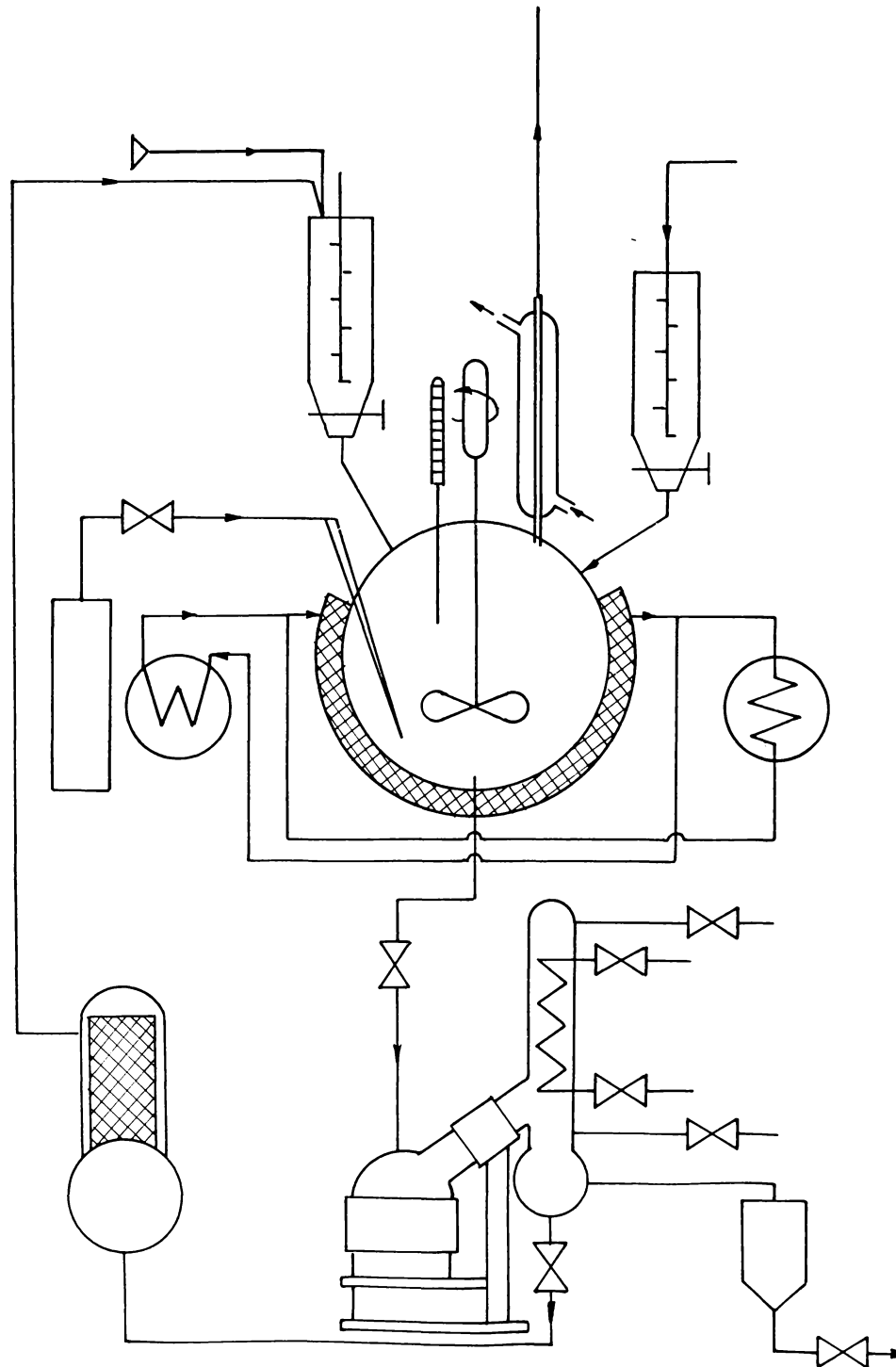


Fig. 3. Spectrul IR al dimetilsulfitului sintetizat într-o instalație experimentală în flux continuu.



Reacția fiind foarte rapidă se poate considera că este încheiată odată cu încheierea adăugării PCl_3 . Se scoate balonul din baia criostatului și se leagă balonul (prin intermediul unui refrigerent) la vid la trompa de apă pentru degazarea amestecului de reacție prin încălzirea treptată a balonului (astfel încât temperatura să fie cuprinsă între 20-25°C). Degazarea se continuă până la refluxarea solventului la temperatura 20-25°C și la un nivel corespunzător. După terminarea degazării, se imersează balonul în baia criostatului și sub agitare se pornește barbotarea de NH_3 gaz pentru neutralizarea acidului clorhidric rămas în soluția de DMF. Se menține barbotarea de NH_3 până la $\text{PH} = 7-7,5$ (determinat pe o hârtie indicator printr-o umectare prelabilă a hârtiei cu câteva picături de apă distilată).

Sărurile de amoniu formate se separă prin filtrarea suspensiei, după o staționare prelabilă timp de 16-24 ore la 0°C. Soluția de DMF în CHCl_3 a fost analizată cromatografic pentru determinarea compoziției. Concentrația soluțiilor de DMF a fost cuprinsă între 300 și 325 g/L, iar randamentul mediu față de PCl_3 a fost de 85%.

VI.1.2. Sinteza DMF și DEF într-o instalație în regim continuu [88]

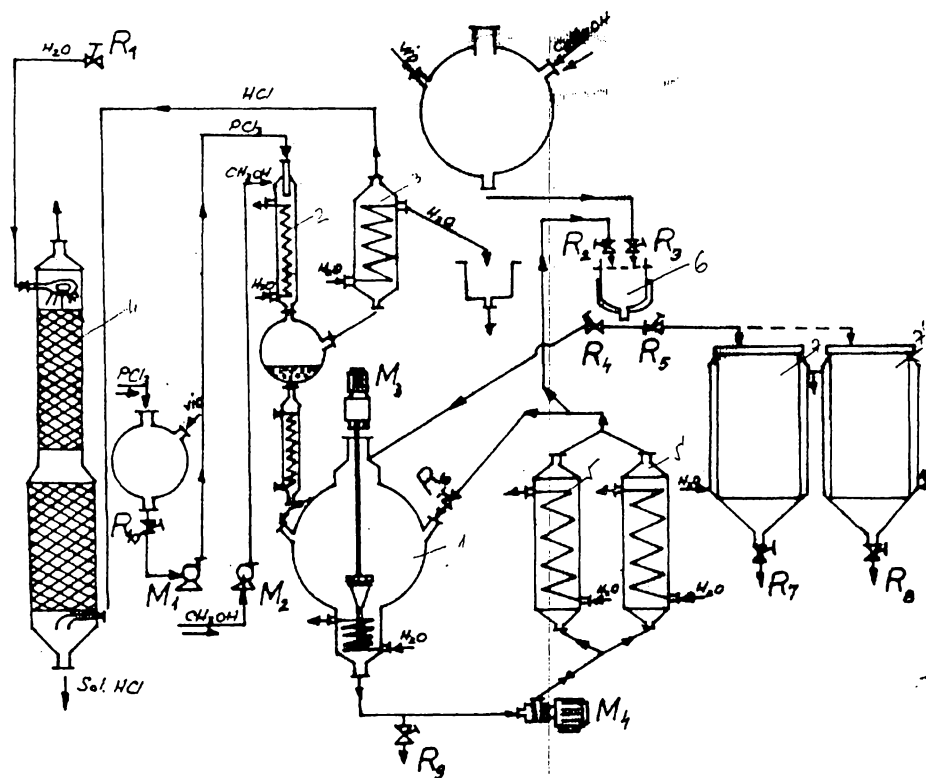


Fig. 5. Schema instalației de producere a D.M.F.-ului

Schema instalației pilot este reprezentată schematic în fig. 5.

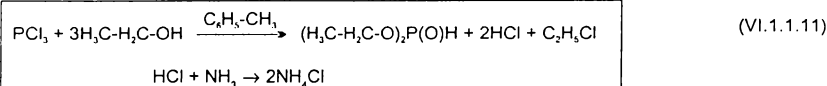
A. Sinteza DMF-ului:

Sinteza dimetilfosfitului s-a efectuat într-un reactor autoterm (1) care se alimentează în mod continuu prin intermediul unui răcitor (2) cu debite constante de PCl_3 și $\text{CH}_3\text{-OH}$. Temperatura din reactor se ridică la $t = 100-105^\circ\text{C}$. Producții secundare formați (HCl și CH_3Cl) sunt eliminați prin intermediul unui condensator (3) răcit cu solă într-o coloană de absorpție a acidului clorhidric (4). Coloana este umplută cu inele Raschig stropite cu apă pentru reținerea acidului clorhidric degajat. Amestecul de reacție este neutralizat prin barbotare de NH_3 (g) în mediu de solvent organic (toluen, C_6H_6 sau CHCl_3). Căldura degajată la neutralizare este compensată prin recircularea masei de reacție prin răcitoarele (5 și 5) răcite cu solă. Suspensia de NH_4Cl în soluția de DMF se separă prin filtrare în filtrul (6) iar filtratul se recirculă în reactorul (1) până la atingerea unei concentrații minime de cca 250 g/l. Soluția de dimetilfosfit se trimite în vasele de cristalizare (7 și 7) unde după o răcire prelabilă la $t = -10^\circ\text{C}$ și staționare timp de câteva ore cristalizează monometilfosfitul de amoniu rezultat ca produs secundar.

Concentrația soluției de DMF se determină cromatografic după metoda descrisă mai departe la paragraful VI.1.3.

B. Sinteza dietilfosfitului în regim continuu (mediu de toluen) [89]

Chimismul reacțiilor care stau la baza procedurii:



Modul de lucru:

În instalația a cărei schemă este reprezentată în fig. 5, prin intermediul răcitorului (2) se alimentează în mod continuu cu debite constante de PCl_3 (I) și $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ (II) (astfel încât raportul molar I:II = 1 :3,15). Temperatura în zona de reacție este de 80-90°C. Producții secundari formați (HCl și $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) sunt eliminați prin intermediul unui condensator (3) răcit cu solă într-o coloană de absorbție a acidului clorhidric. Coloana este umplută cu inele Raschig pentru reținerea acidului clorhidric degajat. Amestecul de reacție este neutralizat prin barbotare de NH_3 în mediu de toluen (introdus în prealabil ($V = 80$ l) în reactorul de neutralizare). Cantitatea de căldură degajată la neutralizarea acidului clorhidric cu NH_3 este compensată prin recircularea masei de reacție prin schimbătoarele de căldură (5 și 5) răcite cu solă ($t = -5^\circ\text{C}$).

Suspensia de NH_4Cl în soluția toluenică de DEF este filtrată în filtrul 6 iar soluția filtrată de DEF este recirculată prin reactorul de sinteză până se ajunge la o concentrație minimă de cca 250 g/l.

Soluția de DEF se trimite la vasele de cristalizare (7 și 7') unde după o răcire la $t = -10^\circ\text{C}$ și staționare timp de 24 ore se poate analiza cu ajutorul unui cromatograf Carlo-Erba după metoda descrisă la paragraful următor, V.1.3.

VI.1.3. Analiza cromatografică a soluțiilor de dimetilfosfit în diferiți solvenți (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$, CHCl_3)

Aparatura și condițiile de lucru:

GAZ CROMATOGRAF FRACTOVAP model 2400 T (Carlo-Erba) care folosește o coloană de sticlă cu lungimea de 1 m, cu diametrul interior $f_i = 4$ mm și diametrul exterior $f_e = 6$ mm, umplută cu dodecilftalat care constituie faza mobilă lichidă, deșus pe suport solid de Chromosorb W silanizat cu granulație de 60+80 mesh în proporție de 12%. Se lucrează izoterm la $t = 120^\circ\text{C}$, temperatura injector = 180°C și temperatura detectorului = 180°C .

Se folosește drept gaz purtător hidrogenul cu un debit $q = 90$ ml/min. Detectorul de termoconductibilitate este un catarametru cu punte Winston, curentul în punte fiind de 180 mA.

Modul de lucru:

Se începe determinarea prin introducerea probei de analizat (ce conține soluția de dimetilfosfit în diferiți solvenți) cu ajutorul unei microsiringi în coloană și se pornește înregistrarea cromatogramei schimbând sensibilitățile, prin acționarea atenuatorului de sensibilitate, astfel încât fiecare component să ocupe o suprafață cât mai mare în scara aparatului.

Ordinea de eluție a componentelor este dată de timpii de reținere și anume:

- urme de produse ușoare, neidentificate
- CH_3-OH
- solvent: C_6H_6 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$
- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$
- eventual urme de produse neidentificate.

Se măsoară pe cromatogramă înălțimea și lățimea la jumătate din înălțimea vârfului fiecărui component.

Modul de calcul:

Se calculează aria suprafeței fiecărui component S_i , în cm^2 :

$$S_i = h \cdot l \cdot s \quad [\text{cm}^2]$$

unde:

h = înălțimea vârfului fiecărui component, în cm

l = lățimea vârfului fiecărui component, măsurată la jumătatea înălțimii, în cm

s = factor de echivalare a sensibilității de înregistrare a componentului (citit în timpul înregistrării cromatogramei pe atenuatorul de sensibilitate al aparatului).

Concentrația fiecărui component (C_i) se calculează astfel:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100 \quad [\% \text{ masă}] \quad (\text{VI.1.1.12})$$

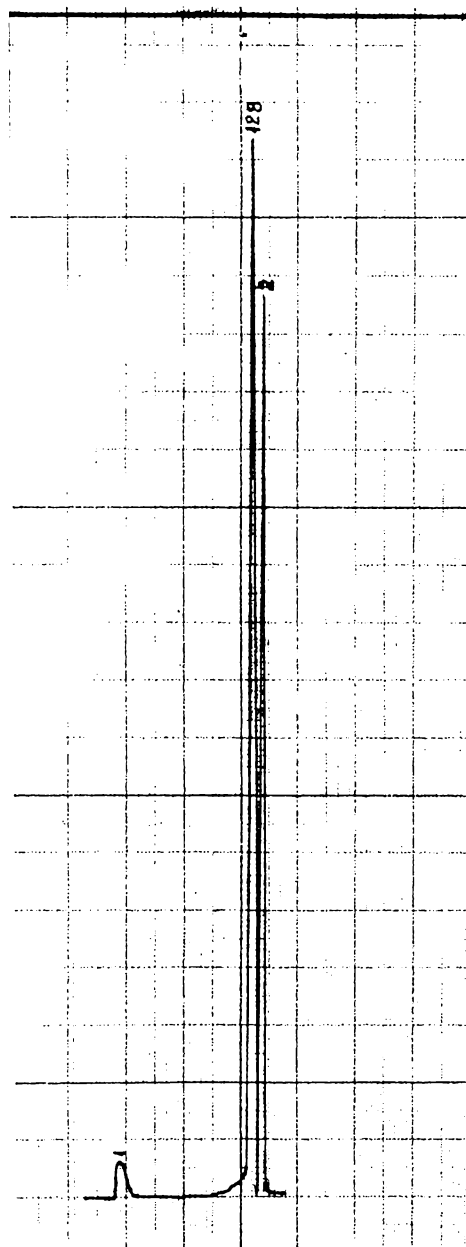
unde: S_i = aria suprafeței corespunzătoare fiecărui component, în cm^2 ;

$\sum S_i$ = suma ariilor suprafețelor tuturor vârfurilor în cromatogramă, în cm^2 .

Un asemenea exemplu de cromatogramă este reprezentată în fig. 6.

Din calculul suprafețelor rezultă următoarea compoziție procentuală:

$$\text{CH}_3\text{OH} = 3,95\%$$



$C_6H_5-CH_3 = 58,5\%$
 $(CH_3O)_2P(O)H = 37,55\%$

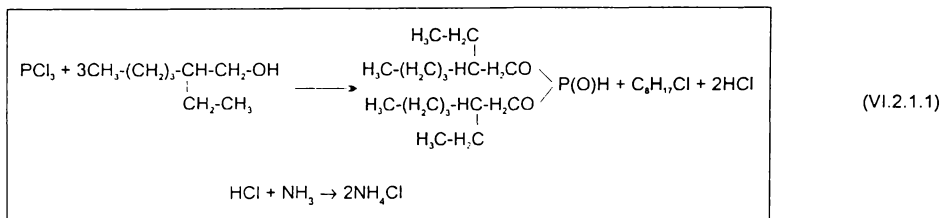
Fig. 6. Cromatograma unei soluții toluenice de DMF

I.2. Studiu experimental privind sinteza di(2-etil-hexil)fosfitului

I.2.1. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului pe baza reacției 2-etilhexanolului cu PCl_3 în

absența unor baze terțiare

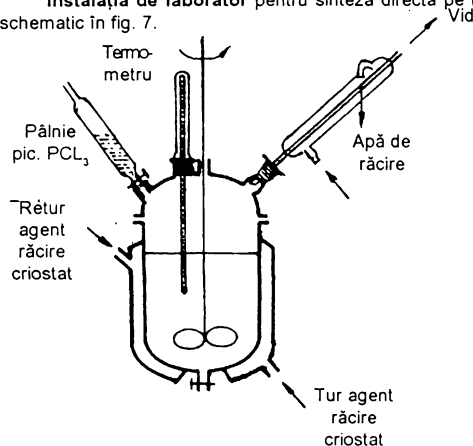
Chimismul reacțiilor chimice care stau la baza procedurii poate fi reprezentat astfel:



VI.2.1.1. Experimentarea unor procedee în regim discontinuu

Varianta A: Neutralizarea HCl cu NH₃ și dizolvarea sărurilor de amoniu

Instalația de laborator pentru sinteză directă pe baza reacției dintre 2-etilhexanol și PCl₃ este reprezentată schematic în fig. 7.



Modul de lucru: Într-un reactor Sovirel prevăzut cu manta de încălzire-răcire (conectată la un criostat MK-70), capac cu 4 găuri (agitator, termometru, pâlnie de picurare și barbotor de NH₃ (g) se introduc 198 g (1,5 moli) 2-etilhexanol tehnic de puritate 98,5% (S.C. "Solventul" S.A. Timișoara).

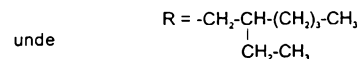
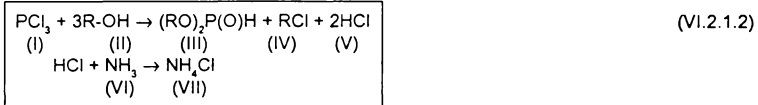
După o răcire prealabilă a masei de reacție la $t = -10^\circ\text{C}$ se pornește adăugarea în picături a 44,6 ml PCl₃ (0,5 moli) de puritate 98% (S.C. "Chimcomplex" Borzești). Introducerea PCl₃ în masa de reacție se realizează în timp de 1 oră astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească 0°C. Acidul clorhidric format a fost eliminat din amestecul de reacție fie prin aspirație, fie prin aspirație urmată de neutralizare cu NH₃ (g) până la un pH = 7-8, ambele procese fiind conduse în intervalul de temperatură 0-5°C. Sărurile de amoniu s-au separat prin filtrare sau prin dizolvare în apă, după care stratul organic a fost separat, uscat și distilat sub vid pentru eliminarea nereacționatei (2-etilhexanolul și clorura de 2-etilhexil). Produsul din blaz, di(2-etilhexil)fosfitul se prezintă sub forma unui lichid alb-gălbui, limpede cu $n_D = 1,442$.

Fig. 7. Schema instalației de laborator pentru reacția 2 etilhexanolului cu PCl₃.

Varianta B: (Eliminarea HCl prin purjare (fără încălzire) și neutralizare)

Calculul rețelei de lucru:

Chimismul reacțiilor chimice:



$$\begin{array}{llll}
 v_I = 0,5 \text{ moli} & \mu_I = 137,5 & m_I = 68,75 \text{ g;} & m'_I = 70 \text{ g } 99\% \text{ PCl}_3 & V'_I = 44,6 \text{ ml} \\
 v_{II} = 1,5 \text{ moli} & \mu_{II} = 130 & m_{II} = 195 \text{ g;} & m'_{II} = 198 \text{ g } 98\% \text{ 2-etil-hexanol} &
 \end{array}$$

Modul de lucru:

Într-un balon cu 4 găuri prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, termometru, legătura la vid (prin intermediul unui refrigerent ascendent) și la o butelie cu azot, se introduc 198 g 2-etilhexanol de puritate 98% (S.C. "Solventul" S.A. - Timișoara). Acesta este răcit exterior într-un criostat MK-70 până la o temperatură de $-5 + -10^\circ\text{C}$. Sub agitare energetică se introduc în picături 44,6 ml de PCl₃ de puritate 99,9%. Debitul de PCl₃ este astfel reglat încât temperatura masei de reacție să nu depășească $+5^\circ\text{C}$. După introducerea întregii cantități de PCl₃, masa de reacție se menține sub agitare, pentru perfectarea reacției, timp de o oră. Se obțin 241 g de amestec brut de reacție în care, se introduce, prin barbotare, amoniac gazos, astfel încât temperatura să nu depășească $+5^\circ\text{C}$. Introducerea de NH₃ se face până în momentul în care

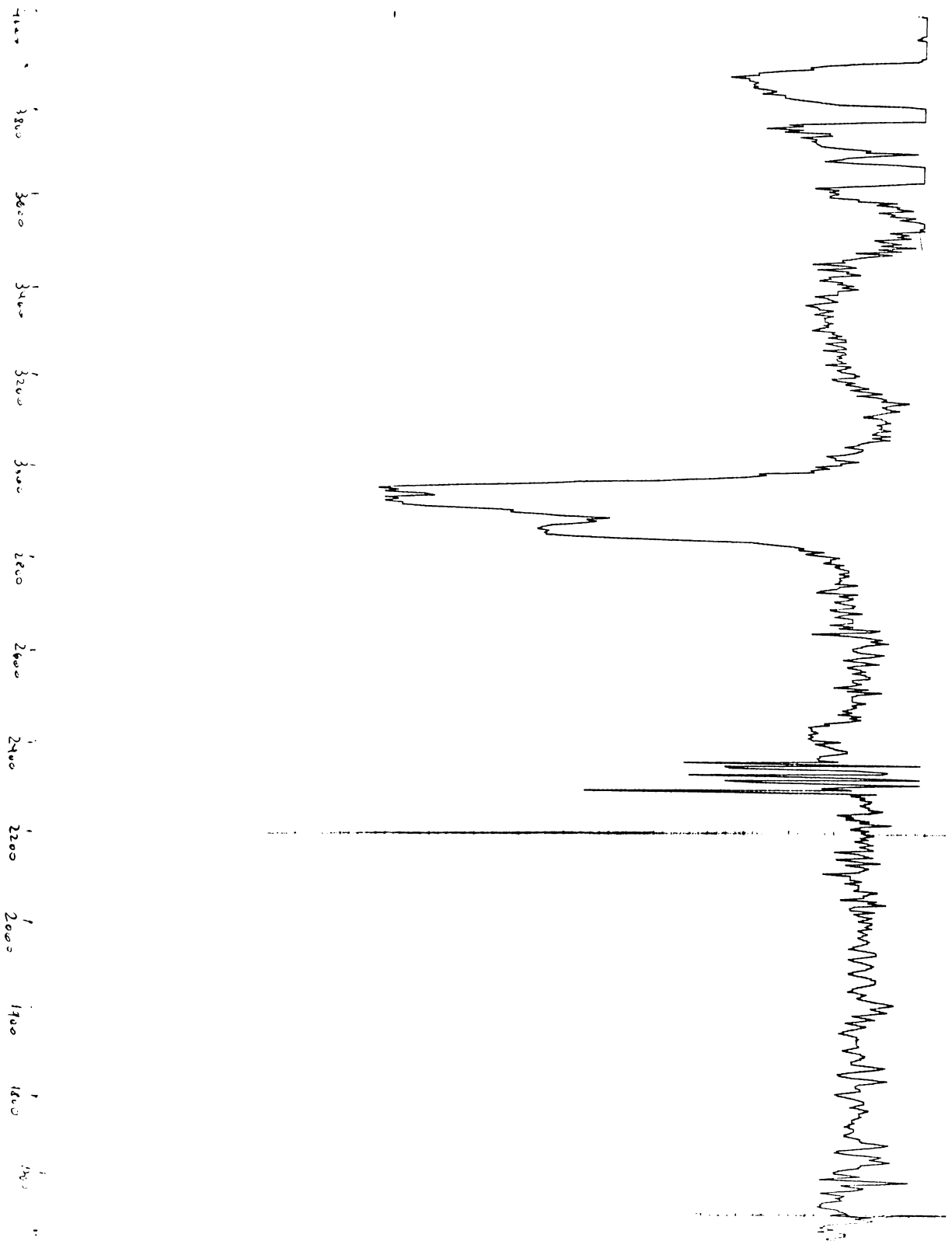


Fig. 8. Spectrul IR al di(2-ethylhexil)fosfitului sintetizat prin metoda directă.

nu se mai observă vreun efect termic (pH-ul soluției este 9-9,5). Rezultă 251 g de soluție de di(2-etilhexil)fosfit care conține în suspensie sărurile de amoniu. Acestea se filtrează rezultând 156,5 g de filtrat și 60 g de precipitat umed de NH₄Cl. Filtratul este supus distilării sub vid, în atmosferă de N₂, prin încălzire pe o baie de ulei, până la temperatura blaz = 180°C când rezultă 111 g produs în blaz și 33 g de distilat care conține un amestec de 2-etilhexanol (nereacționat) și clorură de 2-etilhexil rezultată ca produs secundar. Di(2-etilhexil)fosfitul rezultat se prezintă sub forma unui lichid alb-gălbui, cu densitatea $d_{40}^{20} = 0,928 \text{ g/cm}^3$ și indicele de refracție $n_D = 1,4402$. În figura 8 este prezentat spectrul IR al di(2-etilhexil)fosfitului astfel sintetizat cu următoarele benzi caracteristice:

P-H: 2400-2450 cm⁻¹ și 970 -980 cm⁻¹; P=O: 1250 cm⁻¹; -CH₂-O-P: 1450 cm⁻¹ și 1030 cm⁻¹.

Varianța C: Eliminarea HCl prin purjare sub vid la t = 50°C

Modul de lucru:

Într-un balon de 1 l cu 4 găuri, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, termometru, legătură la vid (prin intermediul unui refrigerent ascendent) și sub atmosferă de azot, se introduc 198 g de 2-etilhexanol de puritate 98% (S.C. "Solventul" S.A. - Timișoara). Acesta este răcit exterior cu ajutorul unui criostat MK-70, până la o temperatură de -5°C - -10°C. Sub agitare energetică se introduc în picături, 44,6 ml de PCl₃ de puritate 99% (S.C. "Chimcomplex" S.A. - Borzești). Adăugarea tricolorii de fosfor este astfel realizată încât temperatura masei de reacție să nu depășească +5°C.

După introducerea întregii cantități de PCl₃, masa de reacție se menține sub agitare, pentru perfectarea reacției, timp de 1 oră, după care se ridică temperatura până la t = 50°C (cu menținerea legăturii de vid) pentru eliminarea avansată a acidului clorhidric.

Purjarea se execută timp de 1 oră, când rezultă 197 g de amestec de reacție. Acesta este din nou răcit la temperatura de -5°C, când se procedează la neutralizarea acidului clorhidric prin barbotare de NH₃ gazos. Rezultă 200 g de suspensie de clorură de amoniu în soluție de di(2-etilhexil)fosfit care prin filtrare duce la obținerea a 187 g de filtrat limpede. Acesta este distilat în atmosferă de azot, sub vid (p = 35 mmHg), temperatura maximă în blaz (baie de ulei t = 185°C). Rezultă 138 g de di(2-etilhexil)fosfit sub forma unui lichid alb-gălbui, limpede, cu $n_D^{20} = 1,444$.

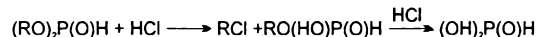
VI.2.1.2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului într-o instalație în flux continuu

Considerații privind sinteza dialchilfosfiților într-un proces continuu

Reacția tricolorii de fosfor cu alcoolii decurge conform schemei:



În cazul în care reacția este condusă fără utilizarea unui solvent și a unei răciri avansate, acidul clorhidric degradează dialchilfosfitul la temperaturile ridicate rezultate pe seama exotermicității reacției și în consecință scade randamentul.



Procedeu clasic pentru realizarea acestei reacții a constat în asigurarea unor temperaturi scăzute și (sau) utilizarea unor solvenți precum și eliminarea acidului clorhidric cu un curent de gaz inert iar uneori neutralizarea urmelor de acid cu un curent de gaz.

Există mai multe indicații din literatură [1] potrivit cărora reacția dintre PCl₃ și alcoolii poate fi condusă în mod continuu în absența solvenților și fără o răcire avansată cu condiția ca timpul de ședere să fie foarte scurt iar căldura de reacție (la temperatura de reacție) să nu fie prea mare. Acidul clorhidric poate fi stripat din sistemele cu dialchilfosfiți, la presiune redusă, prin încălzirea treptată a sistemului, în paralel cu scăderea concentrației HCl. Procesul trebuie să asigure:

- reactanților condiții de reacție tip "a spray nazzle"
- sistem de răcire pe baza evaporării omologilor inferiori
- eliminarea acidului clorhidric din produsul de reacție lichid cu utilizarea unei coloane de stripare la presiune redusă.

Procesul este autoterm - temperatura de reacție se reglează de la sine iar căldura de reacție este preluată sub formă de căldură latentă și specifică de către produșii de reacție.

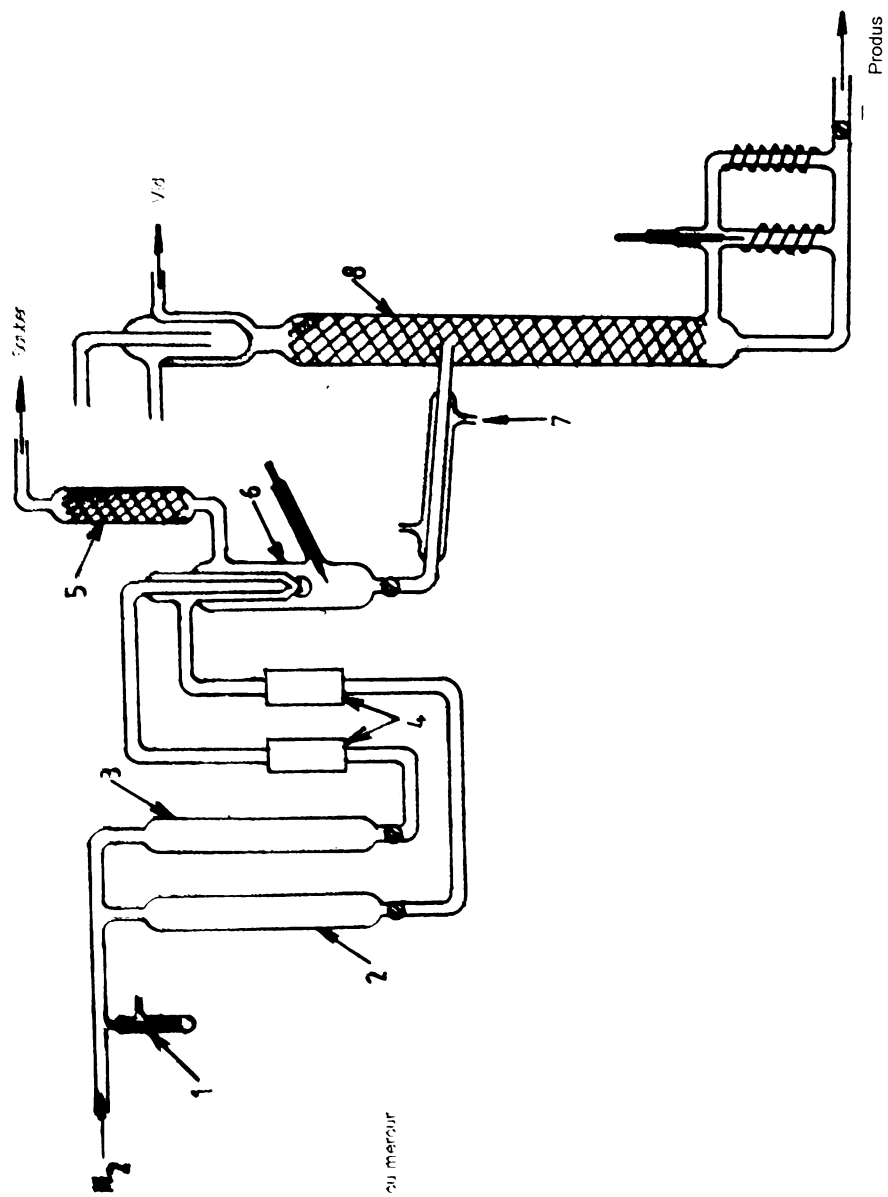
În aceste condiții de reacție, expunerea de scurtă durată a dialchilfosfiților la acid clorhidric și la temperaturi elevate, nu duce la o descompunere avansată. O mare cantitate din căldura de reacție precum și aproximativ 2/3 din acidul clorhidric rezultat sunt eliminate în mod automat.

Întrucât produsul de reacție lichid se află la temperatură elevată și pentru că el conține cantități apreciabile de acid clorhidric, descompunerea dialchilfosfitului trebuie minimalizată prin reducerea intervalului de timp scurs între momentul reacției și striparea acidului clorhidric iar în cazul esterilor inferiori prin răcirea sistemului.

Varianța A: Faza laborator

a) Aparatura de laborator este reprezentată schematic în fig. 10.

Sistemul de alimentare folosit constă din două biurete de sticlă a câte 1 l, conectate la atmosferă de azot, care



Legendă:

1. Regulator de presiune cu mercur
2. Alimentare POH
3. Polimerizator
5. Colană cu inele Berl
6. Reactor
7. Condensator
8. Colană cu inele Berl

Fig. 9. Aparatură de laborator utilizată la prepararea di(2-ethylhexil)fostifilului în flux continuu

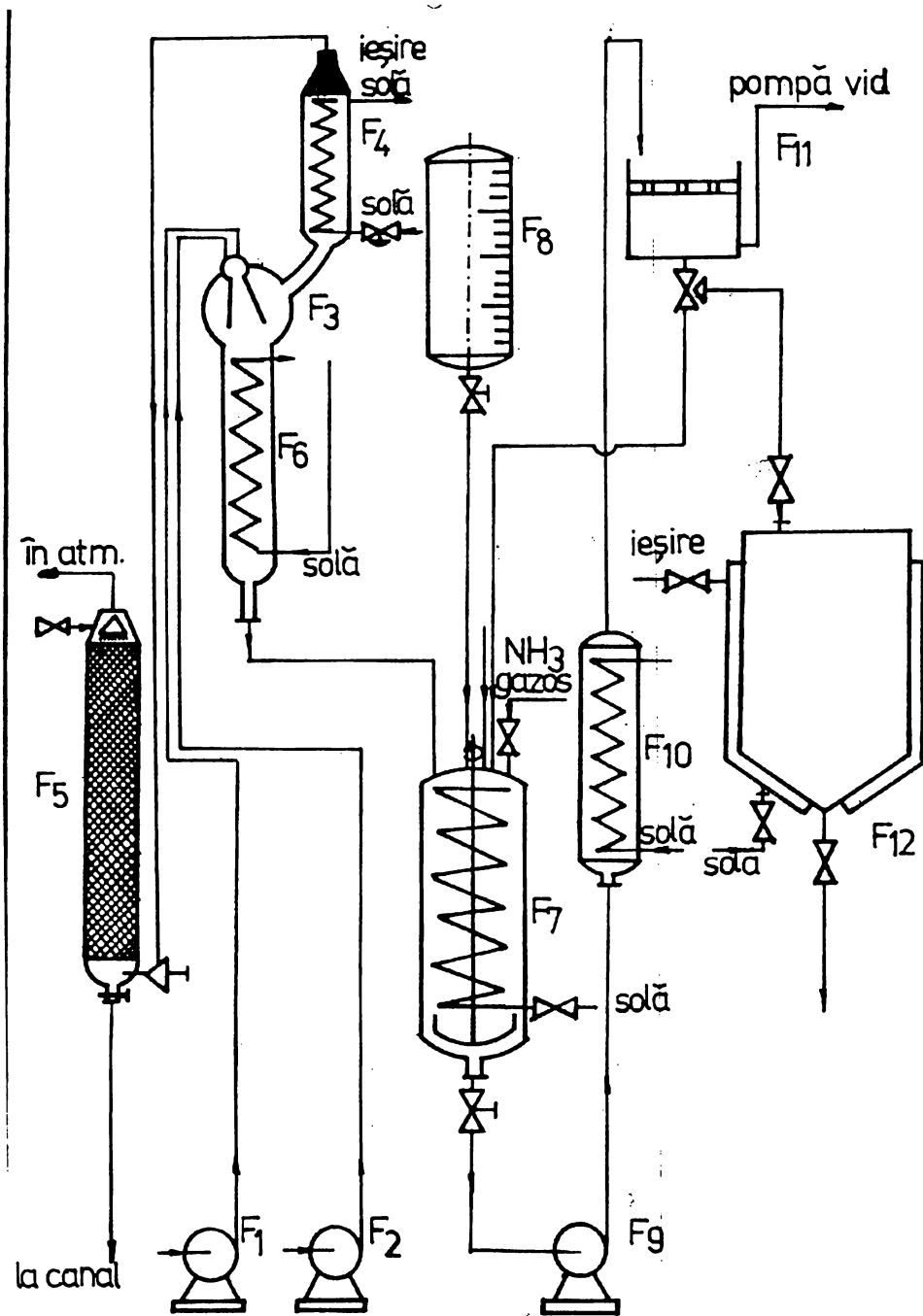


Fig. 10. Schema instalației pilot pentru obținerea di(2-etilhexil)fosfitului.

servesc ca rezervoare pentru reactanți. Debitarea reacțiilor s-a efectuat prin cădere liberă după o etalonare prealabilă. Toți robinetii din liniile de alimentare au fost confecționați din teflon. Reactorul constă din două tuburi concentrice în care cel interior joacă rolul de pulverizator și este confecționat dintr-un tub de sticlă de $\phi = 10$ mm și subțiat la capăt la $\phi = 2$ mm și apoi o deschidere cu $\phi = 6$ mm. Tubul exterior (reactorul propriu-zis) a fost confecționat dintr-un tub de sticlă cu diametrul $\phi = 40$ mm și cu înălțimea $h = 20$ cm. Cele două tuburi sunt dispuse în mod concentric. Coloana de antrenare a fost confecționată dintr-un tronson de sticlă tip QVF cu diametrul de $\phi = 50$ mm și înălțimea $h = 50$ cm, prevăzută cu umplutură constând din inele de sticlă cu diametrul de 6 mm. Coloana de stripare a fost confecționată dintr-o țevă similară cu $\phi = 50$ mm și înălțimea de 1 m.

Modul de lucru:

452,5 g de PCl_3 ("Chimcomplex" S.A. - Borzești) de puritate 99% și 1275 g de 2-etilhexanol ("Solventul" S.A. - Timișoara) de puritate 98% au fost introduse în vasul de reacție în mod continuu în timp de 40 minute (raport molar 2-etilhexanol : $PCl_3 = 2,9 : 1$). Sistemul de reacție a fost conectat la un turn de stripare pentru eliminarea acidului clorhidric gazos. Temperatura în zona de reacție a fost de 95-105°C iar în capul de stripare $t = 20-45^\circ C$.

Produsul de reacție lichid a fost eliminat din reactor cu un debit (reglat cu ajutorul robinetului) care a fost reglat în așa fel încât să mențină un nivel constant minim în reactor. Produsul brut rezultat este trecut prin schimbătorul de căldură al coloanei de stripare, unde temperatura crește continuu. Produsul stripat este trecut într-un vas neutralizator (răcit cu ajutorul unui criostat MK-70), în care se barbotează NH_3 gaz pentru reținerea urmelor de HCl neeliminat. Suspensia de NH_4Cl este filtrată, iar filtratul este trecut într-o coloană de distilare sub vid, în atmosferă de azot, unde are loc eliminarea 2-etilhexanolului nereacționat precum și a clorurii de 2-etilhexil formată ca produs secundar.

Varianta B: Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului într-o instalație pilot

Instalația pilot (QVF) în regim continuu este reprezentată schematic în fig. 10.

Modul de lucru:

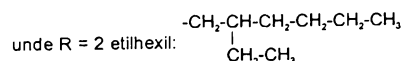
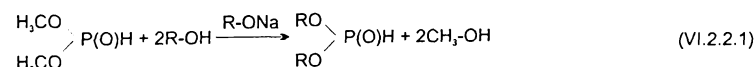
2-etilhexanolul și PCl_3 sunt debitate în mod continuu cu pompele F_1 și F_2 în vasul de reacție (F_6) prin intermediul unui pulverizator de sticlă F_3 în care se realizează contactul dintre cei doi reactanți.

Reacția este puternic exotermă astfel încât temperatura în zona de reacție este de 95-100°C, ceea ce determină separarea acidului clorhidric rezultat din reacție precum și a unei părți a clorurii de 2-etilhexil. Produsul lichid constituit din di(2-etilhexil)fosfit, 2-etilhexanol și clorură de 2-etilhexil este trecut în vasul de neutralizare (F_7) unde se barbotează NH_3 (g) pentru neutralizarea acidului clorhidric rămas neantrenat de coloana de stripare.

Suspensia de clorură de amoniu în fază organică este recirculată prin răcitorul (F_{10}) până la realizarea temperaturii optime 0-5°C, după care este filtrată pe filtrul (F_{11}). Filtratul rezultat este trecut în vasul cristalizator (F_{12}) după care este distilat in vid și sub atmosferă de N_2 pentru eliminarea 2-etilhexanolului nereacționat și a clorurii de 2-etilhexil. În blaz rămâne di(2-etilhexil)fosfitul sub forma unui lichid limpede alg-gălbui cu $n_D^{20} = 1,444$.

VI.2.2. Studiu experimental privind reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol

Chimismul reacției de transesterificare a DMF-ului cu 2 etilhexanol este:



Considerații privind reacția de transesterificare a dialchilfosfiților:

Este cunoscut faptul că fosfații organici și fosfonații (compusi ai fosforului pentavalent P(V)) se pretează foarte greu la reacții de transesterificare. Spre deosebire de esterii acizilor P(V), esterii acizilor P(III) se pretează foarte ușor la reacții de transesterificare.

Reacția de transesterificare a dialchilfosfiților decurge de obicei în prezența unor cantități catalitice de alcool de sodiu. Astfel dimetilfosfitul reacționează cu alcooli superiori cu formare de esteri, dialchilfosfiți superiori, cu randamente de peste 85%, cursul reacției fiind nemodificat prin utilizarea unor cantități echimoleculare de alcoolizi [2].

Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin reacția de transesterificare a unor dialchilfosfiți inferiori cu 2-etilhexanol, decurge în condiții relativ blânde și nu duce la separarea unor substanțe agresive cum este acidul clorhidric rezultat în reacția alcoolilor cu PCl_3 [3,4]. Este știut faptul că fosfiții obținuți prin metoda directă pe baza reacției alcoolilor cu PCl_3 , se prezintă sub forma unor amestecuri foarte complexe pentru purificarea cărora este necesară o distilare fracționată, care este relativ dificilă.

În studiul experimental prezentat mai jos am studiat în detaliu reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-

etilhexanol, urmărindu-se stabilirea valorilor optime pentru următorii factori:

1. Raportul molar între reactanți
2. Temperatura de reacție
3. Timpul de reacție
4. Natura și concentrația catalizatorilor

Cele mai bune rezultate au fost obținute în condițiile în care reacția a fost condusă în intervalul de temperatura 160-180°C în prezența 2-etilhexanolului de sodiu, raportul molar optim fiind (RO)₂P(O)H: 2-etilhexanol = 1:4 (excesul de alcool se distilează complet după perfectarea reacției).

Reacția de transesterificare decurge identic în cazul utilizării dimetilfosfitului sau a dietilfosfitului. Sfârșitul reacției este determinat de momentul distilării etanolului (metanolului), cantitatea de alcool fiind apropiată de cea teoretică.

În condițiile optime de lucru, randamentele de obținere a di(2-etilhexil)fosfitului sunt aproape cantitative astfel încât produsul este aproape pur (s-a găsit că % P găsit în produs este cu 0,3-0,4% diferit față de cel calculat) și în cele mai multe situații nu este necesară o redistilare. Di(2-etilhexil)fosfitul se poate distila sub vid la $t = 152-153^{\circ}\text{C}$ și la $p = 1 \text{ mm Hg}$ dar % P al produsului nedistilat diferă foarte puțin de cel al celui distilat.

Schema instalației de laborator utilizată la sinteza di(2-etilhexil)fosfitului este prezentată schematic în fig. 11.

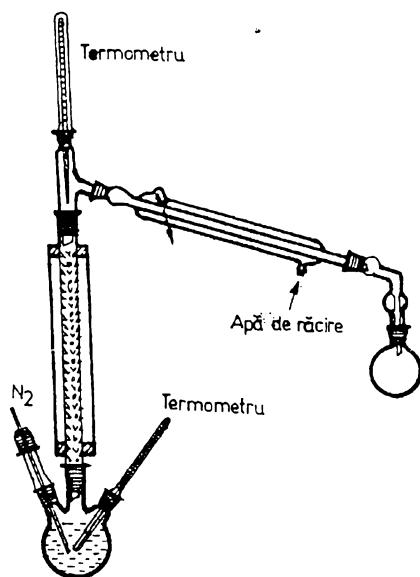


Fig. 11. Schema instalației de laborator pentru transesterificarea DMF

Condiții de lucru:

Aparat: Gaz cromatograf FRACTOVAP model 2400 T (Carlo-Erba)

Coloana de sticlă: $l = 1 \text{ m}$, $f_i = 4 \text{ mm}$, $f_{out} = 6 \text{ mm}$

Faza mobilă: Dodeciltalat depus pe Chromosorb W silanizat cu granulație 60+80 meshi în proporție de 12%.

Se lucrează izoterm la 120°C , temperatura injectorului = 180°C și temperatura detectorului 180°C . Se folosește drept gaz purtător hidrogenul cu un debit de 90 ml/min . Detectorul de termocoductibilitate este un catarmetru cu punte Winston, curentul de punte fiind de $I = 180 \text{ mA}$.

Produsul brut a fost supus unei distilări în vid în atmosferă de azot pentru eliminarea 2-etilhexanolului (exces) și a nereacționatele iar din blaz a fost caracterizat pe baza spectrului reprezentat în fig. 13.

Modul de lucru:

Într-o instalație de distilare se amestecă 100 g de soluție de DMF în cloroform (I) ("Chimcomplex" S.A. - Borzești) cu compoziție: $\text{CH}_3\text{OH} = 8,56\%$; $\text{CHCl}_3 = 63,48\%$; $\text{DMF} = 27,94\%$ și 132,6 g de 2-etilhexanol (II) de puritate 98,5% (S.C. "Solventul" S.A. - Timișoara) și aproximativ 0,0025 g de Na (raport molar I : II : III = 1 : 4 : 0,0043). Masa de reacție se încălzește în curent de azot până la $t = 160^{\circ}\text{C}$ și apoi treptat în timp de 4-5 h, se ridică temperatura până la 180°C (temperatura băii de ulei) interval în care prin refrigerent se condensează un distilat constituit din CH_3OH , CHCl_3 . În funcție de cantitatea de CH_3OH se calculează randamentul reacției. În continuare se distilează excesul nereacționat de 2-etilhexanol la o temperatură a băii de ulei de $140-148^{\circ}\text{C}$ și la $p = 20 \text{ mm Hg}$. Produsul rămas înainte de distilare este analizat cromatografic. O astfel de cromatogramă este reprezentată în fig. 12.

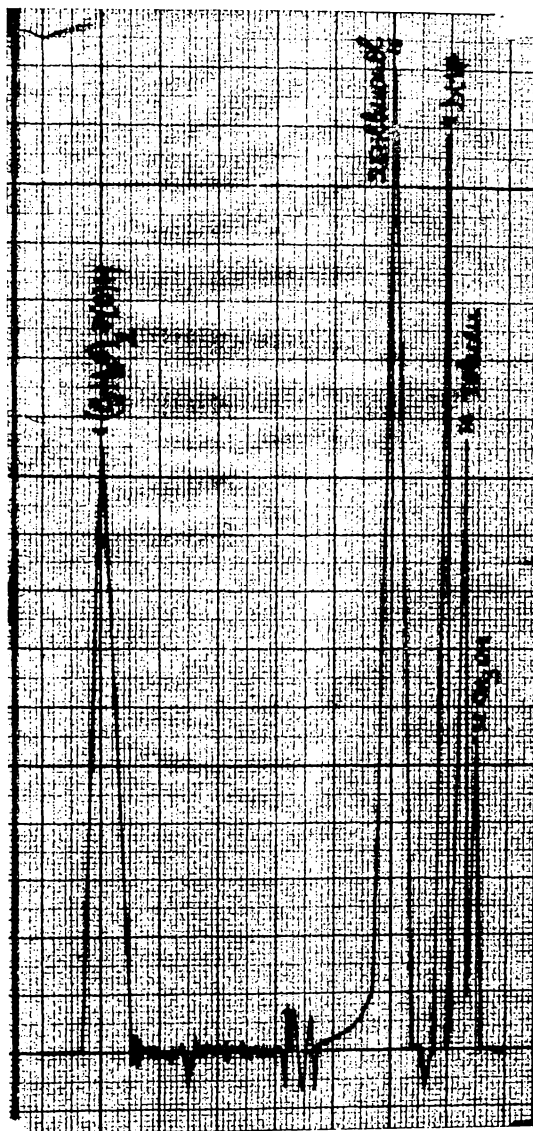


Fig. 12. Cromatograma produsului brut rezultat la transesterificarea DMF cu 2-etilhexanol

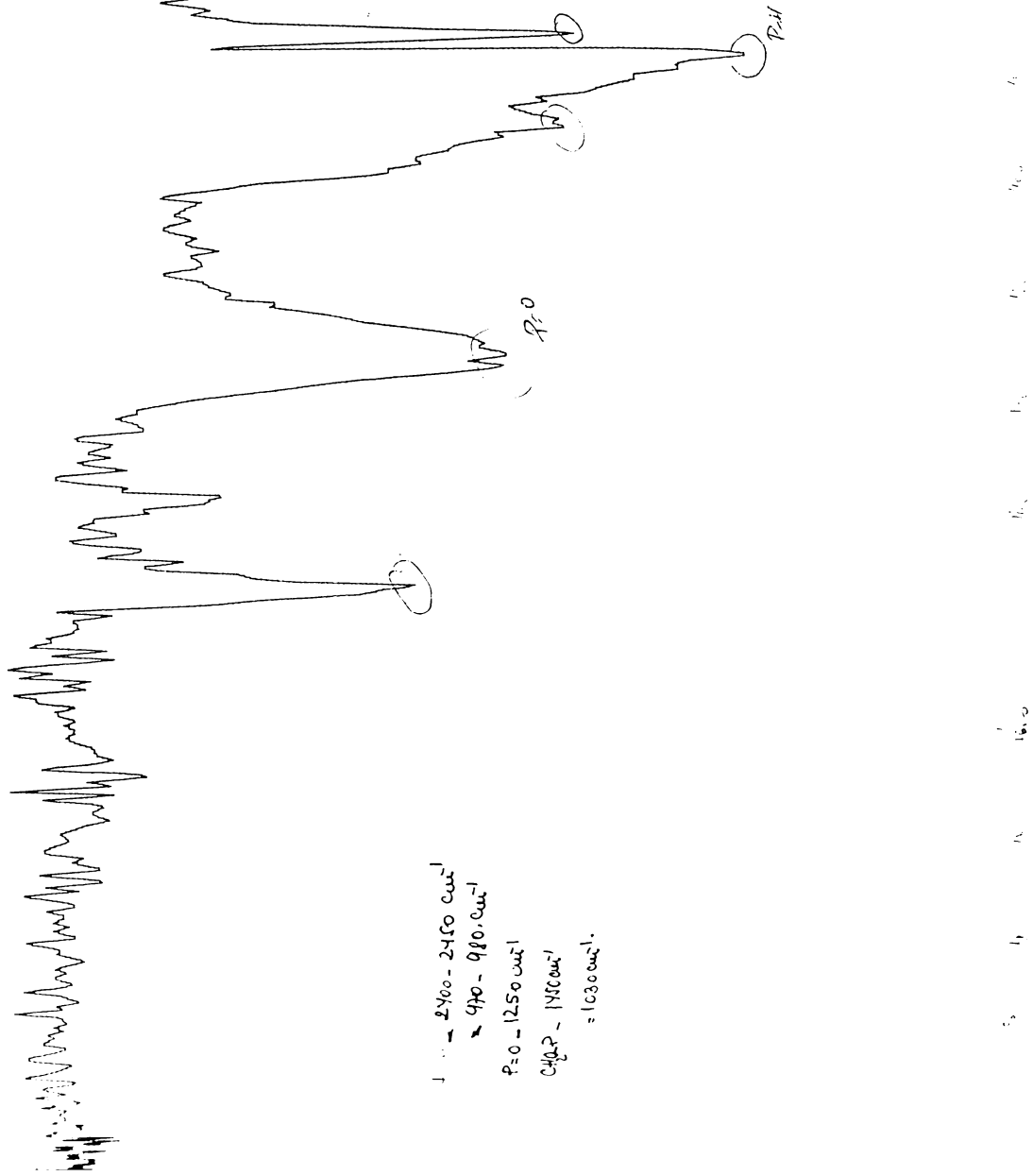
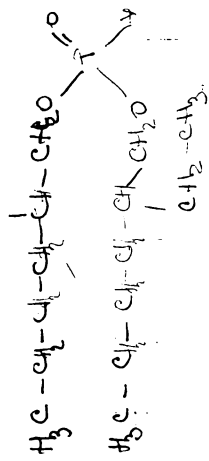
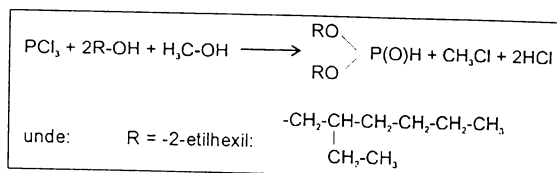


Fig. 13. Spectrul IR al di(2-ethylhexil)fosfitului sintetizat prin reacția de transesterificare DMF cu 2-ethylhexanol.

VI.2.3. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin procedeul economic (reacția PCl_3 cu un amestec de 2-etilhexanol și metanol)

Chimismul reacției care stă la baza procedurii poate fi reprezentat prin ecuația:



(VI.2.3.1)

Modul de lucru:

Instalația de laborator utilizată la realizarea sintezei este prezentată schematic în fig. 14.

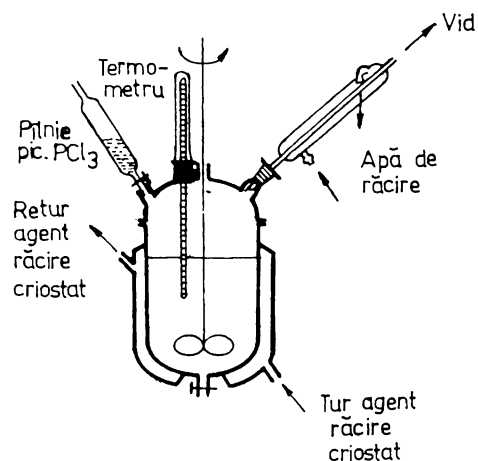


Fig. 14. Schema instalației de laborator pentru sinteza di(2-etilhexil)fosfitului prin procedeul economic.

Într-un reactor tip Sovirel de 1,5 l, prevăzut cu manta de răcire-încălzire, capac cu 4 găuri (pentru agitator, termometru, până de picurare și refrigerent, se introduce un amestec format din 131 g de 2 etilhexanol (1 mol) și 17 g de metanol (II) (raport molar I : II = 2 : 1). Amestecul este răcit exterior prin intermediul băii unui criostat până la temperatura de 0°C când se pornește adăugarea în picături a 44,6 ml de PCl_3 , astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească $+5^\circ\text{C}$.

După adăugarea întregii cantități de PCl_3 , se menține masa de reacție sub agitare timp de 1 oră astfel încât temperatura să fie cuprinsă în intervalul $0-5^\circ\text{C}$. În continuare, balonul de reacție este conectat prin intermediul unui refrigerent ascendent (prevăzut cu tub de sticlă umplut cu CaCl_2) la o instalație de vid, și masa de reacție este menținută sub agitare timp de 1 oră la temperatura de 50°C pentru eliminarea completă a acidului clorhidric rezultat din reacție.

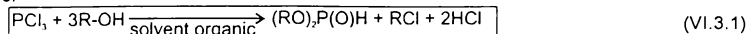
Se răcește masa de reacție până la temperatura de 0°C și prin intermediul unui barbotor se introduce amoniac (g) pentru neutralizarea urmelor de acid clorhidric din masa de reacție. Precipită clorură de amoniu și se formează o suspensie lăptoasă care se filtrează pe un filtru Nuce și se obțin 160 ml (1547 g) de di(2-etilhexil)fosfit brut (care conține: metanol, 2-etilhexanol, clorură de 2-etilhexil și dimetilfosfit) și g de precipitat de clorură de amoniu. Produsul brut este supus unei distilări în vid pentru eliminarea nereacționaților și a produșilor secundari. Se obțin 97 de di(2-etilhexil)fosfit sub forma unui lichid gălbui cu $n_D = 1,4415$. Culoarea gălbui se datorește unei distilări sub vid în absența unei atmosfere de gaz inert. O distilare în vid condusă sub atmosferă de azot asigură obținerea unui lichid incolor.

VI.3. Concluzii privind experimentarea unor variante de preparare a unor dialchilfosfiți utilizați ca intermediari în sinteza unor noi tipuri de fosfonați

Studiul experimental privind metodele de preparare a unor dialchilfosfiți utilizați ca intermediari de bază în sinteza unor noi tipuri de fosfonați a demonstrat că se justifică utilizarea unor metode diferențiate în funcție de lungimea catenei hidrocarbonate a restului alchil și anume:

1. Pentru sinteza dialchilfosfiților inferiori (în cazul nostru $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ și $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$) se justifică utilizarea reacției alcoolilor inferiori cu trichlorură de fosfor (raport molar $\text{R-OH} : \text{PCl}_3 = 3,15 : 1$) în absența unor amine terțiare,

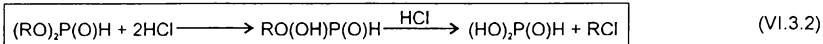
conform schemei generale:



Pentru realizarea tehnică a acestei metode se pot utiliza două procedee:

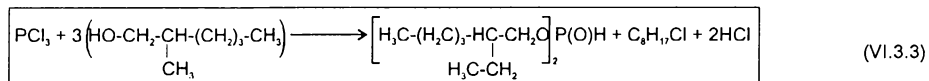
a) **Procedeele clasice** - constă în asigurarea unor temperaturi scăzute și (sau) utilizarea unor solvenți (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, CHCl_3) precum și eliminarea acidului clorhidric cu un curent de gaz inert iar neutralizarea acidului clorhidric cu un curent de NH_3 (g). Reacția poate fi condusă în următorii solvenți: C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, CHCl_3 și alți solvenți.

b) **Procedeele continue** de realizare a reacției dintre PCl_5 și alcoolii inferiori poate decurge și fără o răcire avansată în condiția ca timpul de ședere să fie foarte scurt iar căldura de reacție să nu fie prea mare. Acidul clorhidric poate fi stripat din sistemele de dialchilfosfii la presiune redusă, prin încălzirea treptată a sistemului, în paralel cu scăderea concentrației HCl . În aceste condiții, expunerea de scurtă durată a dialchilfosfiilor la acid clorhidric și la temperaturi elevate, nu duce la descompunerea avansată conform schemei:



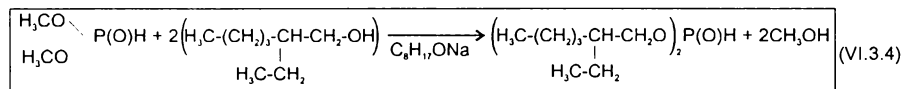
2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului - utilizat ca intermediar de bază în sinteza unor fosfonați cu importante aplicații în industria petrochimică (aditivi de benzine și uleiuri) - se poate realiza prin oricare dintre următoarele 3 variante:

a. **Reacția PCl_5 cu 2-etilhexanol** conform schemei:



Dintre toate variantele de realizare tehnică a acestei metode, procedeul continuu care poate decurge fără utilizarea de solvenți și fără o răcire avansată, poate asigura randamente de până la 85%, cu condiția ca timpul de reacție să nu fie prea mare și căldura de reacție să nu fie prea ridicată.

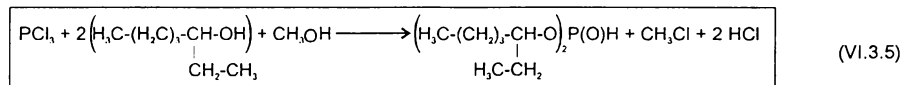
b. **Reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol** asigură prepararea di(2-etilhexil)fosfitului cu randamente ridicate (99%) și decurge conform ecuației:



Reacția decurge cu randamente maxime în intervalul de temperatură 160-180°C și la un raport molar DMF : 2-etilhexanol = 1 : 4, după care excesul de 2-etilhexanol este eliminat din sistem prin distilare sub vid.

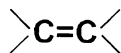
Această variantă prezintă dezavantajul implicării unor condiții de reacție energice, precum și a unui consum specific mai ridicat de 2-etilhexanol.

c. **Procedeele economice** este o îmbinare a primelor două variante și decurge conform schemei:



Procedeele asigură avantajul unui consum specific redus de 2-etilhexanol. Studiul experimental de laborator a demonstrat că această metodă se pretează foarte bine la prepararea di(2-etilhexil)fosfitului ($\eta = 75\%$). Produsele secundare (dimetilfosfitul) și nereacționatele (2-etilhexanol) se elimină din compoziția produsului final printr-o distilare în vid. Față de produsul clasic prin această variantă se evită prezența unui produs secundar ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$) în compoziția amestecului de reacție, în locul acestuia formându-se (pe seama prezenței metanolului) CH_3Cl care este ușor volatilă și este eliminată din sistem împreună cu HCl , în fază gazoasă.

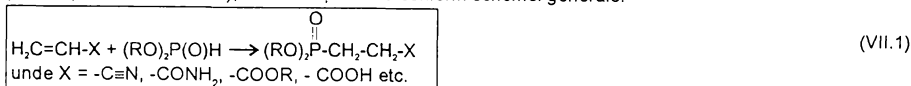
Cap. VII. SINTEZE DE FOSFONAȚI CU AZOT PE BAZA REACȚIEI DE ADIȚIE A DIALCHILFOSFIȚILOR LA LEGĂTURA



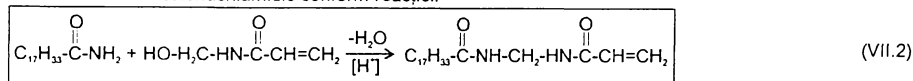
Considerații privind reacția de adiție a dialchilfosfiților la sisteme cu legături >C=C< activate

În absența catalizatorilor, adiția dialchilfosfiților la legătura >C=C< are loc numai la temperaturi înalte și decurge cu viteze foarte mici. Legăturile duble neactivate reacționează în condițiile catalizei radicalice.

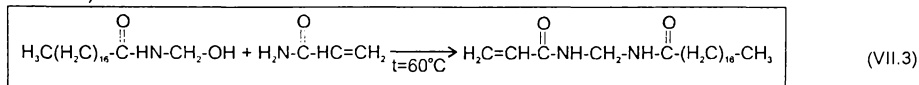
Cea mai mare reactivitate a fost observată în cazul dublelor legături terminale (de tipul H₂C=CH-X, unde X este o grupă funcțională activatoare), care reacționează conform schemei generale:



Dublele legături interne reacționează cu viteze foarte mici. În asemenea situație pentru a favoriza reacția de adiție a dialchilfosfiților, se recurge la efectuarea unor modificări structurale. De exemplu, în cazul oleamidei se poate realiza greșirea unui rest N-metilenacrilamidic conform reacției:



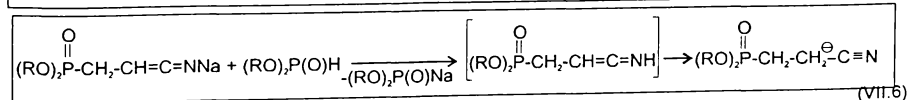
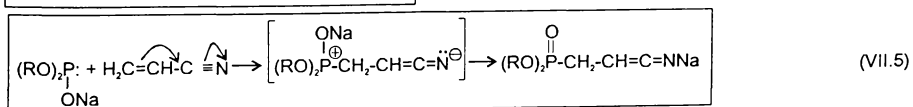
În mod similar, dacă N-metilolstearamida este încălzită cu acrilamida, în mediu de metiltilcetonă, se obține (stearamido)metilenacrilamidă:



Ca reacție competitivă nedorită ce poate apărea în paralel cu reacția de adiție este reacția de polimerizare [5-8]. Pentru evitarea polimerizării, de obicei în amestecul reactant se introduc cantități mici dintr-un inhibitor de polimerizare (de obicei un derivat de hidrochinonă) sau se evită temperaturile ridicate la care reacția de polimerizare este favorizată. Drept reactanți electrofili se pot folosi: aldehide și cetone nesaturate, nitrili, amide și esteri ai acizilor carboxilici nesaturați.

Întrucât dialchilfosfiții au o aciditate moderată (pK_a = 15) ei trebuie de obicei convertiți la formă anionică sub acțiunea unei baze puternice dizolvate într-un solvent organic perfect anhidru: RO₂Na, NaOH etc.

În cazul utilizării drept catalizator a alcoolului de sodiu sub formă de soluție alcoolică, se poate accepta următoarea succesiune a mecanismului de reacție:

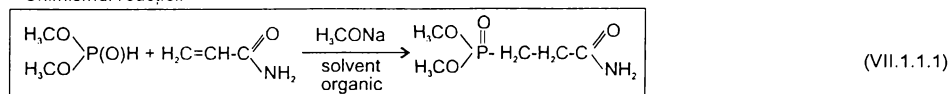


Mecanismul descris mai sus este valabil și-n cazul sistemelor amidice α-nesaturate dar vitezele de reacție diferă în funcție de natura substituenților așa cum se va vedea din rezultatele experimentale privind reacția de adiție a dialchilfosfiților la diferite sisteme amidice α-nesaturate.

VII.1. Sinteze de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidă

VII.1.1. Sinteza 0,0'(-dimetiloxifosono)-3-propionamidei pe baza reacției de adiție a DMF la acrilamidă

Chimismul reacției:



Varianta A: Adiția DMF-ului sub formă de soluție benzenică [87]:

Modul de lucru (Faza laborator):

Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare se introduc 423 ml soluție benzenică de DMF ($C = 260 \text{ g/l}$, $\rho_{20} = 0,95914 \text{ g/cm}^3$) (1 mol) și 72,9 g acrilamidă 99% (Cyanamide). Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 55-60°C, când se pornește adăugarea în picături a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu ($C = 23\%$), până la observarea de efect termic pe seama căruia are loc distilarea unui amestec azeotrop benzen-metanol.

Volumul de soluție metanolică de metoxid este de 42 ml, iar volumul distilatului este de 270 ml ($m = 227 \text{ g}$). Produsul rămas în blaz este supus unei distilări în vid pentru eliminarea completă a solventului și a nereacționatei. Produsul astfel obținut este un solid alb la care s-a efectuat determinarea conținutului procentual de fosfor și s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 16,9\%$ față de $P\%_{\text{calculat}} = 17,12\%$ pentru formula $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$.

Spectrul IR al produsului (fig. 15) scoate în evidență următoarele benzi: 1460 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}$); 1440 cm^{-1} ($\text{P}-\text{CH}_2$);

1230 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$); 1060 cm^{-1} ($\text{P}-\text{OC}$) ceea ce confirmă structura:

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ | \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$$

Modul de lucru (Faza micropilot - SIMAX):

Într-un reactor de sticlă SIMAX de 20 l, prevăzut cu agitator tip ancoră, serpentină interioară conectată la un termostat, termometru și refrigerent descendent de tip QVF ($l = 1 \text{ m}$) se introduc 16920 ml de soluție benzenică de dimetil fosfit ($C = 260 \text{ g/l}$ și 2880 g acrilamidă de puritate 99% (Cyanamide).

Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 50°C și se pornește adăugarea în porțiuni mici a cca 1350 ml soluție metanolică de $\text{CH}_3\text{O}-\text{Na}$ ($C = 20\%$) când pe seama efectului exoterm al reacției are loc distilarea a 7 litri de amestec azeotrop $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$. Masa de reacție se menține sub agitare pentru perfectarea reacției în intervalul de temperatură 80-90° timp de o oră, după care se face legătura la vid pentru eliminarea completă a solventului și a nereacționatei.

Produsul din blaz supus sub formă de topitură este golit la cald, iar prin răcire se solidifică sub forma unei mase în bloc. Produsul a fost supus unei analize elementare pentru determinarea conținutului procentual de fosfor și s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 16,7\%$ față de $P\%_{\text{calculat}} = 17,12\%$ corespunzător formulei $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$.

Modul de lucru (Faza industrială, Reactor V = 250 l):

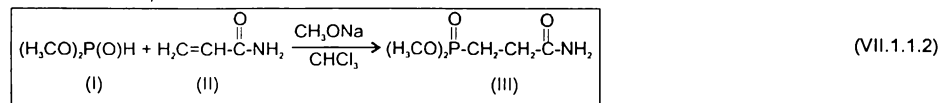
Într-un reactor emailat cu volumul $V = 250 \text{ l}$, prevăzut cu agitator de tip ancoră, manta de încălzire-răcire, dotat cu un schimbător de căldură de tip QVF în poziție ascendentă, se introduc 153 l de soluție benzenică de dimetilfosfit cu concentrația 287,4 g/l ($\text{CH}_3\text{OH}\% = 5,95\%$; $\text{pH} = 4-5$) și 28,7 kg de acrilamidă 99%.

Se pornește adăugarea în porțiuni mici a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu și după atingerea unei concentrații critice are loc creșterea temperaturii masei de reacție de la $t_{\text{incalzeala}} = 20^\circ\text{C}$ până la $t_{\text{finala}} = 50^\circ\text{C}$ (volumul soluției metanolice de metoxid de sodiu $V_1 = 18 \text{ l}$). Pe seama efectului exoterm al reacției are loc distilarea parțială a benzenului ($V_{\text{distilat}} = 40 \text{ l}$). Se lasă masa de reacție să staționeze timp de o oră după care se separă cele două straturi: stratul superior format din C_6H_6 cu urme de metanol iar stratul inferior care conține fosfonatul și care după o staționare timp de 16 ore cristalizează sub formă de cristale albe care se separă prin filtrare și după spălare (cu C_6H_6) și uscare (în etuvă cu vid) produsul cristalin a fost supus unei analize pentru determinarea conținutului procentual de fosfor, când s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 16,9\%$ față de $P\%_{\text{calculat}} = 17,12\%$ pentru formula $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$.

Spectrul IR al produsului astfel obținut este prezentat în fig. 16.

Varianta B: Adiția la acrilamidă a unei soluții de DMF în CHCl_3

Chimismul reacției:



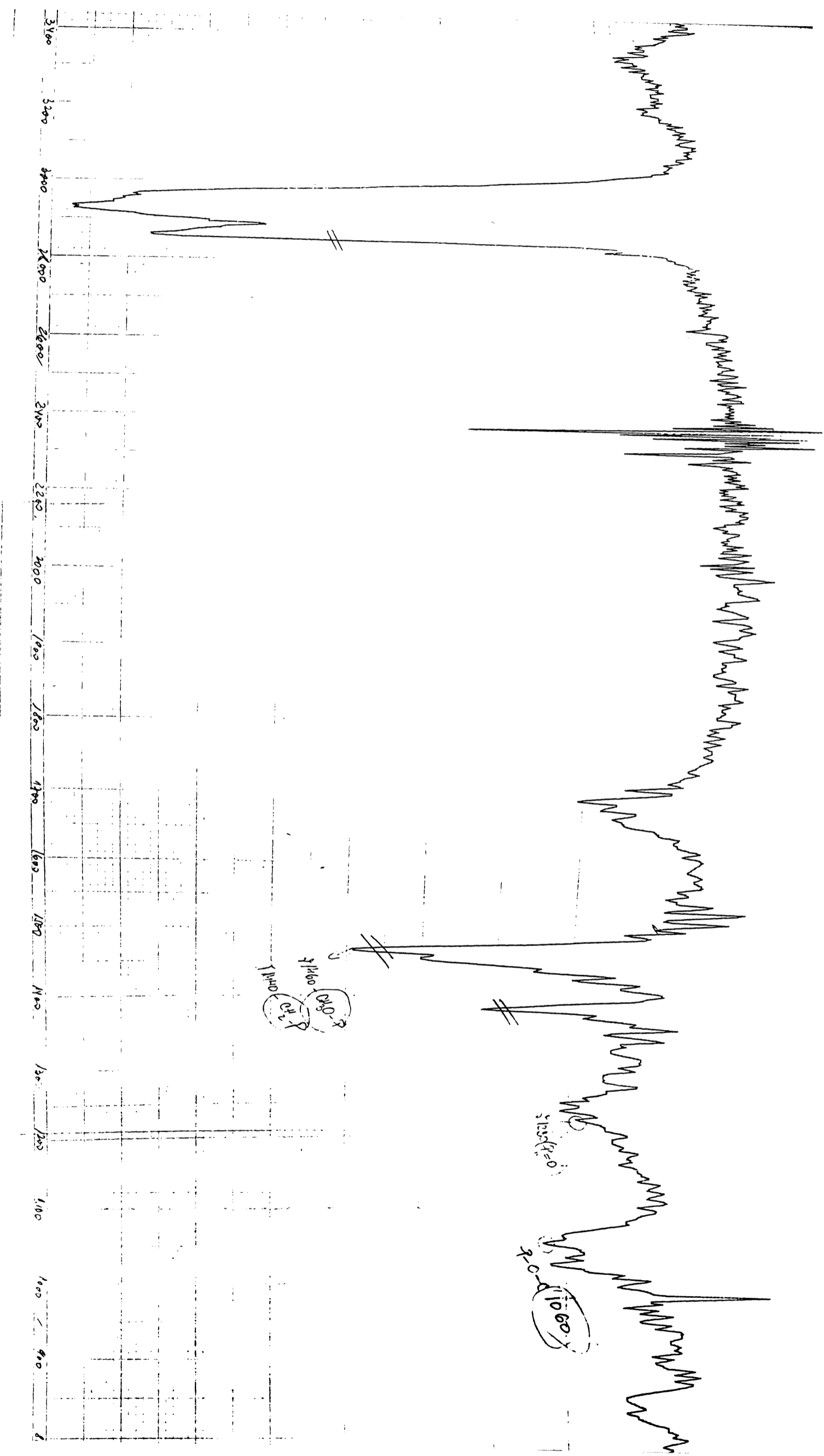


Fig. 15. Spectrul IR al o,c(dimetilfosforo)-3-propanamid sintetizate pe baza aditiei DMF-ului la acrilamida.

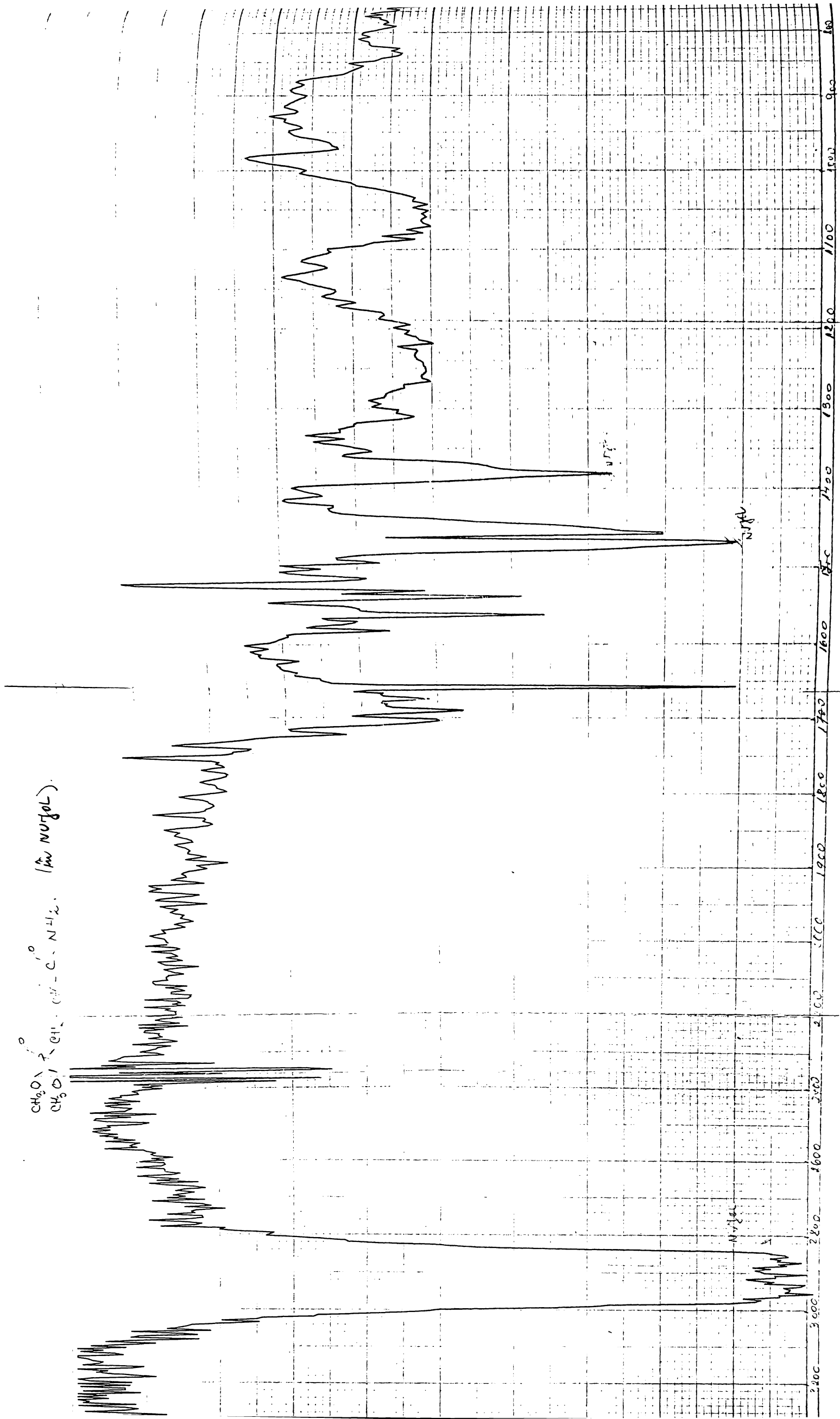


Fig. 16. Spectrul IR al o,o'(dimetilfosfono)-3-propionamidei sintetizate la faza Industrială.

Calculul rețetei de lucru:

$$v_I = 1 \text{ mol}; \mu_I = 110; m_I = 110 \text{ g } 100\% \quad m'_1 = \frac{110 \cdot 100}{27,94} = 393,7 \text{ g soluție de DMF în CHCl}_3$$
$$v_{II} = 1 \text{ mol}; \mu_{II} = 71; m_{II} = 71 \text{ g } 100\% \quad m'_2 = 72 \text{ g } 99\%.$$

Modul de lucru:

Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, termometru și pânne de picurare se introduc 393,7 g de soluție de dimetilfosfit în CHCl_3 , având compoziția: $\text{H}_3\text{C-OH}\% = 8,56$; $\text{CHCl}_3\% = 63,48$ și $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P(O)H}\% = 27,94$ (S.C. CHIMCOMPLEX - Borzești S.A.). Se introduc sub agitare 72 g de acrilamidă de puritate 99% (Cyanamid). După dizolvarea parțială a acesteia ($t = 20^\circ\text{C}$) se pornește adăugarea în picături a cca 38,5 ml de soluție metanolică de CH_3ONa . Temperatura se ridică de la sine la $t = 59-68^\circ\text{C}$ când are loc distilarea parțială a cca 146 g de azeotrop cu următoarea compoziție procentuală (stabilită la un cromatograf Carlo-Erba): $\text{CH}_3\text{OH}\% = 18,81$, $\text{CHCl}_3\% = 81,19$.

Masa de reacție este menținut sub agitare în intervalul de temperatură $80-90^\circ\text{C}$ timp de o oră după care este distilată sub vid pentru eliminarea totală a solventului și a nereacționalelor. Produsul din blaz este descărcat în stare topită și prin răcire se solidifică în masă. S-a determinat conținutul procentual de fosfor și s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 16,9\%$ față de $P\%_{\text{calculat}} = 17,12\%$ pentru formula $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$.

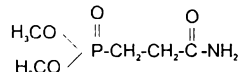
Modul de lucru (faza industrială)

Într-un reactor emailat cu volumul $V = 660 \text{ l}$, prevăzut cu agitator ancoră, teacă închisă pentru termometru, manta de încălzire-răcire, s-au introdus 425 kg de soluție de dimetilfosfit în CHCl_3 cu concentrația $c = 25\%$ și 68 kg de acrilamidă (Cyamid).

Masa de reacție se supune agitării și la temperatura de 20°C se începe adăugarea treptată a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu ($c = 28\%$). După adăugarea a cca 20 l de soluție de metoxid se observă creșterea temperaturii masei de reacție. Adăugarea catalizatorului se continuă până la observarea de efect exoterm, astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească $t = 50^\circ\text{C}$. Volumul total de metoxid este de cca 47 l. În continuare se menține masa de reacție sub agitare timp de 1 h la temperatura de 50°C după care se ridică temperatura până la $70-73^\circ\text{C}$ când începe distilarea unui azeotrop metanol-clorofom.

Cantitatea totală de distilat este de 211 kg având compoziția:

În continuare masa de reacție este supusă distilării sub vid pentru eliminarea completă a nereacționalelor și a solventilor. După terminarea distilării sub vid se ridică temperatura masei de reacție în intervalul $80-90^\circ\text{C}$ și se menține sub agitare timp de 1 oră pentru perfectarea reacției. Se răcește masa de reacție și se descarcă fosfonatul rezultat care se prezintă sub forma unei mase lichide. Analiza elementară a dus la următoarele rezultate: $P\%_{\text{găsit}} = 16,83\%$ față de $17,12\%$ calculat pentru produsul cu formula: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$. Spectrul IR a confirmat prezența următoarelor benzi caracteristice: 1465 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{C-O-P}$); $1435-1440 \text{ cm}^{-1}$ (P-CH_2) ceea ce a confirmat structura:



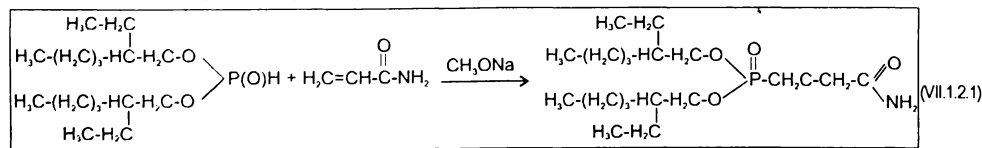
Produsul astfel rezultat a fost supus reacției de metilolare în următoarele condiții de lucru:

Într-un reactor de 600 l, emailat, cu manta de încălzire-răcire, prevăzut cu agitator ancoră, se introduc 185 kg de fosfonat (o,o'-dimetilfosfono)-3-propionamidă și 100 lg de soluție apoasă de formaldehidă cu concentrația de 29,5%. Se încălzește masa de reacție la temperatura de 60°C și se aduagă treptat cca 10 l de soluție apoasă de 40% NaOH astfel încât pH-ul masei de reacție să fie de 8,5.

Masa de reacție se menține sub agitare timp de 1 h. Produsul rezultat (280 kg) este analizat și se obțin următoarele rezultate: $\text{CH}_2\text{O}_{\text{reac}} = 0,7\%$, concentrația în substanță uscată = 69,5%. Produsul este utilizat la tratara ignifugă cu efect permanent a țesăturilor de bumbac.

VII.1.2. Sinteza 3[o,o'-di(2-etilhexil)fosfono]propionamidei

Chimismul reacției de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la acrilamidă:



Modul de lucru:

Într-un balon cu 4 găuri prevăzut cu agitator, termometru, pânne de picurare și refrigerent descendent se introduc 313 g de di(2-etilhexil)fosfit de puritate de 98% (sintetizat în prealabil din PCl_3 și 2-etilhexanol) și 72 g de acrilamidă 99% (Cyanamid USA).

Se încălzește masa de reacție treptat, sub agitare până la temperatura de 55°C , când are loc dizolvarea aproape integrală a acrilamidei în di(2-etilhexil)fosfit cu formarea unei soluții omogene. Se aduagă în picături cca 35-40 ml de soluție metanolică de CH_3ONa de concentrație de 23%.

După primele picături se observă un efect exoterm la început lent pentru ca apoi să devină foarte puternic astfel încât temperatura poate urca brusc până la 95°C . Concomitent are loc distilarea urmelor de metanol provenite de la soluția de metoxid.

Adăugarea de metoxid se face până la observarea de efect termic exoterm, după care se trece la perfectarea reacției prin încălzirea masei de reacție la $t = 95^\circ$ timp de 1 h. Produsul brut astfel obținut este spălat cu apă pentru îndepărtarea urmelor de acrilamidă nereacționată care trece în fază apoasă. Faza organică este supusă distilării sub vid pentru îndepărtarea di(2-etilhexil)fosfitului rămas nereacționat.

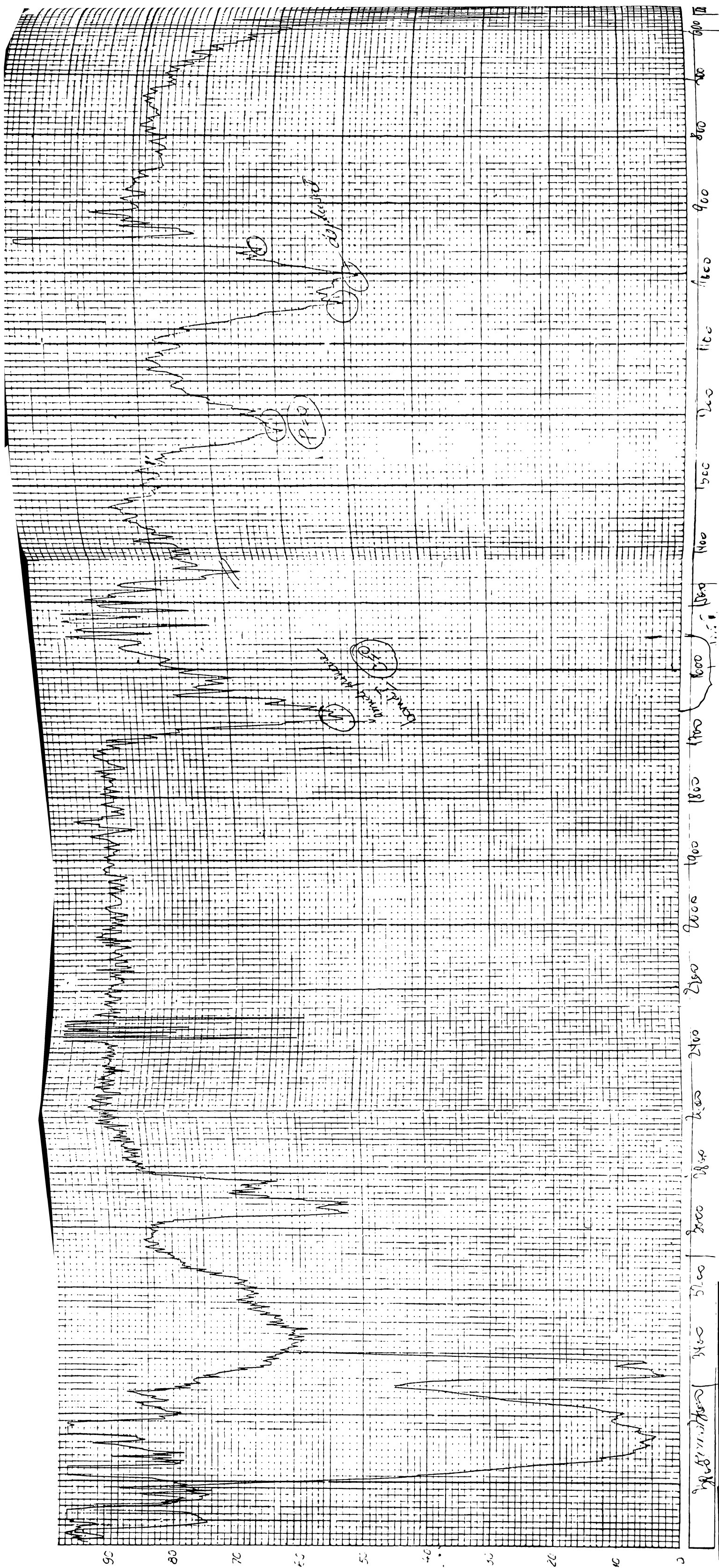
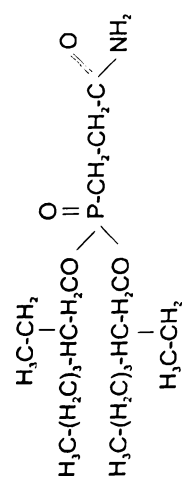


Fig. 17. Spectrul IR al 3[di(2-ethylhexil)fosfono]propionamidi:



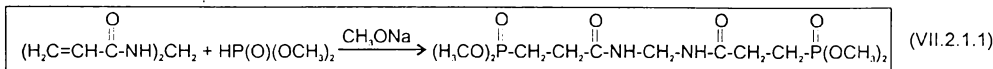
Produsul din blaz, di(2-etilhexil)fosfonopropionamida, se prezintă sub forma unui lichid limpede, de culoare slab-gălbuie, foarte vâscos (ca mierea). Spectrul IR al produsului se poate vedea în fig. 17.

Produsul este insolubil în ulei mineral și insolubil în apă dar este solubil în 2-etilhexanol și de asemenea se solubilizează în uleiul mineral de motoare termice în prezența 2-etilhexanolului.

VII.2. Sinteze de fosonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la N-metilen-bis-acrilamida

VII.2.1. Adiția DMF-ului la N-metilen-bis-acrilamida

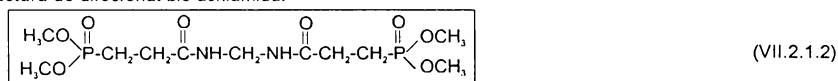
Chimismul reacției:



Modul de lucru:

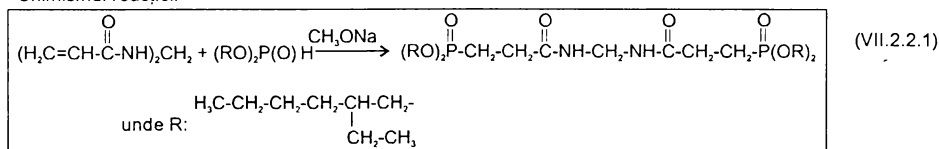
Într-un balon cu 4 găuri prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent se introduc 880 g de soluție de dimetilfosfit în cloroform cu concentrația de 250 g/l (S.C. CHIMCOMPLEX S.A. Borzești) și 155 g de N-metilen bis-acrilamidă de puritate 99% (S.C. "CHIMICA" Râșnov). Masa de reacție este încălzită sub agitare până la temperatura de 40°C când se începe adăugarea în porțiuni mici a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu. După adăugarea a cca 45 ml de soluție metanică de metoxid, se constată creșterea de la sine a temperaturii masei de reacție pe seama efectului exoterm al reacției. Temperatura se ridică până la 63-64°C când începe distilarea unui amestec azeotrop de metanol-cloroform. Adăugarea soluției metanolice de metoxid de sodiu se continuă până la manifestarea efectului exoterm al reacției. Volumul total al soluției metanolice de metoxid de sodiu este de cca 80 ml. Se ridică temperatura masei de reacție până la 80-85°C și se menține sub agitare la această temperatură timp de 1-2 ore, pentru perfectarea reacției.

Volumul de distilat colectat în timpul reacției este de 565 ml. În continuare masa de reacție este supusă unei distilări în vid pentru eliminarea totală a solvenților și a dimetilfosfitului nereacționat. În blaz se obține o masă topită de culoare alb-cenușie care se solidifică la răcire. Pentru produsul astfel obținut s-a determinat conținutul (%) de fosfor și s-a găsit P% = 16,28 față de 16,5% (calculat) care corespunde formulei $C_{20}H_{30}N_2O_8P_2$. Spectrul IR al produsului (fig. 18) scoate în evidență următoarele benzi: 1460 cm^{-1} (H₃C-O-P); 1440 cm^{-1} (-P-CH₂-); 1230 cm^{-1} (-P=O); 1060 cm^{-1} (P-O-C) ceea ce confirmă structura de difosfonat bis-acrilamidă:



VII.2.2. Adiția di(2-etilhexil)fosfitului la N-metilen-bis-acrilamida

Chimismul reacției:



Modul de lucru:

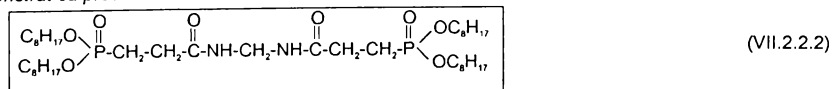
Într-un balon cu 4 găuri prevăzute cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refrigerent descendent se introduc 626 g de puritate 98% (sintetizat în prealabil pe baza reacției dintre PCl_3 și 2-etilhexanol) și 156 g de N-metilen bis-acrilamidă de puritate 98% (S.C. CHIMICA Râșnov). Se încălzește masa de reacție treptat până la temperatura de 55°C când se pornește adăugarea în picături a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu (c = 23%). După adăugarea a cca 50 ml de catalizator masa de reacție se încălzește de la sine iar temperatura se ridică până la cca 63-64°C când începe distilarea solventului din soluția de metoxid. Adăugarea soluției metanolice de metoxid se efectuează până la observarea de efect exoterm. Volumul total de soluție metanică de metoxid este de cca 93 ml. Se ridică temperatura masei de reacție în intervalul de temperatură de 80-90°C unde se menține sub agitare pentru perfectarea reacției timp de 1 oră.

Masa de reacție este supusă unei distilări sub vid înaintat pentru eliminarea nereacționatelelor. În blaz se obține un produs sub forma unei topituri care la răcire se solidifică în masă. S-a determinat conținutul procentual de fosfor al produsului din blaz și s-a găsit P% = 7,5% față de valoarea calculată $P\%_{calculat} = 8,09\%$ ce corespunde formulei:

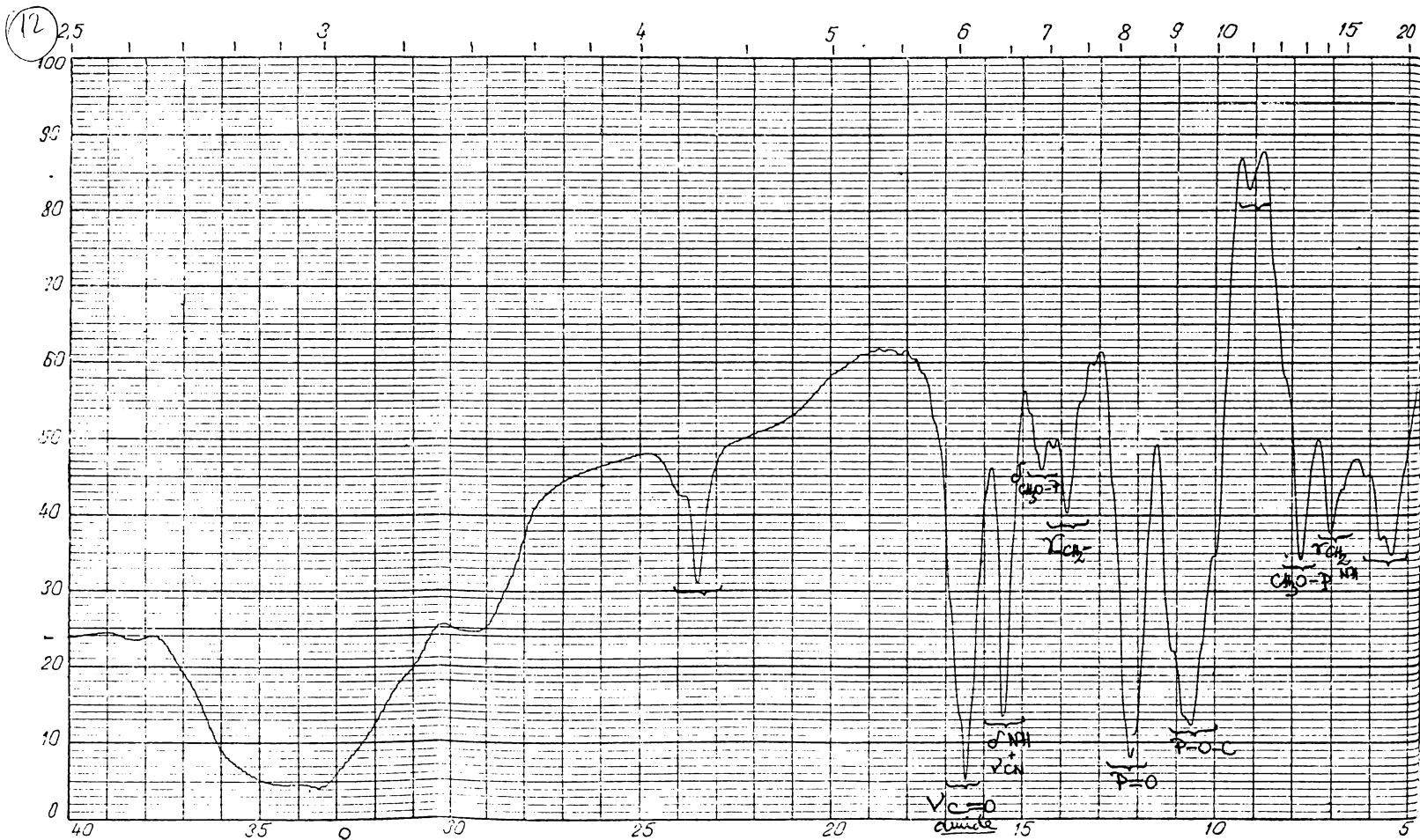
$C_{30}H_{60}N_2O_8P_2$
 Spectrul IR al produsului a confirmat prezența următoarelor benzi:

- 1460 cm^{-1} (C-O-P)
- 1440 cm^{-1} (-P-CH₂-)
- 1230 cm^{-1} (-P=O)
- 1060 cm^{-1} (-P-O-C-)

ceea ce a demonstrat că produsul are următoarea structură:



SPECORD



$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2$
 Probe 1
 Nr.
 Datum; Name 28.11.21 Vergleichsprobe KBr

Konzentration part KBr
 schichtdicke

Maßstab $\frac{1}{2} \times$
 Spalt 3
 Registrierzeit 4,4

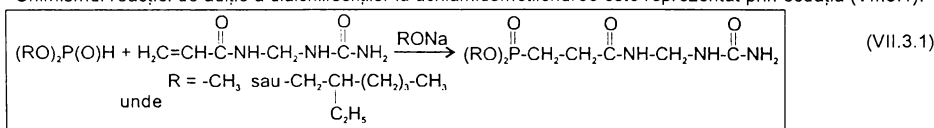
Verstärkung 1
 zeitkonstante 3
 Verzögerer 0,3

mit ~~ohne~~

Fig. 18. Spectrul IR al produsului: $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$

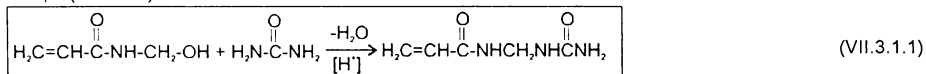
VII.3. Sinteze de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidometilenuree

Chimismul reacției de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidometilenuree este reprezentat prin ecuația (VII.3.1):

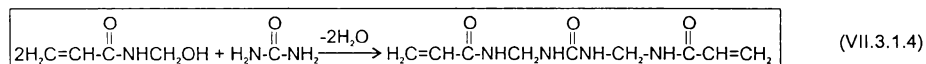
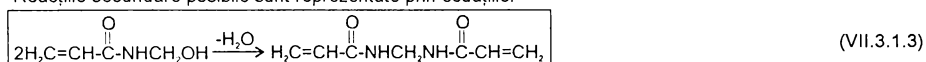


VII.3.1. Sinteza acrilamidometilenureei

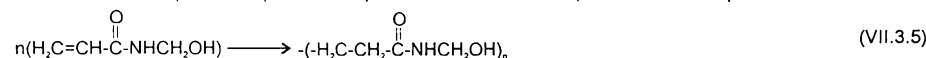
N-metilolacrilamida și ureea, în condițiile unei catalize acide, se pretează la o reacție de eliminare, reprezentată prin ecuația (VII.3.1.1).



Reacțiile secundare posibile sunt reprezentate prin ecuațiile:



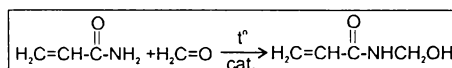
Pentru defavorizarea reacțiilor secundare se lucrează cu un exces mare de uree (raport molar 1:11 = 1:4). Reacția (1) este exotermă și de aceea este necesară răcirea exterioară pentru preluarea căldurii degajate. În prima fază la dizolvarea ureei în soluția apoasă a N-metilolacrilamidei are loc răcirea bruscă a amestecului reactant, procesul de dizolvare a ureei fiind puternic endoterm. Temperatura optimă de reacție este 20°C, temperaturile inferioare ducând la scăderea vitezei de reacție, iar temperaturile superioare favorizează reacțiile secundare de polimerizare:



Separarea produsului final se bazează pe solubilitatea lui mai scăzută în apă decât cea a reactanților, dar pentru a avea o separare cât mai avansată este necesar ca soluția inițială de N-metilolacrilamidă să aibă o concentrație de minimum 50%. La concentrații mai mici de 30% o bună parte a AAMU rămâne dizolvată în soluție și nu poate fi separată în condițiile unei filtrări obișnuite. Întrucât solubilitatea AAMU în apă depinde de temperatură este de dorit ca după perfectarea reacției la temperatura de 20°C, înainte de filtrare suspensia să fie răcită la temperatura de 0°C, pentru a se favoriza o separare avansată a produsului. Concentrația optimă a soluției de N-metilolacrilamidă se realizează fără probleme în condițiile utilizării unei soluții apoase de formaldehidă cu concentrația de 30+40% CH₂O.

VI.3.1.1. Sinteza N-metilolacrilamidei (AAM)

Ecuația reacției chimice care stă la baza procesului de obținere a AAM este următoarea:



Reactivii utilizați sunt:

- acrilamidă 99% (Cyanamid)
- soluție apoasă formol (S.C. VICTORIA S.A.)
- hidroxid de sodiu (cataliză bazică)
- NaNO₂ (inhibitor de polimerizare)
- Et₃N (catalizator)

Prezentarea instalației de laborator (fig. 24)

1. Motor
2. Tija agitatorului
3. Termometru
4. Refrigerent ascendent
5. Paleta agitatorului
6. Baie cu apă
7. Balon cu 4 gâturi
8. Pâlnie de picurare*
9. Stativ

* Pâlnia de picurare se utilizează numai în etapa de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea.

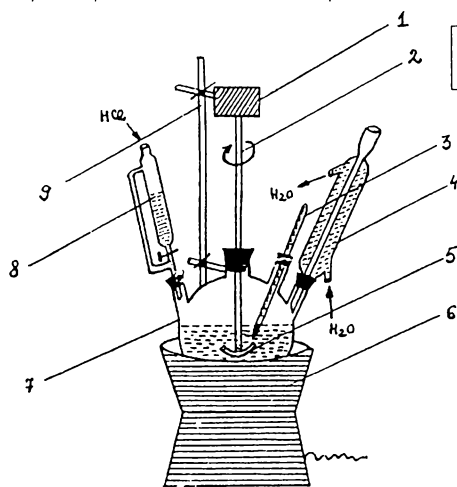


Fig. 24. Schema instalației de laborator utilizate la prepararea N-metilolacrilamidei

Varianta 1 (catalizator NaOH sol. apoasă)

Într-un balon de 1 l se amestecă 295 g soluție apoasă 32,5% CH_2O , 1,9 ml NaOH% și 0,05 g NaNO_2 și sub agitare se adaugă 230 g acrilamidă 98%. În timpul dizolvării acrilamidei, temperatura masei de reacție scade cu 6°C. Masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 h, interval în care temperatura crește la $t = 27-32^\circ\text{C}$. După atingerea temperaturii de 32°C , amestecul de reacție este menținut 1 h sub agitare pentru perfectarea reacției, după care masa de reacție este lăsată să se răcească până la temperatura de $15-20^\circ\text{C}$. Metodele de analiză utilizate pentru urmărirea cineticii reacției și determinarea conversiei sunt descrise mai jos la paragraful VI.1.3.1.1.1.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 1 și 2 în care s-au făcut următoarele notații:

- g = masa probei de N-metilolacrilamidă folosită la analiză
- V_0 = volumul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesar titrării probei de analiză
- V_1 = volumul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesar titrării probei martor
- $\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{total}}$ = concentrația în CH_2O totală (legată + nereacționată)
- V_0' = volumul de NaOH necesar titrării probei de analizat
- V_1' = volumul de NaOH necesar titrării probei martor
- $\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}}$ = concentrația în $\%\text{CH}_2\text{O}$ liberă
- C_{AAM} = concentrația procentuală în acrilamidă metilolată.

Tabel nr. 1. Rezultatele experimentale pentru determinarea valorilor $C_{\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}}}$, $C_{\text{CH}_2\text{O}_{\text{total}}}$ și C_{AAM} .

Nr. sintezei	g[g]	V_0 [ml]	V_1 [ml]	$\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{total}}$	V_0' [ml]	V_1' [ml]	$\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}}$	C_{AAM} [%]
1	1,1001	6,9	19,5	17,18	2,1	1	0,97	54
2	1,6175	4,3	19,5	14,095	1,1	1	0,66	47,25
3	1,2669	10,2	19,5	11,01	1,1	1	0,07	36,83

Tabel nr. 2. Rezultatele experimentale pentru determinarea lui x_{AA} :

Nr. sintezei	m_{AA} [g]	C_{AA} [%]	$m_{\text{CH}_2\text{O}}$ [g]	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ [%]	V_{NaOH} [ml]	$V_{\text{Et}_3\text{N}}$ [ml]	m_{NaNO_2} [g]	t [°C]	pH	$\tau_{\text{reacție}}$	$\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{total}}$	$\%\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}}$	C_{AAM} [%]	x_{AA}
1	230	99	284	33,7	1,9	-	0,05	11-32	9,5-10	235	17,18	0,97	54	86,5
2	230	99	295	32,5	1,9	-	0,05	10-32	9,5-10	270	14,095	0,66	47,25	77,35
3	218	99	277	32,5	-	8,3	0,1	15-50	9-10	90	11,01	0,07	36,83	60,6

Concluzii:

Din tabelul de mai sus se observă că, condițiile optime de sinteză se realizează la următoarele valori: raportul molar AA : $\text{CH}_2\text{O} = 1 : 1,006$; $t = 10-32^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9,5-10$; $\tau = 235$ min.

Metoda de obținere a AAM plecând de la acrilamidă și formaldehidă în prezență de trietilamină, prezintă avantajul unui timp de reacție mai redus dar procedeul prezintă o serie de alte dezavantaje: condiții de temperatură mai ridicate, o conversie a AA mai scăzută; iar catalizatorul Et_3N este mai greu accesibil decât NaOH.

VII.1.3.1.1.1. Metode de analiză și caracterizare a N-metilolacrilamidei

1. Determinarea concentrației față de dubla legătură

1.1. **Principiul metodei:** constă în adăugarea bromului la dubla legătură, excesul de brom eliberând iodul din KI, care este titrat cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în prezență de amidon.

1.2. Aparatură și reactivi:

- baloane cotate de 100 ml
- pahare Erlenmeyer cu dop rodat
- balanță analitică
- pipete
- apă distilată
- soluție bromură bromat 0,1 n
- HCl concentrat
- soluție KI 20%
- soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1n cu factor cunoscut
- amidon soluție 1% proaspăt preparată

1.3. Modul de lucru:

Într-un balon cotelat de 100 ml se introduc în prezență de apă distilată (10 ml) 0,9-1 g AAM. Se aduce la semn cu apă distilată și se agită. Într-un pahar Erlenmeyer cu dop rotat se introduc din biuretă 35 ml soluție bromură/bromat 0,1 n, 10 ml probă din balonul cotelat (cu pipeta) și 5 ml HCl concentrat. Se ține în întuneric 20 minute după care se adaugă 5 ml KI 20%. Iodul eliberat se titrează cu o soluție de $K_2S_2O_8$ 0,1 n în prezența amidonului până la virajul incolor.

Paralel se execută o probă martor utilizând aceleași cantități de reactivi dar introducând în loc de 10 ml probă 10 ml apă distilată.

1.4. Exprimarea rezultatelor

Concentrația în N-metilolacrilamidă (față de dubla legătură) se calculează cu relația:

$$\%AAM = \frac{0,00505(V_0 - V_1) \cdot f \cdot \frac{100}{10}}{g} \cdot 100$$

unde: V_0 = ml de soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n folosiți la titrarea probei martor
 V_1 = ml de soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n folosiți la titrarea probei de analizat
 f = factorul soluției de $Na_2S_2O_3$
 g = cantitatea de substanță luată în lucru (g)
0,00505 = cantitatea de AAM titrată de 1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$

2. Determinarea conținutului în CH_2O total

2.1. Principiul metodei - constă în determinarea formaldehidei legate și libere din produs care dă posibilitatea de a controla reacția de condensare, conținutul total de formaldehidă se va determina prin metoda iodometrică.

2.2. Aparatură și reactivi:

- baloane cotate de 100 ml
- balanța analitică
- pahare Erlenmeyer cu dop rotat
- apă distilată
- pipete
- soluție de iod 0,1 n proaspăt preparată
- soluție de NaOH 1 n
- soluție de H_2SO_4 20%
- $Na_2S_2O_3$ 0,1 n
- Amidon 1% proaspăt preparat

2.3. Modul de lucru:

Din soluția obținută la pct. 1.3. se iau 10 ml cu pipeta și se trec într-un pahar Erlenmeyer cu dop rotat. Se adaugă 20 ml soluție de iod 0,1 n proaspăt preparată și 10 ml soluție de NaOH 10%. Se închide vasul și se ține la întuneric timp de 20 minute, după care se adaugă 15 ml acid sulfuric 20%. Iodul pus în libertate se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,1 n în prezență de amidon până la virajul incolor.

În paralel se execută o probă martor cu aceeași cantitate de reactivi, introducându-se în loc de 10 ml probă, 10 ml apă distilată.

2.4. Exprimarea rezultatelor

Concentrația în formaldehidă totală (legată + nereacționată) este:

$$\%CH_2O_{total} = \frac{1,5 \cdot f \cdot (V_0 - V_1)}{g}$$

unde: f = factorul soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n
 V_0 = volumul de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n folosit la titrarea probei martor
 V_1 = volumul de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n folosit la titrarea probei de analizat
 g = cantitatea de substanță luată în lucru (g)
1,5 = cantitatea de CH_2O titrată de 100 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n

3. Determinarea conținutului în formaldehidă liberă

3.1. Principiul metodei: se bazează pe reacția specifică alchidelor de a forma oxime cu clorhidratul de hidroxilamină și titrarea acidului clorhidric eliberat.

3.2. Aparatură și reactivi: baloane cotate de 100 ml; pahare Erlenmeyer cu dop rotat; balanță analitică; pipete; apă distilată; soluție de clorhidrat de hidroxilamină 0,1 n; soluție de NaOH 0,1 n cu factor cunoscut; soluție de 0,1% albastru de metilen în apă soluție 0,1% galben de metil în alcool (alcool 90%).

3.3. Modul de lucru:

Într-un pahar Erlenmeyer de 200-300 ml se introduc 50 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină 0,1 n din biuretă și 25 ml din soluția obținută la punctul 1.3 neutralizată în prealabil în prezența indicatorului mixt până la virajul de la verde la violet.

Se lasă proba în repaos 30 minute, timp necesar ca reacție de oximare să fie completă, după care se titrează cu NaOH 0,1 n adăugând 2 picături de albastru de metilen și 2 picături galben de metil. Proba virează din albastru violet în verde.

În paralel se execută o probă martor cu 50 ml de clorhidrat de hidroxilamină și 25 ml apă distilată titrând aciditatea liberă a clorhidratului de hidroxilamină.

3.4. Exprimarea rezultatelor

Relația pentru calculul concentrației în formaldehidă liberă (nereacționată) este următoarea:

$$\%CH_2O_{liber} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f \cdot 0,003 \cdot \frac{100}{25}}{g} \cdot 100$$

unde: V_1 = volumul (ml) soluție de NaOH 0,1 n folosiți la titrarea probei de analizat
 V_0 = volumul (ml) soluție de NaOH 0,1 n folosiți la titrarea probei martor (ml)
 f = factorul soluției de NaOH 0,1 n
 g = masa probei (g) luate la analiză

4. Determinarea concentrației în N-metilolacrilamidă

Concentrația în N-metilolacrilamidă se determină cu ajutorul relației de mai jos:

$$\%C_{AAM} = [\%CH_2O_{totală} - \%CH_2O_{liberă}] \cdot \frac{101}{30}$$

unde: $\%CH_2O_{totală}$ = este dată de relația de la punctul 2.4

$\%CH_2O_{liberă}$ = este dată de relația de la punctul 3.4

unde 101 = masa moleculară a N-metilolacrilamidei

30 = masa moleculară a formaldehidei

Obținerea N-metilolacrilamidei într-o instalație microplot Simax

Instalația microplot este reprezentată schematic în fig. 25 și este constituită dintr-un reactor SIMAX cu volumul de 20, prevăzut cu o serpentină interioară din sticlă conectată la un criostat MK 70, agitator tip ancoră și capac cu ștufuri pentru alimentare, termometru etc.

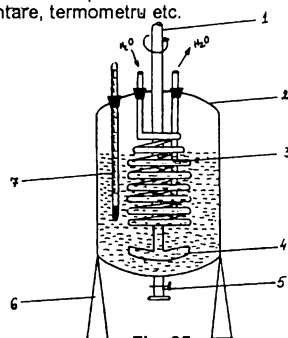


Fig. 25.

Legenda:

1. Tija agitatorului
2. Vasul de reacție SIMAX
3. Serpentină
4. Paleta agitatorului
5. Robinet de evacuare
6. Suport
7. Termometru

Modul de lucru:

Într-un reactor SIMAX cu $V = 20$ l se introduc cantitățile corespunzătoare de soluție apoasă ce CH_2O , soluție apoasă de NaOH și cea de $NaNO_2$. Sub agitare se adaugă cantitatea calculată de acrilamidă.

În timpul adăugării acrilamidei, temperatura masei de reacție scade sub $6^\circ C$. În continuare, masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 h, interval în care temperatura crește la $t = 27-32^\circ C$. După atingerea temperaturii de $32^\circ C$, amestecul de reacție este menținut 1 h sub agitare pentru perfectarea reacției, după care masa de reacție este lăsată să se răcească până la temperatura de $15-20^\circ C$. Metodele de analiză sunt descrise anterior la paragraful VII.1.3.1.1.1.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabel nr. 3. Rezultatele experimentale la sinteza N-metilolacrilamidei (faza pilot SIMAX)

Sinteză	m_{AA} [g]	C_{AA} [%]	m_{CH_2O} [g]	C_{CH_2O} [%]	V_{NaOH} [ml]	m_{NaNO_2} [g]	$t^\circ C$	pH	τ_{reac} [min]	m_{prod} [g]	m_{crist} [g]	C_{AAM} sol	C_{AAM} crist	η %	pt [$^\circ C$]
1	4592	98	6400	29,87	38	1	2-32	9,5-10	270	1100	550	43	70,22	69,8	72-73
2	6888	98	10241	28	57	1,5	3-32	9-10	280	17180	580	54	68,18	72,3	73-74

Tabel nr. 4. Rezultatele experimentale la analiza AAM

Analize - AAM soluție								Analize - AAM cristalizată							
m [g]	V_0 [ml]	V_1 [ml]	$\% CH_2O$	V_0' [ml]	V_1' [ml]	$\% CH_2O_b$	C_{AAM} [%]	m [g]	V_0 [ml]	V_1 [ml]	$\% CH_2O$	V_0' [ml]	V_1' [ml]	$\% CH_2O_b$	C_{AAM} [%]
1,6896	3,8	19,5	14	2,2	0,8	0,010	43	1,1719	3,2	19,5	20,86	1,1	0,9	0,0016	70,22
1,3882	4,6	19,5	16,1	2,2	0,7	0,0013	54,0	0,7383	6,2	19,7	25,6	1	0,9	0,0013	86,18

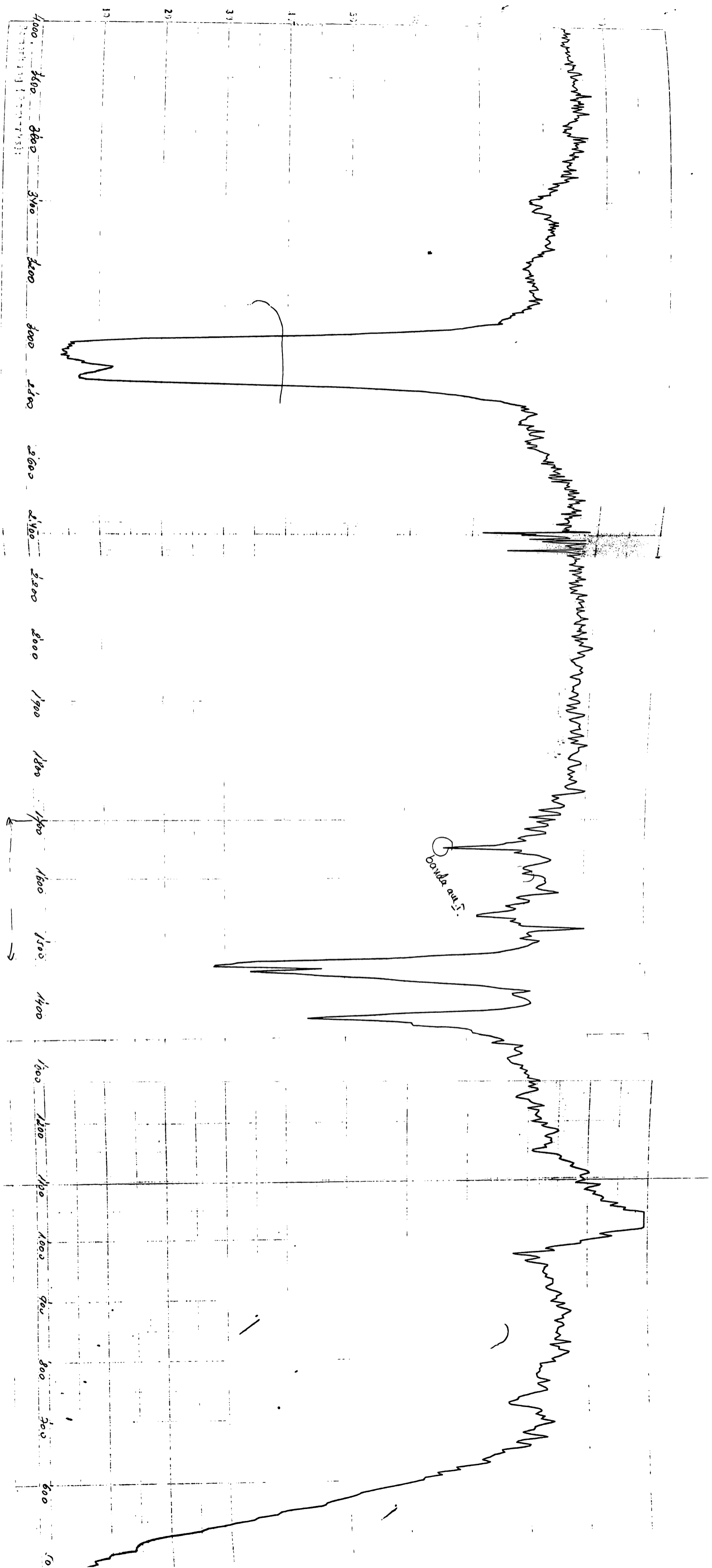


Fig. 25. Spectrul IR al produsului acetylamidomellituric: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
 (faza laborator).

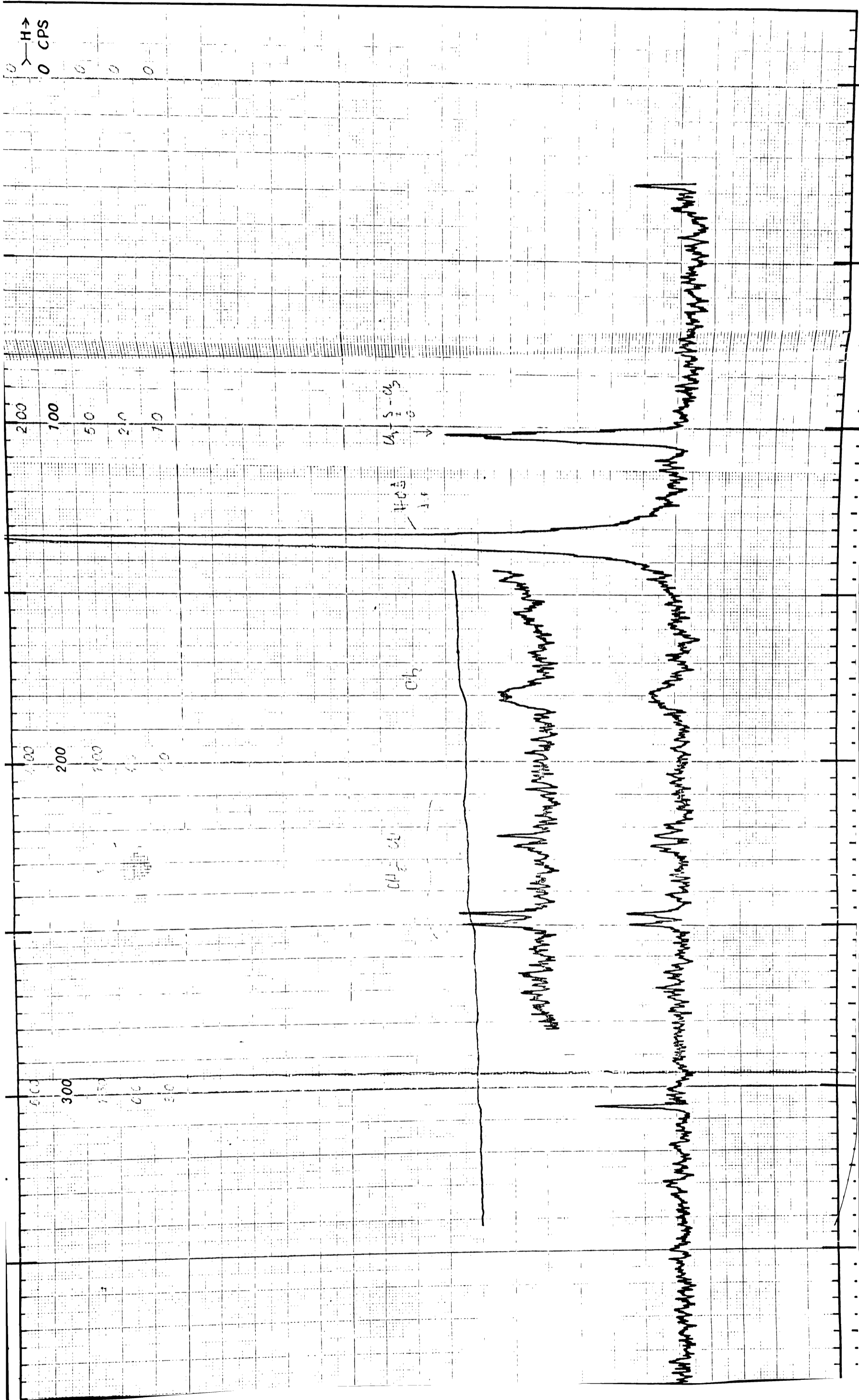


Fig. 26. Spectrul RMN al produsului acrilamidor

(faza labor

VII.3.1.2. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND REACȚIA DE CONDENSARE A N-METILOACRILAMIDEI CU UREEA ÎN CATALIZA ACIDĂ

VII.3.1.2.1. Faze laborator

Instalația de laborator cu care s-a efectuat studiul experimental este reprezentată schematic în fig. 24 și este aceeași instalație ca cea utilizată la N-metilolarea acrilamidei.

Modul de lucru general:

Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare se introduce o soluție de acrilamidă N-metilolată răcită în prealabil la $t = 0^\circ\text{C}$ și cantitatea corespunzătoare de uree, astfel încât raportul molar uree și AAM = 1:3 + 1:4. Se adaugă acid clorhidric sub forma unei soluții apoase ($c = 35\text{-}36\%$) până la un $\text{pH} = 1$ și se menține sub agitare timp de 15 ore la temperatura $t = 20^\circ\text{C}$. Acrilamidometilenureea formată cristalizează din masa de reacție și se secară prin filtrare la rece. Precipitatul se spală cu apă rece (sau amestec apă-gheață) până la un $\text{pH} = 5\text{-}6$, după care se usucă la $t = 60\text{-}80^\circ\text{C}$ timp de $\tau = 5\text{-}6$ ore.

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru s-au efectuat mai multe sinteze în care s-a urmărit influența variației diferiților parametri (raport molar, pH , timp de reacție, concentrația reactanților, temperatura) asupra conversiei și purității produsului. Rezultatele experimentale sunt prezentate sintetic în tabelul 4.

Metodele de analiză pentru N-metilolacrilamidă sunt descrise la paragraful 1.3.1.1 iar cele pentru uree și acrilamidometilenuree sunt descrise în cele ce urmează.

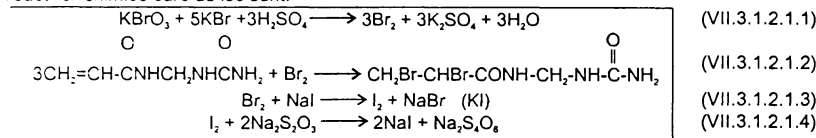
Spectrul RMN și IR al produsului sintetizat în faza laborator sunt prezentate în fig. 26 și respectiv fig. 27, 28, 29.

Metode de caracterizare a Acrilamidometilen-ureei

1. Determinarea concentrației în acrilamido-metilen-uree

1.1. **Principiul metodei:** se bazează pe reacția dublei legături cu bromul, reacția cu un exces de bromură/bromat în mediu acid iar excesul de brom se determină iodometric.

Ecuațiile reacțiilor chimice care au loc sunt:



1.2. **Reactivi utilizați:** soluție bromură-bromat 0,1 N; H_2SO_4 6 N (3 ml H_2SO_4 conc + 7 ml H_2O distilată); soluție de 20% tiosulfat de sodiu 0,1 N.

1.3. **Modul de lucru:** Se cântăresc 0,5 g AAMU într-un balon cotel de 50 ml și se aduce la semn cu apă distilată. Se iau în lucru 5 ml din această soluție și se adaugă 25 ml soluție bromură-bromat 0,1 N și 2 ml H_2SO_4 6 N. Se lasă în repaos 20 minute după care se adaugă 5 ml iodură de potasiu 20%. După încă 20 minute de repaos proba se titrează cu tiosulfat de sodiu până la virajul incolor.

Paralel se execută o probă martor utilizând aceleași cantități de reactivi dar introducând în loc de 50 ml probă, 50 ml apă distilată.

1.4. Exprimarea rezultatelor

Concentrația în AAMU se calculează cu relația:

$$\% \text{AAMU} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot M}{2 \cdot 10 \cdot g \cdot \frac{5}{50}} \quad (\text{VII.3.1.2.1.5})$$

unde: V_1 = volumul de tiosulfat de Na cu care s-a titrat proba martor [ml]
 V_2 = volumul de tiosulfat de Na cu care s-a titrat proba de analizat [ml]
 M = masa moleculară a AAMU; $M = 143$
 N = normalitatea soluției de tiosulfat de sodiu; $N = 0,1$
 g = masa de AAMU luată pentru analiză [g]

Deci concentrația în AAMU se calculează cu relația:

$$\% \text{AAMU} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot g \cdot \frac{5}{50}} \quad (\text{VII.3.1.2.1.6})$$

2. Metode de analiză pentru uree

2.1. Determinarea conținutului procentual de azot

Principiul metodei: descompunerea probei cu H_2SO_4 conc. la cald. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obținut se tratează cu formaldehidă în exces și se titrează cu NaOH față de indicatorul mixt.

Reactivi: acid sulfuric, $d = 1,84$; NaOH 30%; indicator mixt: 0,5 g fenolftaleină + 0,5 g timolftaleină, $\text{pH} = 9,9$ se dizolvă în 100 cm^3 de alcool etilic; formaldehidă: soluție apoasă 20% neutralizată cu NaOH, față de indicatorul mixt.

Modul de lucru:

Într-un Erlenmeyer de 300 cm^3 se introduce cantitativ (prin spălare cu 20 cm^3 apă distilată) o probă de uree de cca 1 g (cântărită precis). Se adaugă 10 cm^3 de acid sulfuric și în vederea evitării pierderii de uree sau acid sulfuric se introduce în gâtul vasului o pâlnie de sticlă pentru conducerea vaporilor. Vasul se încălzește pe o sită de azbest, până la apariția vaporilor de SO_2 , și încă 15 min. După răcire se introduc 1-2 picături indicator mixt și se neutralizează excesul de acid

cu soluție de NaOH 30% până aproape de punctul final și apoi cu soluție NaOH până la virajul indicatorului la albastru. În cazul depășirii punctului de neutralizare se readuce proba la reacție neutră cu acid sulfuric 1 n.

În soluția neutralizată se adaugă 40 cm³ formaldehidă și 5 picături indicator mixt (devine soluția incoloră). Se lasă 2 minute, apoi se titrează cu NaOH până la apariția culorii verde-violet a indicatorului care persistă 1 min.

Conținutul în N raportat la substanța uscată:

$$\%N = \frac{V \cdot 0,014 \cdot 100}{m} \cdot \frac{100}{100-U} \quad (\text{VII.3.1.2.1.7})$$

unde: V = volumul soluției NaOH 1 n, utilizat la titrare
 0,014 = cantitatea de N (în g) corespunzătoare la 1 cm³ soluție NaOH 1 n
 m = masa probei de uree luate în lucru
 U = conținutul de apă al probei de uree, în %.

2.2. Determinarea conținutului de apă

În vasul de titrare, 10 cm³ alcool anhidru se titrează cu soluție Karl-Fischer până la punctul final. Se adaugă la probă uree cântărită și se titrează cu soluție Karl-Fischer până la punctul final.

$$\%apă = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100 \quad (\text{VII.3.1.2.1.8})$$

unde: V = volumul soluției K.F. utilizat la titrare
 T = titrul soluției K.F.
 m = masa probei de uree granulată

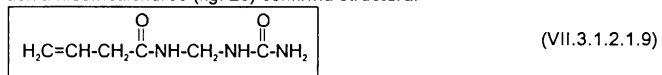
2.3. Metode spectroscopice

2.3.1. Spectroscopie IR: Spectrele IR ale produsului sintetizat **Acrilamido-metilen-uree**, izolat și purificat după mai multe spălări și uscat până la o puritate de 98-99% sunt prezentate în figurile 25, 27, 28 și 29, din care rezultă că există două tipuri de vibrații pentru grupurile amidice:

$$\nu_1 = 1560 \text{ cm}^{-1} \text{ și } \nu_2 = 1660 \text{ cm}^{-1}.$$

2.3.2. Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară

Spectrul RMN al produsului acrilamidometilenuree (fig. 26) confirmă structura:



Tabel nr. 4. Rezultatele experimentale la studiul reacției de condensare a N-metilol acrilamidei cu uree

Nr.	Reactanți										Condiții de reacție					Produsi de reacție						
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHCH}_2\text{OH}$ (I)					$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ (II)					HCl (III)					temp. reacție (°C)	timp (h)	m_p	C%	m_{max}	%	Observații
	v moli	m100% (g)	C (%)	m_1 (g)	v moli	m100% (g)	C (%)	m_1 (g)	V (ml)	m100% (g)	v moli	v moli	rap. molar I:II:III moli/moli									
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19			
1.	1	101	53,6	189	3	180	98	184	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20-25	12	175	75	130	90	p.t. = 260°C ușor filtrabil			
2.	1	101	53,6	189	3	180	98	184	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20-25	24	160	75	120	83	pH = 1-1,5			
3.	2	202	53,6	378	6	360	98	368	98	41	1,13	1 : 3 : 1,13	20-25	15	350	80	260	87	crst. = 4 h			
4.	1	101	56	180	3	180	98	184	34	14	0,39	1 : 3 : 0,39	20-25	15	250	50	125	84	p.t. = 184-188			
5.	1	101	56	180	1	60	98	61	25	10	0,27	1 : 1 : 0,27	20	15					polimerizat			
6.	1	101	53,6	188	3	180	98	184	58	24	0,67	1 : 3 : 0,67	20	12	175	80	140	93	p.t. = 260°C			
7.	1	101	53,6	188	3	180	98	184	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20	15	160	75	120	83				
8.	1	101	53,6	188	3	180	98	184	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20	15	165	70	115	80				
9.	1	101	53,6	188	3	180	98	184	98	41	0,57	1 : 3 : 1,13	20	15	260	50	125	84				
10.	1,5	151,5	38	397	4,5	270	98	275	95	40	1,09	1 : 3 : 1,09	20	15	250	80	200	62	greu filtrabil			
11.	2,25	228	38	600	6,75	405	98	415	50	21	0,57	1 : 3 : 0,25	20	15								
12.	2,25	228	38	600	6,75	405	98	415	65	27,3	0,75	1 : 3 : 0,75	20	22	300	75	225	69	greu filtrabil			
13.	2,25	228	38	600	6,75	405	98	415	70	29,4	0,8	1 : 3 : 0,8	20-25	15	200	65	130	90				
14.	1	101	57	177	3	180	98	184	80	34	0,92	1 : 3 : 0,92	20	15	190	70	132	92				
15.	1,5	151,5	57	265,7	4,5	270	98	275,5	80	34	0,92	1 : 3 : 0,92	20	15	230	82	188	65				
16.	2	202	56	360	6	360	98	367,3	65	27	0,76	1 : 3 : 0,76	20	15	255	99,8	254	89				
17.	2	202	36	561	6	360	97	371	80	33,6	0,92	1 : 3 : 0,46	20	15	115	77,9	89,5	62	=18,8			
18.	1	101	36,7	280,5	4	240	97	247	35	14,7	0,4	1 : 1 : 0,4	20	15	120	95	113,9	79				
19.	1	101	36,7	280,5	3	180	97	185,5	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20	15	140	95	133	93				
20.	1	101	36	280,5	4	240	97	247,42	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20	15								
21.	1	101	36	280,5	3	180	95,7	189,4	50	21	0,57	1 : 3 : 0,57	20	15								
22.	1	101	36	280,5	3	180	95	189,4	35	14,7	0,4	1 : 3 : 0,4	20	15								

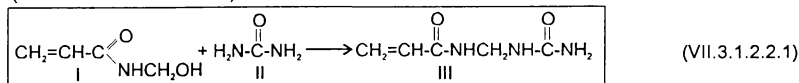
VII.3.1.2.2. Faza pilot (reactor SIMAX)

Mod de lucru: exemplul 1.

Într-un reactor de sticlă SIMAX cu capacitatea de 25 litri prevăzut cu agitator-palete, serpentină de răcire-încălzire, și termometru se introduc 5345 g soluție 56% acrilamidă metilolată (2993,19 g 100%, respectiv 29,63 moli) și în soluția răcită la 10°C se introduc sub agitare 5442,8 g uree 98% (88,89 moli).

Amestecul se răcește de la sine până la 6-8°C. Se adaugă în porțiuni mici 620 ml soluție de HCl 36% astfel încât pH-ul mediului de reacție să fie 1. Se menține sub agitare timp de 20 h la $t = 10^\circ\text{C}$ după care se descarcă masa de reacție sub formă de suspensie cu $V = 10$ litri, $m = 10,5$ kg. Se filtrează la vid pe un filtru Nuce, iar precipitatul se spală repetat în mai multe serii cu 15 litri apă. Precipitatul este uscat în etuvă la $t = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ h. Au rezultat 3300 g de precipitat cu $C = 73,6\%$. Masa filtratului (soluția mună) a fost de 7200 g având concentrația față de dubla legătură $\text{C}=\text{C} < = 6,14\%$.

Sarja a II-a (reactor SIMAX V = 25 litri)



$$v_{\text{I}} = 40 \text{ moli}; m_{\text{I}} = 40 \cdot 101 = 4040 \text{ g}; m_{\text{sol } 36\%} = \frac{404 \cdot 100}{36} = 11222 \text{ g}; V_{\text{sol}} = 10250 \text{ ml}$$

$$v_{\text{II}} = 120 \text{ moli}; m_{\text{II}} = 120 \cdot 60 = 7200 \text{ g}; m_{95\%} = \frac{7200 \cdot 100}{95} = 7578,9 \text{ g}; V_{\text{HCl}} = 1400 \text{ ml sol. } 36\%$$

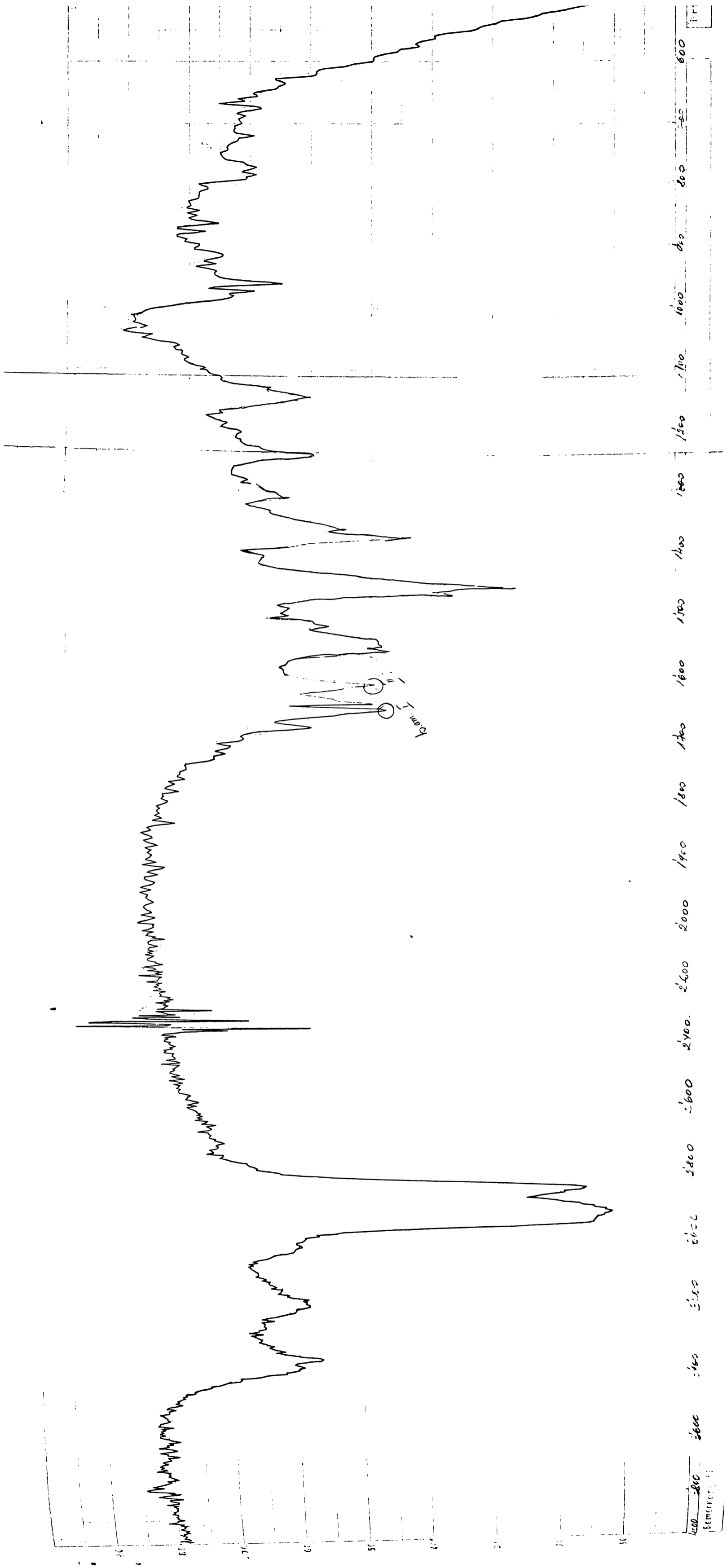
Modul de lucru:

Într-un reactor SIMAX cu capacitatea de 20 litri se introduc 11222 g soluție acrilamidă metilolată cu concentrație de 36% ($V_{\text{sol}} = 10250 \text{ ml}$, $m_{100\%} = 4040 \text{ g}$, $v = 40 \text{ moli}$) și 7578,9 kg uree tehnică cu $C = 95\%$ (7200 g 100%, $v = 120 \text{ moli}$). Temperatura amestecului de reacție scade de la sine de la 10°C la -5°C . Se adaugă în picături 1400 ml acid clorhidric 36% astfel încât $\text{pH} = 1$. Se iau probe în timp pentru efectuarea unui studiu cinetic. După 15 h, masa de reacție (19,5 kg) sub formă de suspensie este filtrată și rezultă 8 kg precipitat umed cu concentrația în $\text{C}=\text{C} < = 47,62\%$ și 10 kg filtrat (9,5 l).

Spectrul IR al produsului sintetizat este reprezentat în fig. 25

Tabel nr.5. Rezultatele experimentale privind reacția de condensare a AAM cu uree (faza pilot-SIMAX V = 25 l)
R_mAAM (1) : uree (II) = 1 : 3

τ (min)	Amestec reactant					Compoziția amestecului de reacție												
	V (l)	t (°C)	pH	V _{HCl} (ml)	Obs.	V _{med.} (l)	m _f (g)	m _i (g)	Analize				$\text{C}=\text{C} <$					
									CH ₂ O tot. %	CH ₂ O lib. %	CH ₂ O leg. %	CAAM %	m _p	V _m	V _p	V		
0	16	-10	4	0	A' nediz.													
30	16,5	-5	2-3	500	"													
60	16,7	-3	2	825	"													
90	16,9	4	2	900	"													
120	17	10	2	975	"				29,2	1,11	28,09		0,21	23	22,3	1,3		
240	17,4	17	1	1155	sol.clară	-	-	-	22,3	1,11	21,19		0,30	25	22	3		
360	17,4	17	1	1155	sol.tulb.	-	-	-	19,09	1,11	17,98		0,24	23	22,1	1,3		
465	17,4	18	1	1155	precipitat	1	68	1125	14,79	1,82	12,97		0,20	23	22,5	0,9		
540	17,4	18	1	1155	susp.	1	138	997	10,5	2,09	8,41		0,20	23	22,5	0,9		
630	17,4	18	1	1155	"	1	310	800	3,56	2,06	1,5		0,37	24	23,6	1		
720	17,4	18	1	1155	"	1	427	717	2,16	2,05	0,11		0,30	25	22,9	1,3		
780	17,4	19	1	1155	"	1	468	677										
840	17,4	19	1	1155	"	1	484	691										
900					m _{susp.} = 19,5 kg		8 kg	10 kg					0,2606	23	22,2	0,8		



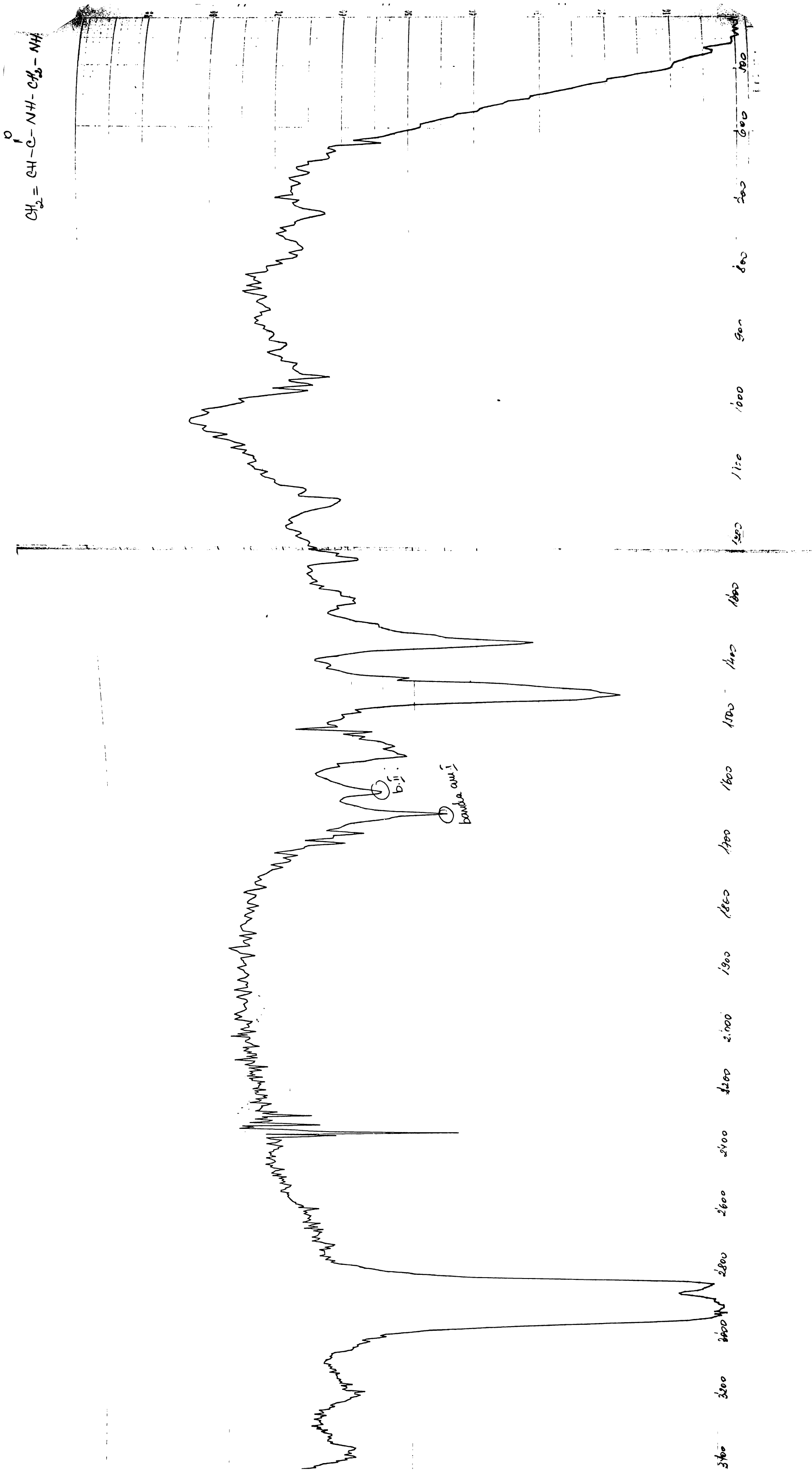


Fig. 28. Spectrul IR al produsului acrilamidometilenuree: $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

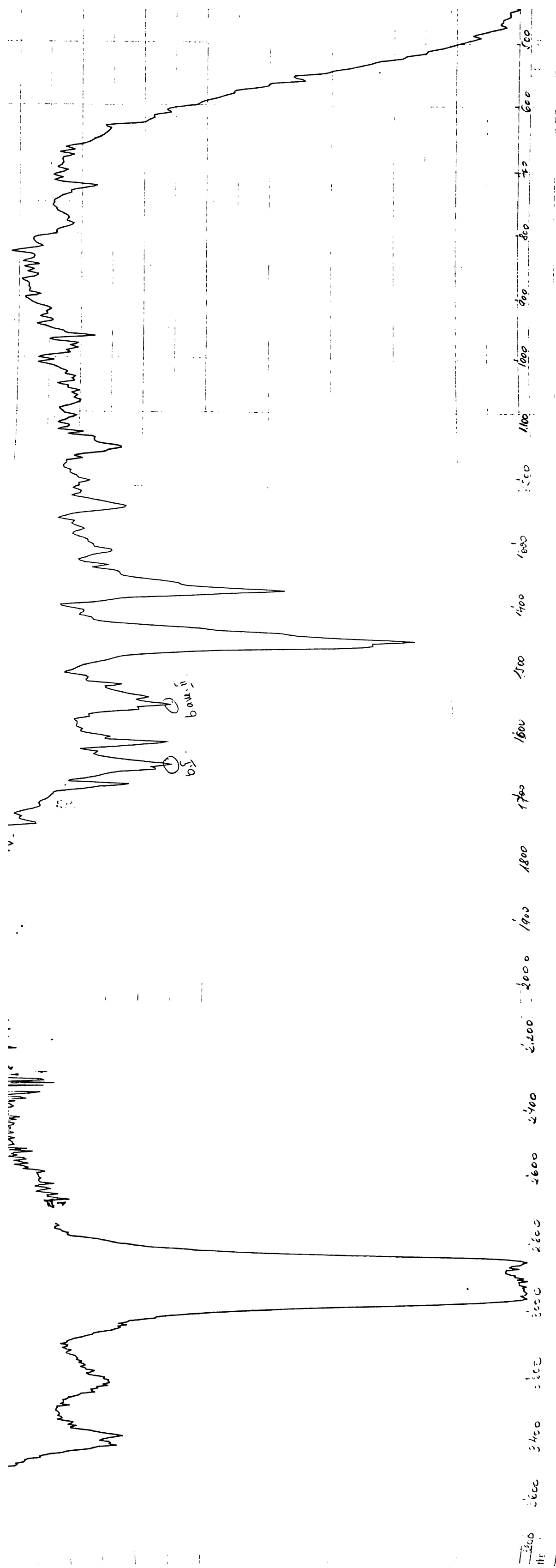
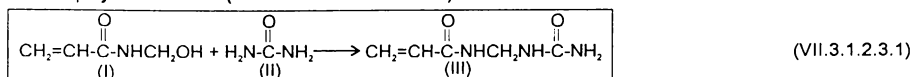


Fig. 29. Spectrul IR al produsului acrilamidometilenee: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2$

VII.3.1.2.3. Șarja Industrială (reactor emailat V = 250 l)



$$v_1 = 320 \text{ moli}; m_1 = 320 \cdot 101 = 32320 \text{ g } 100\%; m_{36\%} = 89,77 \text{ kg}$$

$$v_{ii} = 960 \text{ moli}; m_2 = 960 \cdot 60 = 57600 \text{ g } 100\%; m_{95\%} = 60,631 \text{ kg}; V_{\text{HCl}} \cong 9240 \text{ ml.}$$

Modul de lucru:

Într-un reactor emailat cu V = 250 litri, prevăzut cu agitator tip ancoră, manta de încălzire-răcire, termometru, se introduc 98,77 kg soluție apoasă de acrilamidă 36% răcită în prealabil la t = 12°C și 60,631 kg de uree tehnică de puritate 95%. Se adaugă în porțiuni 9200 ml de HCl astfel încât pH-ul masei de reacție să fie 1.

Pe măsura dizolvării ureei are loc răcirea amestecului de reacție de la 12 la 5°C. Se recirculă apa prin mantaua reactorului astfel încât temperatura să fie t = 20°C. Se menține sub agitare timp de 20 h luându-se probe în timp pentru stabilirea duratei optime de reacție. După 20 h de agitare să răcește masa de reacție la t = 10°C și se trece la filtrare. Rezultă V = 140 l suspensie din care V_{filtrat} = 85 l; m_f = 92 kg.

Precipitatul se spală repetat, direct pe filtru cu apă rece până la pH = 4-5. Rezultă 40 kg precipitat umed a cărui masă scade la 27 kg după uscare la t = 60°C, τ = 6-8 h.

Spectrul IR al produsului sintetizat este reprezentat în fig. 28 și fig. 29.

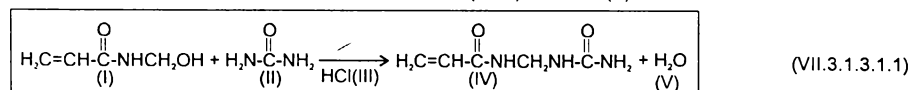
Tabel nr. 6. Rezultatele experimentale privind variația compoziției amestecului de reacție la condensarea AAM cu uree (faza industrială)

τ (h)	Masa de reacție					Compoziția							>C=C<							
	V (l)	t (°C)	pH	V _{HCl} (ml)	Obs	V _{amc} (l)	m _{po} (g)	m _i (g)	CH ₂ O tot.%	CH ₂ O lib.%	CH ₂ O leg.%	AAM %	Filtrat				Precipitat			
													m _p	V _m	V _p	V	m _p	V _m	V _p	V
0	130	12	4	0																
3	140	10	1	9200																
8	140	15	1	9700				13,04	1,52				0,20	23,6	23,2	0,4				
9	140	15	1	9700		20	548	20500	14,1	1,64			0,26	23,6	22,6	1				
10	140	17	1	9700		20	877	21500	7,99	1,45			0,27	23,6	22,2	1,4	0,07	24,2	23	1,2
11	140	17	1	9700		20	1170	20000	11,28	1,23			0,22	24,2	23,1	1,1	0,12	24,2	22	1,7
13	140	15	1	9700		18	1600	16700	4,83	1,1			0,19	24,3	21,2	3,1	0,25	24,2	23	1
14,5	140	15	1	9700		20	2300	20100	12,2	1,9			0,14	23,8	23,3	0,5	0,06	23,8	23	0,8
16	140	18	1,5	800	HCl	20	3100	18400	10,8	1,87			0,26	23,9	23	0,9	0,25	23,9	21	1,7
17,5	140	20	1	10500		20	3300	18100	7,3	1,87			0,29	23,8	22,2	1,6	0,21	23,8	21	1,1
19	140	20,5	1	10500		20	5100	17500												
20,5	140	22	1	10500		20	6800	16000												
22	140	23,5	1	10500		20	7800	14000												

VII.3.1.3. Studiu experimental privind cinetica reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea

VII.3.1.3.1. Stabilirea ordinului de reacție la condensarea AAM cu U

Ecuția reacției de condensare a N-metilolacrilamidei (AAM) cu ureea (U) este:



Expresia vitezei de reacție este:

$$\frac{-dC_i}{dt} = kC_i^{n_i}C_{ii}^{n_{ii}} \quad (\text{VII.3.1.3.1.2})$$

unde: C_1 = concentrația AAM [moli/l]
 C_{II} = concentrația în uree [moli/l]
 n_1, n_2 = ordinele parțiale de reacție
 k = constanta de viteză

S-a acceptat ipoteza că ordinele parțiale de reacție sunt unitare: $n_1 = n_2 = 1$, astfel încât expresia vitezei de reacție devine:

$$\frac{-dC_1}{dt} = kC_1 \cdot C_{II} \quad (\text{VII.3.1.3.1.3})$$

Notând: a = numărul inițial de moli AAM [moli/l]
 b = numărul inițial de moli de U
 x = numărul de moli de AAM reacționați la momentul dat
 $a - x$ = numărul de moli de AAM nereacționați la momentul dat
 $b - x$ = numărul de moli de uree nereacționați la momentul dat
 $\frac{a-x}{V}$ = concentrația în moli/l de AAM
 $\frac{b-x}{V}$ = concentrația în moli/l de U.

Expresia vitezei de reacție devine:

$$\frac{-d \frac{(a-x)}{V}}{dt} = k \frac{(a-x)}{V} \cdot \frac{(b-x)}{V} = k \frac{(a-x)(b-x)}{V^2}; \quad \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{k}{V} (a-x)(b-x) \quad (\text{VII.3.1.3.1.4})$$

Separând variabilele:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} dt \quad (\text{VII.3.1.3.1.5})$$

Integrând:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} \int_0^t dt$$

dar:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A(b-x)+B(a-x)}{(a-x)(b-x)} = \frac{Ab+Ba-x(A+B)}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{VII.3.1.3.1.6})$$

Punând condițiile ca: $A + B = 0$ și $Ab + Ba = 1 \Rightarrow A = -B$ de unde: $B = \frac{1}{a-b}$ și $A = \frac{1}{b-a}$

Integrala devine:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \int_0^x \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{dx}{b-x} = \frac{-\ln|a-x|}{b-a} \Big|_0^x - \frac{-\ln|b-x|}{b-a} \Big|_0^x = \frac{-\ln|a-x|}{b-a} \Big|_0^x + \frac{\ln|b-x|}{b-a} \Big|_0^x, \text{ dar } x < a \Rightarrow a-x > 0 \Rightarrow |a-x| = a-x$$

$$= \frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} \Big|_0^x = \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{b-x}{a-x} - \ln \frac{b}{a} \right) = \frac{1}{b-a} \ln \left[\left(\frac{b-x}{a-x} \right) \left(\frac{a}{b} \right) \right] = \frac{1}{b-a} \ln \frac{1-\frac{x}{b}}{1-\frac{x}{a}} \quad (\text{VII.3.1.3.1.7})$$

Ecuția devine:

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{1-\frac{x}{b}}{1-\frac{x}{a}} = \frac{k}{V} t, \text{ de unde expresia constantei de viteză va fi:}$$

$$k = \frac{V}{b-a} \cdot \ln \frac{1-\frac{x}{b}}{1-\frac{x}{a}} \cdot \frac{1}{t} \quad (\text{VII.3.1.3.1.8})$$

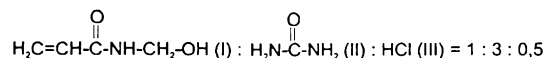
Concluzie:

S-a ajuns la această expresie a constantei de viteză plecând de la ipoteza că ordinul de reacție al procesului de condensare a N-metilolacrilamidelor cu ureea este $n = 2$. Pentru a putea verifica această ipoteză s-au efectuat 6 sinteze plecând de la diferite rapoarte molare AAM : U, determinând pentru fiecare sinteză valoarea constantei de viteză k utilizând relația de mai sus. În cazul în care ordinul de reacție este cel presupus, $n = 2$, atunci la diferite rapoarte molare trebuie să obținem aceeași valoare a constantei de viteză k .

Pentru cele 6 sinteze s-au utilizat:

- AAM de concentrație $c_1 = 43\%$
- uree de puritate $c_2 = 95\%$
- HCl de concentrație $c_3 = 36\%$.

1.1. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar: I : II : = 1 : 3 : 0,5



$$v_{\text{AAM}} = 1,2773 \text{ moli}; m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}; m_{\text{ad } 43\%} = 300 \text{ g}$$

$$v_{\text{U}} = 1,2773 \cdot 3 = 3,8319 \text{ moli}; m_{\text{U } 100\%} = 229,914 \text{ g}; m_{\text{U } 95\%} = 242 \text{ g}$$

$$v_{\text{HCl}} = 1,2773 \cdot 0,5 = 0,63865 \text{ moli}; m_{\text{HCl } 100\%} = 23,31 \text{ g}; m_{\text{HCl } 36\%} = 64,75 \text{ g}; V_{\text{HCl}} = 55,3 \text{ ml}$$

$$\text{S-a lucrat cu rețetă pe jumătate: } m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g}; m_{\text{U } 95\%} = 121 \text{ g}; V_{\text{HCl } 36\%} = 28 \text{ ml}$$

Tabel nr. 7. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 3 : 0,5

Nr. crt.	Timpu de reacție, τ [min]	Temperatura reactor t [°C]	Temperatura baie [°C]	Valoarea pH a mediului de reacție	Observații
1	0	15	12	2,5	
2	15	10	12	2,5	La adăugarea U temperatura scade
3	35	12	12	2,5	Început adăugarea HCl
4	45	14	13	1,5	Terminat adăugarea HCl
5	65	15	14	1,5	
6	105	18	18	1	
7	265	18	18	1	Începe precipitarea
8	1395	18	18	1	

După dizolvarea ureei s-a determinat volumul amestecului de reacție:

$$V_{\text{ad}} = 260 \text{ ml}; m_{\text{ad}} = 336 \text{ g}; \tau_{\text{total de reacție}} = 1395 \text{ min.}$$

După ce s-a efectuat filtrarea și spălarea cu apă a precipitatului s-a determinat masa produsului umed: $m_{\text{produsul umed}} = 71 \text{ g}$. Produsul umed s-a pus la uscat în etuvă la temperatura 60-80°C. Când masa de produs uscat a rămas constantă s-a oprit uscarea: $m_{\text{produs uscat}} = 59 \text{ g}$.

Determinarea concentrației AAMU:

Concentrația AAMU s-a determinat prin metoda bromură/bromat:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(23,7-16,3) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,5809 \cdot 5/50} = 91,08\%$$

Cantitatea de produs 100%:

$$m_{\text{produs } 100\%} = \frac{91,08 \cdot 59}{100} = 53,73 \text{ g}$$

Cantitatea de AAM 100% utilizată în rețetă:

$$m_{\text{AAM } 100\%} = \frac{150 \cdot 43}{100} = 64,5 \text{ g}$$

Cantitatea teoretică de AAM necesară în reacție:

$$\begin{array}{l} 143 \text{ g AAMU} \dots\dots\dots 101 \text{ g AAM} \\ 53,73 \text{ g AAMU} \dots\dots\dots x \text{ g} \end{array}$$

$$x = 37,5 \text{ g}$$

Calculul conversiei față de AAM:

$$x = \frac{39,75}{64,5} \cdot 100 = 58,8\%$$

Calculul valorii constantei de viteză:

Expresia constantei de viteză este:

$$k = \frac{V}{b-a} \cdot \ln \frac{1-\frac{x}{b}}{1-\frac{x}{a}} \cdot \frac{1}{t}$$

unde: $V = 0,26 \text{ l}$
 $b = 3,8319 \text{ moli}$
 $a = 1,2773 \text{ moli}$
 $\frac{a}{x} = 0,588 \text{ (conversia)} \Rightarrow x = 1,2773 \cdot 0,588 = 0,7510524$
 $t = 1605 \text{ min}$
 $\Rightarrow k_1 = 4,36 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l})^{-1} (\text{min})^{-1}$

1.2. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar I : II : III = 1 : 3,2 : 0,5

Calculul rețetei:

$v_{\text{AAM}} = 1,2773 \text{ moli}$; $m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}$; $m_{\text{sol. } 43\%} = 300 \text{ g}$
 $v_{\text{U}} = 1,2773 \cdot 3,2 = 4,08736 \text{ moli}$; $m_{\text{U } 100\%} = 245,242 \text{ g}$; $m_{\text{U } 95\%} = 258,14 \text{ g}$
 $v_{\text{HCl}} = 0,63865 \text{ moli}$; $m_{\text{HCl } 100\%} = 23,31 \text{ g}$; $m_{\text{HCl } 36\%} = 64,75 \text{ g}$; $V_{\text{HCl}} = 55,3 \text{ ml}$
 Se lucrează cu rețetă 1/2: $m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g}$; $m_{\text{U } 95\%} = 129 \text{ g}$; $V_{\text{HCl } 36\%} = 28 \text{ ml}$

Tabel nr. 8. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 3,2 : 0,5

Nr. crt.	Timp τ [min]	$t_{\text{reactor}}^{\text{[C]}}$	$t_{\text{bath}}^{\text{[C]}}$	pH-ul mediului	Observații
1	0	16	16	2,5	
2	20	16	16	2,5	Început adăugarea HCl
3	30	18	18	1,5	Terminat adăugarea HCl
4	55	18	18	1,5	
5	100	18	18	1,5	
6	200	18	18	1	Început precipitarea
7	235	18	18	1	
8	1345	18	18	1	

Determinarea concentrației în AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(22,9-16,3) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 + 0,4934 \cdot 5/50} = 95,64\%$$

Calculul cantității de produs pur (100%) conținut în 54 g produs 95,64%:

$$m_{\text{produs } 100\%} = \frac{95,64 \cdot 54}{100} = 51,6$$

Cantitatea teoretică de AAM: 101 g AAM 143 g AAMU

<u>y g AAM</u>	<u>51,6 g AAMU</u>
----------------------	--------------------

$$y = 36,25 \text{ g AAM}$$

Calculul conversiei AAM:

$$x = \frac{36,25}{64,5} = 56,2 \quad \boxed{x = 56,2\%}$$

1.3. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar I : II : III = 1 : 3,4 : 0,5

Calculul rețetei:

$$v_{\text{AAM}} = 1,2773 \text{ moli}; m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}; m_{\text{sol. } 43\%} = 300 \text{ g}$$

$$v_{\text{U}} = 1,2773 \cdot 3,4 = 4,3428 \text{ moli}; m_{\text{U}} = 260,569 \text{ g}; m_{\text{U } 95\%} = 275 \text{ g}$$

$$V_{\text{HCl}} = 56 \text{ ml}$$

Se lucrează cu rețetă 1/2:

$$m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g};$$

$$m_{\text{U } 95\%} = 138 \text{ g};$$

$$V_{\text{HCl } 36\%} = 28 \text{ ml}$$

Tabel nr. 9. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 3,4 : 0,5

Nr. crt.	Timpul de reacție τ [min]	Temperatura reactor [°C]	Temperatura baie [°C]	Valoarea pH a mediului de reacție	Observații
1	0	17	17	2,5	
2	30	17	17	2,5	Început adăugarea HCl
3	45	18	18	1,5	Terminat adăugarea HCl
4	75	17	18	1,5	$m_{\text{m}} = 353 \text{ g}$
5	120	17	14	1,5	
6	160	14	14	1	
7	180	14	14	1	
8	1260	19	19	1	
9	1320	19	19	1	
10	1370	5	5	1	

$$m_{\text{prod. umed}} = 76 \text{ g}; m_{\text{prod. uscat}} = 58 \text{ g.}$$

Determinarea concentrației în AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(22,5-15,1) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 - 0,5793 \cdot 5/50} = 91,33\% \quad \checkmark$$

Calculul cantitativ de produs pur (100%):

$$m_{\text{prod. } 100\%} = \frac{91,33 \cdot 58}{100} = 5,98 \text{ g}$$

Cantitatea teoretică de AAM necesară: 143 g AAMU 101 g AAM
52,98 g AAMU y

$$y = 37,42 \text{ g}$$

Calculul conversiei față de AAM:

$$x = \frac{37,4}{64,5} \cdot 100 = 58\% \quad \boxed{x = 58\%}$$

1.4. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar I : II : III = 1 : 3,6 : 0,5

Calculul rețetei:

$$v_{\text{AAM}} = 1,2773 \text{ moli}; m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}; m_{\text{AAM } 43\%} = 300 \text{ g}$$

$$v_{\text{U}} = 4,59828 \text{ moli}; m_{\text{U } 100\%} = 275,897 \text{ g}; m_{\text{U } 95\%} = 290,41 \text{ g}$$

$$V_{\text{HCl}} = 56 \text{ ml}$$

S-a lucrat cu rețetă 1/2: $m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g};$

$$m_{\text{U } 95\%} = 146 \text{ g};$$

$$V_{\text{HCl } 36\%} = 28$$

Tabel nr. 10. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 3,6 : 0,5

Nr. crt.	Timpu de reacție, τ [min]	Temperatura reactor t [°C]	Temperatura baie [°C]	Valoarea pH a mediului de reacție	Observații
1	0	18	18	2,5	
2	25	18	18	2,5	$V_{\text{amestec de reacție}} = 280 \text{ ml}$
3	35	15	15	1,5	$m_{\text{amestec de reacție}} = 360$
4	55	16	16	1,5	$\tau_{\text{reacție}} = 1365 \text{ min}$
5	95	17	17	1,5	$m_{\text{prod. umed}} = 77$
6	185	17	17	1	$m_{\text{prod. uscat}} = 59$
7	230	17	17	1	
8	1365	18	18	1	

Determinarea concentrației în AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(23,5-16,3) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10^{-5} / 50 \cdot 0,5704} = 90,26\%$$

Calculul cantității de produs pur (100%) aflat în 59 g produs 90,26%:

$$m_{\text{prod. } 100\%} = \frac{59 \cdot 90,26}{100} = 53,25 \text{ g}$$

Cantitatea teoretică de AAMU necesară: 101 g AAM 143 g AAMU
y g AAM 53,25 g AAMU

$$y = 37,62 \text{ g}$$

Calculul conversiei AAM:

$$x = \frac{37,62}{64,5} \cdot 100 = 58,3\% \quad \boxed{x = 58,3\%}$$

1.5. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar I : II : III = 1 : 3,8 : 0,5

Calculul rețetei:

$$v_{\text{AAM}} = 1,2773 \text{ moli}; m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}; m_{\text{AAM } 43\%} = 300 \text{ g}$$

$$v_{\text{U}} = 4,85374 \text{ moli}; m_{\text{U } 100\%} = 291,22 \text{ g}; m_{\text{U } 95\%} = 306,55 \text{ g}$$

$$V_{\text{HCl}} = 56 \text{ ml}$$

Se lucrează cu rețetă 1/2: $m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g};$

$$m_{\text{U } 95\%} = 154 \text{ g};$$

$$V_{\text{HCl } 36\%} = 28 \text{ ml}$$

Tabel nr.11. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 3,8 : 0,5

Nr. crt.	Țimpul de reacție, τ [min]	Temperatura reactor t [°C]	Temperatura baie [°C]	Valoarea pH a mediului de reacție	Observații
1	0	17	18	2,5	
2	10	17	18	2,5	Început adăugarea HCl
3	30	18	19	1,5	Terminat adăugarea HCl
4	40	17	14	1,5	
5	110	17	16	1	$V_{\text{sol.}} = 290 \text{ ml}$
6	150	17	16	1	$m_{\text{amestec}} = 369 \text{ g}$
7	170	18	18	1	$m_{\text{prod. umed}} = 76 \text{ g}$
8	1280	19	19	1	$m_{\text{prod. uscat}} = 59 \text{ g}$
9	1375	10	4	1	

Calculul cantității de AAMU 100%:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(23,2-16,2) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,5399 \cdot 5/50} = 92,7\%$$

Calculul cantității de produs pur conținut în 59 g de produs brut:

$$m_{\text{AAMU } 100\%} = \frac{59 \cdot 92,7}{100} = 54,69 \text{ g}$$

Cantitatea teoretică de AAM necesară este: 143 g AAMU 101 g AAM
54,69 g AAMU y g AAM

$$y = 38,63 \text{ g AAM}$$

Calculul conversiei față de AAM:

$$x = \frac{38,63}{64,5} \cdot 100 = 59,89\% \quad \boxed{x = 59,89\%}$$

1.6. Rezultatele experimentale în condițiile unui raport molar I : II : III = 1 : 4 : 0,5

Calculul rețetei:

$$v_I = 1,2773 \text{ moli}; m_{\text{AAM } 100\%} = 129 \text{ g}; m_{\text{sol. } 43\%} = 300 \text{ g}$$

$$v_{II} = 5,1092 \text{ moli}; m_{II, 100\%} = 306,552 \text{ g}; m_{II, 95\%} = 322,68 \text{ g}$$

$$V_{III} = 56 \text{ ml}$$

$$\text{S-a lucrat cu rețetă } 1/2: \quad m_{\text{AAM } 43\%} = 150 \text{ g};$$

$$m_U = 162 \text{ g};$$

$$V_{\text{HCl}} = 28 \text{ ml HCl } 36\%$$

Tabel nr. 12. Rezultatele experimentale la un raport molar I : II : III = 1 : 4 : 0,5

Nr. crt.	Timpul de reacție, τ [min]	Temperatura reactor t [°C]	Temperatura baie [°C]	Valoarea pH a mediului de reacție	Observații
1	0	12	18	2,5	
2	30	18	18	2,5	Început adăugarea HCl 36%
3	50	17	17	1,5	Terminat adăugarea HCl 36%
4	60	14	14	1,5	$V_{\text{prod.}} = 296 \text{ ml}$
5	130	15	15	1	$m_{\text{prod.}} = 376 \text{ g}$
6	140	15	15	1	$m_{\text{prod. umed}} = 86 \text{ g}$
7	170	15	15	1	$m_{\text{prod. uscat}} = 56 \text{ g}$
8	1330	4	4	1	

Determinarea concentrației în AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(23,6-15,8) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,5793 + 5/50} = 96,27\%$$

Cantitatea de produs 100%:

$$m_{\text{prod. } 100\%} = \frac{56 \cdot 96,27}{100} = 53,9 \text{ g}$$

Cantitatea teoretică de AAM necesară:

$$\begin{array}{l} 143 \text{ g AAMU} \dots\dots\dots 101 \text{ g AAM} \\ 53,9 \text{ g AAMU} \dots\dots\dots \underline{y \text{ g AAM}} \end{array}$$

$$y = 38,07 \text{ g AAMU}$$

Conversa față de AAM:

$$x = \frac{38,07}{64,5} \cdot 100 = 59,02\% \quad \boxed{x = 59,02\%}$$

Calculul valorilor constantelor de viteză la diferite raporturi molare:

Expresia constantei de viteză este:

$$k = \frac{V}{b-a} \cdot \ln \frac{1 - \frac{x}{b}}{1 - \frac{x}{a}} \cdot \frac{1}{t}$$

Valorile calculate pe baza datelor experimentale sunt prezentate sintetic în tabelul nr. 13.

Tabel nr. 13. Rezultatele experimentale și valorile mărimilor calculate pentru determinarea constantei de viteză

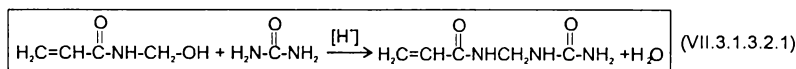
Nr. crt	Raport molar U : AAM	V_{∞} [ml]	Conversia [%]	Țimpii de reacție [min]	b [moli]	a [moli]	$x = C_n \cdot a$	$k \cdot 10^5$ (mol/l) ⁻¹ ·(min) ⁻¹
1	3 : 1	250	58,8	1543	3,8319	1,2773	0,7510524	4,36
2	3,2 : 1	270	56,2	1345	4,08736	1,2773	0,7178424	4,5
3	3,4 : 1	275	58	1370	4,3428	1,2773	0,740834	4,45
4	3,6 : 1	280	58,3	1365	4,59828	1,2773	0,7446659	4,26
5	3,8 : 1	290	59,89	1375	4,85374	1,2773	0,7649749	4,37
6	4 : 1	296	59,02	1330	5,1092	1,2773	0,7538624	4,25

Concluzii:

Ținând cont de erorile de măsură din laborator se poate accepta că valoarea constantelor de viteză este independentă de raportul molar dintre reactanți și în felul acesta este verificată și ipoteza că ordinul de reacție este $n = 2$. Valoarea medie a constantelor de viteză, $k_{\text{mediu}} = 4,365 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l})^{-1} (\text{min})^{-1}$.

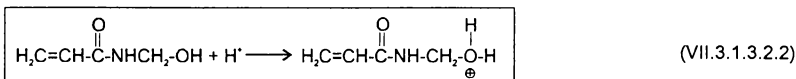
VII.3.1.3.2. Influența concentrației catalizatorului asupra vitezei reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea

Ecuția reacției chimice în procesul de condensare a AAM cu U este:

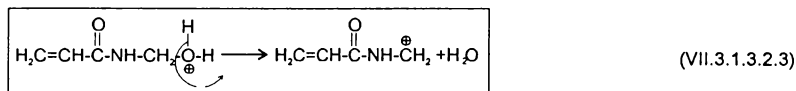


În prezență de HCl drept catalizator, considerăm posibil următorul mecanism:

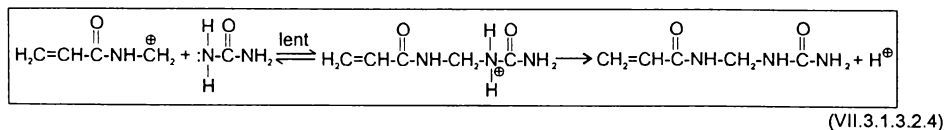
a) Protonarea grupei $-\text{CH}_2\text{OH}$



b) Eliminarea de apă:



c) Atacul electrofil asupra azotului amidic și refacerea catalizatorului:



Acceptând că reacția de obținere a acrilamidometilenureei este o reacție de ordinul 2, atunci expresia vitezei de reacție este:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A \cdot C_B \quad (1)$$

unde: C_A = concentrația AAM [moli/l] la un moment dat, t
 C_B = concentrația ureei [moli/l] la un moment dat, t
 k = constanta de viteză
 Notând: C_{A0} = concentrația inițială a AAM [moli/l]
 C_{B0} = concentrația inițială a ureei [moli/l]
 M = raportul molar U : AAM $\Rightarrow M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$
 x_A = conversia AAM, care se calculează cu relația:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (\text{VII.3.1.3.2.6})$$

Cu ajutorul acestei relații se exprimă C_A în funcție de C_{A0} și x_A :

$$\begin{aligned} C_{A0} - C_A &= x_A \cdot C_{A0} \\ C_A &= (1 - x_A) C_{A0} \end{aligned} \quad (\text{VII.3.1.3.2.7})$$

Concentrația C_B se exprimă prin relația

$$C_B = C_{B0} - x_B C_{B0} \quad (\text{VII.3.1.3.2.8})$$

dar $x_B \cdot C_{B0} = x_A \cdot C_{A0}$ deoarece conversia reacției este aceeași la un moment dat.
 $\Rightarrow C_B = C_{B0} - x_A \cdot C_{A0} \quad (4') \quad | : C_{A0}$

$$C_B = C_{A0} \left[\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - x_A \right]$$

$$\Rightarrow C_B = C_{A0} (M - x_A)$$

de unde, înlocuind în expresia vitezei de reacție

$$\begin{aligned} C_A &= (1 - x_A) C_{A0} \\ C_B &= (M - x_A) C_{A0} \end{aligned}$$

obținem:

$$C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k C_{A0} (1 - x_A) \cdot C_{A0} (M - x_A) \quad | : C_{A0} \quad (\text{VII.3.1.3.2.9})$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k C_{A0} (1 - x_A) (M - x_A)$$

Prin aranjarea termenilor relația devine:

$$\frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} = k C_{A0} dt$$

Prin integrare rezultă:

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} = k C_{A0} \int_0^t dt \quad (\text{VII.3.1.3.2.10})$$

Rezolvarea integralei:

$$\begin{aligned} \frac{A}{1 - x_A} + \frac{B}{M - x_A} &= \frac{1}{(1 - x_A)(M - x_A)} \\ \frac{AM - Ax_A + B - Bx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} &= \frac{1}{(1 - x_A)(M - x_A)} \\ AM + B - x_A(A + B) &= 1 \\ AM + B - 1 &= 0 \\ -x_A(A + B) &= 0 \end{aligned}$$

Dacă $x_A \neq 0 \Rightarrow A + B = 0 \Rightarrow A = -B$

$$\Rightarrow B = \frac{1}{1 - M}; A = \frac{1}{M - 1}$$

$$\frac{1}{M - 1} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} + \left(-\frac{1}{M - 1} \right) \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{M - x_A} = k C_{A0} t \quad | t \quad (\text{VII.3.1.3.2.11})$$

$$-\frac{1}{M - 1} \ln|1 - x_A| \Big|_0^{x_A} + \frac{1}{M - 1} \ln|M - x_A| \Big|_0^{x_A} = k C_{A0} t, \text{ dar } x_A < 1 \Rightarrow 1 - x_A > 0 \Rightarrow |1 - x_A| = 1 - x_A$$

$$x_A < M \Rightarrow M - x_A > 0 \Rightarrow |M - x_A| = M - x_A$$

$$-\frac{1}{M - 1} \ln(1 - x_A) + \frac{1}{M - 1} \ln \frac{M - x_A}{M} = k C_{A0} t$$

$$\frac{1}{M - 1} \left[\ln \frac{M - x_A}{M} - \ln(1 - x_A) \right] = k C_{A0} t$$

$$\frac{1}{M - 1} \ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = k C_{A0} t$$

$$\ln \frac{M - x_s}{M(1 - x_s)} = (M - 1)kC_{A0}t$$

(VII.3.1.3.2.12)

unde: M = raportul molar U : AAM
 x_s = conversia AAM
 t = timpul de reacție [min]
 C_{A0} = concentrația inițială a AAM [moli/l]
 k = constanta de viteză a procesului de condensare

Determinarea constantei de cataliză acidă și a ordinului parțial de cataliză acidă

Expresia constantei de viteză a procesului de condensare este dată de relația:

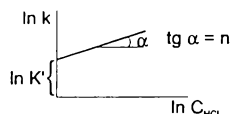
$$k = K'C_{A0}^n$$

unde: K' = constanta de cataliză acidă
 n = ordinul parțial de cataliză acidă

Prin logaritmare obținem expresia:

$$\ln k = \ln K' + n \ln C_{HCl}$$

care reprezintă ecuația unei drepte și prin reprezentarea grafică $\ln k = f(\ln C_{HCl})$ conform graficului din figură.



În acest scop s-au efectuat 5 sinteze de obținere a acrilamidometilenureei, plecând de la diferite rapoarte molare AAM : HCl (raportul molar dintre AAM și U este constant și anume s-a utilizat raportul molar optim dintre AAM : U = 1 : 3).

Calculul rețetei:

$$v_{AAM} = 0,5 \text{ moli}; m_{AAM 100\%} = 50,5 \text{ g}; m_{sol. 50\%} = 101 \text{ g}$$

$$v_{uree} = 1,5 \text{ moli}; m_{U 100\%} = 90 \text{ g}; m_{U 95\%} = 94,73 \text{ g} \sim 95 \text{ g}$$

$$v_{eod} = 0,5 \text{ M unde } M = \text{raportul molar HCl : AAM.}$$

După efectuarea calculului necesare s-au determinat următoarele cantități de reactanți utilizați în cele 5 sinteze.

Tabel nr. 14. Rezultatele experimentale pentru determinarea influenței catalizatorului

Nr. sintezei	Raport molar AAM : U	M	$m_{AAM 50\%}$ [g]	$m_{U 95\%}$	γ_{HCl} [moli]	$m_{HCl 100\%}$	$m_{HCl 36\%}$	$V_{HCl 36\%}$ [ml]
1	1 : 3	1	101	95	0,5	18,25	50,7	44
2	1 : 3	0,85	101	95	0,425	15,52	43,09	37
3	1 : 3	0,75	101	95	0,375	13,69	38,08	33
4	1 : 3	0,65	101	95	0,325	11,863	32,95	29
5	1 : 3	0,5	101	95	0,25	9,125	25,34	22

1. Studiu experimental pentru determinarea constantei de viteză la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1

Rețeta de lucru este:

$$m_{AAM 50\%} = 101 \text{ g};$$

$$m_{U 95\%} = 95 \text{ g};$$

$$V_{HCl 36\%} = 44 \text{ ml.}$$

După dizolvarea ureei în soluția apoasă de N-metilolacrilamidă s-a determinat volumul amestecului de reacție:

$$V_{sol} = 215 \text{ ml}$$

iar masa amestecului de reacție $m_{sol} = 246 \text{ g.}$

La intervale de timp bine determinate s-au luat probe din amestecul de reacție și s-au efectuat următoarele determinări:

I. Înainte de apariția precipitatului s-a determinat conținutul total de formaldehidă conținut în masa de reacție, pentru care s-au efectuat următoarele determinări:

1. Cântărirea exactă a probei necesare analizei
2. Determinarea volumului de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesar titrării probei.

II. După apariția precipitatului, pentru fiecare analiză s-au parcurs următoarele etape:

1. Filtrarea amestecului de reacție
2. Determinarea masei filtratului
3. Determinarea masei precipitatului

Atât pentru precipitat cât și pentru filtrat s-au efectuat următoarele determinări:

- Cântărirea exactă a probei necesare analizei
 - Determinarea volumului de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesar titrării probei.
- Toate determinările făcute au fost trecute în tabelul de mai jos unde s-au făcut următoarele notații:
- τ = timpul după care a fost luată proba
 - V = volumul amestecului de reacție (până la apariția precipitatului), respectiv volumul filtratului (după apariția precipitatului) [ml]
 - m_r = masa amestecului de reacție (până la apariția precipitatului), respectiv masa filtratului (după apariția precipitatului) [g]
 - m_1 = masa de filtrat exact determinată pentru analiză [g]
 - V_1 = volumul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesar titrării probei de filtrat [ml]
 - m_2 = masa de precipitat obținut la filtrare [g]
 - m_2^* = masa de precipitat determinată exact pentru analiză [g]
 - V_2^* = volumul de tiosulfat de Na necesar titrării probei de precipitat [ml]
- Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 15.

Tabel nr. 15. Rezultatele experimentale privind sinteza AAMU la un raport molar între reactanți
AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1

AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1								
Nr. crt.	Filtrat					Precipitat		
	τ [min]	V [ml]	m_r [g]	Analize		m_2 [g]	Analize	
				m_1 [g]	V_1 [ml]		m_2^* [g]	V_2^* [ml]
1	0	215	246	1,4175	-	-	-	-
2	10	215	246	1,4300	16,7	-	-	-
3	15	215	246	1,1797	16,9	-	-	-
4	25	215	246	1,3983	17,5	-	-	-
5	35	215	246	1,0538	17,3	-	-	-
6	65	190	220	1,8018	18	10	1,3730	19,1
7	120	160	186	1,3473	17,9	40	1,1111	19,2
8	230	140	154	1,0417	18,6	70	1,3888	19,2
9	380	125	138	1,1598	19,1	85	0,8695	19,2
10	520	125	138	1,3761	19,2	85	1,1719	19,2
11	580	125	138	1,3761	19,2	85	0,7752	19,3

După efectuarea determinărilor de laborator s-au calculat următorii parametri:

1. Concentrația de formol:

$$\% \text{CH}_2\text{O}_1 = \frac{(V_0 - V_1)1,5}{m_1}, \text{ pentru filtrat, unde } V_0 \text{ volumul de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ necesar titrării probei martor (apă distilată) } V_0 = 19,5$$

$$\% \text{CH}_2\text{O}_2 = \frac{(V_0 - V_2)1,5}{m_2}, \text{ pentru precipitat}$$

2. Determinarea concentrației de AAM

$$\%AAM = (\%CH_2O_{total} - CH_2O_{liber}) \cdot \frac{101}{30}, \text{ dar } \%CH_2O_{liber} = 0 \Rightarrow \%AAM = \%CH_2O_1 \cdot \frac{101}{30}; AAM_2 = \%CH_2O_2 \cdot \frac{101}{30}$$

3. Determinarea masei de AAM nereacționată:

$$g_1 = \frac{\%AAM_1 \cdot m_1}{100} \text{ [g] pentru filtrat}$$

$$g_2 = \frac{\%AAM_2 \cdot m_2}{100} \text{ [g] pentru precipitat}$$

4. Determinarea masei totale de AAM:

$$g = g_1 + g_2 \text{ [g]}$$

5. Determinarea concentrației molare a AAM nereacționate:

$$C_{AAM} = \frac{\gamma'_{AAM} \cdot 1000}{V_{sol.}} \text{ unde: } \gamma'_{AAM} = \text{numărul de moli de AAM reacționați la momentul } \tau:$$

$$\gamma'_{AAM} = \frac{g'}{101}$$

6. Determinarea cantității de AAM reacționate

$$g' = 50,5 - g \text{ unde: } 50,5 = \text{cantitatea inițială de AAM\%}$$

7. Determinarea concentrației molare a AAM reacționate

$$C'_{AAM} = \frac{\gamma'_{AAM} \cdot 1000}{V_{sol.}} \text{ unde: } \gamma'_{AAM} = \text{numărul de moli de AAM reacționați la timpul } \tau$$

Întrucât, din ecuația reacției chimice de obținere a AAMU \Rightarrow

1 mol AAM 1 mol AAMU

γ'_{AAM} $\gamma'_{AAM} \Rightarrow \gamma'_{AAM \text{ reacționat}} = \gamma'_{AAM \text{ format}}$ [moli/l]

$$C'_{AAM} = C_{AAM}$$

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 16.

Tabel nr. 16. Rezultatele experimentale pentru determinarea cineticii reacției la un raport molar AAM:U:HCl =1:3 :1

Nr. crt.		τ [min]									
		10	15	25	35	65	120	230	380	520	580
1	%CH ₂ O ₁	2,963	2,727	2,543	2,360	2,135	1,332	1,002	0,576	0,388	0,327
2	% AAM ₁	9,777	9,180	8,561	7,945	7,187	4,485	3,374	1,939	1,308	1,100
3	g ₁	24,543	22,584	21,06	19,544	15,811	8,343	5,196	2,676	1,8054	1,5175
4	γ_{AAM1}	0,243	0,2236	0,2085	0,1935	0,1565	0,0826	0,0514	0,0265	0,0179	0,015
5	%CH ₂ O ₂	-	-	-	-	0,437	0,405	0,324	0,345	0,384	0,387
6	%AAM ₂	-	-	-	-	1,47	1,3625	1,09	1,16	1,293	1,304
7	g ₂	-	-	-	-	0,147	0,545	0,763	0,986	1,0986	1,1085
8	γ_{AAM2}	-	-	-	-	0,00145	0,0054	0,0075	0,0097	0,0108	0,01097
9	g	24,543	22,584	21,06	19,544	15,958	8,888	5,959	3,662	2,904	2,626
10	γ_{AAM}	0,243	0,2236	0,2085	0,1935	0,158	0,088	0,059	0,03625	0,0287	0,026
11	g'	25,957	27,917	29,44	30,956	34,542	41,612	44,541	46,838	47,596	47,874
12	γ'_{AAM}	0,257	0,276	0,292	0,306	0,342	0,412	0,441	0,464	0,472	0,474
13	C _{AAM}	1,1294	1,04	0,97	0,90	0,735	0,400	0,275	0,169	0,134	0,120
14	C _{AAMU}	1,195	1,283	1,360	1,424	1,600	1,92	2,05	2,16	2,05	2,204
15	V _{sol.}	215	215	215	215	190	160	140	125	125	125

După efectuarea calculelor necesare se reprezintă graficele:

1. $C_{AAM} = f(\tau)$ (fig. 29).
2. $C_{AAMU} = f(\tau)$ (fig. 30)

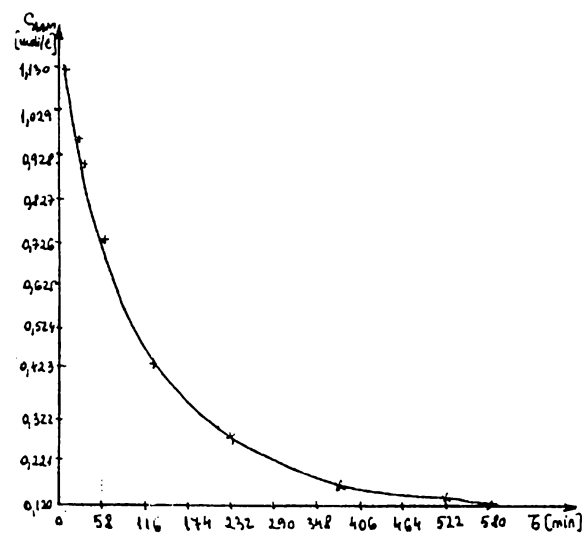


Fig. 29. Graficul funcției $C_{AAM} = f(\tau)$ la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1.

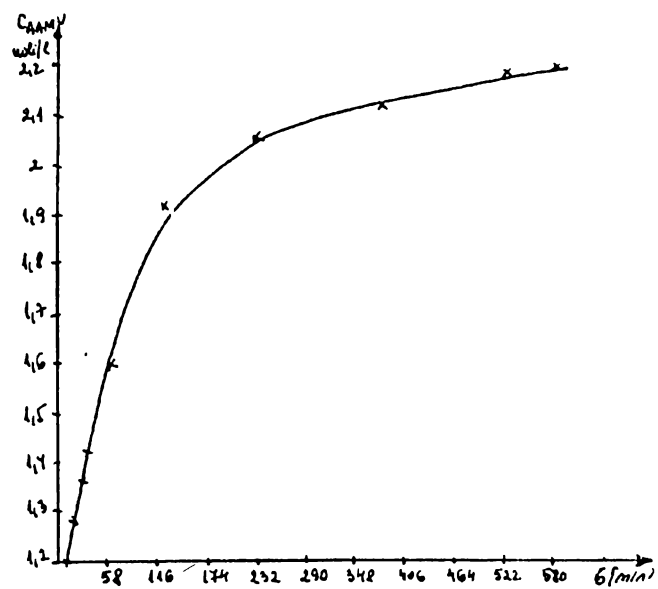


Fig. 30. Graficul funcției $C_{AAMU} = f(\tau)$ la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1.

Determinarea concentrației molare inițiale de N-metilacrilamidă

Concentrația inițială a N-metilacrilamidei se calculează cu relația:

$$C_{0AAM} = \frac{\gamma_{0AAM} \cdot 1000}{V_{sol.}} \quad \text{unde} \quad \gamma_{0AAM} = \text{numărul de moli inițiali de AAM aflat în soluție}$$

$$\gamma_{0AAM} = 0,5 \text{ moli}$$

$$C_{0AAM} = \frac{0,5 \cdot 1000}{215} = 2,33 \text{ moli/l}$$

Calculul conversiei AAM la momentul τ

Conversia AAM se calculează cu relația:

$$x_{AAM} = \frac{C_{0AAM} - C_{AAM}}{C_{0AAM}}$$

unde: C_{0AAM} = concentrația molară inițială a AAM [moli/l]
 C_{AAM} = concentrația molară a AAM la momentul τ [moli/l]

Ținând cont de relația stabilită anterior: $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$, unde:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{AAM} \\ x_A &= x_{AAM} \\ C_{A0} &= C_{0AAM} \end{aligned}$$

se determină valorile pentru $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ prezentate în tabelul nr. 17.

Tabel nr. 17. Valorile lui $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1

Nr. crt.	C_{A0} [moli/l]	C_A [moli/l]	x_A [%]	τ [min]	M U : AAM	$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$
1.	2,33	1,130	0,515	10	3	0,535
2.	2,33	1,04	0,554	15	3	0,603
3.	2,33	1,002	0,570	20	3	0,633
4.	2,33	0,968	0,584	25	3	0,660
5.	2,33	0,934	0,600	30	3	0,693
6.	2,33	0,904	0,612	35	3	0,710

În continuare se reprezintă grafic funcția $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ (fig. 31).

Din graficul din fig. 31 se calculează tg α , astfel

$$\text{tg } \alpha = \frac{0,686 - 0,635}{30 - 20} = 5,1 \cdot 10^{-3}$$

Ținând cont de expresia: $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$,

$\Rightarrow \text{tg } \alpha = (M - 1)kC_{A0}$ (ecuația unei drepte), respectiv:

$$k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{(M-1)C_{x_0}} \quad \text{și înlocuind} \quad k = \frac{5,1 \cdot 10^{-3}}{(3-1) \cdot 2,33} = 1,0944 \cdot 10^{-3}$$

Deci, $k = 1,0944 \cdot 10^{-3}$ (raport molar 1 : 3 : 1)

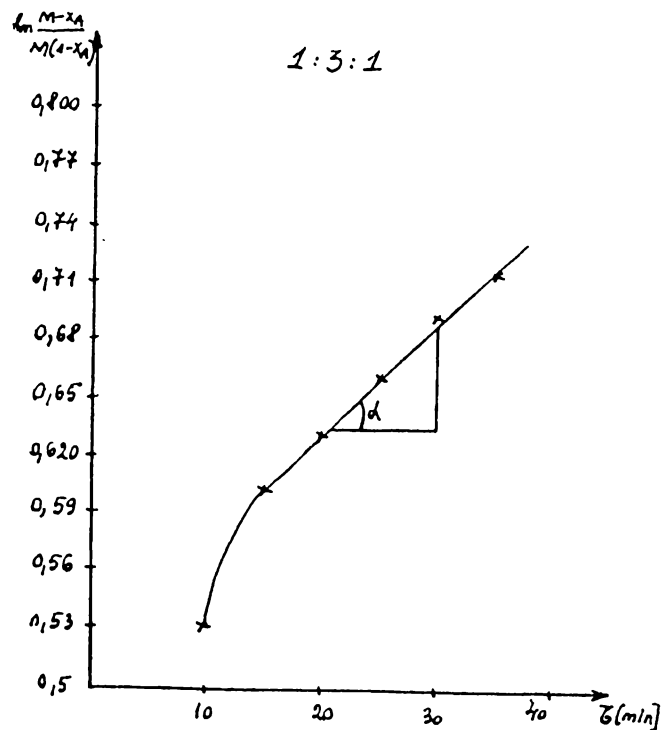


Fig. 31. Graficul funcției $\ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)}$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 1.

2. Studiul experimental pentru determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

Rețeta de lucru este: AAM: $m = 101$ g 50% (soluție apoasă)

U: $m = 95$ g 95%

HCl 36% $V = 33$ ml.

După dizolvarea ureei, s-a determinat volumul amestecului de reacție $V_{\text{sol}} = 195$ ml și masa amestecului de reacție $m_{\text{sol}} = 234$ g. Modul de lucru, analizele și modalitățile de calcul au fost identice cu cele descrise la paragraful anterior.

În tabele nr. 18 și nr. 19 se prezintă rezultatele determinărilor, analizelor și calculele necesare pentru determinarea constantei de viteză k.

Tabel nr. 18. Rezultatele experimentale și analizele pentru stabilirea cineticii reacției la un raport molar
AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75								
Nr. crt.	Filtrat					m_2 [g]	Precipitat	
	τ [min]	V [ml]	m_1 [g]	Analize			Analize	
				m_2 [g]	V_1 [ml]		m_2 [g]	V_2 [ml]
1.	0	195	234	-	-	-	-	-
2.	10	195	234	1,0119	16,9	-	-	-
3.	15	195	234	1,3047	16,4	-	-	-
4.	20	195	234	1,1894	16,8	-	-	-
5.	25	195	234	1,0635	17,2	-	-	-
6.	40	195	234	0,9987	17,4	-	-	-
7.	120	160	185	1,8097	16,9	30	1,4648	19
8.	240	120	136	1,8293	18,0	66	1,7045	19,2
9.	300	110	125	1,4362	18,6	75	1,2097	19,3
10.	390	110	125	0,9986	19	75	1,7241	19,1
11.	450	110	125	1,2228	19,2	75	1,200	19,2

Pe baza acestor analize s-au calculat următoarele mărimi:

1. Concentrația totală de formaldehidă: % CH_2O (1) și % CH_2O (2)
2. Concentrația de AAM nereacționată %AAM (1) și %AAM (2)
3. Cantitățile de AAM nereacționată g_1 și g_2
4. Masa totală de AAM [g]
5. Concentrația molară de AAM nereacționată C_{AAM}
6. Cantitatea de AAM reacționată g'
7. Concentrația molară de AAM reacționată $C'_{\text{AAM}} = C_{\text{AAMU}}$

Rezultatele acestor determinări și mărimile calculate sunt prezentate în tabelul nr. 19.

Tabel nr. 19. Valorile mărimilor calculate la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

Nr. crt.		τ [min]									
		10	15	20	25	40	120	240	300	390	450
1.	%CH ₂ O ₁	3,854	3,564	3,405	3,244	3,154	2,155	1,230	0,940	0,751	0,368
2.	%AAM ₁	12,975	12	11,465	10,923	10,619	7,256	4,143	3,1672	2,529	1,239
3.	g ₁	30,36	28,08	26,83	25,56	24,85	13,423	5,6342	3,959	3,1613	2,89
4.	γ_{AAM1}	0,3	0,278	0,265	0,256	0,246	0,1329	0,0558	0,0392	0,0313	0,0286
5.	%CH ₂ O ₂	-	-	-	-	-	0,512	0,264	0,248	0,348	0,375
6.	%AAM ₂	-	-	-	-	-	1,723	0,8875	0,835	1,1716	1,2625
7.	g ₂	-	-	-	-	-	0,5169	0,5858	0,6262	0,8787	0,947
8.	γ_{AAM2}	-	-	-	-	-	0,0052	0,0058	0,0062	0,0087	0,0094
9.	g	30,36	28,08	26,83	25,56	24,85	13,94	6,22	4,585	4,04	3,837
10.	γ_{AAM}	0,3	0,278	0,265	0,256	0,246	0,138	0,062	0,0453	0,04	0,038
11.	g'	20,14	22,42	23,67	24,94	25,65	36,56	44,28	45,915	46,46	46,663
12.	γ'_{AAM}	0,199	0,222	0,234	0,247	0,254	0,362	0,438	0,455	0,46	0,462
13.	C _{AAM}	1,541	1,425	1,3625	1,2625	0,8625	0,707	0,320	0,232	0,205	0,120
14.	C _{AAMU}	1,020	1,138	1,200	1,266	1,302	1,856	2,25	2,35	2,36	2,37
15.	V _{sol.}	195	195	195	195	195	160	120	110	110	110

După efectuarea calculului necesare se reprezintă graficele:

1. C_{AAM} = f(τ) (fig. 32).

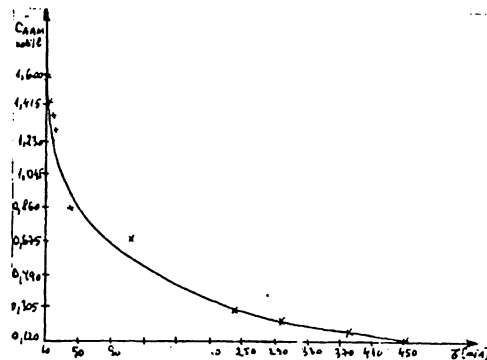


Fig. 32. Graficul funcției C_{AAM} = f(τ) la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

2. $C_{AAMU} = f(\tau)$ (fig. 32).

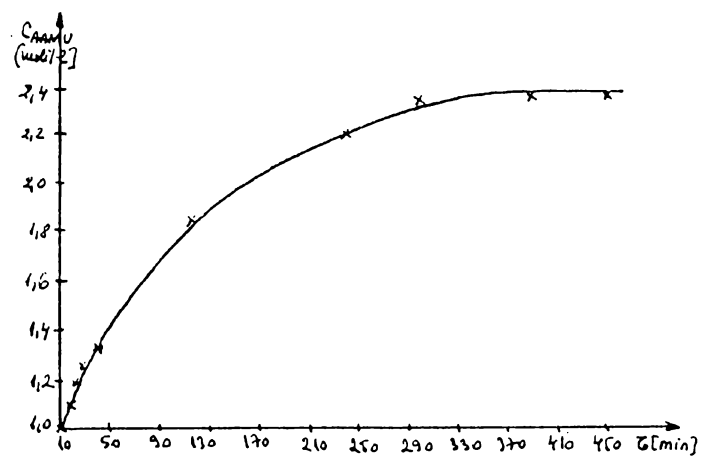


Fig. 33. Graficul funcției $C_{AAM} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75
 Valorile lui C_A s-au luat de pe curba $C_{AAM} = f(\tau)$ până în momentul apariției precipitatului.

Determinarea concentrației inițiale în AAM

Concentrația molară inițială a AAM se calculează astfel:

$$C_{AAM} = \frac{Y_{AAM} \cdot 1000}{V_{sol}} = \frac{0,5 \cdot 1000}{195} = 2,56 \text{ mol/l}$$

Calculul conversiei AAM la momentul τ :

$$x_{AAM} = \frac{C_{0AAM} - C_{AAM}}{C_{0AAM}},$$

unde $C_{0AAM} = 2,56 \text{ mol/l}$

C_{AAM} = concentrația molară a AAM la momentul τ

Efectuând calculele necesare s-au obținut următoarele valori, prezentate în tabelul nr. 20.

Tabel nr. 20. Valorile mărimii $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

Nr. crt.	τ [min]	C_{A0} [mol/l]	C_A [mol/l]	x_A	M U : AAM	$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$
1.	10	2,56	1,541	0,398	3	0,365
2.	15	2,56	1,425	0,443	3	0,430
3.	20	2,56	1,3625	0,468	3	0,462
4.	25	2,56	1,3125	0,487	3	0,490
5.	40	2,56	1,2625	0,506	3	0,520

Graficul $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ este reprezentat în fig. 33.

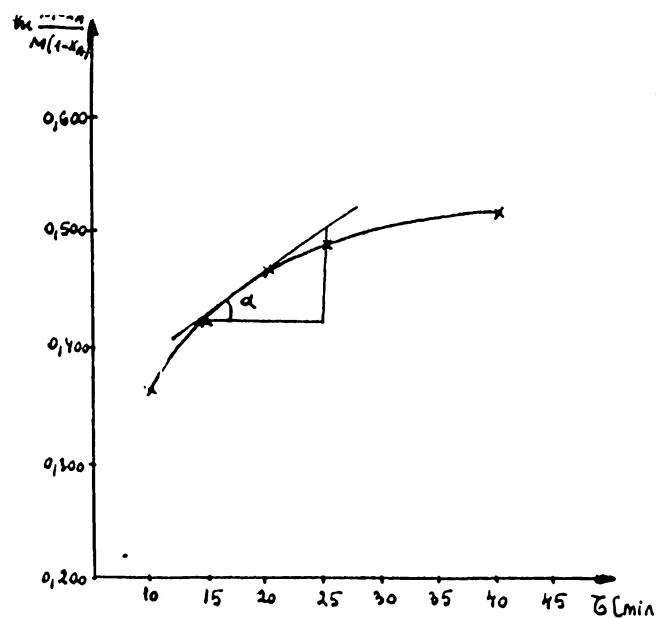


Fig. 33. Graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,75

Din grafic se calculează $\text{tg } \alpha$ și anume:

$$\text{tg } \alpha = \frac{0,500 - 0,425}{25 - 15} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

Ținând cont de expresia: $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$, care reprezintă ecuația unei drepte

$$\Rightarrow \text{tg } \alpha = (M - 1)kC_{A0} \Rightarrow k = \frac{\text{tg } \alpha}{(M - 1)C_{A0}}$$

$$k = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{(3 - 1) \cdot 2,56} = 1,47 \cdot 10^{-3}$$

$$k = 1,47 \cdot 10^{-3}$$

3. Studiul experimental pentru determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5

Rețeta de lucru este: $m_{\text{AAM } 50\%} = 101 \text{ g}$; $m_{\text{U } 85\%} = 0,5 \text{ g}$; $V_{\text{HCl } 36\%} = 22 \text{ ml}$.

Modul de lucru, metodele de analiză și modalitățile de calcul au fost identice cu cele descrise la paragrafele anterioare.

După dizolvarea ureei în soluția apoasă de N-metilolacrilamidă s-a determinat volumul amestecului de reacție $V_{\text{sol.}} = 185 \text{ ml}$ și masa amestecului de reacție $m_{\text{sol.}} = 204 \text{ g}$.

Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul nr. 21.

Tabel nr. 21. Rezultatele determinărilor preliminare pentru determinarea constantei de viteză la un raport molar
AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5

AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5								
Nr. crt.	Filtrat					m ₂ [g]	Precipitat	
	τ [min]	V [ml]	m ₁ [g]	Analize			Analize	
				m ₁ [g]	V ₁ [ml]		m ₂ [g]	V ₂ [ml]
1.	0	185	204	-	-	-	-	-
2.	15	185	204	1,666	14,1	-	-	-
3.	70	185	204	0,8334	17,5	-	-	-
4.	80	185	204	1,1145	17,1	-	-	-
5.	95	185	204	0,9733	17,8	-	-	-
6.	225	160	180	1,3077	17,8	27	1,0417	18,1
7.	335	155	167	1,0852	18,2	46	0,9419	18,3
8.	455	145	160	0,7500	18,7	48	1,0535	18,2
9.	530	135	150	1,2397	18,7	54	1,0107	18,3
10.	675	110	125	0,9890	19,2	81	1,1253	18,5
11.	915	110	125	1,0588	19,2	81	0,8889	18,7
12.	1065	110	125	0,7614	19,3	81	0,7720	18,8

În continuare s-a trecut la calcularea mărimilor necesare pentru determinarea valorii constantei k. Rezultatele sunt prezentate în tabelul nr. 22.

Tabel nr. 22. Valorile mărimilor calculate pentru determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5

Nr. crt.		τ [min]										
		15	70	80	95	225	335	455	530	675	915	1065
1.	%CH ₂ O ₁	4,862	3,6	3,23	2,62	1,950	1,797	1,600	0,968	0,455	0,425	0,394
2.	% AAM ₁	16,37	12,132	10,87	8,794	6,565	6,05	5,386	3,259	1,532	1,432	0,992
3.	g ₁	33,4	24,75	22,18	17,94	11,81	10,10	7,809	4,4	1,685	1,79	1,24
4.	γ_{AAM1}	0,33	0,245	0,220	0,1776	0,117	0,100	0,077	0,044	0,016	0,017	0,012
5.	%CH ₂ O ₂	-	-	-	-	2,016	1,911	1,851	1,781	1,333	1,35	1,36
6.	%AAM ₂	-	-	-	-	6,787	6,433	6,231	5,99	4,487	4,543	4,58
7.	g ₂	-	-	-	-	1,832	2,96	2,99	3,23	3,63	3,68	3,71
8.	γ_{AAM2}	-	-	-	-	0,018	0,029	0,0296	0,032	0,036	0,0364	0,037
9.	g	33,4	24,75	22,18	17,94	13,642	13,06	10,799	7,63	5,513	5,47	4,95
10.	γ_{AAM}	0,33	0,245	0,220	0,1776	0,135	0,129	0,107	0,075	0,053	0,054	0,049
11.	g'	17,1	25,75	28,32	32,56	36,86	37,44	39,7	42,87	44,99	45,03	45,55
12.	γ'_{AAM}	0,169	0,255	0,28	0,323	0,365	0,370	0,393	0,424	0,445	0,446	0,451
13.	C _{AAM}	1,782	1,324	1,187	0,96	0,730	0,700	0,58	0,405	0,290	0,293	0,265
14.	C _{AAMU}	0,913	1,380	1,516	1,746	1,98	2,00	2,13	2,30	2,4	2,41	2,44
15.	V _{sol}	185	185	185	185	167	155	145	135	110	110	110

În continuare se reprezintă graficele funcțiilor $C_{AAM} = f(\tau)$ (fig. 34) și $C_{AAMU} = f(\tau)$ (fig. 35)

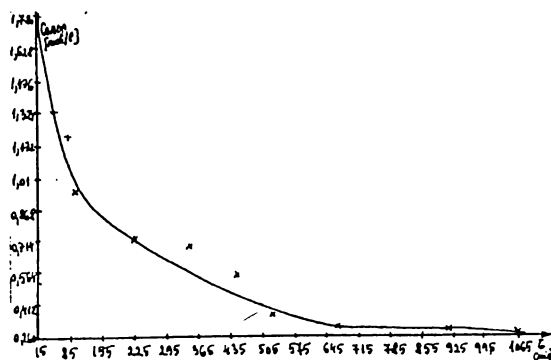


Fig. 34. Graficul funcției $C_{AAM} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5

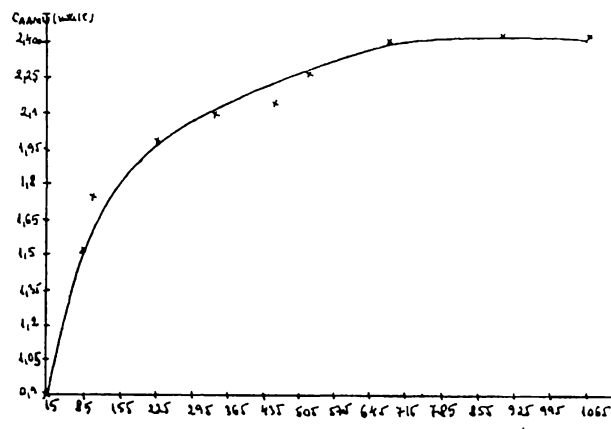


Fig. 35. Graficul funcției $C_{AAMU} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5

Determinarea concentrației molare inițiale a AAM:

Concentrația molară inițială a AAM se calculează cu relația:

$$\frac{C_{0AAM} \cdot 1000}{V_{sol}} = \frac{0,5 \cdot 1000}{185} = 2,7 \text{ mol/l}$$

Calculul conversiei AAM la momentul τ :

$$x_{AAM} = \frac{C_{0AAM} - C_{AAM}}{C_{0AAM}},$$

unde $C_{0AAM} = 2,7 \text{ mol/l}$

C_{AAM} = concentrația molară a AAM la momentul τ .

Efectuând calculele necesare numai până la apariția precipitatului, rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos, unde valorile lui C_A [mol/l] s-au luat de pe curba $C_A = f(\tau)$.

Tabel nr. 23. Valorile expresiei $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ la un raport molar 1 : 3 : 0,5

Nr. crt.	τ [min]	C_{A0} [mol/l]	C_A [mol/l]	x_A	$\frac{M}{U : AAM}$	$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$
1.	15	2,7	1,782	0,34	3	0,295
2.	30	2,7	1,285	0,524	3	0,550
3.	45	2,7	1,102	0,592	3	0,675
4.	60	2,7	1,070	0,604	3	0,700
5.	75	2,7	1,000	0,630	3	0,760
6.	95	2,7	0,960	0,645	3	0,794

Se reprezintă graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ (fig. 36).

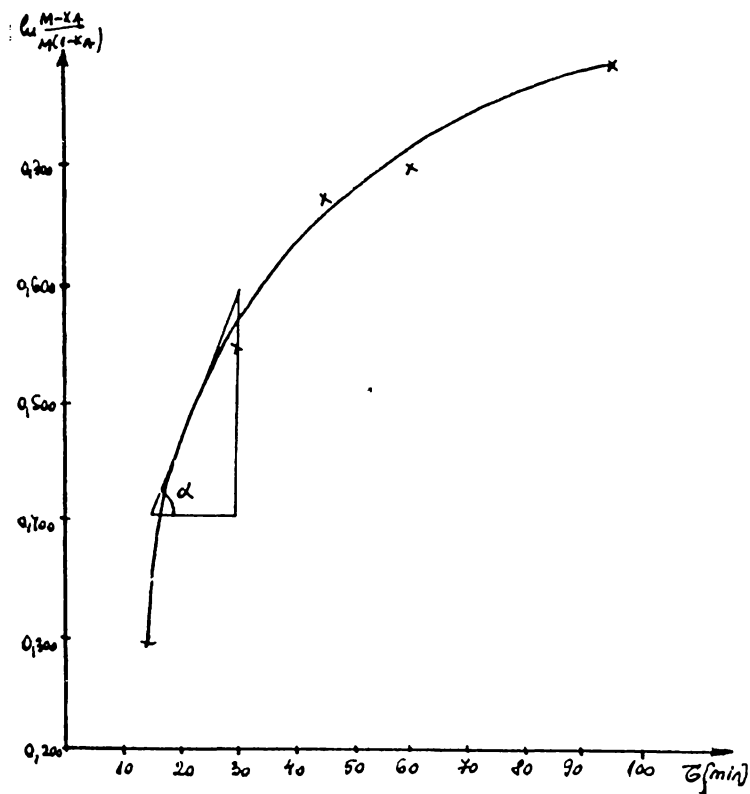


Fig. 36. Graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5. Din grafic se calculează $\text{tg } \alpha$ și anume:

$$\text{tg } \alpha = \frac{0,59 - 0,4}{30 - 15} = 12,66 \cdot 10^{-3}$$

Ținând cont de expresia: $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$, care reprezintă ecuația unei drepte:

$$\Rightarrow \text{tg } \alpha = (M - 1)kC_{A0}, \text{ de unde}$$

$$k = \frac{\text{tg } \alpha}{(M - 1)C_{A0}} \Rightarrow k = \frac{12,66 \cdot 10^{-3}}{(3 - 1) \cdot 2,7} = 2,344 \cdot 10^{-3}$$

Deci $k = 2,344 \cdot 10^{-3}$

4. Studiul experimental pentru determinarea constantei de viteză k la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85
Rețeta de lucru este: $m_{\text{AAM } 50\%} = 101 \text{ g}$; $m_{\text{U } 95\%} = 95 \text{ g}$; $V_{\text{HCl } 36\%} = 37 \text{ ml}$. Modul de lucru, metodele de analiză și modalitățile de calcul au fost identice cu cele descrise la paragrafele anterioare. După dizolvarea întregii cantități de uree în soluția apoasă de N-metilacrilamidă, s-a determinat volumul amestecului de reacție $V_{\text{sol}} = 200 \text{ ml}$ și masa de reacție $m_{\text{sol}} = 239 \text{ g}$. Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul nr. 24.

Tabel nr. 24. Rezultatele experimentale pentru determinarea unor mărimi necesare la calcularea constantei de viteză la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85.

AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85					
Nr. crt.	τ [min]	V [ml]	m, [g]	Analize	
				m, [g]	V, [ml]
1.	0	200	239	-	-
2.	5	200	239	1,2151	16,4
3.	10	200	239	1,1950	16,8
4.	20	200	239	0,6692	18,1
5.	30	200	239	1,1141	17,3
6.	40	200	239	1,1879	17,2

Pe baza analizelor efectuate s-au calculat mărimile necesare pentru calcularea constantei de viteză k, prezentate în tabelul nr. 25.

Tabel nr. 25. Valorile principalelor mărimi calculate pentru determinarea constantei de viteză k la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85

Nr. crt.		τ [min]				
		5	10	20	30	40
1.	%CH ₂ O ₁	3,827	3,389	3,138	2,962	2,904
2.	% AAM ₁	12,884	11,41	10,565	9,973	9,777
3.	g ₁	30,15	27,27	25,25	23,836	23,37
4.	γ_{AAM1}	0,3	0,27	0,25	0,236	0,232
5.	g'	20,35	23,23	25,25	26,664	27,13
6.	γ'_{AAM}	0,202	0,23	0,25	0,264	0,268
7.	V _{rel.}	200	200	200	200	200
8.	C _{AAM}	1,5	1,35	1,25	1,18	1,16
9.	C _{AAMU}	1,01	1,15	1,25	1,32	1,34

Pe baza valorilor din tabel s-au reprezentat graficele:

1. C_{AAM} = f(τ)
2. C_{AAMU} = f(τ)

În fig. 37 și fig. 38.

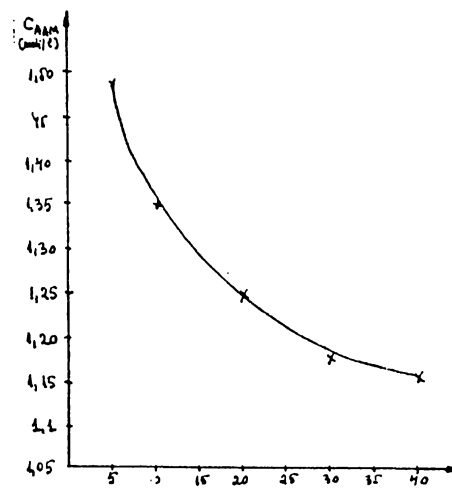


Fig. 37. Graficul funcției $C_{AAM} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85.

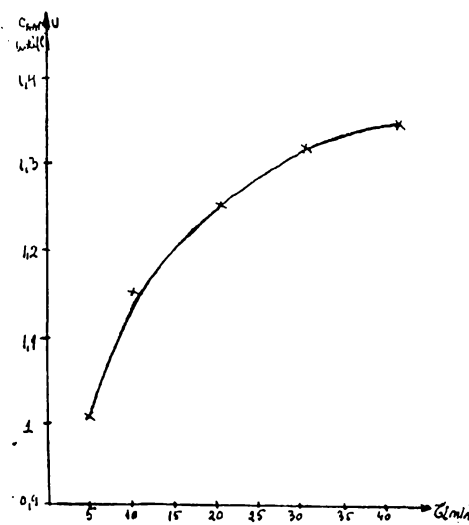


Fig. 38. Graficul funcției $C_{AAMU} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85.

Determinarea concentrației molare inițiale a AAM:

Concentrația molară inițială a AAM se calculează cu relația:

$$C_{AAM} = \frac{Y_{AAM} \cdot 1000}{V_{sol}} = \frac{0,5 \cdot 1000}{V_{sol}} = \frac{0,5 \cdot 1000}{200} = 2,5 \text{ moli/l}$$

Calculul conversiei AAM la momentul τ :

$$x_{AAM} = \frac{C_{0AAM} - C_{AAM}}{C_{0AAM}}, \text{ unde } C_{0AAM} = 2,5 \text{ moli/l.}$$

Rezultatele calculelor sunt prezentate în tabelul nr. 26.

Tabel nr. 26. Valorile calculate ale expresiei $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85

Nr. crt.	τ [min]	C_{A0} [moli/l]	C_A [moli/l]	x_A	M U : AAM	$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$
1.	5	2,5	1,5	0,4	3	0,368
2.	10	2,5	1,350	0,46	3	0,450
3.	20	2,5	1,250	0,5	3	0,510
4.	25	2,5	1,215	0,514	3	0,534
5.	30	2,5	1,180	0,528	3	0,560
6.	35	2,5	1,170	0,532	3	0,564
7.	40	2,5	1,160	0,536	3	0,572

S-a trecut la reprezentarea grafică a funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ (fig. 39).

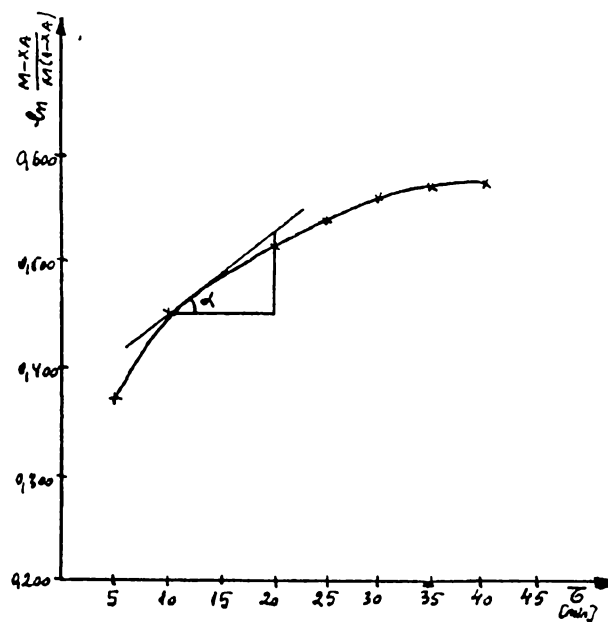


Fig. 39. Graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,85.
Din grafic se calculează $\text{tg } \alpha$ și anume:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,515 - 0,450}{20 - 10} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

Ținând cont de expresia: $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$

$$\Rightarrow \operatorname{tg} \alpha = \frac{0,515 - 0,450}{20 - 10} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

Dar $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1)kC_{A0}t$, care reprezintă ecuația unei drepte:

$$\Rightarrow \operatorname{tg} \alpha = (M - 1)kC_{A0} \cdot t, \Rightarrow$$

$$k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{(M - 1)C_{A0}} \Rightarrow k = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{(3 - 1) \cdot 2,5} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$k = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

Studiu experimental pentru determinarea constantelor de viteză la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65

Rețeta de lucru este: $m_{\text{AAM } 50\%} = 101 \text{ g}$; $m_{\text{U } 95\%} = 95 \text{ g}$; $V_{\text{HCl } 36\%} = 29 \text{ ml}$. Modul de lucru, metodele de analiză și modalitățile de calcul au fost similare cu cele descrise la paragrafele anterioare. După dizolvarea întregii cantități de uree în soluția apoasă de N-metilolacrilamidă s-a determinat $V_{\text{sol}} = 190 \text{ ml}$ și $m_{\text{sol}} = 229 \text{ g}$. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 27.

Tabel nr. 27. Rezultatele experimentale la un raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65

AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65					
Nr. crt.	τ [min]	V [ml]	m_1 [g]	Analize	
				m_1 [g]	V ₁ [ml]
1.	0	190	229	-	-
2.	10	190	229	0,873	16,8
3.	15	190	229	0,9927	16,7
4.	25	190	229	0,8312	17,5
5.	40	190	229	0,9375	17,4
6.	50	190	229	1,1002	17,2

Pe baza rezultatelor experimentale s-au calculat termenii necesari determinării constantei k, iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul nr. 28.

Tabel nr. 28. Valorile calculate ale mărimilor necesare pentru calcularea lui k la un raport molar
 $\text{AAM} : \text{U} : \text{HCl} = 1 : 3 : 0,65$

Nr. crt.		τ [min]				
		10	15	25	40	50
1.	% CH_2O_1	4,639	4,231	3,609	3,36	3,136
2.	% AAM ₁	15,62	14,246	12,15	11,313	10,558
3.	g	35,76	32,623	27,825	25,906	24,18
4.	γ_{AAM}	0,354	0,323	0,275	0,256	0,239
5.	g'	14,74	17,18	22,67	24,6	26,32
6.	γ'_{AAM}	0,146	0,177	0,224	0,244	0,26
7.	V_{m}	190	190	190	190	190
8.	C_{AAM}	1,864	1,7	1,45	1,35	1,260
9.	C'_{AAMU}	0,768	0,931	1,179	1,284	1,37

Pe baza valorilor obținute se reprezintă graficele: $C_{\text{AAM}} = f(\tau)$ (fig. 40) și $C_{\text{AAMU}} = f(\tau)$ (fig. 41).

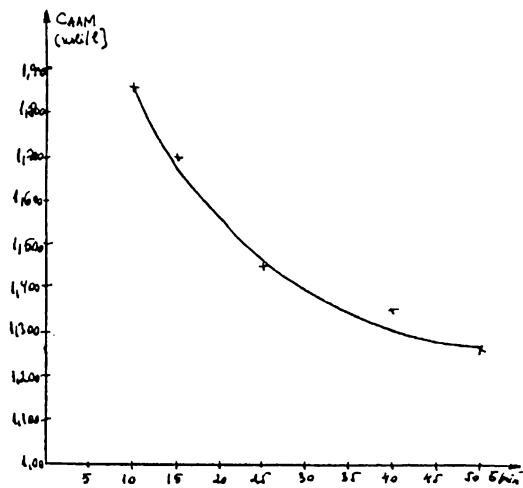


Fig. 40. Graficul funcției $C_{\text{AAM}} = f(\tau)$ la raport molar $\text{AAM} : \text{U} : \text{HCl} = 1 : 3 : 0,65$.

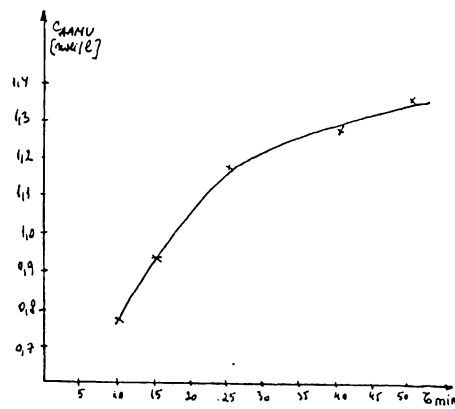


Fig. 41. Graficul funcției $C_{AAMU} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65.

Determinarea concentrației molare inițiale a AAM:

$$C_{0AAM} = \frac{Y_{AAM} \cdot 1000}{V_{sol}} = \frac{0,5 \cdot 1000}{190} = 2,63 \text{ mol/l}$$

Calculul conversiei în AAM:

$$x_{AAM} = \frac{C_{0AAM} - C_{AAM}}{C_{0AAM}}$$

Rezultatele calculelor sunt trecute în tabelul nr. 29.

Tabel nr. 29. Valorile expresiei $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65

Nr. crt.	τ [min]	C_{A0} [mol/l]	C_A [mol/l]	x_A	M U : AAM	$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}$
1.	10	2,63	1,864	0,291	3	0,241
2.	15	2,63	1,700	0,353	3	0,310
3.	20	2,63	1,570	0,403	3	0,372
4.	25	2,63	1,470	0,441	3	0,423
5.	30	2,63	1,400	0,470	3	0,465
6.	35	2,63	1,350	0,487	3	0,490
7.	40	2,63	1,300	0,505	3	0,520
8.	45	2,63	1,280	0,513	3	0,532
9.	50	2,63	1,260	0,520	3	0,544

Graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ este reprezentat în fig. 42.

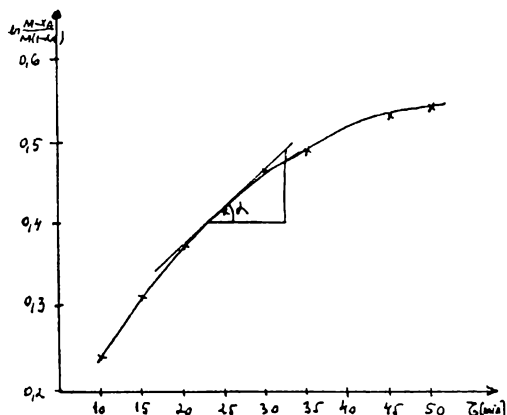


Fig. 42. Graficul funcției $\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = f(\tau)$ la raport molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,65.
Din grafic:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,48 - 0,4}{32,5 - 22,5} = 8 \cdot 10^{-3}$$

$$k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{(M - 1)C_{A0}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{(3 - 1) \cdot 2,63}$$

$$k = 1,53 \cdot 10^{-3}$$

Determinarea ordinului de reacție (n) și a constantei de viteză k

Determinarea concentrației molare a HCl pentru fiecare dintre sinteze (1+5)

Concentrația molară a HCl se calculează cu relația:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{\gamma_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{sol}}}, \text{ unde } \gamma_{\text{HCl}} = \text{numărul de moli de HCl folosiți în sinteză [moli]}$$

V_{sol} = volumul amestecului de reacție [ml]

Valorile mărimilor necesare pentru calculul ordinului de reacție și a constantei de viteză sunt prezentate în tabelul nr. 30.

Tabel nr. 30. Valorile mărimilor necesare pentru determinarea ordinului de reacție și a constantei de viteză la reacția AAM + U

Nr. crt.	Rap. molar HCl : AAM	V_{sol} [ml]	$V_{\text{HCl } 30\%}$ [ml]	$m_{\text{HCl } 30\%}$ [g]	$m_{\text{HCl } 100\%}$ [g]	γ_{HCl} [moli]	C_{HCl} [moli/l]	$\ln C_{\text{HCl}}$	k	$\ln k$
1.	0,5	185	22	25,74	19,266	0,254	1,373	0,317	$2,344 \cdot 10^{-3}$	-6,06
2.	0,65	190	29	33,93	12,22	0,335	1,763	0,567	$1,530 \cdot 10^{-3}$	-6,465
3.	0,75	195	33	38,61	13,9	0,38	1,949	0,667	$1,47 \cdot 10^{-3}$	-6,520
4.	0,85	200	37	43,29	15,59	0,427	2,135	0,758	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-6,646
5.	1	215	44	51,48	18,54	0,507	2,358	0,858	$1,0944 \cdot 10^{-3}$	-6,82

Graficul funcției $\ln k = f(\ln C_{HCl})$ este reprezentat în figura 43.

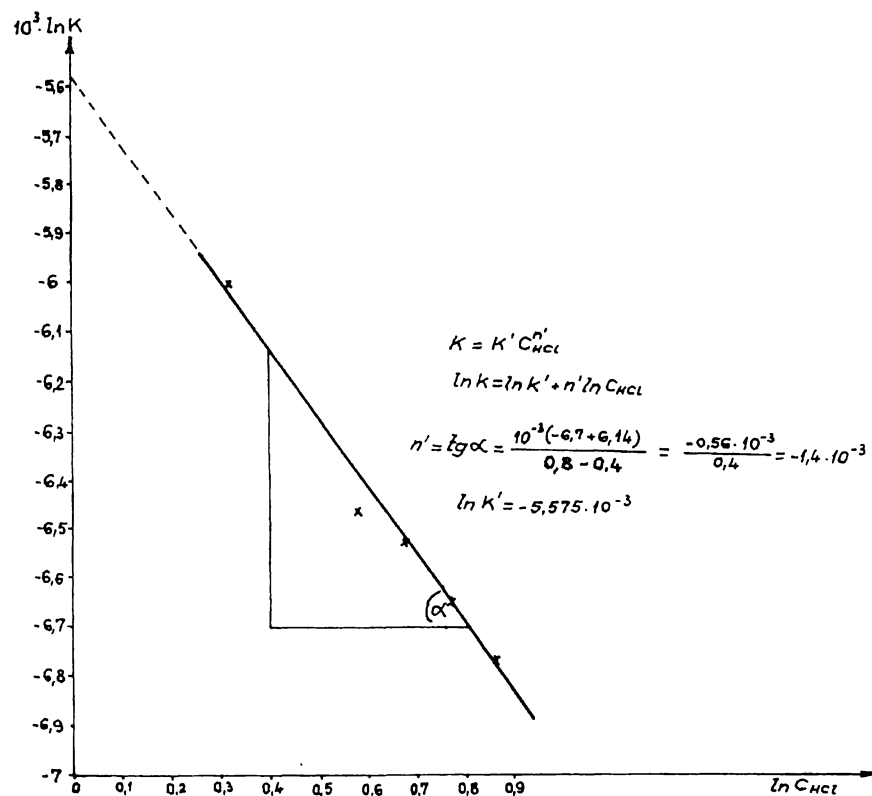


Fig. 43. Graficul funcției $\ln K = f(\ln C_{HCl})$.

Din grafic se determină:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{10^{-3}[-6.7 - (-6.14)]}{0.8 - 0.4} = \frac{-0.56 \cdot 10^{-3}}{0.4} = -1.4 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \boxed{n' = -1.4 \cdot 10^{-3}}$$

$$\ln K = \ln K' + n' \ln C_{HCl}$$

$$\text{Din grafic: } \ln K' = -5.75 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \ln \frac{1}{K'} = 1.005 \Rightarrow \frac{1}{K'} = e^{1.005}$$

$$\Rightarrow \boxed{K' = \frac{1}{e^{1.005}} \text{ l/mol}\cdot\text{min}}$$

Concluzii la studiul experimental privind cinetica reacției: AAM + U

1. După efectuarea celor 10 sinteze de obținere a acrilamidometilenureei s-au deterrminat următoarele rezultate, prezentate în tabelul nr. 31.

Tabel nr. 31. Rezultatele experimentale privind sinteza AAMU

Sinteza N-metilolacrilamidureei (AAMU)												
Sinteza	m_{AAM} [g]	C_{AAM} [%]	$m_U^{95\%}$ [g]	$V_{HCl\ 0,3\%}$ [ml]	t°C	pH	τ_{m1}	m_{AAMU} [g]	C_{AAMU} [%]	x_{AAM} [%]	η [%]	pt°C
I	225	54	242	55	13-20	2,5-1	1365	134	95,13	74,1	74,1	266
II	150	43	121	28	12-18	2,5-1	1395	59	91,08	58,8	58,8	260
III	150	43	129	28	16-18	2,5-1	1345	54	95,64	56,2	56,2	263
IV	150	43	138	28	14-19	2,5-1	1370	58	91,33	55	55	265
V	150	43	146	28	15-18	2,5-1	1365	59	90,26	58,3	58,3	267
VI	150	43	154	28	17-18	2,5-1	1375	59	92,7	58,89	58,89	266
VII	150	43	162	28	17-18	2,5-1	1330	56	96,27	52,7	52,7	265
VIII	101	50	95	44	17-18	2,5-1	380	865	96,3	87,54	87,54	266
IX	101	50	95	33	17-18	2,5-1	390	57	94,3	75,2	75,2	267
X	101	50	95	22	17-18	2,5-1	675	55	93,1	71,6	71,6	261

2. S-a determinat ordinul total al reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea în mediu acid, raportul molar între reactanți fiind AAMU : U = 1 : 3 + 1 : 4. Ordinul total al reacției de condensare a AAM cu ureea este $n=2$, expresia vitezel de reacție fiind:

$$\frac{-dC}{dt} = KC_1 \cdot C_{11} \text{ unde: } K = \text{constanta vitezei de reacție}$$

C_1 = concentrația AAM [moli/l]

C_{11} = concentrația ureei [moli/l]

Constanta de viteză este dată de relația:

$$K = \frac{1}{M+t} \left[\frac{1}{C_{01}(1-x)} - \frac{1}{C_{01}} \right]$$

unde: M = raportul molar dintre reactanți

t = timpul de reacție

C_{01} = concentrația inițială a AAM [moli/l]

x = conversia față de AAM.

3. Se determină valoarea constantei de viteză

$$K = 1,2784 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$$

4. S-a determinat expresia constantei de cataliză K' și a ordinului parțial de cataliză acidă (n') în funcție de constanta de viteză K.

$$K = k' \cdot C^n$$

5. S-a determinat valoarea constantei de cataliză k

$$K' = e^{-1,066} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$$

6. S-a determinat valoarea ordinului parțial de cataliză acidă (n)

$$n = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

7. Condițiile optime de sinteză a AAMU plecând de la AAM și U în mediu de acid clorhidric sunt:

1. Raportul molar dintre reactanți AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5
2. Temperatura de reacție t = 17-19°C

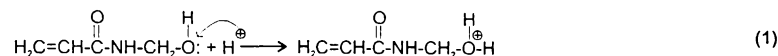
3. pH = 1

4. Timpul optim de reacție $\tau_{\min} = 380$ min.

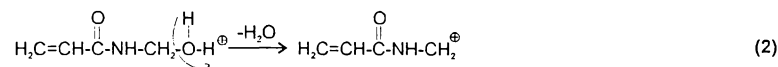
În aceste condiții se obține un produs de concentrație $C_{\text{AAMU}} = 96,3\%$ cu un randament de 87,54%.

8. Mecanismul reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea în mediu de acid clorhidric este cel menționat, cu parcurgerea următoarelor etape:

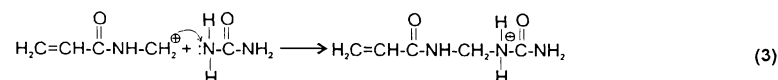
1. Protonarea grupei $-\text{CH}_2\text{-OH}$:



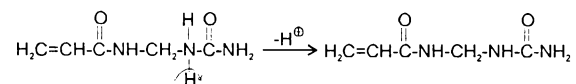
2. Eliminarea de apă:



3. Atacul electrofil asupra atomului de N amidic:



4. Refacerea catalizatorului:



Stabilirea relației temperatură-timp în procesul de uscare a acrilamidometilenureei (AAMU)

Modul de lucru: S-a luat o probă de produs obținut într-una din sinteze și s-a cântărit la balanța analitică: $m_1 = 2,826$ g. Această probă s-a introdus în etuvă la uscare. S-au determinat timpul de uscare, temperatura de uscare și concentrația AAMU. Au fost parcurse 3 etape:

1. Uscarea AAMU la temperatura de 60°C

La diferite intervale de timp s-a cântărit proba, până s-a ajuns la o masă aproximativ constantă. În acest moment s-a determinat concentrația în AAMU, conform relației:

$$C_{\text{AAMU}} (\%) = \frac{(22,9 - 16,3) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,5134 \cdot 5/50} = 91,92 \quad (t = 60^\circ\text{C})$$

2. Uscarea AAMU la temperatura de 80°C

După ce proba a fost uscată la temperatura de 60°C și s-a ajuns la masă constantă, determinându-se concentrația, ea s-a uscat în continuare la temperatura de 80°C până când s-a ajuns la masă constantă. Și în acest caz s-a determinat concentrația AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(22,9 - 17,7) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,3946 \cdot 5/50} = 94,22 \quad (t = 80^\circ\text{C})$$

3. Uscarea AAMU la temperatura de 100°C

După ce proba a fost uscată la temperatura de 80°C și a ajuns la o masă constantă, se ridică temperatura în etuvă la $t = 100^\circ\text{C}$. Se menține la această temperatură și la diferite intervale de timp se determină concentrația în AAMU:

$$C_{\text{AAMU}} = \frac{(22,9 - 16,3) \cdot 0,1 \cdot 143}{2 \cdot 10 \cdot 0,4934 \cdot 5/50} = 95,64$$

Rezultatele determinărilor efectuate sunt prezentate în tabelul nr. 32.

Tabel nr. 32. Rezultatele experimentale privind relația timp-temperatură la uscarea AAMU

Nr. crt.	Timp τ [min]	Temp. uscare [°C]	m_{uscat} [g]	C_{AAMU} [%]
1.	0	60	2,8265	-
2.	260	60	2,8162	-
3.	1980	60	2,8122	-
4.	3960	60	2,7960	-
5.	5940	60	2,7944	91,92
6.	6600	60	2,7940	-
7.	7260	80	2,7920	-
8.	9240	80	2,7892	-
9.	10820	80	2,7888	-
10.	11880	80	2,7840	94,22
11.	13200	100	2,7828	-
12.	14120	100	2,7808	-
13.	15840	100	2,7806	95,64
14.	18480	100	14.	14.

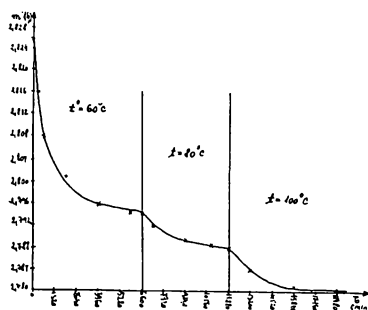


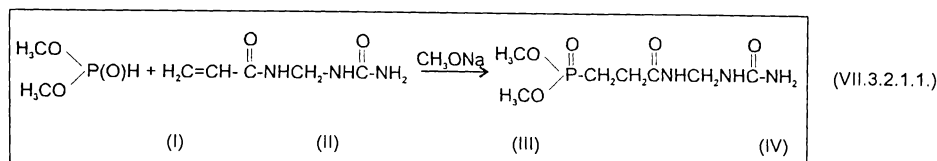
Fig. 44. Variația $m_{\text{AAMU}} = f(\tau)$ în procesul de uscare

VII.3.2. Studiu experimental privind reacția de adiție a dialchilfosfiților la acrilamidometilenuree

VII.3.2.1. Adiția DMF la acrilamidometilenuree

A. Studiu experimental privind reacția de adiție a dimetilfosfitului (soluție toluenică) la acrilamidometilen-uree

Chimismul reacției:



Calculul rețetei de lucru:

Raport molar I : II = 1 : 1

$$v_{\text{I}} = 40 \text{ moli}; m_1 = 40 \cdot 143 = 5720 \text{ g } 100\%; \quad m_1' = \frac{5720 \cdot 100}{88,8} = 6500 \text{ g } 88,8$$

$$v_{\text{II}} = 40 \text{ moli}; m_2 = 40 \cdot 110 = 4400 \text{ g } 100\%; \quad V_{\text{sol}} = \frac{4400 \cdot 100}{348} = 12643 \text{ ml}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{ONa}} = 3185 \text{ ml cu concentrația procentuală } C = 23\%.$$

Modul de lucru

Într-un reactor SIMAX V = 25 l prevăzut cu serpentină de încălzire-răcire, agitator tip ancoră și refrigerent descendent tip QVF cu l = 700 mm, se introduc 12643 ml soluție toluenică de dimetilfosfit (C = 348 g/l) și 6500 g acrilamidometilenuree cu concentrația C = 88,8%. Se încălzește masa de reacție până la temperatura t = 55°C după care se începe adăugarea în picături a soluției metanolice de CH₃ONa (C = 23%). După adăugarea a 500 ml de soluție metanolică de metoxid de sodiu în intervalul de temperatură de 55-65°C începe distilarea amestecului azeotrop toluen-metanol. Adăugarea de metanol se face până la observarea de efect termic, după care se ridică temperatura la t = 80°C și se menține sub agitare timp de 1-2 ore pentru perfectarea reacției. Volumul distilatului (amestec metanol, toluen și cantități mici de DMF) a fost de aproximativ 5000 ml. Produsul astfel rezultat este răcit până la temperatura t = 60°C și trecut la etapa de metilare sau lăsat la răcire, când se solidifică la temperatura camerei. În fig. 44 este prezentat spectrul IR al produsului sintetizat. Rezultatele experimentale privind variația compoziției amestecului de reacție sunt prezentate în tabelul nr. 33.

Concentrația finală în acrilamidometilenuree nereacționată a fost de 3% (510 g) ceea ce corespunde unei conversii față de AAMU de 91%.

Șarja nr. 2 (reactor SIMAX V = 25l)

Rețeta de lucru:

Raport molar I : II = 1 : 1

$$v_{\text{I}} = 40 \text{ moli}; m_1 = 4400 \text{ g } 100\%; \quad V_{\text{sol}} = \frac{4400 \cdot 100}{343} = 12643,6 \text{ ml}$$

$$v_{\text{II}} = 40 \text{ moli}; m_2 = 40 \cdot 143 = 5720 \text{ g } 100\%; \quad m_1' = \frac{5720 \cdot 100}{88} = 6500 \text{ g } 88\%$$

$$V_{\text{CH}_3\text{ONa}} = 3250 \text{ ml } (C = 23\%).$$

Modul de lucru

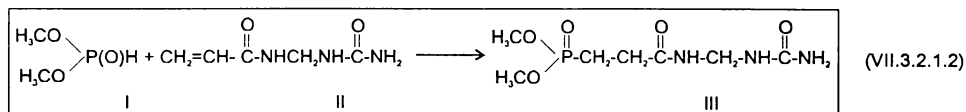
Într-un reactor SIMAX de 25 l prevăzut cu agitator tip ancoră, serpentină de încălzire-răcire (cu legătură la un termostat sau la apă de răcire) se introduc 12643,6 ml de soluție toluenică de DMF și 6500 g de acrilamidometilenuree cu concentrația de 88%. Se încălzește masa de reacție (sub forma unei suspensii) până la temperatura de 60-65°C, și la această temperatură se începe introducerea în picături a soluției metanolice de CH₃ONa. După introducerea în picături a cca 500 ml de soluție metanolică de CH₃ONa are loc creșterea de temperatură pe seama efectului exoterm, până la temperatura de 73°C, când începe distilarea azeotropului.

Adăugarea soluției de metoxid se continuă până la manifestarea efectului exoterm, după care se procedează la

Tabel nr. 33. Variația în funcție de timp a compoziției amestecului de reacție la aditia dimetilfosfitului la AAMU

τ [min]	V_{reactiv} [ml]	temp. reactie [°C]	$V_{\text{CH}_3\text{ONa}}$ [ml]	Obs. $V_{\text{dist.}}$	Compoziția masei de reacție					
					%CH ₃ OH	%tol.	% DMF	X _o %	X%	>C=C< %
0	19000	43	0							
30	19000	49	0							
60	19000	55	pornit	proba 1	32,05	32,59	35	0	0,18	43,3
90	19000	55	200							
120	19000	61	600	proba 2	24,31	39,65	35,86	0	0,18	41,4
150	19000	68	1300	proba 3	33,72	39,72	24,85	2,02	0	32,5
180	20000	71	1600	4. str. sup.	11,73	78,95	6,68	2,6	-	26,7
210	21000	73	2200	5. str. sup.	5,06	92,07	3,71	2,16	-	12,76
240	21000	73	2400							12,54
270	20000	86	2700							
300	18750	73	3100	2000						12,3
330	16800	78	3185	4000						
360	15900	83	-	5000						3

B. Studiu experimental privind cinetica reacției de aditie a DMF la AAMU



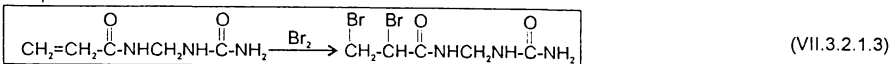
V_{reac} [moli]	a	a	0
v_i [moli]	a - x	a - x	x

Q = nr. inițial de moli din I sau II

x = nr. moli din I sau II reacționați

$$\text{Nr. de moli reactanți} = 2(a - x) \quad C_i = \frac{a - x}{V} \left[\frac{\text{moli}}{\text{l}} \right] \quad C_{ii} = \frac{a - x}{V} \left[\frac{\text{moli}}{\text{l}} \right]$$

Principiul metodei: Se ia o probă bine determinată din masa de reacție și se titrează cu soluție Br/BrO₃⁻ când au loc reacțiile:

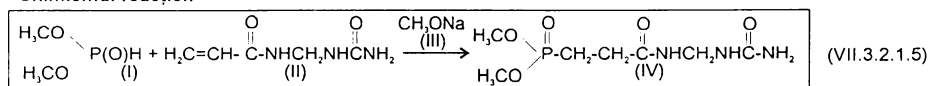


Tabel nr. 34. Rezultatele experimentale privind reacția de adiție a DMF la AAM

τ [min]	V_i [ml]	temp. reac. [°C]	$V_{\text{CH}_3\text{ONa}}$ [ml]	Compoziția masei de filtrat															
				V_{reac} [l]	m_{op} [g]	V_i [ml]	m_i [g]	Analiza filtrat			Cromatografie								
								m [g]	V_m [ml]	V_i [ml]	$\% \text{CH}_3\text{ONa}$	%tol	%DMF	X_0 %	X %	Obs. V_{det} [ml]			
0	17700	21																	
15	17700	32																	
55	17700	50	-	1	512	500	534	0,12	21,4	19,8	13,38	41,94	44,27	-	0,29				
75	17700	60	0																
95	17700	68	200																
105	19200	67	750	1	487	520	527	0,11	21,4	20	15,62	39,8	44,17	-	0,39				
135	19500	71	1200																
165	19000	75	2125	1	394	570	579	0,18	21,4	21	34,14	38,25	26,01	1,35	0,19	1640			
225	18000	78	2600																
255	17000	78	3000																
270	16200	73	3000	100ml	-	100	112	0,29	21,3	21	7,96	89,01	0,95	2,06		4100			
285	15500	78	3250																
315	15400	78	-	100	-	100	115	0,26	21,4	21,2									
355	13000	81	-	100	-	100	115	0,35	20,4	20,2									
390	12500	83	-	100	-	100	115	1,09	21,2	20,8									

B. Studiu experimental privind reacția de adiție a dimetilfosfitului (soluție în CHCl₃) la acrilamido-metilen-uree

Chimismul reacției:



Calculul rețetei de lucru (faza laborator)

Raport molar I : II = 1 : 1

$$v_{\text{I}} = 0,4 \text{ moli} \quad m_{\text{I}} = 0,4 \cdot 110 = 44 \text{ g} \quad m_{\text{I}}' = \frac{44 \cdot 100}{27,95} = 157,4 \text{ g}$$

$$v_{\text{II}} = 0,4 \text{ moli} \quad m_{\text{II}} = 0,4 \cdot 143 = 57,2 \text{ g}$$

Modul de lucru:

Varianta A

Intr-un balon cu 4 gături prevăzut cu agitator, refrigerent descendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 157,4 g de soluție de dimetilfosfit în cloroform (cu concentrația C = 27,95%, o,4 moli) și 157,2 g de acrilamidometilenuree. Amestecul de reacție este încălzit până la temperatura de 55°C când se pornește adăugarea în porțiuni mici a cca 50 ml de soluție metanolică de CH₃ONa (C = 23%), când se observă un efect termic exoterm pe seama căruia are loc distilarea unui azeotrop metanol-cloroform. Pe măsura adăugării metoxidului de sodiu are loc creșterea temperaturii masei de reacție și distilarea solventilor.

Se adaugă soluție metanolică de metoxid până la observarea efectului exoterm. Volumul total de soluție metanolică de metoxid = 65 ml, iar volumul total de distilat a fost V = 112 ml, având următoarea compoziție: 73% CHCl₃ și 27% CH₃OH.

Masa de reacție este menținută sub agitare pentru perfectarea reacției la t = 80-90°C, timp de 1 oră, după care se supune unei distilări sub vid pentru eliminarea nereacționatei. Rezultă 75 g de produs cu un conținut procentual de fosfor P% = 12,15. Spectrul IR al produsului este prezentat în fig. 46.

Varianta B: Spălarea cu apă a produsului finit

Modul de lucru:

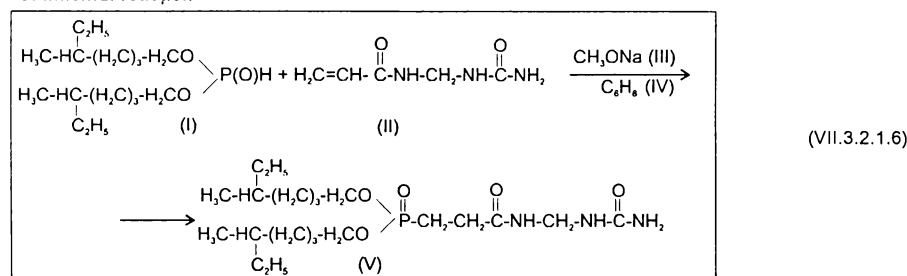
Intr-un balon cu 4 gături prevăzut cu agitator, refrigerent descendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 197 g soluție de dimetilfosfit în CHCl₃ cu concentrația de 27,95% (1 mol) și 146 g de acrilamidometilenuree 98% (1 mol). Amestecul de reacție este încălzit până la temperatura de 64°C când se pornește adăugarea în picături a cca 50 ml de soluție metanolică de CH₃ONa (C = 23%) când are loc reacția de adiție cu efect exoterm, având ca rezultat distilarea unui azeotrop metanol - cloroform (t = 63-64°C). După adăugarea întregii cantități de CH₃ONa se încălzește masa de reacție până la temperatura maximă de 85°C când are loc distilarea a 164 g de azeotrop cu următoarea compoziție: 75% CHCl₃ și 25% CH₃OH.

Peste produsul din blaz se introduce 50 ml de apă rece concomitent cu agitarea produsului și menținerea sub agitare. Suspensia rezultată este filtrată iar precipitatul este spălat în 4 serii x 100 ml de apă. Produsul astfel rezultat a fost analizat și s-a determinat P% = 11,93%.

Pentru produsul cu formula C₈H₁₆N₂O₅P s-a calculat P% = 12,25. Spectrul IR al produsului astfel obținut este prezentat în fig. 47 și s-au identificat următoarele benzi caracteristice: 1460 cm⁻¹ (C-O-P); 1440 cm⁻¹ (P-CH₂-); 1230 cm⁻¹ (-P=O).

VII.3.2.2. Cercetări experimentale privind reacția de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la acrilamido-metilen-uree

Chimismul reacției:



Calculul rețetei de lucru:

Raport molar I : II = 1 : 1

$$v_{\text{I}} = 0,36 \text{ moli} \quad m_{\text{I}} = 0,36 \cdot 306 = 110,16 \text{ g } 100\% \quad m_{\text{I}}' = 112,5 \text{ g } 98\%$$

$$v_{\text{II}} = 0,36 \text{ moli}$$

$$V_{\text{C}_6\text{H}_6} = 100 \text{ ml.}$$

$$m_{\text{II}} = 0,36 \cdot 143 = 51,5 \text{ g acrilamidometilenuree } m_{\text{II}} = 52 \text{ g } 99\%$$

Modul de lucru:

Varianta A

Intr-un balon cu 4 gături prevăzut cu agitator, refrigerent descendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 100 ml C₆H₆, 112,5 g de di(2-etilhexil)fosfit proaspăt distilat (C = 98%) și 52 g de acrilamidometilenuree. Amestecul de reacție este încălzit până la temperatura de 55°C când se adaugă în picături cca 30 ml de soluție metanolică de metoxid de sodiu (C = 23%) după care masa de reacție este încălzită pe o baie de apă până la temperatura 73-74°C când se adaugă în porțiuni mici soluție metanolică de metoxid de sodiu, până la observarea de efect termic exoterm pe seama căruia are loc distilarea solventilor (C₆H₆ și metanol), V = ml, având următoarea compoziție procentuală (cromatografie gaz-lichid): C₆H₆ = 81%; CH₃OH = 19%.

Masa de reacție este supusă unei distilări sub vid pentru eliminarea nereacționatei și urmelor de solventi. Se obține un produs gri vâscos care la temperatura ambiantă se solidifică, având un conținut de P% = 6,9%, față de 7,17% ce corespunde formulei: C₂₁H₂₇N₃O₃P.

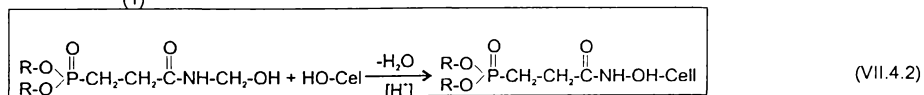
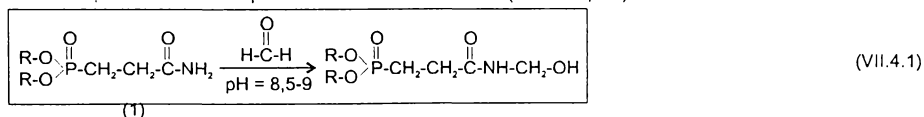
Spectrul IR al produsului a confirmat prezența următoarelor benzi caracteristice: 1560 cm⁻¹ și 1660 cm⁻¹ ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$); 1460 cm⁻¹ (C-O-P); 1440 cm⁻¹ (P-C); 1235 cm⁻¹ (P=O). Produsul astfel obținut constituie un aditiv de bază pentru benzine și lubrefianți cu efect multifuncțional (antidepuneri în camera de combustie, antioxidant, "ORR" etc.).

VII.4. Concluzii privind sinteza unor noi tipuri de fosfonați pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la substraturi amidice cu dublă legătură >C=C< activată

1. Reacția de adiție a dialchilfosfiților la substraturi cu dublă legătură >C=C< activată de prezența unei grupe amidice $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$ constituie o metodă convenabilă de sinteză a unor noi tipuri de amidofosfonați. Alegerea grupei amidice drept grupă funcțională activatoare este justificată de următoarele aspecte:

a. Datorită multiplelor posibilități de transformare a grupei amidice $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$, amido-fosfonații reprezintă o clasă importantă de intermediari pentru sinteze de compuși organo-fosforici în care alături de elementul structural fosfonat mai este prezentă și o altă grupă funcțională. Acest aspect este definitoriu pentru diversificarea claselor de aditivi de lubrefianți și combustibili unde se știe că de multe ori o anumită grupă funcțională este determinantă pentru realizarea unui anumit tip de efect.

b. În cazul utilizării amido-fosfonaților pentru efectul de rezistență la flacără, prezența grupei amidice este o condiție de bază pentru că ea est printre puținele grupe funcționale care modificate simplu (N-metilolare) devine **reactivă** față de substratul pe care se aplică (vezi reacția 1) și în consecință conferă proprietăți de rezistență la flacără cu efect permanent (nelavabil), rezistent la un număr repetat de spălări cu apă. Aceasta se explică pe seama legăturilor chimice care se formează între gruparea OH (din celuloză, de exemplu) și gruparea N-metilolamidică, care în condițiile unei catalize acide și la o anumită temperatură devine foarte reactivă (vezi reacția 2):



c. Amido-fosfonații reprezintă o clasă de compuși organo-fosforici în care alături de atomul central de fosfor mai este prezent și un alt element activ (N) care poate avea un efect sinergetic cu atomul de P. Acest efect este foarte important atât pentru calitatea de ignifugant cât și pentru cea de aditiv de lubrefianți sau benzine și se manifestă sub forma a două aspecte:

- unul **calitativ** - în sensul că prin sinergismul dintre cele două elemente se pot realiza noi tipuri de efecte nespecifice fiecăruia dintre elementele luate în parte;

- unul **cantitativ** - care permite realizarea unui același efect cu un procent mai scăzut de fosfor, cu consecințe economice dintre cele mai interesante știut fiind faptul că fosforul este un element relativ deficitar cu un preț relativ ridicat, oricum mult mai scump decât azotul.

2. În scopul aprecierii cantitative a sinergismului dintre atomii de fosfor și azot s-au realizat amido-fosfonați cu structuri asemănătoare dar cu proporții diferite de N/P (vezi tabelul următor). De aceea s-au utilizat trei tipuri de substraturi amidice nesaturate: acrilamidă, bis-acrilamidă și acrilamidometilenureea.

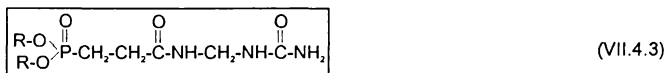
3. La fiecare din aceste substraturi s-au adăugat două tipuri de dialchilfosfiți: unul inferior (dimetilfosfit) și altul superior (di(2-etilhexil) fosfit. În felul acesta s-au obținut lungimi diferite de catenă hidrocarbonată pentru același tip de

amido-fosfonat. Aceasta este necesar întrucât pentru calitatea de aditiv de uleiuri și benzine prima condiție de bază este compatibilitatea acestuia cu uleiul sau benzina de bază. Structurile acestor fosfonați și valorile proporțiilor N/P sunt date în tabelul următor:

Structurile amido-fosfonaților sintetizați pe baza reacției de adădire a dialchilfosfitilor la substraturi amidice nesaturate

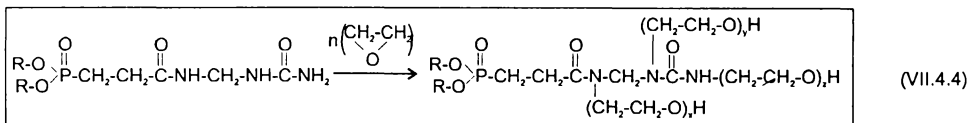
Natura dialchilfosfitului	Natura substratului amidic nesaturat		
	Acrilamidă	N-bis-acrilamidă	Acrilamidometilen uree
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \text{P}(\text{O})\text{H}$ Dimetilfosfit	Structura fosfonatului sintetizat		
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2 \right]_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
	$\mu_1 = 181$	$\mu_2 = 374$	$\mu_3 = 253$
	P% = 17,12	P% = 16,57	P% = 12,3
	N% = 7,73	N% = 7,48	N% = 16,66
N/P = 0,45	N/P = 0,45	N/P = 1,35	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P}(\text{O})\text{H}$ Di(2-etilhexil) fosfit	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2 \right]_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
	$\mu_4 = 377$	$\mu_5 = 766$	$\mu_6 = 449$
	P% = 8,22	P% = 8,09	P% = 6,9
	N% = 3,71	N% = 3,65	N% = 9,35
	N/P = 0,45	N/P = 0,45	N/P = 1,35

4. Au fost stabilite condițiile optime de sinteză a unei noi clase de fosfonați, nedescrise în literatura de brevete și anume fosfonați cu resturi structurale de tip propionamido-metilen-ureice, având următoarea structură generală:



Prezența elementului structural amido-metilen-ureic, care se pretează la un număr mare de transformări chimice, ne permite să apreciem calitatea de intermediar în sinteza unor noi compuși organo-fosforici, așa cum se poate vedea din schemele de mai jos:

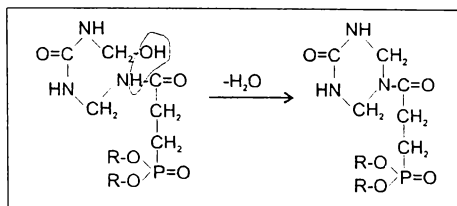
a. Reacția de polietoxilare:



unde $x + y + z \leq n$.

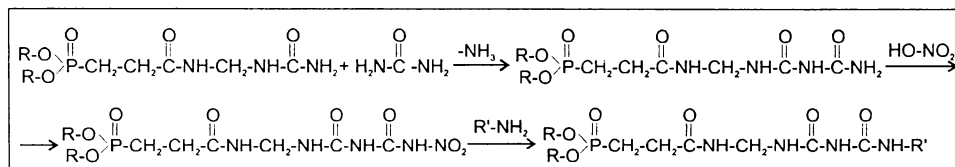
Compușii rezultați în urma reacției de polietoxilare pot prezenta interesante proprietăți tensioactive sau pot îndeplini rolul de poliolici ce pot fi utilizați la fabricarea unor sortimente de spume poliuretane.

b. **Reacția de ciclizare** - se pretează cel mai bine la derivatul N-metilolat, astfel:



(VII.4.5)

c. **Reacția de condensare** a restului ureic cu uree duce la formarea unor fosfonați cu resturi de biuret, care la rândul lor pot da reacții specifice de exemplu se pretează la o reacție de nitrare, iar nitroderivatul rezultat are proprietatea de a reacționa cu aminele primare, conform schemei:



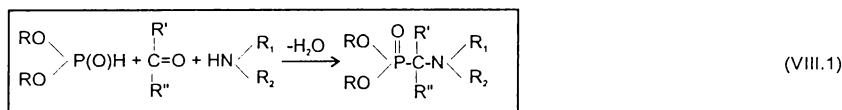
(VII.4.6)

5. Fosfonații cu resturi ureice constituie o nouă clasă de aditivi organo-fosforici pentru benzine cu efect de antidepuneri și "ORR" pentru motoarele cu ardere internă cu aprindere prin scântei. Față de clasele de compuși descrise în literatura de specialitate (derivați ai ureei) ei prezintă avantajul prezenței în structură a unui fosfonat alături de gruparea ureidică.

Cap.VIII. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA UNOR INTERMEDIARI ȘI NOI TIPURI DE FOSFONAȚI CU AZOT, CLOR SAU SULF

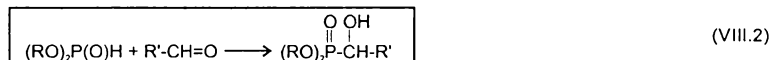
În cadrul studiului experimental din acest capitol, pentru sinteza unor reprezentanți din clasa fosfonaților cu azot și clor s-au folosit patru tipuri de reacții:

1. Sinteza 0,0 dialchilaminoalcanfosfonaților pe baza reacției dialchilfosfiților cu compuși carbonilici și amine secundare (Reacția Fields-Kabachnik), care poate fi reprezentată prin ecuația generală:

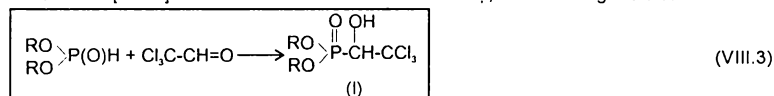


unde $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ sau 2-etilhexil: $\text{-H}_2\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_3$
 R' și $\text{R}'' = \text{H}$ sau $\text{R}' = \text{H}$ și $\text{R}'' = -\text{CCl}_3$
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$

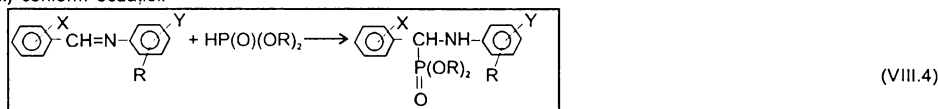
2. Sinteze de fosfonați cu clor pe baza reacției de adădire a dialchilfosfiților la gruparea carbonil ($\text{C}=\text{O}$) (Reacția Abramov)
 Dialchilfosfiții se pot adădona la grupele carbonil ale aldehydelor și cetonelor simple cu formare de 1-hidroxiachil-1-fosfonat diesteri [76]:



Reacția implică prezența unor cantități catalitice dintr-o bază puternică [77]. Numai în puține cazuri, reacția decurge în absența unor baze și anume: compușii carbonilici, puternic electrofilii, cum este cloralul, reacționează cu dialchilfosfiții la temperatura camerei [78-81] cu formare de hidroxitricloretilfosfonați, cu formula generală:



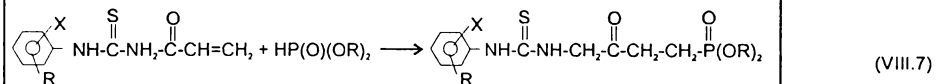
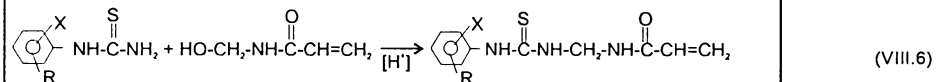
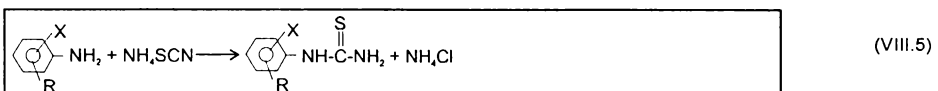
3. Sinteza unor fosfonați cu azot și clor pe baza reacției de adădire a dialchilfosfiților la baze Schiff aromatice (anili) conform ecuației:



unde $\text{X} = \text{H}; \text{Y} = \text{Cl}; \text{R} = -\text{CH}_3$

4. Sinteza unor fosfonați cu azot, clor sau (și) sulf pe baza reacției de adădire a dialchilfosfiților la derivații de acrilamidometilenariliiouree

Chimismul reacțiilor care stau la baza acestei variante de sinteză sunt:



unde $\text{R} = \text{H}$ sau CH_3 ; $\text{X} = \text{H}$ sau Cl .

VIII.1. Sinteze de dialchilaminoalcanfosfonați cu elemente structurale de tip β-cianoetil

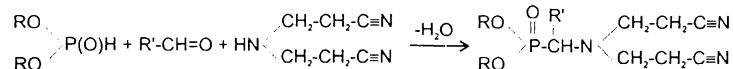
Formula generală a O,O-dialchil-N,N-di(β-cianoetil)aminoalcanfosfonaților este:



unde R = rest alchil n sau izo C₁-C₂₀
R' = H, alchil sau haloalchil

Metoda generală de obținere a O,O dialchil N,N di(β-cianoetil)aminoalcan fosfonaților are la bază reacția Kabachnik-Fields dintre un dialchilfosfit, o combinație carbonilică și N,N bis(β-cianoetil)amina.

Chimismul reacției de obținere este:



În stadiul experimental s-au utilizat următorii reactanți:

- **Dialchilfosfiți:** Dimetilfosfit, Dietilfosfit și Di(2-etilhexil)fosfit
- **Compuși carbonilici:** formaldehida sau paraformaldehida și trichloroacetaldehida anhidră sau cloralhidrat.

Din punct de vedere structural, această clasă de dialchilaminoalcanfosfonați prezintă avantajul, că prin prezența grupei β-cianoetil (care se pretează la un număr mare de transformări chimice gruparea funcțională - C≡N se poate transforma în orice altă grupă funcțională) reprezintă o clasă importantă de intermediari pentru sinteza unui număr mare de fosfonați cu diferite grupe funcționale.

Acest aspect este foarte important pentru că în felul acesta se asigură posibilitatea sintezei și a testării eficacității unui număr mare de compuși organo-fosforici plecând de la un intermediar de bază.

În prima parte a prezentului studiu experimental sunt prezentate rezultatele obținute în faza laborator, pilot și industrială pentru stabilirea condițiilor optime de sinteză a intermediarului de bază în sinteza acestei clase de compuși: N,N bis(β-cianoetil)amina.

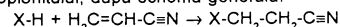
Tot în prima parte a studiului experimental sunt prezentate și condițiile optime de sinteză a clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu pe baza reacției de alchilare a N,N dimetilaniilinei cu clorură de benzil. Această sare cuaternară de amoniu s-a dovedit a fi cel mai eficient catalizator în procesul de β-cianoetilare a NH₃ (g).

În partea a II-a a prezentului studiu experimental sunt prezentate rezultatele înregistrate în faza de laborator privind sinteza, izolarea și caracterizarea unor noi compuși organofosforici din clasa fosfonaților cu elemente structurale de tip β-cianoetil.

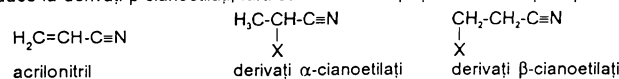
VIII.1.1. Studiu experimental privind sinteza N,N-bis(β-cianoetil)aminei

A. Considerații privind reacția de β-cianoetilare

Reacția de β-cianoetilare constă în adăugarea de reactanți nucleofili la dubla legătură a acrilonitrilului când se formează derivații β-substituiți ai propionitului, după schema generală:

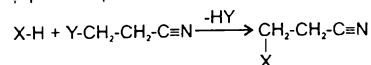


Gruparea -CH₂-CH₂-C≡N este denumită β-cianoetil (sau 2-cianoetil). Cu foarte rare excepții, reacția de β-cianoetilare conduce la derivați β-cianoetilați, fără să rezulte compuși α-cianoetilați ca produse secundare.



Pentru a favoriza obținerea produșilor derivați α-cianoetilați sunt necesare condiții cu totul deosebite față de reacția de β-cianoetilare. Astfel Yamasaki și colaboratorii studiază adăugarea fotochimică a acrilonitrilului la heterocicli conținând grupe -NH (indol, carbezol, benzimidazol, 2-fenil-imidazol) obținând derivați N α-cianoetilați cu randamente mici (8-42%) din cauza polimerizării acrilonitrilului [22,23].

Într-un alt studiu Ito și Matsuura stabilesc că formarea derivaților α-cianoetilați la reacția de cianoetilare fotochimică a imidazolului, are loc printr-un transfer de ioni și radical, urmată de formarea unei perechi de radicali [24]. Deși produșii β-cianoetilați pot fi obținuți și prin reacția de condensare a reactanților nucleofili cu derivați β-substituiți ai propionitului.



unde Y = -Cl, -OH, -NH₂, sinteza economică a lor se bazează aproape în exclusivitate pe reacția acrilonitrilului cu compuși cu hidrogen activ.

A.1. Condiții de reacție

A.1.1. Reactanți

A.1.1.1. Acrilonitrilul

Formula chimică: H₂C=CH-C≡N

Denumiri: - cianură de vinil
 - nitrilul acidului acrilic
 A.1.1.1.1. Proprietăți fizice /25/

Nr. crt	Mărimea	UM	Valoarea caracteristicii
1.	Masa moleculară		53,08
2.	Temperatura de fierbere/760 mm Hg	°C	77,30
3.	Temperatura de topire	°C	-83,55
4.	Presiunea critică	bar	35,4
5.	Temperatura critică	°C ₂₀	246
6.	Indice de refracție	n ₀	1,3888
7.	Miros		slab înțepător
8.	Densitate 20°C	g/cm ³	0,8060
	25°C	g/cm ³	0,8004
9.	Căldura de vaporizare 25°C	kJ/grd	33,48
10.	Căldura specifică a lichidului 25°C	kJ/grd	2,05
11.	Căldura specifică a vaporilor 50°C	kJ/grd	1,17
12.	Vâscozitate dinamică 25°C	CP	0,34
13.	Tensiune superficială 25°C	mN/m	26,63
14.	Temperatura de inflamabilitate	°C	-5
15.	Temperatura de autoaprindere	°C	481
16.	Limite de explozie în aer 25°C	%vol	3,05-17
17.	Căldura de ardere a lichidului 25°C	kJ/mol	-1761,89
18.	Căldura de formare a lichidului 25°C	kJ/mol	+150,24
19.	Energia liberă de formare a vaporilor 25°C	kJ/mol	183,72
20.	Entropia vaporilor la 25°C/1 bar	kJ/grd•mol	275,37
21.	Constanta dielectrică / B = 33,5 MHz		38
22.	Moment dipol (D) - în fază lichidă		3,51
	- în fază gazoasă (linia D)		3,88
23.	Refracția molară		15,67

Tabel nr. 35. Presiunea de vapori în funcție de temperatură

Temperatura [°C]	-20,3	8,7	23,6	45,6	64,7	77,3
Presiunea [mbar]	13,33	66,65	133,33	333,25	666,50	1013,00

Azeotropi**Tabel nr. 36.** Azeotropi ai acrilonitrilului

Denumirea componentei	Compoziția azeotropului		Temperatura de fierbere
	Acrilonitril %masă	Componenta II %masă	
Benzen	47	53	73,3
CCl ₄	21	79	66,2
iz.-C ₃ H ₇ -OH	56	44	71,7
CH ₃ -OH	39	61	61,4
H ₂ O	88	12	71

Solubilități

Acrilonitrilul este miscibil cu toți solvenții uzuali, cum ar fi: acetona, diferiți alcooli, benzen, CCl₄, dietileter, acetat de etil, etilencianhidrină, eter de petrol, toluen etc.

Tabel nr. 37. Solubilitatea acrilonitrilului în apă (a) și a apei în acrilonitril (b) la diferite temperaturi /25/

Temperatura [°C]	0	20	40	60
Solubilitatea AN în apă [%]	7,2	7,35	7,90	9,10
Solubilitatea apei în AN [%]	2,1	3,1	4,8	7,6

A.1.1.1.2. Condiții de calitate pentru acrilonitrilul tehnic /25/

Tabel nr. 38. Indice de calitate pentru produs tehnic uzual

Conținut în	Valoare indice
Acrlonitril	99,9
Acetonitril	max 500 ppm
aldehide (cu acetaldehide)	max 100 ppm
divinilacetilenă	max 5 ppm
acid cianhidric	max 5 ppm
fier	max 0,1 ppm
Metil-vinil-cetonă	max 300 ppm
subst. nelichefiate	max 100 ppm
peroxizi	max 0,5 ppm
apă	max 0,45 ppm

aspect	lichid limpede fără suspensii
culoare APHA	max 15
Interv. distilare la 1013 mbar - prima picătură - 97%	74,5°C ca limită inferioară 78,5°C ca limită superioară
pH	6,0-7,5
Indice de refracție n_{20}^{25}	1,3882-1,3892
Densitate relativă d_{20}^{25}	0,7990-0,8020
Stabilitate în test cu bomba de oxigen	min 4 ore
Cifre de titrare (ml 0,1 n HCl)	
pt. scăderea pH = 3 a 5050 cm ³ AN în soluție apoasă 5%	min 0,25

A.1.2. Mediul de reacție

Reacțiile de β-cianoetilare sunt frecvent puternic exoterme și necesită măsuri de precauție la asigurarea controlului reacției. Pe lângă pericolul ambalării reacției există și posibilitatea ca la temperaturi ridicate să aibe loc ca reacție secundară polimerizarea acrilonitrilului. Pentru preîntâmpinarea acestor aspecte nedorite în reacția de β-cianoetilare se utilizează diferiți solvenți ca mediu de reacție. Acrlonitrilul fiind miscibil cu aproape toți solvenții uzuali și fiind solubil în

A.1.2.1. Solvenți inerti (C₆H₆, dioxan, piridina, acetonitrilul)

Se utilizează cu precădere atunci când reacții sunt solizi, asigurându-se în acest mod pe lângă un control mai ușor al mersului reacției și omogenitatea mediului de reacție. Un dezavantaj al acestor solvenți este acela că nu dizolvă unii catalizatori de β-cianoetilare (oxizi, hidroxizi, alcooxizi de metale alcaline).

A.1.2.2. Alcooli monohidroxilici

Pot fi utilizați ca mediu de reacție în condițiile în care nu există pericolul cianoetilării lor. **Alcoolul etilic** a fost utilizat ca mediu de reacție pentru cianoetilarea la atomul de carbon în prezență de KCl drept catalizator /26/.

Alcoolul terț-butilic, deși reacționează cu acrilonitrilul la peste 60°C în cataliză puternic bazică, este relativ inert la temperaturi mai scăzute. Acest alcool, pe lângă că este un bun dizolvant pentru mulți compuși cu hidrogen activ prezintă și particularitatea că dizolvă cantități apreciabile de KOH (până la 4% masă la t = 25°C) formând astfel o soluție efectiv catalitică /27/.

Spre deosebire de terț-butanol, ceilalți alcooli reacționează cu acrilonitrilul, la temperatura ambiantă în prezență de catalizatori puternic bazici și din această cauză utilizarea lor ca mediu de reacție este limitată.

A.1.2.3. Apa

Poate fi utilizată ca mediu de reacție de β-cianoetilare în funcție de valoarea pH-ului care modifică atât randamentul cât și selectivitatea când substratul prezintă două grupe funcționale diferite. Uneori este necesar pentru dizolvarea reactanților utilizarea unui amestec format dintr-un solvent inert și apă (de exemplu amestec apă-dioxan în raport 1 : 1 /28/.

A.1.2.4. Reactanți în exces

Sunt preferați în multe cazuri față de solvenți deoarece ei se pot ușor separa din amestecul de reacție (producii având punct de fierbere ridicat) și se pot recircula.

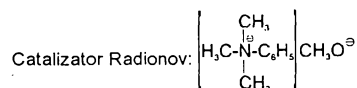
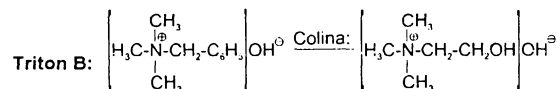
În toate cazurile în care acrilonitrilul este folosit în exces reacția se conduce la temperaturi moderate, de obicei sub temperatura camerei.

A.1.3. Cataliza

A.1.3.1. Cianoetilarea aparent necatalitică

În cazul cianoetilării unor compuși cu hidrogen activ (amoniac, amine alifatiche, amine heterociclice similare cu morfolina, enamine, derivați de hidrazine, unele fosfine, mercaptani, acid bromhidric, bisulfizi) procesul este numai aparent necatalitic, substanțele respective având un efect autocatalitic.

A.1.3.2. Hidroxizii și alcoxizii cuaternari de amoniu -pe lângă faptul că au un caracter puternic bazic prezintă și marele avantaj că sunt solubili în solvenți organici. Din această categorie de catalizatori cei mai utilizați sunt: hidroxidul de trimetil-benzil-amoniu (cunoscut fiind sub numele de Triton B, ca soluție apoasă de 40%), hidroxidul de trimetil-etanolamoniu (Colina) și etoxidul de trimetilfenilamoniu (cunoscut sub formă de soluție etanolică sub numele de catalizator Radionov):



Prepararea catalizatorului Radionov [29]

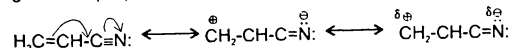
Un amestec format din cantități echimoleculare de p-toluen-sulfonat de metil și dimetilaniilină se încălzește cu atenție pe baia de apă până la începerea reacției. Lichidul se transformă într-o masă cristalină degajându-se multă căldură. Sarea cuaternară obținută [C₆H₅N⁺(CH₃)₂]-p-C₆H₄SO₃⁻ este stabilă cu p.t. = 160-161°C. Randamentul este cantitativ.

Pentru prepararea catalizatorului: 7,8 g din sarea obținută se dizolvă în 15 ml etanol anhidru și se introduce în etoxid de sodiu preparat anterior. p-Toluensulfonatul de sodiu separat se filtrează iar soluția se folosește drept catalizator. Soluția de etoxid de trimetil-fenil-amoniu nu este stabilă și de aceea se recomandă a se prepara de fiecare dată soluția proaspătă. Catalizatorul se folosește în proporție de 1-8% greutate față de cantitatea de acrilonitril stoechiometrică necesară.

Hidroxizii cuaternari de amoniu se prepară în mod similar prin cuaternizarea aminelor terțiare corespunzătoare urmată de dizolvarea sării cuaternare obținute într-o soluție etanolică (sau apoasă) de hidroxid de potasiu, când precipită p-toluenosulfonatul de sodiu iar în soluție rămâne baza cuaternară de amoniu; se poate utiliza în cianoetilare chiar această soluție etanolică (sau apoasă) prin evaporare sub vid se obține baza cuaternară de amoniu sub formă de cristale.

A.1.4. Cinetica și mecanismul reacțiilor de cianoetilare

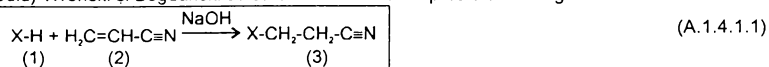
Susceptibilitatea unui atac de reactanți nucleofili în poziția β a moleculei de acrilonitril se explică prin efectul puternic atrăgător de electroni al grupei nitril -C≡N, care duce la pozitivarea parțială a atomului de carbon din poziția β concomitent cu negativarea parțială a azotului, așa cum se vede din următoarele structuri limită:



A.1.4.1. Mecanismul de reacție în cataliză bazică

Efectuând un studiu cinetic al reacțiilor de cianoetilare pentru o serie de compuși în cataliză bazică (soluție apoasă

de hidroxid de sodiu) Wronski și Bogdanski au stabilit următoarea expresie cinetică generală:



$$-\frac{d[2]}{dt} = k'[\text{NaOH}][2] + k''[\text{NaOH}][1][2] + k'''[1][2] \quad (\text{A.1.4.1.2})$$

unde

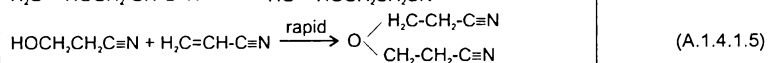
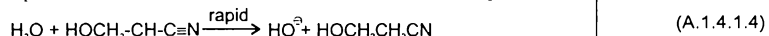
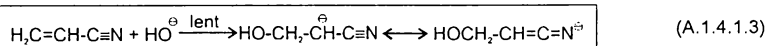
X-H = reactantul nucleofil

k' = constanta de viteză a reacției de cianoetilare a apei

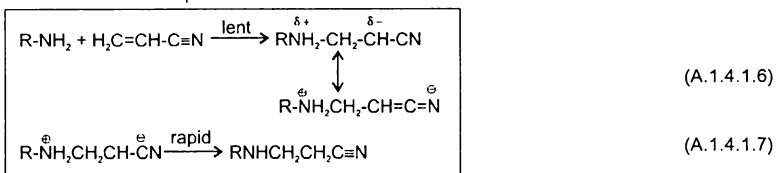
k'' = constanta de viteză a reacției de cianoetilare a compusului X-H, catalizată de NaOH

k''' = constanta de viteză a reacției de cianoetilare a compusului (X-H) necatalitic

În cazul cianoetilării apei lucrând cu [NaOH] = 0,01-0,1N s-au obținut următoarele valori: k' = 1,6 · 10⁻² l/mol·min la t = 30°C și respectiv k' = 4,5 · 10⁻² l/mol·min la t = 40°C, iar energia de activare E = 19,4 kcal/mol și s-a propus următorul mecanism:

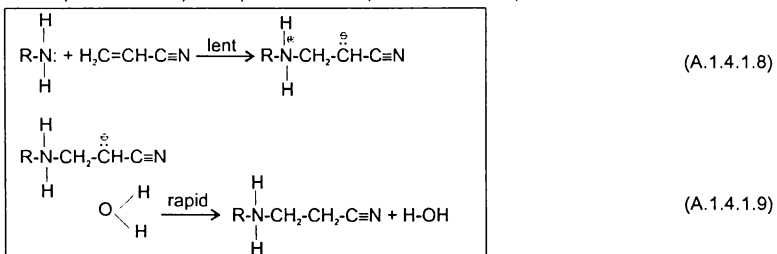


A.1.4.1.1. Mecanismul reacției de cianoetilare a amoniacului și a aminelor în condiții necatalitice se acceptă următorul mecanism



Influența apei în cianoetilare a fost relevată și de Onane și Minami într-un studiu privind reacțiile consecutive între acrilonitrili și amoniac, când se obține mono și dicianoetil-amina, datele cinetice efectuate între 30-60°C conduc la concluzia că constantele de viteză aparente sunt afectate de conținutul de apă; energiile de activare calculate pentru domeniul de temperatură indicat sunt de 18,1 kcal/mol în cazul monocianoetilării și 12,4 kcal/mol pentru bis(β-cianoetil)amină.

În general se consideră că apa și alți compuși cu hidrogen activ (alcooli, acizi organici, amide) formează un complex intermediar care posedă o pereche de electroni neparticipanți. Mecanismul propus implică un transfer de proton prin intermediul solventului (catalizatorului) în etapa finală a reacției, conform ecuațiilor:

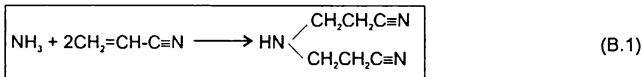


În prima etapă, determinantă de viteză, are loc atacul aminei prin perechea de electroni neparticipanți la atomul de carbon pozitivat din poziția β a acrilonitrilului, iar în stadiul II are loc transferul unui proton de la azotul aminei la atomul de carbon din poziția β prin participarea apei.

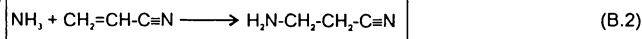
B. Studiu experimental privind reacția de β-cianoetilare a amoniacului

Chimismul reacțiilor ce au loc în procesul de β-cianoetilare a NH₃:

Reacția principală:



Reacții secundare:





Amoniacul poate reacționa cu unul, doi sau trei moli de acrilonitril cu formare de mono-β-cianoetilamina, di(β-cianoetil)amina respectiv tris(β-cianoetil)amina, conform reacțiilor de mai sus.

Se cunosc mai multe procedee de realizare a reacției de β-cianoetilare a amoniacului:

- În absența catalizatorilor, când se lucrează cu NH₃ sub presiune se formează un amestec de amină primară și secundară [19].

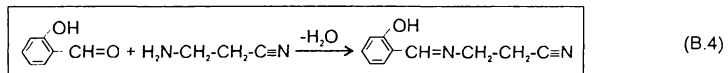
- Prin cianoetilarea amoniacului lichid în autoclavă la 100°C timp de 30 minute și un raport molar NH₃ : acrilonitril = 10 : 1, în prezența catalizatorilor de Cu Raney, se obține amină secundară cu un randament de 80%.

- Când reacția are loc în absența catalizatorilor de tip Raney, utilizând inhibitori de polimerizare, se formează un amestec de amină primară și secundară.

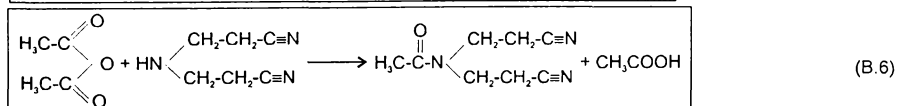
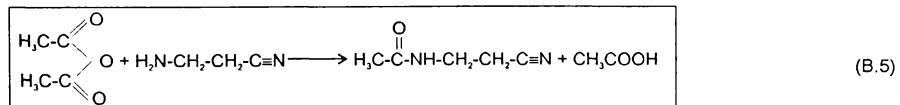
- Folosind soluții amoniacale de concentrații între 22-46% la temperaturi moderate (30-33°C) sau mai mari (90-100°C) când se lucrează în autoclavă [20], se obțin amestecuri de amine primare și secundare, iar uneori se semnalează și prezența aminei terțiare cu o conversie de 6% [21].

Din cele de mai sus se desprinde ideea că stabilirea compoziției amestecului de amine (primare, secundare și terțiare) rezultate în reacția de cianoetilare a amoniacului este de maximă importanță. De aceea, în prima etapă a studiului experimental privind reacția de β-cianoetilare a amoniacului, ne-am ocupat de **stabilirea unor metode chimice de determinare a compoziției procentuale a amestecului de amine**. La baza metodei stau următoarele principii:

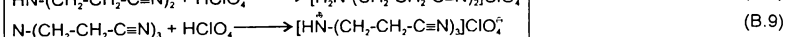
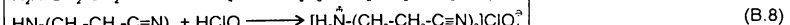
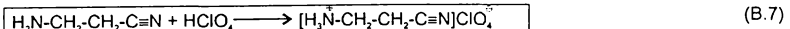
N,N-bis(β-cianoetil)amina și N,N,N tris(β-cianoetil)amina se determină după transformarea prealabilă a N-mono(β-cianoetil)aminei într-o bază Schiff prin tratare cu aldehydă salicilică conform ecuației (B.4):



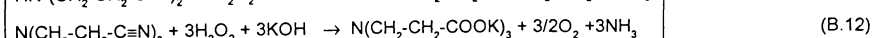
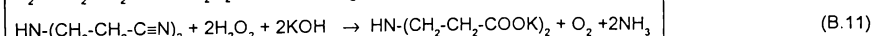
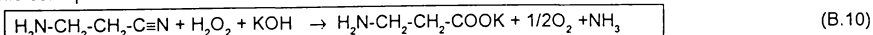
- N,N,N tris(β-cianoetil)amina se determină după acetilarea prealabilă a aminelor primare și secundare cu anhidridă acetică, conform ecuațiilor (5) și (6):



- Alcalinitatea totală se determină prin titrarea unei probe cu acid percloric, în mediu de acid acetic glacial, conform ecuațiilor (7-9):



- Determinarea nitrililor se bazează pe reacția cu apă oxigenată în mediu alcalin, nitrilii fiind complet saponificați în sărurile corespunzătoare acizilor, conform ecuațiilor (10-12):



Partea experimentală [96]

Reactivi:

- soluție de acid percloric 0,1N în mediu de acid acetic glacial
- cristal-violet în acid acetic
- soluție apoasă de KOH 1N
- soluție apoasă de H₂SO₄ 0,5N
- fenolftaleină 1% soluție alcoolică

Modul de lucru [96]

Se cântărește aproximativ 1 g produs (amestec de amine rezultate la cianoetilarea amoniacului) într-un balon cotate de 100 ml acid acetic glacial, neutralizat în prealabil față de cristal-violet (până la nuanța de verde).

1. Din balon se iau în lucru 5 ml soluție preparată după modul de lucru amintit, se titrează cu HClO_4 0,1N până la apariția culorii verzi. Se notează cu V_2 volumul folosit la titrare.

2. Din balon se iau în lucru 5 ml soluție, se adaugă 5 ml anhidridă acetică și se menține pe baie la temperatura de 45°C, timp de 15 min. Se răcește și apoi se adaugă cristal-violet. Se titrează cu acid percloric 0,1N până la verde. Se notează cu V_3 volumul folosit la titrare.

3. Se iau din balon 5 ml probă, se adaugă 5 ml aldehydă salicilică. Se menține pe baie la circa 45°C timp de 10-15 min. Proba răcită se titrează cu HClO_4 0,1N până la apariția culorii verzi. Se notează cu $V_{2,3}$ volumul folosit la titrare.

Stabilirea compoziției. Cunoșcând volumele soluțiilor de HClO_4 , V_2 , V_3 , $V_{2,3}$, prin diferență se obțin celelalte două volume:

$$V_2 = V_{2,3} - V_3$$

$$V_1 = V_1 - V_{2,3}$$

Conținutul procentual din fiecare amină se calculează astfel:

$$N_1 = \frac{G_1 V_1 f}{g a}$$

(B.13)

$$N_2 = \frac{G_2 V_2 f}{g a}$$

(B.14)

$$N_3 = \frac{G_3 V_3 f}{g a}$$

(B.15)

unde: G_1 , G_2 , G_3 reprezintă masele moleculare ale aminelor respective

g = greutatea probei luate în lucru

a = volumul în ml, luat în lucru

f = factorul soluției de acid percloric

4. Se introduc 50 ml KOH 1N într-un vas de sticlă rezistent la alcoolii, în care se pipetează 100 ml H_2O_2 și circa 0,5 g produs, se lasă la temperatura camerei 3 min sub agitare continuă. Se atașează probei un refrigerent ascendent și se încălzește ușor (bile de sticlă în vas) circa 2 ore, până se evaporă 1/4 din volumul inițial.

Se răcește, se spală refrigerentul cu apă distilată, se adaugă 2-3 picături de fenoltaleină și se titrează cu H_2SO_4 până la dispariția colorației roz.

Conținutul, % în nitril, se calculează conform relației:

$$\% \text{ nitril} = \frac{M \Delta V}{26 m_p}$$

(B.16)

$$\Delta V = V_1 - V_2$$

unde: V_1 = reprezintă volumul soluției de H_2SO_4 0,5N folosit la proba martor

V_2 = volumul soluției de H_2SO_4 0,5N folosit la titrarea probei

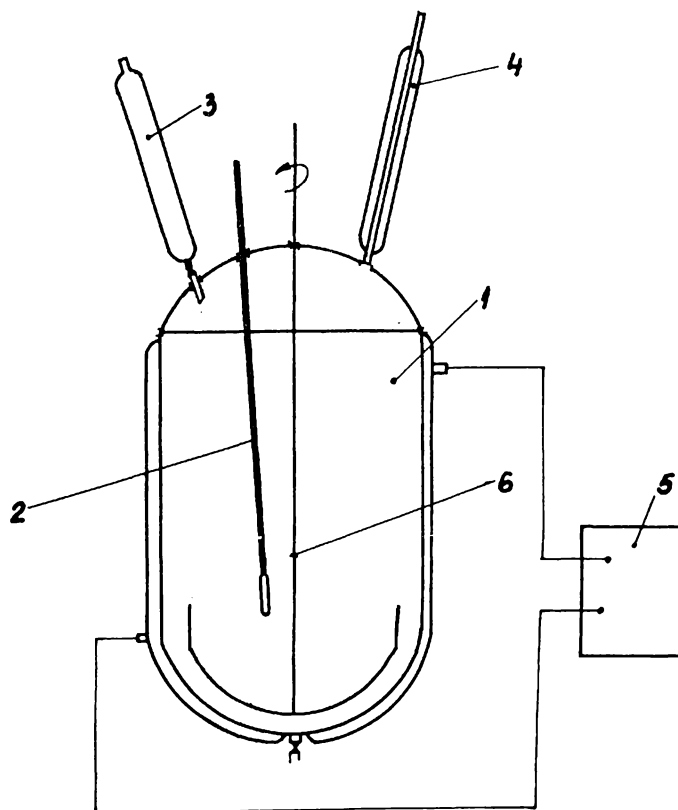
m_p = masa probei luate în lucru, în g

M = masa moleculară a nitrilului

VIII.1.1. Studiu experimental privind reacția de β -cianoetilare a amoniacului în soluție apoasă

VIII.1.1.1. Faza de laborator

VIII.1.1.1.1. Schema instalației este prezentată în fig. 50.



1. reactor cianoetilare
2. termometru
3. pîlnie de picurare
4. refrigerent
6. agitator
5. termostat

Fig. 50.

VIII.1.1.1.2. Modul de lucru:

Într-un reactor Sovirel (1) de 1,5 l prevăzut cu manta, termometru (2), refrigerent (4), pâlnie de picurare (3) și agitator (6) se introduc 340 g soluție de amoniac 25% (5 moli). Masa de reacție se încălzește până la temperatura de 30°C după care se începe picurarea a 664 ml acrilonitril, adăugarea făcându-se în așa fel încât temperatura să fie menținută în intervalul 31+35°C. După adăugarea acrilonitrilului, masa de reacție se menține sub agitare la temperatura de 30-35°C timp de 24 ore. Produsul astfel rezultat (1050 g) se distilă sub vid ($p = 90 \text{ mm Hg}$) astfel încât temperatura în balon să nu depășească 70°C pentru a se evita reacțiile secundare de descompunere a aminei secundare. În urma distilării rezultă 850 g produs, a cărui compoziție a fost (determinată conform metodei descrise la paragraful anterior): $N_1 = 17\%$; $N_2 = 68\%$; $N_3 = 7\%$; $n_D^{20} = 1,4682$; $\rho = 1,140 \text{ g/cm}^3$.

VIII.1.1.2. Faza pilot (reactor SIMAX)

Modul de lucru:

Cianoetilarea amoniacului în soluție apoasă

Într-un reactor de sticlă SIMAX cu capacitatea de 20 l, prevăzut cu agitator ancoră și serpentină de încălzire-răcire, condensator de reflux și termometru, se introduc 15 l soluție de amoniac cu concentrația de 28%. Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 30°C. Prin intermediul unui vas de măsură se introduc 25 l de acrilonitril de puritate 99%, într-un interval de timp de 5-7 ore, în așa fel încât să nu se depășească temperatura de 33°C. După introducerea întregului volum de acrilonitril, masa de reacție se menține sub agitare 24 ore, la temperatura de 30-33°C.

Distilarea amestecului de reacție

Amestecul de reacție brut obținut de la 4 șarje (după modul de lucru descris mai sus) cu un volum total de 115 l se introduce într-un vas de distilare cu $V = 350 \text{ l}$, care este în conexiune cu un condensator de reflux și un vas colector legat la vid. Masa de distilat se încălzește la temperatura de 60-65°C. Vaporii de amoniac, acrilonitril și apă condensează într-un răcitor de sticlă tip serpentină și distilatul condensat se colectează într-un vas colector. Se obțin 40 l de distilat (amestec de apă, amoniac și acrilonitril) și 75 kg reziduu cu următoarea compoziție (stabilită conform metodei de analiză descrisă anterior): 0,1% amină primară, 75% amină secundară, 15% amină terțiară, 9,9% apă.

VIII.1.2. Studiu experimental privind reacția de β -cianoetilare a amoniacului (gaz)

VIII.1.2.1. Studiu experimental la nivel de laborator

VIII. 1.2.1.1. Instalația de laborator este prezentată schematic în fig 51.

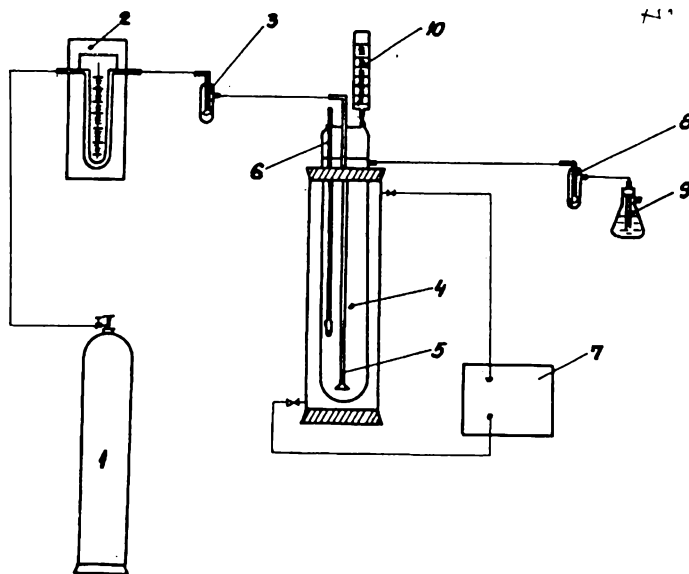


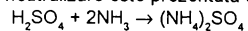
Fig. 51. Schema instalației de laborator pentru β -cianoetilarea NH_3 (g).

Legenda: 1. butelie NH_3 (g); 2. flowmetru NH_3 ; 3,8. separator de picături; 4. coloană de β -cianoetilare; 5. barbotor cu frită; 6. termometru; 7. termostat; 9. vas tampon; 10. vas de măsură acrilonitril.

VIII.1.2.1.2. Etalonarea debitmetrului de amoniac (g)

Principiul de etalonare. Etalonarea flowmetrului de NH_3 gazos s-a realizat prin barbotarea acestuia într-o soluție de H_2SO_4 1N (volum cunoscut) și cronometrarea timpilor până la atingerea virajului (barbotarea se face în prezența fenolftaleinei).

Reacția de neutralizare este prezentată de ecuația:



Modul de lucru

Calculul cantității de H_2SO_4

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 9,8 \text{ g}$$

$$m_{\text{NH}_3} = 0,2 \cdot 17 = 3,4 \text{ g}$$

Se folosește soluție de H_2SO_4 1N

$$1000 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N} \dots\dots\dots 98/2 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$x \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N} \dots\dots\dots 9,8 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$x = 200 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N}$$

Se introduc în coloană 200 ml H_2SO_4 1N, se completează cu apă distilată până la volumul $V = 350$ ml și se adaugă 6 picături de fenolftaleină. Amoniacul se barbotează în soluție până la atingerea virajului. Se fac mai multe determinări cu ajutorul cărora se întocmește graficul $q = f(\Delta H)$ așa cum se vede în fig. 52.

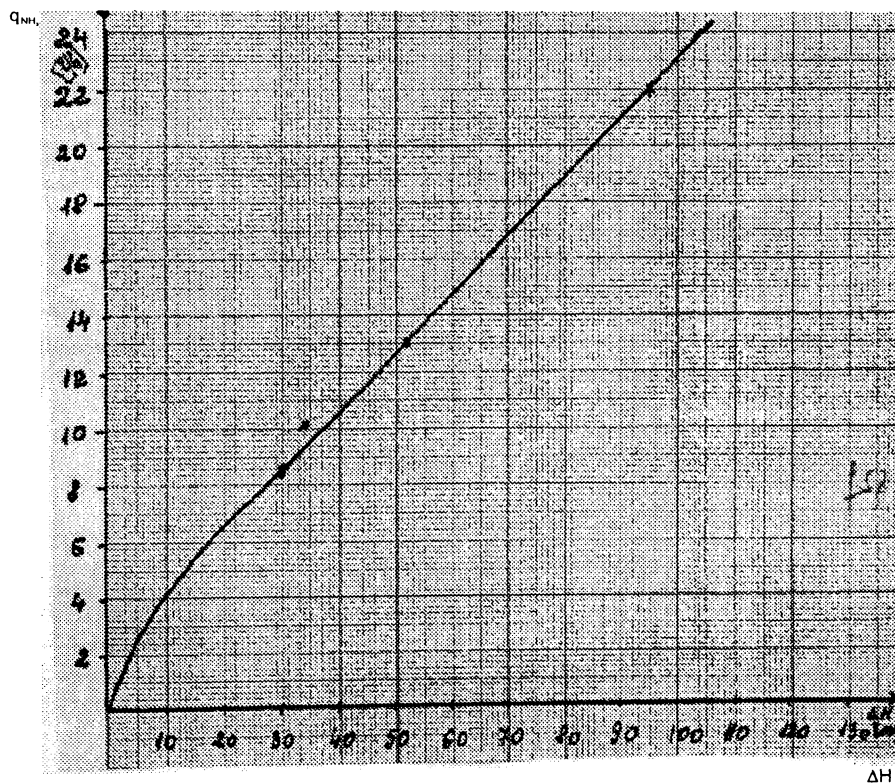


Fig. 52. Graficul variației $q_{\text{NH}_3} = f(\Delta H)$

Tabel nr. 39. Rezultatele experimentale la etalonarea debitmetrului de NH₃

Nr. crt	Denivelarea ΔH [mm]	Timp [min]	Debit		V _{H₂SO₄, 1N} [ml]
			[g/h]	[l/h]	
1	52-53	20'40"	9,87	13	200
2	135-136	9'36"	21,25	28	200
3	95-96	12'10"	16,76	22,09	200
4	30	31'35"	6,45	8,51	200
5	34	26'	7,85	10,31	200

Modul de lucru:

În coloana de cianoetilare (4), prevăzută cu manta de încălzire legată la termostat (7), termometrul (6) și barbotor de NH₃ prevăzută cu frită (5), la temperatura de 30°C, se introduc simultan cei doi reactanți: acilonitrilul cu un debit de 40 ml/h (măsurat prin intermediul unei biurete (10) iar amoniacul cu un debit de 6,7 l/h, debit menținut cu ajutorul flowmetrului (2) ceea ce corespunde unei denivelări ΔH = 23 mm. În coloană se mai introduc 8 ml apă, care joacă rolul de catalizator. Amoniacul nereacționat se elimină la partea superioară a coloanei și trece succesiv printr-un separator de picături (8) și vasul tampon (9). Introducerea reactanților se face până la ocuparea întregii capacități de reacție (400 ml) ceea ce corespunde unui timp τ = 10 ore, după care amestecul de reacție se menține la 30-33°C încă 4 h pentru perfectarea reacției. Amestecul de reacție astfel obținut este golit într-un pahar, se cântărește și se supune analizei pentru stabilirea compoziției amestecului de amine. Produsul obținut are următoarele caracteristici:

- lichid uleios, gălbui
- indicele de refracție n_D = 1,4684
- conținutul în amine:
 - primare = 10,64%
 - secundare = 60,76%
 - terțiare = 6,00%

VIII.1.2.2. Studiu experimental la nivel de instalație pilot privind reacția de β-cianoetilare a amoniacului (g)

VIII.1.2.2.1. Instalația pilot pentru β-cianoetilarea NH₃ (g) este reprezentată schematic în fig 53.

VIII.1.2.2.2. Etalonarea flowmetrului de NH₃ (g) - s-a realizat conform metodei descrise la paragraful 2.1.2. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul nr. 40.

Tabel nr. 40. Rezultatele experimentale la etalonarea debitmetrului de NH₃ - faza pilot

Nr. crt	Denivelare ΔH [mm]	Timp [min]	Debit		Volum H ₂ SO ₄ , 1 N [ml]
			[g/h]	[l/h]	
1	5	14'38"	139,41	183,74	2000
2	7	14'07"	144,51	190,46	2000
3	12	11'45"	173,62	228,83	2000
4	16	9'42"	210,31	277,18	2000
5	30	4'48"	425	560,15	2000

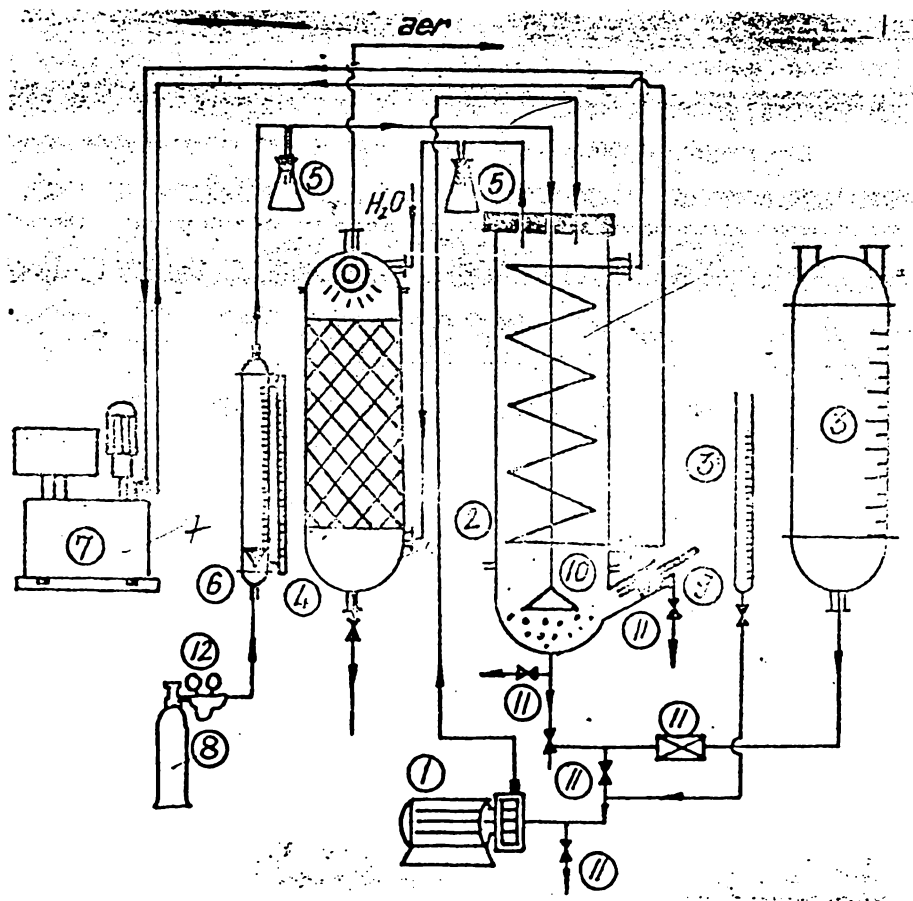


Fig. 53. Schema instalației experimentale la faza pilot pentru β -cianoetilarea NH_3 (g)

Legenda: 1 - Pompă de transfer tip QVF; 2 - Vas de reacție QVF;
 3 - Vas de măsură acrilonitril tip QVF; 4 - Coloană de spălare QVF;
 5 - Vase tampon; 6 - Debitmetru de NH_3 ; 7 - Termostat; 8 - Butelie de NH_3 ;
 9 - Termometru; 10 - Frită; 11 - Robinete; 12 - Reductor de gaz.

Graficul dependenței $q_{\text{NH}_3} = f(\Delta H)$ este prezentat în fig. 54.

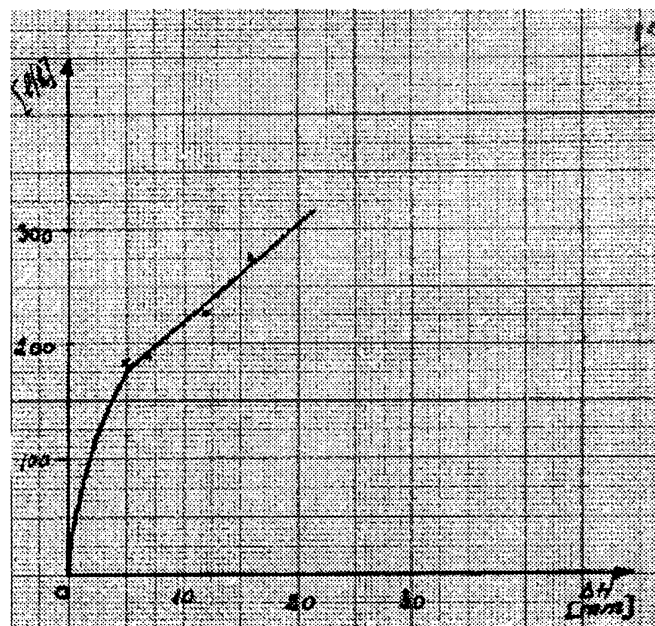


Fig. 54. Graficul funcției $q_{nH} = f(\Delta H)$.

Studiu experimental pentru stabilirea condițiilor optime la sinteza clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu (catalizator la reacția de β -cianoetilare a NH_3 (g))

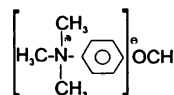
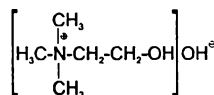
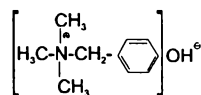
Prezentarea problemei:

Hidroxiții și alcoxiții cuaternari de amoniu -pe lângă faptul că au un caracter puternic bazic prezintă și marele avantaj că sunt solubili în solvenți organici. Din această categorie de catalizatori cei mai utilizați sunt:

- Hidroxidul de trimetil-benzil-amoniu (Triton B) - sol. apoasă 40%

- Hidroxidul de trimetil-etanolamoniu

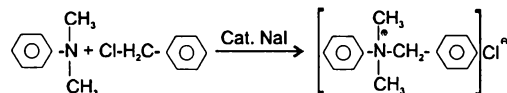
- Etoxidul de trimetilfenilamoniu în soluție etanolică (Catalizator Radionov)



În cazul reacției de β -cianoetilare a NH_3 (g), în regim continuu după un număr mare de variante experimentate, s-a constatat că clorura de dimetilfenilbenzilamoniu, utilizată în cantități mici în masă, asigură omogenitatea sistemului inițial de reacție, când în absența acesteia acrilonitrilul se separă de sistemul reactant apos.

Chimismul reacțiilor de obținere a clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu

Alchilarea N,N dimetilaniilinei cu clorurii de benzil



Considerații privind condițiile de reacție

1. Influența temperaturii: Cercetările preliminare de laborator au demonstrat că temperaturile de reacție mai mari de 40°, deși favorizează cinetic procesul, sunt totuși nedorite, întrucât în aceste condiții devine posibilă desfășurarea unor reacții secundare, care duc atât la scăderea randamentului, cât și la impurificarea produsului finit [32].

Studiul experimental de laborator privind influența temperaturii asupra selectivității procesului și a conversiei a dus la concluzia că intervalul optim de temperatură este de 38-40°C.

2. Influența catalizatorului. Cercetările de laborator au demonstrat că soluția de NaI în alcool etilic are un efect catalitic similar cu cel al KI în suspensie în alcool izopropilic, dar în același timp formează un sistem omogen cu reacțanții.

De remarcat, comportarea total diferită a KI și a NaI față de același solvent - alcoolul etilic - solubilitatea în acesta a NaI fiind mult mai mare.

3. Natura solventului de spălare a sării cuaternare de amoniu

La izolarea prin filtrare a sării cuaternare de amoniu, spălarea precipitatului este foarte importantă, ea trebuie să asigure atât îndepărtarea prin dizolvare a nereacționatele cât și posibilitatea recirculării filtratului la o nouă șarjă, fără o separare prealabilă a solventului.

S-a încercat o serie largă de solvenți de spălare: acetona, cloroform, eter etilic, tetraclorură de carbon, toluen, xilen, dar cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea benzenului.

4. Raportul molar: N,N-dimetilanilină : clorură de benzil = 3 : 1.

Descrierea modului de lucru [30], [31]:

Într-un reactor emailat cu volumul $V = 350$ l prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator tip ancoră, termometru și ștuțuri pentru încărcarea reactanților, se introduc 231,9 kg N,N-dimetilanilină de puritate 99,18%, 67,6 l de clorură de benzil de puritate 96,79% și 2,2 kg de iodură de sodiu dizolvată în prealabil în 11,4 l alcool etilic 96% vol.

Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura 38-40° timp de 24 ore, după care masa de reacție, răcită la $t = 20^{\circ}\text{C}$ se supune filtrării, când se obțin 136 kg precipitat alb-gălbui și 135 l de filtrat cu următoarea compoziție (determinată cromatografic): $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} = 2,18\%$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Cl} = 7,91\%$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)$; produși secundari: 1,4%.

Filtratul astfel rezultat poate fi refolosit la șarja următoare prin reintroducerea lui în reactor și completarea cu cantitățile corespunzătoare de dimetilanilină (I) și clorură de benzil (II) pentru realizarea unui raport molar I : II = 3 : 1. Precipitatul se spală în 4 serii cu un volum total de 225 l de benzen. Se obțin 106 kg precipitat, având un conținut de 98,6%, care se prezintă sub formă de cristale albe cu punct de topire p.t. = 130-132°C. Produsul este solubil în apă, dimetilformamidă, dimetilsiloxid și insolubil în solvenți organici ca: benzen, toluen, eter etilic etc.

VIII.1.2.2.3. Descrierea modului de lucru

Coloana de β -cianoetilare (1) este prevăzută cu serpentină de încălzire-răcire conectată la termostatul (7), barbotor cu frită (13), termometru și umplutură care asigură un contact cât mai bun între fazele lichidă și gazoasă. Masa de reacție este încălzită până la temperatura de 50°C, când se începe adăugarea simultană a reactanților: acrilonitrilul care împreună cu apa (folosită ca și catalizator) se introduc pe la partea superioară după ce în prealabil au fost preîncălzite ($q_{\text{acrilonitril}} = 1190$ ml/h), iar amoniacul gazos se introduce pe la partea inferioară prin intermediul unui barbotor cu frită având un debit corespunzător unei denivelări $\Delta H = 5$ mm. Amoniacul nereacționat iese pe la partea superioară, trece printr-un vas tampon (8) pentru a fi separat de eventualele picături de acrilonitril antrenate și apoi intră într-o coloană de absorbție umplute cu acid sulfuric sub formă de soluție apoasă.

Pentru realizarea unei bune omogenizări a masei de reacție se procedează la recircularea amestecului cu ajutorul pompei (11).

În momentul când masa de reacție a ajuns la nivelul superior al serpentinei, începe menținerea constantă a nivelului în coloana de reacție. Pe parcursul procesului se urmărește: temperatura, debitul reactanților, compoziția amestecului de reacție.

Produsul brut care se obține are următoarele caracteristici:

- lichid uleios slab gălbui
- indicele de refracție = 1,4670
- conținutul în amine: - primare: 2,44%
- secundare: 52,13%
- terțiare: 6,81%
- densitate, $\rho = 1,143$ g/cm³.

VIII.1.2.2.4. Prezentarea rezultatelor experimentale pentru stabilirea cineticii de reacție la β -cianoetilarea amoniacului (gaz)

Instalația experimentală și modul de lucru au fost prezentate la paragrafele 2.2.2 și 2.2.3. S-au modificat valorile parametrilor de lucru (temperatură, concentrația catalizatorului, debitele de reactanți și s-a urmărit variația compoziției amestecului de amine.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele nr. 41 și 42.

Tabel nr. 41. Rezultatele experimentale la β -cianoetilarea NH_3 (g)
 Sarja I; $t = 50^\circ\text{C}$; $q_{\text{NH}_3} = 10$ mol/h; $q_{\text{AN}} = 20$ mol/h; $q_{\text{M}} = 5$ (4 I AN + 1 I apă)

Nr. crt.	Timp [h]	Reactanți		Acrilonitril		Catalizator		g	Amestecul de reacție						Timp, τ [min]		
		Amoniac		AN introdus		Apă			V (l)	g	Compoziție (%)			Compoziție (mol/l)			
		NH_3 (mol)	NH_3 (g)	introdus	mol	g	l				N ₁	N ₂	N ₃	N ₁		N ₂	N ₃
0.	0	0	0	0	0	4	1	1000	4208	5							0.
1.	3,16	31,66	538,22	60,52	3208	4	1	1000	4746	7	2,8	4,5	8,45	0,4	3,65	0,48	190
2.	4	40	680	77,18	4090	5,186	1	1000		7	1,68	55	7,24	0,24	4,47	0,41	240
3.	5	50	850	97,18	5150	6,422	1	1000		7,5	3,17	55	6,85	0,45	4,47	0,38	300
4.	5,75	57,5	977,5	112,18	5945,5	7,413	1	1000		8,8	3,66	56,32	5,75	0,52	4,57	0,32	345
5.	7,08	70,8	1203,6	118,7	6291	7,844	1	1000		9	6,8	57,01	5,25	0,97	4,55	0,29	425
6.	9,58	95,6	1628,6	168,7	8941	11,148	1,2	1200		11	6,03	58,74	7,9	0,86	4,47	0,44	575
7.	11,08	110,8	1894,16	193,7	10266	12,800	1,4	1400		13	4,9	59,1	6,2	0,7	4,8	0,35	665
8.	12,58	125,8	2138,6	223,7	11856,1	14,783	1,4	1400		14	3,68	68	9,27	0,52	5,52	0,52	755
9.	14,8	148	2516	250,3	13289,4	16,545,4	1,5	1500		14	6,34	73	9,81	0,9	5,93	0,55	888
10.	16,58	165,8	1819,1	285,9	15156,2	18,898	1,6	1600		14	5,6	74	11,7	0,8	6,01	0,66	995
11.	18,58	185,8	3159,1	316,9	16795,7	20,942,2	1,7	1700		14	7,64	74	9,6	1,09	6,01	0,54	1115
12.	21,08	210,8	3584,1	366,9	19445,7	246,5	1,7	1700		14	6,32	80,31	9,78	0,9	6,52	0,44	1265
13.	23,08	230,8	3924,16	406,9	21565,7	26889,9	1,9	1900		14	5,41	75,26	9,06	0,77	6,11	0,51	1385
14.	25,41	254,1	4320,8	456,9	24215,7	30194,1	2	2000		14	3,45	84,13	8,68	0,48	6,83	0,49	1525
15.	27,91	279,1	4744,7	506,9	26865,7	33498,3	2	2000		17	2,97	82,31	8,44	0,42	6,69	0,47	1675
16.	30,91	309,1	5255,8	566,9	30045,7	37463,4	2	2000		17	2,44	73,17	16,01	0,34	5,94	0,9	1855
17.	34,91	349,1	5935,8	646,9	34285,7	42750,2	2,3	2300		17	9,31	55,6	7,02	1,33	4,52	0,39	2095
18.	37,91	379,1	6445,8	706,9	37465,7	46715,3	2,3	2300		17	4,9	69,5	8,7	0,7	5,65	0,49	2275
19.	39,41	394,1	6700,8	736,9	39055,7	48697,8	2,4	2400			4,9	74,25	12,3	0,7	6,03	0,69	2365
20.	42,41	424,1	7210,8	796,9	42235,7	52662,96	2,7	2700			0,9	84	12	0,12	6,82	0,68	2545
21.	45,66	456,6	7762,2	861,9	45680,7	56958,47	3,1	3100			3,94	81,32	12	0,47	6,61	0,68	2740
22.	50,58	505,8	8599,16	960,1	50885,3	63448,00	3,6	3600			-	85,7	12	-	6,96	0,68	3035
23.	51,91	519,1	8825,8	986,7	52298,6	65210,26	3,7	3700			0,46	74	12	0,06	6,01	0,68	3115
24.	57,91	579,1	9845,8	1106,7	58655,1	73136,03	4,1	4100			0,92	77,03	13,92	0,13	6,26	0,79	3475
25.	60,91	609,1	10354,7	1166,7	61835,1	77101,12	4,3	4300			1,03	84,64	14,11	0,14	6,88	0,80	3655
26.	64,41	644,1	10950,8	1236,7	65545,1	81727,05	4,7	4700			0,46	75,01	14	0,06	6,09	0,79	3865

Tabel nr. 42. Rezultatele experimentale la β -cianoetilarea NH_3 (g)
 Comp. IBPN: $\text{N}_1 = 0,40\%$; $\text{N}_2 = 74,48\%$; $\text{N}_3 = 8,96\%$; Șarja a II-a: $t = 45\text{-}50^\circ\text{C}$; $q_{\text{NH}_3} = 10$ mol/li/h; $q_{\text{AN}} = 20$ mol/li/h; V_{aer} : apă = 2 l, AN = 4 l, IBPN = 1 l.

Nr. crt.	Timp		Amoniac		Acționitril		Apă		g	Amestecul de reacție			Compoziție			
	min	h	NH_3 [mol]	NH_3 [g]	AN introdus [mol]	g	l	g		l	N ₁	N ₂	N ₃	Compoziție		
														N ₁	N ₂	N ₃
0.	0	0	0	0	60,52	3208	4	2000	2	6,25	0,2					
1.	230	3,83	38,3	651,1	60,52	3208	4	2000		6,25	0,88	66	9,78	0,12	5,36	0,55
2.	460	7,66	76,6	1303,3	122,12	6472,3	8,7	2300	2,3	8,6	0,33	75,74	8,34	0,04	6,15	0,47
3.	720	12	120	2040	172,12	9122,36	11,3	2400	2,4	9	0,72	84	9,95	0,10	6,82	0,56
4.	980	16,33	163,3	2771	258,12	137121,6	17	2500	2,5	10	1,36	82	12,54	0,19	6,66	0,71
5.	1263	21,05	210,5	3578,5	353,05	18711,8	23,1	2600	2,6	11	0,94	85	10,7	0,13	6,91	0,60
6.	1383	23,05	230,5	3918,5	393	20821	25,9	2700	2,7	12	0,49	84,37	12,91	0,07	6,85	0,69
7.	1650	27,5	275	4675	482	2554,6	31,8	2800	2,8	14	1,2	87,33	12,09	0,17	7,1	0,61
8.	2070	34,5	345	5165	622	32966	41,1	2900	2,9	15	1,6	84,9	12,36	0,22	6,9	0,7
9.	2250	37,5	375	6375	662	35086		3100	3,1	14,5	0,92	87,5	14,37	0,13	7,18	0,81
10.	2610	43,5	435	7395	782	41446		3600	3,6	15	0,51	83,42	11,47	0,07	6,78	0,87
11.	3030	50,5	505	8585	922	48866		3900	3,9	15	0,46	84,3	9,2	0,06	6,85	0,52
12.	3150	52,5	525	8925	962	50986		4200	4,2	15	2,6	64,5	16,8	0,37	5,24	0,95
13.	3330	55,5	555	9435	1022	54166		4500	4,5	15	0,38	76,93	8,4	0,05	6,25	0,47
14.	3525	58,75	587,5	9987,5	1087	57611		4700	4,7	15	0,43	77,26	11,05	0,07	6,28	0,62
15.	3775	62,91	629,1	10695	1170	62077		4900	4,9	15	1,03	79,8	10,39	0,14	6,48	0,59
16.	4350	72,5	725	12325	1361,6	72068		5900	5,9	15	0,39	81,9	10,9	0,05	6,65	0,61
17.	4680	78	780	19280	1471,6	77994		6000	6	15	0,51	77,1	15,6	0,07	6,26	0,88
18.	4950	82,5	825	14025	1561,6	82764		6200	6,2	15	0,40	71,15	11,34	0,054	5,77	0,63
19.	5130	85,5	855	14535	1621,6	85944		6400	6,4	15	0,42	72,73	13,95	0,054	5,91	0,79
20.	5310	88,5	885	15045	1681,6	89124,8		6600	6,6	15	0,41	81,48	13,53	0,054	6,62	0,76
21.	5730	95,5	955	16235	1821,6	96544,8		7300	7,3	15	1,26	82,16	11,64	0,18	6,67	0,53
22.	5970	99,5	995	16915	1901,6	10078,1		7500	7,5	15	0,288	82,18	13,39	0,036	6,67	0,76
23.	6465	107,75	1077,5	18317	2066,6			7900	7,9	15	1,11	77,4	14,57	0,15	6,23	0,82
24.	7170	119,5	1195	20315	2301,6			8900	8,9	15	0,30	80,93	10,17	0,04	6,57	0,57
25.	7470	124,5	1245	21165	2401,6			9200	9,2		0,44	73,74	12,34	0,06	5,99	0,7
26.	7870	131	1310	22270	2531,6			9500	9,5		1,23	77,08	10,40	0,17	6,26	0,51
27.	8170	136,16	1361,6	2631,6				9700	9,7		0,40	78,46	12,47	0,05	6,37	0,70
28.	8620	143,66	1436,6	24423	2781,6						0,9	86,22	11,61	0,012	7	0,65
29.	9040	150,6	1506,6	25613	2921,6					12	0,37	78,3	11,16	0,05	6,36	0,63

Tabel nr. 43. Rezultatele experimentale la β -cianoetiarea NH_3 (g)

$V_{\text{reac}} = 10 \text{ l}$ 3000 ml H_2O $N_1 = 0,414$ Șarja a III-a
 3000 ml AN $N_2 = 77,27$
 4000 ml IBPN $N_3 = 10,53$

$q_{\text{NH}_3} = 10 \text{ mol/h}$ Raport molar
 $t = 50^\circ\text{C}$ $q_{\text{AN}} = 20 \text{ mol/h}$ real AN/ NH_3

Nr. crt.	Timp		Amoniac		Acrilonitril			Apă		V_{amest} (l)	Amestecul de reacție								
	min	h	NH_3 intr. [mol]	NH_3 intr. [g]	AN introdus			V (l)	m (g)		Compoziție (%)			Conc. (mol/l)					
					mol	g	l				N_1	N_2	N_3	N_1	N_2	N_3			
0.	0	0	0	0	45,39	2406	3												
1.	195	3,25	32,5	552,5	45,39	2406	3	3	3000	8,75	0,44	49,9	7,8	0,06	4,06	0,44			
2.	360	6	60	1020	105	5566	6,93	3	3000	14,25	0,41	62,45	15,77	0,06	5,08	0,90			
3.	920	15,33	153	2606	291,66	15458	19,2	3	3000	14	0,53	80,3	10,69	0,08	6,53	0,87			
4.	1400	23,33	233,3	3966,6	451,66	23937		3	3000	10	0,43	80,54	11,96	0,06	6,55	0,68			
5.	2000	33,33	333,3	5666,6	651,66			3,6	3600	9	0,6	80,1	16,6	0,09	6,51	0,94			
6.	2420	40,33	403		791,66			3,9	3900	9	0,65	88,3	11,5	0,09	7,18	0,65			
7.	3320	55,33	553		1091,66					7,5	0,72	75	11,49	0,10	6,10	0,65			
8.	4040	67,33	673,3		1334,66			1400		10	0,62	70	11	0,09	5,69	0,63			
9.	4520	75,33	753,3		1494,66			750		10	0,62	69	7,25	0,09	5,61	0,41			
10.	4940	82,33	823,3		1634,68			6000		10	N_1 urme	2,6	12,8	N_1 urme	5,90	0,73			

Tabel nr. 44. Rezultatele experimentale la β -cianoetilarea NH_3 (g)

Șarja a IV-a

$\text{AN}_{\text{intr.}} = 150 \text{ moli}$ ($V = 9932,58 \text{ ml}$)
 $\text{H}_2\text{O} = 15\%$ $\text{AN} = 1194,8 \text{ g}$

$t = 42^\circ\text{C}$ $\text{NH}_3 = 75 \text{ moli}$

$q_{\text{NH}_3} = 75 \text{ mol/h}$ ($t_{\text{react}} = 7,5 \text{ h}$)

Nr. crt.	Timp		Amoniac		Acrlionitril			Apă		V_{react} (l)	Compoziție (%)			Amestecul de reacție		
	min	h	NH_3 intr. [moli]	NH_3 intr. [g]	AN introdus			g	l		N_1	N_2	N_3	N_1	N_2	N_3
					moli	g	l									
0.	0	0			150	7950	99328	1194,8	1,19	11,26						
1.	195	3,25	32,5	552,5	150	7950				11,210	12,92	37,8	5,41	1,85	3,07	0,30
2.	300	5	50	850	150	7950				10,7	0,5	54	6,12	0,07	4,39	0,35
3.	360	6	60	1020	150	7950				10,7	0,6	62	9,07	0,085	5,04	0,52
4.	450	7,5	75	1275	150	7950				10,65	0,47	73,2	6,44	0,06	6,95	0,37
5.	480	8	75	1275	150	7950				10,65	0,46	79,06	5,83	0,06	6,43	0,33
6.	510	8,5	75	1275	150	7950				10,65	0,47	78,3	5,96	0,06	6,37	0,34
7.	540	9	75	1275	150	7950				10,65	0,33	77,24	6,75	0,04	6,28	0,38
8.	570	9,5	75	1275	150					10,65	0,51	79,35	6,5	0,07	6,45	0,37

Tabel nr. 45. Rezultatele experimentale la β -cianoetilarea NH_3 (g)

$\text{AN}_{\text{intr.}} = 150$ moli $m = 7965,9$; $V = 9932$ ml $\text{Șarja a V-a (5\% \text{ apă})}$ $q_{\text{NH}_3} = 10$ moli/h
 $t = 40^\circ\text{C}$ $\text{H}_2\text{O (5\% față AN)} = 398,29$ g $\tau_{\text{reac}} = 7,5$ h

Nr. crt.	Timp		Amoniac		Acilonitril			$V_{\text{react}} (\text{l})$	Compoziție (%)			Amestecul de reacție						
	min	h	NH_3 intr. [moli]	NH_3 intr. [g]	AN introdus		N_1		N_2	N_3	N_1	N_2	N_3	Conc. (moli/l)				
					moli	g								g	l	N_1	N_2	N_3
0.	0	0			150	7950		9,932	10,150									
1.	100	1,66	16,6	283,3	150	7950			10,600	0,49	15,56	4,95	0,07	1,26	0,0039			
2.	180	3	30	510	150	7950			10,8	0,45	30	6,12	0,064	2,43	0,0036			
3.	230	3,83	38,3	651,66	150	7950			10,8	0,57	41,51	4,35	0,081	3,37	0,0046			
4.	290	4,83	48,3	821	150	7950			10,65	0	59	6,18	0	4,79	0			
5.	380	6,33	63,3	1076,66	150	7950			10,65	0,21	67,3	4,18	0,03	15,47	0,0017			
6.	450	7,50	75	127,5	150	7950			10	0,41	76,43	6,2	0,058	6,21	0,0032			
7.	480	8	80	1360	150	7950			9,85	0	76,39	5,63	0	6,21	0			
8.	495	8,25	82,5	1402,5					9,7	0,39	76,83	5,9	0,56	6,25	0,0032			
9.	525	8,75	87,5	1487,5					9,7	0	77,11	8,3	0	6,29	0			
10.	560	9,33	93,3	1586,66					9,6	0,5	75,2	11,2	0,071	6,11	0,0039			

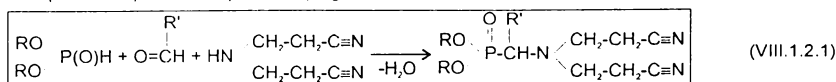
Tabel nr. 46. Rezultatele experimentale la β -cianoetilarea NH_3 (g)

$q_{\text{NH}_3} = 10 \text{ mol/h}$; IPBN = 2800 g Șarja a VI-a n = 150 moli, V = 9932,58; t = 40°C; apă = 1000 g (4%)
 $N_1 = 0,5$; $N_2 = 75,12$; $N_3 = 11,2$

Nr. crt.	Timp		Amoniac		Acrilonitril			Amestecul de reacție						$V_{\text{amest}} (l)$	
	min	h	NH_3 intr. [moli]	NH_3 intr. [g]	AN introdus			Compoziție (%)			Conc. (mol/l)				
					moli	g	l	N_1	N_2	N_3	N_1	N_2	N_3		
0.	0	0			150	7950	9,932	0	16	2,2	0	0	1,3	0,125	10,5
1.	90	1,5		255	150	7950		0,97	21,37	3,67	0,138	0	1,73	0,208	11,12
2.	195	3,25		55,25	150	7950		0,36	42,18	4,5	0,051	0	3,43	0,256	13,25
3.	375	6,25		1062,5	150	7950		0	69,9	5,91	0	0	5,68	0,335	13
4.	465	7,75		1275	150			0	79,28	7,6	0	0	6,44	0,431	12,8
5.	480	8		1275				0	79,95	6,35	0	0	6,5	0,36	12,7
6.	515	8,58		1275				0,33	79,97	7,60	0,047	0	6,5	0,43	12,7
7.	515	7,20		1275				0	79,24	7,86	0	0	6,75	0,461	12,8
8.	1295			1445	150	7950		0	83	8,13	0	0	6,75	0,461	12,8
9.	1415			105				0,041	89,12	9,33	0,058	0	7,25	0,53	13
								0,041	85,18	12,39	0,058	0	6,92	0,704	14,2

VIII.1.2. Sinteze de di(β -cianoetil)aminoalcanfosfonați

Ecuția chimică a reacției de tip Kabachnik-Fields cu participarea unui dialchilfosfit, un compus carbonilic și N,N-bis(β -cianoetil)amina poate fi reprezentată prin ecuația generală:



Așa cum se vede din ecuația de mai sus în urma reacției chimice rezultă apă și tocmai de acest aspect trebuie ținut cont în realizarea practică a reacției care va fi total diferențiată pentru fiecare din cei doi dialchilfosfiți utilizați în acest studiu experimental:

- dimetilfosfitul (H_3CO)₂P(O)H și respectiv di(2-etilhexil)fosfitul ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$)₂P(O)H.

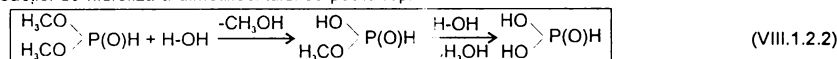
Dificultățile în realizarea practică cu randamente satisfăcătoare sunt legate de susceptibilitatea la reacția de hidroliză a dialchilfosfiților.

Studiile experimentale privind comportarea dialchilfosfiților față de apă au demonstrat că în medii alcaline se hidrolizează ușor până la săruri ale monoalchilfosfiților, care în continuare sunt stabili. În medii neutre dialchilfosfiții se hidrolizează mult mai încet decât în medii alcaline.

Pe de altă parte sensibilitatea la hidroliză este diferită în funcție de natura și structura lanțului hidrocarbonizat, dimetilfosfitul având o comportare total aparte față de restul termenilor omologi, constanta de viteză a reacției de hidroliză a dimetilfosfitului crescând de aproape 100 de ori în intervalul 50-98°C. În același timp determinările preliminare de laborator au demonstrat că di(2-etilhexil)fosfitul este aproape total rezistent la hidroliză până la temperatura de 70-80°C în condiții neutre. Spre deosebire de acesta prin încălzirea unei soluții de dimetilfosfit, în condiții neutre până la 60-65°C la un raport DMF : H₂O = 1 : 2,8 și după un timp τ_1 = 15 min, în amestecul de reacție se pune în evidență MeO(HO)P(O)H și metanol.

Conținutul maxim în monometilfosfit se realizează după un timp τ_2 = 35 min, iar după un timp τ_3 = 25 min se formează (HO)₂P(O)H a cărui concentrație devine maximă după un timp τ_4 = 85 min.

Schema reacției de hidroliză a dimetilfosfitului se poate reprezenta:

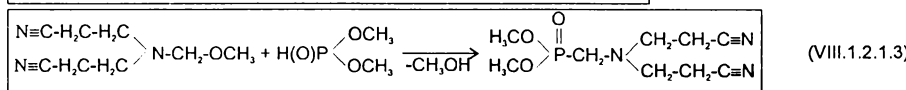
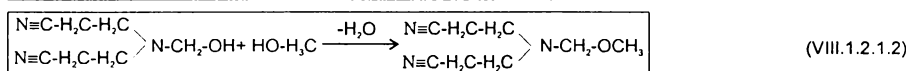
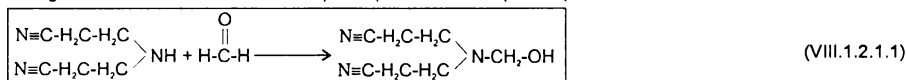


Comportarea diferită a celor doi dialchilfosfiți față de reacția de hidroliză, justifică realizarea practică total diferită a reacției de tip Kabachnik-Fields.

VIII.1.2.1. Sinteza N,N-bis(β -cianoetil)aminometanfosfonatului de O,O'dimetil

Cercetările preliminare de laborator pentru realizarea practică a reacției de tip Kabachnik-Fields dintre dimetilfosfit, formaldehidă și N,N-bis(β -cianoetil)amină au demonstrat că în forma ei clasică reacția este imposibilă, chiar și în cazul utilizării para-formaldehidei sau a acetaldehidei în locul unei soluții apoase de formaldehidă.

S-a tras concluzia că apa formată în cursul reacției chimice este suficientă pentru a determina hidroliza dimetilfosfitului cu o viteză mult mai mare decât cea a reacției principale. De aceea pentru realizarea sintezei a fost necesară alegerea unui nou chimism care se poate prezenta astfel (ec. 1-3):



Prin acest chimism eliminarea apei este realizată într-o etapă prealabilă introducerii dimetilfosfitului în etapa finală când are loc eliminarea de metanol. În felul acesta randamentele de reacție s-au îmbunătățit substanțial așa cum se poate vedea din următorul exemplu:

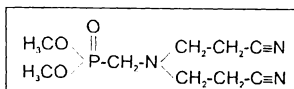
Modul de lucru:

Într-un balon de 1 l prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator, termometru refrigerent ascendent și pâlnie de picurare s-au introdus 500 ml de metanol absolut și 126 g de N,N-bis(β -cianoetil)amină preparată în prealabil pe baza reacției de β -cianoetilare a NH₃ (g) conform metodei descrise la paragraful VIII.1.1. Se încălzește amestecul de reacție până la temperatura de 30° și sub agitare se introduc în porțiuni mici 33 g de para-formaldehidă. Se menține masa de reacție sub agitare timp de 1 oră după care se acidulează masa de reacție cu soluție de HCl până la pH = 4-4,5 și se ridică temperatura până la temperatura de reflux. Se menține sub agitare la această temperatură după care se înlocuiește refrigerentul ascendent cu unul descendent și se distilă un amestec azeotrop apă-metanol care se analizează cromatografic pe un cromatograf Carlo-Erba. După eliminarea întregii cantități apă-metanol, printr-o distilare în vid, produsul din blaz rezultat se poate utiliza ca atare la faza următoare.

În acest scop se introduc peste acesta 440 g de soluție de dimetilfosfit în CHCl₃ cu concentrația de 25% și se încălzește masa de reacție sub agitare la temperatura de 63°C când se observă distilarea unui amestec azeotrop CHCl₃-CH₃-OH a cărui compoziție se determină prin analiză cromatografică. Sfârșitul reacției se poate stabili pe baza

cantității de metanol rezultate și este apropiată de valoarea calculată.

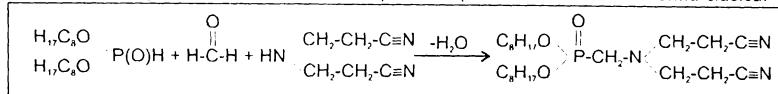
În continuare masa de reacție este supusă unei distilări la presiune normală pentru recuperarea solventului, iar în final la temperatura de 80-85°C la o distilare sub vid la o presiune $p = 5-10$ mm Hg, pentru eliminarea completă a solventului și a urmelor de DMF nereacționate. În blaz rămâne un produs lichid uleios de culoare roșie care la analiză elementală a avut următoarea compoziție: C% = 45; H% = 6,3; N% = 15,8; P% = 11,9 față de valorile calculate C%_{calc} = 44,3; H%_{calc} = 6,5; N%_{calc} = 17,07; P%_{calc} = 12,6 corespunzătoare formulei $C_{17}H_{16}N_3O_3P$. Spectrul IR al produsului s-a efectuat pe un spectrofotometru IR 75 (Karl Zeiss Jena) și s-au pus în evidență următoarele benzi caracteristice: 1460 cm^{-1} (H_3C-O-P); 1440 cm^{-1} ($P-CH_2$); 1230 cm^{-1} ($P=O$) și 2900-3000 cm^{-1} ($-C\equiv N$) ceea ce a confirmat structura presupusă:



(VIII.1.2.1.4)

VIII.1.2.2. Sinteza N,N-bis(β-cianoetil)aminometanfosfonatului de O,O' di(2-etilhexil)

Chimismul reacției de sinteză: a decurs după o reacție Kabachnik-Fields în formă clasică:



(VIII.1.2.2.1)

Modul de lucru:

Într-un balon de 1 l prevăzut cu patru găuri și echipat cu agitator, termometru, refrigerent ascendent și pâlnie de picurare se introduce un amestec de reacție format din 312 g di(2-etilhexil)fosfit proaspăt preparat (puritate 98%, $\gamma = 1$ mol) și 126 g de N,N-bis(β-cianoetil)amină preparată în prealabil conform metodei descrise la paragraful VIII.1.1. Peste amestecul de reacție, sub agitare, se introduc în porțiuni o soluție preparată din 33 g para formaldehidă și 500 ml CH_3OH . În timpul adăugării temperatura masei de reacție crește de la sine până la temperatura de 65-70°C, unde se menține pentru perfectarea reacției timp de o oră, după care se supune distilării sub vid pentru eliminarea apei rezultate din reacție sub forma unui azeotrop apă-metanol a cărui compoziție se determină cu un cromatograf Carlo-Erba, astfel încât se poate aprecia randamentul reacției din cantitatea de apă rezultată care trebuie să fie foarte apropiată de cantitatea calculată.

Se trece distilarea sub vid la presiune de $p = 5-10$ mm Hg pentru eliminarea completă a clorofomului. Se obțin 441 g de produs lichid uleios de culoare bordo închis care a fost supus unei analize elementare, când s-a determinat următoarea compoziție procentuală: C%_{găsit} = 63,1; H%_{găsit} = 9,8; N%_{găsit} = 8,9; P%_{găsit} = 6,8 față de valorile calculate C%_{calc} = 62,585; H%_{calc} = 9,977; N%_{calc} = 9,523; P%_{calc} = 7,029 care corespund formulei $C_{23}H_{44}N_3O_3P$. Produsul astfel rezultat este solubil în uleiuri minerale, ca atare sau prin solubilizare cu 2-etilhexanol și poate fi utilizat ca aditiv de lubrefianți cu efect de anti-uzură și extremă-presiune.

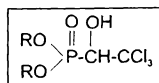
VIII.2. Sinteze de fosfonați cu clor pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților

la gruparea carbonil ($\text{C}=\text{O}$)

Prezentarea problemei: Extinderea regimurilor de funcționare ale mașinilor, lupta pentru economia metalelor și dezideratul îmbunătățirii randamentelor de lucru au condus la un interes crescând pentru aditivii de anti-uzură, prin a căror aplicare se poate realiza reducerea distrugerii suprafețelor de contact și îmbunătățirea condițiilor de exploatare.

Este cunoscut faptul că cele mai eficiente adaosuri în uleiurile minerale pentru reducerea uzurii în condițiile de extremă presiune sunt compușii tio- și clor-organofosforici.

Un interes deosebit în acest domeniu îl reprezintă compușii organo-fosforici care conțin grupa triclorometil $-\text{CCl}_3$ [33]. Acest tip de aditivi de lubrefianți cu efect de anti-uzură fac parte din clasa hidroxitricloretilfosfonaților cu formula generală [73]:



(VIII.2.1)

unde R: $\text{C}_5\text{--C}_{20}$ - n-alchil sau izo-alchil.

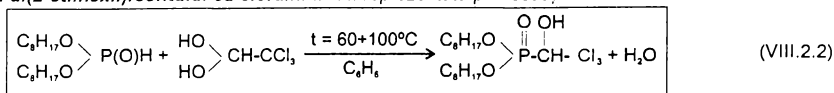
Este cunoscut procedeul de obținere a omologilor inferiori din serie pe baza reacției dialchilfosfiților inferiori cu cloralul. În literatura de specialitate este descris un asemenea aditiv sintetizat pe baza reacției de adiție a di(nonil)fosfitului la tricloroacetaldehidă.

Încercările preliminare de reproducere a acestei reacții în cazul dialchilfosfiților superiori (în special în cazul di(2-etilhexil)fosfitului au fost fără de succes chiar și prezența unor catalozaatori ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, RONa , $\text{CH}_3\text{---COONa}$, Na_2CO_3 , etc.).

După un număr mare de variante de sinteză a rezultat că di(2-etilhexil)fosfitul se adionează cu randamente foarte bune cu cloralhidratul în condițiile unei distilări azeotrope a apei, sau dacă se utilizează cloralul anhidru atunci reacția necesită prezența unui catalizator acceptor de protoni în mediu de dioxan.

Încercările experimentale au fost orientate pe următoarele variante:

1. Reacția di(2-etilhexil)fosfitului cu cloralhidratul reprezentată prin ecuația:



Modul de lucru:

Sinteza di(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonatului

Varianta A: cu utilizarea de di(2-etilhexil)fosfit distilat

Amestecul a 0,02 moli de di(2-etilhexil)fosfit, 0,021 moli de clorhidrat și 30 ml de benzen este încălzit la fierbere într-o instalație Dean-Stark, timp de 6-8 ore. Solventul este separat în vid, iar în blaz rămâne un produs lichid semivâscos cu un randament de 100%, $n_D^{20} = 1,4740$, $d_4^{20} = 1,1288$. Analiza elementară a condus la următoarele rezultate: Cl % = 23,48; P % = 6,82. Pentru formula moleculară $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$ s-au calculat Cl % = 23,42 și P % = 6,47.

Spectrul IR al produsului obținut a confirmat prezența următoarelor benzi caracteristice (cm^{-1}):

- 3200 (-O-H);
- 1260 (P=O);
- 1030 (P-O-alkil);
- 830 (-CCl₃).

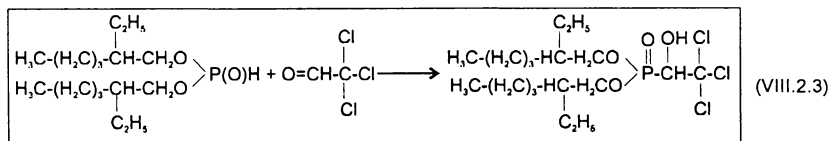
Varianta B: cu utilizarea de di(2-etilhexil)fosfit sub formă de soluție

Modul de lucru:

Într-un balon cu 4 găuri prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent (având legătură la un vas colector pentru separarea apei din amestecul azeotrop distilat benzen-apă) și sub atmosferă de azot se introduc 225 ml de C_8H_{16} , 86,5 g de soluție de di(2-etilhexil)fosfit (0,15 moli) și 26,01 g de cloralhidrat (raport molar di(2-etilhexil)fosfit : trichloroacetaldehidă = 1 : 1,05. Amestecul de reacție se menține la fierbere la temperatura de 85°C timp de 6-8 ore, interval în care distilă un amestec azeotrop apă-benzen din care se separă apă iar benzenul se recirculă în balonul de reacție (blaz). Solvenții și reactanții nereacționați se supun distilării în vid prin încălzire pe o baie de ulei ($t_{\text{max. a. b. ulei}} = 180^\circ\text{C}$). Se obține o, o di(2-etilhexil)-1-oxi-2,2,2-triclor-1-1-etilfosfonatului cu formula brută: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$. Spectrul IR este prezentat în fig. 49.

2. Reacția di(2-etilhexil)fosfitului cu trichloroacetaldehida

Chimismul reacției este:



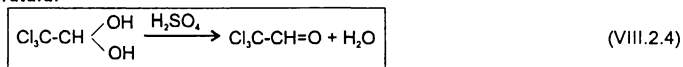
Modul de lucru:

A. Amestecul a 0,02 moli de di(2-etilhexil)fosfit, 0,021 moli de cloral și 15 ml de dioxan anhidru este încălzit la fierbere la temperatura de 85°C timp de 4-6 ore. Masa de reacție este supusă unei distilări în vid când în blaz rămâne un produs ($\eta = 100\%$) cu $n_D^{20} = 1,4730$, $d_4^{20} = 1,1296$.

Analiza elementară a condus la următoarele rezultate: Cl % = 22,84; P % = 6,38. Pentru produsul cu formula $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$ s-au calculat Cl % = 23,42 și P % = 6,47.

Spectrul IR al produsului a fost identic cu cel al produsului obținut cu cloralhidrat.

B. Anhidrificarea cloralhidratului



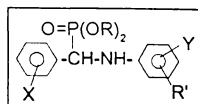
Modul de lucru:

Într-un balon de 250 ml montat pe o baie de încălzire cu ulei prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 100 g (0,6 moli) de cloralhidrat și 220 ml (0,39 moli) acid sulfuric 96%. Se pornește încălzirea iar amestecul de reacție se menține la temperatura de 85°C timp de 2 ore agitând din când în când. Se înlocuiește refrigerentul ascendent cu un refrigerent descendent, iar temperatura în baie se ridică (dar să nu depășească 180°C) în vederea distilării cloralului anhidru, în intervalul 95-97°C. După terminarea distilării, cloralul încă lichid se transvazează rapid în vasul în care se va păstra. Se obțin 74 g (randament 85%). 49 g de trichloroacetaldehidă astfel preparată se introduc împreună cu 85 g de di(2-etilhexil)fosfit la temperatura camerei într-un balon de 0,5 l cu 4 găuri prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent și pânză de picurare. Temperatura masei de reacție se ridică de la sine până la 35-40°C pe seama efectului exoterm al reacției. Se încălzește masa de reacție până la temperatura $t = 50^\circ\text{C}$ și se menține sub agitare timp de o oră. Se ridică temperatura masei de reacție la $t = 85^\circ\text{C}$ (pe baie de apă) și se menține sub agitare timp de o oră. Se schimbă refrigerentul ascendent cu un refrigerent descendent și baia de apă cu o baie de ulei și se procedează la distilarea trichloroacetaldehidei nereacționate, temperatura în blaz fiind $t_1 = 139^\circ\text{C}$ (temperatura băii de ulei $t_2 = 155-160^\circ\text{C}$, iar temperatura vaporilor $t_3 = 95-97^\circ\text{C}$). Produsul rămas în blaz a fost analizat și s-au obținut următoarele rezultate: Cl % = 23,13 și P % = 6,51 față de Cl % = 23,42 și P % = 6,47 pentru formula $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$.

VIII.3. Sinteze de fosfonați cu azot și clor pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la baze Schiff clorurate

Prezentarea problemei:

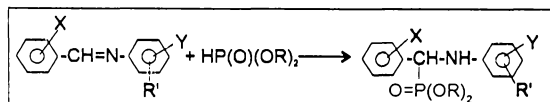
Structura fosfonaților ce pot fi sintetizați pe baza reacției de adiție a unor dialchilfosfiți la baze Schiff, poate fi reprezentată astfel:



(VIII.3.1)

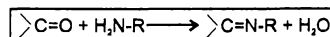
unde $R = -CH_3, -C_2H_5$ sau $-C_8H_{17}$;
 $X = H, OH, OR$ sau halogen;
 $R' = -CH_3$;
 $Y = Cl$.

Sinteza acestei clase de fosfonați se bazează pe reacția de adiție a dialchilfosfiților la baze Schiff aromatice (anili) conform schemei:



(VIII.3.2)

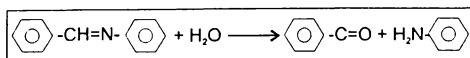
Ecuția generală a reacției de condensare a combinațiilor carbonilice cu aminele primare, cu formarea bazelor Schiff, este:



(VIII.3.3)

Stabilitatea bazelor Schiff este determinată de natura scheletului hidrocarbonat pe care sunt grefate cele două grupe funcționale reactante și anume:

1. Bazele Schiff provenite din amine și aldehide alifatică se polimerizează ușor dând un trimer ciclic.
2. Bazele Schiff provenite prin condensarea aldehidelor alifatică cu amine aromatice sunt neizolabile (de ex. $C_6H_5-N=CH_2$).
3. Bazele Schiff sunt stabile numai când provin din aldehide și amine aromatice, dar chiar și în acest caz, dacă nu există împiedicări sterice, azometinele sunt greu de izolat și hidrolizează rapid conform schemei:



(VIII.3.4)

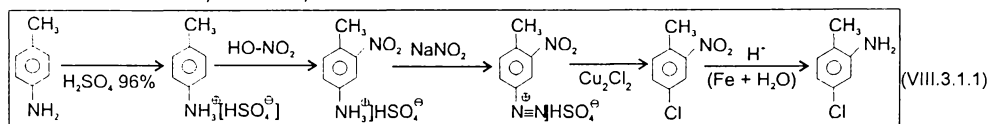
În prezentul studiu experimental s-a urmărit sinteza unor amine aromatice clorurate care vor sta la baza unor baze Schiff stabile, care la rândul lor se pretează unor adiții de dialchilfosfiți cu formarea de fosfonați cu azot și clor.

VIII.3.1. Studiu experimental privind prepararea unor amine aromatice clorurate - intermediari de bază în sinteza unor fosfonați cu azot și clor

VIII.3.1.1. Sinteza 2-metil-5-clor-anilinei

VIII.3.1.1.1. Obținerea produsului etalon plecând de la p-toluidină

Chimismul reacțiilor de obținere:

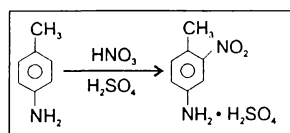


Metoda de lucru:

1. Sinteza 2-nitro-4-aminotoluenui

Obținerea produsului nitrat se face fără a se izola în final, trecându-se direct la faza de diazotare și reacție Sandmayer.

Reacția se desfășoară după schema generală:

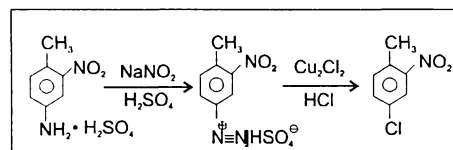


Într-un balon, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și termometru se introduce acidul sulfuric 96% și apoi, încet, sub agitare, cantitatea necesară de p-toluidină tehnică, de puritate 98-99%, bine mărunțită, astfel încât temperatura să nu depășească 40°C.

După dizolvare, se răcește masa de reacție până la -8+-10°C și se picură încet, timp de 2-3 h, un amestec sulfonitric format din acid azotic de 97% și acid sulfuric de 96%, astfel încât temperatura să nu depășească -6 până la -7°C. Se mai agită masa de reacție timp de 2-3 h pentru perfectarea reacției, după care masa nitrată se toarnă în fir subțire peste un amestec de gheață și apă, când se precipită sulfatul de 2-nitro-4-amino-toluen.

Sinteza 2-nitro-4-clor-toluenului

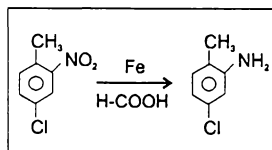
2-NO₂-4-Cl-toluenul este rezultatul a două faze consecutive care se execută tehnologic fără izolarea intermediarului diazotat care decurge după următoarea schemă generală:



Suspensia obținută anterior, se răcește cu gheață la -2°C și se diazotează prin picurarea timp de 1 h a unei soluții de nitrat de sodiu. După diazotare, reacția față de hârtia iod-amidonată trebuie să fie pozitivă. Înainte de a începe diazotarea, se prepară o soluție de Cu₂Cl₂ din CuCl și HCl de 35%. Peste această soluție se adaugă treptat, în decurs de 40 minute, sub agitare energică, soluția de diazoniu, la temperatura camerei. Masa de reacție spumează puternic pe seama azotului care se degajă. Se încălzește la temperatura de 50°C și se mai agită timp de 30 minute, apoi se răcește la temperatura de 10°-15°C. 2-Nitro-4-clor-toluenul (uleios) se solidifică sub formă de granule, care se filtrează și se spală cu apă rece. P.t. = 36-37°C. Randamentul în faza de diazotare și reacția Sandmayer este de 90%.

Sinteza 2-amino-4-clor-toluenului

S-a utilizat calea de sinteză prin reducere cu pulbere de fier, în mediu slab acid (acid formic), utilizând drept mediu de reacție, apa. Reacția decurge după schema generală:

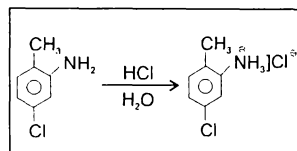


Într-un balon de reacție, prevăzut cu agitator ancoră, termometru, refrigerent cu reflux, se introduce cantitatea necesară de apă și apoi, sub agitare, pulberea de fontă măcinată (span) și cantitatea de H-COOH 80%. Se încălzește masa de reacție la fierbere timp de 30 minute, după care se adaugă, în decurs de 30 minute 2-nitro-4-clor-toluenul, obținut anterior (eventual topit în pâlnia de picurare, prin încălzire). Se menține sub agitare timp de 6 ore, la aceeași temperatură, oână la reacția slab alcalină față de hârtia galben-brillant, se înlocuiește refrigerentul cu unul descendent și se procedează la o antrenare cu vapori a aminei rezultate. Aceasta se separă de apa condensată, care se reintroduce din când în când în vasul de antrenare.

4-Clor-2-amino-toluenul separat se poate distila sub vid într-un balon Cleisen, la $t = 112-115^{\circ}\text{C}$, $p = 15-17\text{ mm Hg}$. Randament: $\eta = 70\%$ față de p-toluidină. În tabelul nr. 47 sunt prezentate rezultatele sintezelor reprezentative.

Condiționarea aminei sub formă de clorhidrat

Datorită faptului că după faza de antrenare rezultă amină liberă sub forma unui ulei cu p.t. = $19-20^{\circ}\text{C}$, s-a impus condiționarea acesteia sub formă de clorhidrat conform reacției:



(VIII.3.1.5)

Peste o soluție de HCl 35% se introduce sub agitare la temperatura ambiantă uleiul de amină, obținut anterior. Precipită abundant clorhidratul de amină, iar apoi se separă prin filtrare și se usucă la $t = 100^{\circ}\text{C}$. produsul clorhidrat se prezintă sub formă de cristale cu p.t. = $183-185^{\circ}\text{C}$ care la temperatura de $173-176^{\circ}\text{C}$ își schimbă forma de cristalizare trecând la forma aciculară.

Metode de analiză

Analiza intermediarilor și a produsului final s-a făcut prin cromatografie de repartiție gaz-lichid, care oferă rezultate calitative și cantitative asupra produselor analizate, evidențiind numărul, concentrația și natura componentelor din amestec. S-a lucrat pe un cromatograf de gaz CARLO ERBA tip T, utilizând hidrogenul drept purtător și un catarometru drept detector.

4-Cl-2-nitro-toluenul s-a introdus, sub formă de soluție metanolică saturată, într-o coloană cu umplutură SE 30, 10% pe Cellit T₂₂. Temperatura coloanei $140-230^{\circ}\text{C}$, rația $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperatura injector = 250°C , $T_{\text{detector}} = 280^{\circ}\text{C}$, debitul de H_2 $q = 120\text{ ml}/\text{min}$, cantitatea probei introduse = $15\ \mu\text{l}$.

4-Clor-2-amino-toluenul s-a introdus ca atare (lichid la $t = 25^{\circ}\text{C}$) pe o coloană cu umplutură APIEZON-L 7% pe CHROMOSORB-W. $T_{\text{coloană}} = 160-280^{\circ}\text{C}$ cu rația de $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_{\text{detector}} = 310^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{injector}} = 320^{\circ}\text{C}$, debit de H_2 , $q_2 = 90\text{ ml}/\text{min}$, cantitatea injectată = $5\text{ }15\ \mu\text{l}$.

2. Faza pilot - Obținerea 2-metil-5-clor-anilinei

Instalația de obținere este reprezentată schematic în fig. 55.

2.1. Nitrarea sulfatului de p-toluidină

Din vasul de măsură (1) se introduc în reactorul de nitrare (3) $13,5\text{ l H}_2\text{SO}_4$ 96%. Se face legătura între serpentină și circuitul de răcire al unui criostat MK-10 folosind ca agent de transfer alcool etilic tehnic. Se introduc treptat sub agitare și răcire $3,342\text{ kg p-toluidină}$ tehnică de 98-99% bine mojarată, în așa fel încât temperatura în reactorul (3) să nu depășească 40°C . După aproximativ 1,5 ore masa de reacție devine omogenă și limpede, având o culoare galben-brună. Se reglează criostatul astfel încât să se păstreze o temperatură a lichidului de răcire între $-17+-20^{\circ}\text{C}$. Când în mediul de reacție se ajunge la o temperatură cuprinsă între $-10 \dots -6^{\circ}\text{C}$, din vasul de măsură se introduce în timp de 5 ore un amestec sulfonitic preparat din $1,5\text{ l HNO}_3$ 97% și $1,344\text{ l H}_2\text{SO}_4$ 96%. După adăugarea amestecului sulfonitic, masa de reacție se menține sub agitare la $-6+-8^{\circ}\text{C}$ timp de 3 ore. Amestecul de reacție se toarnă în vână subțire în vasul de reacție (5) în care se află un amestec din 12 l apă și 12 kg gheață, sub agitare. Se formează un precipitat galben de sulfat de 2-NO₂-4-NH₂ toluen care se trece direct la faza de diazotare.

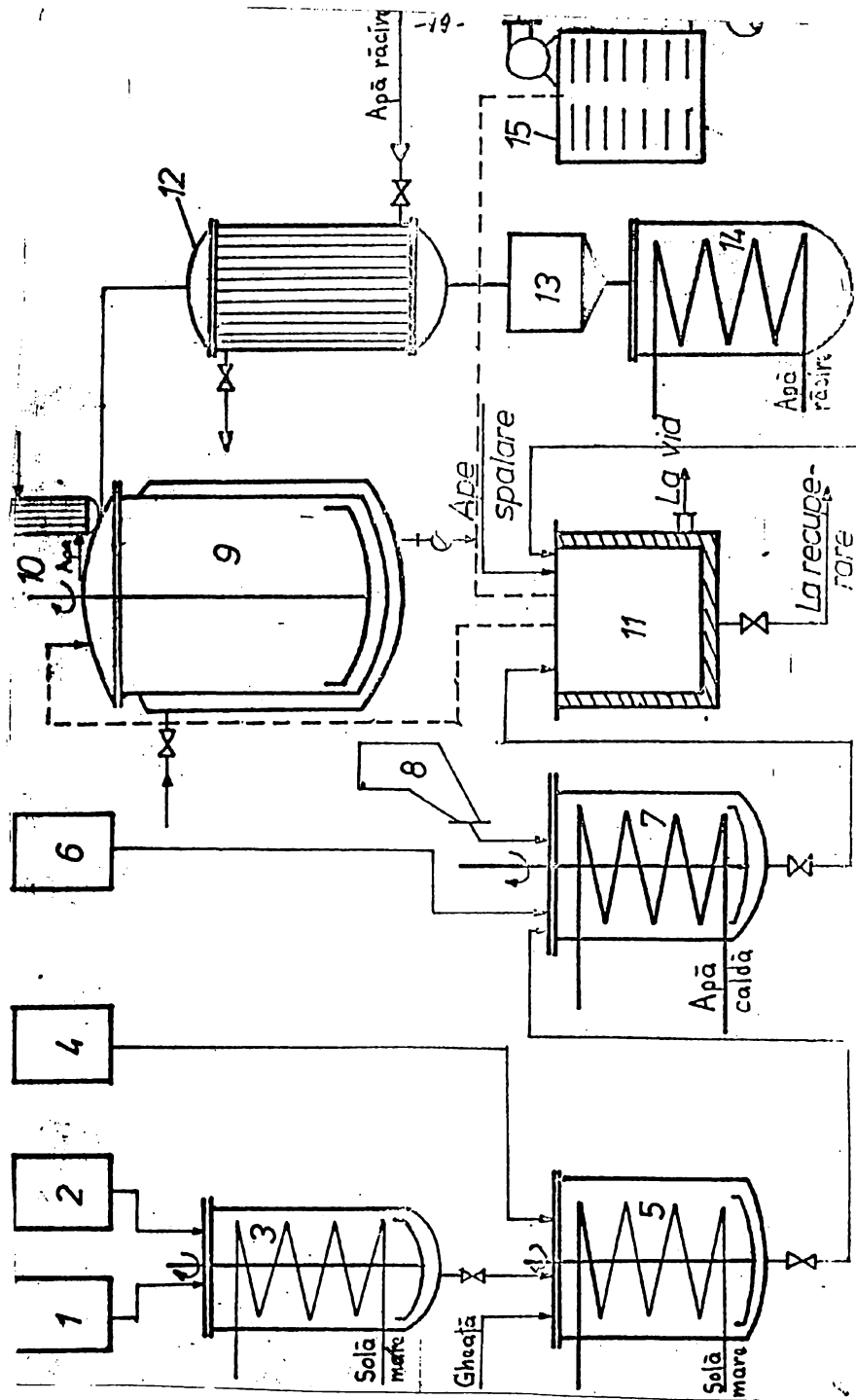


Fig. 55. Schema instalației Pilot

Tabel nr. 47. Rezultatele sintezelor pe faza de reducere

Nr. crt.	Reacții						Temp. de reacție	Timp reducere	pH-neutralizat	Timp antrenare	Extrac. toluenică	Rezultate				Observații	
	N° th.g	conc. %	100% g	apa g	Fe, Pb g	acid formic						g.th.	conc. %	g. 100% η %**	Aspect		
																	106-108
1.	23	93	21,4	50	31,2	3,7	106-108	7 h	6,5-7	10 h 108°C	-	20	95	19	53,5	Ulei galben brun	Acțiune slabă în balon, se blochează la antrenare.
2.	27	95	25,7	60	37	4,3	106-108	7 h	7-8	11 h 108°C	-	21	94,5	19,85	56	Ulei galben brun	* * *
3.	13,2	96	12,7	30	18,2	2	108	6,5 h	8,5	6 h 108°C	-	10	96	9,6	54,5	Ulei galben murdar	Spunează la antrenare, datorită agității insuficiente
4.	30	96,5	29	80	42	5	108-109	7,5 h	5-5,5	10 h 108°C	-	21	90	18,9	53	Ulei galben brun	Nu s-a neutralizat după reducere. Antrenarea nu s-a făcut total.
5.	41	97	39,8	200	125	15	108-109	7,5 h	9-10	13 h 109°C	-	35	96	33,6	47,6	Ulei galben	pH mare la neutralizare, spunează. Rămâne mult fier nereacționat.
6.	65	97,4	63,3	200	125	15	108-110	6,5 h	7-7,5	-	Cu 200 ml toluen. Filtrare, evap. solvent.	40	82	32,8	46,5	Ulei brun închis	La analiză sunt prezente multe produse în cantități mici.
7.	85	98,27	83,5	200	125	15	108-110	6,5 h	8,5	13,5 h 110°C	-	33	97	32	46	Ulei galben închis	Reducere în vas de oțel. La antren. se pierde mult la presetupă.
8.	75,7	98,5	74,6	800	125	15	106-110	6 h	7-7,5	14 h 110°C	-	45,8	98	45	64	Ulei galben deschis	Antrenare insuf. datorită intrării șlamului peste noaptea.
***	9.	83	96,1	79,8	200	15	108-110	8,5 h	8,5	16 h 110°C	-	51	94,7	48,3	68,5	Ulei galben	Reducerea în vas Sovirei cu agitator eficace, cu palele mari.
**	10.	78,5	97,5	76,6	200	15	108-110	8,5 h	7,5	14 h 110°C	-	49,8	97,52	48,5	69	Ulei galben	* * *

*N = 4-clor-2-nitro-toluen

** = raportat la p-toluidina introdusă în reacție

*** = adăugarea N se face pe parcursul a 2 ore

2.2 Diazotarea sulfatului de (2-NO₂-4-NH₂-toluen)

În reactorul (5) cu suspensia obținută și răcită la -2°C se adaugă în timp de 2 ore o soluție de nitrit de sodiu formată din 1,23 kg NaNO₂ de 99% și 3 l de apă.

Adăugarea se face din vasul de măsură (4) sub nivel și cu agitare bună, în așa fel încât temperatura să nu depășească -2°C, la nevoie introducându-se gheață în masa de reacție. La sfârșitul diazotării masa de reacție devine limpede, având un slab exces de acid azotos și un pH acid la hârtia Roșu Congo.

2.3. Înlocuirea grupei diazo cu clor (Reacția Sandmayer)

În vasul de măsură (6) se prepară o soluție de CuCl din 1,65 kg CuCl, 1,02 l apă și 5 l HCl 32%. CuCl se adaugă trpetat sub agitare. Se formează o soluție brună, omogenă și limpede, care se introduce în reactorul (7) prevăzut cu agitator și serpentină de încălzire cu apă caldă. Masa diazotată din reactorul (5) se toarnă încet peste soluția de CuCl sub o agitare puternică.

Agitarea se face cu mare precauție, datorită spumării puternice din cauza azotului degajat din reacție. Spre sfârșitul adăugării, apar pete uleioase care se separă în stratul superior iar soluția devine verde. Se pornește încălzirea cu apă caldă prin serpentină, astfel încât temperatura în masa de reacție să se mențină la 50°C timp de 30 minute. Se răcește lent la 20°C și apoi până la 10°C prin introducerea directă de gheață în masa de reacție, când 2-NO₂-4 -Cl-toluenul cristalizează sub formă de granule galben-portocalii. Se filtrează pe filtru Nuce (11) și se spală de 3-4 ori cu apă la 10°C până la pH neutru. Apele mume (110 l) se trec într-un vas și se trimit la recuperare Cu²⁺. Se obțin prin filtrare 6,3 kg de pastă de 4-Cl-2-NO₂-toluen, care se utilizează la faza de reducere.

2.4. Reducerea 4-Cl-2-NO₂-toluenului

În reactorul emailat (9) prevăzut cu agitator ancoră, manta de încălzire și barbotor pentru abur, legat la un condensator de reflux (10) se introduc 15 l apă, 7,5 kg span de fontă. Se încălzește masa de reducere la 100°C prin introducerea de abur în manta și apoi se introduc în masa de reacție 0,9 l HCOOH 80% și se mai menține 30 minute la temperatura de reflux 108-110°C. Se adaugă apoi în timp de 2 ore 6,9 kg pastă de 4-Cl-2-NO₂-toluen obținut la faza anterioară, topit în pâlnia de adăugare. Se menține la reflux și agitare puternică timp de 6 ore. După aproximativ 3 ore apar pe refrigerentul descendent de sticlă pete uleioase de amină. Se răcește apoi masa de reacție sub agitare la 70-80°C și se picură cu atenție soluție de 20% NaOH până la un pH = 7,5.

Se face legătura reactorului (9) cu un condensator descendent (12) și se încălzește din nou cu abur prin serpentină și prin barbotare directă de abur în masa de reducere. În vasul colector (13) are loc separarea aminei libere de apele de antrenare, acestea se separă și se reintroduc în reactorul (9). Operația durează până la antrenarea întregii cantități de amină, aproximativ 14-15 ore. Amina separată de apele de antrenare în cantitate de 3,5 kg cu concentrația de 0,7-0,8% se introduce în reactorul (14) unde se dizolvă în benzen și se procedează la barbotare de HCl pentru transformarea ei în clorhidrat.

2.5. Transformarea aminei libere în clorhidrat

Într-un reactor SIMAX de 25 l se introduc 3,5 kg de 4-Cl-2-NH₂-toluen și 20 l benzen. Se pornește răcirea prin serpentină și se picură în timp de 1 oră 3 l HCl 32%. Se formează o suspensie gri de clorhidrat de 4-Cl-2-NH₂-toluen, care se filtrează pe filtrul Nuce (11). Precipitatul (3,75 kg) se usucă în uscătorul (15) la temperatura de 70-80°C, rezultând un produs ce se prezintă sub formă de cristale alb-gălbui cu punctul de topire 183-185°C.

VIII.3.1.1.2. Studiu experimental privind reacția de clorurare catalitică a clorhidratului de o-toluidină [91], [116]

Descrierea variantei de sinteză

Într-o primă etapă s-a procedat la transformarea o-toluidinei în clorhidrat de o-toluidină prin barbotarea de HCl (g) în mediu de clorbenzen și separarea clorhidratului din suspensie.

În etapa următoare s-a trecut la clorurarea clorhidratului de o-toluidină în prezență de FeCl₃/I₂, drept catalizator și separarea produselor clorurate rezultate de clorhidratul de o-toluidină nereacționat. Separarea s-a bazat pe diferența de solubilitate dintre acestea așa cum se vede din figura 56.

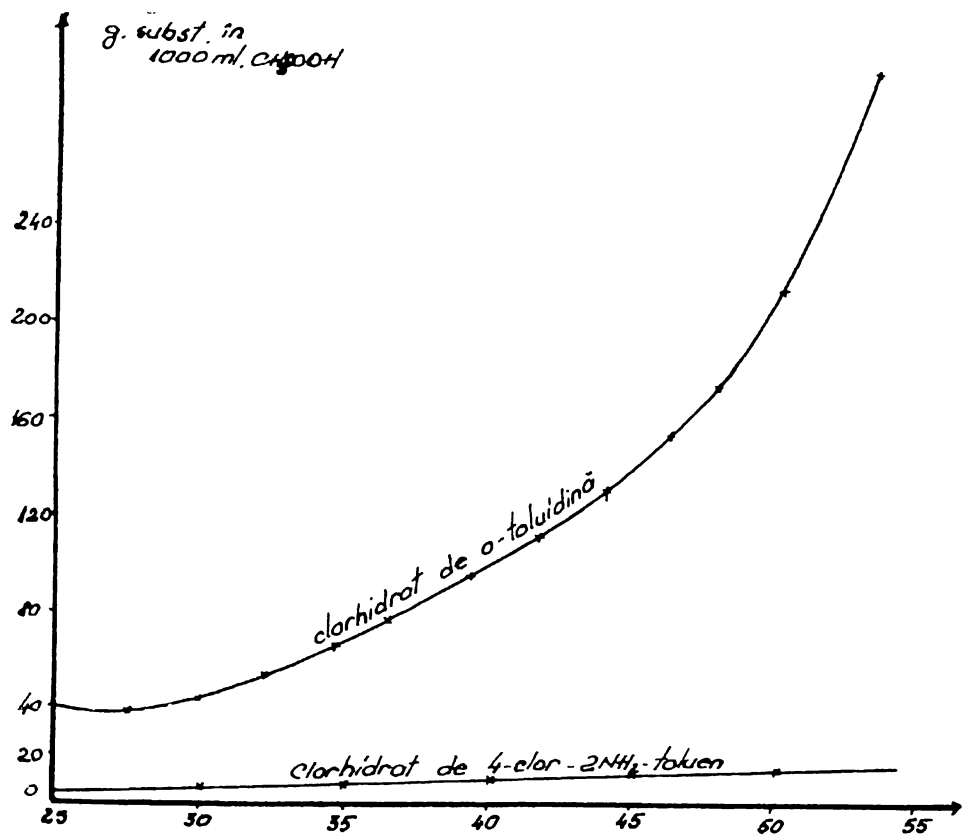
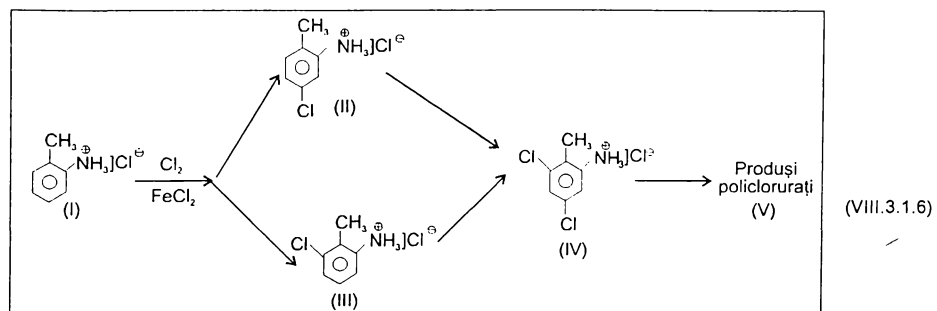


Fig. 56. Variația în funcție de temperatură a solubilității produsului clorurat și neclorurat

Chimismul procesului poate fi reprezentat prin schema de reacții



Partea experimentală: [91], [116], [118]

S-au folosit în studiu: o-toluidină (S.C. "Colorom" Codlea) fără purificări suplimentare; acid acetic glacial în două forme: p.a. ("Reactivul" București) și tehnic (S.C. "Solventul" S.A. Timișoara); FeCl₃ anhidră (S.C. "CHIMICA" Turda).

Instalația de clorurare a fost realizată dintr-un reactor de sticlă SIMAX de 25 l, prevăzută cu serpentină interioară pentru încălzire-răcire, agitator de sticlă, barboter de clor cu frită introdus pe la partea inferioară a reactorului, ștuțuri de evacuare a excesului de clor nereacționat și a acidului clorhidric rezultat din proces.

Reactorul de clorurare a fost legat prin intermediul unui refrigerent și vas tampon la o coloană de absorbție cu umplutură din inele de sticlă.

Vasul de clorurare se încarcă cu 20 l acid acetic glacial în care se dizolvă 2,92 kg de clorhidrat de o-toluidină și 58,6 g FeCl₃ anhidră (dizolvată în prealabil în 70 ml acid acetic glacial).

Masa de reacție se încălzește la temperatura de 48-50°C când are loc dizolvarea completă a clorhidratului de o-toluidină, după care se pornește barbotarea clorului cu un debit de 5 g/min. Concomitent se pornește recircularea apei de răcire prin serpentina reactorului de clorurare în așa fel încât să se mențină o temperatură de 25°C, în masa de reacție, timp de 2 ore.

Se continuă, timp de încă 140 minute, dozarea clorului cu același debit, după care masa de reacție este menținută sub agitare la temperatura de 25°C timp de încă 1 oră pentru perfectarea reacției, după care se trece la eliminarea excesului de clor și a acidului clorhidric prin introducerea de aer cu ajutorul unei suflante. Suspensia formată este filtrată rezultând 4,3 kg precipitat umed (cca 30% umiditate). Precipitatul se spală cu acid acetic glacial saturat cu acetat de sodiu și se usucă în etuvă la temperatura de 70-80°C. Se obțin 3 kg de produs solid sub formă de pulbere cu un conținut de 97% produs monoclorurat (amestec de 4-clor-2-aminotoluen și 6-clor-2-amino-toluen).

Pentru urmărirea variației compoziției amestecului de reacție s-au prelevat probe care au fost tratate cu o soluție de NaOH 40% pentru eliberarea aminelor libere și separarea acestora cu ajutorul unui cromatograf gaz-lichid de tip Carlo-Erba tip T (Italia) echipat cu un detector HWD (Model 200).

Analizele s-au efectuat utilizând coloane de oțel inox cu $\phi = 4$ mm, $L = 1,2$ m, conținând umplutura, QW-1 pe CromosorbW silanizat de 60-80 mech 5. S-a lucrat în regim de temperatură programat în intervalul 100-300°C cu rația de creștere a temperaturii de 12°C/min. Temperatura în detector = 300°C, intensitatea curentului în punte de 190 mA, temperatura injector = 280°C. S-a folosit ca și gaz purtător, hidrogenul cu un debit $q = 120$ ml/min. S-au injectat probe cu volumul $V = 5$ μ l. Analiza cantitativă s-a bazat pe metoda standardului intern.

Rezultate și discuții

1. Separarea 4-clor-2-amino-toluenului de o-toluidina nereacționată are la bază diferența de solubilitate în solventul de reacție (CH₃COOH); solubilitatea clorhidratului de o-toluidină crește de la 40 g/l la 260 g/l în intervalul de temperatură 20-55°C pe când solubilitatea clorhidratului de 4-clor-2-amino-toluen rămâne aproape constantă, în același interval de temperatură, așa cum se vede din fig. 57.

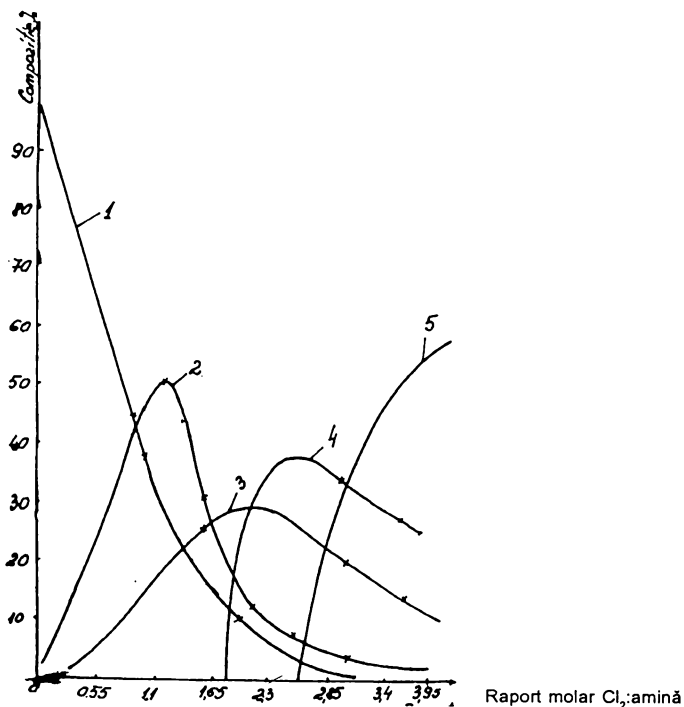


Fig. 57. Graficul variației compoziției amestecului de reacție în funcție de raportul molar

2. Raportul molar optim $\text{Cl}_2/\text{clorhidrat de o-toluidină}$ 0,7-0,8/1. Un raport molar mai mare de 0,8 favorizează reacțiile secundare de formare a produșilor di și poli-clorurați lucrând cu un debit constant de Cl_2 se poate determina timpul de clorurare optim corespunzător unui raport molar optim, așa cum se vede din fig. 58.

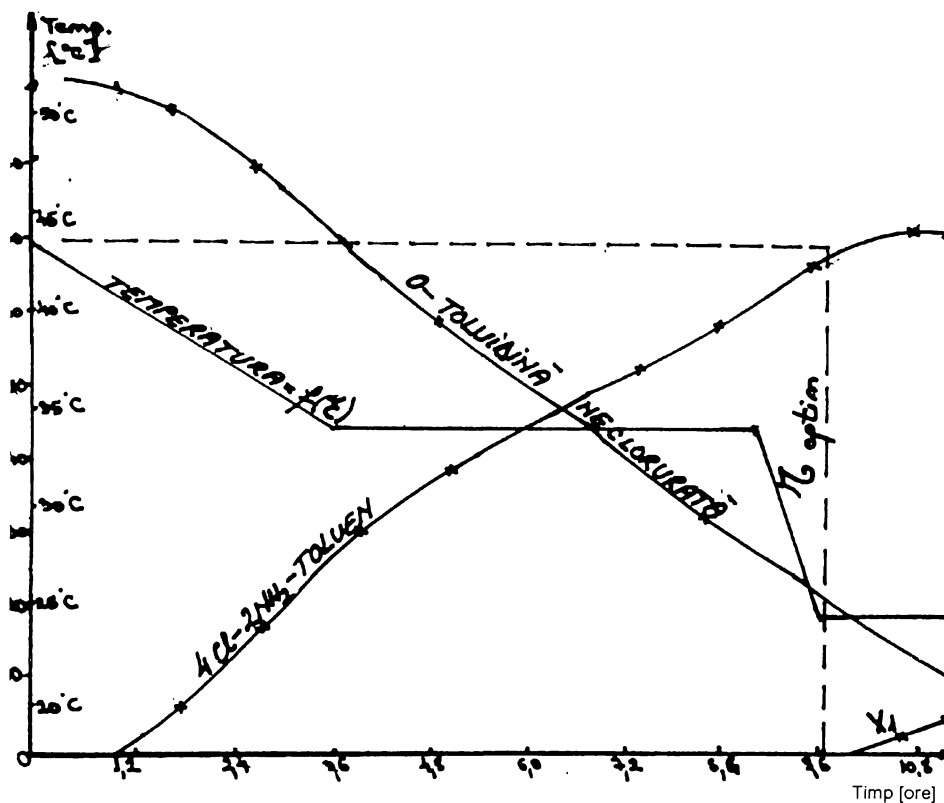


Fig. 58. Graficul variației compoziției amestecului de reacție în regim descendent de temperatură

Influența raportului molar este diferențiată în funcție de temperatura de lucru. În general temperaturile de lucru mai mari de 36°C favorizează reacțiile secundare de formare a izomerului 6-clor-2-amino-toluen chiar și la raporturi molare $\text{Cl}_2/\text{clorhidrat}$ în domeniul optim

2.2. Influența temperaturii a fost studiată în intervalul de temperatură $30-45^\circ\text{C}$. Rezultatele experimentale au demonstrat că există o temperatură optimă ($t = 35^\circ\text{C}$) la care procesul de clorurare decurge selectiv cu formarea izomerului 4-clor-2-amino-toluen. Spre sfârșitul procesului de clorurare se impune o scădere bruscă a temperaturii de lucru care să favorizeze separarea produsului clorurat pe seama scăderii solubilității acesteia funcție de temperatură.

Rezultatele experimentale au condus la alegerea unui regim descendent de temperatură așa cum se vede din fig. 57.

- la începutul procesului de clorurare se preferă o temperatură mai mare ($t = 45^\circ\text{C}$) pentru a se asigura o solubilitate cât mai mare și implicit o concentrație mai mare în reactant;

- după inițierea procesului de clorurare se procedează la scăderea temperaturii pentru următoarele considerente:

- Scăderea solubilității produsului clorurat în solvent va determina separarea acestuia în sistemul reactant;
- Procesul de clorurare fiind un proces exoterm, scăderea temperaturii favorizează termodinamic procesul.

Concluzii:

Studiul experimental efectuat evidențiază influența temperaturii parametrilor uzuali asupra selectivității și conversiei procesului, permițând definirea parametrilor optimi de sinteză:

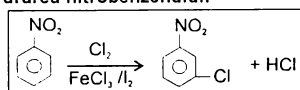
- raportul molar $\text{Cl}_2/\text{clorhidrat de o-toluidină}$, 0,75/1;
- regim variabil de temperatură astfel:
 - Regim descendent în intervalul $t_1 = 45-35^\circ\text{C}$, $\Delta t_1 = 35$ min;
 - Regim constant de temperatură $t_2 = 35^\circ\text{C}$, $\Delta t_2 = 60$ min;
 - Regim descendent de temperatură în intervalul $\Delta t = 35-20^\circ\text{C}$, $\Delta t_3 = 12-15$ min.

VIII.3.1.2. Sinteza meta-cloranilinei [92]

VIII.3.1.2.1. Sinteza meta-cloranilinei plecând de la nitrobenzen

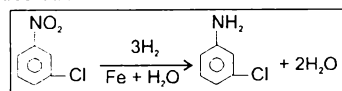
Chimismul reacțiilor care stau la baza sintezei:

a) Clorurarea nitrobenzenului:



(VIII.3.1.2.1.1)

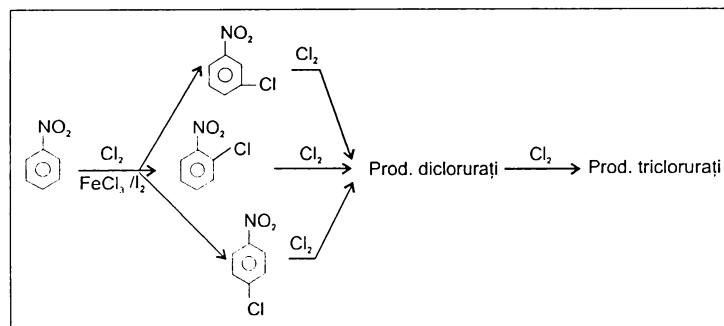
b) Reducerea nitroderivatului la anilină:



(VIII.3.1.2.1.2)

VIII.3.1.2.1.1. Clorurarea nitrobenzenului

Reacția de clorurare a nitrobenzenului ca metodă de preparare a m-clornitrobenzenului, decurge cu formarea în paralel a izomerilor o- și p- și chiar a produșilor di- și poli-clorurați așa cum se poate reprezenta prin schema de reacție (3):



Selectivitatea reacției de clorurare a nitrobenzenului este influențată de mai mulți factori:

- raportul molar dintre reactanți;
- temperatura;
- natura și concentrația catalizatorilor;
- durata clorurării;
- gradul de anhidricare a reactanților și utilizarea unor agenți de anhidricare;
- eliminarea din sistemul reactant a acidului clorhidric format și a excesului de Cl_2 nereacționat.

În ce privește **raportul molar** dintre reactanți, în practică se lucrează cu o cantitate mai mică decât cea stoichiometric necesară. Aceasta (deși asigură o conversie relativ scăzută) este de dorit pentru evitarea reacțiilor secundare și este justificată și de posibilitatea separării cu ușurință a nitrobenzenului nereacționat.

Prin utilizarea de catalizatori ca: I_2 , SbCl_3 , FeCl_3 , obținerea m-clornitrobenzenului are loc cu un randament apreciabil dar necesită un timp îndelungat. Utilizând un amestec de 0,1%-0,8% I_2 și 2-8% FeCl_3 anhidră (raportate la masa nitrobenzenului) se obține o creștere apreciabilă a vitezei de reacție.

Temperatura de lucru trebuie menținută în intervalul 15-90°C regimul de lucru fiind în funcție de valorile celorlalți parametri.

În ce privește **durata procesului de clorurare**, acesta decurge selectiv până la o creștere de 70-80% în masă față de teorie, dar criteriul determinant al duratei procesului este compoziția chimică a amestecului.

Procesul de clorurare în prezența FeCl_3 implică niște condiții perfect anhidre și de aceea în studiul experimental de laborator am utilizat niște materii prime anhidricate în prealabil cu CaCl_2 anhidră:

Pentru experimentarea la nivel de instalație pilot s-a procedat la adăugarea de triclorură de fosfor ca agent de anhidricare.

De remarcat că triclorura de fosfor utilizată are și un efect favorabil asupra procesului de dizolvare a catalizatorului FeCl_3 în masa de nitrobenzen, cu formarea unui sistem reactant omogen. Efectul favorabil al PCl_3 asupra compatibilității catalizatorului cu sistemul reactant se explică prin formarea de acid clorhidric pe seama umidității materiilor prime. O concentrație minimă de acid clorhidric în sistemul reactant este dorită și pentru o absorbție mai bună a clorului în masa de reacție.

Partea experimentală: [106]

Nitrobenzenul (p.a. "Reactivul" București) s-a utilizat după o prealabilă anhidricare cu CaCl_2 . S-au folosit drept catalizatori de clorurare: FeCl_3 și I_2 p.a. (Fluka) iar ca agent de anhidricare s-a utilizat PCl_3 tehnic (Chimcomplex S.A. București).

Instalația de clorurare experimentală este reprezentată schematic în fig. 58 și constă din: butelie de clor (1), compensator de sticlă (2), vase spălătoare cu H_2SO_4 (3), debitmetru de Cl_2 (4), vas tampon (5), reactor de clorurare tip

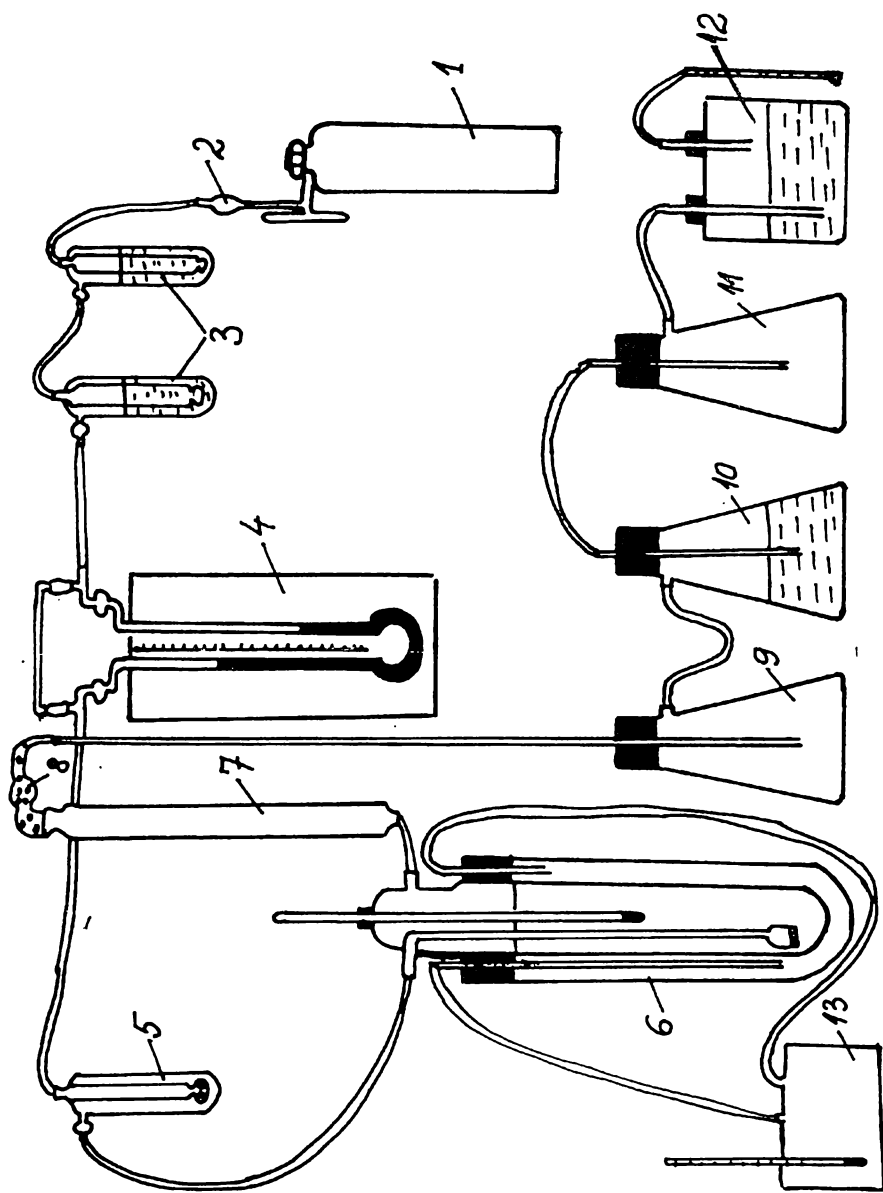


Fig. 59. Schema instalației de laborator pentru clorurarea nitrobenzenului

coloană (6), tub cu CaCl₂ anhidră (7,8), vase de absorbție de HCl (10,12), termostat U₁ (Pfügerate-Werk, Medingen) (13).

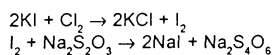
S-au utilizat două tipuri de cloruratoare: unul cilindric cu înălțimea h = 440 mm, diametrul φ = 42 mm, care la partea superioară este prevăzut cu un barbotor cu frită (G-2) (φ = 14 mm) care ajunge până la 1 cm față de baza reactorului, un ștuț pentru eliminarea HCl format în reacție cât și a clorului nereacționat. Cloruratorul este integral construit din sticlă și prezintă și o manta, tot din sticlă, pentru termostatare.

Al doilea tip de clorurator are înălțimea de 200 mm și grosimea de 110 mm și este prevăzut cu un capac care are două silfuri de SN-19 (unul pentru introducerea termometrului și celălalt pentru eliminarea HCl format în reacție), precum și un ștuț SN-29 pentru introducerea barbotorului cu frită G-2 cu φ = 50 mm. Fundul reactorului este plat și prevăzut cu agitator magnetic.

Etalonarea rotametrului pentru clor

Mod de lucru: Se cântăresc 6 probe de Na₂S₂O₃·5H₂O la balanța analitică. Fiecare probă se dizolvă în apă (cca 1000 ml) într-un balon Erlenmeyer adăugându-se o cantitate de KI și amidon solubil.

Reacțiile chimice care stau la baza determinărilor sunt:



(VIII.3.1.2.1.4)

Clorul reacționează cu KI punând în libertate iodul, care reacționează cu tiosulfatul de sodiu până la punctul de echivalență. Pentru diferite debite de clor se înregistrează diferite denivelări la manometru. Cronometrând timpul în care apare colorația albastră și cunoscând cantitatea de tiosulfat, se poate determina debitul de clor. Volumul de clor se determină cu relația:

$$V = \frac{g - g'}{158,18 \cdot 2} \cdot 22,4 \quad (1)$$

unde: g = cantitatea de Na₂S₂O₃·5H₂O cântărită (g)
g' = cantitatea de apă de cristalizare din probă (g)
M_{Na₂S₂O₃·5H₂O} = 158,18

În tabelul de mai jos sunt prezentate rezultatele determinărilor, în ultima coloană indicându-se volumul de clor care a reacționat.

Tabel nr. 48. Rezultatele experimentale la etalonarea debitmetrului de clor

Nr. crt.	g [g]	g' [g]	g - g' [g]	V [l]
1.	21,6539	7,8525	13,8014	0,97
2.	26,1845	9,4955	16,689	1,18
3.	29,9820	10,8726	19,1094	1,35
4.	36,7699	13,3342	23,4357	1,65
5.	40,8516	14,8144	26,0372	1,84
6.	45,3252	16,4367	28,8885	2,045
7.	50,1403	18,1828	31,9575	2,26
8.	55,1584	20,0026	35,1558	2,48

Debitul de clor se determină cu relația

$$G = \frac{V}{t} \cdot 3600 \text{ [l/h]}, \text{ unde:}$$

V = volumul de clor [l]
t = timpul [sec]

Valorile calculate pentru debit sunt prezentate în tabelul nr. 49.

Tabel nr. 49. Valorile calculate ale debitelor de clor

Nr. crt.	V [l]	KI [g]	Timp [sec]	Denivelare' [mm]	Debit clor	
					l/h	mol/h
1.	0,97	15,98	220	20	15,87	50,3
2.	1,18	15,05	471	10	2,019	28,58
3.	1,35	20,65	278	30	17,48	55,4
4.	1,65	25,05	231	50	25,71	81,49
5.	1,84	30,05	220,6	70	30,03	95,15
6.	2,045	40,5	485	20	15,17	48,08
7.	2,26	40,6	308	40	26,41	83,71
8.	2,48	45,6	256	78	34,87	110,52

Cu aceste valori se trasează curba de etalonare a manometrului diferențial (reometru) pentru clor, prezentată în fig. 60.

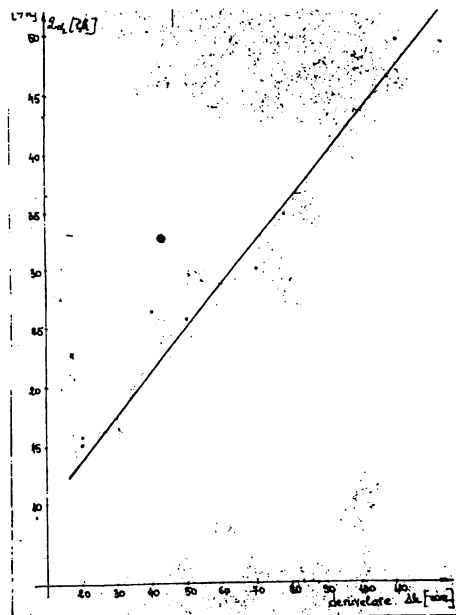


Fig. 60. Curba de etalonare a manometrului diferențial pentru clor la instalația de clorurare a nitrobenzenului

Descrierea modului general de lucru la clorurarea nitrobenzenului

În aparatul de clorurare se introduc 307,5 ml de nitrobenzen 99% (3 moli) în care s-au dizolvat în prealabil 18,75 g de FeCl_3 și 1,5 g I_2 , când se formează o masă de reacție de culoare brun-închisă.

Masa de reacție se termostatează la temperatura dorită în intervalul 25-50°C. Se admite clorul cu un debit care să permită realizarea raportului molar dintre reactanți: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 : \text{Cl}_2 = 1 : 0,83$, într-un interval de timp de cca 10-15 h. Se prevalează probe din masa de reacție, la diferite intervale de timp și se stabilește compoziția masei de reacție prin analiza gaz-cromatografică care s-a efectuat cu un aparat FRACTOVAP-CARLO ERBA tip T, condițiile de lucru fiind următoarele:

- coloană: $l = 1 \text{ m}$, $\phi_{\text{int}} = 6 \text{ mm}$;
- faza staționară: IGEPAL CO-880 conc. 5%;
- suport: Cromosorb W silonizat - 60+80 Mesh;
- Temperatura detector: 280°C;
- temperatura injector: 280°C;
- gaz purtător: hidrogen 70 ml/min;
- detector: termoconductibilitate;
- solvent: etanol;
- volum injectat: 8 μl ;
- viteza de injecție: 1 cm/min.

În figurile 61 și 62 sunt prezentate cromatogramele maselor clorurate la 2 șarje de sinteză a m-clornitrobenzenului. Sintezele au fost conduse la diferite temperaturi cu diferite debite de clor, la diferite concentrații de catalizatori. Variațiile în funcție de timp a concentrației reactanților și produșilor de reacție sunt prezentate în fig. 60, fig. 63 și fig. 64.

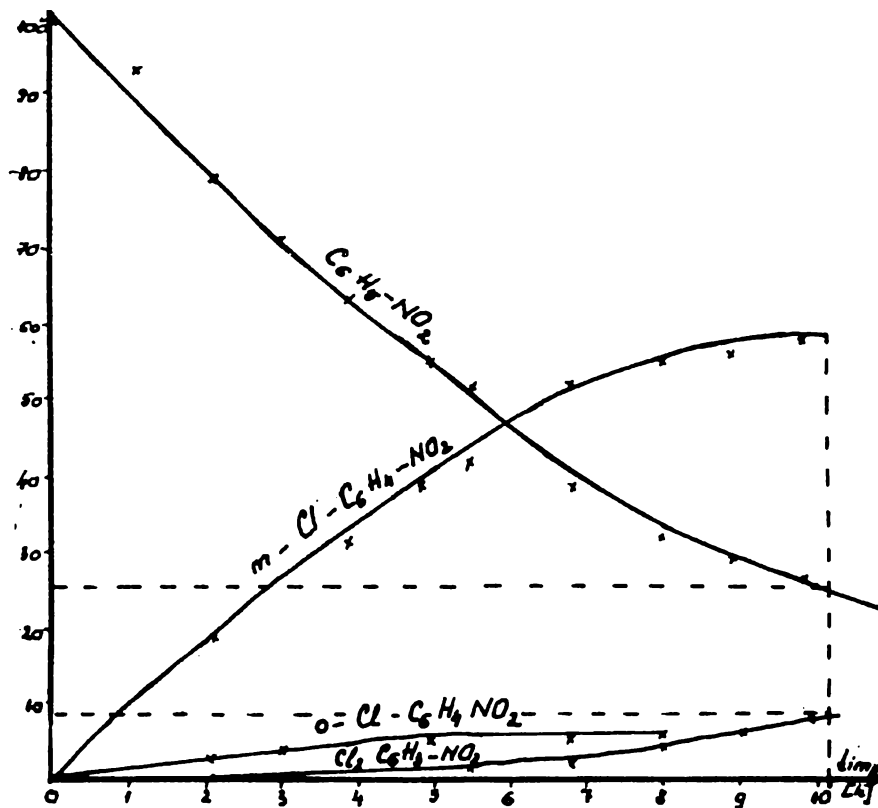


Fig. 61. Variația compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului la $t = 45^\circ\text{C}$, $q = 5,6 \text{ l/min}$

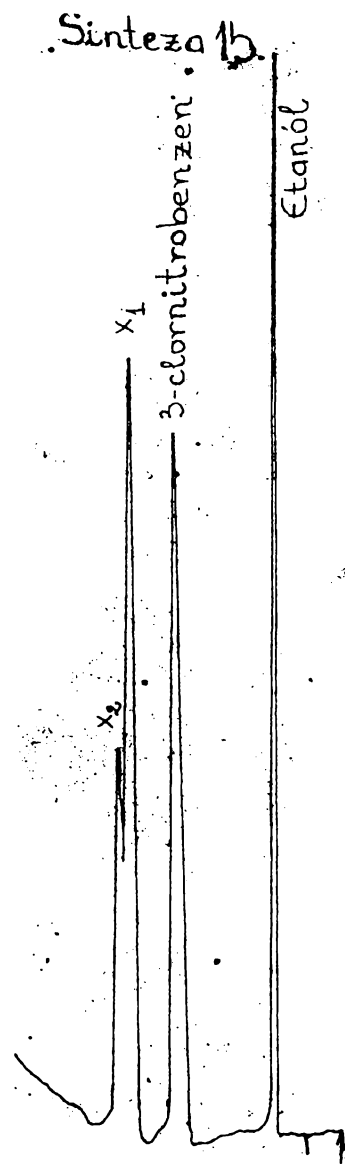


Fig. 62. Cromatogramă gaz-lichid a masei clorurate S15

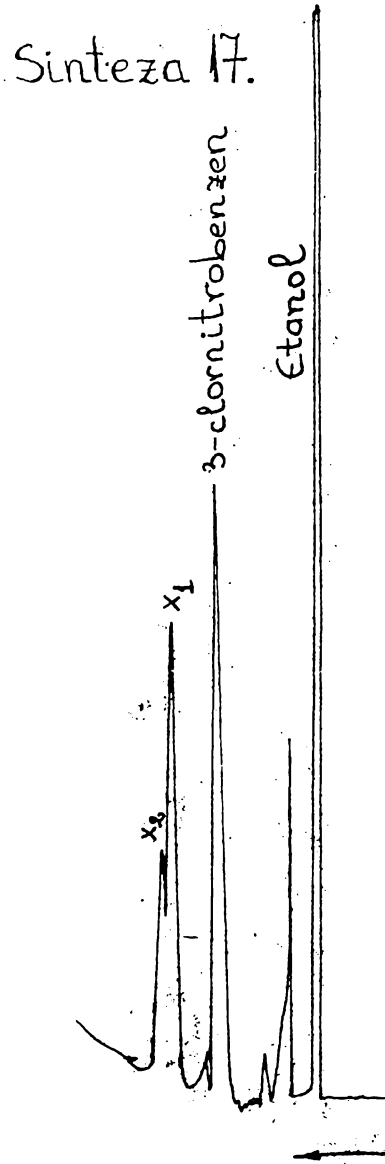


Fig. 63. Cromatogramă gaz-lichid a masei clorurate S17

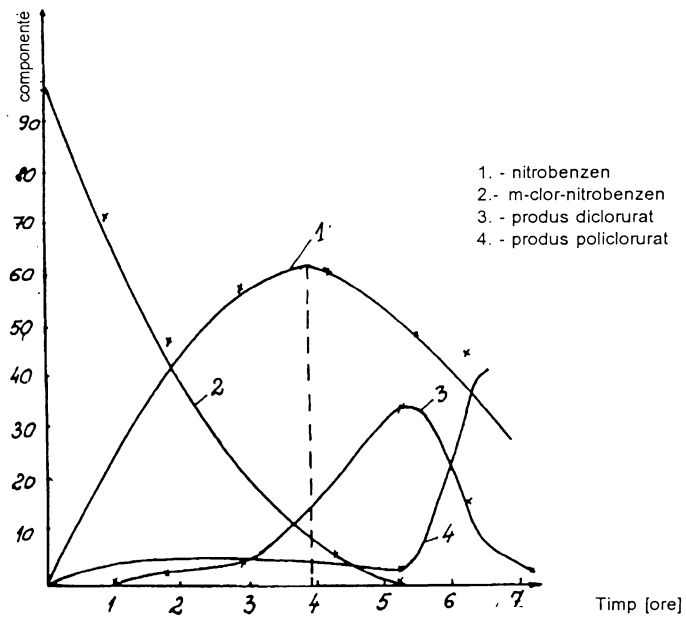


Fig. 63. Variația compoziției amestecului de reacție la clorurarea nitrobenzenului $t = 30^{\circ}\text{C}$, $q = 11,2 \text{ l/h}$

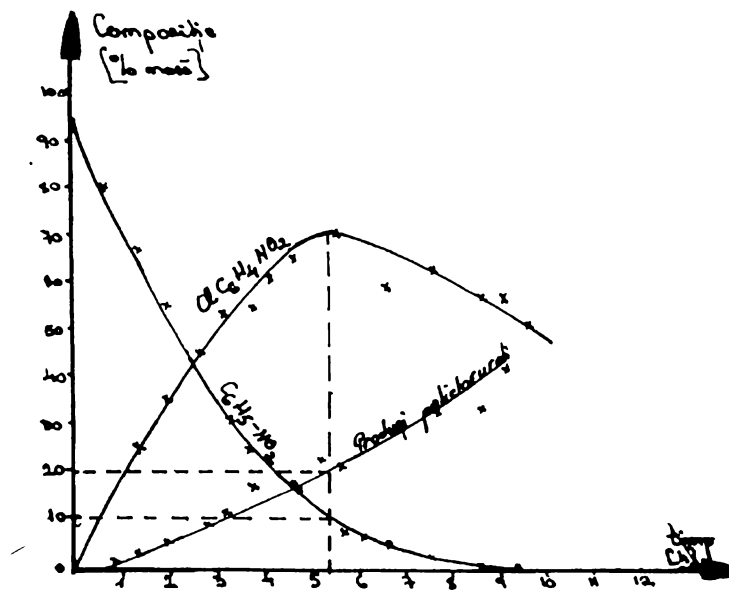


Fig. 64. Variația compoziției amestecului de reacție la $t = 25^{\circ}\text{C}$; $q_{Cl_2} = 11,2 \text{ l/h}$

Rezultate și discuții

Selectivitatea procesului de clorurare catalitică a nitrobenzenului pentru obținerea m-clor-nitrobenzenului este puternic influențată de temperatură. La intervalul de temperatură cuprins între 25°C și 50°C, selectivitatea procesului scade cu creșterea temperaturii. Astfel pentru aceeași cantitate de clor dozată la temperaturile $t_1 = 25^\circ\text{C}$ și $t_2 = 40^\circ\text{C}$, conținutul procentual în produs diferă de la 72 la 46%.

Lucrând cu debite mici de clor, respectiv printr-un proces de clorurare mai lent, se realizează o mai bună selectivitate. Astfel, prin dublarea debitului de clor, conținutul în produși secundari crește de la 9% la 32% (pentru aceeași cantitate de clor introdusă). Din graficele ce reprezintă variația în timp a amestecului de reacție (masei clorurate) se poate stabili un timp optim de oprire a dozării clorului, care corespunde unei concentrații maxime în produsul dorit, meta-clor-nitrobenzen (timp optim = 4-5 h, la un debit $q = 11,2 \text{ l/h}$). Prin conducerea procesului la debite mici de clor, la o durată optimă a dozării clorului se asigură, pe lângă un conținut maxim de meta-clorbenzen și conținuturi scăzute în produși secundari.

Caracterizarea 3-nitro-clorbenzenului

Caracterizarea 3-nitro-clorbenzenului s-a efectuat prin puncte de topire, spectre UV-VIS și IR, cromatografie în strat subțire și cromatografie de gaze.

1. **Puncte de topire:** Au fost determinate cu un microscop cu masă încălzitoare de tip Boetius și comparate cu punctul de topire al unei probe de 3-nitro-clorbenzen sintetizate prin metoda Sandmayer (considerat etalon) și cu datele din literatură: 44,4°C [46]; 42-44°C [47]; 46°C; 44,2°C [48].

S-au determinat: p.t. = 44-47°C la produsul brut
42-43°C la produsul spălat cu EtOH

2. **Spectrele UV ale 3-nitro-clorbenzenului** sintetizat s-au înregistrat cu un spectrofotometru SPECORD UN-VIS, în etanol și au fost comparate cu cele ale 3-nitroclorbenzenului liber de izomeri. În tabelul nr. 50 se dau spectrele UV ale m-clor-nitrobenzenului și pentru comparație și cele ale izomerilor o și p.

Tabel nr. 50. Spectrele UV ale m-clor-nitrobenzenului

m-clornitrobenzen (sintetizat)			m-clornitrobenzen (etalon)		
max nm solvent: etanol					
1 max	2 max	3 max	1 max	2 max	3 max
211	261	300	211	259	297

Spectrele IR - s-au efectuat cu un spectrofotometru IR în pastă de KBr și prezintă benzile caracteristice care coincid cu cele indicate în literatură [49]. În figurile 65, 66 și 67 sunt prezentate spectrele IR ale m-clornitrobenzenului comparativ cu cele ale izomerilor o- și p- în solvent de alcool etilic iar în fig. 68 spectrul IR în pastilă de KBr.

Tabel nr. 51. Spectrele IR ale m-clor-nitrobenzenului

Atribuirea benzilor cm^{-1}		Literatură cm^{-1}		
CH _{arom}	3100	3090	1590	1540
CH _{arom}	1590	1470	1350	1300
	1540	1140	1060	880
	1470	790	740	730
NO _{2asim}	1350			
NO ₂	1140			
CH	1060			
NO ₂	880			
CH	790			
∠ (3H adiacenți)	740			
C-Cl	730			

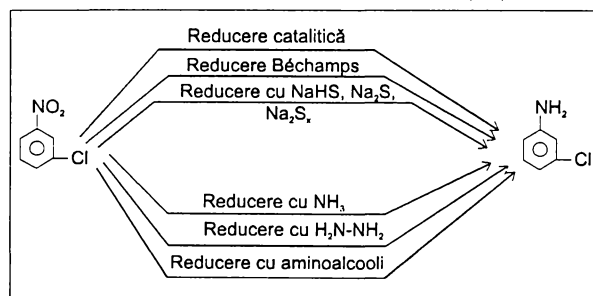
Cromatografia în strat subțire s-a efectuat utilizând plăci de sticlă (5 x 10 cm) pe care s-au depus Silicagel G (Silicagel G + 60 ml H₂O + 2 g Zn, agitare 75 secunde, uscare la 100°C timp de 3 ore). S-au utilizat de asemenea folii de aluminiu (51 x 100 mm) pe care s-a depus faza staționară, silicagel Si-F cu indicator de fluorescență (254 nm), grosimea stratului fiind de 0,2 mm (produs Riedel de Höen). În tabelul nr. 52 se indică valorile R_f pentru produsul principal. Produsele sintetizate conțin 1-3 produși insoțitori în cantități mici, care corespund probabil izomerilor liberi cis și o-nitrobenzenului.

Tabel nr. 52. Valorile R_f pentru 3-clor-nitrobenzen

Produs	3-clor-nitrobenzen (sintetizat)	3-clor-nitrobenzen (etalon)
Faza staționară	Silicagel G (+ Zn)	
Faza mobilă	hexan : acetonă (8 : 1)	
R _f	0,58	0,58
Vizualizare	p-dimetil-amino-benzaldehidă soluție etanolică acidă, spot galben-oranj	
Faza staționară	Silicagel Si-F	
Faza mobilă	n-hexan : acetonă (8 : 1)	
R _f	0,46	0,46
Vizualizare	lumină UV: spot roșu	

1.1.2. Reducerea m-clor-nitrobenzenului

Variantele de reducere a m-clor-nitrobenzenului la 3-cloranilină se pot prezenta rezumativ prin schema:



(VIII.3.1.2.1.5)

Sinteza 3-cloranilinei prin reducerea catalitică (Ni-Raney) a 3-clor-nitrobenzenului decurge cu randamente foarte bune 98,5% [50-52] totuși metoda nu este indicată pentru obținerea pe scară industrială datorită faptului că apare posibilitatea unei reacții concurente de scindare a atomului de clor. Evitarea acestui neajuns se face prin folosirea catalizatorilor pe baza de Ni în prezența unor inhibitori de dehalogenare /53/ sau a unor catalizatori speciali /54-64/.

Reducerea cu NH₃, în prezență de catalizatori, sub presiune, nu este convenabilă deoarece decurge cu randamente foarte mici /65/.

Variantele de reducere cu hidrazină /65/ decurg cu randamente bune (84%) dar sunt costisitoare.

Reducerea cu aminoalcooli /66-67/ nu se pretează la un proces industrial, randamentele fiind mici.

Din multitudinea variantelor de sinteză a 3-clor-anilinei, studiul experimental a vizat variantele care sunt cele mai

convenabile din punct de vedere al accesibilității materiilor prime, al aparatului și al simplității proceselor, al consumului energetic.

În baza motivației prezentate au fost luate în studiu varianta de reducere a 3-clor-nitrobenzenului la 3-clor-anilină cu sulfhidrura de sodiu și reducerea Béchamps cât și transformarea aminei libere în clorhidrat.

La reducerea 3-clor-nitrobenzenului cu NaHS se utilizează o soluție apoasă de NaHS. Avantajul acestei metode constă în aceea că se supune reducerii 3-clor-nitrobenzenul brut, neseplat de izomeri, 3-clor-nitrobenzenul se reduce la 3-clor-anilină, randament 87%, iar izomerii o- și p- se convertesc în mercaptani /62/. Selectivitatea acestei variante de reducere constituie argumentul pentru studiul experimental efectuat.

Încercările preliminare efectuate în vederea sintezei 3-clor-anilinei în condițiile sintezei Béchamps în baza datelor bibliografice /51/ nu au condus la rezultate satisfăcătoare (randament 61%).

Studiul experimental preliminar de reducere cu fier în prezența soluțiilor apoase de electroliți: $\text{Fe} + \text{HCl}$; $\text{Fe} + \text{HCOOH}$ în mediu apos sau alcoolic apos și explorarea unor variante de izolare a aminei evitându-se antrenarea cu vapori, procedeu de lungă durată și cu un consum mare energetic, au condus la rezultate multumitoare (randament 73%) ceea ce justifică continuarea efortului în această direcție.

1.1.2.1. Reducerea 3-clor-nitrobenzenului la 3-clor-anilină cu $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Reducerea 3-clor-nitrobenzenului la 3-clor-anilină cu soluție de NaHS comportă următoarele etape:

a) Sinteza $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b) Reducerea propriu-zisă

a) **Sinteza dihidratului de hidrosulfură de sodiu:** soluția apoasă de NaHS 20% s-a obținut prin barbotarea H_2S într-o soluție de NaOH în conformitate cu următorul mod de lucru general:

Generarea hidrogenului sulfurat: În baza calculului stoichiometric se introduc într-un aparat Kipp 140,3 g FeS peste care se picură HCl 32% (302,1 ml). Hidrogenul sulfurat astfel obținut se barbotază în vasul de sinteză a hidrosulfurii de sodiu.

Obținerea $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Într-un balon cu două gâturi de 1000 ml se introduce o soluție apoasă de NaOH (50 g NaOH în 275 ml apă) prin care se barbotează H_2S , generat în aparatul Kipp. Barbotarea se face până la saturarea soluției, după care aceasta se evaporă până la apariția primelor cristale. La răcirea soluției cristalizează dihidratul hidrosulfurii de sodiu. Prin filtrare se obțin 40 g $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristale albe foarte higroscopice. Din filtrat printr-o nouă concentrare se mai obțin 32 g produs.

b) Reducerea 3-clor-nitrobenzenului cu $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator și încălzire electrică (cuib de încălzire) se introduce soluție de $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20%) obținută prin dizolvarea a 40 g $\text{NaHS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 65 ml apă. Se încălzește soluția la reflux, se oprește încălzirea și se adaugă sub agitare puternică, prin picurare, în decurs de 32 minute, 36,8 g 3-clor-nitrobenzen conc. 92% (0,22 moli) topit. Masa de reacție astfel obținută se menține sub agitare, la reflux, timp de 4 ore. Amestecul de reacție, cald, se introduce într-o pâlnie de separare unde stratul superior îl reprezintă 3-clor-anilina. Se obține m-clor-anilină cu un randament de 69,3%

Randamentul scăzut al sintezei nu justifică multitudinea fazelor ce intervin în proces și nici utilizarea hidrogenului sulfurat, produs foarte toxic.

1.1.2.1. Reducerea 3-clor-nitrobenzenului la 3-clor-anilină cu fier în prezența soluțiilor apoase de electroliți

Reducerea 3-clor-nitrobenzenului la 3-clor-anilină prin varianta Béchamps s-a efectuat în conformitate cu următorul mod de lucru general:

Sinteza s-a realizat într-un balon prevăzut cu termometru, refrigerent de reflux, agitator și pâlnie de picurare cu manta de încălzire (apă caldă $t > 45^\circ\text{C}$). În balon se introduce apă și pilitură de fontă (conc. cca 95% Fe) și se încălzește la 80°C .

Sub agitare se picură acidul (HCl 36% sau HCOOH 80%). Amestecul se menține sub agitare energică și încălzire (pe baie de apă) în vederea "decapării fierului". 3-Clor-nitrobenzenul se adaugă în picături (3-clor-nitrobenzen topit sau soluție saturată etanolică) sub agitare și încălzire (la $t = 90-95^\circ\text{C}$). Masa de reacție se menține sub agitare energică, pe baie de apă (fierbere) până la dispariția nitroderivatului din masa de reacție. Se controlează în timpul reducerii existența ionilor de fier solubili în masa de reacție prin testul cu soluția de Na_2S 10%. Apariția culorii negre (FeS) indică proba pozitivă. În caz contrar se mai adaugă șpan de fontă.

După reducere, amestecul de reacție se alcalinizează cu soluție de NaOH până la reacția alcalină la hârtia gaben brilliant.

În vederea izolării 3-clor-anilinei s-a renunțat la antrenarea cu vapori de apă (operație de lungă durată ce reclamă un consum energetic sporit) și s-au experimentat următoarele variante:

a) Separarea aminei libere prin filtrarea masei de reacție (după alcalinizare) și separarea 3-clor-anilinei de faza nemiscibilă;

b) Separarea 3-clor-anilinei sub formă de clorhidrat, prin barbotarea de HCl gazos în mediu de solvent organic;

c) Separarea parțială sub formă de amină liberă și restul se recuperează din șlamul de oxizi de fier prin extracție cu solvenți, sub formă de clorhidrat de 3-clor-anilină.

Condițiile concrete de sinteză, cât și variantele de izolare a produsului sunt prezentate în tabelul nr. 53.

Tabel nr. 53. Reducerea Béchamps a 3-clornitrobenzenului la 3-cloranilină

Nr. crt.	Reactanți	Cantități				Operația		Timp total	Produs obținut			
		ml	g	g 100%	moli	timp h	Temp. °C		ml	Rand. %	m-CA g	m-CA HCl (varianta de obținere) g
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I.	HCl 32%	8				Adaos acid 40'		4 h 40'	17	-	-	-
	Șpan fontă		50			Decapare fier 1 h 40'						
	EIOH 96%	80				Adaos nitro- deriv. 3 h						
	Prod. sintetiz.		30									
	EIOH 96%	225										
II.	HCOOH 80%	18,5	21,72	217	40,378	Adaos acid 10'						
	Șpan fontă		91,6	87	1,55	Decapare fier 45'		5 h 15'	36,6	-	-	-
	EIOH 96%	147										
	Prod. sinteză		55			Adaos nitro- deriv. 4 h						
	EIOH	415				Definitivare 40'						

Tabel nr. 53.
(continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
III.	HCOOH 80%	18,5	21,76	17,4	0,378	Adaos acid 1 h 15'		9 h 15'			Concentrare sol. EtOH	75
	Șpan fontă		91,6	87	1,55	Decapare fier 1 h 45'					42,8	
	EtOH 96%	147										
	3-NCB (85,4%)		55	47	0,298	Adaos 3-NCB 2 h 30'						
IV.	EtOH 96%	145				Definitivare 5 h						
	HCOOH 80%	18,5	21,76	17,4	0,378	Adaos acid 45'					Extragere clor- benzen (500 ml)	79
	Șpan fontă		91,6	87	1,55	Decapare 1 h		7 h				
	Apă	562									45	
	3-NCB 85,4%		55	47	0,298	Adaos 3-NCB 2 h						
V.						Definitivare 4 h						
	HCOOH 80%	26	30,42	24,3	0,529	Decapare Fe 45'		14 h 30'			Concentrare EtOH	56
	Șpan fontă		110	90,25	1,61	Adaos acid 1 h 15'					(V.) 15	
	EtOH	340									(V.) 20/35	
	3-NCB 87,8%		60	52,7	0,335	Adaos NCB 3 h						
	EtOH 96%	340										

Tabel nr. 53.
(continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VI.	HCOOH 80%	20,2	23,63	18,96	0,412	Adaos acid 40'					Extracție clor- benzen (400 ml)	67
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare Fe 1 h		4 h			42	
	Apă	200										
	3-NCB 87,76%		60	52,7	0,200	Adaos 3-NCB 2 h 20'						
	Apă	300				Definitivare 40'						
VII.	HCOOH 80%	20,2	23,63	18,96	0,412	Adaos acid 15'		6 h	24,4	59	Extracție EtOH (300 ml)	40
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare 1 h					25	
	Apă	200										
	3-NCB 85,4%		60	51,2	0,325	Adaos 3-NCB 2 h						
	Apă	300				Definitivare 4 h						
VIII.	HCOOH 80%	20,2	23,63	18,96	0,412	Adaos acid 30'		2 h 30'			Extracție cloro- form (150 ml)	14
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare Fe 1 h					9(VIII) ₁	
	Apă	200									Extras cloroform etanol (1:4) 300 ml	50
	m-CNB 85,4%		60	51,2	0,325	Adaos 3-NCB 1 h 30'					31 g (VIII) ₂	
	Apă	300										

Tabel nr. 53.
(continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
IX.	HCl 32%	16	18,56	5,94	0,162	Adaos acid 45'		5 h	24,4 20 ml	59	Extragere etanol (300 ml)	26
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare Fe 1 h 15'					16	
	Apă	200										
	m-CNB 85,4%		60	51,2	0,325	Adaos 3-NCB 1 h 30'						
	Apă	300				Definitivare 2 h 15'						
X.	HCl 32%	16	18,56	5,94	0,162	Adaos acid 2'		4 h	18,3 15 ml	41	Extras etanol (200 ml)	35
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare 30'					22	
	Apă	200										
	m-CNB 85,4%		60	51,2	0,325	Adaos 3-NCB 1 h 30'						
	Apă	300				Definitivare 2 h						
XI.	HCl 32%	16	18,56	5,94	0,162	Adaos acid 2'		2 h 30'	23,18 19 ml	56	Extras etanol (350 ml)	18
	Șpan fontă		100	95	1,7	Decapare Fe 30'					11	
	Apă	200										
	m-CNB 85,4%		60	51,2	0,325	Adaos 3-NCB 1 h						
	Apă	300										

*) Decaparea fierului: 80-85°C; Adaosul 3-NCB și definitivarea reacției: 90-95°C; HCl 36% d = 1,16; HCOOH 80% d = 1,17; 3-cloramilina d = 1,2161

Examinând datele prezentate în tabelul nr. 53 se constată că:

a) Reducerile efectuate în etanol necesită un timp de reacție îndelungat (sintezele III și IV) și randamentele obținute sunt comparabile cu cele efectuate în mediu apos. Clorhidratul de 3-clor-anilină obținut prin reducere în mediu alcoolic și izolarea aminei libere prin filtrare și concentrarea soluției etanolice, urmată de barbotarea HCl gazos, prezintă înglobată și NaCl rezultată în urma reacției dintre NaOH și HCl. La începutul hidroclorurării depune NaCl (insolubilă în etanol), împreună cu clorhidratul.

b) S-a realizat o scurtare considerabilă a timpului de reducere prin efectuarea ei în mediu apos. Această metodă prezintă dezavantajul că în șlamul de oxizi rămâne înglobată o cantitate apreciabilă de amină, care trebuie extrasă cu etanol și transformarea aminei în clorhidrat. Această metodă prezintă avantajul că produsele finale nu mai înglobează NaCl (sintezele VII, IX, X, XI).

Clorhidratul de 3-clor-anilină obținut din soluție etanolică se usucă foarte ușor și nu înglobează solvent. Dezavantajul metodei îl reprezintă faptul că intervin mai multe operații. Reducerea numărului de operații s-a realizat prin extragerea 3-clor-anilinei din masa de reacție direct după alcalinizare.

S-a realizat extracția în clorbenzen (sintezele IV și V) și în cloroform (VIII). Sintezele realizate prin extracție în cloroform decurg cu randamente bune însă clorhidratul înglobează solvent și necesită o uscare atentă în vid. Extracția cu cloroform ridică dificultăți la filtrarea șlamului de oxizi. S-a efectuat o primă filtrare care a condus la clorhidrat de 3-clor-anilină de calitate (VIII₁) și șlamul de oxizi s-a spălat cu amestecul cloroform-etanol (1 : 5), condiții în care șlamul se filtrează foarte ușor.

Examinând rezultatele reducerii în care s-au utilizat HCl 32% și HCOOH 80% se constată că randamentele sunt comparabile ceea ce nu justifică utilizarea HCOOH 80% mult mai scump.

Controlul reducerii s-a realizat prin spectroscopie UV astfel:

După terminarea adăugării 3-clor-nitrobenzenului se prelevează într-o eprubetă 1 ml din masa de reacție, se adaugă 5 ml EtOH și se alcalinizează cu soluție 30% NaOH până la pH alcalin controlat cu hârtie galben brilliant. Masa de reacție astfel obținută se filtrează, se diluează cu alcool etilic și se înregistrează spectrul UV al 3-clor-nitrobenzenului și al 3-clor-anilinei. Se observă dispariția în timp a 3-clor-nitrobenzenului și apariția 3-clor-anilinei (a se vedea spectrele din fig.).

Pe baza datelor obținute (a se vedea și caracterizarea 3-clor-anilinei și a clorhidratului de 3-clor-anilină) se propune pentru realizarea optimă a reducerii următoarele:

- Efectuarea reducerii prin metoda Béchamp în mediu apos
- Temperatura optimă 90-95°C
- Utilizarea HCl 32%
- Raportul molar dintre reactanți și solvent este: HCl 32% : Fe : Cl-C₆H₄-NO₂ : H₂O = 0,16 : 1,7 : 0,33 : 15,6.

Caracterizarea 3-clor-anilinei

3-Clor-anilina sintetizată a fost caracterizată prin punct de fierbere (230°C), spectrofotometrie în UV și IR, cromatografie în strat subțire și cromatografie de gaze.

Spectre UV: Spectrele UV s-au efectuat cu un spectrofotometru tip SPECORD UV-VIS (Karl Zeiss Jena) în soluție etanolică. 3-Clor-anilinele sintetizate prezintă benzi identice cu o probă autentică de 3-clor-anilină (produs MERCK) considerată etalon (v. spectrele UV): deplasarea $\lambda_{2\text{max}}$ la lungimea de undă mai mare indică prezența nitroderivatului neredus. Spectrul nr. 1 corespunde unui produs policlorurat redus.

Tabel nr. 54. Benzile de absorbție în UV ale m-clor-anilinei comparativ cu etalon

Produs	m-clor-anilină	m-clor-anilină (etalon)
Solvent	207	207
C ₂ H ₅ OH	242	242
λ_{max} /nm/	294	294

Spectre IR: Spectrele IR s-au efectuat cu un spectrofotometru SPECORD IR-75 (Karl Zeiss Jena) în film lichid. 3-Clor-anilinele sintetizate prezintă un spectru identic cu al unui produs autentic de m-clor-anilină (produs MERCK) considerat etalon (v. spectrele). Spectrele prezintă benzile caracteristice indicate în literatură [61].

Tabel 55. Benzile de absorbție în IR a m-cloranilinei sintetizate

Produs	m-cloranilină		Literatură [61]
Film lichid γ cm ⁻¹	$\gamma_{\text{NH}}^{\text{as}}$	3450	3450, 3330
	$\gamma_{\text{NH}}^{\text{sn}}$	3330	3030, 1610
	$\gamma_{\text{CH arom}}$	3030	1590, 1490
	δ_{NH}	1610	1450, 1320, 1300
	vibr. sk.	1590	1270, 1160, 1080
	$\gamma_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$	1490	990, 890, 856
	γ_{CH}	1080	760, 620
	δ_{NO_2}	856	
	$\gamma_{\text{C-Cl}}$	740	

Cromatografie în strat subțire: s-a efectuat utilizând plăci MERCK (20 x 20 cm) cu zonă de concentrare (20 x 1,5 cm). Faza staționară Silicagel G, grosimea stratului 0,2 mm, cu indicator de fluorescență (254 nm). În cele ce urmează se indică valorile R_f pentru produsul majoritar.

Tabel nr. 56. Valorile R_f ale m-cloranilinei sintetizate față de etalon

Produs	3-cloranilină	3-cloranilină (MERCK) (etalon)
Faza staționară	Silicagel G	
Faza mobilă	R_f	R_f
C_6H_6 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 90 : 10	0,61	0,61
C_6H_6 : AcOBu : AcOH*) 65 : 20 : 15	0,67	0,67
Vizualizare	p-DABA**): spot oranj lumină UV: spot roșu	

*) AcOBu: acetat de butil

AcOH: acid acetic

**): reactiv p-DABA: soluție de p-dimetilbenzaldehydă (0,5 g) în etanol (80 ml) acidulată cu 1 ml HCl 36%

3-Cloranilina sintetizată cât și proba etalon prezintă produse însoțitoare în cantități mici.

S-a efectuat de asemenea cromatografie în strat subțire utilizând folii de aluminiu (5 x 10 cm) pe care este depusă faza staționară, Silicagel Si.F, cu indicator de fluorescență (254 nm), grosimea stratului fiind de 0,2 mm (Riedel de Haën):

Tabel nr. 57. Valorile R_f ale 3-cloranilinei față de etalon

Produs	3-cloranilină	3-cloranilină (etalon)
Faza staționară	Silicagel Si-F	
Faza mobilă	n-hexan : acetonă (8 : 1)	
R_f	0,22	0,22
Vizualizare	lumină UV: spot p-DABA: spot galbenoranj Diazotare pe placă și cuplare în mediu alcalin cu soluție de acid H: spot roșu violet. Vapori de iod: spot maro.	

3-Cloranilinele examinate cât și etalonul prezintă produse însoțitoare în cantități mici.

Cromatografia de gaze: În vederea analizei calitative și cantitative a produselor sintetizate s-a recurs la cromatografia de gaze.

S-a analizat 3-cloranilina rezultată din reducerea Béchamps utilizând acid clorhidric (sinteza IX, X, XI) și formic (sinteza VII) și 3-cloranilină izolată prin antrenare cu vapori (Reducerea a fost efectuată în următoarele condiții: șpan de fontă (65 g, acid formic 80% (7,2, ml), apă (100 ml) și 3-NCB (60 g), la reflux, timp de 8,5 ore).

S-au utilizat: cromatograf de gaze FRACTOVAR-CARLO ERBA tip T, pentru condițiile următoare de cromatografiere:

- Coloana: lungime 1 m, diametru 6 mm
- Faza staționară: IGEPAL CO-880 conc. 5%
- Suport: Chromosorb W silanizat, 60-80 mesh
- Temperatura: Coloană: $t_{inibal} = 130^{\circ}\text{C}$
 $t_{colterm} = 130^{\circ}\text{C}$ timp de 1 minut
 $t_{programat} = 130-230^{\circ}\text{C}$
- Viteza de încălzire: $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Temperatură detector: 300°C
- Temperatură injector: 280°C
- Gaz purtător: hidrogen $90 \text{ ml}/\text{min}$
- Detector: TCD
- Solvent: etanol
- Volum injectat: $6 \mu\text{l}$
- Viteza de înregistrare: $1 \text{ cm}/\text{min}$

S-a analizat 3-cloranilina rezultată din sintezele VII, IX, X, XI:

Cromatograf de gaze tip CHROMATRON GCHP 183

Condiții de lucru:

- Coloană: lungime 2 m, diametru 4 mm
- Faza staționară: SE-30 conc. 10%
- Concentrație: 10%
- Suport: Chromosorb P silanizat 80-100 mesh
- Temperatură: Coloană $t_{inibal} = 150^{\circ}\text{C}$
 $t_{inij} = 280^{\circ}\text{C}$
- Viteza de încălzire: $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Det. 250°C ; Inj. 290°C
- Gaz purtător: Azot, debit $30 \text{ ml}/\text{min}$
Hidrogen, debit $35 \text{ ml}/\text{min}$
Aer, $300 \text{ ml}/\text{min}$
- Detector FID, sensibilitatea detectorului 1×10^8
- Solvent: Toluene/Etanol
- Volum injectat: $0,5-1 \mu\text{l}$
- Viteza de înregistrare: $30 \text{ cm}/\text{h}$

S-a analizat 3-cloranilina antrenată cu vapori. Se dau mai jos rezultatele analizelor efectuate:

- **3-cloranilina** (antrenată cu vapori):

1. -3-CA 80,87%
2. -X₁ 1,69%
3. -X₂ 2,49%
4. -X₃ 14,95%

Cromatograma se prezintă pentru exemplificare.

- **3-cloranilina** rezultată în sintezele VII, IX, X, XI:

Tabel nr. 58. Compoziția procentuală determinată cromatografic

Nr. sint. Componente	VII	IX	X	XI
X ₁	0,37%	0,56%	0,64%	0,39%
4-CA	0,43%	0,36%	0,44%	0,35%
X ₂	-	-	-	0,16%
3-CA	83,27%	83,39%	85,73%	84,26%
X ₃	11,39%	10,18%	7,42%	9,68%
X ₄	3,68%	3,78%	2,54%	3,82%
X ₅	0,92%	1,73%	1,56%	0,70%
X ₆	-	-	1,67%	0,59%

Se constată că 3-cloranilina reprezintă produsul majoritar (83-86%) fiind însoțită de produse secundare în proporție variabilă (sintezele VII, IX, X, XI).

3-Cloranilina antrenată cu vapori prezintă o concentrație comparabilă cu cele prezentate și prin urmare nu reprezintă un argument în favoarea antrenării cu vapori.

Caracterizarea clorhidratului sintetizat de 3-cloranilină

Clorhidratul de 3-cloranilină sintetizat s-a caracterizat prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire, spectre UV și IR.

Clorhidratul de 3-cloranilină sintetizat a fost comparat cu un produs autentic de clorhidrat de 3-cloranilină (MERCK) considerat etalon.

- **Punct de topire:** Punctele de topire s-au realizat cu un microscop cu masă încălzitoare tip Boetius. Proba etalon prezintă pt = 171-173°C și datele din literatură indică 173-175°C. Clorhidratul de 3-cloranilină sintetizat în diversele sinteze prezintă următoarele puncte de topire:

Sinteza III:	174-175°C
Sinteza IV:	174-175°C
Sinteza VI:	175-176°C
Sinteza VII:	182-183°C
Sinteza VIII:	174-175°C - din cloroform 190-192°C - din etanol + cloroform
Sinteza IX:	171-173°C
Sinteza X:	182-186°C
Sinteza XI:	184-186°C

Se constată că produsul rezultat din sinteza IX prezintă același interval de topire ca și proba etalon.

- **Cromatografie în strat subțire:** s-a efectuat pe plăci și folii gata preparate de tipul celor utilizate la caracterizarea 3-cloranilinel.

Se indică valorile R_f ale produsului majoritar.

Probele sintetizate prezintă produse însoțitoare în cantități mici (una până la trei componente).

Produsul etalon prezintă un produs parazit în cantități mici.

Tabel nr. 59. Valorile R_f pentru clorhidratul sintetizat și etalon

Produs	Clorhidrat de 3-cloranilină	Clorhidrat de 3-cloranilină (MERCK-etalon)
Faza staționară	Silicagel G	
Faza mobilă	R_f	R_f
$C_6H_6 : C_2H_5OH$ 9 : 1	0,73	0,73
$CH_3COOH : H_2O$ 1 : 9	0,65	0,65
$C_6H_6 : CH_3COOH$ 85 : 15	0,83	0,83
Faza staționară	Silicagel SI F	
Faza mobilă	R_f	R_f
n-hexan : acetonă 8 : 1	0,14	0,14
Vizualizare	- p-DABA: spot galben oranj - lumină UV: spot roșu - diazotare pe placă și cuplare cu 2-naftolat de Na: spot roșu violet	

Spectre UV: S-au efectuat cu un spectrofotometru SPECORD UV-VIS în soluție apoasă. Se constată o deplasare previzibilă hipsocromă a maximelor benzilor de absorbție la trecerea de la 3-cloranilină la clorhidratul de 3-cloranilină. Clorhidratul de 3-cloranilină rezultat din diverse sinteze prezintă aceleași maxime de absorbție ca și spectrul UV al unei probe etalon de clorhidrat de 3-cloranilină:

$$\lambda_{1max} = 204 \text{ nm}; \quad \lambda_{2max} = 237 \text{ nm}; \quad \lambda_{3max} = 290 \text{ nm}.$$

Clorhidrații de 3-cloranilină sintetizați prezintă următoarele benzi de absorbție maximă în UV:

Tabel nr. 60. Benzile de absorbție în UV ale clorhidratului

Produs	λ_{1max} /nm/	λ_{2max} /nm/	λ_{3max} /nm/
IV	205	237	290
V ₁	205	240	290
V ₂	206	240	290
VII	205	237	290
VIII ₁	205	239	290
VIII ₂	205	239	290
IX	207	237	290
X	205	238	290
XI	205	238	290

Valorile λ_{2max} mai mari de 237 nm indică prezența nitroderivatului neredus, fapt confirmat și de cromatografia în strat subțire.

Spectru IR: Spectrele IR au fost efectuate cu un spectrograf SPECORD IR-785, în suspensie de nujol și pastilă de KBr. Probele prezintă un spectru identic cu produsul etalon (v. spectre IR).

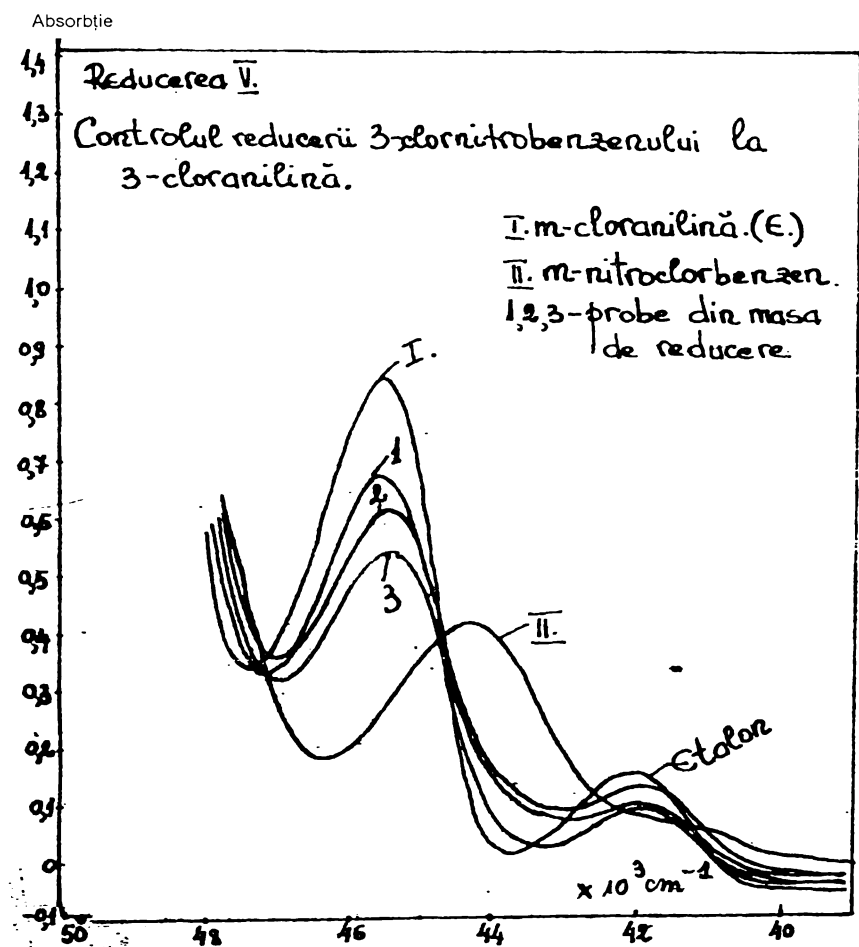


Fig. 71. Controlul reducerii 3-clornitrobenzenului la 3-cloranilină cu ajutorul spectrelor UV

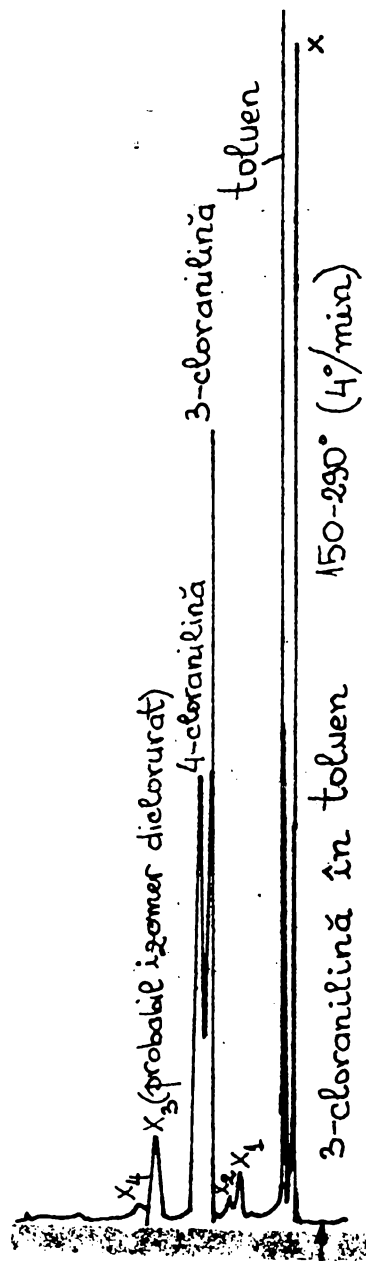
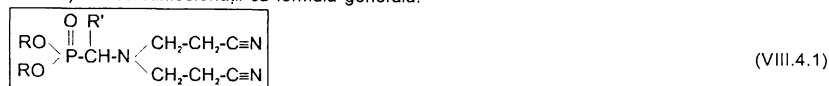


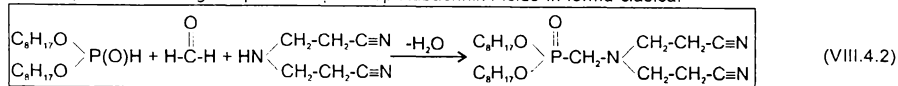
Fig. 77. Cromatograma produsului rezultat la reducerea Béchamps

VIII.4. Concluzii privind sinteza unor fosfonați cu azot și clor pe baza unor reacții dintre dialchilfosfitei, amine și (sau) compuși carbonilici

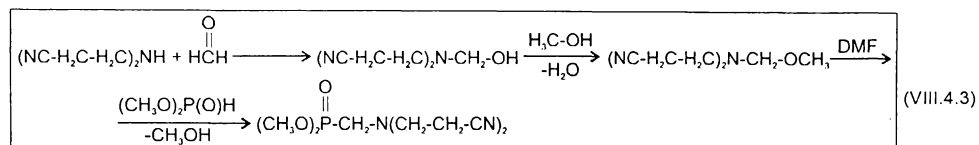
1. a. S-a realizat sinteza unei noi clase de fosfonați care nu a fost descrisă în literatura de patente și anume: N,N bis(β-cianoetil)aminoalcanfosfonații cu formula generală:



- b. Au fost stabilite condițiile optime de reacție în funcție de natura dialchilfosfitului și anume în cazul utilizării di(2-etilhexil)fosfitului, sinteza decurge după o reacție de tip Kabachnik-Fields în formă clasică:



- c. În cazul utilizării dimetilfosfitului, ușor susceptibil la hidroliză, s-a ales un nou chimism de reacții după cum urmează:



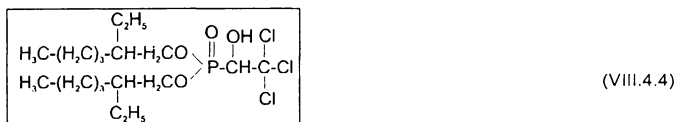
- d. Noua clasă de fosfonați reprezintă și importanță ca intermediari de bază în sinteza unor noi clase de compuși organo-fosforici datorită multiplelor posibilități de transformare ale grupelor β-cianoetil.

- e. Sunt prezentate rezultatele experimentale la elaborarea unei tehnologii și instalații în flux continuu pentru β-cianoetilarea amoniacului (gaz) pentru obținerea N,N bis(β-cianoetil)aminei ca materie primă de bază în fabricarea acestei noi clase de fosfonați cu resturi β-cianoetil.

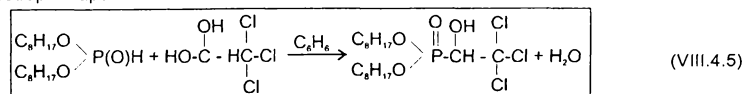
- f. S-a descoperit efectul catalitic (un nou catalizator de tip Radionov) pe care îl are clorura de dimetilfenilbenzilamoniu în procesul de β-cianoetilare al amoniacului (gaz) cu acrilonitril (lichid) în prezență de apă.

- g. Este descrisă rețeta de lucru la faza industrială pentru fabricarea clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu pe baza reacției dintre N,N dimetilaniilină și clorura de benzil în prezența unei soluții alcoolice de NaI.

2. a. A fost sintetizat un nou tip de fosfonat cu clor și anume: di(2-etilhexil)-1-hidroxi 2,2,2, tricloretilfosfonatul cu formula:

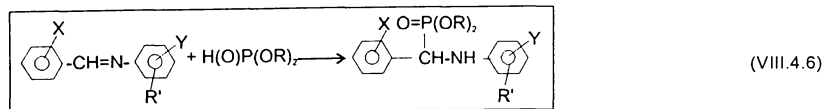


- b. Studiul experimental a demonstrat că reacția de adădire a di(2-etilhexil)fosfitului la tricloretaldehydă decurge în absența catalizatorilor dar ea decurge cu randamente bune și în cazul utilizării clorhidratului în mediu de benzen în condițiile unei distilări azeotrope a apei:



- c. Compușul face parte din grupa aditivilor de lubrefianți cu efect de antiuzură și rezistență la extremă-presiune, prin a cărui aplicare se poate realiza reducerea distrugerii suprafețelor de contact și îmbunătățirea condițiilor de exploatare, cunoscut fiind faptul că cele mai eficiente adaosuri în uleiurile minerale sunt compuși tio- și clor-organofosforici.

3. a. În scopul diversificării fosfonaților cu azot și clor s-au studiat posibilitățile de sinteză pe baza reacției de adădire a unor dialchilfosfitei la dublă legătură >C=N- (respectiv la baze Schiff aromatice (anili)) conform schemei:



- b. S-a elaborat un program de obținere și fabricare a unor amine aromatice clorate și anume:
- 5Cl-2-CH₃-anilina
- 3Cl-anilina

- c. Au fost stabilite condițiile optime de lucru pentru reacția de clorurare catalitică a clorhidratului de o-toluidină în mediu de CH₃-COOH glacial în prezență de FeCl₃ și s-a stabilit un regim descendent de temperatură care să permită separarea clorhidratului de 5Cl-2CH₃-anilină de produsul neclorurat pe baza diferenței de solubilitate. S-a elaborat un proces tehnologic și o instalație de clorurare la faza pilot.

- d. S-au determinat valorile optime ale parametrilor de lucru pentru reacția de clorurare a nitrobenzenului în prezență de catalizator de FeCl₃/I₂ cu formarea și separarea m-clornitrobenzenului, urmat de reducerea Bechamp la m-clor-anilină.

Cap. IX. EXPERIMENTĂRI PRIVIND UNELE DOMENII DE APLICABILITATE A NOILOR CLASE DE COMPUȘI SINTETIZAȚI

Prezentarea problemei

Tipurile de noi compuși organo-fosforici sintetizați în cadrul studiilor experimentale din prezenta lucrare au fost concepute în ideea diversificării gamei de compuși organici care introdusi în anumite proporții (de obicei reduse) în compoziția unor sisteme de bază să modifice substanțial comportarea lor la unele procese de oxidare în general și ia unele procese de combustie în mod special.

În tehnică acești compuși fac parte din două domenii, care la prima vedere par total distincte:

1. Aditivi pentru carburanți, lubrefianți și fluide funcționale
2. Ignifuganți - substanțe care conferă proprietăți de rezistență la flacără

Se pune întrebarea:

"De ce cele două clase de compuși total distincte la prima vedere sunt tratate în paralel în cadrul acestei lucrări?"

Pentru a găsi răspunsul la această întrebare trebuie să avem în vedere următoarele considerente:

1. Teoretic se poate afirma că orice compus organo-fosforic, introdus în anumite limite în compoziția unui sistem de bază (carburant, lubrefiant, fluid funcțional sau un polimer) va modifica în mod favorabil comportarea sistemului de bază față de unele procese fundamentale cum sunt: comportarea la combustie, rezistența la oxidare, coroziune etc.

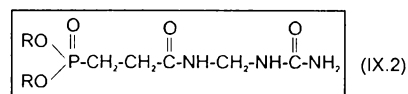
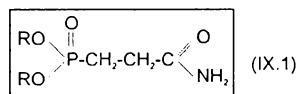
2. Proporțiile în care cele două clase de compuși trebuie introduse în compoziția sistemelor de bază sunt în ambele cazuri relativ reduse, și anume:

- a. Proporția de P (fosfor) optimă în compoziția unui carburant pentru a îmbunătăți comportarea la combustie a acestuia este de 0,1-0,2% față de cantitatea teoretică de Pb (plumb) conținută într-o benzină etilată.
- b. Proporția optimă de P în compoziția unui lubrefiant pentru a-i îmbunătăți considerabil proprietățile acestuia este de 1-2%.
- c. Proporția optimă de P în compoziția unui suport polimer pentru ca acesta să prezinte proprietăți de rezistență la flacără este cuprinsă între 0,5-1,5%.

3. Teoretic, aceleași tipuri structurale de compuși organo-fosforici pot îndeplini funcția de aditivi de carburanți cât și de ignifuganți. De exemplu dacă luăm în considerare cele două tipuri structurale sintetizate în cadrul studiilor experimentale din această lucrare:

1. Clasa 3 (Dialchilfosono)propionamidei

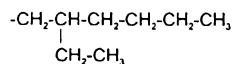
2. Clasa 3 (Dialchilfosono)propionamidometileneureei



unde R este un rest alchil ($\text{C}_1\text{-C}_{25}$), teoretic se poate admite că orice compus care corespunde unuia din cele două tipuri structurale poate fi atât aditiv de carburanți sau lubrefianți cât și ignifuganți. În realitate lucrurile nu stau chiar așa. Practica a demonstrat că pentru calitatea de aditivi de carburanți sau lubrefianți se pretează cel mai bine termenii superiori din serie ($\text{R} \geq \text{C}_2$) iar pentru calitatea de ignifuganți se pretează cel mai bine termenii inferiori ($\text{C}_1\text{-C}_2$). Aceasta se explică astfel:

- în cazul aditivilor de carburant, lubrefianți sau fluide funcționale, pentru a se asigura compatibilitatea cu sistemul de bază lungimea lanțului hidrocarbonat trebuie să fie cât mai mare, dar totuși limitată pentru a nu se reducă conținutul procentual de P% sub limita inferioară de eficacitate.
- în cazul ignifuganților, în special în cazul celor care se aplică în sisteme apoase (flote de impregnare pentru țesături textile) valoarea optimă a lui R este de $\text{C}_1\text{-C}_2$ pentru a se asigura atât compatibilitatea cu sistemul de bază cât și un conținut optim procentual de fosfor.

În consecință, în prezenta lucrare pentru calitatea de aditiv de carburanți și lubrefianți s-au studiat compuși corespunzători uneia din cele două formule unde $\text{R} = 2$ -etilhexil:



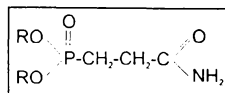
iar pentru calitatea de ignifuganți, fosfonații unde $\text{R} =$ metil (CH_3) sau etil ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

IX.1. Studii experimentale privind eficacitatea de retardanță la flacără a noilor tipuri de fosfonați (ignifiganți)

IX.1.1. Studiu experimental privind eficacitatea unor fosfonați cu azot ca ignifiganți pentru suporturi textile

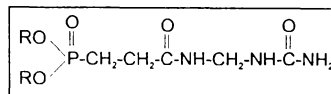
Două tipuri structurale sintetizate în cadrul studiilor experimentale din această lucrare fac parte din această clasă de aplicabilitate și anume:

1. 3(Dialchilfosono)propionamidele cu formula generală (1):



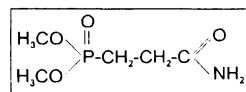
(IX.1.1.1)

2. 3(Dialchilfosono)propionamidometileneureele cu formula generală (2):



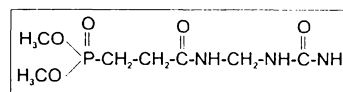
(IX.1.1.2)

Este cunoscut faptul că pentru ca un compus organo-fosforic să fie eficace în conferirea rezistenței la flacără este necesară asigurarea unei valori limită a conținutului procentual de fosfor în compoziția sistemului de bază. De aici rezultă că la rândul lui compusul organo-fosforic, trebuie să aibă o valoare minimă limită, care în cazul fosfonaților studiați este cuprinsă în domeniul 9-16%P. În consecință, în ambele tipuri structurale (1) și (2), R trebuie să aibă o valoare minimă și anume R = CH₃, astfel încât formulele celor două tipuri de ignifiganți vor fi:



(IX.1.1.3)

C₅H₁₂NO₄P; μ = 181
P% = 17,21
N% = 7,73



(IX.1.1.4)

C₇H₁₆N₂O₅P; μ = 253
P% = 12,29
N% = 16,6

Acești compuși pot fi utilizați ca ignifiganți ca atare fie prin introducerea lor în compozițiile unor polimeri sau rășini fie sub formă de soluții apoase cu care sunt impregnate diferite materiale (de exemplu țesături textile sau suporturi de lemn). În ambele cazuri acești compuși nu sunt legați chimic de sistemul de bază și ca atare efectul nu va fi permanent (de exemplu el se poate pierde printr-o simplă spălare).

Testele de ardere au fost efectuate după metoda stabilită prin STAS 8025/67.

Determinarea gradului de inflamabilitate prin testul de ardere verticală

Principiul metodei

Epruvetele de țesături se supun acțiunii directe a unei flăcări, iar după îndepărtarea flăcării se determină:

- timpul de propagare a flăcării
- timpul de menținere a incandescenței
- lungimea zonei carbonizate

Aparatura

- cameră de ardere
- bec Bunsen
- suport pentru țesături

Mod de lucru

Epruvetele prinse pe suport în poziție verticală, în așa fel încât extremitatea inferioară a țesăturii să pătrundă în flacără 20 mm.

— Timpul de expunere la flacără se stabilește în funcție de masa țesăturii, în cazul nostru 10 sec.

Interpretarea rezultatelor

După îndepărtarea sursei de aprindere se cronometrează timpul de propagare a flăcării, iar după stingerea flăcării timpul de menținere a incandescenței.

Lungimea zonei carbonizate corespunde cu lungimea de sfâșiere în mm.

IX.1.1.1. Rezultatele experimentale la ignifugarea țesăturilor textile cu 3(dimetilfosono)propionamidă sintetizată pe bază de dimetilfosfit de la CHIMCOMPLEX Borzești

Probe de laborator: 4.02.1992-20.02.1992

A. Ignifugare lavabilă

- adiție DMF Borzești + acrilamidă (nemetilolat)
- Soluție 30% pH = 2,5
S-a impregnat Diagonal ignifug - nu arde
Lână 100% - nu arde
 - Soluție 30% pH = 7,5
S-a încercat fixarea produsului prin tratament termic
impregnare
uscare
condensare 170°C 5 min (pH țesătură 4,5)
spălare 1 x - arde
 - Soluție 30% pH = 7
S-a încercat fixarea produsului cu rășini
30 g Melofix
20 g Aracet E50
8 g MgCl₂
170 g produs Sol. 30%
200 ml
impregnare
uscare - nu arde
condensare - nu arde
spălare 1 x - arde

Stabilirea concentrației minime de produs uscat pe țesătură pentru obținerea efectului Ignifug lavabil

S-au preparat soluții de concentrații diferite și s-a stabilit concentrația de substanță uscată pe marfă după impregnare și uscare.

	Gradul de încărcare cu produs după uscare	Rezultat test ardere
Soluție 30%	18%	Nu arde
Soluție 25%	16%	Nu arde
Soluție 20%	17%	Nu arde
Soluție 15%	7,6%	Nu arde
Soluție 10%	6%	Nu arde
Soluție 10%	3,5%	ARDE
	2,5%	ARDE

Concluzie: Produsul solid cu aspect ceros se dizolvă greu în apă caldă.

Se prepară soluție 10%: 20 g (CH₃O)₂P(O)CH₂CH₂-CONH₂

180 g apă

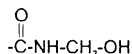
Flota 200 g pH = 5,5

I	II	III
Impregnare 105%	84%	75%
Uscare 6%	3,5%	2,5%
Nu arde	ARDE	ARDE

Concluzie: Limita la care se poate folosi produsul este de 6%.

B. Ignifugare nelavabilă

Pentru practica industrială, în special în cazul textilelor, se cere ca efectul de rezistență la flacără să fie rezistent la mai multe spălări repetate. Acest lucru este posibil prin realizarea unor legături chimice între moleculele substratului de bază și compusul organo-fosforic care conferă proprietatea de rezistență la flacără. În acest caz este necesară grefarea pe scheletul ignifugantului de bază a unor grupe reactive care, în anumite condiții, se pretează la anumite reacții chimice cu formarea unor legături chimice stabile cu substratul chimic de bază pe care sunt aplicate. O astfel de grupă reactivă este cea N-metilolamidică:

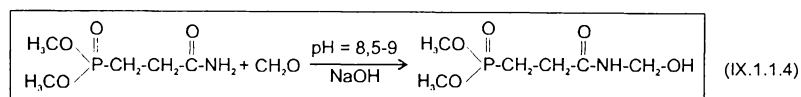


Grefarea ei pe scheletul unui ignifugant de bază se poate realiza prin metoda descrisă în continuare.

Alcoxilarea ca metodă de grefare a unor grupe N-metilol reactive pe scheletul unor structuri de fosfonați pentru a le conferi calitatea de ignifuganți pentru textile (țesături tip bbc) cu efect permanent (rezistent la spălări repetate).

B.1. Metilarea O,O-dimetilfosfono-3-propionamidei:

Chimismul reacției de N-metilolare:



B.1.1. Faza laborator: Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, termometru și până de picurare se introduc 423 ml soluție benzenică de DMF cu concentrația ($c = 260 \text{ g/l}$, $\text{CH}_3\text{OH}\% = 3,19$, $\rho_{\text{sol}} = 0,95914 \text{ g/cm}^3$) (1 mol) și sub agitare se adaugă 72,9 g acrilamidă 99% (Cyamid). Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 55-60°, când se pornește adăugarea în picături a soluției metanolice de CH_3ONa (0,5 moli) (42 ml) până la observarea de efect termic pe seama căruia distilă 270 ml azeotrop ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$) ($m = 227 \text{ g}$). În masa de reacție răcită la 60° se introduc în picături 110 ml de soluție CH_2O de concentrație 27,5%. Se menține sub agitare timp de o oră și se reglează $\text{pH} = 8,5$ prin adăugarea de 9 ml soluție apoasă 32% NaOH. Se obțin 337 g produs brut care după staționare timp de 24 ore se separă rezultând 301 g ignifugant cu un conținut în substanță uscată de 69,6% conținut în $\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}} = 1,6\%$, $\text{CH}_2\text{O}_{\text{tot}}\% = 8,88$ (metodele de analiză sunt prezentate la paragraful VII.1.3.1.1.1). Spectrul IR al produsului astfel obținut este prezentat în figura 15.

Produsul astfel obținut este folosit la tratarea țesăturilor de bumbac pentru realizarea unui efect de rezistență la flacără cu efect permanent după modul de aplicare descris la paragraful C.1.

B.1.2. Faza pilot (Reactor SIMAX)

Într-un reactor de sticlă SIMAX cu capacitatea de 20 l, prevăzut cu serpentină interioară de încălzire-răcire se introduc 16920 ml soluție benzenică de DMF ($c = 260 \text{ g/l}$) și 2860 g de acrilamidă 99% (Cyamid). Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 50°C și se pornește adăugarea în porțiuni mici a cca 1350 ml soluție metanolică de CH_3ONa (concentrație $c = 20\%$) când pe seama efectului exoterm al reacției are loc distilarea a 7 litri de amestec CH_3OH și C_6H_6 reacția fiind apoi perfectată în intervalul de temperatură 80-90°C timp de 1 oră, volumul masei de reacție scăzând la $V = 8,5$ litri.

Se răcește masa de reacție la temperatura de 60° și se adaugă 4360 g soluție de formol 27% (40 moli), iar pH -ul masei de reacție se reglează în intervalul 8-9 prin adăugarea treptată a 380 ml soluție apoasă de 32% NaOH. Se menține masa de reacție sub agitare timp de 1 oră la temperatura de 60°C, după care masa de reacție ($V = 13 \text{ l}$) este menținută în staționare timp de 24 ore. Se separă 10,5 l soluție apoasă de ignifugant ($m = 10,5 \text{ kg}$) și 2140 ml strat superior. Soluția de ignifugant astfel obținută a fost analizată obținându-se următoarele rezultate:

- Conținutul în formol total: $\text{CH}_2\text{O}_{\text{total}} = 7,35\%$
- Conținutul în formol liber $\text{CH}_2\text{O}_{\text{liber}} = 1,28\%$
- Conținutul în substanță uscată = 69,88%

Produsul astfel obținut sub formă de soluție apoasă a fost utilizat la impregnarea țesăturilor tip bumbac pentru realizarea unui efect permanent după metoda descrisă la paragraful C.2.

B.1.3. Faza industrială (Reactor emailat $V = 250 \text{ l}$)

Modul de lucru:

Într-un reactor emailat cu volumul $V = 250 \text{ l}$, prevăzut cu agitator de tip ancoră, manta de încălzire-răcire, conectat la un schimbător de căldură de tip QVF (cu serpentină interioară) se introduc 153 l de soluție benzenică de dimetilfosfit

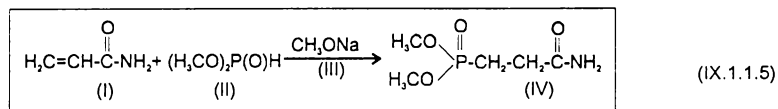
În porțiuni mici a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu (concentrația în $\text{CH}_3\text{ONa} = 23\%$) și după obținerea unei anumite concentrații critice, are loc creșterea temperaturii masei de reacție de la $t_{\text{ini}} = 20^\circ\text{C}$ până la $t_{\text{fin}} = 50^\circ\text{C}$ (Volumul de soluție de $\text{CH}_3\text{ONa} = 18 \text{ l}$). Pe seama efectului exoterm al reacției are loc distilarea parțială a benzenului ($V_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{distilat}} = 40 \text{ l}$) după care se efectuează legătura la vid astfel încât volumul total de distilat ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$) = 80 l.

Se răcește masa de reacție până la temperatura de 60°C când se introduc 35,6 l de soluție de formaldehidă $\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} = 27,5\%$. Se menține sub agitare la temperatura de $t = 60^\circ\text{C}$, timp de o oră, iar pentru menținerea pH-ului în domeniul 8,5-9 se introduc 6 litri de soluție apoasă de $\text{NaOH} 40\%$.

Masa de reacție rezultată este menținută în staționare timp de 24 ore după care se separă 106 kg ($V = 70 \text{ l}$) produs ignifugant cu un conținut de 69% substanță uscată. Produsul astfel obținut a fost utilizat la tratarea țesăturilor din bumbac după metoda descrisă la paragraful C.2.

B.1.4. Adiția la acrilamidă a unei soluții de DMF în CHCl_3

Chimismul reacției



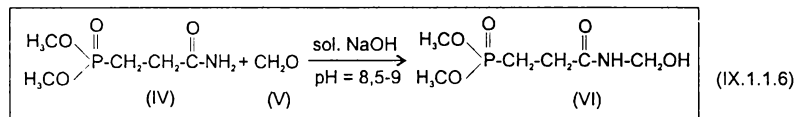
Calculul rețetei de lucru:

$$\begin{array}{l} v_1 = 1 \text{ mol} \quad \mu_1 = 71 \quad m_1 = 71 \text{ g } 100\% \quad m_1' = 72 \text{ g } 98\% \\ v_2 = 1 \text{ mol} \quad \mu_2 = 110 \quad m_2' = \frac{110 \cdot 100}{27,94} = 393,7 \text{ g soluție de DMF în } \text{CHCl}_3 \end{array}$$

Modul de lucru:

Într-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare se introduc 393,7 g de soluție în CHCl_3 de dimetilfosfit cu compoziția: $\text{CH}_3\text{OH}\% = 8,565$; $\text{CHCl}_3\% = 63,48\%$ și $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}\% = 27,94$ (S. C. CHIMCOMPLEX S.A. Borzești). În soluția cloroformică de DMF se introduc sub agitare 72 g de acrilamidă de puritate 99%. După dizolvarea parțială ($t = 20^\circ\text{C}$) a acrilamidei se pornește adăugarea în picături a cca 38,5 ml de soluție metanolică de CH_3ONa . Temperatura se ridică de la sine la $t = 59-68^\circ$ când are loc distilarea parțială a 146 g azeotrop cu următoarea compoziție: 18,81% CH_3OH și $\text{CHCl}_3 = 81,19\%$. Produsul de reacție ($m = 345$) poate fi distilat sub vid sau poate fi utilizat ca atare pentru faza de N-metilolare așa cum este descrisă în paragraful C.1.

Metilolarea 3,3'(dimetilfosfono)propionamidei



Modul de lucru:

Raport mol IV : V = 1 : 1

Se introduc 90 g de soluție apoasă de formaldehidă în concentrație de 27% peste produsul intermediar rezultat la faza de adiție (răcit în prealabil la temperatura de 60°C).

Se obține o masă de reacție cu aspect transparent. Se adaugă în picături 7 ml de soluție apoasă 40% de NaOH astfel încât pH-ul mediului de reacție să fie la valoarea 8-8,5. Se menține sub agitare la $t = 60^\circ\text{C}$ timp de o oră. Masa de reacție este introdusă într-o pâlnie de separare și după o staționare de 24 ore se epară 2 straturi: stratul inferior ($m = 324 \text{ g}$) ce conține soluția apoasă de produs ignifugant și stratul superior organic de CHCl_3 ($m = 241 \text{ g}$). Stratul inferior este supus unei distilări sub vid rezultând 231 g de produs în blaz ce conține 84% substanță uscată. Produsul astfel obținut este utilizat la tratarea țesăturilor textile pentru realizarea unui efect de rezistent la spălări repetate. Modul de aplicare și rezultatele testelor de ardere sunt prezentate în paragraful C.2.

Modul de lucru (faza industrială)

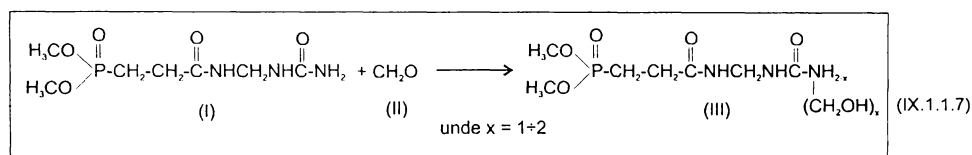
Într-un reactor din oțel emailat cu volumul $V = 660 \text{ l}$, prevăzut cu agitator tip ancoră, manta de încălzire-răcire, legătură la o instalație de distilare sub vid, se introduc 425 kg de soluție de dimetilfosfit cu concentrația de 25% în cloroform (S. C. Chimcomplex Borzești S.A.) și 68 kg de acrilamidă de puritate 99% (Cyanamid). Amestecul de reacție este supus agitării și la temperatura de 20°C se pornește adăugarea înceată (debit $q = 15 \text{ l/h}$) a unei soluții metanolice de metoxid de sodiu cu concentrația de 28%. După adăugarea a cca 20 l, are loc ridicarea de la sine a temperaturii masei de reacție pe seama efectului exoterm al reacției. Adăugarea catalizatorului se face în așa fel încât temperatura masei de reacție

pe seama efectului exoterm al reacției. Adăugarea catalizatorului se face în așa fel încât temperatura masei de reacție să nu depășească 50°C și se continuă până la observarea de efect exoterm. Volumul total de soluție metanolică de metoxid este de cca 47 l. În continuare se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 50°C timp de 1 oră după care masa de reacție este încălzită până la temperatura de 60-70°C când are loc distilarea a cca 250 kg de amestec azeotrop cloroform-metanol. După terminarea distilării la presiune normală se trece la distilare sub vid pentru eliminarea totală a solventilor și a nereacționatelelor. În blaz rămân cca 200 kg de 3(dimetilfosono)-propionamidă sub forma unui lichid alb care este supus în continuare la procesul de metilolare. În acest scop masa de reacție este răcită până la temperatura de 60°C și în aceasta se introduc 100 kg de soluție apoasă de formaldehidă de concentrație 29,5%. Se adaugă în porțiuni mici cca 10 l de soluție apoasă de NaOH 32% astfel încât pH-ul mediului de reacție să fie de 8,5-9 pe tot parcursul celor 60 minute cât se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 60°C.

Se obțin cca 280 kg de soluție apoasă de N-metilol-O, O'-(dimetilfosono)-3-propionamidă cu concentrația de 70% și cu un conținut de 0,9% formol liber. Produsul astfel obținut este utilizat ca ignifugant cu efect nelavabil pentru tratarea țesăturilor tip bumbac.

B.2. Alcoxilarea 3(dimetilfosono)propionamido-metilen-ureei

Chimismul reacției de metilolare a 3(dimetilfosono)propionamido-metilen-ureei este reprezentată prin ecuația:



Calculul rețetei:

1) Raport molar I : II = 1 : 2

$$\begin{array}{lll}
 v_{\text{I}} = 20 \text{ moli} & m_{\text{I}} = 20 \cdot 253 = 5060 \text{ g} & m_{\text{susp}} = 8500 \text{ g} \\
 v_{\text{II}} = 40 \text{ moli} & m = 40 \cdot 30 = 1200 \text{ g } 100\% & m_{\text{sol } 34\%} = \frac{1200 \cdot 100}{34} = 3600 \text{ g} \\
 V_{\text{sol NaOH } 40\%} = 50 \text{ ml.} & &
 \end{array}$$

Modul de lucru:

Într-un reactor SIMAX de 25 l, prevăzut cu serpentină de încălzire-răcire, se introduc 3600 g soluție de formaldehidă de concentrație 34% și 8,5 kg produs amido-fosfonat rezultat prin reacția de adiție a DMF la acrilamidometilenureei.

Se reglează temperatura masei de reacție la $t = 60^\circ$ și $\text{pH} = 8,5$ se menține sub agitare timp de 1 oră, după care se lasă masa de reacție la temperatura camerei pentru separarea celor două straturi formale:

$$\begin{array}{l}
 V_{\text{mf}} = 8 \text{ l } (m = 9,5 \text{ kg}) \\
 m_{\text{susp}} = 1900 \text{ g.}
 \end{array}$$

2) Raport molar I : II = 1 : 1,1

$$\begin{array}{lll}
 v_{\text{I}} = 30 \text{ moli} & m_{\text{I}} = 30 \cdot 253 = 5060 \text{ g} & V = 9300 \text{ ml} \\
 v_{\text{II}} = 33 \text{ moli} & m_{\text{CH}_2\text{O}} = 33 \cdot 30 = 990 \text{ g} & m_{34\%} = 2911 \text{ g sol. } 34\% \\
 V_{\text{sol NaOH } 40\%} = 70 \text{ ml} & t = 65^\circ\text{C} & \tau = 1 \text{ h.}
 \end{array}$$

Modul de lucru:

Într-un reactor SIMAX de 25 l, prevăzut cu agitator, termometru și serpentină de încălzire-răcire se introduc 2911 g sol 34% CH_2O și 9300 ml soluție caldă de intermediar amidofosfonat rezultat la adiția DMF la acrilamidometilenuree. Se reglează temperatura la $t = 60^\circ\text{C}$ și $\text{pH} = 8,5$ (prin adăugarea în picături a 70 ml soluție de NaOH 40%). Se menține sub agitare timp de 1 h după care se lasă să staționeze 24 ore la temperatura camerei. Se separă cele două straturi și rezultă 13 kg de soluție apoasă de ignifugant cu $C = 81\%$ ($\rho = 1,21 \text{ kg/cm}^3$) cu următoarele analize: $C_{\text{CH}_2\text{O lib}} = 0,81\%$; $C_{\text{CH}_2\text{O sal}} = 10,15\%$.

În scopul stabilirii variantei optime de alcoxilare au fost încercate mai multe procedee și anume:

1. Metilolare cu para-formaldehidă
2. Metilolare cu formol în soluție apoasă 30% în următoarele raporturi molare: 1 : 1,1 și 1 : 2

Aceste variante de metilolare au fost aplicate atât 3(dimetilfosono)propionamidei cât și 3(dimetilfosono)propionamido-metilen-ureei, iar rezultatele au fost apreciate comparativ pe baza testelor de ardere verticală pe baza lungimii zonei carbonizate. Rezultatele testelor de ardere sunt prezentate în tabelul nr. 61.

Tabel nr. 61. Rezultatele probelor de ardere, după aplicarea produselor obținute în condiții diferite de metilolare
Lungimea zonei carbonizate (mm)

Nr. spălări	Metilolare cu p-formaldehidă		Metilolare cu sol. formol 1 : 2 1 : 1,1		Metilolare sol. formol + urotropină	
	DMF + acrilamidă import	DMF + intermed. ITT (șarja II)	DMF + acrilamidă import	DMF + intermed. ITT (șarja II)	DMF + acrilamidă import	DMF + intermed. ITT (șarja II)
1	66	74	78	90	100	98
2	45	44	69	55	72	arde
3	48	56	86	66	80	
4	75	44	74	84	100	
5	85	82	77	90	arde	
6	111	111	98	116		
7	99	121	100	100		
8	72	106	95	108		
9	76	79	102	75		
10	109	125	120	105		

Metodele de analiză și control a ignifuganților cu grupe N-metilolamidice sunt descrise la paragraful B iar modul de lucru la efectuarea probelor de ardere sunt descrise la paragraful C.

C. Metode de analiză și control a ignifuganților cu grupe N-metilolamidice

Pentru a se caracteriza chimic produsul, toate șarjele obținute au fost supuse unui control chimic, efectuându-se următoarele determinări:

- conținut de formol liber
- conținut de formol total
- conținut de azot
- conținut de fosfor
- stabilitatea produsului în timp
- substanță uscată

Conținutul de formol liber și total se determină conform metodei indicate în "Analiza chimică a rășinilor sintetice și a materialelor plastice" de T.N. Kasterina p. 173 și 177.

Conținutul în azot - prin metoda clasică Kjeldahl

Conținutul de fosfor - metoda fotocolorimetrică pe care o vom descrie. Este o metodă ușoară, accesibilă, exactă.

Principiul metodei: Fosforul legat în compusul organic, prin acțiunea amestecului de acizi (acid azotic și acid sulfuric) este transformat în acid fosforic care va fi trecut într-un complex colorat sub acțiunea molibdatului și vanadatului de amoniu, care va fi determinat colorimetric (metoda Kinley).

Reactivi și aparate: H_2SO_4 p.a.; HNO_3 conc. p.a.; H_2SO_4 2N; Soluție de amoniu-vanadat. Se solubilizează 2,35 g amoniu metavanadat p.a. în 500 ml apă fiartă; se răcește; se adaugă 20 ml 2N H_2SO_4 și se aduce la 1 litru cu apă distilată.

Soluția de amoniu molibdat. 122 g amoniu molibdat p.a. mojarat fin se solvă în 800 ml apă caldă. După răcire se aduce la 1 litru cu apă distilată.

Soluția standard de fosfat - 2,196 g KH_2PO_4 p.a. se solubilizează cu apă la balon cotat de 1 litru. 1 ml din această soluție de bază = 0,500 gm fosfor.

Aparate: spectrofotometrul VSU-1 K.Z. Jena cu cuvete de 10 mm baloane Kjeldahl 100 ml, baie de nisip, balanță analitică, exicator, baloane cotate de 100 ml, 250 ml, pipete de 10 ml.

Hidroliza. 500 ± 50 mg produs se usucă la etuvă la 100°C - 1 oră și se lasă să se răcească în exicator 30-45 min. După cântărire se trece în Kjeldahl și se adaugă 42 ml H_2SO_4 conc. și 5 ml HNO_3 conc. Se face încălzirea (dezagregarea) pe baia de nisip, circa 60 min până când amestecul de reacție devine clar. Se face în același mod o probă oarbă. În soluția răcită se adaugă cu grijă 2 ml apă distilată și se continuă cu grijă încălzirea. Prin aceasta se poate atinge transformarea definitivă a fosfatului în ortofosfat.

Reacția de culoare și fotocolorimetrarea. Conținutul răcit din balonul Kjeldahl se trece într-un balon cotat de 250 ml și se aduce la semn. Se iau din această soluție 10 ml și se pun într-un balon cotat de 100 ml și se diluează cu 50 ml apă. Se adaugă 10 ml sol. amoniu-metavanadat, se agită energic și se pipetează apoi 10 ml sol. molibdat de amoniu. Se aduce la semn, se agită bine. În alt balon cotat de 100 ml, la cca 90 ml apă distilată ce conține exact 1 ml sol. de bază de fosfat (0,5 mg fosfor) se adaugă 1,7 ml H_2SO_4 conc. (conc. optimă) + 10 ml sol. vanadat + 10 ml molibdat și se aduce la semn. Aceasta este soluția test. Sol. de analizat și test se țin 1 oră cel puțin pentru dezvoltarea culorii maxime. Se fotocolorimetrează la 410 m în cuvete de 10 mm. Calculul se face după legea Lambert Baer.

$$P\% = \frac{0,5E_p \cdot 100 \cdot 25}{E_t \cdot m}$$

E_p - extincție sol. probă

E_t - extincție sol. etalon cu 0,5 mg P/100 ml

m - proba întărită în mg

Stabilitatea produsului în timp - pentru a se determina se urmărește în timp variația pH-ului și se face o titrare potențiomtrică cu pH-metrul Philips folosind ca reactiv NaOH 0,1 până la pH = 7 conform normei Ciba. Din determinările făcute reiese:

șarja	pH		Cantitatea NaOH 0,1 n consum. pt. 10 g ignif. la pH = 7
	inițial	după 1 lună	
P 5	7,6	5,6	7,8
7 + 8	7,6	6	5

Produsul are o stabilitate în timp de cca 6-7 luni.

Substanța uscată. Pentru determinarea conținutului de substanță uscată se cântăresc 5 ml produs, se usucă 60 min la etuva cu vid la 55-60°C și se cântăresc, repetând operația până la constant.

D. Tratare Ignifugă cu produsul obținut din soluție benzenică de dimetilfosfit, acrilamidă din import și soluție 29% formol

D.1. Probe laborator:

S-au testat șarjele I-IV de sinteză laborator pe suportul textil Diagonal ignifug 100% bumbac.

Rețeta de lucru: ✓ 360 g/l Ignifugant 100%
100 g/l Liarom HM 50%
25 g/l H_3PO_4 85%

Tehnologia de aplicare:

- impregnare pe fulard - grad de încărcare 100%

- uscare în etuvă - t = 100°C
- condensare în etuvă - t = 150°C timp de 5 min
- grad de încărcare 25-30%
- neutralizare
- 30 g/l Na₂CO₃ - grad de încărcare după uscare 11-17%

Probele de țesături astfel tratate (șarja I-VI) au fost testate din punct de vedere al efectului ignifug, lungimea zonei carbonizate fiind între 10-30 m (proba cu chibrit).

Cele șase probe au fost supuse spălărilor repetate pe mașina automată de spălare, toate au rezistat la 10 spălări repetate, lungimea zonei carbonizate nedepășind 50 mm.

D.2. Probe pilot - Industrial

S-au testat șarjele I-II SIMAX și lotul 1 și 2 obținute în condiții industriale în hala pilot pe reactor emailat.

Lucrând în condiții de laborator s-au obținut rezultate similare ca la sintezele de laborator.

Tratarea ignifugă în condiții industriale lot 1

s.u. = 79,05%

formol liber = 0,76%

formol total = 6,69%

Rețeta de lucru: 43 kg ignifugant lot 1
8 kg liarom HM 50%
2 kg acid fosforic
apă

80 litri flotă

Proces tehnologic:

- impregnare-uscare: - rameză Bruchner
- pres. valțuri 1500 kgf
- viteză 18 m/min
- temp. de uscare 100-120°C
- condensare: - mașina de condensat Amdes
- temp. 150°C
- timp 5 min
- viteză 14 m/min
- neutralizare: - 30 g/l Na₂CO₃
- uscare: - temp. 120°C

S-au tratat 112 ml Diagonal ignifug și efectul obținut a fost rezistent la 10 spălări repetate.

- lungimea zonei carbonizate după tratare = 62 mm

- lungimea zonei carbonizate după 10 spălări = 74 mm

S-a verificat influența tratamentului asupra rezistențelor la rupere a țesăturii.

	Înainte de tratare	după tratare	diferențe
sarcina rupere urz.	89,7	83	-7,5%
sarcina rupere bătăt.	51	40	-21%

Observații

1. Produsul obținut este un lichid incolor, dar cu miros de benzen
 - cu cât produsul se concentrează mai mult devine turbid, apar floccule și mirosul dispare
2. Flota obținută este cu atât mai clară cu cât produsul este mai concentrat.
3. La aplicare industrială condițiile sunt simțitor mai bune decât la Ignifugant P:
 - la prepararea flotei nu este miros
 - în porțiunea fulard-uscare rameză este un miros slab de formol
 - la ieșirea din rameză nu este nici un miros
 - la condensare nu se sesizează nici un miros
4. Scăderile de rezistențe la rupere sunt comparabile cu cele obținute cu Ignifugant P.

Șarja II SIMAX DMF_{AA} : CH₂O = 1 : 2
 Variația condițiilor pe diferite țesături - condensare pe țesătură
 Lungimea zonei carbonizate

Nr. spălări	Suport PVC 131/136		Diagonal ignifug	
	5 g/l H ₃ PO ₄ 140°C	NH ₄ Cl + HCl pH = 4 150°C	5 g/l H ₃ PO ₄ 150°C	12 g/l NH ₄ Cl + HCl până pH = 4 150°C
1.	90	84	64	55
2.	102	81	72	38
3.	112	68	42	48
4.	arde	60	54	54
5.		55	arde	45

Variația sarcinii de rupere

	Martor		12 g/l NH ₄ Cl + HCl pH = 4 150°C			
	U	B	U	%	B	%
Suport PVC 131/136	40	33	36	-10	21	-36,3
Diagonal ignifug.	92	75	71	-22,8	38	-49,3

Șarja II SIMAX DMF_{AA} : CH₂O = 1 : 2
 Suport PVC 131/136
 Variația concentrației H₃PO₄ și a temperaturii de condensare
 Lungimea zonei carbonizate

	Nr. spălări	25 g/l H ₃ PO ₄ condensare 150°C	10 g/l H ₃ PO ₄ condensare 150°C	10 g/l H ₃ PO ₄ condensare 140°C
1.	Martor	84	73	63
2.	după 1 spălare	86	72	78
3.	2 sp.	82	70	80
4.	3 sp.	85	85	80
5.	4 sp.	110	93	80
6.	5 sp.	85	100	88
7.	6 sp.	90	87	90
8.	7 sp.	71	82	77
9.	8 sp.	82	74	87

Spălare pe mașina automată, program 5, 1 h 60°C

Variația sarcinii de rupere

Martor		U	% scădere	B	% scădere	U	%	B	%	U	%	B	%
U	B												
57	29	32	-43%	5	-82%	37	-35%	19	-34%	32	-43%	13	-55%

Concluzie

- pH acid în flota de impregnare se asigură și cu 10 g/l H_3PO_4
- efectele tratării ignifuge nu se schimbă negativ prin reducerea conținutului de acid față de rețeta clasică
- rezistențele fizico-mecanice au o scădere mult mai mică prin utilizarea cantității scăzute de acid.

Probe laborator

Șarja I: adiție DMF + acrilamidă din import în condiții normale
separarea solventului după metilolare

s.u. = 69,6%

pH = 6,5

Flotă 517 g/l

129,25 g Ignifugant

25 g Liarom

6,25 g H_3PO_4

apă

250 ml

impregnare 100%

uscare 30%

condensare 30%

neutralizare 17%

Observații: - produs puțin turbure

- flotă clară

- miros slab de benzen

- rezistent la 10 spălări de mașină automată.

Șarja II: adiție DMF + acrilamidă din import cu refrigerent ascendent
separarea solventului după metilolare

s.u. = 63,2%

pH = 6,5

Flotă 570 g/l

142 g Ignifugant

25 g Liarom

6,25 g H_3PO_4

apă

250 ml

impregnare 100%

uscare 29%

condensare 29%

neutralizare 15%

Observații: - produs clar

- flotă turbure (lăptos)

- miros de benzen

- rezistent la 10 spălări de mașină automată.

Șarja III: adiție DMF + acrilamidă din import în condiții normale
distilare în vid

metilolare cu formol

s.u. = 70,6%

pH = 8

Flotă 510 g/l

128 g Ignifugant

25 g Liarom

6,25 g H_3PO_4

apă

250 ml

impregnare 104%

uscare 32%

condensare 32%

Observații: - produs turbure

- flotă clară

- miros foarte slab de benzen

- rezistent la spălări repetate pe mașină automată.

Șarja IV: adiție DMF + acrilamidă din import reflux
separare după metilolare
s.u. = 62,98%
pH = 8

Flotă 571 g/l 143 g Ignifugant
25 g Liarom
6,25 g H₃PO₄
apă

250 ml
impregnare 100%
uscare 27%
condensare 27%

Observații: - produs clar
- flotă turbure (lăptos)
- miros de benzen
- rezistă la spălări repetate pe mașină automată.

Șarja V: adiție DMF + acrilamidă din import în condiții normale, adaus metanol;
distilare, metilolare
s.u. = 67,64%
pH = 7
f₁ - 3,8
f₂ - 7,5

Flotă 532 g/l 133 g Ignifugant
25 g Liarom
6,25 g H₃PO₄
apă

250 ml
impregnare 100%
uscare 30%
condensare 25%
neutralizare 11%

Observații: - produs turbure cu floccule
- fără miros
- flotă clară
- miros înțepător la condensare
- rezistă la 10 spălări repetate de mașină automată.

Șarja VI: adiție DMF + acrilamidă din import în condiții normale, adaus metanol;
distilare la vid, metilolare
s.u. = 64,02%
pH = 8
f₁ - 3,68
f₂ - 6,42

Flotă 562 g/l 140 g Ignifugant
25 g Liarom
6,25 g H₃PO₄
apă

250 ml
impregnare 100%
uscare 30%
condensare 25%
neutralizare 11%

Observații: - produs turbure cu multe floccule
- fără miros
- flotă clară
- miros înțepător la condensare
- rezistă la 10 spălări repetate de mașină automată.

Probe pilot

Șarja X SIMAX I: în condițiile de la Șarja III
s.u. = 69,88%
pH = 7
f₁ - 1,28

Flotă 515 g/l
 f_i - 7,30
 129 g Ignifugant
 25 g Liarom
 6,25 g H₃PO₄
 apă

250 ml
 impregnare 109%
 uscare 33%
 condensare 30%
 neutralizare

Sarja SIMAX II:

s.u. = 64,69%

f_i - 1,52

f_i - 8,56

Flotă 556 g/l
 139 g Ignifugant
 25 g Liarom
 6,25 g H₃PO₄
 apă

250 ml
 impregnare 103%
 uscare 35%
 condensare 34%

Observații: - rezistă la 10 spălări consecutive la mașina automată
 - miros puternic, înecăcios la uscat și condensat.

S-a făcut o încercare de neutralizare (după condensare) cu soluție alcalină de Al sol. 2% (pH = 12):

- în vană se separă un produs solid fin alb (Al sol.)
- aspectul țesăturii este neliniștit, acoperit cu alb
- uscată la 90°C, țesătura reprimește culoarea clară, vie, liniștită.

Concluzie: pentru o tratare ignifug-fungicid, mai întâi trebuie terminată ignifugarea, țesătura complet neutralizată și apoi se efectuează tratamentul fungicid.

Ignifugare pentru martor export Cehoslovacia

Martor 1. Suport PVC 292/150

Compoziție fibroasă 100% bbc
 Urzeala 34/2
 Bătătură 16/1
 Vopsit cu albastru de sulf V 3%
 Masa înainte de ignifugare 247 g/mp
 Masa după ignifugare 341 g/mp 38%
 Ignifugare 500 g/l Ignifugant P Lot 23
 100 g/l Liarom HM
 25 g/l H₃PO₄
 Încărcare 113% după fulardare
 54% după uscare

După ignifugare se observă o virare a culorii spre verde.

Martor 2. Suport PVC 292/150

Vopsit cu albastru direct cuprabil RL 1,7%
 Masa înainte de ignifugare 240 g/mp
 Masa după ignifugare 296 g/mp 23%
 Încărcare 104% după fulardare
 50,8% după uscare

Observații. Vopsirea nefiind retrată din lipsă de Aniofix, fiotele s-au colorat, virarea de culoare după ignifugare este slabă spre verde.

Martor 3. Suport PVC 292/150

Vopsit cu Indanthren marinebleu BF 5%
 Masa înainte de ignifugare 247 g/mp
 Masa după ignifugare 317 g/mp 28%
 Încărcare 108% după fulardare
 51,6% după uscare

După ignifugare are loc o virare puternică a culorii de la bleumarin la violet (spre roșu).

Martor 4. Diagonal ignifug 150

Compoziție fibroasă 100% bbc
 Vopsit cu verde de sulf
 Masa înainte de ignifugare 283 g/mp
 Masa după ignifugare 347 g/mp

După ignifugare se observă o slabă virare a culorii spre albastru.

Ignifugare rezistentă la spălări repetate

Ignifugant tip P obținut din DMF Borzești + AcAm + formol

Înlocuitori ai articolului Diagonal ignifug 100% bbc

- cu suport PVC 292/150, legătură pânză (Anexa nr. 9)

- greutatea 250 g/m²

- rezistență sup. - urz. 77

- băt. 50

- cu suport PVC 292/150, legătură diagonal (Anexa nr. 10)

- greutatea 250 g/m²

- rezistență sup. - urz. 95

- băt. 65

Țesături care au în compoziție 67% bbc/33% celo și se află pe stoc.

Rețetă: Ignifugant P Lot 1/91, s.u. = 67,2%

537 g/l Ignifugant P Lot 1

100 g/l Liarom HM 50%

25 g/l H₃PO₄ 85%

- impregnare

- uscare 100°C

- condensare

- neutralizare

- spălare pe mașina automată de spălare

S-au efectuat 10 spălări repetate după care rezultatele la proba de ardere sunt comparabile cu cele obținute la Diagonal ignifug.

Rezistențele la tracțiune

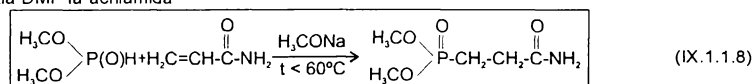
	înainte de tratare		după tratare		N.I.			
	77	50	68	-11,7%	41	-18%	60	40
292/150 pânză	77	50	68	-11,7%	41	-18%	60	40
292/150 diagonal	95	65	87	-8,4%	57	-12,3%	60	40

Se încadrează în limitele admise de NI pentru Diagonal ignifug. Procesul tehnologic de fabricare a ignifugantului P pe bază de DMF-Borzești este descris în continuare.

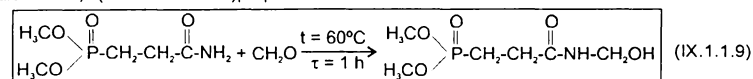
E. Procesul tehnologic pentru fabricarea ignifugantului P pe bază de dimetilfosfit ("CHIMCOMPLEX" Borzești-S.A.)

E.1. Chimismul reacțiilor pe faze:

E.1.1. Adiția DMF la acrilamidă



E.1.2. Metilolarea 3,3'(dimetoxifosono)propionamidei



E.2. Operații pe faze

a) adiția DMF la acrilamidă

1. încărcarea reactorului cu soluție benzenică de DMF
2. introducerea acrilamidei în soluție DMF sub agitare
3. introducerea în porțiuni mici a CH₂O cu urmărirea efectului termic, astfel încât temperatura să nu depășească 50°C
4. perfectarea I a reacției cu distilarea concomitentă sub vid a C₆H₆
5. perfectarea II a reacției la t = 80-90°C
6. răcirea masei de reacție la t = 60°C

b) metilolarea fosfonatului

1. introducerea soluției formol în masa de reacție
2. încălzirea masei de reacție la t = 60°C
3. menținerea masei de reacție la t = 60°C sub agitare cu reglarea pH la 8,5-9 prin adăugarea de NaOH sol. 2%
4. staționarea soluției apoase de ignifugant pentru separarea stratului superior
5. ambalarea produsului finit în butoaie de PVC de 60 litri.

E.3. Descrierea procesului tehnologic

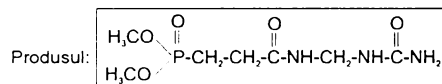
Soluția benzenică de DMF se trimite cu ajutorul unei pompe P₁ în reactorul de adiție și se pornește motorul de antrenare a agitării și circuitul de apă rece de la răcitorul 8.

Se adaugă acrilamidă prin buncărul 4 în reactorul 9, în ritmul de dizolvare a acestuia în soluție, proces endoterm

care duce la o ușoară scădere a temperaturii masei de reacție. Se pornește circuitul de apă rece prin mantaua reactorului pentru preluarea efectului exoterm al reacției de aditie a DMF la acrilamidă. Adăugarea soluției metanolice de metoxid în vasul de măsură 7 se continuă până la manifestarea efectului exoterm. Se menține masa de reacție sub agitare, concomitent cu distilarea solventului (CH_3OH și C_6H_6 la $t = 65^\circ\text{C}$). Se trece la distilarea sub vid a benzenului, fără a se depăși temperatura de 90°C . Se răcește masa de reacție la $t = 60^\circ\text{C}$ și se adaugă soluție apoasă de formol din vasul de măsură 6. Se menține sub agitare timp de 1 h la $t = 60^\circ\text{C}$ și $\text{pH} = 8,5-9$. Masa de reacție astfel obținută este menținută în staționare și apoi se separă produsul finit care se descarcă în vasul colector 10.

IX.1.1.2. Rezultatele experimentale privind retardanța la flacără conferită de 3(dimetilfosono)propionamidometilenureea

IX.1.1.2.1. Tratamente de ignifugare lavabilă



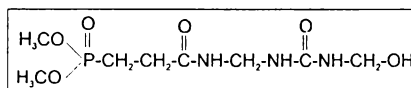
(IX.1.1.2.1)

Soluție 20%; pH = 7				Soluție 10%; pH = 7		
Impregnare	105%	84,8%	77,7%	106%		
Uscare	13,5%	9,6%	8,3%	5%	4%	3%
Test de ardere	Nu arde	Nu arde	Nu arde	ARDE	ARDE	ARDE

Concluzie: Limita de încărcare la care produsul este eficient este de 8%.

IX.1.1.2.2. Tratamente de ignifugare nelavabilă

Produsul: N-metilol-3(dimetilfosono)propionamido-metilen-ureea:



(IX.1.1.2.2)

1. Rețeta de lucru (Flotă de impregnare):

360 g/l produs nou 99%
120 g/l rășină melaminformaldehidică 40%
25 g/l H_3PO_4 85%

$\text{pH}_{\text{flotă}} = 2,5$

2. Proces tehnologic:

- impregnare pe fular: - grade de încărcare 100%
- temperatura camerei
- uscare: $t = 80-100^\circ\text{C}$
- condensare: $t = 150^\circ\text{C}$; $\tau = 5$ min
- neutralizare: Na_2CO_3 : 300 g/l $\rightarrow \text{pH}_{\text{final țesătură}} = 8,5-9$
- uscare: $t = 100-120^\circ\text{C}$

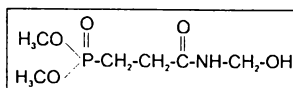
Probele de spălare s-au efectuat pe mașină de spălat automată (program 5) timp de o oră la temperatura de 60°C .

IX.1.1.3. Studiu experimental privind efectul sinergetic fosfor-azot în tratamente de rezistență la flacără

Tratarea ignifugă permanentă a țesăturilor din 100% bumbac

1. Rețeta de lucru:

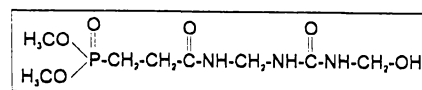
a) utilizând produsul 1: N-metilol-O,O'-(dimetilfosono)-3-propionamidă:



(IX.1.1.3.1)

Flota conține: 300 g/l produs
 120 g/l rășină melaminformaldehidică 40%
 25 g/l H₃PO₄ 85%
 pH_{Reia} = 2,5

b) utilizând produsul 2: N-metilol-O,O'-3(dimetilfosono)propionamidometilenuree:



(IX.1.1.3.2)

2. Proces tehnologic:

- Impregnare pe fulard: - grad de încărcare 100%
 - temperatura camerei
- Uscare: temperatura t = 80-100°C
- Condensare: temperatura t = 150°C; timp τ = 5 min
- Neutralizare: Na₂CO₃: 3 g/l → pH_{final țesătură} = 8.5-9
- Uscare: temperatura t = 100-120°C

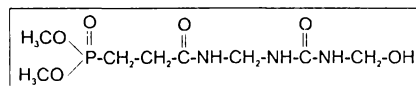
3. Probele de spălare s-au efectuat pe mașină de spălat automată (program 5) timp de o oră la t = 60°C.

Rezultatele comparative pot fi apreciate din valorile pentru lungimea zonei carbonizate determinate la testele de ardere verticală prezentate în tabelul nr. 62 (faza laborator) și tabelul nr. 63 (faza pilot).

Concluzii privind eficacitatea de retardanță la flacără a unor fosfonați cu azot utilizați ca ignifuganți pentru suporturi textile

1. Tehnologia de obținere la scară industrială a produsului: N-metilo 3(dimetilfosono)propionamidă pe baza reacției de adiție a dimetilfosfitului la acrilamidă este realizabilă indiferent de natura solventului organic (C₆H₆, C₆H₅-CH₃ sau CHCl₃) utilizat la fabricarea lui la S.C. CHIMCOMPLEX Borzești S.A.

2. Testele de ardere verticală au demonstrat proprietățile de retardanță la flacără a unui nou fosfonat cu azot conținând resturi ureice N-metilolate (nedescris în literatură) care se pretează ca ignifugant pentru țesături celulozice cu efect permanent (rezistent la cel puțin 10 spălări). Formula chimică a acestui ignifugant nou este:



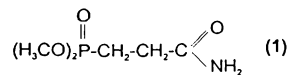
(IX.1.1.3.2)

3. Rezultatele comparative ale testelor de ardere verticală ale țesăturilor de bumbac tratate ignifug cu fiecare din cele 2 produse au demonstrat că eficacitățile sunt aproape identice, în unele cazuri chiar mai bune în favoarea noului produs, ceea ce denotă importanța efectului sinergetic al azotului asupra atomului de fosfor.

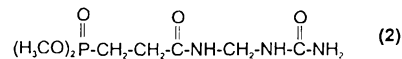
4. Efectul economic al avantajelor aduse de sinteza unor fosfonați cu un conținut mai bogat în azot (în special cu resturi ureice) poate fi apreciat din următorul calcul comparativ:

Fosfonat clasic

Fosfonat nou:



C₆H₁₂NO₃P; μ = 181
 P% = 17,12
 N% = 7,73



C₇H₁₆N₃O₃P; μ = 253
 P% = 12,29
 N = 16,6

-Δ%P ≅ 28,1%

+Δ%N = 120%

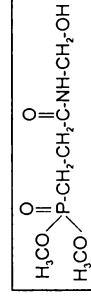
Concluzie: Noul tip de fosfonat asigură pe seama restului ureidic grefat creșterea conținutului procentual de azot cu cca 120% ceea ce permite scăderea conținutului procentual de fosfor cu cca 28,1%, în condițiile cu care proprietățile de retardanță la flacără sunt identice cu cele ale produsului clasic.

Acest aspect este foarte important dacă se are în vedere faptul că pe plan mondial fosforul este considerat un element deficitar, iar prețul lui este incomparabil mai ridicat decât al azotului.

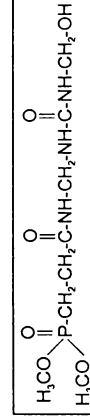
Tabel nr. 62. Rezultatele comparative ale probelor de ardere pentru produsele 1 și 2 (Faza laborator)

Nr. crt.	Proba	Caracteristici țesături		Rezultatele probelor de ardere conform STAS 8025/84													
		Natura fibrei	Masa țesăturii (g/mp)	Timp de expunere la flacără (sec)	Timp de propagare o flacără (sec)	Timp de menținere la incandescență (sec)	După finisare	Lungimea zonei carbonizate (mm)									
								După spălări mecanice									
							1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	Țesătură tratată cu Pyronatex	100% bbc	300	10	0	0	40	34	43	47	52	57	54	59	65	67	72
2	Țesătură tratată cu produsul nou	100% bbc	300	10	0	0	37	28	37	46	48	36	30	27	40	31	50

Produsul 1: N-metilol 3(dimetilfosono)propionamidă:



Produsul 2: N-metilol 3(dimetilfosono)propionamido-metilen-uree:



Tabel nr. 63. Rezultatele obținute în urma aplicării produselor sintetizate în faza pilot

Nr. crt.	Produs	Natura țesăturii bbc %	Grad de încărcare pe țesătură %				Rezultatele probelor de ardere conform STAS 8025/84					Rezult. la rupere				
			ud	uscat	cond.	neutr.	Timp de expunere la flacără (sec)	Timp de propagare flacără (sec)	Timp de mențin. incandesc. (sec)	Lungimea zonei carbonizate			U kg	% scăd.	B kg	% scăd.
1	șarja I	100	104	45	35	17	10	0	0	74	70	după 10 spăl. mecan.	40	-29,8	22	-24,1
2	șarja II	100	110	38	35	27	10	0	0	95	100	34	34	-40,8	18	-37,5
3	șarja III	100	107	33	31	25	10	0	0	80	68	80	48	-15,8	18	-37,5
4	mantor												57			

Șarja I. DMF + acrilamidă import + sol. formol 1 : 2

Șarja II. DMF + (acrilamidă metilolată + uree șarjă din hală) + sol. formol 1 : 2

Șarja III. DMF + (acrilamidă metilolată + uree șarjă din hală) + sol. formol 1 : 1,1
 - spălare normală 1 g/l detergent 60°C, 5 min.
 - spălare mecanică - pe mașina de spălat automată 1 h, 60°C

Suportul textil: Suport PVC 131/136

Rețeta: 360 g/l produs de ignifugare 100%
 120 g/l Liarom 40%
 25 g/l acid ortofosforic 85%

Proces tehnologic: fularizare, uscarea 80-100°C,
 condensare 150°C, 5 min.
 neutralizare la pH = 8 cu Na₂CO₃

IX.1.2. Studiu experimental de evaluare a eficacității unor fosfonați cu azot pentru termoprotecția lemnului

IX.1.2.1. Studiu preliminar de evaluare a eficacității de termoprotecție la aplicarea prin procedeele clasice

Acest studiu este justificat de faptul că în ultimul timp pentru repererele și ansamblele în lemn din construcții (în special căsuțe și cabane de lemn) s-au impus normative severe în ceea ce privește rezistența acestora la foc. Plecând de la considerentul că atât lemnul cât și materialele textile din bumbac sunt materiale de natură celulozică, am încercat să extindem rezultatele din domeniul industriei textile în cel al industriei lemnului.

Cu privire la tehnologiile de ignifugare practicate în studiu, acestea se încadrează în tehnologiile standardizate pe plan național:

1. Protecția de suprafață prin pensulare conform STAS 9302/4-88
2. Protecția lemnului prin impregnare la presiunea atmosferică în două variante:
 - 2.1. Imersie simplă
 - 2.2. Băi calde - reci

S-a urmărit eficacitatea următoarelor produse

1. Ignifugant tip P:
 $(\text{H}_2\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
2. Ignifugant tip PCN:
 $[\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_3]_3\text{PO}_4^-$
3. Ignifugant tip P₁:
 $(\text{H}_2\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$
4. Ignifugant tip TM:
 $(\text{H}_2\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
5. Ignifugant tip TM-1:
 $(\text{H}_2\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$
6. Ignifugant tip UP: Polifosfat de amoniu.[86]

Testarea comportării la foc, respectiv determinarea eficacității termoprotectoare a lemnului a fost realizată prin aplicarea metodei prevăzută în STAS 652-74. Pentru ca rezultatele de eficacitate să poată fi examinate comparativ, antipirenele studiate au fost aplicate pe aceeași esență lemnoasă, respectiv brad, iar epruvetele (400 x 150 mm) au avut aceeași grosime (24 mm). În acest mod debitul caloric exprimat prin durata arderii (20 minute) și debitul de gaz (2,25 l/minut) cu care a fost solicitată protecția ignifugă a fost egal, unicul criteriu de eficacitate al termoprotecției fiind pierderea de masă rezultată prin ardere (maxim 30%). Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 64, corelate cu natura chimică și respectiv modul în care prin uscarea la aer antipirenul a generat stratul termoprotector permite formularea următoarelor:

Observații și concluzii:

1. Ignifugantul P și UP la nivelul concentrațiilor aplicate (35 și 30%) sunt bine absorbite de lemnul de brad, fapt ce face ca la suprafața acestuia să nu se genereze un strat barieră care să modifice culoarea sa naturală. Ignifugantul PCN acționează în același mod cu deosebirea că modifică în galben culoarea naturală a lemnului.
2. Ignifugantul TM, TM-1 și P₁ generează la suprafața lemnului o peliculă barieră de termoprotecție, care, deși nu modifică culoarea naturală a lemnului, prezintă dezavantajul de a fi lipicioase chiar după o uscare îndelungată de 2-3 zile la aer.
3. Ignifugantul P₁ în soluție cu concentrația de 35% prezintă eficacitate ignifugă pentru lemnul tratat prin procedeele imersie simplă (24 ore) și băi clad -reci. În ceea ce privește imersia de 4 ore aceasta este ineficientă, pierderea de masă depășind limita înscrisă în STAS (31,5% față de 30%).
4. Ignifugantul UP în soluție cu concentrația de 30% nu prezintă eficacitate ignifugă prin cele trei tehnologii aplicate. Se propune mărirea concentrației soluției corelată cu studierea unor modificări chimice la temperatura de 50-60°C.
5. Ignifugantul PCN în soluție de 30%, aplicat cu pensula a prezentat un comportament ignifug diferit respectiv scăderile de masă sunt de 35,84% și 25,19%.
6. Ignifugantul TM în soluție cu concentrația de 30% aplicat cu pensula prezintă eficacitate ignifugă. Urmează continuarea lucrărilor pentru aplicarea comparativă a imersiei și a procedeeului băi calde - reci.
7. Ignifugantul TM-1 în soluție în concentrație de 30% aplicat cu pensula nu a prezentat eficacitate ignifugă. Urmează continuarea lucrărilor la concentrații mai ridicate precum și în scopul aplicării tehnologiei prin imersie și a procedeeului băi calde - reci.
8. Ignifugantul P₁ în soluție cu concentrația de 30% a prezentat eficacitate ignifugă numai în procedeele de imersie (24 ore) și pensulare. În procedeele băi calde - reci nu a fost eficace.

X.1.2.2. Studiu experimental comparativ de stabilire a eficacității de ignifugare a lemnului cu produse pe bază de ignifugant P și ignifugant UP [86]

IX.1.2.2.1. Variante de experimentare

Produsul Ignifugant UP s-a folosit în concentrație de 45% în apă, precum și în concentrație de 35% cu adaos de 3% acid boric.

Ignifugantul P s-a experimentat în concentrație de 35% în apă și în aceeași concentrație cu un adaos de 3% acid boric.

Tratarea epruvetelor cu soluție de ignifugare s-a efectuat astfel:

a) Imersie (conform STAS 9302-81)

Mai întâi epruvetele au fost cântărite pentru determinarea greutății inițiale (G_{in}) și apoi s-au așezat în baia de imersie, cu distanțiere între ele, peste care s-au așezat greutatea pentru a nu pluti în soluție. S-a adăugat apoi soluția în cuva de imersie astfel încât nivelul acesteia să depășească cu 12-15 cm nivelul epruvetelor (temperatura soluției a fost de 18-20°C).

Timpul de imersie a fost de 6 și 24 ore.

După perioada de imersie, epruvetele au fost scoase din baie, lăsate câteva minute deasupra băii pentru scurgerea excesului de soluție și apoi s-au cântărit, determinându-se greutatea după impregnare (G_{imp}). Pe baza celor două cântăriri și cunoscându-se volumul (V) al fiecărei epruvete, s-a calculat absorbția de soluție ignifugă pe m^3 de lemn, după formula:

$$Abs_{sol} = \frac{G_{imp} - G_{in}}{V} \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

Cantitatea de produs ignifug (substanța activă) reținută de lemn s-a calculat după formula:

$$Abs_{prod} = \frac{(G_{imp} - G_{in}) \cdot C}{V \cdot 100} \text{ kg/m}^3$$

unde C = concentrația produsului ignifug în soluția apoasă (în %).

Epruvetele astfel tratate au fost apoi stivuite spațiat pentru uscare.

b) Băi calde -rece (conform STA 9302-81)

Epruvetele au fost mai întâi cântărite (pentru determinarea G_{in}) apoi s-au stivuit în baia metalică, așezându-se deasupra greutatea pentru a evita plutirea. S-a adăugat apoi soluția de ignifugare (astfel ca să depășească cu 3-5 cm nivelul epruvetelor) și s-a început încălzirea. După ce temperatura soluției a ajuns la cca 60°C, baia s-a menținut la această temperatură încă 2 ore (timp în care o parte din aerul existent în structura lemnului a fost evacuat).

După această perioadă s-a oprit încălzirea și s-a mai adăugat soluție rece (de același tip și aceeași concentrație) până când a depășit cu 12+15 cm nivelul epruvetei.

Când temperatura a scăzut la cca 30°C, baia cu epruvete și soluție s-a menținut la această temperatură încă 2 ore. În continuare epruvetele au fost scoase din soluție, lăsate câteva minute pentru scurgerea excesului de soluție și apoi s-au cântărit pentru determinarea lui G_{imp} . Absorbția de soluție și reținerea de produs ignifug s-au calculat cu formulele prezentate la pct. a. Epruvetele astfel tratate au fost stivuite spațiat pentru uscare.

c) Impregnare prin procedeul cu vid-presiune

După ce au fost în prealabil cântărite (pentru determinarea lui G_{in}) epruvetele au fost stivuite spațiat în cuva metalică, iar peste ele s-au așezat greutatea pentru evitarea plutirii și apoi s-a adăugat soluția ignifugă (la temperatura de cca 20°C, astfel încât nivelul acesteia să depășească cu 10-12 cm nivelul epruvetelor). Cuva cu epruvete și soluția de impregnare au fost introduse în circuitele de impregnare ale instalației pilot de impregnare cu vid-presiune (din cadrul Institutului Național al Lemnului) și s-a închis etanș capacul acestuia.

S-a pornit pompa de vid, iar când vidul a atins 0,75 atm s-a menținut la această valoare timp de 20 minute.

După această perioadă s-a oprit pompa de vid și s-a deschis robinetul de admisie a aerului din atmosferă.

Când presiunea în cilindru a ajuns la presiunea atmosferică, s-a închis robinetul de admisie a aerului din atmosferă și s-a deschis robinetul de aer sub presiune (5 atm) pentru forțarea pătrunderii soluției în lemn. Cilindrul de impregnare împreună cu cuva cu epruvete și soluția ignifugă s-au menținut la presiunea de cca 5 atm, timp de 60 minute. În continuare s-a întrerupt presiunea, s-a readus cilindrul la presiunea atmosferică și s-a deschis capacul acestuia. S-a scos apoi afară

cuva și epruvetele au fost la rândul lor scoase din soluție, lăsate câteva minute să se scurgă și apoi cântărite pentru determinarea G_{mp} (absorbție de soluție și reținerile de produs ignifug s-au calculat după aceleași formule ca la pct. a).

Epruvetele astfel tratate au fost stivuite spațial pentru uscare.

d) Tratare cu pensula (conform STAS 9302/4-81)

În tratarea cu pensula, fiecare epruvetă a fost cântărită înaintea fiecărei reprize de pensulare (strat) și după pensulare cu soluția ignifugă. Consumul de soluție ignifugă pe m^2 suprafață de lemn s-a calculat astfel pentru fiecare pensulare (repriză) și apoi s-a cumulat pe cele 3 reprize. După tratare, epruvetele au fost stivuite spațial pentru uscare.

Metoda de stabilire a eficacității de ignifugare a soluțiilor de termoprotecție constă în supunerea epruvetelor, o anumită perioadă de timp, la acțiunea unei flăcări, obținută prin arderea unui gaz combustibil, cu un debit bine precizat și determinarea în final a pierderii de masă ("P") a acestora, după formula:

$$\%P = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100$$

unde G_1 = masa epruvetei (în g) înainte de ardere

G_2 = masa epruvetei (în g) după ardere

Ignifugarea se consideră eficientă și produsul ignifug corespunzător dacă pierderea finală a masei medii a celor două epruvete testate are valoarea sub o anumită limită (în cazul epruvetelor de rășinoase utilizate în prezentele experimentări, această limită este de 30%).

Rezultatele obținute în urma testelor de ardere efectuate pentru stabilirea eficacității de ignifugare sunt prezentate în tabelul nr. 64. Analizând datele din tabelul 65 rezultă următoarele:

Concluzii:

1. Pierderea de masă a epruvetelor tratate cu Ignifugant P, în concentrație de 35% a fost cu puțin sub 30% în cazul tratării prin imersie timp de 6 ore (~ 28%) și în jurul valorii de 25% în cazul tratării prin vid-presiune.

2. Produsul care pe lângă Ignifugant P 35% conține și 3% acid boric a dat rezultate mai bune decât în cazul singular. Astfel toate procedeele de tratare au dat rezultate bune (la tratarea prin imersie 6 ore, imersie 24 ore și pensulare 3 reprize) și foarte bune (în cazul tratării prin băi cald -reci și îndeosebi prin vid-presiune).

3. Absorbțiile cele mai mici de soluție s-au înregistrat la procedeul de imersie 6 ore, acestea crescând în ordine la tratarea prin imersie 24 ore, băi calde -reci, vid-presiune.

4. În cazul aplicării prin pensulare, s-a constatat că, consumul de soluție este mai mare la epruvetele nerindeluite decât la cele rindeluite, fenomen explicabil prin aceea că prin rindeluire se obturează unele căi de pătrundere a lichidelor în lemn, crescând în același timp suprafața specifică la cele nerindeluite.

5. După tratare toate epruvetele au fost lăsate să se usuce timp de 45-50 zile, înainte de a fi supuse testului de ardere. Observațiile efectuate după această perioadă asupra epruvetelor tratate au scos în evidență următoarele:

- epruvetele tratate cu soluții pe bază de ignifugant P (cu și fără adaos de acid boric) și-au păstrat culoarea naturală a lemnului, dar au rămas grase la pipăit (uscare incompletă);

- epruvetele tratate cu soluții pe bază de Ignifugant UP (cu și fără acid boric) apar bine uscate, culoarea naturală a lemnului nemodificată, bine uscate, foarte puțin reziduu de culoare albă pe suprafață.

Tabel nr. 64. Rezultatele obținute la testarea comportării la foc (determinarea pierderii de masă) a probelor de lemn de brad

Nr. crt.	Produsul de termostabilizare și concentrația folosită	Proceduri de tratare aplicat	Absorbție (kg/m ³)		Consum kg/m ² s.u.	Pierdere de masă (%)	Comportarea conform STAS 652-74
			Soluție	Produs			
1.	Martor - netratat	-	-	-	-	58%	Nu se încadrează
2.	Ignifugant P 35% în H ₂ O	Băi calde - reci	59,33	20,76	-	28,51%	Se încadrează
3.	Ignifugant P 35% în H ₂ O	Imersie 4 ore	30,00	10,50	-	-	-
4.	Ignifugant P 35% în H ₂ O	Imersie 24 ore	40,00	14,00	-	29,1%	Se încadrează
5.	Ignifugant P 35% în H ₂ O	Cu pensula - 3 straturi	-	-	0,149	36,56	Nu se încadrează
6.	Ignifugant UP 30% în H ₂ O	Băi cald - reci	76,67	23,20	-	35,67	Nu se încadrează
7.	Ignifugant UP 30% în H ₂ O	Imersie 4 ore	30,00	9,00	-	40,95	Nu se încadrează
8.	Ignifugant UP 30% în H ₂ O	Imersie 24 ore	53,33	16,00	-	31,89	Nu se încadrează
9.	Ignifugant UP 30% în H ₂ O	Cu pensula în 4 straturi	-	-	0,132	32,17	Nu se încadrează
10.	Ignifugant PCN 35% în H ₂ O	Cu pensula în 4 straturi	-	-	0,133	30,52	Nu se încadrează
11.	Ignifugant TM- 30% în H ₂ O	Cu pensula în 3 straturi	-	-	0,176	26,37	Se încadrează
12.	Ignifugant TM-1 30% în H ₂ O	Cu pensula în 3 straturi	-	-	0,113	32,47	Nu se încadrează
13.	Ignifugant P1-30% în H ₂ O	Băi calde - reci	71,67	21,50	-	35,57	Nu se încadrează
14.	Ignifugant P1-30% în H ₂ O	Imersie 4 ore	33,33	9,99	-	31,25	Nu se încadrează
15.	Ignifugant P1-30% în H ₂ O	Imersie 24 ore	43,33	12,99	-	26,61	Se încadrează
16.	Ignifugant P1-30% în H ₂ O	Cu pensula în 4 straturi	-	-	0,143	25,00	Se încadrează

Tabel nr. 65. Rezultatele obținute la stabilirea eficacității de ignifugare a epruvetelor tratate cu soluție pe bază de Ignifugant P

Nr. epru-vetei	Tipul epruvetei	Procedeul de tratare	G _n (kg)	G _m (kg)	Absorbție(kg/m ²)		G _a (g)	G _i (g)	"P" %	Încadrare în STAS
					Soluție	Produs				
I. Ignifugant P-35%										
1.	N	Imersie 6 ore	0,685	0,745	42,9	15,0	700	500	28,57	Media 28,24
2.	N	Imersie 6 ore	0,625	0,692	47,9	16,9	645	465	27,91	Se încadrează
3.	R	Imersie 6 ore	0,510	0,565	45,8	16,0	515	368	28,54	Media 28,35
4.	R	Imersie 6 ore	0,530	0,580	41,7	14,6	540	388	28,15	Se încadrează
5.	N	Vid-presiune	0,435	0,610	125,0	43,8	500	380	24,00	Media 24,55
6.	N	Vid-presiune	0,450	0,615	117,9	41,3	510	382	25,10	Se încadrează
7.	R	Vid-presiune	0,375	0,510	112,9	39,4	420	313	25,47	Media 25,24
8.	R	Vid-presiune	0,395	0,535	116,7	40,8	440	330	25,00	Se încadrează
I. Ignifugant P-35% + 3% acid boric										
9.	N	Imersie 6 ore	0,610	0,685	53,6	20,4	635	475	25,20	Media 25,37
10.	N	Imersie 6 ore	0,595	0,665	50,0	19,0	615	458	25,53	Se încadrează
11.	R	Imersie 6 ore	0,550	0,600	41,7	15,8	565	416	26,37	Media 26,19
12.	R	Imersie 6 ore	0,535	0,590	45,8	17,4	550	407	26,00	Se încadrează
13.	N	Imersie 24 ore	0,595	0,680	60,7	23,1	620	467	24,68	Media 24,9
14.	N	Imersie 24 ore	0,620	0,700	57,1	21,7	645	483	25,12	Se încadrează
15.	R	Imersie 24 ore	0,565	0,630	54,2	20,6	585	437	25,30	Media 25,26
16.	R	Imersie 24 ore	0,535	0,597	51,7	19,6	555	415	25,22	Se încadrează
17.	N	Băi calde - reci	0,630	0,795	117,9	44,8	685	524	23,50	Media 23,55
18.	N	Băi calde - reci	0,615	0,765	107,1	40,7	665	508	23,61	Se încadrează
19.	R	Băi calde - reci	0,440	0,550	91,7	34,8	485	367	24,33	Media 24,15
20.	R	Băi calde - reci	0,465	0,582	97,7	37,1	505	384	23,96	Se încadrează
21.	N	Vid-presiune	0,470	0,700	164,3	62,4	550	430	21,82	Media 21,94
22.	N	Vid-presiune	0,525	0,730	146,4	55,6	595	460	22,69	Se încadrează
23.	R	Vid-presiune	0,510	0,670	133,3	50,7	565	435	23,01	Media 23,22
24.	R	Vid-presiune	0,505	0,655	125,0	47,5	555	425	23,42	Se încadrează
25.	N	Pensulare 3 reprize	0,575	0,675	638	260	605	443	26,78	Media 26,13
26.	N	Pensulare 3 reprize	0,610	0,715	717	272	640	477	25,47	Se încadrează
27.	R	Pensulare 3 reprize	0,480	0,570	615	234	510	373	26,86	Media 26,96
28.	R	Pensulare 3 reprize	0,500	0,580	563	214	525	383	27,05	Se încadrează

unde
N = epruvete nerindeluite
R = epruvete rindeluite

IX.1.3. Studiu experimental preliminar pentru realizarea unor produse pelicologene destinate protecției la flacără a lemnului

Scopul acestui studiu experimental este realizarea de produse pelicologene destinate protecției ignifuge a lemnului și a suportului lemnos, astfel încât acestea să se încadreze în normativele interne în vigoare în ceea ce privește eficacitatea ignifugării. Acest studiu este suficient justificat de faptul că în ultimul timp pentru reperate și ansamble din lemn din construcții (în special căsuțe și cabane din lemn) s-au impus normative severe în ceea ce privește rezistența acestora la foc.

Tratamentul clasic de ignifugare al acestor reperate din lemn prevede imersarea acestora în băi apoase cu soluții de ignifugant solubil în apă, menținerea cca 24 ore imersate în baie, apoi uscarea și condiționarea lor și abia după aceste operații care sunt lungi, greoaie și costisitoare, se poate efectua asamblarea lor.

Aplicarea unui produs pelicologen ignifugant într-unul sau mai multe straturi cu pensula sau prin pulverizare direct pe suporturile lemnoase gata asamblate ar putea înlătura fazele lungi și greoaie de ignifugare clasice și ar putea mări productivitatea bineînțeles cu încadrarea peliculelor rezultate din aplicarea acestor produse pelicologene ignifugate în normativele impuse cu privire la rezistența la ardere.

Au fost încercați următorii agenți ignifuganți:

- ignifugant tip P: $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2CONH-CH_2-OH$

- ignifugant tip PCN: $[H_2N(CH_2-CH_2-C=N)]_3PO_4^+$

- ignifugant tip P₁: $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2CONH_2$

- ignifugant tip TM: $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2CO-NH-CH_2-NH-C(=O)-NH-CH_2-OH$

- ignifugant tip TM-1: $(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2CO-NH-CH_2-NH-C(=O)-NH_2$

- ignifugant tip UP: Polifosfat de amoniu.

- trihidrat de aluminiu

- clasa a II-a cu reziduu max. 5% pe sita de 45 microni;

- micronizat - Hidral.

Aceștia sunt agenți de ignifugare clasici, utilizați pe scară largă, produși de CEPRAL Slatina, grupa Oradea.

Polifosfat de amoniu PHOS CHEK P/30 recomandat pentru acoperiri ignifuge de tip intumescent produs de firma Monsanto Che. Co. USA.

Produsele pelicologene care s-au elaborat pentru testarea ignifuganților de mai sus au fost:

1. Grund emulsionat;
2. Lac incolor acrilic.

IX.1.3.1. Experimentări de ignifugare a grundului emulsionat

Grundul emulsionat este un produs pelicologen pe bază de dispersie apoasă copolimeră vinil-acrilică AZACRIL REL 22, destinat aplicării ca prim strat pentru binate sau alte suporturi lemnoase.

În prima instanță s-au efectuat probe de compatibilitate ale rășinii copolimer virilice AZACRIL REL 22 cu ignifuganții prezentați mai sus.

Rezultatele acestor teste de compatibilitate sunt date în tabelul nr. 66 (% agent ignifugant se referă la agentul ignifugant 100%).

Tabel nr. 66. Compatibilitatea rășinii emulsionate AZACRIL Rel 22 cu diferiți agenți ignifuganți

Rășina/ignifugant	20	10	4	2	1,3	1
P	C	C	C	C	C	C
P1	IC	IC	-	-	-	-
PCN	IC	IC	-	-	-	-
TM	C	C	C	C	C	C
TM-1	PC	IC	IC	-	-	-
UP	C	C	C	C	C	C
Trihidrat de Al clasa a II-a	C	C	C	C	C	C
Hidral	C	C	C	C	C	C
PHOS CHEK P/30	C	C	C	C	C	C

C - compatibil; PC - parțial compatibil; IC - incompatibil

Tabel nr. 67. Rezultatele testului de determinare a inflamabilității peliculelor de grunduri emulsionate ignifugate și a probei maror

Caracteristica	Proba maror	Ignifugant UP					Ignifugant UP			Trihidrat de Al clasa II			Hidral		Ignifugant PHOS CHEK P/30	
		1	2	3	7	8	9	10	11	12	13	14				
Subst. activă, %	-	5	10	15	5	6	7,5	9,2	19,6	9,2	19,6	10	11	12	13	14
Gros. peliculă, microni	55	60	110	115	115	60	65	55	100	90	100	55	100	90	100	115
Viteza de ardere, mm/sec.	30	-	-	-	-	-	-	15	-	11,1	-	15	-	11,1	-	2
Timpul de ardere, sec	5	25	4	3	30	9	8	10	17,5	13	10	10	17,5	13	10	75
Propagarea ardenii, mm	ardere totală	37	140	141	130	136	137	ardere totală	126	ardere totală	130	ardere totală	126	ardere totală	130	ardere totală
Pieredere de masă, %	-	75	3,5	3,4	5,2	5,1	5,4	-	-	-	6	-	-	-	6	-
Observații	sursa de flacără menținută 5 sec. arde cu flacără	arde mochnit fără flacără					sursa menținut 5 sec.			pelicula topește la început se întrerupe contactul cu flacără	arde cu flacără	topește la început se întrerupe contactul cu flacără	arde cu flacără			

Pe baza tabelului nr. 66 s-au ales pentru experimentări următorii agenți ignifuganți:

- ignifugant P, UP, TM;
- hidrat de aluminiu clasa a II-a; Hidral;
- PHOS CHEK P/30.

Probele de produse aditivare au fost testate din punct de vedere a reproductibilității caracteristicilor fizico-chimice și mecanice ale produsului comparativ cu grund S 8341 (proba martor) constatându-se încadrarea acestora în valorile prevăzute în caietul de sarcini al grundului emulsionat G 8341 cu excepția probelor aditivare cu agent ignifugant tip P. În cazul acestor probe s-a constatat o înmuiere a peliculei de grund, cu efecte negative asupra uscării, durității precum și a rezistenței la blocking a epruvetelor de lemn vopsite cu aceste probe de grund ignifugat. În consecință acest tip de ignifugant (tip P) a fost eliminat pentru faza următoare a testărilor.

Cu probele de grund emulsionat aditivare cu agenți ignifuganți selectați, precum și cu o probă de grund emulsionat G 8341 (proba martor) s-au tras pelicule pe folie de PE, pelicule care au fost desprinse de suportul de PE după 24 ore de la aplicare, menținute timp de 7 zile la temperatura camerei pentru uscare și condiționare, apoi au fost tăiate la dimensiunile prevăzute în STA 7015-81 și supuse în continuare testului de determinare a inflamabilității conform STAS 7015-81 pe un dispozitiv de aprindere a filmelor executat conform STAS 7015-81 la laboratorul Uzinelor Textile Timișoara.

La fiecare probă de grund ignifugat (corespunzătoare unei anumite concentrații de agent ignifugant) precum și la proba martor de grund s-au efectuat 5 filme (la dimensiuni conform STAS 7015-81).

Rezultatele testului de determinare a inflamabilității peliculelor de grunduri ignifugate și probei martor sunt date în tabelul nr. 67.

Valorile date pentru fiecare probă de grund ignifugat reprezintă valoarea medie a celor 5 determinări efectuate pentru fiecare probă în parte.

În cazurile în care s-au putut cântări filmele înainte și mai ales după ardere s-a calculat și pierderea de masă a filmelor arse (parametru dat în plus față de STAS 7015-81).

Din datele prezentate în tabelul nr. 67 rezultă că probele nr. 2, 3, 7, 8, 9 respectiv cele cu ignifugant UP și TM au prezentat o propagare mică a arderii comparativ cu celelalte probe care au avut propagări mai mari sau au ars complet. În cazul probelor nr. 11 și 13 cu trihidrat de aluminiu clasa II și respectiv Hidral testul nu a fost concludent deoarece pelicula de grund ignifugat s-a topit imediat după contactul cu flacăra rămânând astfel o gaură în peliculă întrerupându-se astfel contactul acesteia cu sursa de ardere.

Din probele 1, 2, 3, 7, 8, 9 au fost trimise mostre la Institutul Național al Lemnului, București, în scopul testării acestora pe epruvete de lemn rășinos la ardere conform STAS 652-74.

IX.1.3.2. Experimentari de Ignifugare a lacului incolor acrilic

În ultimul timp cerințele pentru finisarea reperelor și ansamblurilor din lemn (lambriuri, căsuțe, cabane) prevăd realizarea acoperirilor de formă protecție transparentă sub care să fie vizibilă textura lemnului. S-au efectuat o serie de experimentări de ignifugare elaborându-se rețete la lacuri incolor ignifugate acrilice.

S-au elaborat două probe de lac acrilic:

- proba 15 concentrația în substanță activă 4,5%;
- proba 16 concentrația în substanță activă 9%.

Probele de lac acrilic ignifugat 15 și 16 se prezintă ca niște suspensii (asemănător lacului mat 2137).

Acestor probe de lacuri acrilice ignifugate li s-au efectuat analizele de vâscozitate, aspect ca atare, aspect peliculă, uscare, aderență pe lemn comparativ cu o probă de lac acrilic neignifugat. Rezultatele sunt date în tabelul nr. 68.

Tabel nr. 68. Caracteristicile probelor de lac

Nr. crt.	Caracteristici	Lac incolor neignifugat	Proba 15	Proba 16
Produs lichid				
1.	Aspect	lichid omogen, gălbui, clar.	suspensie vâscoasă galbenă	suspensie vâscoasă galbenă
2.	Timp de scurgere φ4 mm, 20°C, sec	61	53	63
Pelicula				
3.	Aspect	semilucios	semimat	mat
4.	Uscare - la praf, min. - tip C, ore	8 1	11 2	15 2
5.	Aderență (1 mm)	B	B	B

Aplicate pe lemn rășinos (brad) aceste probe de lac acrilic ignifugat (atât cu pensula cât și prin pulverizare cu pistol) au dat pelicule transparente semimate sub care este vizibilă textura lemnului (chiar și când au fost aplicate 5 straturi). Din aceste probe de lac incolor ignifugat precum și din proba martor (neignifugat) s-au tras pelicule pe folie de PE în scopul supunerii lor la testul de determinare a inflamabilității (STAS 7015-81).

În urma determinărilor efectuate asupra peliculelor din probele de mai sus conform STAS 7015-81 pe dispozitivul de aprindere executat la UTT s-au obținut următoarele rezultate (tabel nr. 69). (Pentru fiecare probă au fost efectuate 5 determinări, în tabel este dată valoarea medie a acestora.)

Tabel nr. 69. Rezultatele testului de determinare a inflamabilității peliculelor de lac incolor acrilic ignifugate cu TM-1 și a probei martor

Caracteristici	Proba martor neignifugat	Proba 15	Proba 16
Substanța activă, %	-	4,5	9
Grosime peliculă, microni	50	55	60
Viteza de ardere, mm/sec.	18,6	-	-
Timpul de ardere, sec.	8	2	-
Propagarea arderii, mm	ardere totală	137	146
Pieredere de masă, %	-	2,3	1,5
Observații	pelicula arde cu flacără mică		arderea se oprește instantaneu după îndepărtarea sursei

Conform datelor prezentate în acest tabel se poate observa că peliculele de lac acrilic incolor neignifugat au ars complet în timp ce peliculele de lac ignifugat atât cu proba 15 cât și cu proba 16 au prezentat timpi de ardere și propagări ale arderii extrem de reduse.

Pe baza rezultatelor de mai sus s-a ales proba nr. 15 în vederea testării în continuare a acesteia conform STAS 652-74, pe suport de lemn rășinos (brad).

Pentru aceasta proba nr. 15 de lac incolor ignifugat a fost aplicată pe epruvete de lemn de brad tăiat la dimensiunile 400 x 150 x 24 mm (prevăzută în STAS 652-74) astfel:

Epruveta A (3 bucăți):

1 strat grund alchidic incolor G 005-2 aplicat cu pensula

1 strat lac incolor acrilic ignifugat (proba 15) aplicat cu pensula după 24 ore de la aplicarea stratului de grund G 005-2 (consum specific 100 g/m²)

Epruveta B (3 bucăți):

1 strat grund alchidic incolor G 005-2 aplicat cu pensula

2 straturi lac incolor acrilic ignifugat (proba 15) aplicate cu pensula la 24 ore interval unul de celălalt (consum specific 200 g/m²).

Rezultatele încercării la ardere a celor două tipuri de epruvete efectuate conform STAS 652-74 au dat următoarele rezultate, tabel nr. 70.

Tabel nr. 70. Rezultatele încercărilor de ardere a epruvetelor A și B

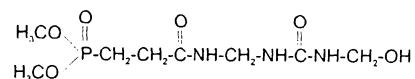
Determinarea	Limita conform STAS 652-74	Proba A	Proba B
Pierderea de masă finală a epruvetelor ignifugate (valoarea medie, %)	30	34,65	32

↳ După cum se poate vedea din tabelul nr. 70 epruvetele de lemn protejate în sistemele A și B nu s-au încadrat în limita prevăzută de STAS 652-74 în ceea ce privește pierderea finală de masă la ardere. Epruvetele B, unde au fost aplicate 2 straturi de lac acrilic perclorvinil ignifugat au prezentat pierderea de masă destul de apropiată de valoarea limită prevăzută în STAS (32% față de 30%).

IX.1.4. Concluzii la studiile experimentale privind eficacitatea ca ignifuganți a unor fosfonați

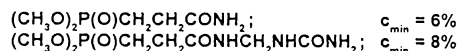
1. Au fost elaborate tehnologiile de obținere a N-metilol o,o'(dimetilfosfono 3-propionamidei) utilizat ca ignifugant pentru tratarea materialelor celulozice.

2. Testele de ardere verticală au demonstrat proprietățile de retardanță la flacără a unui nou fosfonat cu azot conținând resturi ureice-N-metilolate (nedescrie în literatura de patente) care se pretează ca ignifugant pentru țesături celulozice cu efect permanent (rezistent la cel puțin 10 spălări). Formula chimică a acestui ignifugant este:

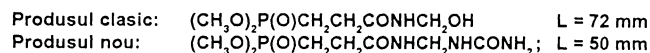


3. Rezultatele comparative ale testelor de ardere verticală ale țesăturilor din bumbac tratate ignifug cu acest produs nou și respectiv produsul clasic consacrat pe piața mondială (Pyrovatex CP) au demonstrat că rezultatele sunt favorabile noului produs în ciuda conținutului mai scăzut de fosfor, ceea ce denotă importanța efectului sinergetic al atomului de azot asupra atomului de fosfor:

a) Au fost determinate concentrațiile minime de produs uscat pe țesătură necesare pentru realizarea unui efect ignifug lavabil (altfel spus gradul de încărcare cu ignifugant după uscarea) și s-au obținut următoarele rezultate:

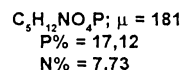
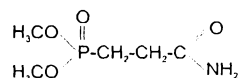


b) Lungimea zonei carbonizate, după 10 spălări mecanice în cazul unei ignifugări nelavabile cu produsele N-metilolate, la aceeași concentrație în flotă este după cum urmează:



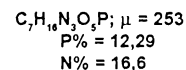
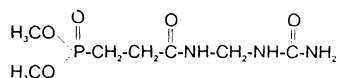
4. Efectul economic al avantajelor aduse de sinteza unor fosfonați cu un conținut mai bogat în azot (în special cu resturi ureice) poate fi apreciată din următorul calcul comparativ:

Fosfonat clasic



$$-\Delta\%P = 28,1$$

Fosfonat nou



$$+\Delta\%N = 120\%$$

Adică:

Noul tip de fosfonat asigură pe seama restului ureidic grefat creșterea conținutului procentual de azot cu cca 120% ceea ce permite scăderea conținutului procentual de fosfor cu cca 28,1%, în condițiile în care proprietățile de retardanță la flacără sunt identice cu cele ale produsului clasic.

Acest aspect este foarte important dacă se are în vedere faptul că pe plan mondial fosforul este considerat un element deficitar iar prețul de cost este incomparabil mai ridicat decât al azotului.

5. Au fost încercate mai multe variante de N-metilolare a o,o'(dimetilfosfono)-3-propionamidometilenureei și anume:

a. Metilolare cu para-formaldehidă

b. Metilolare cu formol în soluție apoasă 30% în raporturile molare fosfonat : formol = 1 : 1,1 și 1,2

c. Metilolare cu formol în soluție apoasă în prezență de urotropină și s-a stabilit că rezultatele cele mai bune se obțin cu formol în soluție apoasă la un raport molar 1 : 1,1 la temperatura de 60°C, pH = 8,5 și timp de reacție $\tau = 1$ h.

6. Au fost stabilite valorile optime ale parametrilor de lucru la faza de condensare pentru fixarea chimică a efectului de rezistență la flacără de suportul textil:

Proces tip "pad-dry-cure"

- Impregnare pe fular: grade de încărcare 100% H_3PO_4 80% = 10 g/l
- Uscare: t = 80-100°C grade încărcare = 25%
- Condensare: t = 150°C $\tau = 5$ min
- Neutralizare: Na_2CO_3 : 300 g/l \rightarrow pH_{final țesătură} = 8,5-9
- Uscare t = 100-120°C

Rețetă de impregnare:

- 360 g/l O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree-N-metilolată
- 120 g/l rășină melaminformaldehidică eterificată
- 25 g/l H₃PO₄ 85%

7. Au fost evaluate experimental eficacitățile unor fosfonați cu azot pentru protecția lemnului și s-au stabilit următoarele:

a. N-metilol-O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamidă ($(H_3CO)_2P(O)CH_2CH_2\overset{O}{\underset{|}{C}}-NH-CH_2-OH$) la nivelul concentrației aplicate (35%) este bine absorbită de lemnul de brad fapt ce face ca la suprafața acestuia să nu se genereze un strat barieră care să modifice culoarea sa naturală.

b. Ignifugantul preparat pe baza unei soluții apoase de 35% O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree-N-metilolată prezintă eficacitate ignifugă pentru lemnul tratat prin procedee de imersie simplă (24 ore) și băi calde-reci. Imersia de 4 ore a fost inefficientă, pierderea de masă depășind limita înscrisă în STAS (31,5 față de 30%).

c. Ignifugantul preparat pe baza unei soluții apoase de 30% O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree-N-metilolată ($(H_3CO)_2P(O)CONHCH_2NHCONHCH_2OH$) aplicat prin pensulare prezintă eficacitate ignifugă și urmează continuarea lucrărilor pentru aplicarea comparativă a procedeelelor prin imersie și băi calde și reci.

d. Soluția apoasă de 30% O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree-N-metilolată aplicată prin pensulare nu a prezentat eficacitate ignifugă. Urmează continuarea lucrărilor de experimentare la concentrații mai ridicate și de aplicare a tehnologiilor prin imersie și a procedeelelor băi calde-reci.

e. Soluția apoasă de 30% o,o'(dimetilfosfono)-3-propionamidă a prezentat eficacitate ignifugă numai în procedeele de imersie (24 ore) și pensulare. În procedeele băi calde-reci nu a fost eficace.

f. Pierderea de masă a epruvetelor tratate cu Ignifugant P, în concentrație de 35% a fost cu puțin sub 30% în cazul tratării prin imersie timp de 6 ore (~28%) și în jurul valorii de 25% în cazul tratării vid-presiune.

g. Ignifugantul pe baza unei soluții de 35% o,o'(dimetilfosfono)propionamidă și 3% acid boric a dat rezultate mult mai bune decât în cazul singular. În acest fel toate procedeele de aplicare au dat rezultate bune (la tratarea prin imersie 6 ore, imersie 24 ore și pensulare 3 reprize) și foarte bune (în cazul tratării prin băi calde-reci și îndeosebi prin procedeele vid-presiune).

h. Absorbțiile cele mai mici de soluție s-au înregistrat la procedeele prin imersie de 6 ore, acestea crescând în ordine la tratarea prin imersie 24 ore, băi calde-reci, vid-presiune.

i. În cazul aplicării prin pensulare s-a constatat că, consumul de soluție este mai mare la epruvetele nerindeluite decât la cele rindeluite, fenomen explicabil prin aceea că prin rindeluire se obțin unele căi de pătrundere a lichidelor în lemn, crescând în același timp suprafața specifică la cele nerindeluite.

8. A fost efectuat un studiu experimental preliminar pentru realizarea unor produse peliculogene destinate protecției ignifuge a lemnului și a suportului lemnos cu utilizarea fosfonaților cu azot sintetizați. Produsele peliculogene care s-au elaborat pentru testarea ignifuganților de mai sus au fost:

1. Grund emulsionat - (dispersie apoasă copolimer vinil-acrilică)
2. Lac acrilic incolor

a. Probele de produse aditivate au fost testate din punct de vedere al compatibilității caracteristicilor fizico-chimice și mecanice ale produsului comparativ cu grund S 8341 (proba martor) constatându-se încadrarea acestora în valorile prevăzute în caietul de sarcini al grundului emulsionat G 8341 cu excepția probelor aditivate cu agent ignifugant tip *N-metilol-O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamidă* când s-a constatat o înmuiere a peliculei de grund cu efecte negative asupra uscării și durității precum și a rezistenței la blocking a epruvetelor de lemn vopsite. Cu probele de grund emulsionat aditivate cu agenți ignifuganți selectați, precum și o probă de grund emulsionat G 8341 (proba martor) s-au tras pelicule pe folie de P.E., pelicule care au fost desprinse de suportul PE după 24 ore de la aplicare, menținute timp de 7 zile la temperatura camerei pentru uscare și condiționare, apoi au fost tăiate la dimensiunile prevăzute de STAS 7015-81 și supuse în continuare testului de determinare a inflamabilității conform STAS 7015-81 pe un dispozitiv de aprindere a filmelor executat conform STAS 7015-81 la Laboratorul de cercetare U.T.T.-S.A. La fiecare probă de grund ignifugat (corespunzător unei anumite concentrații de agent ignifugant) precum și la proba martor de grund s-au efectuat 5 filme. În cazurile în care s-au putut cântări filmele înainte și mai ales după ardere s-a calculat și pierderea de masă a filmelor arse (parametru dat în plus față de STAS 7015-81).

b. Rezultatele experimentale au demonstrat că probele realizate cu produsul *N-metilol-O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree* au prezentat o propagare mică a arderii comparativ cu celelalte probe care au avut propagări mai mari sau au ars complet.

c. Au fost experimentate două probe de lac acrilic, una cu concentrația de 4,5% substanță activă și una de 9%. Aplicate pe lemn rășinos (brad) aceste probe de lac acrilic ignifugat (atât cu pensula cât și prin pulverizare cu pistol) au dat pelicule transparente semimate sub care este vizibilă textura lemnului (chiar și când au fost aplicate în 5 straturi). Din aceste probe de lac incolor ignifugat cât și din proba martor (neignifugat) s-au tras pelicule pe folie de PE în scopul supunerii lor la testul de determinare a inflamabilității (STAS 7015-81).

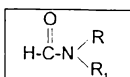
d. Datele experimentale au arătat că peliculele de lac acrilic incolor neignifugat au ars complet în timp ce peliculele de lac ignifugat (cu ambele concentrații de 4,5% și 9%) au prezentat timpi de arderemai mari și propagări ale arderii extrem de reduse.

IX.2. Cercetări experimentale preliminare privind eficacitatea unor noi compuși ca aditivi de combustibili și lubrefianți

IX.2.1. Aditivi de benzine cu efect "ORR" (reducerea creșterii de cifră octanică necesară)

În anul 1980, cercetătorul american Frost. A. Keneth Jr. de la firma "Chevron Research Company" din San Francisco a patentat un nou tip de compoziții carburante cu cifră octanică medie conținând două tipuri de derivați și anume:

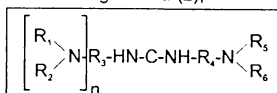
1. derivați N,N-bis(β-alcil) formamide cu formula (1)



(IX.2.1.1)

unde: R și R₁ sunt resturi alchil C₁-C₉, astfel încât suma totală a atomilor de carbon să fie cuprinsă între 7 și 11 și

2. derivați de uree cu formula generală (2);



(IX.2.1.2)

unde $n = 0, 1$

R₁, R₂, R₅, R₆ = C₁-C₁₀ (alchil)

R₃, R₄ = alchilen cu C₁-C₁₀.

Aceste compoziții carburante se utilizează în motoarele cu ardere internă cu aprindere prin scânteie.

În scopul realizării unor motoare de automobile care să funcționeze cu benzine neetilate (se știe că există tendința mondială de scoatere de pe piața mondială a benzinelor etilate pe motive de toxicitate) s-a pus problema realizării unor benzine care să aibă o cifră octanică suficientă pentru a evita "bătăile" (knocking) motorului și respectiv a evitării efectelor nedorite determinate de acestea.

Problema "cheie" este în domeniul valorii așa-numitei cifre "ORI" ("octane requirement increase") care este determinată de depunerile în camerele de combustie.

Problema de bază a "ORI" constă în următoarele: orice motor când este nou necesită un carburant cu cifră octanică minimă în scopul asigurării unei funcționări fără "șuierat" ("pinging" sau "bătăi").

Întrucât motorul este exploatat cu același tip de benzină, această cifră octanică crește și, în majoritatea cazurilor, dacă motorul funcționează cu același tip de combustibil pentru o perioadă îndelungată, se va ajunge la un echilibru. Aceasta este determinată, cel puțin aparent de **cantitatea de depuneri în camera de combustie**.

De obicei acest echilibru este stabilit după 5000-15000 mile de exploatare.

Creșterea de cifră octanică necesară la echilibru în cazul benzinelor comerciale poate varia de la 5-6 unități octanice până la cel mult 12-13 unități, depinzând de compoziția benzinei și destinația motorului.

Ce înseamnă din punct de vedere practic această creștere a C.O. ?

Spre exemplu, un motor care funcționa cu o cifră octanică necesară C.O. = 85, ar putea necesita numai după câteva luni de funcționare o benzină cu o cifră octanică de 97 pentru o funcționare optimă ceea ce înseamnă că este necesară o benzină etilată, pentru a se ajunge la o asemenea cifră, iar în cazul benzinelor neetilate, această problemă înseamnă în ultimă instanță creșterea cifrei octanice prin creșterea conținutului de aromate.

Din această cauză a apărut necesitatea găsirii unor **compoziții de benzine neetilate care să tempereze creșterile de cifră octanică necesară**.

Aceste compoziții contribuie la minimizarea creșterii de cifră octanică în motoarele în care sunt utilizate comparativ cu motoarele cu carburant clasic.

Aceste compoziții de carburant constau dintr-o proporție preponderentă de carburant pe bază de hidrocarburi distilate de tipul benzinei și o proporție mai mică de dialchilformamidă cu formula:



Compozițiile de carburant nu vor conține mai mult de 0,1 g Pb/gallon de preferință nu mai mult decât 0,005 g Pb/gallon.

Proporția de N,N dialchilformamidă utilizată în scopul moderării creșterii de C.O. necesară (stabilizării) va fi în domeniul 800-10.000 ppm, de preferință între 1.000-3.000 ppm.

Pe de altă parte, atunci când se impune îndepărtarea depunerilor formate anterior în camera de combustie, motorul va trebui exploatat cu o compoziție de carburant care conține o concentrație foarte mare de formamidă ce poate urca până la 15%.

Aceste compoziții carburant - curățitor vor conține o proporție mai mare de N,N dialchilformamidă, de ordinul 3 până la 15, de dorit 5 până la 12%.

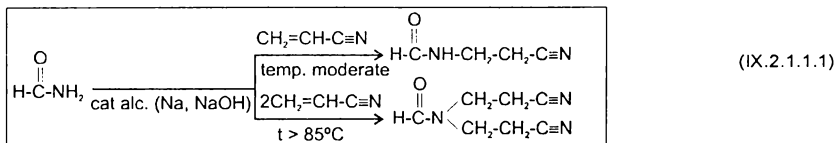
IX.2.1.1. Compuși cu structură amidică

Parte experimentală



Există două variante de bază pentru sinteza acestui produs:

A.1. β-Cianoetilarea formamidei conform schemei:

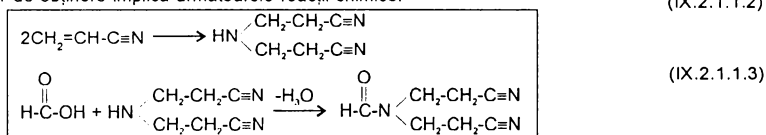


Formamida poate forma atât derivați monosubstituiți cât și disubstituiți în funcție de excesul de AN utilizat. Adăția formamidei la AN are loc ușor în prezența catalizatorilor alcalini (Na sau NaOH). La temperaturi moderate și cu un exces de formamidă se formează cu randamente bune 2-formilaminopropionitrilul, în schimb la temperaturi peste 85° și cu un exces de AN, predomină N,N-bis-(β-cianoetil)formamida.

Metoda prezintă dezavantajul că reacția nu este selectivă și implică formamida ca materie primă.

A.2. Obținerea N,N-bis-(β-cianoetil)formamidei plecând de la NH₃ și acrilonitril.

Chimismul reacțiilor de obținere implică următoarele reacții chimice:



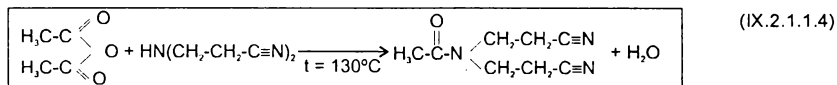
În ce privește obținerea N,N-bis-(β-cianoetil)aminei, la capitolul VIII.1.1 au fost prezentate rezultatele studiului experimental pentru stabilirea condițiilor optime de lucru cât și instalația experimentală la faza pilot pentru β-cianoetilarea amoniului gazos în flux continuu.

B. Rezultatele experimentale prin reacția de acilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei și caracterizarea N,N-bis-(β-cianoetil)formamidei

Cercetări la nivel de laborator

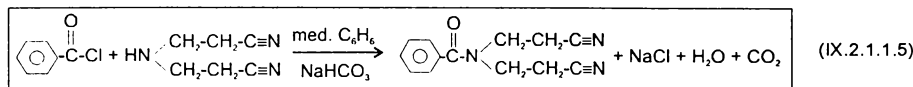
În studiul experimental de laborator s-au utilizat (în afară de acidul formic) mai multe tipuri de agenți de acilare și anume: acizi monocarboxilici, cloruri acide, anhidride acide, care reacționează cu cantitatea stoichiometrică de N,N-bis-(β-cianoetil)amina la temperaturi cuprinse între 100 și 200°C, conform reacțiilor prezentate în continuare:

1. Acilarea N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu anhidridă acetică decurge astfel [82]:



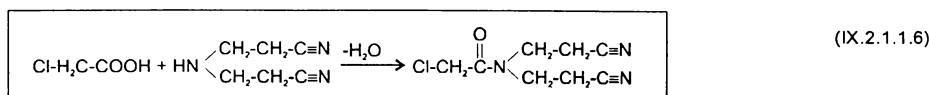
Experimentările de laborator au demonstrat că, cantitatea practică necesară de (CH₃CO)₂O este aproape dublă față de cea calculată conform stoichiometriei.

2. Acilarea N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu clorură de benzoil decurge astfel [83]:

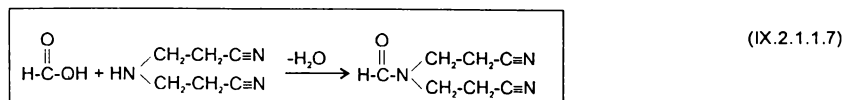


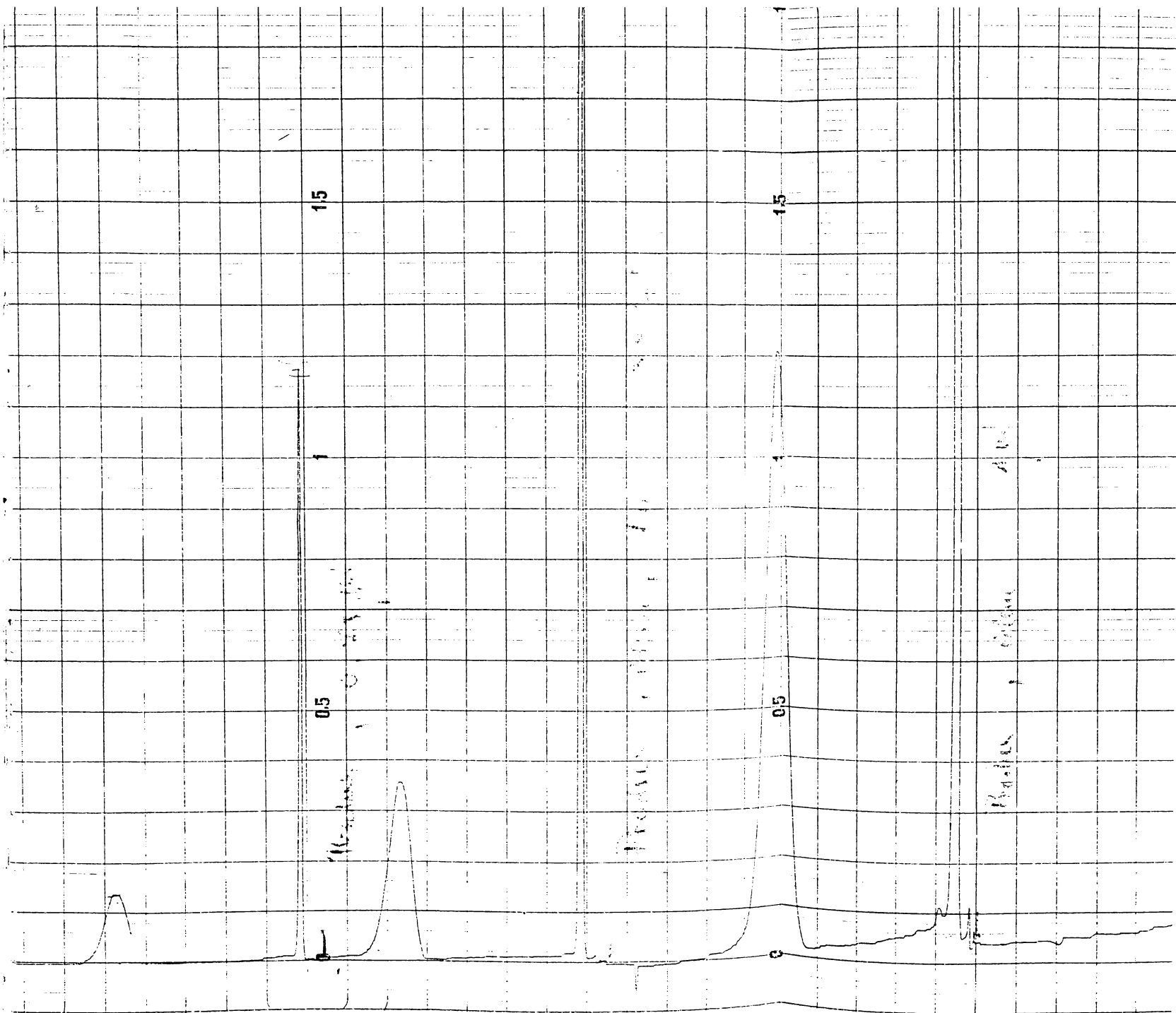
Randamentul maxim în condițiile utilizării unei cloruri de benzoil (p.a.) ("Reactivul" București) a fost de 80%.

3. Acilarea cu acid cloracetic a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei decurge conform schemei [84]:



4. Acilarea N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu acid formic:





Modul de lucru:

Reactanți: Acidul formic s-a folosit în două forme de prezentare: 99% și 80% N,N-bis-(β-cianoetil)amina s-a utilizat sub formă distilată pentru îndepărtarea apei și a nereacționalelor din compoziția amestecului brut rezultat la β-cianoetilarea amoniacului în soluție. Analiza gaz-cromatografică a unui asemenea amestec brut (vezi figura alăturată) a dus la următoarea compoziție procentuală: $x_1 = 0,20\%$; $x_2 = 2,70\%$; $x_3 = 2,9\%$; AN = 21,11%, $x_4 = 0,71\%$; N,N bis (β-cianoetil)amina = 72,38%. Compoziția amestecului de amine rezultat la distilarea sub vid ($p = 20 \text{ mm Hg}$) este:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}\% &= 0,4 \\ \text{HN}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2\% &= 94,4 \\ \text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_3\% &= 5\% \end{aligned}$$

S-au folosit 190 g de produs intermediar distilat.

Calculul cantității necesare de H-COOH 80%

$$\begin{aligned} 123 \text{ g } \text{HN}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2 &\dots\dots\dots 46 \text{ g H-COOH} \\ 190 \cdot 0,944 \text{ g } \text{HN}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2 &\dots\dots\dots x_1 \end{aligned}$$

$$x_1 = \frac{190 \cdot 0,944 \cdot 46}{123} = 67 \text{ g H-COOH } 100\%$$

$$\begin{aligned} 70 \text{ g } \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} &\dots\dots\dots 46 \text{ g H-COOH} \\ 190 \cdot 0,004 \text{ g } \text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N} &\dots\dots\dots x_2 \text{ g H-COOH} \end{aligned}$$

$$x_2 = \frac{190 \cdot 0,004 \cdot 46}{70} = 0,499 \text{ g H-COOH } 100\%$$

Cantitatea totală de H-COOH, $x = x_1 + x_2 = 67 + 0,5 = 67,5 \text{ g H-COOH}$.

S-a utilizat un exces de 10% față de cantitatea teoretică necesară $m_{\text{tot}} = 74,25 \text{ g}$.

$$\text{Masa soluției de H-COOH } 80\% = \frac{74,25 \cdot 100}{80} = 98,8125 \text{ g soluție } 80\% \text{ HCOOH.}$$

Modul de lucru:

1. Varianta fără solvent:

Într-un balon de sticlă cu $V = 500 \text{ l}$, prevăzut cu 4 gături, echipat cu agitator, termometru, refringerent ascendent și pâlnie de picurare se introduc 190 g de N,N-bis-(β-cianoetil)amină și sub agitare la temperatura de 40°C se adaugă în picături 98,8125 g de soluție apoasă 80% H-COOH. Are loc o creștere a temperaturii (70°) masei de reacție pe seama efectului exoterm al reacției de acilare.

După adăugarea întregii cantități de acid formic se ridică temperatura masei de reacție până la temperatura de reflux, unde se menține timp de 3 h pentru perfectarea reacției ($t = 120^\circ\text{C}$).

În continuare se schimbă refringerentul ascendent cu unul descendent pentru distilarea apei și a acidului formic în exces.

Distilarea este condusă în 2 trepte: în prima treaptă distilarea este condusă la presiune normală, iar apoi în vid pentru eliminarea completă a apei și a acidului formic. Se obțin cca 250 g de produs alb-gălbui, limpede, de consistența mierii. Produsul a fost supus analizei elementare și i s-a determinat masa moleculară prin metoda presiunii osmotice. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul nr. 74.

Tabel nr. 74. Rezultatele analizei elementare a produsului de formilare a N,N-bis-(β-cianoetil)-aminei

Valoarea	Compoziția elementară				Masă moleculară μ
	C%	H%	N%	O%	
Găsită	55,12	5,89	27,25	11,74	150±2
Calculată (C ₄ H ₈ N ₂ O):	55,62	5,96	27,81	10,59	151

Diferența de masă moleculară cât și diferențele de compoziție se explică și pe seama conținutului de apă de cca 3-4% determinat prin metoda Karl-Fischer.

2. Varianta în benzen după perfectare

Pentru obținerea unui produs de puritate mai ridicată s-a procedat la introducerea de solvent (benzen) după etapa de perfectare a reacției. În acest fel apa a fost eliminată din compoziția produsului final sub forma unui azeotrop benzen-apă. Volumul de benzen adăugat la o șarjă de lucru ca cea din exemplul de mai sus a fost de $V = 250 \text{ ml}$.

Cantitatea de produs obținută a fost de 245 g de N,N-bis-(β-cianoetil)-formamidă cu următoarele caracteristici prezentate în tabelul nr. 75.

Tabel nr. 75. Proprietățile fizice ale N,N-bis-(β-cianoetil)formamidei

Aspect	Masă moleculară	Indice de refracție la t = 20°C	Vâscozitate [CP]	Densitate [g/cm³]
lichid vâscos slab gălbui	151	1,4810	330	0,932

Produsul prezintă miros slab de amoniac și este miscibil cu apă în orice proporție. pH-ul soluției de 10% în apă este de 7%.

Produsul este solubil în cloroform, parțial solubil în eter, miscibil în tetraclorura de carbon, iar în toluen formează o peliculă uleioasă.

Spectrul IR al produsului anhidricat (fig. 79) a pus în evidență următoarele benzi de absorbție (cm⁻¹):

- 3310 (specifică grupării -N-C=O amidice)
- 2230-2240 (specifică grupării -C≡N)
- 2940
- 2850
- 1660

- 1435 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}- \end{array}$ amidice)

Structura de tipul $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ a fost confirmată și de semnalele caracteristice obținute prin spectroscopie

de rezonanță magnetică nucleară (fig. 80). În continuare este descrisă o metodă de analiză calitativă a N,N, bis (β-cianoetil)formamidei prin cromatografie pe hârtie [85].

C. Analiza calitativă a N,N-bis-(β-cianoetil) formamidei prin metoda cromatografiei pe hârtie

Metoda se bazează pe transformarea amidelor în hidroxamați care sunt puși în evidență de FeCl₃. Soluțiile de amide care se analizează se prepară cu concentrație de 1,0 M în apă. Se aplică pe hârtie Watman nr. 1 o cantitate de aproximativ 0,002 ml. După aplicare, hârtia se usucă și se introduce în cuva de eluție în care atmosfera a fost saturată cu soluția de eluare timp de 30 minute.

Soluția de eluare este compusă dintr-un amestec de toluen-etanol (75:25) (V/V). După 2 1/2 ore cromatograma se scoate, se marchează frontul elementului și se usucă 10 minute la 100°C (etuvă) după care se stropiște cu o soluție compusă din: 80% CH₃OH, 20% apă (V/V) în care s-au dizolvat 3 g NaOH în 100 ml soluție. Soluția astfel preparată se saturează cu clorhidrat de hidroxilamină. Această soluție este stabilă doar după o săptămână la 5°C. După stropire, cromatograma se usucă la 100°C timp de 10-30 minute. Acest timp este necesar pentru transformarea amidei în hidroximiat, el este variabil funcție de timpul necesar pentru o conversie completă a amidei în hidroximiot. Amidele substituie au nevoie de un timp mai lung pentru a obține o suficientă conversie a amidei în hidroximiot.

Prin stropire cu soluție de FeCl₃ • 6H₂O 1% în 90% metanol și 10% HCl concentrat (V/V) pe fundalul galben dat de FeCl₃ apare spotul de culoare roz specific amidelor, care în decurs de 24 ore se colorează în negru.

Acest procedeu este o metodă rapidă de separare a amidelor alifatiche. În tabelul nr. 76 sunt date valorile R_f pentru diferite tipuri de amide.

Tabel nr. 76. Valorile R_f pentru diferite tipuri de amide

Amida	Formamida	Metilformamida	Acetamida	Propionamida	Acrilamida
R _f	0,08	0,18	0,13	0,26	0,21

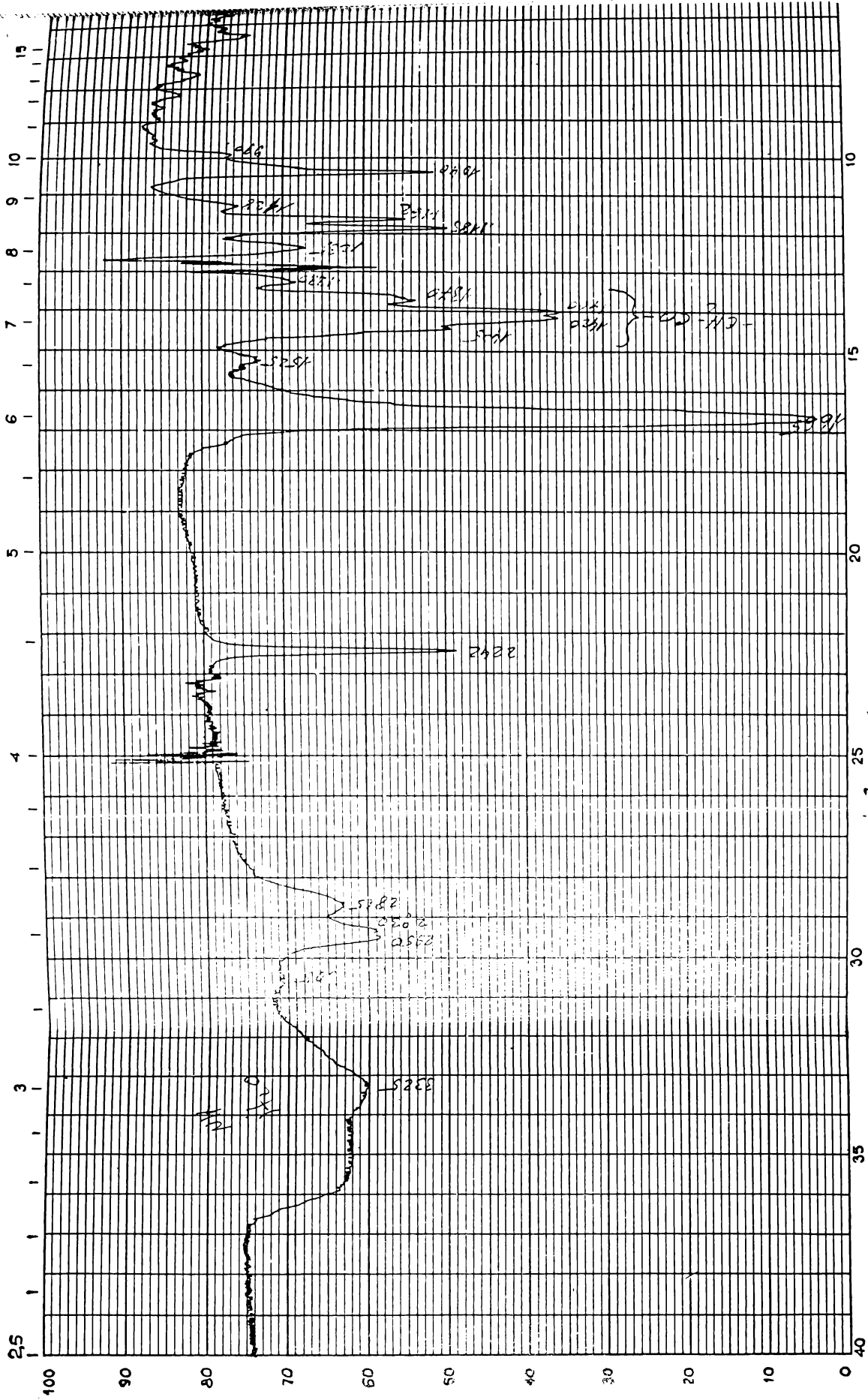
Mod de lucru la obținerea N,N-bis-(β-cianoetil)amidei într-o instalație pilot [41]

Într-un reactor Simax V = 50 l, prevăzut cu agitator, serpentină interioară de încălzire și un refringerent tip QVF cu l = 1 m, se introduc 20 kg N,N-bis-(β-cianoetil)amina rezultată prin distilarea unui amestec brut de amine rezultată în procesul de β-cianoetilare a NH₃. Se încălzește masa de reacție până la temperatura de 30°C și sub agitare se pornește adăugarea treptată a 11 l de soluție de acid formic de concentrație de 80%. Adăugarea se face încet în decurs de 4 ore, timp în care temperatura se ridică de la sine la 70°C. În continuare, masa de reacție se încălzește timp de 4 ore la temperatura de 125°C și se menține la această temperatură timp de 6 ore (utilizând un condensator de reflux). După perfectarea reacției se schimbă refringentul în poziție descendent și se distilă apa și excesul de acid formic. Rezultă 28 kg de produs. Produsul astfel obținut poate fi utilizat ca aditiv de benzine cu efect de antidepunere în camera de combustie.

SPECORD

1/10 H₂O 2,91 K. Riobuen

LUPININAN PFD



Probe $\begin{matrix} O \\ || \\ H-C-N \\ | \\ CH_2-CH_2-C\equiv N \end{matrix}$
 Nr. $\begin{matrix} CH_2-CH_2-C\equiv N \\ | \\ CH_2-CH_2-C\equiv N \end{matrix}$
 Datum, Name o.s.o!

Konzentration
 Schichtdicke
 Vergleichsprobe

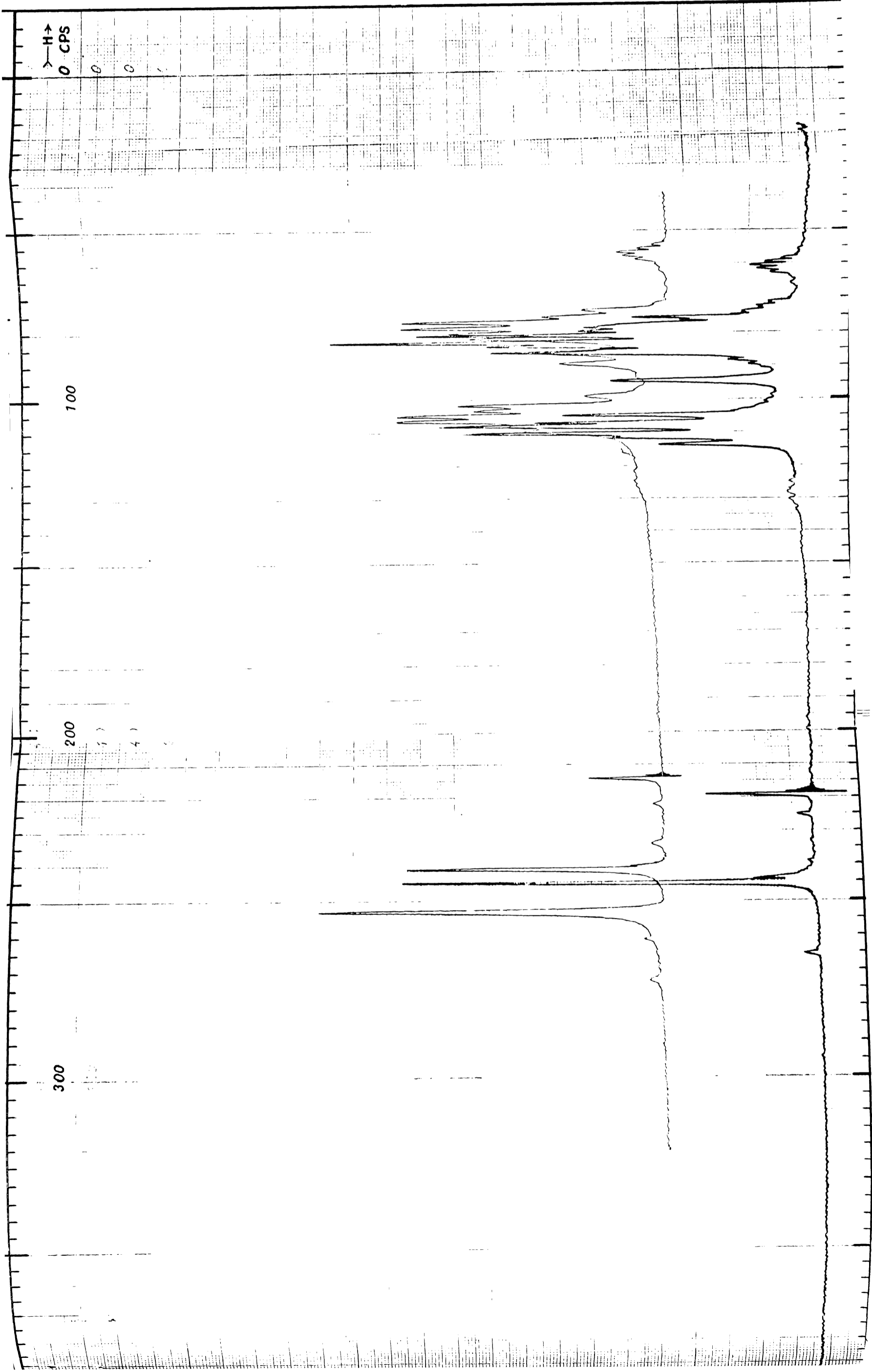
Maßstab
 Spalt
 Registrierzeit

Verstärkung
 Zeitkonstante
 Verzögerer

mit/roh

Fig. 79. Spectrul de absorbtie în IR al N,N bis (β-cianoetil)formamidei sintetizate

61 MHz MMR
 SPECTRUM NO. 353
 OPERATOR: H. Mueser DATE: 11.01.82
 SAMPLE: Leptin



REFERENCE	411000	°C	
SOLVENT	Acetone	Hz	
TEMPERATURE	66.0		
FREQ. RESPONSE	8		
HF GAIN	11		
AF GAIN			
R. F. ATTENUATOR			
SWEEP TIME	100	SEC	
SWEEP WIDTH	1000	Hz	
SWEEP OFFSET	0	Hz	
SPECTRUM AMP.	2		
AF GEN. LEVEL	6		
MODUL. INDEX 2 MHz			
MODUL. INDEX 2-3 MHz			
FIELD SWEEP <input type="checkbox"/>			
FREQ. SWEEP <input checked="" type="checkbox"/>			

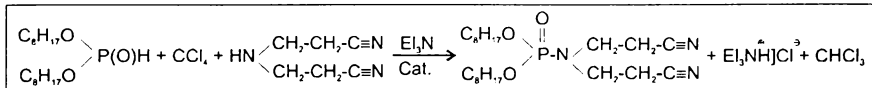
Fig. 80. Spectrul RMN al N,N-bis-(β -cianoetil)formamidei sintetizate

IX.2.1.2 Cercetări originale privind sinteza unor aditivi "ORR" pe baza reacției de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei

În scopul aprecierii calitative și cantitative a influenței atomului de fosfor (ca element central în structura unei amide) asupra efectului de moderare a creșterilor de cifră octanică necesară a apărut necesitatea sintezei unor N,N-bis-(β-cianoetil)amide în care agentul de acilare să fie un compus organo-fosforic.

Pentru a se respecta linia generală a acestei lucrări și anume: **sinteze pe bază de dialchilfosfiiți**, s-a ales reacția de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu di-(2-etil-hexil)fosfitul, conform unei reacții catalitice cu transfer interfazic, cu formarea unei fosfonamide și anume:

A. Sinteza di-(2-etil-hexil)N,N-bis-(β-cianoetil)fosforamidei [94]



Modul de lucru:

(IX.2.1.2.1)

Calculul rețetei de lucru: S-au folosit 100 g de amestec de amine rezultate prin distilarea unui amestec brut de β-cianoetilare a amoniacului cu următoarea compoziție procentuală:

$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}\%$ = 0,4
 $\text{HN(CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2\%$ = 94,4
 $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_3\%$ = 5%

123 g $\text{HN(CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2$ 306 g $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P(O)H}$ 154 g CCl_4 101 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
 $100 \cdot 0,944$ g $\text{HN(CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N})_2$ x_1 g $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P(O)H}$ x_2 g CCl_4 x_3 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

$$x_1 = \frac{200 \cdot 0,944 \cdot 306}{123} = 235 \text{ g}; \quad x_2 = \frac{200 \cdot 0,944 \cdot 154}{123} = 118 \text{ g}; \quad x_3 = \frac{200 \cdot 0,944 \cdot 101}{123} = 77,5 \text{ g}$$

Modul de lucru:

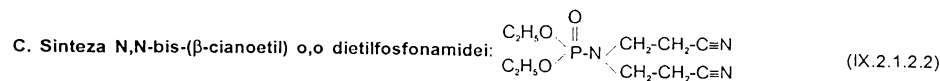
Într-un balon de sticlă cu volumul de 1 l se introduce o soluție formată din 118 g CCl_4 , 77,5 g de trietilamină și 235 g de N,N-bis-(β-cianoetil)amina de puritate 94,4%. Masa de reacție este răcită exterior până la 0°C și sub picături se adaugă în porțiuni mici 118 g de di(2-etilhexil)fosfit dizolvat în prealabil în 100 g de C_8H_{17} .

Amestecul de reacție este menținut sub agitare la temperatura camerei timp de 4 ore, se lasă peste noapte. Sărurile cuaternare de amoniu precipitate sunt filtrate iar filtratul este supus distilării sub vid pentru eliminarea solventului și a clorofomului format. S-au obținut 200 g de produs lichid uleios de consistența mierii. În mod similar a fost condusă și reacția de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu dimetilfosfit, cu formarea B. O,O'-dimetilfosfor-N,N-bis-(β-cianoetil)amidei.

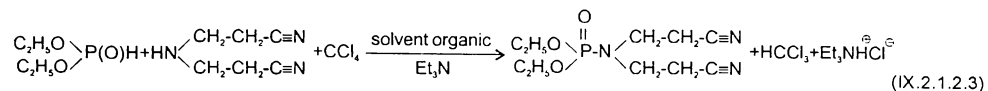
Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 77.

Tabel nr. 77. Rezultatele experimentale privind sinteza și analiza N,N-bis-(β-cianoetil) 0,0 dimetilfosforamidei

Reactanți				Compoziția aminei			Raport molar N ₂ :N ₃	Produs final			
IBPN [moli]	DMF [moli]	CCl ₄ [mli]	Et ₃ N [moli]	N ₂ %	N ₃ %	H ₂ O%		masa [g]	%P	P.t [°C] săruri	Spectre IR (cm ⁻¹)
0,5	0,5	0,5	0,5	85,18	12,39	2,01	10:1	54	11,4	207 → 260°	760-700 (P-N) 2300 (CH ₂ -CH ₂ -C≡N) 110-980 (P-O-C) 1200-100 (P=O)
0,35	0,35	0,35	0,3	81,01	16,4	2,7	7:1	48	13,7	180 → 250°	800-700 (P-N) 1350-1100 (P=O) 1070-900 (P-O-C) 2100 (CH ₂ -CH ₂ -C≡N)
0,55	0,55	0,55	0,55	89,01	11,3	-	11:1	53	16,7	160 → 240°	800-700 (P-N) 1250-1100 (P=O) 1050-900 (P-O-C) 2200 (CH ₂ -CH ₂ -C≡N)



Chimismul reacției de obținere are la bază o cataliză cu transfer interfazic:



Modul de lucru:

Într-un balon de 250 ml, prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și refringent ascendent se introduc 10,1 g trietilamină, 15,4 g tetraclorură de carbon și 13 g de N,N-bis-(β -cianoetil)amină de puritate 94,4%. Se răcește exterior masa de reacție până în intervalul 0+5°C și sub agitare se introduc în picături 30,6 g de dietilfosfit dizolvat în prealabil în 100 ml toluen. Masa de reacție se menține sub agitare timp de 5 ore la temperatura camerei, apoi se filtrează sărurile formate (clorhidrat de trietilamină și clorhidrat de N,N-bis-(β -cianoetil)amină iar filtratul este supus distilării sub vid pentru eliminarea solventului și cloroformului. Rezultă 25 g de produs cristalin fin, alb cu aspect de pudră. S-a determinat conținutul procentual de fosfor și s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 10,95$ față de $P\%_{\text{calculat}} = 11,9$ pentru formula $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$.

D. Demonstrarea experimentală a efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară ("ORR")

În scopul determinării efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară se utilizează un motor experimental pentru determinarea cifrei octanice necesare, din cadrul Laboratorului de Cercetare al Institutului de Cercetări și Inginerie Tehnologică și Proiectare Rafinării Ploiești.

Modul de lucru:

Testul presupune funcționarea motorului timp de 100 ore în condițiile și vitezele reprezentative pentru condițiile reale. După fiecare 4 ore de funcționare motorul este oprit și răcit prin recirculare de apă rece timp de 1 1/2 ore.

Testul începe cu camerele de combustie curate, când se măsoară cifra octanică necesară, din valoarea "OR₁" și după aceea la intervale de 24 ore, când au loc acumulări de depuneri (valorile OR₂, OR₃, OR₄ etc.).

Sistemul de aprindere al motorului poate fi prevăzut cu un circuit electronic care permite operatorului să urmărească aprinderea în mod individual pentru fiecare cilindru în timpul măsurării cifrei octanice necesare.

Benzinele utilizate în testul în formă clasică sunt benzine comerciale neetilate, care conțin o proporție relativ ridicată de hidrocarburi aromatice superioare.

În studiul nostru experimental s-au respectat condițiile de lucru ale testului clasic utilizând benzine neetilate numai în cazul testării eficacității N,N-bis-(β -cianoetil)formamidei.

Proporția de N,N-bis-(β -cianoetil)formamidă în benzina neetilată a fost de 2500 ppm. Testul a fost efectuat în paralel cu o probă de martor (respectiv același tip de benzină neetilată și neaditivată). Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 78.

În scopul evaluării influenței diferitelor elemente structurale și mai ales a prezenței ca atom central a fosforului, în cadrul studiului experimental efectuat s-a mărit gama compușilor organo-fosforici ce urmează a fi testați pentru acest efect. Prezența atomilor de fosfor ne-a condus la ideea înlocuirii în test a benzinei neetilate cu benzină etilată (Premium) cu cifră octanică 98. Explicația acestei modificări a fost aceea că natura depunerilor în camera de combustie diferă în cazul celor două tipuri de benzine, iar compușii organo-fosforici favorizează reducerea depunerilor în cazul utilizării de benzină etilată.

În testul de determinare a efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară, în afara compușilor din clasa amidelor și formamidelor cu resturi β -cianoetil, s-a studiat și comportarea unui fosfonat cu rest ureic și anume di(2-etilhexil)fosfono 3-propionamido-metilen-ureea a cărei sinteză a fost descrisă la paragraful VII.3.2.2. Experimentările continuă, dar ele au fost mult îngreunate din lipsa unor fonduri de finanțare (de remarcat faptul că experimentarea completă a unui asemenea aditiv la un motor cu 8 cilindri de tip Chevrolet, la o funcționare de minimum 100 ore, costă cca 1000 \$). De aceea s-a adoptat urmărirea efectului de anti-depuneri la un motor tip AUDI 80 la care benzina Premium a fost aditivată cu 0,5% aditiv.

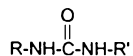
Tabel nr. 78. Tipuri de noi compuși experimentați ca aditivi de benzine cu efect de anti-depuneri

ADITIVI Formula chimică	Proportia în benzină [ppm]	Creșterea de C.O.				Examinarea la mi- crosop a camerei de combustie și a setului motor
		24 ore	48 ore	72 ore	98 ore	
Fără	-	1,8	2,9	3,95	5,0	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	2500	0,53	0,9	1,25	1,4	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_5-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_7\text{O} > \text{P}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{CO} > \text{P}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_8\text{H}_7\text{O} > \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	5000					După 20.000 km moto- rul și camera de com- bustie au rămas aproape perfect curate la analiza la microscop.

IX.2.2. Cercetări experimentale privind eficacitatea unor fosfonați derivați de uree ca aditivi de benzine cu efect de îmbunătățire a stabilității la termoxidare

A. Prezentarea problemei:

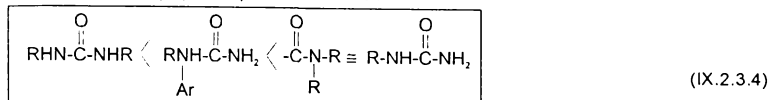
În ultimii ani, pentru stabilizarea uleiurilor lubrifiante și a combustibililor de motoare, se utilizează pe scară largă derivații de uree cu formula generală:



unde R = rest alchil sau aril, sau arilalchil
R' = H sau alt rest organic

Este cunoscut faptul că alchil și alchilaril ureea ridică în mod substanțial stabilitatea termooxidantă a combustibililor pentru motoarele cu reacție [18]. Prin introducerea lor în compoziția combustibililor alchil și acrilalchil-ureele îmbunătățesc stabilitatea la termooxidare, în paralel cu proprietățile dispersante.

Ordinea de eficacitate a acestor compuși este prezentată astfel:



unde R = rest alchil

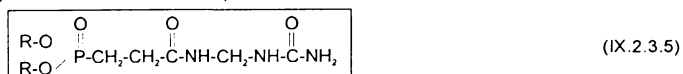
Caracteristic tuturor alchil și alchilarilaminelor este că ele determină o reducere substanțială a depunerilor. Concentrația optimă în compoziția de combustibil este de 0,01 până la 0,025%. Caracteristicile unor asemenea compuși și influența lor asupra stabilității la termooxidare sunt prezentate în tabelul 79.

Tabel nr. 79. Influența alchil și alchilarilureelor asupra stabilității la termooxidare

Derivat de uree Formula chimică	Testul TSRT-2	
	Concentrația aditivului 0,005%	
	Proporția de sediment [mg/100 ml combustibil]	Reducerea formării de depuneri [%]
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	2,6	90,5
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$	5,5	80,6
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$	4,3	84,5
$\text{H}_{11}\text{C}_8-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	2,5	91,0
$\text{H}_9\text{C}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha)$	12,0	57,0
$\text{H}_9\text{C}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta)$	9,7	65
$\text{H}_{17}\text{C}_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	25,4	9,3
$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	26,0	7,0

B. Demonstrarea experimentală a efectului de îmbunătățire a stabilității la termooxidare și a proprietăților dispersante ale unor fosfonați cu resturi propionamido-metilen-uree

Formula generală a fosfonaților din această clasă se reprezenta astfel:



unde R = -CH₃ sau 2-etilhexil

Metodele de preparare și analiză au fost descrise la capitolul VII.3. Pentru aprecierea calitativă a influenței structurale a restului ureic, cât și pentru aprecierea efectului sinergetic dintre atomii de azot și fosfor, eficacitatea acestor produse a fost studiată comparativ cu a fosfonaților corespunzători din clasa 3(dialchilfosono)propionamidei cu formula generală



unde R = -CH₃ sau 2-etilhexil

Cele 2 perechi de produse diferă prin lungimea lanțului hidrocarbonat (2 fosfonați C₁ și 2 fosfonați C₉) și respectiv

prin o grupare metilen-ureică -CH₂-NH-C-NH₂.

Pentru demonstrarea acțiunii dispersante a acestor amido-fosfonați s-au studiat proprietățile lor tensioactive, mai exact s-au determinat concentrațiile critice micelare (CCM), întrucât este știut faptul că substanțele tensioactive prezintă cele mai bune proprietăți dispersante la concentrații apropiate de CCM.

În acest scop compușii studiați au fost dizolvați în dimetilformamidă în domeniul de concentrație de 10⁻⁶-10⁻² mol/l și s-au determinat CCM.

Determinarea CCM s-a efectuat prin metoda interferometrică pe un dispozitiv ITR-2. Prin aceasta s-a determinat că acest produs are concentrația critică micelară în domeniul 1,25-1,5 · 10⁻⁴ mol/l. Pentru determinarea proprietăților dispersante s-a aplicat testul TRST-2 și s-au determinat proporțiile de sediment și reducerea formării de depuneri. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 80.

Tabel nr. 80. Tipuri de amido-fosonați ce pot modifica stabilitatea la termoxidare a benzinelor

Amidofosonați (aditivi)	Concentrația aditivului 0,005% masă	
	Proporția sediment [mg/100 ml combustibil]	Reducerea formării de depuneri [%]
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH-CH}_2\text{-NHCNH}_2$		
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH}_2$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH-CH}_2\text{-NH-C-NH}_2$		
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-NH}_2$		

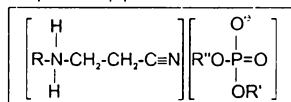
IX.2.3. Săruri cuaternare de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu ca aditivi de anti-coroziune pentru carburanți

A. Prezentarea problemei

Carburanții petroliferi utilizați în motoarele Diesel sau motoarele cu explozie, în turbine, precum și-n sistemele de stocare și rezervoare creează probleme mari de coroziune.

S-a constatat că prin introducerea în carburant a unei sări cuaternare de amoniu pe bază de N-alkil-amoniu-propionitril și ester mono și/sau dialchil ai acidului fosforic se poate realiza o inhibare a coroziunii. Proporția de nitril întordusă în carburant este de 5 până la 60 ppm.

Compușii eficienți în acest sens pot fi reprezentați prin formula:



(IX.2.3.1)

unde R = rest hidrocarbonat alifatic C₈-C₁₈

R' = H sau rest alifatic C₄-C₁₂

R'' = rest alifatic C₄-C₁₂

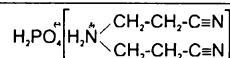
Carburanților rezultați prin distilarea țițeiului sau prin cracare li se încorporează în masă aditivii din această categorie, solubili în aceștia.

Inhibarea fenomenului de coroziune s-a urmărit în condițiile dinamice ale funcționării motoarelor sau turbinelor, astfel:

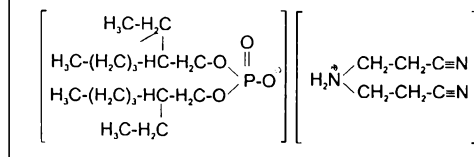
- mediu de hidrocarbură: - izooctan
- mediu de coroziune: - apă de mare (sintetică)
- temperatură ambiantă: 22-26°
- timp de lucru: 20 ore
- metoda de determinare: - Metoda D-665 (ASTM) sau SAE 1020.

În prezentul studiu experimental s-a urmărit determinarea eficacității de anti-coroziune pentru două tipuri structurale de săruri cuaternare de amoniu pe bază de N,N-bis-(β-cianoetil)amină și anume:

1. Ortofosfat de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu (formula 1)
2. Di(2-etilhexil)fosfat de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu (formula 2)



(IX.2.3.2)



(IX.2.3.3)

B. Partea experimentală: [94] [93] [120]

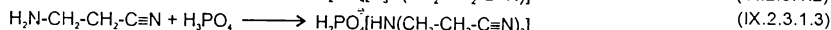
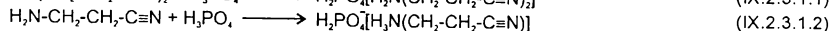
IX.2.3.1. Sinteza ortofosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amină

Stabilirea raportului molar optim: H_3PO_4 (I) : $HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2$ (II)

Întrucât s-a utilizat drept componenă aminică, un amestec de amine așa cum rezultă în procesul de β-cianoetilare a amoniacului (cu următoarea compoziție:

$H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N$	0,4%
$HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2$	94,4%
$N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3$	6,6%

calculul rețetelor de lucru s-a efectuat ținând cont de chimismul tuturor reacțiilor chimice posibile:



S-au utilizat $m_1 = 190$ g de amestec de amine β-cianoetilate cu compoziția de mai sus. Cantitatea necesară de H_3PO_4 85% (import China) s-a stabilit astfel:

$$\begin{array}{l} \text{Reacția 1: } 123 \text{ g } HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2 \dots\dots\dots 98 \text{ g } H_3PO_4 \\ 190 \cdot 0,944 \text{ g } HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2 \dots\dots\dots x_1 \end{array}$$

$$x_1 = \frac{190 \cdot 0,944 \cdot 98}{123} = 143 \text{ g } H_3PO_4 \text{ 100\%}$$

$$\begin{array}{l} \text{Reacția 2: } 70 \text{ g } H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N \dots\dots\dots 98 \text{ g } H_3PO_4 \\ 190 \cdot 0,004 \text{ g } H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N \dots\dots\dots x_2 \text{ } H_3PO_4 \end{array}$$

$$x_2 = \frac{190 \cdot 0,004 \cdot 98}{70} = 1,09 \text{ g } H_3PO_4 \text{ 100\%}$$

$$\begin{array}{l} \text{Reacția 3: } 176 \text{ g } N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3 \dots\dots\dots 98 \text{ g } H_3PO_4 \\ 190 \cdot 0,066 \text{ g } N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3 \dots\dots\dots x_3 \text{ } H_3PO_4 \end{array}$$

$$x_3 = \frac{190 \cdot 0,066 \cdot 98}{176} = 6,9 \text{ g } H_3PO_4 \text{ 100\%}$$

Cantitatea totală de H_3PO_4 necesară $x = x_1 + x_2 + x_3 = 143 + 1,09 + 6,9 = 150,99 \sim 151$ g

Masa soluției 85% H_3PO_4 este $m_{\text{sol}} = \frac{151 \cdot 100}{85} = 177,6$ g sol. H_3PO_4 85%.

Pentru determinarea raportului molar optim H_3PO_4 : amina s-a împărțit cantitatea totală de amine (190 g) în 3 părți a câte 63,3 g. Cantitățile de reactanți folosite în cele trei raporturi molare.

Tabel nr. 81. Cantitățile de reactanți și randamentele obținute

H_3PO_4 (I)	Amina (II)	Raport molar I : II	Sare cuaternară de amoniu		
			Pt [°C]	masa după uscare [g]	Randament [%]
59,2 g	63,3 g	1 : 1	138-143°	85	75
29,6 g	63,3 g	1 : 2	138-140°	30	32
19,7 g	63,3 g	1 : 3	138-143°	9	11

Modul de lucru

Exemplul 1-3

Într-un balon de sticlă cu $V = 500$ ml, prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, se introduc 63,3 g de amestec de amine β-cianoetilate (cu următoarea compoziție procentuală: $H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N$ % = 0,4; $HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2$ % = 94,4 și $N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3$ % = 6,6) dizolvate în 200 ml eter etilic. Sub agitare și răcire exterioară (prin scufundare în baia unui criostat răcită la -5°C) se adaugă în picături cantitățile corespunzătoare (în funcție de raportul molar) de acid ortofosforic de concentrație 85%. După primele porțiuni de acid se observă o tulburare a masei de reacție precum și creșterea temperaturii amestecului de reacție pe seama efectului exoterm. Se formează un precipitat cristalin a cărui masă crește pe măsura adăugării cantității de acid ortofosforic. După adăugarea întregii cantități de acid, suspensia răcită este supusă filtrării pe un filtru cu pânză antiacidă. Precipitatul este spălat în mod repetat cu eter sau cu un alt solvent ușor volatil pentru îndepărtarea urmelor de acid. Produsul rezultat sub formă de cristale este uscat într-o etuvă la temperatura cuprinsă în intervalul 80-100°C. Cantitățile de sare cuaternară rezultate în funcție de raportul molar sunt prezentate în tabelul nr. 81.

Din compararea rezultatelor obținute a rezultat clar că raportul molar optim H_3PO_4 : amină β-cianoetilată = 1 : 1.

Exemplul 4 (fără solventi)[99-110]

Într-un balon de sticlă $V = 2$ l prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator tip ancoră, termometru și pâlnie de picurare, scufundate în baia unui criostat de metanol răcit la -5+0°C se introduc 900 g N,N-bis-(β-cianoetil)amină (compoziție:

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} = 0,15\%$; $\text{HN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_2 = 84\%$, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_3 = 10,3\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5\%$). *Sub agitare energetică se introduc în picături (astfel încât temperatura să se mențină sub 25-30°C) 706 g acid ortofosforic 85% (import China). Se obține o suspensie păstoasă de culoare gri care prin filtrare duce la separarea unui precipitat alb. Acesta se spală pe filtru în repetate rânduri cu cca 1 l de CH_3-OH .*

Produsul spălat este uscat în etuvă la temperatura 70-80°C când rezultă 1100 g de produs cristalizat ce topește în intervalul de temperatură 134-140°C. Spectrele IR și RMN au confirmat prezența în structură a restului b-cianoetil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$) cât și a ionului de amoniu $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_2$ iar metoda de analiză pentru determinarea fosforului a dus la următorul rezultat: $\text{P}\%_{\text{găsit}} = 13,4\%$ față de $\text{P}\%_{\text{calculat}} = 14,02$ pentru formula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$.

Determinarea solvenților de solubilizare a sării cuaternare de amoniu

Întrucât sarea cuaternară de amoniu nu este solubilă în benzină a fost necesară găsirea unui solvent adecvat care să asigure compatibilitatea dintre acest aditiv și benzinele aditivate. Tipurile de solvenți încercați sunt prezentate în tabelul nr. 82.

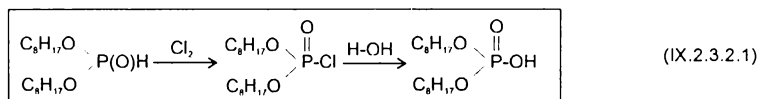
Tabel nr. 82.

Insolubil în:	Solubil în:
- acetat de metil; toluen; acetonă; metanol	- N,N dimetilformamidă
- tetraclorură de carbon, cloroform, metil-etil-cetonă	- acid acetic glacial
- alcool izopropilic, alcool butilic	- $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$ soluție 30%; pH = 4,5

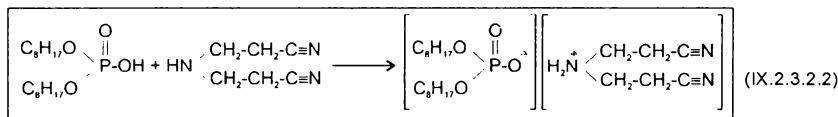
IX.2.3.2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu

Chimismul reacțiilor de sinteză

1. Sinteza acidului di(2-etilhexil)fosforic



2. Sinteza sării cuaternare de amoniu



Partea experimentală

1. Sinteza acidului di(2-etilhexil)fosforic:

A. Di(2-etilhexil)clorofosfat

Într-un balon de sticlă V = 1 l, prevăzut cu 4 găuri, protejat contra luminii, echipat cu agitator, termometru, barbotor de clor prevăzut cu frittă ceramică și tub de eliminare HCl, se introduc 306, 5 di(2-etilhexil)fosfit și la temperatura de 30-40°C și sub agitare se barbotează Cl_2 timp de 4-5 ore până la apariția unei culori verzi stabile ($\rho_{\text{Cl}_2} = 25 \text{ g/h}$). Clorurarea continuă încă 20-30 minute pentru perfectarea reacției în intervalul de temperatură 60-62°C.

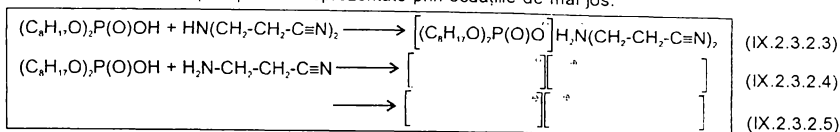
Se oprește barbotarea clorului și se conectează la o instalație de vid pentru eliminarea excesului de clor și a acidului clorhidric rezultat. Di(2-etilhexil)fosfitul nereacționat este eliminat prin distilare sub vid (1 mm col. Hg) și se obțin 319 g de clorofosfat tehnic ($\eta = 94\%$) cu indicele de refracție $n_D^{20} = 1,4520$. Spectrul IR al produsului rezultat a confirmat prezența grupei $-\text{P}=\text{O}$ în structură. S-a determinat conținutul procentual de clor și s-a găsit că: $\text{Cl}\%_{\text{găsit}} = 10,20\%$ față de $\text{Cl}\%_{\text{calculat}} = 10,4$ pentru formula $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{ClP}$.

B. Acid di(2-etilhexil)fosforic

Într-un balon de sticlă V = 1 l, prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator, termometru, pâlnie de picurare și tub de eliminare a acidului clorhidric, se introduc 319 g de clorofosfat răcit în prealabil la temperatura 20-40°C, și sub agitare se introduc 37 g hidroxid de sodiu dizolvat în 240 ml de apă. Masa de reacție se menține dub agitare timp de 4 ore la temperatura de fierbere ($t = 100^\circ\text{C}$) până când dispare aspectul de emulsie și se separă stratul de apă. Stratul organic este diluat cu 200 ml de C_6H_6 și soluția astfel obținută este spălată de 5-7 ori cu câte 100 ml apă, până la dispariția în apele de spălare a ionului de Cl. Stratul organic astfel spălat este supus distilării în vid (150-200 mm col. Hg) pentru eliminarea benzenuului. Se obțin cca 300 g de acid di(2-etilhexil)fosforic (randamentul apropiat de cel teoretic) cu un indice de refracție $n_D^{20} = 1,4450$.

2. Sinteza di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amină

Întrucât s-a utilizat un amestec de amine așa cum rezultă la β-cianoetilarea amoniacului, la stabilirea rețetei de lucru s-a ținut cont de chimismul tuturor reacțiilor posibile reprezentate prin ecuațiile de mai jos:



S-au utilizat 100 g amestec de amine cu următoarea compoziție procentuală compoziție procentuală:

H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,4%
HN(CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₂	94,4%
N(CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₃	5%

Cantitatea necesară de acid di(2-etilhexil)fosforic se calculează astfel:

$$\begin{array}{l} 1. \quad 123 \text{ g } HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2 \dots\dots\dots 322 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH \\ 94,4 \text{ g } HN(CH_2-CH_2-C\equiv N)_2 \dots\dots\dots x_1 \end{array}$$

$$x_1 = \frac{94,4 \cdot 322}{123} = 247,2 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH$$

$$\begin{array}{l} 2. \quad 70 \text{ g } H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N \dots\dots\dots 98 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH \\ 0,4 \text{ g } H_2N-CH_2-CH_2-C\equiv N \dots\dots\dots x_2 \text{ } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH \end{array}$$

$$x_2 = 1,84 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH$$

$$\begin{array}{l} 3. \quad 156 \text{ g } N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3 \dots\dots\dots 98 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH \\ 5,4 \text{ g } N(CH_2-CH_2-C\equiv N)_3 \dots\dots\dots x_3 \end{array}$$

$$x_3 = \frac{5,4 \cdot 322}{156} = 11,15 \text{ g } (C_8H_{17}O)_2P(O)OH$$

Cantitatea totală de (C₈H₁₇O)₂P(O)H este $x = x_1 + x_2 + x_3 = 260,15 \text{ g}$

Modul de lucru:

Într-un balon de sticlă $V = 500 \text{ ml}$, prevăzut cu 4 găuri, echipat cu agitator, termometru, pâlnie de picurare, se introduc 200 ml eter etilic și 100 g de amestec distilat de amine rezultate la β-cianoetilarea amoniacului (compoziția: HN(CH₂-CH₂-C≡N)₂ % = 94,4; H₂N-CH₂-CH₂-C≡N % = 0,4%; N(CH₂-CH₂-C≡N)₃ % = 5). Peste masa de reacție răcită în prealabil la temperatura de 10-15°C se introduc în picături 261 g de acid di(2-etilhexil)fosforic, astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească 30-35°C. Se formează o suspensie de precipitat alb care se filtrează iar precipitatul este spălat în 3-4 porții a câte 150 ml de eter etilic. Precipitatul astfel spălat este uscat într-o etuvă la temperatura de 80°C până la masă constantă. Se obțin 320 g de cristale albe.

Spectrul IR a confirmat prezența grupelor CH₂-CH₂-C≡N și P=O precum și a ionului de NH₂⁺. S-a determinat conținutul procentual de fosfor și s-a găsit P%_{găsit} = 6,51 față de P%_{calculat} = 6,9 corespunzător formulei C₂₂H₄₄N₃O₄P. Produsul este solubil în N,N dimetilformamidă.

IX.2.3.3. Determinarea eficacității fosfaților de N-β-cianoetilaminopropionitril ca aditivi anti-coroziune pentru carburanți

Modul de lucru

S-a luat o probă de 300 ml izooctan în care s-au introdus cei doi aditivi [ortofosfatul de N,N-bis-(β-cianoetil)amină și di(2-etilhexil)fosfatul de N,N-bis-(β-cianoetil)amină] în diferite proporții cuprinse în intervalul 30-60 ppm sub formă de soluții concentrare în N,N dimetilformamidă. Se agită proba cu un agitator magnetic și se introduce epruveta sub formă de tijă metalică și-n timp de 30 minute se introduc 30 ml de apă de mare sintetică. Se menține proba sub agitare timp de 20 ore. Se determină gradul de coroziune după metoda D-665 (ASTM) sau SAE 1020, când s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul nr. 83.

Tabelul nr. 83. Rezultatele experimentale la determinarea gradului de coroziune

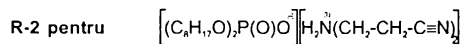
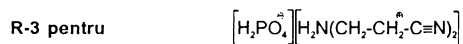
Mediu dinamic de coroziune în izooctan				
Inhibitori	Formula chimică	Concentrație (ppm)	Faza apoasă	Gradul de coroziune
1. Ortofosfat de N,N-bis(β-cianoetil)amină	$[H_2PO_4^-][H_2N(CH_2-CH_2-CN)_2]$	25	apă de mare	R-5 Între 50-90% din suprafața ruginită
		50	apă de mare	R-3 Mai puțin de 5% din suprafață este ruginită
2. Di(2-etilhexil)fosfat de N,N-bis(β-cianoetil)amină	$[(C_8H_{17}O)_2P(O)O^-][H_2N^+(CH_2-CH_2-CN)_2]$		apă de mare	R-5 Între 50-90% din suprafața ruginită
		50	apă de mare	R-2 Urme de rugină

IX.2.3.4. Concluzii privind eficacitatea de anti-coroziune pentru carburanți a unor săruri cuaternare de N-β-cianoetilamoniu

1. Ortofosfatul de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu se obține pe baza reacției dintre acidul ortofosforic 85% (I) și N,N-bis-(β-cianoetil)amina (II) la un raport molar I : II = 1 : 1. Drept componentă aminică se poate folosi amestecul de amine așa cum rezultă în procesul de β-cianoetilare a amoniacului.

2. Fabricarea di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu implică procesul de clorurare a di(2-etilhexil)fosfitului cu formarea di(2-etilhexil)clorfosfitului și hidroliza alcalină a acestuia până la acid di(2-etilhexil)fosforic. Acesta se separă din faza apoasă prin extracție cu benzen, urmată de distilarea solventului. Acidul di(2-etilhexil)fosforic reacționează în continuare cu N,N-bis-(β-cianoetil)amina sub forma unui amestec distilat de amine așa cum rezultă ele din procesul de β-cianoetilare a amoniacului.

3. Concentrația optimă pentru aditivarea unui carburant în condițiile utilizării unui mediu dinamic de coroziune în izooctan (faza apoasă: apă de mare sintetică) este de 50 ppm. Gradele de coroziune obținute în aceste condiții sunt:



IX.2.4. Studiu experimental privind eficacitatea unor noi compuși organofosforici cu resturi β-cianoetil ca aditivi de uleiuri

Prezentarea problemei

Prezența în structura unui aditiv organic a unui element structural de tip β-cianoetil (-CH₂-CH₂-C≡N) conferă proprietăți de îmbunătățire a comportării la uzură, așa cum se poate vedea din tabelul de mai jos [74].

Tabel nr. 84. Compuși β-cianoetilați ca aditivi de uleiuri cu efect anti-uzură

Exemple de compuși	t = 200°F % masă	Coefficient de fricțiune	Scăderea de uzură	Raport de uzură x 10 ⁻² cc/cm•kg
Ulei de bază	-	0,087	0,686	4,60
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,26	0,091	0,424	0,48
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,29	0,072	0,445	0,62
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,34	0,085	0,445	0,62
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,51	0,090	0,516	1,29
(CH ₃) ₃ C-S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,29	0,075	0,385	0,27
(S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₂	0,28	0,068	0,335	0,15
NC-CH ₂ -CH ₂ -S-(CH ₂) ₄ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,46	0,065	0,356	0,15
C ₈ H ₄ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	0,35	0,076	0,373	0,21

Cercetătorii de la Mobil Oil Corporation [75] au găsit că prin adăugarea de compuși di(β-cianoetilați) în compozițiile lubrefiante are loc o îmbunătățire bruscă a proprietăților de anti-uzură.

Exemple de asemenea aditivi conținând două sau mai multe grupe β-cianoetil sunt prezentate în tabelul nr. 85.

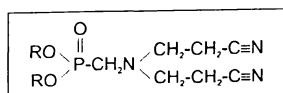
Tabel nr. 85. Aditivi poli(β-cianoetilați) pentru lubrefianți cu efect de rezistență la anti-uzură

Exemple de compuși	Proporția de masă %	Coefficient de fricțiune	Uzură diam. orif. (mm)	Scăderea de uzură x 10 ⁻¹² cc/cm•kg
Ulei de bază	-	0,087	0,686	4,60
C ₄ H ₆ (O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₄ 1,23,4 Tetrakis-(2-cianoetoxi)butan	0,67	0,093	0,635	3,30
C ₆ H ₆ (O-CH ₂ -CH ₂ -C≡N) ₆ 1,23,4 Hexakis-(2-cianoetoxi)ciclohexan	1,0	0,9	0,184	2,28

IX.2.4.1. Sinteza unor fosfonați - derivați ai propionitrilului [95]

Clasele de compuși organofosforici cu elemente structurale β-cianoetil a căror metode de sinteză au fost prezentate la capitolele anterioare sunt:

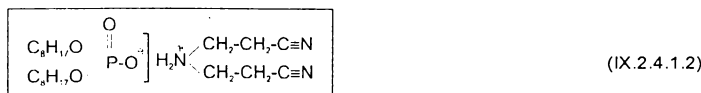
1. 0,0-Dialchil-N,N-bis-(β-cianoetil)aminoalcanfosfonații cu formula generală (a căror sinteză a fost descrisă al cap. VIII.1.2.2, pag 223):



(IX.2.4.1.1)

unde R = -CH₃ sau C₈H₁₇ (2-etil-hexil)

2. Di-(2-etilhexil)fosfatul de-N,N-bis-(β -cianoetil)amina (a cărui preparare a fost descrisă la cap. IX):



3. D-i(2-etilhexil)fosfor-N,N-bis-(β -cianoetil)amida (a cărui preparare a fost descrisă la cap. IX):

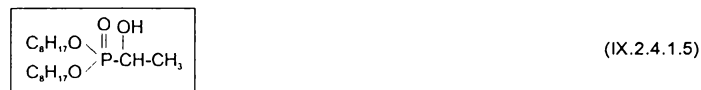


Pentru realizarea unui studiu comparativ c t mai complet, care să permită evaluarea influenței structurii restului organo-fosforic de care este grefată gruparea β -cianoetil (prin diferite tipuri de legături chimice) c t  i a efectului sinergic dintre atomul de fosfor  i cel de azot sau clor, această serie de compuși a fost completată cu incă 2 tipuri structurale,  i anume:

4. Di(2-etilhexil)fosfono-3-propionitrilul:

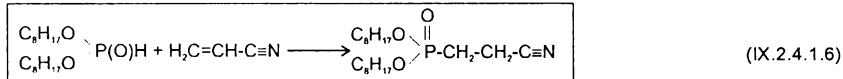


5. Di(2-etilhexil) 1-hidroxi, 2,2,2, tricloretil-fosfonatul (sinteză, p. 224):



Prepararea di(2-etilhexil)fosfono 3-propionitrilului:

Chimismul reacției de obținere:



Modul de lucru

Într-un balon de sticlă de 1 l prevăzută cu cgitator, termomstru, p lnie de picurare  i re ringent descendent, se introduc 306 g de di(2-etilhexil)fosfit dizolvat în 200 g de C_6H_6 şi apoi sub agitare se adaugă 100 g de acrilonitril 99%. Amestecul de reacție esre încălzit p n  la temperatura de 30 C c nd se adaugă în picături soluție metanolică de metoxid de sodiu cu concentrația 28%.

După adăugarea a cca 25-30 ml de metoxid se observă o ridicare de la sine a temperaturii masei de reacție pe seama efectului exoterm al reacției de aditie a dialchilfosfitului la acrilonitril. Se continuă adăugarea de metoxid astfel  nc t temperatura să nu dep easce 50 C. Volumul total de soluție de metoxid a fost de cca 55 ml. Se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 70 C pentru perfectarea reacției, timp de 1 or  după care se trece la distilarea benzenului  i a acrilonitrilului în exces. Distilarea se face în 2 etape:  n prima etapă o distilare la presiune normală iar în etapa a II-a distilarea se conduce la vid ($p = 50 \text{ mm Hg}$) iar temperatura în blaz se menține la temperatura de 80-90 C timp de 1 or .

Rezultă 360 g de produs galben de consisten a mierii. S-a determinat conținutul procentual de fosfor  i s-a găsit $P\%_{\text{găsit}} = 8,49$ fa  de $P\%_{\text{calculat}} = 8,64$ corespunzător formulei $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{P}$. Spectrul IR al produsului este prezentat în fig. 81, din care rezultă următoarele benzi caracteristice:

- 2240-2260 cm^{-1} (caracteristică grupei $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$)
- 1500 cm^{-1} (grupe CH_2  i CH_3 din catena hidrocarbonată)
- 1300-1100 cm^{-1} (gruparea $\text{P}=\text{O}$)
- 1100 cm^{-1} (gruparea $\text{O}-\text{C}$ -)

Testarea experimentală a efectului de  mbun t ire a calit ii uleiurilor s-a efectuat comparativ cu a unui aditiv specific de anti-uzură, Di(2-etilhexil) 1-OH, 2,2,2 tricloretilfosfonatul.

Demonstrarea experimentală a efectului de  mbun t ire a propriet ilor de anti-uzură a unor compuși organo-fosforici cu resturi β -cianoetil

Proporția de aditivare a uleiurilor de motoare cu ace i compuși a fost cuprinsă între 0,5  i 1%, după care s-au efectuat testele de rezisten  la anti-uzură, determin ndu-se coeficientul de fricțiune, gradul de uzură  i scăderea de uzură. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul nr. 86.

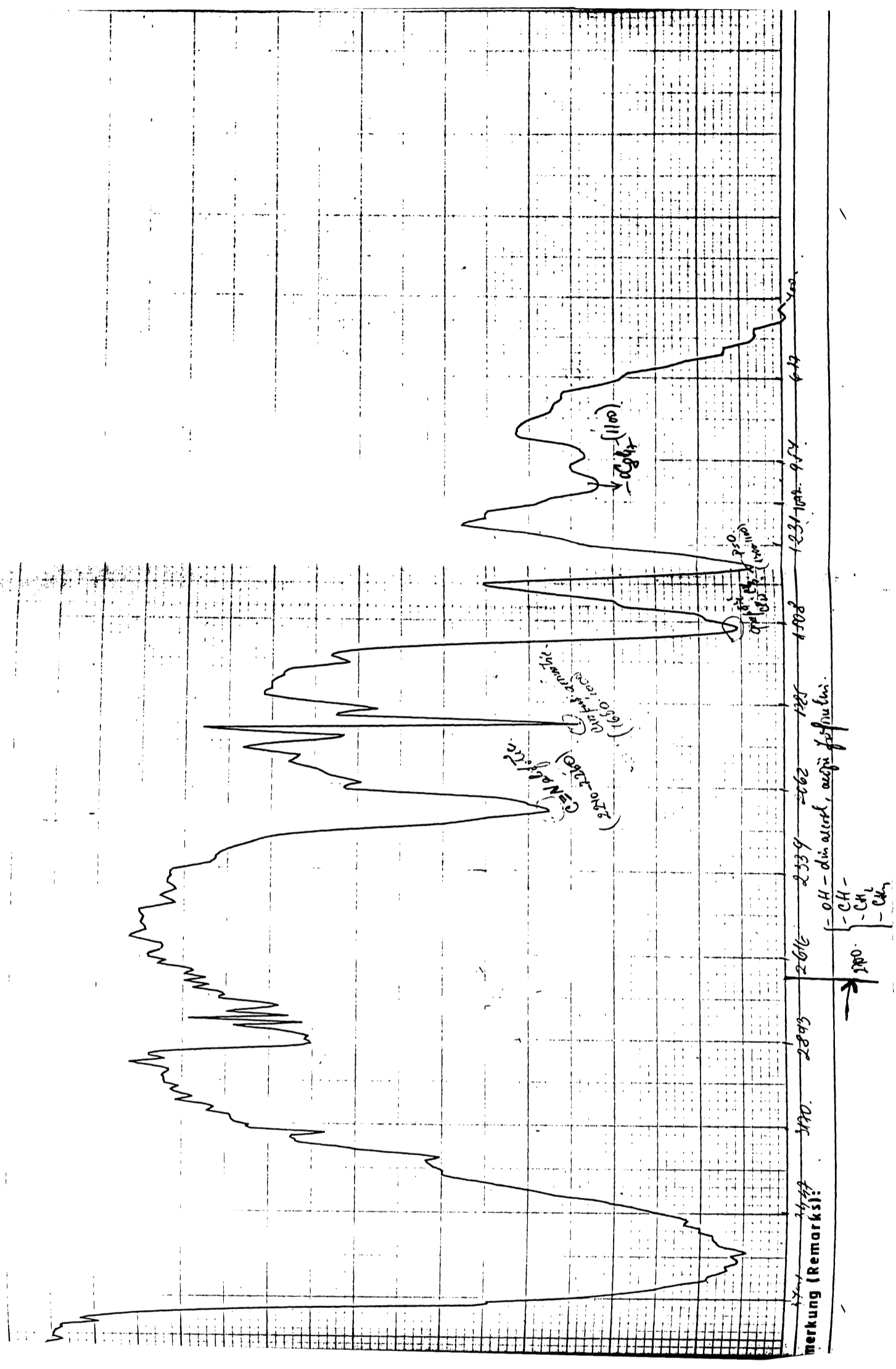


Fig.81. Spectrul IR al produsului $C_4H_7O_2$ $\begin{matrix} O \\ || \\ C_4H_7O \end{matrix}$ $\begin{matrix} O \\ || \\ P-CH_2-CH_2-C \equiv N \end{matrix}$

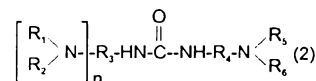
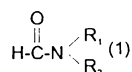
Tabel nr. 86. Aditivi organofosforici cu resturi β-cianoetil pentru lubrefianți

Formula compusului	Proportia de masă %	Coefficient de fricțiune	Uzură Diametru orif. [mm]	Scăderea de uzură x 10 ⁻² cc/cm•kg
$(C_8H_{17}O)_2P(=O)CH_2N(CH_2CH_2C\equiv N)_2$				
$(C_8H_{17}O)_2P(=O)O^- \left[H_3N^+(CH_2CH_2C\equiv N)_2 \right]$				
$(C_8H_{17}O)_2P(=O)N(CH_2CH_2C\equiv N)_2$				
$(C_8H_{17}O)_2P(=O)(OH)C-Cl$				

IX.2.5. Concluzii la cercetările preliminare privind eficacitatea unor noi compuși ca aditivi de combustibili și lubrefianți

1. Au fost identificate cele două tipuri structurale de bază ce se pretează în calitate de aditivi de benzine cu efect "ORR" - moderarea creșterii de cifră octanică necesară, și anume:

N,N bis alchilformamidele și derivați de uree cu formula generală:

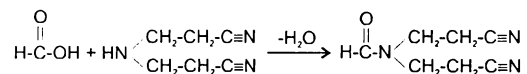


unde n = 0,1

R₁, R₂, R₅, R₆ = resturi alchil C₁+C₁₀

R₃, R₄ = alchilen cu C₁+C₁₀

2. Prin analogie cu structura N,N bis alchilformamidei, s-a elaborat o metodă de sinteză a N,N bis (β-cianoetil)formamidei pe baza reacției de acilare a N,N bis (β-cianoetil)aminei cu acid formic, conform ecuației:

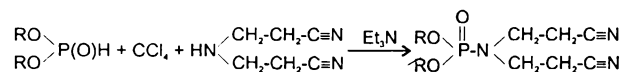


3. N,N bis (β-cianoetil)formamida sintetizată a fost caracterizată prin următoarele metode:

- determinarea conținutului de apă (metoda Karl-Fischer)
- determinarea masei moleculare (metoda crioscopică)
- determinarea compoziției elementare, cromatografie pe hârtie, spectre IR și RMN

Determinările experimentale de cifră octanică necesară în cazul unui motor ce a funcționat cu benzină neetilată aditivată cu N,N bis (β-cianoetil)formamidă în proporție de 250 ppm au demonstrat că creșterile de C.O. sunt de 3,5 ori mai mici decât la benzinele neaditate.

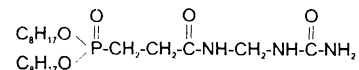
4. În scopul diversificării tipurilor de aditivi ORR, cât și-n scopul studierii sistematice a relației structură-eficacitate au fost sintetizați trei reprezentanți din clasa dialchilfosfor, N,N-bis-(β-cianoetil)amidelor, pe baza reacției de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu dialchilfosfizi corespunzători, conform ecuației:



unde R a fost: -CH₃, -C₂H₅ și C₈H₁₇ (2-etilhexil)

Aceste produse se pretează ca aditivi de benzine neetilate cu efect de moderare a creșterii de cifră octanică necesară pentru funcționarea optimă a motorului. Întrucât testul clasic de determinare a efectului de moderare a creșterii de C.O. implică funcționarea unui motor un timp îndelungat (minimum 100 ore) și din lipsa unor fonduri de finanțare a experimentărilor s-a ales o formă modificată a testului și anume: în locul benzinelor neetilate se pot folosi benzinele etilate comerciale (Premium), iar în locul testului de funcționare cu un motor experimental s-a trecut la funcționarea reală a motorului în condițiile folosirii unei benzine etilate care a fost aditivată cu aditivi din această clasă. Se urmărește efectul de antidepuneri pe pereții camerei de combustie și pe componentele setului motor, printr-o examinare directă cu ajutorul microscopului. Determinările experimentale continuă.

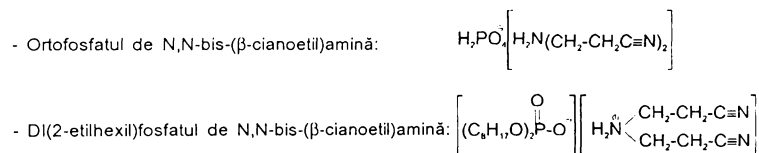
5. Ca reprezentant din clasa aditivilor-derivați ai ureei, care îmbunătățesc stabilitatea la termoxidare a benzinelor, s-a ales un fosfonat cu rest ureic și anume o,o di(2-etilhexil)fosfono 3-propionamido metilen ureea:



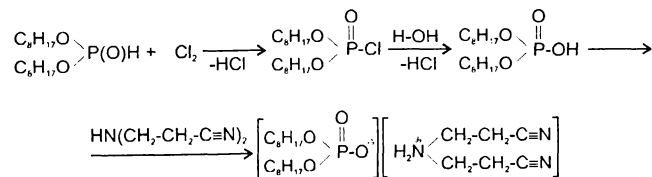
6. Acceptând ipoteza acțiunii dispersante a acestui nou tip de amido-fosonați s-au studiat proprietățile tensioactive, mai exact s-a determinat concentrația micelară critică (CCM), știut fiind faptul că **substanțele tensioactive prezintă cele mai bune proprietăți dispersante la concentrații apropiate de CCM.**

Cercetările continuă pentru efectuarea testului TSRT-2 privind proporția de sediment (mg/100 ml combustibil) respectiv reducerea formării de depuneri (%) la benzinele aditate cu acest fosfonat.

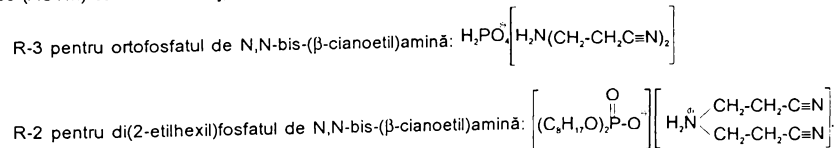
7. Plecând de la constatarea experimentală că prin **introducerea în compoziția unui carburant a unei sări cuaternare de N-alchil-amoniu-propionitril se poate realiza o inhibare a coroziunii**, au fost sintetizate două tipuri de săruri cuaternare de amoniu pe bază de N,N-bis-(β-cianoetil)amină, și anume:



8. Sinteza di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amoniu implică procesul de clorurare a di(2-etilhexil)fosfitului, urmată de hidroliză cu formarea acidului di(2-etilhexil)fosforic și-n final reacția de cuaternizare cu N,N-bis-(β-cianoetil)amina, conform chimismului:

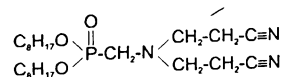


9. Determinările experimentale pentru determinarea eficacității ca aditivi anti-coroziune pentru carburanți [metoda D-665 (ASTM) sau SAE 1020], la o concentrație de 50 ppm, au arătat că gradele de coroziune obținute sunt:

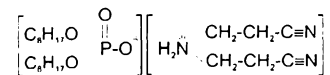


10. Plecând de la observația experimentală că **prezența în structura unui aditiv organic a unui element structural de tip -β-cianoetil (-CH₂-CH₂-C≡N) conferă proprietăți de îmbunătățire a comportării la uzură**, au fost propuse spre testare o serie de compuși sintetizați în cadrul acestei lucrări și anume:

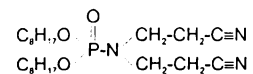
a) N,N-bis-(β-cianoetil)aminometan di(2-etilhexil)fosfonatului cu formula:



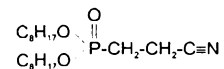
b) Di(2-etilhexil)fosfatul de N,N-bis-(β-cianoetil)amina cu formula:



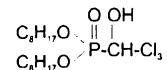
c) Di(2-etilhexil)fosfor N,N bis (β-cianoetil)amida:



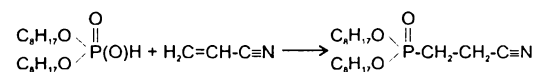
d) Di(2-etilhexil)fosfono-3-propionitrilul



e) Di(2-etilhexil) 1-hidroxi 2,2,2 tricloretilfosfonatul



11. Este descrisă o metodă de obținere a di(2-etilhexil)fosfono-3-propionitrilului pe baza reacției de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la acrilonitril, conform reacției:



12. Proporția de masă de aditivare a uleiurilor de motoare cu acești compuși este cuprinsă între 0,5-1% în funcție de natura aditivului și a tipului de ulei aditivat și anume: testele de eficacitate a acestor aditivi pentru uleiuri minerale urmează a fi efectuate la Laboratorul de Cercetare specializat din cadrul ICITPR Ploiești iar testele de aplicare pentru uleiuri sintetice se determină în cadrul Laboratorului de Cercetare "Solventul" Timișoara.

Cap.X.

X.1. Concluzii finale

1. 1. Partea I cuprinde o sistematizare a informațiilor din literatura de specialitate privind principalele tipuri structurale de compuși organo-fosforici ce au proprietatea ca atunci când sunt încorporate în anumite proporții în compoziția unor sisteme de bază să modifice termostabilitatea sau comportarea acestora față de unele procese de combustie.

2. A fost adoptat un sistem original de clasificare a tuturor aditivilor și ignifuganților pe baza criteriului structurii chimice și un sistem de codificare care ușurează introducerea lor pe calculator:

1	Aditivi de benzine	2	Aditivi (uleiuri)
11	motoare de automobile	21	motoare de automobile
12	motoare de avioane	22	motoare de avioane
111	motoare Otto	211	Aprindere prin scânteie
112	motoare Diesel	212	Aprindere prin comprimare
121	ardere internă		
122	avioane cu reacție		
11101	Creșterea C.O. "ONI"	21101	Antioxidanți și anticoroziune
11102	Reducerea creșterii C.O. (ORR)	21102	ANTI-fricțiune-uzură
11103	Catalizatori de combustie	21103	Detergenți și dispersanți
11104	Reducători ai emisiilor poluante	21104	Îmbunătățirea vâscozității
11105	Antioxidanți	21105	Depresanți
11106	Antirugină și anticoroziune	21106	Antispumant
11107	Dezactivatori ai metalelor		
11108	Detergent și dispersant		
11109	Antigheață în carburator		
11110	Antistatizant		
11111	Depresant		
11112	Bioacizi		
111021	Compuși organofosforici	211061	Amide ca aditivi de uleiuri
111022	Compuși cu azot	211062	Nitrili ca ditivi de uleiuri
111023	Compuși halogenați	211063	Săruri de amoniu
111024	Compuși carbonilici	2110111	Dialchilfosfit - uleiuri
111025	Compuși carboxilici	2110112	(RO) ₂ P(S)SH aditivi de uleiuri
111027	Compuși organo-metalici	2110113	Fosfonați
111028	Compuși heterociclici	2110114	(RO) ₂ P(S)SR'
111029	Compuși macromoleculari	2110115	Fosforamide
1110221	Nitroderivați ca aditivi "ORR"	2110116	Dialchilaminoalcanfosfonați
1110222	Amine "ORR"	2110117	Esteri fosfați
1110223	Nitrozo-derivați	211011102	(CH ₃ O) ₂ P(O)H
11102211	Nitroderivați alifatici	211011116	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(O)H
11102222	Amine aromatice		
1110261	Săruri de acizi carboxilici		
1110262	Esteri		
1110263	Anhidride		
1110264	Amide		
1110265	Nitrili		
111026401	Formamidă		
111026408	N,N dibutilformamida		
11102101	(RO) ₂ P(O)H-Dialchilfosfit		
11102102	(RO) ₂ P(S)SH Acizi dialchiditiofosforici		
11102103	Fosfonați		

3. Principiile care au stat la baza alegerii unor structuri în care pe lângă atomul central de fosfor să fie prezente și alte elemente (N, Cl) ce pot avea efect sinergetic cu acesta, au fost următoarele:

- Fosforul este mult mai eficient în cantități mici decât oricare din celelalte elemente luate separat.
- În sinergismul cu celelalte elemente, **fosforul este cel mai eficient.**
- Prin **introducerea de azot** (sau clor, sau sulf) în structura unui compus organo-fosforic se poate **reduce substanțial procentul de fosfor necesar.**
- Proporțiile echivalente de fosfor și azot necesare pentru realizarea aceluiași efect sunt:

%P	3,5	2,0	1,4	0,9
%N	0	2,5	4	5

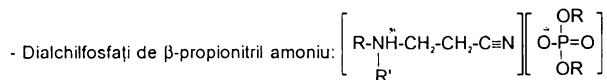
e. **Atomul de azot amidic**, în general, duce la **creșterea efectului** determinat de fosfor.

f. **Fosfonații** care conțin grupe amino -NH_2 sau amido $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{-C-NH}_2 \end{matrix}$ vor avea o eficacitate ridicată.

g. **Azotul contribuie la maximum la realizarea efectului sinergetic atunci când este prezent în concentrații relativ mari față de fosfor.**

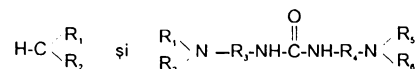
4. Prin sistematizarea principalelor tipuri structurale de compuși organo-fosforici utilizați în calitate de aditivi de benzine sau uleiuri sau în calitate de ignifuganți, au fost scoase în evidență câteva **structuri speciale** și anume:

- Fosfonați cu azot:** amidofosfonați, aminofosfonați etc.
- Compuși organici care conțin unitatea structurală β -cianoetil $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$** și anume:
 - Derivați ai β -tio-propionitrilului : $\text{R-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$

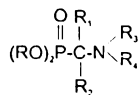


- Amine β -cianoetilate.

c. **N,N-dialchilamide și derivați de uree**



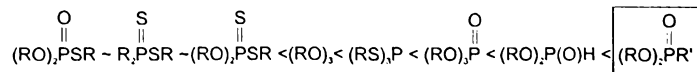
d. **Dialchilaminoalcanfosfonați** cu formula generală:



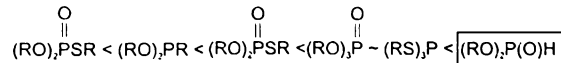
5. Compușii organo-fosforici, prin adăugare în benzinele etilate (în proporție de 20% față de cantitatea teoretică de Pb necesară pentru transformarea plumbului în ortofosfat de Pb) duc la reducerea preaprinderilor în proporție de 40-80% pe seama modificării compoziției depunerilor. Fosforul, bariul, kaliul și zincul duc la scăderea aprinderilor de suprafață, dar **fosforul este de departe cel mai eficient. El reduce intensitatea aprinderilor de suprafață (preaprinderilor) în proporție de 25%.**

6. În cazul compușilor organo-fosforici utilizați ca aditivi de lubrefianți au fost stabilite câteva serii de variație a eficacității astfel:

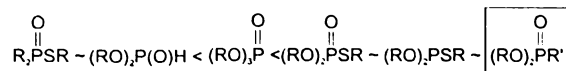
a. **Variația proprietăților de rezistență la sarcină**



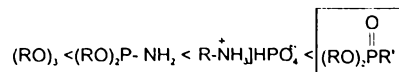
b. **Variația proprietăților anti-oxidante**



c. **Variația proprietăților anti-uzură**



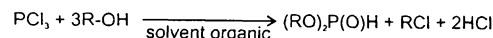
d. **Variația proprietăților de anti-fricțiune**



Din aceste serii de variație a eficacității reiese clar că **fosfonații reprezintă unul dintre cele mai bune tipuri structurale care se pretează pentru calitatea de aditivi de lubrefianți.**

II. Studiul experimental privind metodele de preparare a unor dialchilfosfiți utilizați ca intermediari de bază în sinteza unor noi tipuri de compuși organo-fosforici a demonstrat că se justifică utilizarea unor metode diferențiate în funcție de lungimea catenei hidrocarbonate a restului alchil și anume:

1. Pentru sinteza dialchilfosfiților inferiori ((CH₃O)₂P(O)H și (C₂H₅O)₂P(O)H) se justifică utilizarea reacției alcoolilor inferiori cu tricolorura de fosfor (raport molar R-OH : PCl₃ = 3,15 : 1) în absența unor amine terțiare, conform reacției:

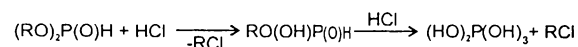


unde R = -CH₃, -C₂H₅.

Pentru realizarea tehnică a acestei variante se pot utiliza două procedee:

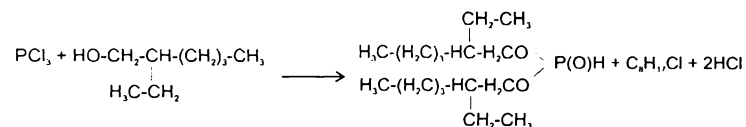
a. **Procedeele clasic** - ce constă în asigurarea unor temperaturi scăzute și/sau utilizarea unor solvenți (C₆H₆, C₆H₅-CH₃, CHCl₃) precum și eliminarea acidului clorhidric cu un curent de gaz inert iar neutralizarea acidului clorhidric cu un curent de NH₃ (g).

b. **Procedeele continue** de realizare a reacției dintre PCl₃ și alcoolii inferiori poate decurge și fără o răcire avansată cu condiția ca timpul de ședere să fie foarte scăzut iar căldura de reacție să nu fie prea mare. Acidul clorhidric poate fi stripat din sistemele de reacție la presiune redusă, prin încălzirea treptată, în paralel cu scăderea concentrației HCl. În aceste condiții, expunerea de scurtă durată a dialchilfosfiților la acid clorhidric și la temperaturi elevate nu duce la o descompunere avansată a lor conform schemei:



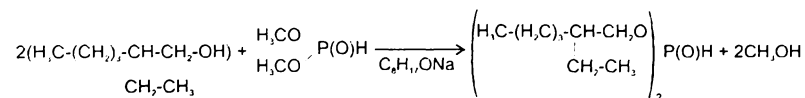
2. **Sinteza di(2-etilhexil)fosfitului** - utilizat ca intermediar de bază în sinteza unor noi compuși organo-fosforici cu importante aplicații în industria petrochimică (aditivi de benzine și uleiuri) - se poate realiza prin oricare dintre următoarele 3 variante:

a. **Reacția PCl₃ cu 2 etilhexanol** conform schemei:



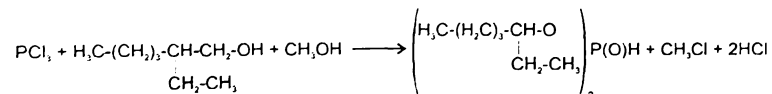
Dintre toate variantele de realizare tehnică a acestei metode, procedeul continuu care poate decurge fără utilizarea de solvent și fără o răcire avansată poate asigura randamente de până la 85%, cu condiția ca timpul de reacție să nu fie prea lung și temperatura de reacție să nu fie prea ridicată.

b. **Reacția de transesterificare a dimetilfosfitului cu 2-etilhexanol** asigură prepararea di(2-etilhexil)fosfitului cu randamente ridicate (99%) și decurge conform ecuației:



Reacția decurge cu randamente maxime în intervalul de temperatură 160-180°C și la un raport molar DMF : 2-etilhexanol = 1 : 4, după care excesul de 2-etilhexanol este eliminat din sistem printr-o distilare în vid.

c. **Procedeele economice** este o îmbinare a primelor două variante și decurge conform schemei:



Această variantă prezintă avantajul unui consum specific mai redus de 2-etilhexanol precum și faptul că în amestecul final de reacție se evită prezența C₈H₁₇Cl.

III. Studiul experimental privind sinteza unor fosfonați cu azot pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la sisteme cu dublă legătură a demonstrat următoarele:

1. **Reacția de adiție a dialchilfosfiților la substraturi cu dublă legătură** „C=C” activată de prezența unei grupe amidice -CO-NH₂, constituie o metodă convenabilă de sinteză a unor noi tipuri de amidofosfonați.

Alegerea grupei amidice drept grupă funcțională activatoare este justificată de următoarele aspecte:

a. Datorită **multiplelor posibilități de transformare a grupei amidice** $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$, amidofosfonații reprezintă o

clasă importantă de intermediari pentru sinteze de compuși organo-fosforici în care alături de elementul structural fosfonat mai este prezentă și o altă grupă funcțională. Acest aspect este definitoriu pentru diversificarea claselor de aditivi de lubrefianți și de combustibili unde se știe că de multe ori o anumită grupă funcțională este

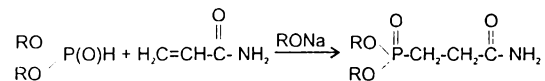
determinantă pentru realizarea unui anumit tip de efect.

b. În cazul utilizării amidofosfonaților pentru efectul de rezistență la flacără, sinergismul dintre azotul amidic și fosfor permite realizarea aceluiași efect cu un conținut de fosfor mai scăzut. Pe de altă parte prezența

grupele amidice este o condiție de bază pentru că ea este printre puținele grupe funcționale care modificate simplu (N-metilolare) devine reactivă față de substratul pe care se aplică (vezi reacția 1) și-n consecință conferă proprietăți de rezistență la flacără cu efect permanent (nelavabil) rezistent la un număr de spălări repetate cu apă.

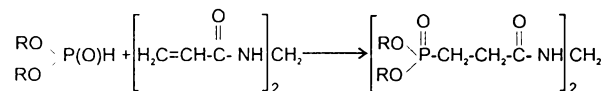
2. În scopul aprecierii cantitative a sinergismului dintre atomii de fosfor și azot s-au sintetizat amido-fosfonații cu structuri asemănătoare dar cu proporții diferite de N/P. De aceea s-au utilizat trei tipuri de substraturi amidice nesaturate;

a. Acrilamida, la care dialchilfosfii se adăunează conform ecuației:



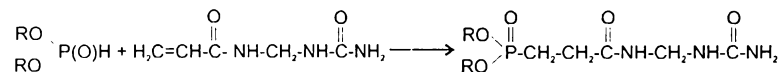
unde R = -CH₃ sau -C₈H₁₇ (2-etilhexil).

b. Bisacrilamida, la care dialchilfosfii se adăunează conform ecuației:



R = -CH₃ sau -C₈H₁₇ (2-etilhexil).

c. Acrilamidometilenureea la care aditia dialchilfosfiiilor decurge astfel:

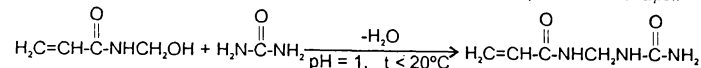


R = -CH₃ sau -C₈H₁₇ (2-etilhexil).

3. La fiecare din aceste 3 substraturi s-au adăunat două tipuri de dialchilfosfi: unul inferior (dimetilfosfit) și altul superior: di(2-etilhexil). În felul acesta s-au obținut lungimi diferite de catenă hidrocarbonată pentru același tip de amido-fosfonat, aspect care este foarte important întrucât pentru calitatea de aditiv de uleiuri și benzine prima condiție de bază este compatibilitatea aditivului cu uleiul sau benzina de bază. Structurile amido-fosfonaților și valorile proporțiilor N/P sunt date în tabelul următor:

Natura dialchilfosfitului	Natura substratului amidic nesaturat		
	Acrilamida	N-bis-acrilamida	Acrilamidometilenureea
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{P(O)H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$ Dimetilfosfit	Structura fosfonatului sintetizat		
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH} \right]_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{NHCNH}_2$
	μ ₁ = 181	μ ₂ = 374	μ ₃ = 253
	P% = 17,12	P% = 16,5	P% = 12,3
	N% = 7,73	N% = 7,48	N% = 16,66
N/P = 0,45	N/P = 0,45	N/P = 1,35	
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P(O)H} \\ \diagup \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array}$ Di(2-etilhexil)fosfit	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH} \right]_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{NHCNH}_2$
	μ ₄ = 377	μ ₅ = 766	μ ₆ = 449
	P% = 8,22	P% = 8,09	P% = 6,9
	N% = 371	N% = 3,65	N% = 9,35
	N/P = 0,45	N/P = 0,35	N/P = 1,35

4. Au fost stabilite condițiile optime de sinteză a unei noi clase de fosfonați, nedescrisă în literatura de brevete și anume FOSFONAȚI CU ELEMENTE STRUCTURALE DE TIP PRPIONOAMIDO-METILEN-UREE. Pentru obținerea acestei clase de fosfonați a fost necesară sinteza unui nou tip de substrat nesaturat și anume acrilamidometilen-uree, pe baza reacției de condensare în cataliză acidă a N-metilolacrilamida cu ureea, conform ecuației:



5. S-a efectuat un studiu experimental privind cinetica reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea și s-a stabilit că:

a) Ordinul total de reacție $n = 2$, expresia vitezei de reacție fiind:

$$\frac{-dc_1}{dt} = kc_1c_{11}$$

unde: k - constanta de viteză
 c_1 - concentrația în AAM [moli/l]
 c_{11} - concentrația în uree [moli/l]

b) Constanta de viteză este dată de relația:

$$k = \frac{1}{M \cdot t} \left[\frac{1}{c_{01}(1-x)} - \frac{1}{c_{01}} \right]$$

unde M = raportul molar dintre reactanți
 t = timpul de reacție
 c_{01} = concentrația inițială în AAM [moli/l]
 x = conversia față de AAM

c) S-a determinat valoarea constantei de viteză:

$$k = 1,2784 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$$

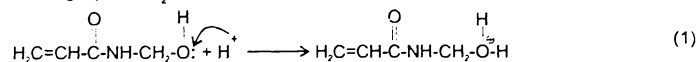
d) Condițiile optime de sinteză a AAMU, plecând de la AAM (I) și U (II) în mediu de acid clorhidric sunt:

- Raportul molar AAM : U : HCl = 1 : 3 : 0,5
- Temperatura de reacție $t = 17-19^\circ\text{C}$
- pH = 1
- Timpul optim de reacție $\tau = 380 \text{ min}$.

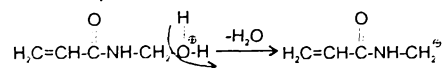
În aceste condiții se obține un produs de puritate $c = 96,3\%$ cu un randament de 87,54%.

e) Mecanismul reacției de condensare a N-metilolacrilamidei cu ureea în mediu de acid clorhidric decurge cu următoarele etape:

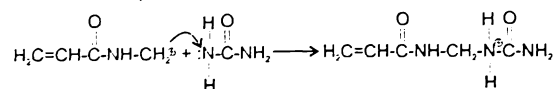
1. Protonarea grupei $-\text{CH}_2\text{-OH}$:



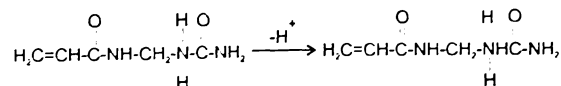
2. Eliminarea de apă:



3. Atacul electrofil asupra atomului de N amidic:

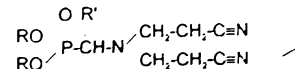


4. Refacerea catalizatorului:



IV. Cercetările experimentale privind sinteza unor intermediari și noi tipuri de fosfonați cu azot, clor (sau sulf) au dus la următoarele concluzii:

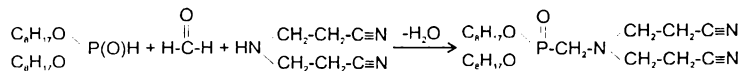
1. S-a realizat sinteza unei noi clase de fosfonați care nu a fost descrisă în literatura de patente și anume: N,N-bis-(β -cianoetil)aminoalcanfosfonații cu formula generală:



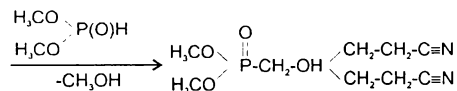
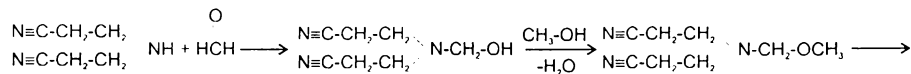
unde $R = -\text{CH}_3$ sau C_2H_5 , (2-etilhexil)

2. Au fost stabilite condițiile optime de reacție în funcție de antura dialchilfosfitului și anume:

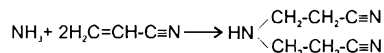
- în cazul utilizării di(2-etilhexil)fosfitului, sinteza decurge după o reacție de tip Kabachnik-Fields în formă clasică, conform ecuației:



- în cazul utilizării dimetilfosfitului (ușor susceptibil la hidroliză) s-a ales o nouă cale de sinteză, cu următorul chimism:

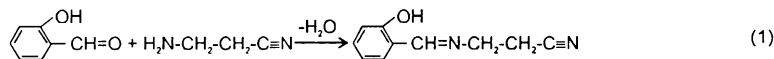


3. Sunt prezentate rezultatele experimentale la elaborarea unei tehnologii originale și a fost concepută o instalație în flux continuu pentru obținerea N,N-bis-(β-cianoetil)aminei pe baza reacției de β-cianoetilare a amoniacului (gaz) conform ecuației:

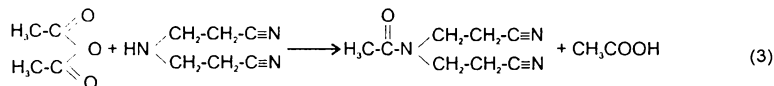
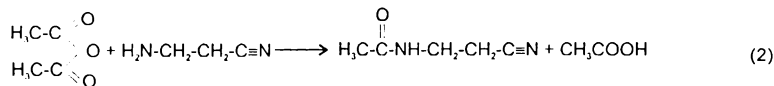


4.a. A fost stabilită o metodă de analiză chimică a amestecului de amine primare, secundare și terțiare rezultate în procesul de β-cianoetilare a amoniacului și anume:

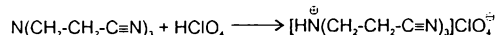
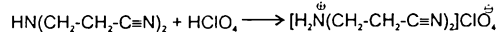
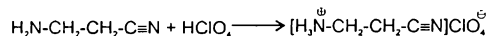
- N,N-bis-(β-cianoetil)amina și N,N,N-tris-(β-cianoetil)amina se determină după transformarea prealabilă a N-mono(β-cianoetil)aminei într-o bază Schiff prin tratare cu aldehidă salicilică conform ecuației:



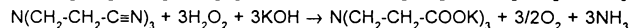
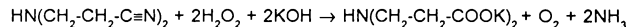
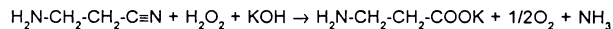
- N,N,N-tris-(β-cianoetil)amina se determină după acetilarea prealabilă a aminelor primare și secundare cu anhidridă acetică, conform ecuațiilor (2) și (3):



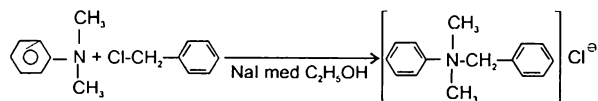
- Alcalinitatea totală se determină prin titrarea unei probe cu acid percloric, în mediu de acid acetic glacial, conform ecuațiilor:



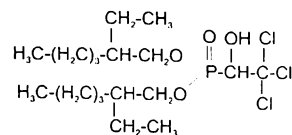
Determinarea nitrililor se bazează pe reacția cu apa oxigenată în mediu alcalin nitrilii fiind complet saponificați în sărurile corespunzătoare acizilor, conform ecuațiilor:



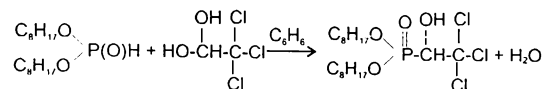
4.b. S-a descoperit efectul catalitic (un nou catalizator tip Radionov) pe care îl are clorura de dimetilfenilbenzilamoniu în procesul de β-cianoetilare a amoniacului (gazos) cu acrilonitril (lichid) în prezență de apă, pentru compatibilizarea sistemului. Este descrisă rețeta de lucru la faza industrială pentru fabricarea clorurii de dimetilfenilbenzilamoniu pe baza reacției dintre N,N-dimetilanilina și clorura de benzil în prezența unei soluții alcoolice de NaI, conform reacției:



5. A fost sintetizat un nou tip de fosfonat cu clor și anume: Di-(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonatul cu formula:

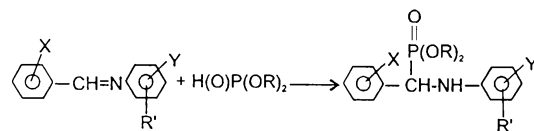


Studiul experimental de laborator a demonstrat că reacția de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la trichloroacetaldehidă decurge în absența catalizatorilor și are loc cu randamente bune și-n cazul utilizării clorhidratului în mediu de benzen în condițiile unei distilări azeotrope a apei:



Di-(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonatul face parte din grupa aditivilor de lubrefianți cu efect de anti-uzură și rezisteță la extremă-presiune prin a căru aplicare se poate realiza reducerea distrugerii suprafețelor de contact și îmbunătățirea condițiilor de exploatare.

6. În scopul diversificării fosfonaților cu azot și clor, pe baza reacției de adiție a dialchilfosfiților la dublă legătură C=N (respectiv la baze Schiff aromatice (anili) conform schemei:



s-a elaborat un studiu experimental pentru obținerea și fabricarea unor amine aormatic clorurate și anume:

- 5-Cl-2-CH₃-anilina
- 3-Cl-anilina

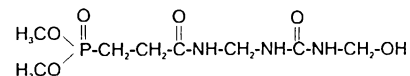
Au fost stabilite condițiile optime de lucru pentru reacția de clorurare catalitică a clorhidratului de o toluidină în mediu de CH₃-COOH glacial în prezență de FeCl₃ și s-a stabilit un regim descendent de temperatură care să permită separarea clorhidratului de 5Cl-2CH₃-anilină de produsul neclorurat pe baza diferenței de solubilitate. S-a elaborat un proces tehnologic și s-a conceput o instalație originală de clorurare la faza pilot.

S-au determinat valorile optime ale parametrilor de lucru pentru reacția de clorurare a nitrobenzenului în prezența de catalizator FeCl₃/I₂ cu formarea și separarea m-clornitrobenzenului, urmat de reducerea Bechamp la 3-Cl-anilină.

V. Studiul experimental pentru demonstrarea eficacității unor fosfonați cu azot ca ignifuganți a dus la următoarele concluzii:

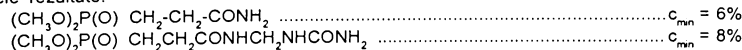
Au fost elaborate tehnologiile de obținere a N-metilol O,O'(dimetilfosfono) 3-propionamidei utilizată ca ignifugant pentru diferite materiale pentru conferirea unor proprietăți de rezistență la flacără.

1. Testele de ardere verticală au demonstrat proprietățile de retardanță la flacără a unui nou tip de fosfonat cu azot conținând resturi ureice -N-metilolate (nedescris în literatura de patente), care se pretează ca ignifugant pentru țesături celulozice cu efect permanent (rezistent la cel puțin 10 spălări). Formula chimică a acestui ignifugant este:

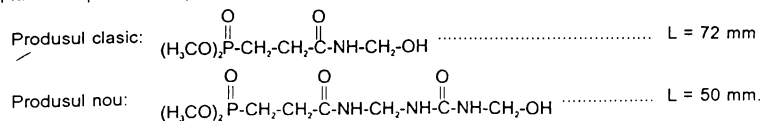


2. Rezultatele comparative ale testelor de ardere verticală ale țesăturilor de bumbac tratate ignifug cu acest produs nou și respectiv cu produsul clasic consacrat pe piața mondială (Pyrovatex CP) au demonstrat că rezultatele sunt favorabile noului produs în ciuda conținutului mai scăzut de fosfor ceea ce denotă importanța efectului sinergetic al atomului de azot asupra atomului de fosfor.

a) Au fost determinate concentrațiile minime de produs uscat pe țesătură necesare pentru realizarea unui efect ignifug lavabil (respectiv s-a determinat gradul de încărcare după uscarea materialului) și s-au obținut următoarele rezultate:

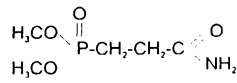


b) Lungimea zonei carbonizate după 10 spălări mecanice în cazul unei ignifugări nelavabile cu produsele N-metilolate, la aceeași concentrație în flotă este după cum urmează:



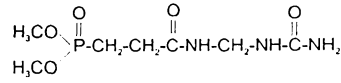
c) Efectul economic al avantajelor aduse de sinteza unor fosfonați cu un conținut mai bogat în azot (în special cu resturi ureice) poate fi apreciat după următorul calcul comparativ:

Fosfonat clasic:



$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{P}$; $\mu = 181$
P% = 17,12
N% = 7,73

Fosfonat nou:



$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}$; $\mu = 253$
P% = 12,29
N% = 16,6

$-\Delta\% \text{ P} = 28,1\%$

$+\Delta\% \text{ N} = 120\%$

Adică: **Noul tip de fosfonat asigură pe seama restului ureidic grefat creșterea conținutului procentual de azot cu cca 120% ceea ce permite scăderea conținutului procentual de fosfor cu cca 28,1% în condițiile în care proprietățile de retardanță la flacără sunt favorabile produsului nou.**

Acest aspect este foarte important dacă se are în vedere că pe plan mondial fosforul este considerat un element deficitar iar prețul de cost este incomparabil mai ridicat decât al azotului.

3. Au fost încercate mai multe variante de N-metilolare a O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamidometileneureei și anume:

- Metilolare cu para-formaldehidă
- Metilolare cu formol în soluție apoasă 30% în raporturile molare fosfonat : formol = 1 : 1 : 1 : 2
- Metilolare cu formol în soluție apoasă în prezență de urotropină și s-a stabilit că rezultatele cele mai bune se obțin cu formol în soluție apoasă la un raport molar 1 : 1,1 la temperatura de 60°C, pH = 8,5 și timp de reacție $\tau = 1$ h.

4. Au fost stabilite valorile optime ale parametrilor de lucru la faza de condensare pentru fixarea chimică a efectului de rezistență la flacără de suportul textil:

Proces tip "pad-dry-cure":

- Impregnare pe fular: grade de încărcare 100%, conc. H_3PO_4 100% = 10 g/l
- Uscare: t = 80-100°C grade de încărcare = 25%
- Condensare: t = 150°C, $\tau = 5$ min.
- Neutralizare: Na_2CO_3 : 300 g/l \rightarrow pH_{final la 100°C} = 8,5-9
- Uscare: t = 100-120°C

Rețetă de impregnare:

- 360 g/l o.o (dimetilfosfono) 3-propionamidometileneuree N-metilolată
- 120 g/l rășină melaminformaldehidică eterificată
- 25 g/l H_3PO_4

5. Au fost evaluate experimental eficacitățile unor fosfonați cu azot pentru protecția la foc a lemnului și s-au stabilit următoarele:

a. **N-metilol-O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamida** $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-CONH-CH}_2\text{-OH}$ la nivelul concentrației aplicate (35%) este bine absorbită de lemnul de brad fapt care face ca la suprafața acestuia să nu se genereze un strat barieră care să modifice culoarea sa naturală.

b. Ignifugantul preparat pe baza unei soluții apoase 35% de O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamidă prezintă **eficacitate ignifugă pentru lemnul tratat prin procedeele de imersie simplă (24 ore) și băi calde-reci**. Imeresia de 4 ore a fost inefficientă, pierderea de masă depășind limita înscrisă în STAS (31,5% față de 30%).

c. Ignifugantul preparat pe baza unei soluții apoase 30% de O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamidă-metilen-

uree-N-metilolată $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-CONHCH}_2\text{-NH-C(=O)-NHCH}_2\text{OH}$ aplicat prin pensulare prezintă **eficacitate de rezistență la flacără** și urmează continuarea lucrărilor pentru aplicarea comparativă a procedeele prin imersie și băi calde și reci.

d. Soluția apoasă de 30% O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamida aplicată prin pensulare nu a prezentat eficacitate ignifugă. Urmează continuarea lucrărilor de experimentare la concentrații mai ridicate și de încercare a tehnologiilor prin imersie și a procedeele băi calde și reci.

e. Soluția apoasă 30% O,O'-(dimetilfosfono)-3-propionamida a prezentat **eficacitate ignifugă numai în procedeele de imersie (24 ore) și pensulare**. În acest caz toate procedeele de aplicare au dat rezultate bune.

f. Pierderea de masă a epruvetelor tratate cu Ignifugant P, în concentrație 35% a fost cu puțin sub 30% în cazul tratării prin imersie timp de 6 ore (28%) și în jurul valorii de 25% în cazul tratării vid-presiune.

g. Ignifugantul preparat pe baza unei soluții 35% O,O'-(dimetilfosfono)-propionamidă și 3% acid boric a dat **rezultate mai bune decât în cazul singular**. În acest caz toate procedeele de aplicare au dat rezultate bune (la tratarea prin imersie 6 ore, imersie 24 ore și pensulare 3 reprize) și foarte bune (în cazul tratării prin băi calde-reci și îndeosebi prin procedeul vid-presiune).

În cazul aplicării prin pensulare s-a constatat că, consumul de soluție este mai mare la epruvetele nerindeluite decât la cele rindeluite, fenomen explicabil prin aceea că prin rindeluire se obținează unele căi de pătrundere a lichidelor în lemn.

6. A fost efectuat un studiu experimental preliminar pentru realizarea unor produse peliculogene destinate protecției ignifuge a lemnului și a suportului lemnos cu utilizarea fosfonaților cu azot sintetizați. Produsele peliculogene care s-au elaborat pentru testarea ignifuganților au fost:

1. Grund emulsionat (dispersie apoasă copolimer vinil-acrilic)
2. Lac acrilic incolor

a. Probele de produse aditivate au fost testate din punct de vedere al compatibilității caracteristicilor fizico-chimice și mecanice ale produsului comparativ cu proba martor GRUND 8341, constatându-se încadrarea acestora în valorile prevăzute în caietul de sarcini al grundului emulsionat G 8341 cu excepția probelor aditivate cu ignifugantul tip N-metilol 0,0'-(dimetilfosfono)-3-propionamidă când s-a constatat o înmuiere a peliculei de grund cu efecte negative asupra uscării și durității precum și a rezistenței la blocking a epruvetelor de lemn vopsite. Cu probele de grund emulsionat G 8341 (proba martor) au fost trase pelicule pe folie de P.E., pelicule care au fost desprinse de suportul P.E. după 24 ore de la aplicare, menținute timp de 7 zile la temperatura camerei pentru uscare și condiționare, apoi au fost tăiate la dimensiunile prevăzute de STAS 7015-81 și supuse în continuare testului de determinare a inflamabilității conform STAS 7015-81 pe un dispozitiv de aprindere executat în cadrul Laboratorului de cercetare al U.T.T.S.A. La fiecare probă de grund ignifugat (corespunzător unei anumite concentrații de ignifugant) precum și la proba martor s-au efectuat 5 filme. În cazurile în care s-au putut cântări filmele înainte și după ardere s-a calculat și pierderea de masă a filmelor arse.

b. Rezultatele experimentale au demonstrat că probele tratate cu produsul N-metilol 0,0'-(dimetilfosfono)-3-propionamido-metilen-uree au prezentat o propagare mai mică a arderii comparativ cu celelalte probe care au avut propagări mai mari sau au ars complet.

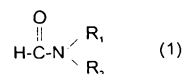
c. Au fost experimentate două probe de lac acrilic, una cu concentrație de 4,5% substanță activă și una 9%. Aplicare pe lemn rășinos (brad) (atât prin pensulare cât și pulverizare cu pistol) aceste probe au dat pelicule transparente semimate sub care este vizibilă textura lemnului (chiar și când au fost aplicate în 5 straturi). Din aceste probe de lac incolor ignifugat cât și din proba martor (neignifugat) s-au tras pelicule pe folie P.E. în scopul supunerii la testul de determinare a inflamabilității.

Datele experimentale au arătat că peliculele de lac acrilic incolor neignifugat au ars complet în timp ce peliculele de la ignifugat (în ambele concentrații de 4,5% și 9%) au prezentat timpi de ardere mai mari și propagări ale arderii extrem de reduse.

VI. Programul de experimentări preliminare pentru demonstrarea eficacității unor noi compuși ca aditivi de carburanți și lubrefianți este în curs de realizare și până în prezent a dus la următoarele concluzii:

1. Au fost identificate cele două tipuri structurale de bază ce se pretează în calitate de aditivi de benzine cu efect "ORR" (moderarea creșterii de cifră octanică necesară) și anume:

N,N-bis-alchil-formamidele:



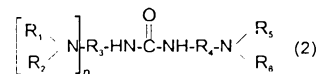
unde: n = 0,1

R₁, R₂, R₅, R₆ = resturi alchil C₁-C₁₀

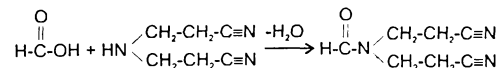
R₃, R₄ = resturi alchilen cu C₁-C₁₀

și

Derivați de uree cu formula generală:

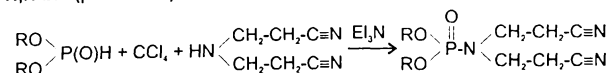


2. S-a elaborat o metodă de sinteză a N,N-bis-(β-cianoetil)formamidei pe baza reacției de acilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu acid formic conform ecuației:



Determinările experimentale de cifră octanică necesară în cazul funcționării unui motor cu benzină neetilată cu cifră octanică medie care a fost aditivată cu N,N-bis-(β-cianoetil)formamidă în proporție de 250 ppm, au demonstrat că creșterile de C.O. necesară au fost de 3,5 ori mai mici decât în cazul funcționării cu același tip de benzină dar neaditivată.

3. Au fost sintetizați trei reprezentanți din clasa 0,0-di-alchil-fosfor-N,N-bis-(β-cianoetil)amidelor, pe baza reacției de fosforilare a N,N-bis-(β-cianoetil)aminei cu dialchilfosfiii corespunzători, conform ecuației generale:



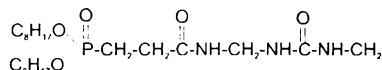
unde: R = -CH₃+C₂H₅ și C₈H₁₇ (2-ethylhexil)

Aceste tipuri structurale permit aprecierea influenței atomului de fosfor ca element central asupra efectului de moderare a creșterii de cifră octanică necesară pentru funcționarea optimă a unui motor. Întrucât testul clasic de determinare a efectului de moderare a creșterii de C.O. necesară implică funcționarea unui motor un timp îndelungat (minimum 100 ore) și din lipsa unor fonduri de finanțare a experimentărilor s-a ales forma modificată a testului și anume:

- în locul benzinelor neetilate se pot folosi benzinele etilate comerciale
- în locul testului de funcționare cu un motor experimental s-a trecut la urmărirea efectului în situația unei funcționări reale cu benzină etilată care a fost aditivată cu aditivi din această clasă. Se urmărește efectul de anti-depuneri pe eperetii camerei de combustie și pe peretii camerei de combustie și pe elementele de bloc motor printr-o examinare directă a piselor cu ajutorul unui microscop.

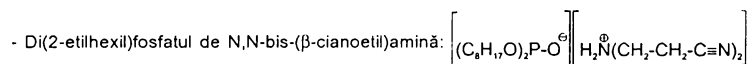
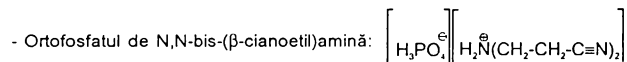
Determinările experimentale continuă.

4. Ca reprezentant din clasa aditivilor derivați ai ureei, care prezintă efectul de îmbunătățire a stabilității la termoxidare a benzinelor, s-a ales un fosfonat cu rest ureic și anume 0,0-di(2-etilhexil)fosfono-3-propion-amido-metilen-ureea:

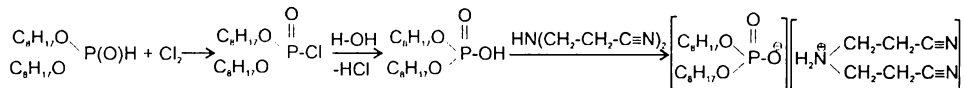


5. Acceptând ipoteza acțiunii dispersante a derivaților de uree având ca rezultat final îmbunătățirea stabilității la termoxidare a benzinelor, au fost studiate proprietățile tensioactive ale acestui produs și anume s-a determinat concentrația micelară critică (CCM), știut fiind faptul că substanțele tensioactive prezintă cele mai bune proprietăți dispersante la o concentrație apropiată de CCM. Determinările experimentale continuă pentru efectuarea testului TSRT-2 privind proporția de sediment (mg/100 ml combustibil) respectiv reducerea formării de depuneri % la benzinele aditivate cu acest fosfonat.

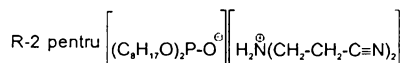
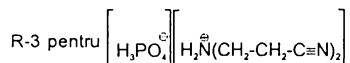
6. Plecând de la constatarea experimentală că prin introducerea în compoziția unui carburant a unei sări cuaternare de N-alkil-amoniu-propionitril se poate realiza o inhibare a coroziunii, au fost sintetizate două tipuri de săruri cuaternare de amoniu pe bază de N,N-bis-(β-cianoetil)amină și anume:



7. Sinteza di(2-etilhexil)fosfatului de N,N-bis-(β-cianoetil)amină implică procesul de clorurare a di(2-etilhexil)fosfitului, urmat de hidroliză cu formarea acidului di(2-etilhexil)fosforic și-n final reacția de cuaternizare cu N,N-bis-(β-cianoetil)amină, conform următorului chimism:

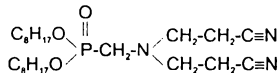


8. Determinările experimentale pentru determinarea eficacității celor doi fosfați ca aditivi anti-coroziune pentru carburanți [metoda D-665 (ASTM) sau SAE 1020] în cazul aditivării carburanților în proporție de 50 ppm au arătat că gradele de coroziune obținute sunt:

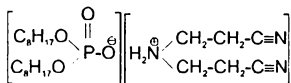


9. Plecând de la observația experimentală că prezența în structura unui aditiv organic a unui element structural de tip β-cianoetil (-CH₂-CH₂-C≡N) conferă proprietatea de îmbunătățire a comportării la uzură, au fost propuse spre testare o serie de compuși sintetizați în cadrul acestei lucrări și anume:

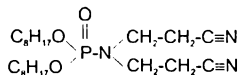
a) N,N-bis-(β-cianoetil)aminometan-di-(2-etilhexil)fosfonatul cu formula:



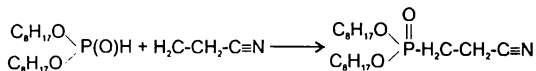
b) Di-(2-etilhexil)fosfatul de N,N-bis-(β-cianoetil)amina cu formula:



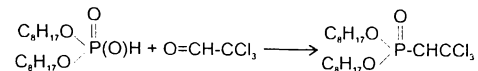
c) Di-(2-etilhexil)fosfor-N,N-bis-(β-cianoetil)amida:



d) Di(2-etilhexil)fosfono-3-propionitrilul, sintetizat pe baza reacției de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la acrilonitril conform ecuației:



e) Di-(2-etilhexil)-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonatul sintetizat pe baza reacției de adiție a di(2-etilhexil)fosfitului la tricloroacetaldehidă:



10. Proporția de adăugare a uleiurilor de motoare termice cu acești compuși este cuprinsă între 0,5-1% în funcție de natura aditivului și a tipului de ulei de bază - mineral sau sintetic.

Testele de eficacitate a acestor aditivi pentru uleiuri minerale urmează a fi efectuate la Laboratorul de Cercetare specializat din cadrul ICITPR Ploiești iar testele de aplicare pentru uleiuri sintetice se efectuează în cadrul Laboratorului de Cercetare Solventul Timișoara.

VII. Valorificarea rezultatelor cercetărilor menționate în teză

Cercetările experimentale efectuate pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat au fost valorificate prin:

- Brevete de invenții acordate de OSIM: 30
- Lucrări științifice: total 13, din care:
 - publicate: 8
 - "Bun de tipar"(1993) la "Revista de Chimie": 2
 - "Bun de tipar"(1994) la "Revista de Chimie": 3
- Lucrări științifice prezentate la manifestări științifice
 - total 8 din care 3 premiate astfel:
 - Locul I - faza județeană - Timișoara 1983
 - Locul II - faza interjudețeană - Sibiu 1984
 - Mențiunea - Salonul național invenții, Constanța 1986.
- Instalații pilot și linii tehnologice în concepție originală: 11.

VII. Orientări de viitor

Utilizând drept intermediari de bază, doi termeni din seria dialchilfosfitilor $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (unde $\text{R} = -\text{CH}_3$ sau $-\text{C}_8\text{H}_{17}$), au fost realizate două serii de noi compuși în a căror structură atomul central este cel de fosfor și alături de el este prezent cel puțin un alt element cu efect sinergic cu acesta. Chiar mai mult, în multe cazuri a fost greafată în structură o anumită unitate structurală, gruparea β -cianoetil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$).

Din punct de vedere structural au fost realizate mai multe variante de aranjare și tipuri de legături chimice dintre atomul central de P și unitatea structurală β -cianoetil, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$, așa cum se poate aprecia din cele 4 exemple structurale din tabelul următor:

Exemple de compuși sintetizați Formula chimică	Modul de aranjare și tipul de legătură dintre P și $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}(\text{O}) \\ \diagdown \\ \text{RO} \end{array} - \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{P}-\text{C}- \\ \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}(\text{O}) \\ \diagdown \\ \text{RO} \end{array} - \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{P}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}- \\ \diagdown \text{C}- \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}(\text{O}) \\ \diagdown \\ \text{RO} \end{array} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{P}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}- \\ \diagdown \text{C}- \end{array} \end{array}$
$\left[\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}(\text{O}) \\ \diagdown \\ \text{RO} \end{array} - \text{O}^- \right] \left[\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_2 \right]$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{P}-\text{O}^- \left[\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{C}- \\ \diagdown \text{C}- \end{array} \right] \end{array}$

unde $\text{R} = -\text{CH}_3$ sau C_8H_{17} .

Problema stabilirii unor relații cantitative între structura chimică a unui compus organo-fosforic și mărimea efectului de modificare a proprietăților unei benzine, a unui lubrefiant sau rezistența la flacără a unui material este una din problemele fundamentale care vor sta în centrul atenției cercetătorilor din domeniu.

O dovadă în plus pentru existența unei dependențe dintre structura chimică și eficacitatea unui compus organo-fosforic de a modifica termostabilitatea și comportarea la combustie a unor sisteme de bază, este însăși manifestarea sinergismului dintre atomii de P și N sau celelalte elemente active (Cl, S, F etc.).

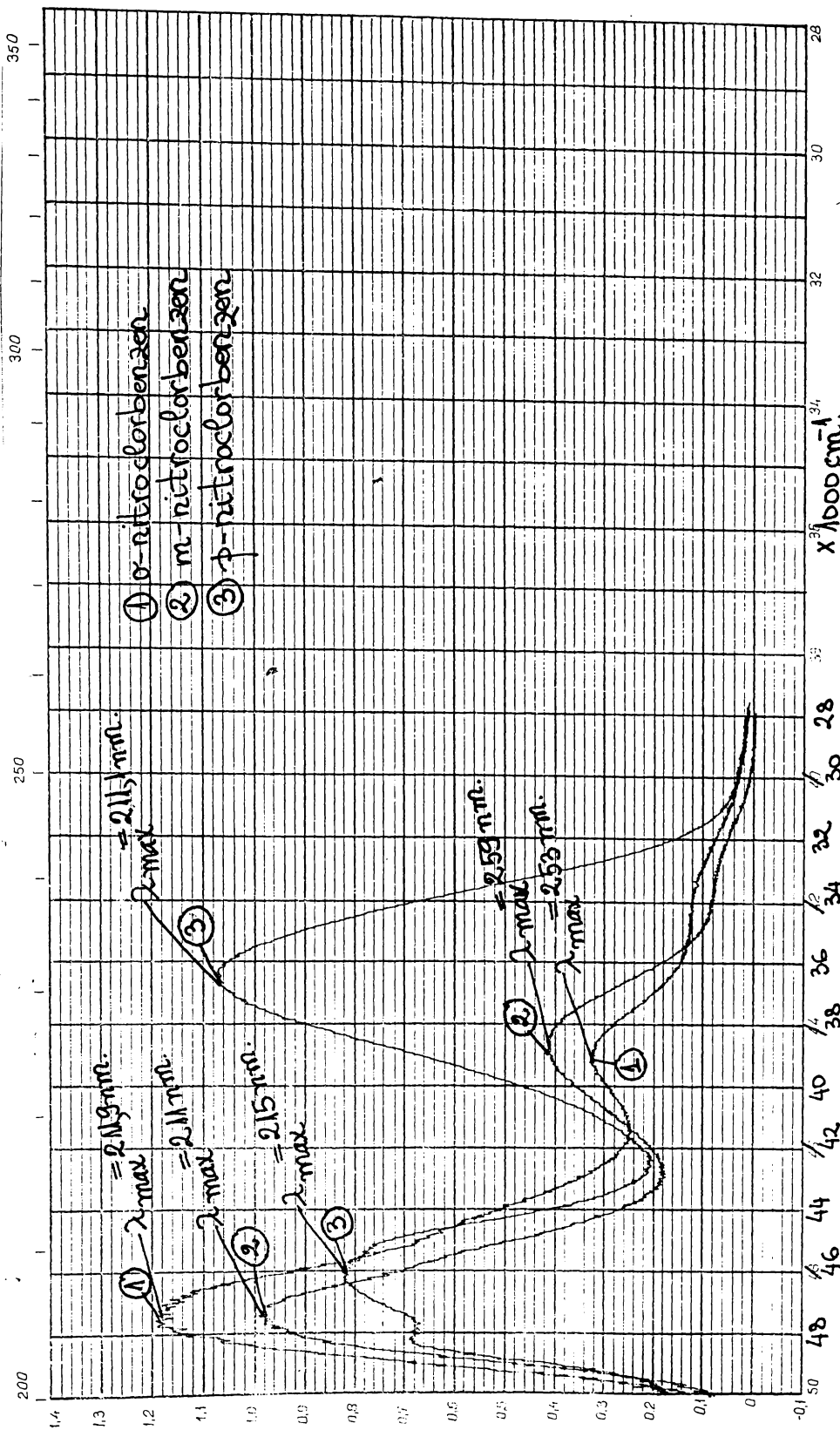
Participarea fosforului în mecanismul de modificare a proprietăților de combustie nu este complet elucidată și cu atât mai mult influența structurii electronice a compusului organo-fosforic în modificarea proprietăților de combustie a sistemului de bază rămâne o problemă deschisă.

Bibliografie

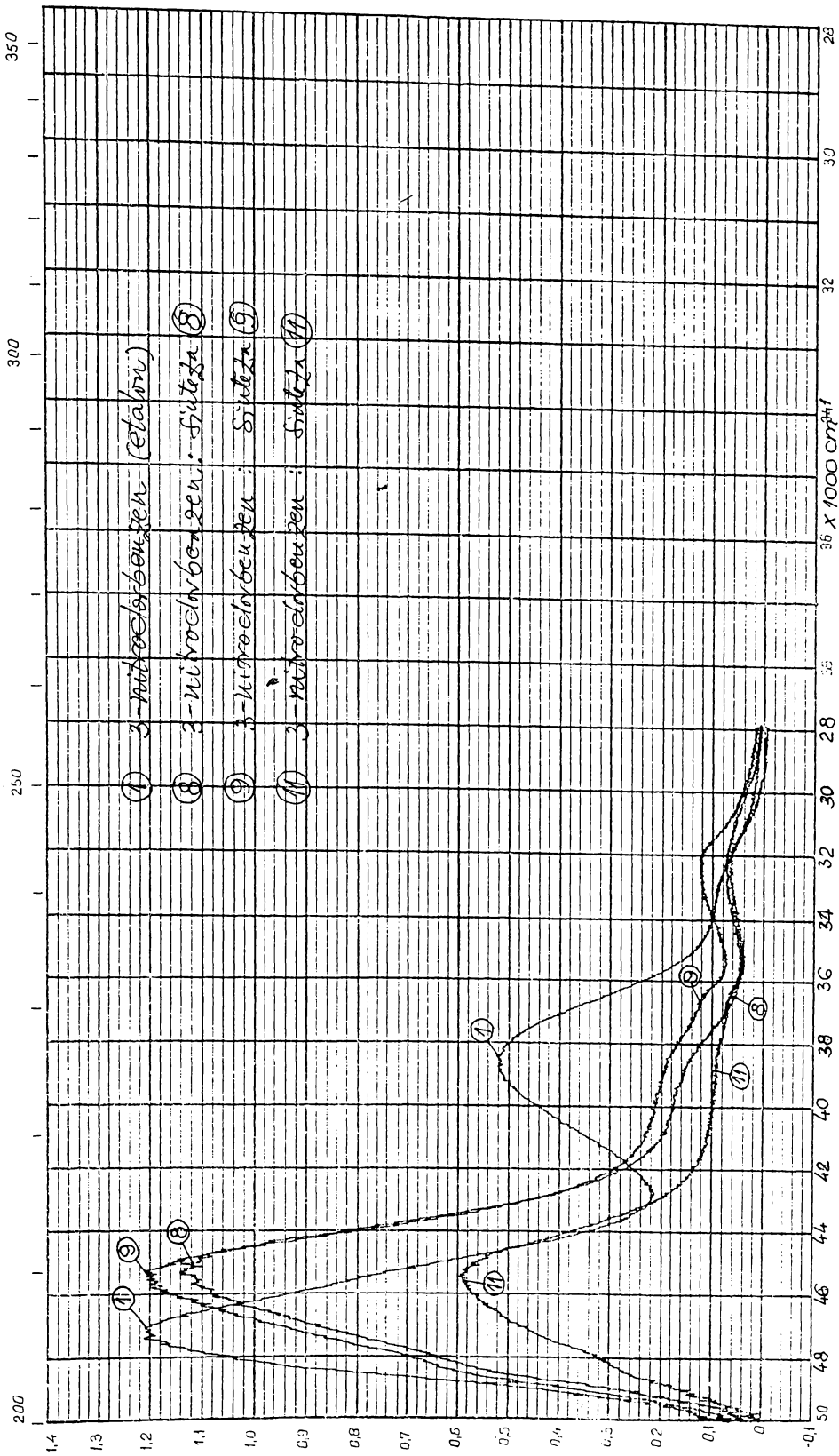
- [1] Campbell, C.H., D.H. Chadwick și S. Kaufman, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1871 (1957).
- [2] Kuskov, V.K. și I.K. Gradis, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 92, 323 (1953); C.A. 49, 155 g (1955).
- [3] Arbuzov, B.A. și Vinogradova V.S., *DAN SSSR*, 83, 79 (1952).
- [4] Petrov, K.A., E. Nifantiev E. și Lubman B., *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 44 (1966), C.A., 64, 140824 (1966).
- [5] Marsden, C.G., US 2963503 (1960); C.A., 55, 8282 d.
- [6] Nifantiev, E.E., I.P. Gudakova și Kochetkov N.K., *Zh. Obsch. Khim.*, 40, 460 (1970).
- [7] Quesnel, G.M., A. Chambdle și R. Dubon, *Compt. Rend.*, 251, 1074 (1960).
- [8] Stiles, A.R., W.E. Vaugh și F.F. Rust., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 714 (1958).
- [9] Cox, J.R. și Wesheimer, F.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5442 (1958).
- [10] Pudovik, A.N. și J.P. Kitaev, *Zh. Obsch. Khim.*, 22, 467 (1952).
- [11] Barthel, W.F., P.A. Giong și S. Atlall, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4186 (1954).
- [12] Lorenz, W., V.K. Heuglein și G. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2554 (1955).
- [13] Abramov, V.S. și R.H. Savinteva, *Khim. Org. Soedin. Fosf. AN SSSR, Otdel. Obsch. Tehn. Khim. Leningrad*, 115 (1967).
- [14] Voronțova, N.A., V.V. Voronkova, O.N. Vlasov și N.N. Melnikov, *Zh. Obsch. Khim.*, 44, 2642 (1974).
- [15] Golubeva, I.A., Visnjakova, T.P., Popova, T.V. și Gutnikova, L.P., *Khimija j tehnologija topliv j masel*, Nr. 1, 16 (1985).
- [16] Davis, T.L., Blanchard, K.C., *The dearangement of nitrorea and its application in synthesis*, J. Am. Chem. Soc., 51, 1790 (1929).
- [17] Busk, J.S., Ferry, C.W., *The preparation of ureas*, J. Am. Chem. Soc., 58, 854 (1936).
- [18] Glebova, E.V. și I.E. Selezneva, *Tr. Moscow Inst. Neft. Khim. Gaz. Prom.*, 158, 74 (1981).
- [19] Murohashi, S., C.A., 69: 76587 s (1968).
- [20] Saul, R., In: *Organic Synthesis*, 27, 3(1947); C.A., 42, 1565 g (1948).
- [21] Montgomery, P.D., *Brevet USA*, 2816129 (1957); C.A., 52: 6393 b (1958).
- [22] Yamasaki, K., I. Saito și T. Matsuura, *Tetrahedron Letters*, 1975, 313
- [23] Yamasaki, K., T. Matsuura, I. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 22, 944 (1974); C.A., 82: 1548270 (1975).
- [24] Stichnoth, O. și L. Wolf, *Brevet RFG*, 1003740 (1957); C.A., 53: 18867 h (1959).
- [25] Groet, L.T. și D. Schipper, *Ullmans Encyclopedie der technischen Chemie*, 7 Bd., 1954
- [26] Kambe, S. și H. Yesuda, *Sci apers. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 58, 148 (1964); C.A., 62: 10332 a (1965).
- [27] Bruson, H.A., *"Cyanoetilation"* in R. Adams, ed. "Organic reactives", vol. 5, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., London, 1952, 79
- [28] Shukla, I.S. și R.K. Srivostava, *Indian J. Chem.* 3, 572 (1965), C.A., 64: 15775 i (1966).
- [29] Bărbulescu, E., N. Bărbulescu și C. Greff, *"Reacții ale compușilor organici"*, Edit. Tehnică, București, 1972, 298.
- [30] Petrov, P. și D. Lucaciu, *Rev. Ind. Ușoară*, 43(1), 39 (1992).
- [31] Petrov, P., Lucaciu, D., R. Palea, Pitzinger M. și Macarie I., *Pat. RO*, 80943 Cl. C07 C87/0, 27.09.82..
- [32] Babuyan, A.T., G.T. Martinosen și D.V. Gridoryen, *Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSSR*, 35, 129 (1962); C.A.: 59: 484 b.
- [33] Sepeleva, E.S., Sanin, P.I., *"Prisadki k maslom j toplivam"*, Gostopteh izdat, 1961.
- [34] Abramov, V.S., Barabanov, V.I., *"Khimija organiceskih soedinenij fosfora"*, Izd.-vo AN SSSR, 1967.
- [35] Loffelman, F.F. (American Cyanamid Company), *Pat. USA*, 3, 503, 953, Mar. 31, 1970.
- [36] Petrov, P. și Olariu L., *Brevet RO* 96931, Cl CO9 B 47/04 Publ.22.02.1989.
- [37] Petrov, P., *Brevet RO* 93427, Cl CO7 C 143/78; CO9 B 62/767I, 25.05.1987..
- [38] Petrov, P., *Brevet RO* 93428, Cl CO7 C143/78/ CO9 862/767, 27.06.1987.
- [39] Petrov, P., *"Sinteze de compuși organo-fosforici și eficacitatea lor în realizarea unor sisteme reactive sau aditive"*, Referat II în cadrul stagiului de pregătire doctorat, 1989, Timișoara, p.202.
- [40] Petrov, P. și D. Lucaciu, *Ind. ușoară*, 43, 40 (1992).
- [41] Petrov, P., D. Lucaciu, N. Lucaciu și R. Palea, *Ind. Ușoară*, 160 (1987).
- [42] Gartman, G.A., V.D. Pak și E.V. Simonova, *Zh. Obsch. Khim.*, 49, 2592 (1979).
- [43] Balikova, I.A. și T.I. Medved, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 83, 689 (1952); C.A., 57: 2724 (1953).
- [44] Nifantiev, E.I., T.S. Kuhareva, T.N. Popcova și Davidocichina, O.V., *Zh. Obsch. Khim.*, 56, 304 (1986).
- [45] Costisella, V., J. Keitel și H. Gross, *J.Pr. Chem.*, 318, 403 (1976).
- [46] Bet, I.I., C.A. Chistyakova, P.E. Ovchinikov, V.V. Rebrova, L.G. Guseva și S.S. Scherbetova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim.*, 62, 33(1969); Chem. Abstr., 73, 34930 e (1970).
- [47] Ovchinikov, P.N., P.V. Karlash, G.A. Chistyakova și V.V. Rebrova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim.*, 62, 33 (1969); Chem. Abstr., 73, 45026 m (1970).
- [48] Bat, I.I., P.N. Ovchinikov, L.G. Guseva, S.S. Scherbakova și T.M. Ershova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim*, 62, 78 (1969); Chem. Abstr., 73, 45027 r (1970).
- [49] Graselli, I.G. și Ritchey, R.W., *"Atlas of spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds"*, Vol. 2, C.R.C. Press Cleveland, Ohio, 1975, 507.
- [50] Weygard-Hilgetag, *"Organische Chemische Experimentierkunst"*, J. Ambrosius, Leipzig, 1964, 622.
- [51] Houben-Weyl, *"Stichstoffverbindungen"*, Vol. II, G. Thiemie, Stuttgart, 1957, p.370.
- [52] Winans, Ch.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3564 (1939); Chem. Zentr. (1940): 3779.
- [53] Jersak, U. H. Scheuermann și M. Gaeng (BASF AG), *Brevet Germ.* 2578111, Cl CO 7 c 87/60, 1979.
- [54] Trager, F.C. (Columbia Southern Chem. Corp.), *Brevet SUA* 2772313 (1956), C.A. 51: 10570 f (1957).
- [55] Trager, F.C. (Columbia Southern Chem. Corp.), *Brevet SUA* 2791613 (1957), C.A. 52: 1226 g (1958).

- [56] Ovchinikov, P.N., J.J. Bat, G.A. Chistyakova, V.V. Rebrova, L.G. Guseva, G.A. Mironova, A.M. Groshev, *Brevet URSS* 16944 (1966); i.C.A. 67, 64017 b (1967).
- [57] Bat, I.I., G.A. Chistyakova, P.N. Ovchinikov, L.G. Gușeva, V.V. Rebrova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Kim.*, **62**, 69 (1969); C.A. 73, 34938 f (1970).
- [58] Bat, I.I., G.A. Chistyakova, Ovchinikov, P.N., Rebrova, V.V., Gușeva, L.G., Scherbakova, S.S., *Pr. Gos. Inst. Prikl. Kim.*, **62**, 63 (1969); C.A. 73, 34930 a (1970).
- [59] Ovchinikov, P.N., P.V. Karlesh, G.A. Chistyakova, V.V. Rebrova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Kim.*, **62**, 59 (1969)
- [60] Bat, I.I., P.N. Ovchinikov, L.G. Gușeva, Grachev A.M., S.S. Scherbakova și Ershova, T.M., *Pr. Gos. Inst. Prikl. Kim.*, **62**, 78 (1969); C.A. 73: 45027 n (1970).
- [61] Ovchinikov, P.N., I.I. Bat, G.A. Chistyakova și A.S. Muchnik, *Prikl. Khim.*, **62**, 37 (1969); C.A. 73, 98511 x (1970).
- [62] Ovchinikov, P.N., I.I. Bat, G.A. Chistyakova, L.G. Gușeva, V.V. Rebrova, G.A. Mironova, M.A. Ardermasova, A.M. Groshev, S.S. Scherbakova și T.M. Ershova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim.*, **62**, 49 (1969); C.A. 73: 98512 y (1970).
- [63] Ovchinikov, P.N., Bat, I.I., Chistyakova, G.A., Rebrova, V.V. și Muchnik, A.S., *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim.*, **88**, 44 (1969); C.A. 73: 98515 b (1970).
- [64] Ovchinikov, P.N., I.I. Bat, G.A. Chistyakova, *Pr. Gos. Inst. Prikl. Khim.*, **62**, 95 (1979); C.A. 73: 98515 b (1970).
- [65] Zimmermann, G., *J. Prakt. Chem.*, **2**, 277 (1925); *Chem. Zentr.* (1926), 1543.
- [66] Nuru, K. și S. Onisi, *J. Obeim. Soc. Jap.*, **76**, 801, (1956).
- [67] Kramer, C.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1031 (1938), *Chem. Zentr.* (1938), II. 1394 19.
- [68] Kramer, C.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1681 (1937), *Chem. Zentr.* (1938), I. 872.
- [69] Kabachnik, M. și Medvedi, T.Ia., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **83**, 689 (1952).
- [70] Vlassa, M., Străjescu, M., Kezdi, N. și Teodor, F., "*Cataliza prin transfer interfazic - Aplicații în chimia organică*", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983, 175.
- [71] Kabachnik, M. și Medvedi, T.Ia., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **83**, 689 (1952).
- [72] Fields, E. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, p.1528 (1952).
- [73] Bliznjuk, N.K., L.D. Protasova și R.S. Klopkova, *Pat. URSS* 455115, cl C 071 9/40, 1974.
- [74] Cier, J.R., Williams, L.A. și Bridger, F.R. (mobil Oil Corp.), *Pat. SUA* 3 984 336, Oct. 5, 1976.
- [75] Cier, J.R., Bridger, F.R. (Mobil Oil Corp.), *Pat. USA* 4025446 (1977).
- [76] Cox, J.R. și Wesheimer, F.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5442 (1958).
- [77] Hudson, R.F., "*Structura j mechanism reakții fosfororganiceskih soedinejij*", Izd. AN. Moscova, 1967, p.312.
- [78] Barthel, W.F., P.A. Giang și S. Atllal, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4186 (1954).
- [79] Lorenz, W., V.K. Henglein și G. Scraeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2554 (1955).
- [80] Abramov, V.Ș. și R.H. Savințeva, *Khim. Org. Soedin. Fosf. Akad. Nauk SSSR*, oldel Obsch. Tehn. Khim. Leningrad, 115 (1967).
- [81] Voronțova, N.A., V.V. Voronkova, O.N. Vlasov și N.N. Melnikov, *Zh. Obsch. Khim.*, **44**, 2642 (1974).
- [82] Kotelko A., *Acta polon. pharmac*, **19**, 115 (1962); *Rf. Zh, Khim.* 1963, 19 J 65.
- [83] Foulon A., *Chemie fasern*, **10**, 402 (1960).
- [84] Kitson R.E. și Griffith N.E., *Analyt. Chem.*, **24**, 334 (1952).
- [85] *Journal of Chromatography*, vol. **15**, 264 (1964).
- [86] Vâlceanu N., Vâlceanu R. și Șoșdean R., *Brevet RO*. 94460/14.01.1986.
- [87] Schulz P., Vâlceanu R., Suhățeanu T., Kurunczi L și Pugna I., *Brevet de Invenție RO* 65875/30.10.1978.
- [88] Vâlceanu R., Eliu V., Kurunczi L și Schulz P., *Brevet de Invenție RO* 73342/29.11.1979.
- [89] Vâlceanu R., Schulz P și Kurunczi L., *Brevet de Invenție RO* 60534/31.01.1975.
- [90] Petrov P., L. Olariu și I. Boc "Coloranți ftalocianinici conținând grupe N-metilono-imino-bis-propionamide" acceptat spre publicare "Revista de Chimie".
- [91] Petrov P., R. Palea, I. Boc și I. Macarie "Studiu experimental privind reacția de clorurare a clorhidratului de o-toluidină" articol acceptat spre publicare la "Revista de Chimie".
- [92] Petrov P., Bacalogu I și I. Macarie "Studiu experimental privind reacția de clorurare a nitrobenzenului" articol acceptat spre publicare la "Revista de Chimie".
- [93] Petrov P., Vâlceanu R., Vlad I.F. și S. Mureșan "Compuși organo-fosfonici cu elemente structurale de tip β-cianoetilii. Sinteze de fosfono și fosforo-amide-β-cianoetilate" articol acceptat spre publicare la "Revista de Chimie".
- [94] Petrov P., Vâlceanu R., Vlad F.I. și S. Mureșan "Compuși organo-fosfonici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. II. Sinteze de 0,0-dialchil-N,N-bis(β-cianoetil)amino-alcanfosfonați" articol acceptat spre publicare la "Revista de Chimie".
- [95] Petrov P., Vlad F.I., Mureșan S. și R. Vâlceanu "Compuși organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. III. Sinteza 0,0'(dialcoxifosfono)-propionitrilului" articol acceptat spre publicare la "Revista de Chimie".
- [96] Petrov P., A. Dragoș, M. Eichert și R. Perciun, *Ind. Ușoară*: **38**, 74- (1987).
- [97] Petrov P., M. Vincze și P. Petrov, *Ind. Ușoară* **38**, 316 (1987).
- [98] Boc I., I. Macarie și P. Petrov, *Rev. Chim.* **45**, 17 (1994).
- [99] Petrov P. și M. Braițiu, *Pat RO* 102 220/8.10.1990.
- [100] Petrov P., M. Pitzinger și F. Iliescu, *Brevet RO* 102 221, Cl CO7 F9/40 din 8.10.1990 Publ. 02.12.1991.
- [101] Petrov P. și M. Braițiu, *Brevet RO* 102 409/8.10.1990.
- [102] Petrov P., M. Braițiu, D. Lucaciu și L. Cojocar, *Brevet RO* 102 882/25.01.1991.
- [103] Petrov P., *Brevet RO* 103 087/31.01.1991.
- [104] Petrov P., *Brevet RO* 103 180/16.01.1991.
- [105] Petrov P., *Brevet RO* 103 190/17.12.1990.
- [106] Petrov P., *Brevet RO* 103 443/21.02.1991.
- [107] Petrov P., *Brevet RO* 103 444/19.02.1991.

- [108] Petrov P., Brevet RO 103 494/14.02.1991.
[109] Petrov P., Brevet RO 103 495/7.02.1991.
[110] Petrov P., Brevet RO 103 497/7.02.1991.
[111] Petrov P., L. Olariu și M. Braițiu, Brevet RO 103 647, CI CO7 F 9/38; CO& F 9/40; Publ. 09.12.1991.
[112] Petrov P. și M. Braițiu, Brevet RO 104 190/19.07.1991.
[113] Petrov P., Brevet RO 105 500/26.10.1990.
[114] Petrov P., Brevet RO 105 501/26.10.1990.
[115] Petrov P., Brevet RO 105 503/28.11.1983.
[116] Palea R., D. Lucaciu, P. Petrov., I. Cernat, I. Macarie, M. Pitzinger și G. Lungoci, Brevet RO 84 819 CL CO7 C87/60 din 27.02.1994; Publ. 30.09.84.
[117] Palea R., D. Lucaciu, P. Petrov, I. Macarie, M. Pitzinger și G. Lungoci, Brevet RO 87 574 CI CO7 C121/43/28.03.1983, Publ. 30.11.1985.
[118] Petrov P., D. Lucaciu, M. Pitzinger, F. Iliescu și F. Pop, Brevet RO 93 631 CL CO7 C87/56 din 27.06.1987; Publ. 30.04.88.
[119] Petrov P., Brevet RO 94 550 CL CO7 C102/08; CO7 C103/38 din 25.11.1987; Publ. 30.05.88.
[120] Petrov P., L. Olariu, M. Pitzinger și C. Soare, Brevet RO 94 552 CI CO7 C103/58 din 22.10.1987; Publ. 30.05.88.
[121] Petrov P., L. Olariu și D. Lucaciu, Brevet RO 100 924 CI CO7 C121/43, Publ.03.09.91.
[122] Petrov P. și M. Braițiu, Brevet RO 102 219 CI CO7 F9/22 din 27.08.1990; Publ. 10.05.92.
[123] Petrov P., Brevet RO 102 517 CI CO7 F9/26 din 8.10.1990; Publ. 4.07.92.
[124] Petrov P și D. Lucaciu, Brevet RO 102 883 CI CO7 F9/40; CO7 C119/00; Publ. 11.10.91.

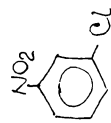


Solvent: etanol
 Cuvă cuarț: 10 mm.
 Timp înregistrare: 4,4 min.
 Extinderea spectrului: 6,25 mm/1000 cm⁻¹
 Extincția: (-0,1 ÷ 1,4) x 1000 cm⁻¹

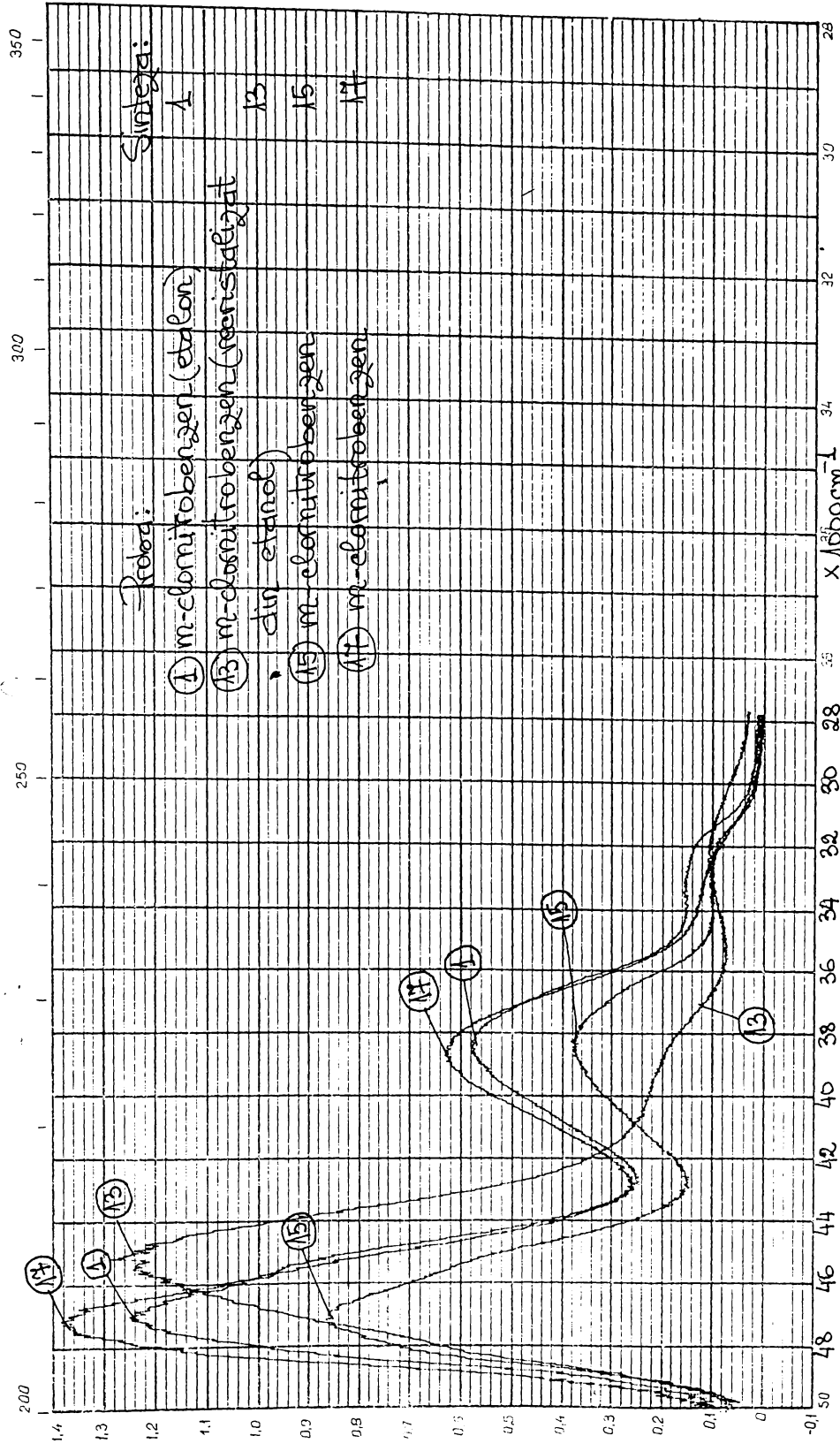


Extrudera spēndli : 6,2 mm / 1000 cm³
 Viteža de iuregistrare : 2,2 min.
 E (F=0,1 ÷ 1,4)

Solvent : C₂H₅OH

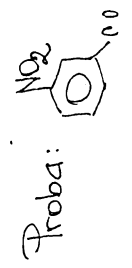


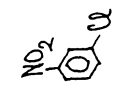
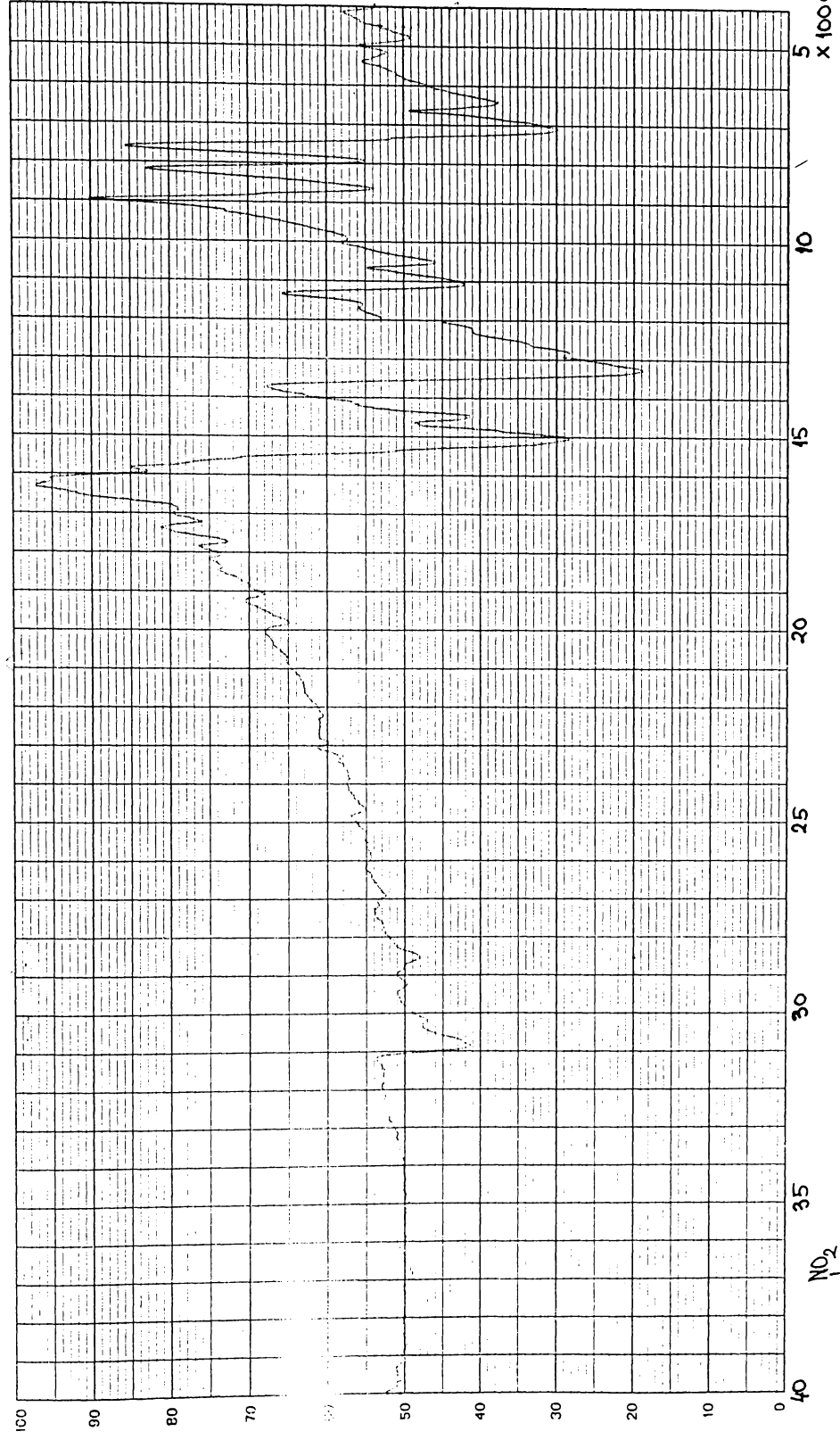
Proba :



Extinderea spectrului: 62 mm / 1000 cm⁻¹
 Viteza de înregistrare: 2,2 min.
 C (-0.1 ÷ 1.4)

Solvent: H₂O





Probe

Nr.

Datum, Name

Konzentration pastilla KBr

Schichtdicke

Vergleichsprobe KBr

Maßstab 1/2 x

Spalt 3

Registrierzeit 4,4 min

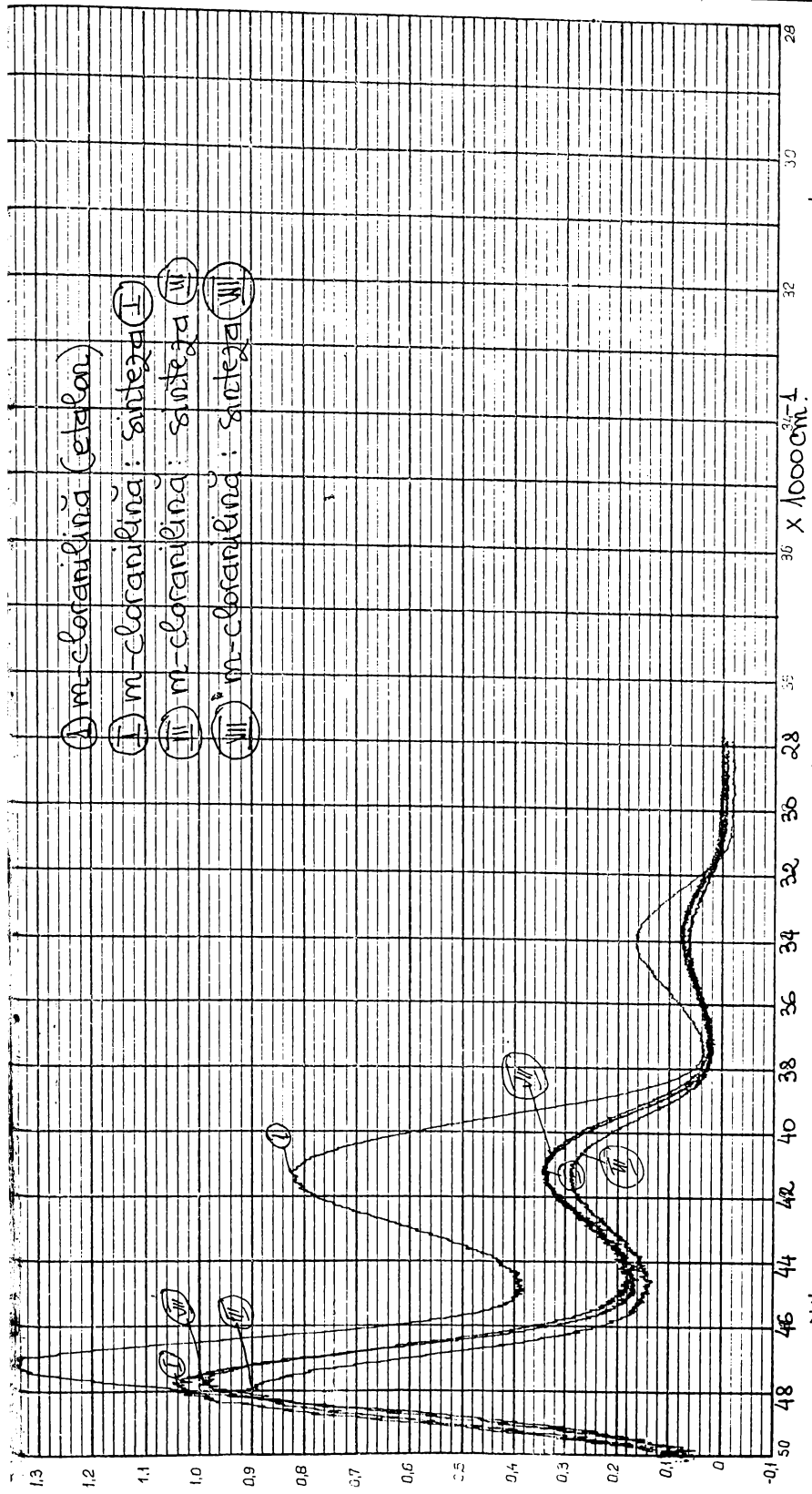
Verstärkung 1

Zeitkonstante 3

Verzögerer 0,3

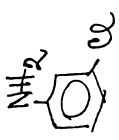
mit/ohne AVR

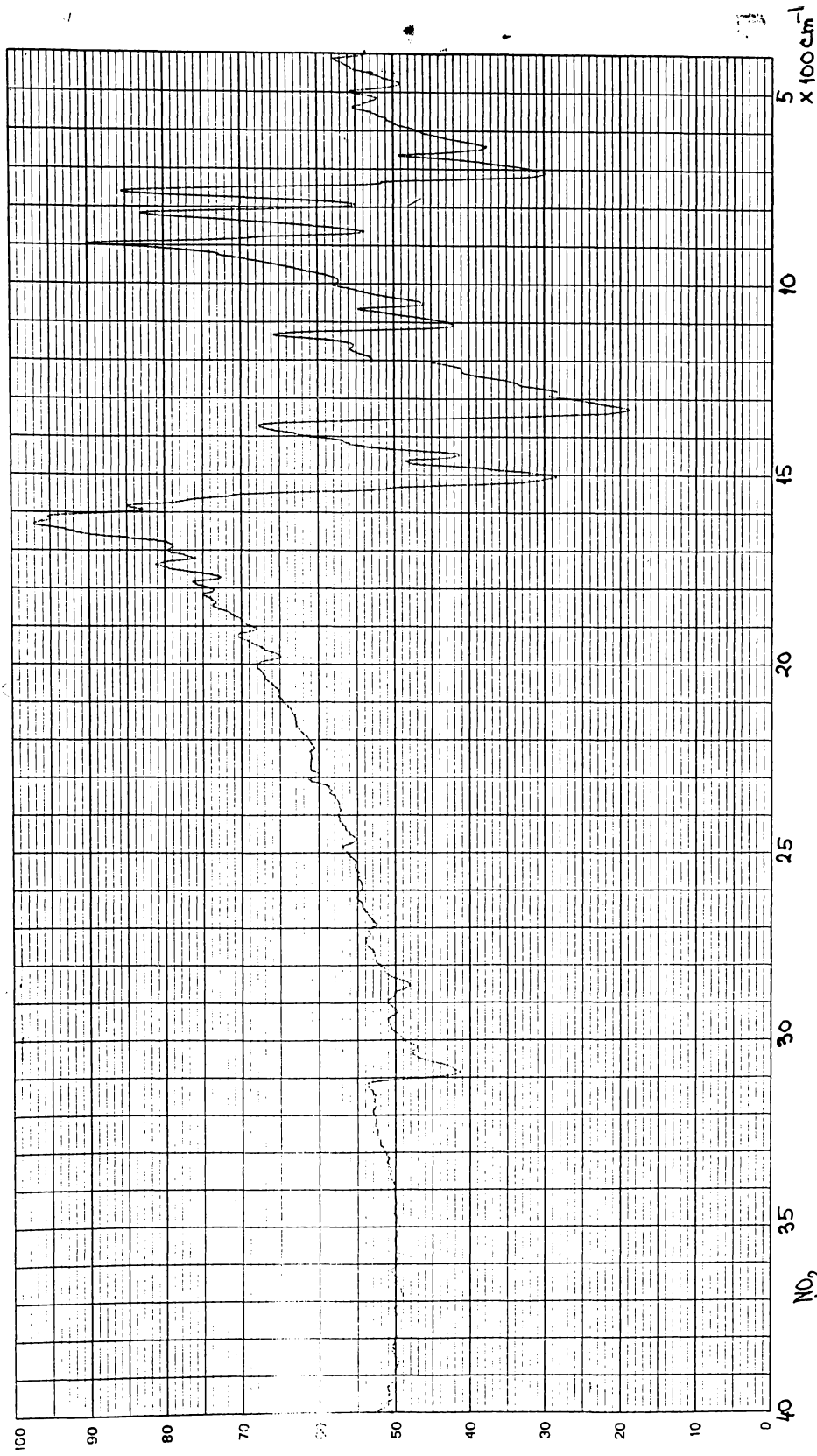
x 100 cm⁻¹



Extinderea spectrului : $6,2 \text{ mm} / 1000 \text{ cm}^{-1}$
 Viteza de înregistrare : 2,2 min.
 $\epsilon (-0,1 \div 1,4)$

Solvent: H_2O

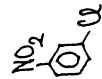




Probe

Nr.

Datum, Name



Konzentration pastilla KBr

Schichtdicke

Vergleichsprobe KBr

Maßstab 1/2 x

Spalt 3

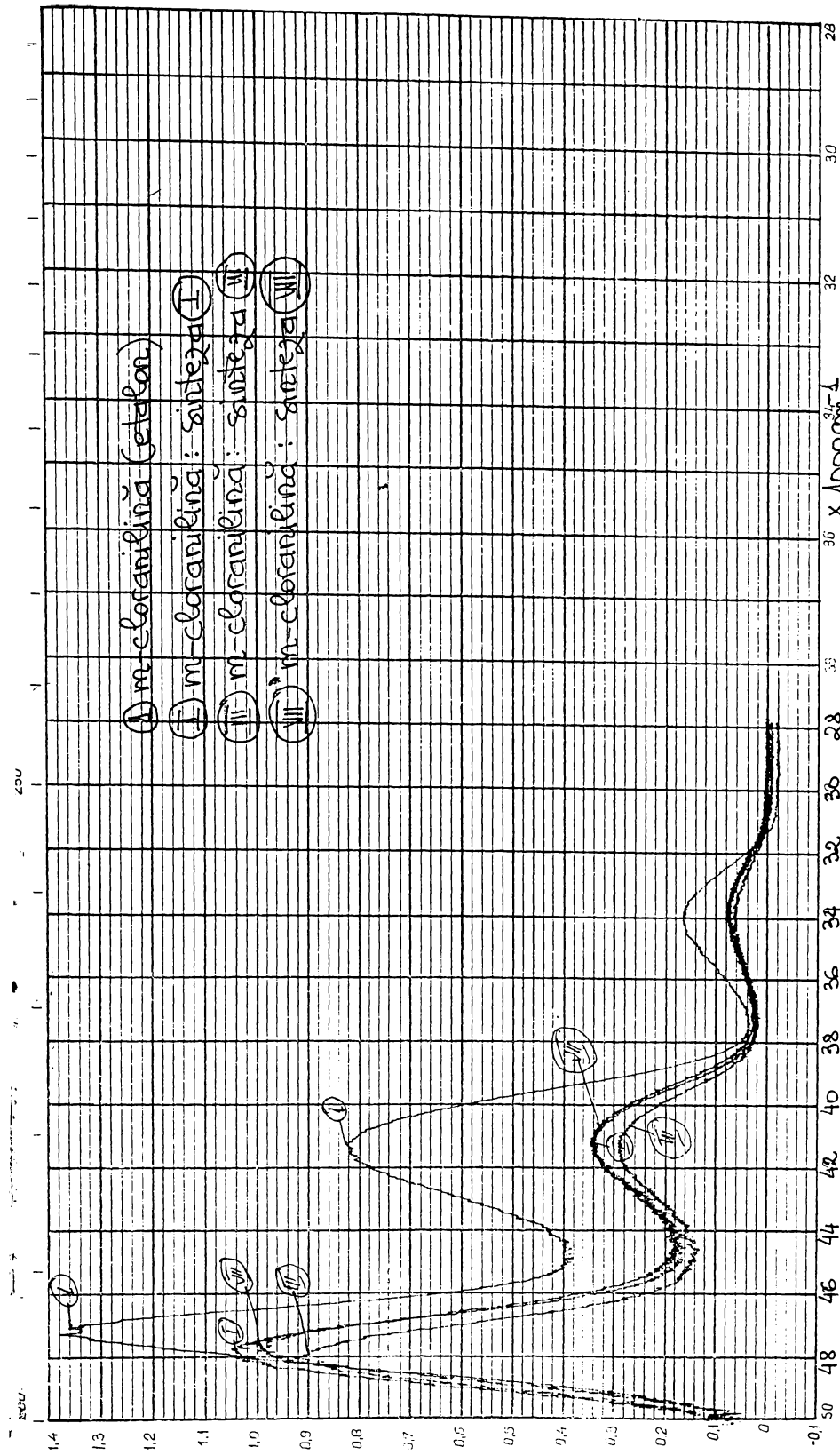
Registrierzeit 4,4 min

Verstärkung 1

Zeitkonstante 3

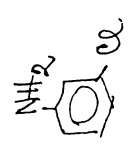
Verzögerer 0,3

mit/ohne AVR

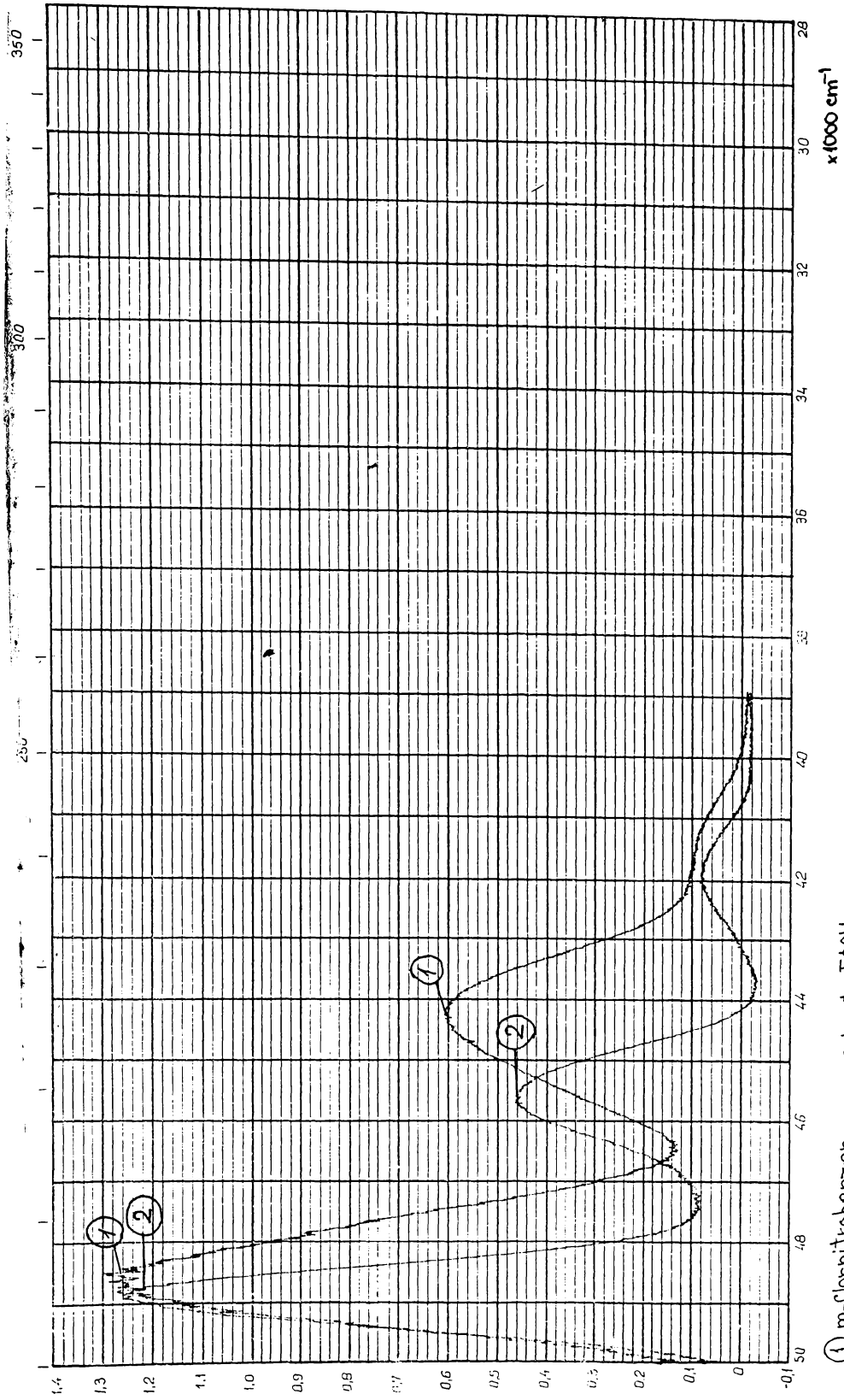


Extinderea spectrului : 6,2 mm/1000 cm⁻¹
 Viteza de înregistrare : 2,2 min.
 E (-0,1 ÷ 1,4)

Solvent: H₂O

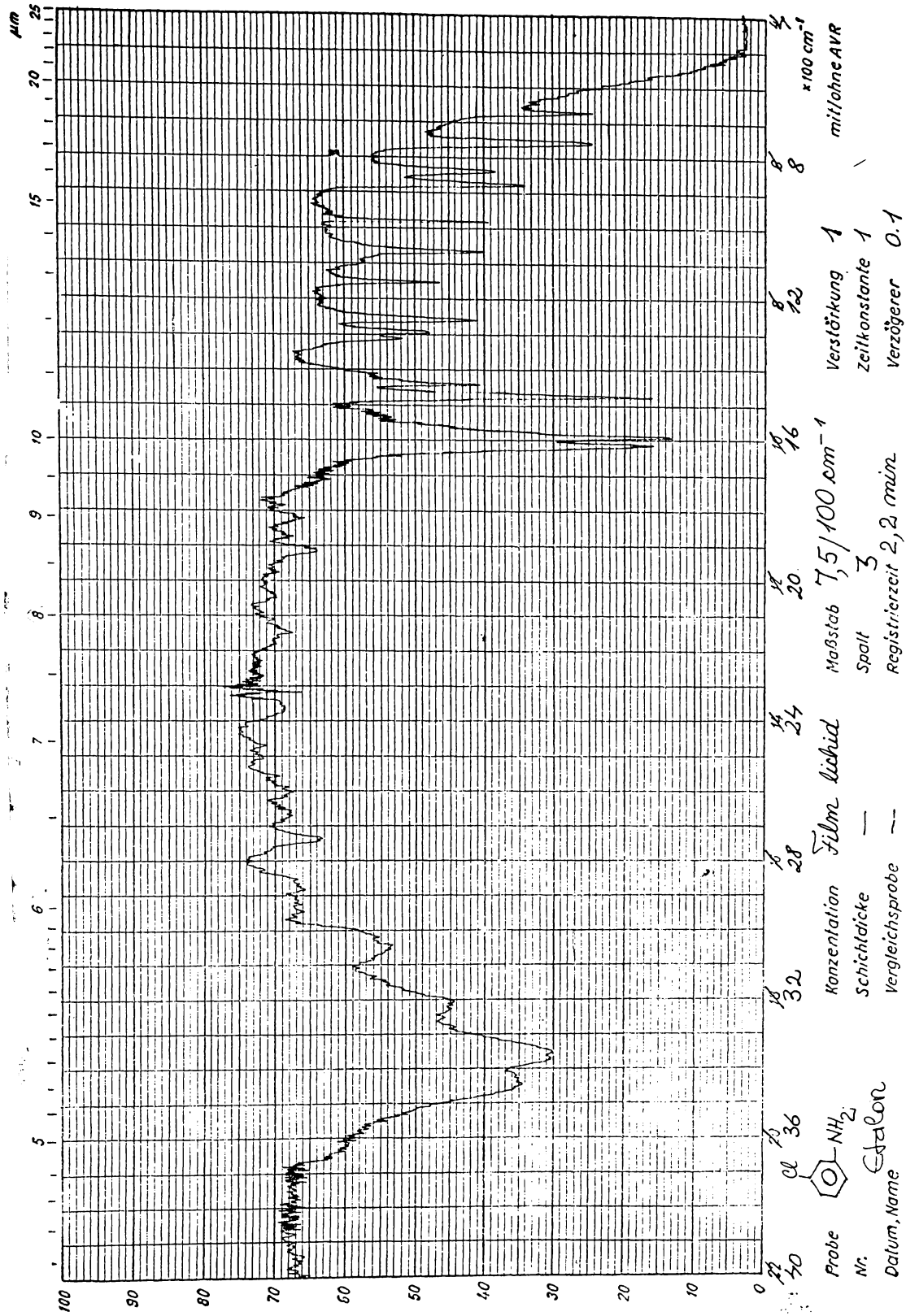


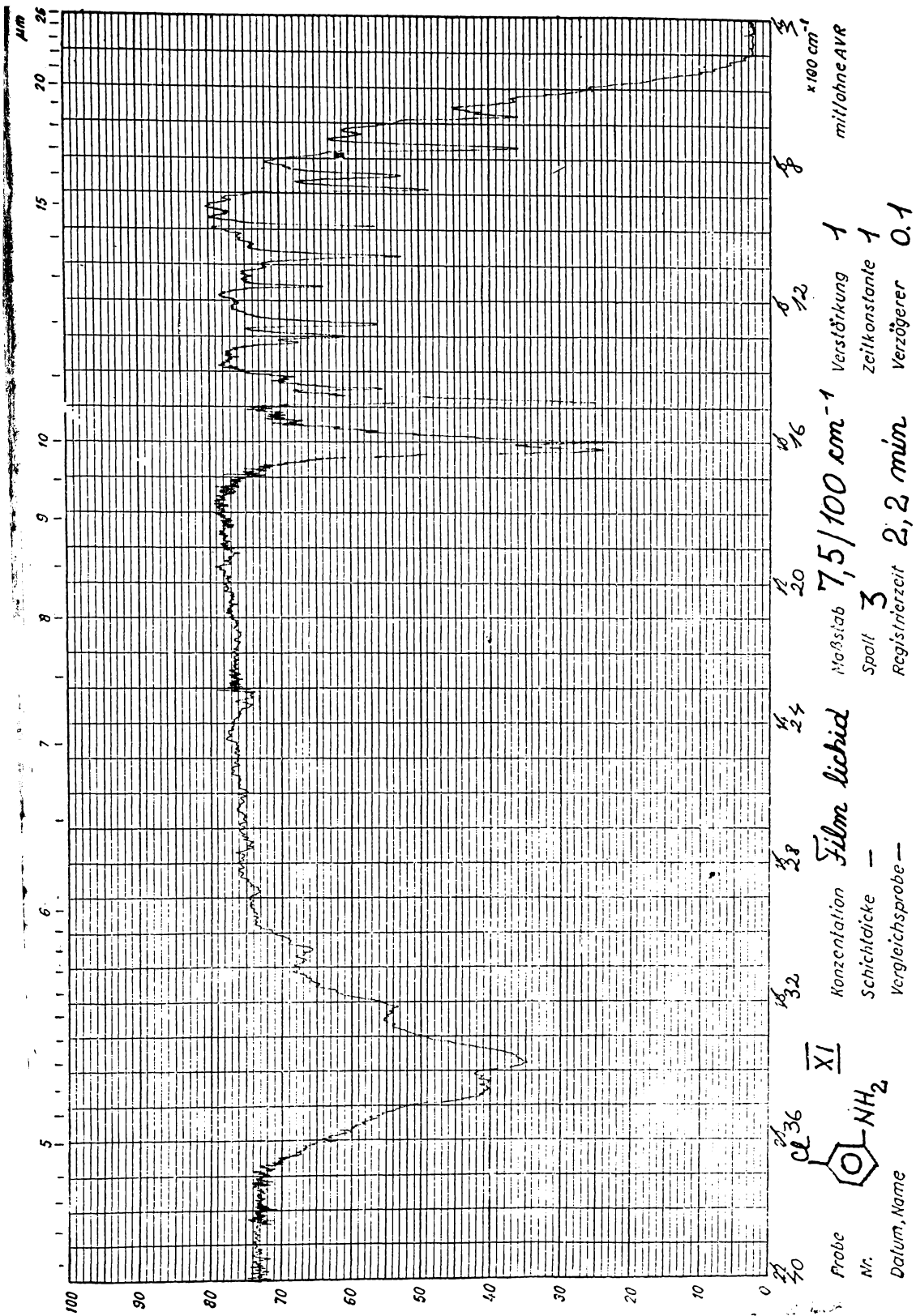
Proba:

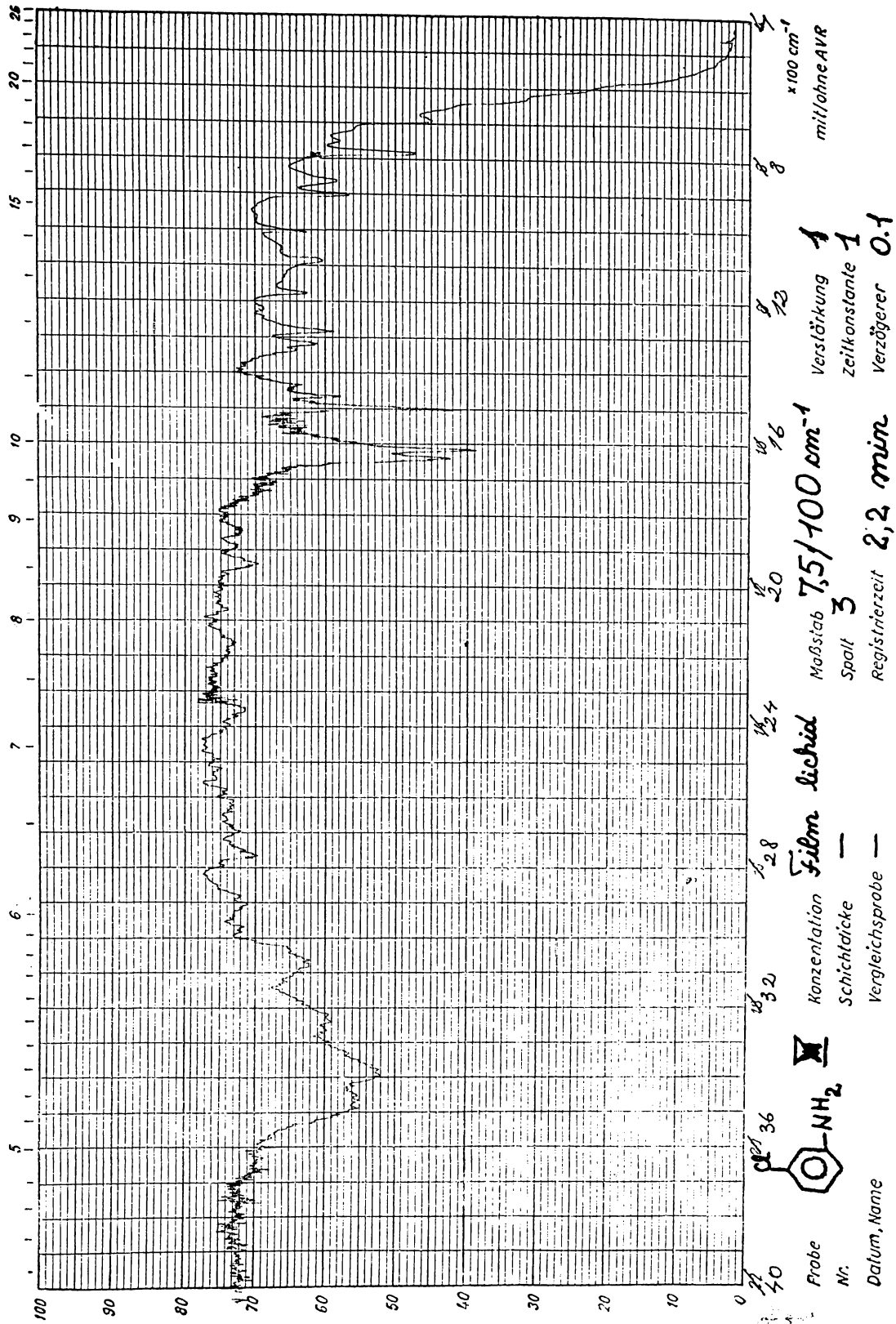


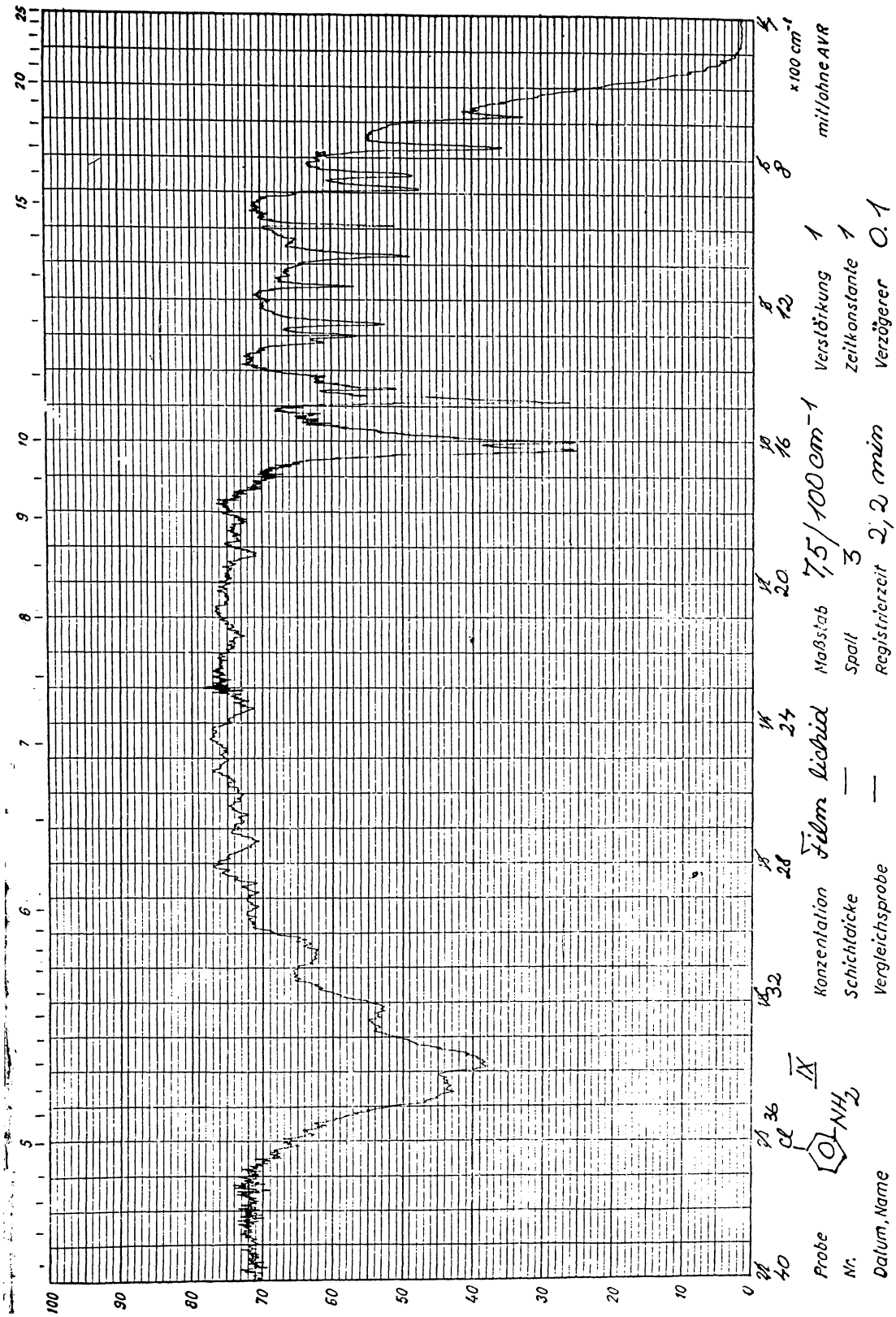
① m-Clornitrobenzen
② m-Cloranilina

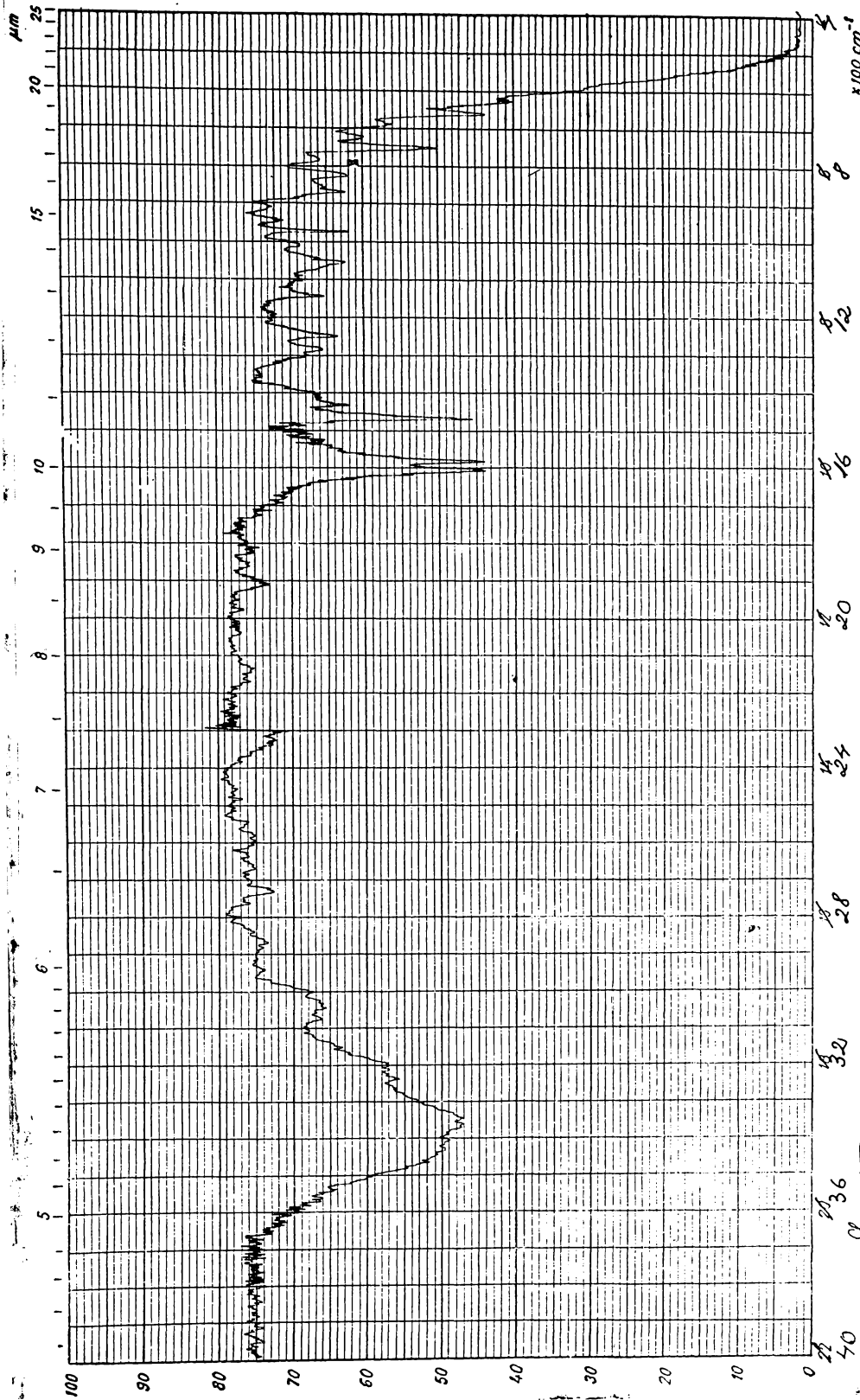
Solvent : EtOH
Extinderea spectrului : 6,2 mm/1000 cm^{-1}
Viteza de înregistrare : 2,2 min
E(-0,1 → 1,4)











mit/ohne AVR

Verstärkung 1

Maßstab 7,5/100 cm⁻¹

Spalt 3

Film lischid

Konzentration

VIII

Probe

Zeitkonstante 1

Registrierzeit 2,2 min

Schichtdicke

Vergleichsprobe

Nr.

Datum, Name

Verzögerer 0.1

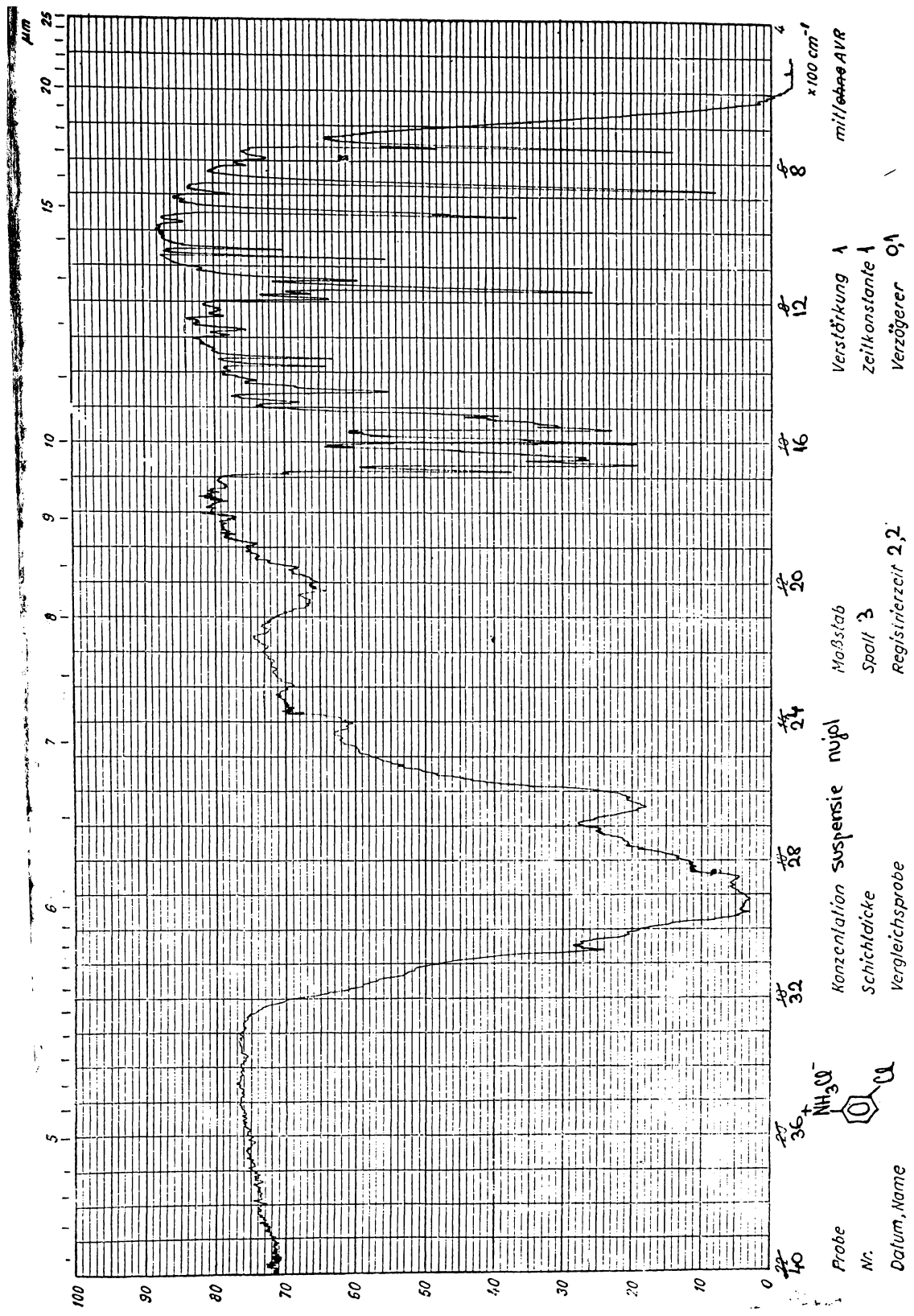
Spalt 3

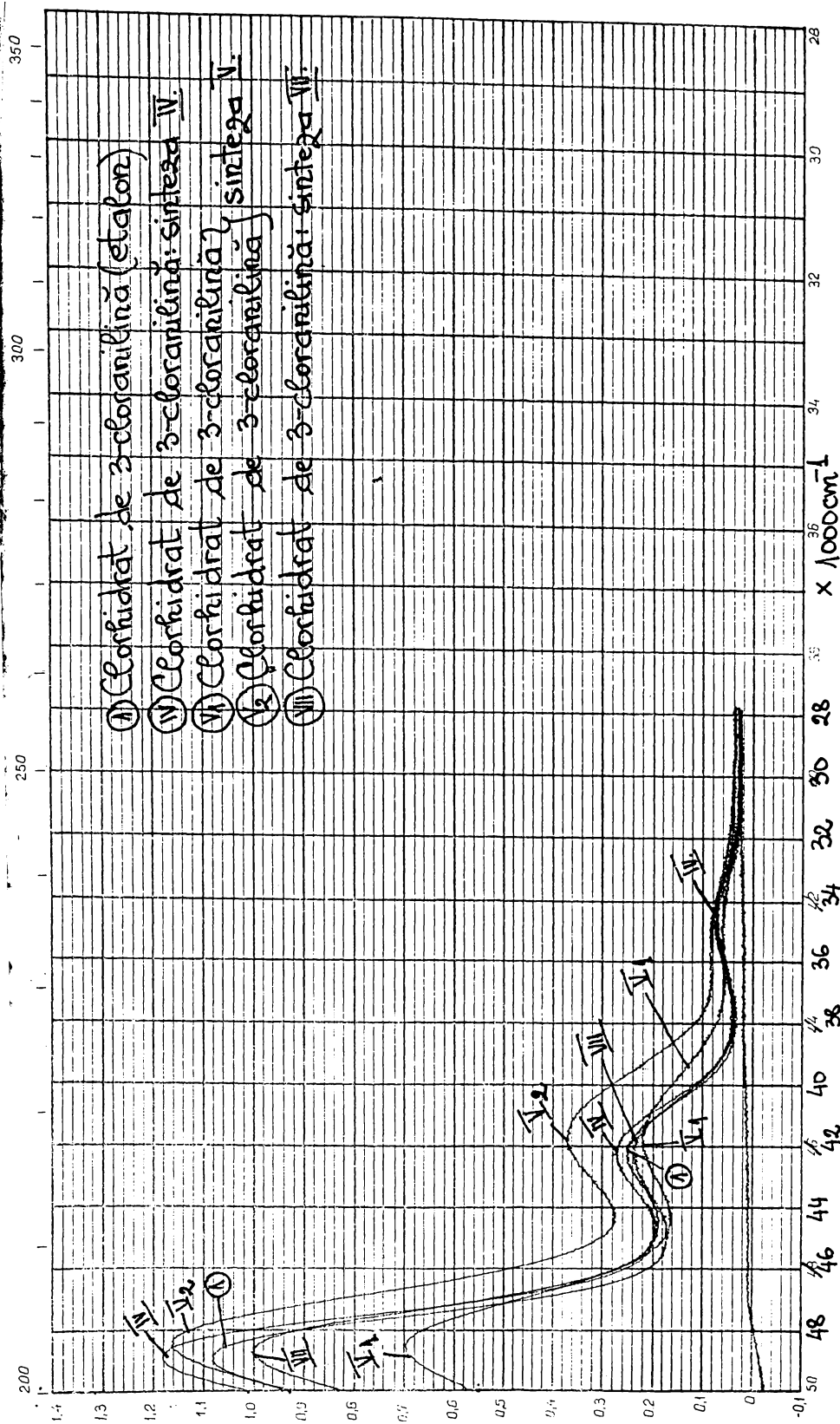
—

—

—

—



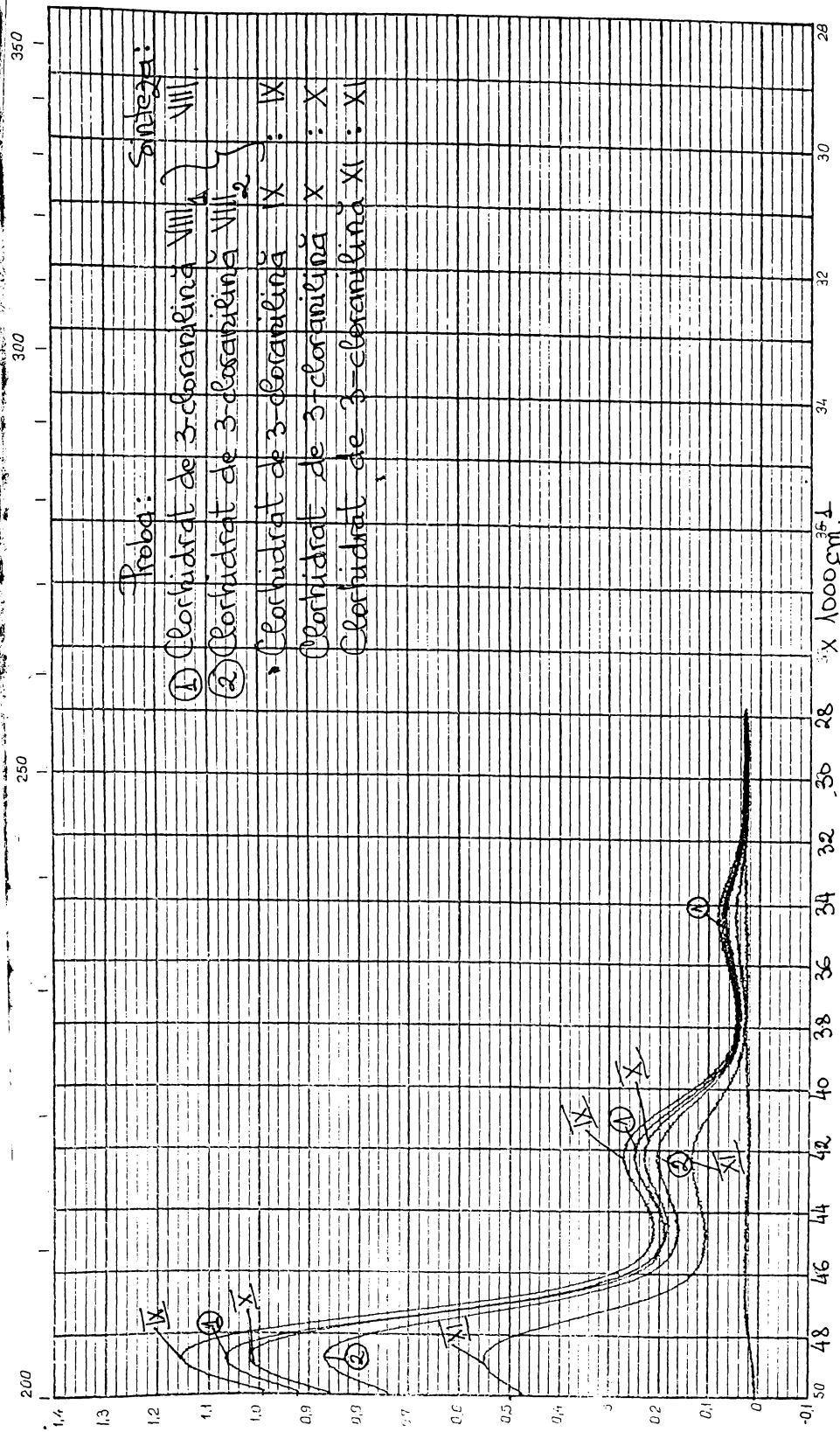


- I) Clorhidrat de 3-cloranilină (etalon)
- II) Clorhidrat de 3-cloranilină: sinteza IV.
- III) Clorhidrat de 3-cloranilină: sinteza I.
- IV) Clorhidrat de 3-cloranilină: sinteza II.
- V) Clorhidrat de 3-cloranilină: sinteza V.

Proba: Nc1ccccc1

Solvent: H₂O
Cuve cuarț: 10 mm.

Extindere: 6,2 mm/1000 cm⁻¹
Viteza înregistrare: 2,2 min.

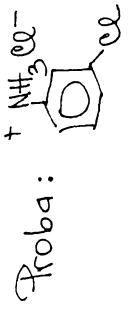


Proba:

- ① Clorhidrat de 3-cloramilină VIII₁
- ② Clorhidrat de 3-cloramilină VIII₂
- Clorhidrat de 3-cloramilină IX : IX
- Clorhidrat de 3-cloramilină X : X
- Clorhidrat de 3-cloramilină XI : XI

Sinteză:

- VIII
- IX
- X
- XI



Solvent: H₂O

Extinderea spectrului: 62 mm / 10000 cm⁻¹

Viteza de înregistrare: 242 min. E(-0,1 ÷ 1,4)