

Ministerul Industriei Chimice
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
CENTRUL DE CHIMIE TIMISOARA

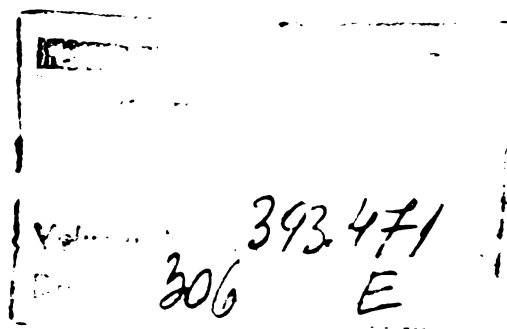
Ing. Jumanca V. Valeriu

RECUPERAREA SI VALORIFICAREA UNOR
CIANHIDRINE DIN APELE REZIDUALE DE
LA FABRICAREA ACRILONITRILULUI

Teză de doctorat pentru obținerea
titlului de doctor inginer.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC
Conf. Dr. Ing. R. Vâlceanu



- 1 9 8 0 -

C U P R I N S

- INTRODUCERE -

	<u>Pag.</u>
1. DATE SEMNIFICATIVE DE LITERATURA	1
1.1. Reacțiile asociate adiție - eliminare ale acidului cianhidric la derivații carbonilici.	1
1.2. Separarea și recuperarea cianhidrinelor din reziduurile apoase de la fabricarea acrilonitrilului.	2
1.3. Reacții secundare la separarea și recuperarea cianhidrinelor prin tratare alcalină a reziduurilor apoase de la fabricarea acrilonitrilului.	6
2. CONTRIBUTII ORIGINALE PRIVIND CINETICA SI MECANISMELE REACTIILOR ASOCIATE ELIMINARE-ADITIE LA ACETALDEHIDCIANHIDRINA SI ACETONCIANHIDRINA.	7
2.1. Cinetica și mecanismul propus pentru reacția de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică în fază gazoasă.	7
2.2. Studiul eliminărilor β din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină.	15
2.2.1. Rezultate obținute	17
2.2.1.1. Efectul acidității mediului asupra descompunerii acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei.	17
2.2.1.2. Efectul polarității mediului și dizolvanțului asupra descompunerii acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei.	18
2.2.1.3. Descompunerea acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei în mediu bazic.	18
2.2.2. Interpretarea rezultatelor.	18
2.2.2.1. Efectul pH-ului asupra eliminării β din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină.	18

	<u>Pag.</u>
2.2.2.2. Efectul dizolventului și al polarității mediului.	23
2.2.3. Model propus pentru efectuarea măsurătorilor cinetice.	24
2.2.3.1. Măsurătorile cinetice în medii neutre acide și slab bazice.	24
2.2.3.2. Măsurătorile cinetice în medii puternic bazice.	25
2.2.4. Concluzii din studiul efectuat.	25
2.3. Cinetica reacțiilor succesive determinate de baze tari la acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină în mediu apos.	26
2.3.1. Reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică la acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină.	26
2.3.2. Reacțiile succesiv paralele de hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizare a acidului cianhidric.	30
2.3.3. Modul de lucru.	33
3. CONTRIBUTII ORIGINALE PRIVIND TEHNICA SEPARARII PRIN DISTILARE A ACETALDEHIDCIANHIDRINEI SI ACETONCIANHIDRINEI DIN AMESTECURI APOASE CU POSIBILITATI DE APLICARE SI LA ALTE AMESTECURI.	35
3.1. Procedeu de distilare diferențială prin vaporizare adiabată. Relații propuse pentru calcule tehnice.	35
3.2. Procedeu de distilare în echilibru prin vaporizare adiabată. Relații propuse pentru calcule tehnice.	39
3.3. Aparat de separare prin vaporizare adiabată.	40
3.4. Procedeu de distilare prin vaporizare adiabată în trepte.	42
3.5. Posibilități de aplicare la alte amestecuri.	43
3.6. Procedeu de rectificare prin vaporizări adiabate și condensări succesive.	44

	<u>Pag.</u>
3.7. Randamente obținute la separarea acetaldehid- cianhidrinei din apele reziduale prin distila- re cu vaporizare adiabată.	45
3.7.1. Faza de laborator.	45
3.7.2. Faza pilot.	48
3.7.3. Faza industrială.	52
4. CONTRIBUTII PRIVIND RECUPERAREA SI VALORIFICAREA CIANHIDRINELOR DIN REZIDUURILE APOASE.	53
4.1. Procedeu de scindare alcalină a cianhidrinelor.	53
4.2. Instalație experimentală.	54
5. CONCLUZII FINALE	56

BIBLIOGRAFIE

INTRODUCERE

Procedeele de fabricare a acrilonitrilului, atât cele care pornesc de la propilenă amoniac și aer / 1 - 14 /, cât și cele care introduc grupa nitril prin adiția acidului cianhidric la diferiți compuși / 15 - 32 /, implică, în majoritate, separarea acrilonitrilului din soluții apoase diluate și acide, provenite de la faza de absorbție a gazelor de sinteză, soluții care conțin în medie 2% acrilonitril, 0,25% cianhidrine, în general acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină, exprimate în ion cian, și alți produși. Procedul aplicat pentru separarea produșilor de reacție din apele de absorbție, constă în antrenarea acestora cu abur în coloane de antrenare cu rectificare, urmată de fracționarea produsului brut obținut. Prin acest procedeu nu se realizează însă o separare avansată a acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei din apele de absorbție, deoarece aceste cianhidrine, produși greu volatili dar instabili, suferă un proces chimic reversibil de descompunere în zonele inferioare ale coloanelor, unde temperatura este mai ridicată, în produși ușor volatili, acidul cianhidric și componentul carbonilic respectiv, și reformare în zonele superioare, unde temperatura este mai coborâtă, proces chimic care este antagonist procesului fizic de separare prin rectificare / 33, 34 /. Ca urmare apele reziduale de antrenare conțin, pe lângă produși secundari și acrilonitril incomplet separați, o cantitate relativ mare de acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină, în medie 0,13% exprimate în ion de CN^- . Din cauza diluției relativ mare, deși există preocupare pentru recuperarea cianhidrinelor, aceste ape reziduale foarte nocive, sînt, în general, epurate termic sau chimic împreună cu alte reziduuri cu conținut de cianhidrine rezultate la fracționarea produsului brut.

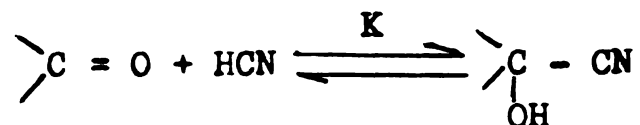
Din cele arătate reiese că recuperarea și valorificarea acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei din apele reziduale, problemă care face obiectul acestei lucrări, este legată de separarea acestor cianhidrine incomplet realizată prin procedeele de distilare adoptate, datorită intervenției echilibrului eliminare - adiție a acidului cianhidric la componentul carbonilic respectiv. Ca urmare, s-a studiat și stabilit cinetica reacțiilor de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică și acetonă în fază gazoasă, în domeniul de presiune aplicată în coloanele de distilare, precum și cinetica și mecanismele reacțiilor de eliminare la acetaldehidcianhidrina și acetoncianhidrina în medii apoase neutre și acide. În

ceea ce privește separarea avansată a acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale prin procese de distilare continuă, intervenția reacției de reformare a acesteia în fază gazoasă, implică realizarea unor viteze relativ mari de vaporizare și respectiv de separare a fazei de vapori de faza lichidă. Aceasta s-a realizat, în mare măsură, prin vaporizare adiabată, respectiv prin procedeele / 35, 36 / și aparatele / 37, 38 / de "supraîncălzire - expandare - condensare" elaborate și totodată experimentate (la scară pilot și industrial) în vederea aplicării lor și la separarea altor amestecuri lichide / 39 - 42 /. Procedeele elaborate permit de asemenea, ca urmare a procesului de supraîncălzire a apelor reziduale, descompunerea rapidă a cianhidrinelor și, prin răcirea fazei de vapori expandate, separarea și respectiv recuperarea lor într-un condensat apos. Pentru valorificarea cianhidrinelor recuperate s-a elaborat și experimentat, la scară pilot semiindustrial un procedeu de scindare alcalină a acestora, în condensatul apos obținut la distilare, și separare a componentelor carbonilice prin antrenare concomitentă cu abur / 43 /. În acest caz soluția de cianură de sodiu rezultată ca reziduu de antrenare are un conținut foarte redus de produși organici și poate fi utilizată ca atare, de exemplu la fabricarea clorurii de cianuril, sau la generarea acidului cianhidric. Totodată, în vederea obținerii unor randamente maxime de recuperare a componentelor de scindare alcalină, s-a studiat și stabilit cinetica și mecanismele reacțiilor de eliminare la acetaldehidcianhidrina și acetoncianhidrina în mediu apos alcalinizat cu hidroxid de sodiu și respectiv, cinetica reacțiilor succesive de eliminare și condensare aldolică determinate de acest mediu.

1. DATE SEMNIFICATIVE DE LITERATURA

1.1. Reacțiile asociate aditie - eliminare ale acidului cianhidric la derivații carbonilici.

Adiția acidului cianhidric la aldehide și cetone este o reacție reversibilă ducând la un echilibru / 44 / :



(I)

Primele studii au fost făcute de Lapworth, care constată că reacția se accelerează prin adăugare de baze sau săruri de acizi slabi și se încetinește prin adăugare de acizi. Din aceste date rezultă în primul rând că acidul cianhidric nu se adăunează sub formă de moleculă. Dacă ionii H^+ și CN^- s-ar adăuna simultan, reacția ar fi trimoleculară, viteza ei ar depinde de concentrația a doi ioni și nu s-ar modifica la adăugarea unor cantități mici de baze sau săruri. Deoarece creșterea concentrației ionilor H^+ duce la micșorarea vitezei de formare a cianhidrinelor, este evident că ionii H^+ nu participă la etapa lentă a reacției. La această etapă participă ionii CN^- deoarece la creșterea concentrației acestora, viteza de formare a cianhidrinelor crește (adăugarea de baze deplasează echilibrul (I) spre dreapta) / 44 /. Actualmente este unanim recunoscut mecanismul nucleofil de aditie / 44 - 50 /. Adiția foarte lentă a acidului cianhidric la aldehide și cetone în mediu anhidru, este atribuită de asemenea mecanismului nucleofil și gradului de disociere foarte mic în ioni al acidului cianhidric / 51 - 56 /.

În ceea ce privește reversibilitatea reacției de aditie a acidului cianhidric la aldehide și cetone și respectiv cinetica și mecanismul reacției de eliminare, este studiată cu preponderență influența grupărilor atrăgătoare și respingătoare de electroni asupra poziției echilibrului și implicit asupra vitezelor de reacție / 57 /. În acest sens, substituenții electronegativi care ușurează eliminarea ionului H^+ din gruparea - OH, îngreunează separarea ionului negativ CN^- din anionul cianhidric, la echilibru / 57 /.

Anionul cianhidric se stabilizează cu astfel de substituenți față de aldehidă. Grupările respingătoare de electroni ușurează separarea ionului CN^- și implicit măresc viteza reacției de eliminare. O măsură a stabilității cianhidrinelor respectiv a reactivității aldehidelor și cetonelor față de acidul cianhidric, o cons-

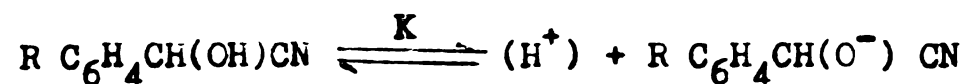
TABELUL 1 / 58 /

Reactivitatea unor compuși carbonilici cu
acidul cianhidric la formarea cianhidrinelor

Compuș carbonilic	$K \times 10^2$ la 20°C	ΔG la 20°C cal/mol
Acetaldehida	0,1 (aprox)	-
Benzaldehida	0,472	- 3119
O-clorbenzaldehida	0,0962	- 4045
m-clorbenzaldehida	0,250	- 3498
p-clorbenzaldehida	0,494	- 3093
p-dimetilaminobenzaldehida	39,0	- 548,4
Acetona	3,06	- 2031
Metilizopropilcetona	1,53	- 2433
Ciclopentanona	1,49	- 2449
Ciclohexanona	0,092	- 4072
α -hidrindona	610	+ 1053
α -cetotetrahidronaftalena	806	+ 1216
Acetofenona	129	+ 147,4

$\Delta G = -RT \ln K$, unde $R = 1,9864$

tituie valoarea constantei de echilibru, K, respectiv a energiei libere de reacție calculată pe baza relației, $\Delta G = RT \ln K$. Valorile lui ΔG , respectiv K, determinate experimental pentru mai multe aldehide și cetone, sînt redată în tabelul 1 / 58² /. Cînd K, este mic, ΔG , este mare și negativ ceea ce indică o stabilitate mare a cianhidrinelor, respectiv o căldură a reacției de formare, negativă (reacție exotermă). Cînd K, este mare, cianhidrina se formează în cantități mici și reacția este endotermă. Informații suplimentare privind mecanismele reacțiilor asociate eliminare / 59 / - aditie, rezultă din studiul relațiilor liniare de energie liberă / 60 /. Astfel, constantele de echilibru pentru formarea cianhidrinelor din $R C_6H_4 CHO$ (R = H, 4 - NO₂, 4 - Cl, 4 - OCH₃, 4 - CH₃, 4 - N(CH₃)₂) sau 3,4 - Cl₂C₆H₃ CHO și acid cianhidric, precum și constantele de echilibru pentru disociația protonică la $R C_6H_4 CH(O^-)CN$, reacția (II), sau 3,4 - Cl₂C₆H₃CH(O⁻)CN, în soluție



(II)

apoasă diluată la 25°C, prezintă relație liniară de energie liberă cu ρ^+ 1,01 și respectiv 1,49. De asemenea pK_A-ul acestor cianhidrine reprezintă o relație liniară de energie liberă cu ρ 0,70. Vitezele de formare prezintă o relație liniară de energie liberă cu ρ^+ 1,18 iar constanta de proporționalitate ρ^+ pentru scindarea legăturii C-C de la oxianionul cianhidrinic este 0,19. Absența unui pH, la scindarea acestor cianhidrine, indică că pentru eliminarea ionului CN⁻, este necesară o disociație protonică completă cu formarea oxianionului / 60 /. Acest mecanism este în acord cu creșterea stabilității cianhidrinelor în medii slab acide. Astfel, cianhidrinele care se descompun ușor pot fi stabilizate prin adăugarea unor acizi organici, cu o constantă de disociere între 10⁻² - 10⁻⁵, precum și a unor acizi minerali / 61-67 /. Mediile puternic acide descompun însă cianhidrinele / 58 /.

1.2. Separarea și recuperarea cianhidrinelor din reziduurile apoase de la fabricarea acrilonitrilului

Procedeele de separare și recuperare a cianhidrinelor se referă, în general, la apele de absorbție a gazelor de la sinteza acrilonitrilului, precum și la unele reziduuri de distilare relativ concentrate în cianhidrine.

* Sinteza de date de literatură începînd cu anul 1927.

Separarea și recuperarea acestora se realizează prin procedee de distilare și respectiv fracționare, stabilizare prin acidulare și distilare, scindare termică sau alcalină în componenta carbonilică și acid cianhidric, urmată de fracționare și scindare cu schimbători de ioni. Se redau în continuare în mod succint procedeele cele mai semnificative.

Procedeu de separare a acetaldehidcianhidrinei
din apele de absorbție a gazelor de la sinteza
acrilonitrilului /68/

Apele de absorbție conținând 2% acrilonitril și 0,26% acetaldehidcianhidrină, se distilă continuu la presiunea atmosferică într-o coloană cu umplutură și vapori supraîncălziți. Produsul de vîrf se condensează în două straturi, stratul inferior fiind separat, acidulat cu HCl, H₂SO₄ sau H₃PO₄ și recirculat ca reflux cu coloană. Aproximativ 95% din acetaldehidcianhidrină se concentrează în partea inferioară a coloanei dacă pH-ul se menține între valorile 2 - 3,0 și numai 14,5% dacă pH-ul este 6,6.

Procedeu de separare a acetaldehidcianhidrinei
din concentrate apoase de acrilonitril / 69 /

Concentratul apos de acrilonitril conținând 2,5% acetaldehidcianhidrină și alți produși greu volatili, se introduce la locul unei coloane de fracționare cu 14 talere de distilare care lucrează la presiunea de 140 mmHg. Componentele de scindare, respectiv acidul cianhidric și aldehida acetică, se condensează la vârful coloanei iar o parte din condensat se utilizează ca reflux. Acrilonitrilul se colectează la talerul 6, iar la fundul coloanei se separă un concentrat de acetaldehidcianhidrină.

Procedeu de recuperare a acidului cianhidric din
reziduurile de acetaldehidcianhidrină și acrilonitril /70/

Reziduurile de distilare bogate în acetaldehidcianhidrină și acrilonitril se pulverizează, în coloane fără umplutură și se stripează cu abur. Produsele care părăsesc coloana pe la partea superioară se condensează, prin răcire cu apă, pentru separarea acrilonitrilului.

nitrilului, și prin răcire cu solă, pentru separarea acidului cianhidric.

Procedeu de separare a acetaldehidcianhidrinei din acrilonitrilul brut și recuperare a acidului cianhidric și aldehidei acetice /71/

Acrilonitrilul brut este trecut continuu printr-o coloană de fracționare încălzită la o temperatură superioară temperaturii de fierbere a acrilonitrilului. Produsul de vîrf este supus rapid unei fracționări în vederea separării acidului cianhidric și aldehidei acetice.

Procedeu de recuperare a acidului cianhidric din amestecurile apoase rezultate la scindarea acetaldehidcianhidrinei /72/

Acidul cianhidric se separă, din amestecuri apoase de aldehidă acetică și acid cianhidric, prin distilare fracționată cu ajutorul unui blaz de distilare prevăzut cu o coloană. În blaz, la temperatura de 55°C și la pH 0,1 - 0,5, distilă un amestec azeotropic format din acid cianhidric și aldehidă acetică. În coloană, în prezență de acizi puternici și nevolatili, aldehida acetică trimerizează continuu la paraldehidă care este reciclată în blaz, în timp ce, acidul cianhidric pur este separat la capul coloanei. Drept umplutură pentru coloană se poate utiliza un schimbător de ioni puternic acid.

Procedeu de scindare alcalină a acetonecianhidrinei și separare a acidului cianhidric și acetonei /73/

Soluția apoasă de acetonecianhidrină se stripează într-o coloană cu abur. Simultan se introduce NaOH 1%, astfel încît să se mențină pH-ul fazei apoase la valoarea 4,8. Curentul de vapori care iese din coloana de stripare este trecut printr-o coloană cu 24 table de distilare la care la vîrf se separă acidul cianhidric și la bază acetona. Recombinarea componentelor de scindare / 74, 75/ este evitată prin asigurarea unui pH acid.

Procedeu de separare a acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale rezultate la distilarea acrilonitrilului /76/.

Separarea se realizează în două trepte. În prima treaptă se antrenează, cu abur, acrilonitrilul din apele de absorbție, men-

ținându-se pH-ul între limitele valorice 2 - 4, pentru a se preveni descompunerea acetaldehidcianhidrinei. Apele reziduale rezultate se alcalinizează la pH 6,5 - 8,5, după care se trece la treapta a doua de antrenare cu abur la care la vârful coloanei se separă acetaldehidcianhidrina.

Procedeu de scindare alcalină a acetaldehid-
cianhidrinei din reziduurile apoase și sepa-
rare a acidului cianhidric și aldehidei
acetice / 77 /

Procedeu prevede descompunerea acetaldehidcianhidrinei în prezența unor substanțe alcaline și îndepărtarea produselor de descompunere, pe măsura formării lor, prin stripare cu abur. Curentul de vapori rezultat la stripare este condensat într-un mediu apos și acid, având pH-ul sub 3,2 pentru a se împiedica recombinația aldehidei acetice cu acidul cianhidric.

Procedeu de separare a acetaldehidcianhidrinei
din apele de absorbție a gazelor de la sinteza
acrilonitrilului / 78 /

Procedeu prevede o concentrare a acetaldehidcianhidrinei în blazul coloanelor de stripare, determinată de creșterea volatilității amestecului azeotropic acrilonitril - apă, ca urmare a introducerii de acid cianhidric înainte și în timpul distilării. Concentrația acidului cianhidric în coloanele de stripare, la condițiile procedurii, este de 8 - 20%.

Procedeu de scindare termică a cianhidrinelor
din reziduurile apoase / 79 /

Procedeu prevede eliminarea proceselor de rezinificare a cianhidrinelor, și respectiv a produselor lor de descompunere termică, în blazurile coloanelor de stripare, prin menținerea unui pH superior lui 3,4, de preferință 5. Amestecul de vapori care rezultă la vârful coloanelor, se supune unei distilări succesive pen-

tru separarea acidului cianhidric și a componentelor carbonilice respective.

Procedeu de scindare a cianhidrinelor în soluții apoase prin tratare cu schimbări de ioni / 80 /

Prin trecerea soluțiilor apoase peste rășini de amoniu cuaternar, cianhidrinele se scindează și acidul cianhidric rezultat este absorbit.

1.3. Reacții secundare la separarea și recuperarea cianhidrinelor prin tratare alcalină a reziduurilor apoase de la fabricarea acrilonitrilului

Odată cu scindarea alcalină a cianhidrinelor pot interveni, funcție de compoziția reziduurilor, pH, temperatură și durată, reacții de hidroliză a nitrililor, de cianoetilare, de polimerizare a acidului cianhidric, de policondensare a componentelor carbonilice etc., reacții în general bine cunoscute. Se redau câteva date cinetice mai semnificative.

Hidroliza alcalină a nitrililor / 81 - 84 /

Din constantele de viteză ale hidrolizei acetonitrilului și acrilonitrilului la 60 - 70 - 80 - 90 - 100°C, în prezență de NaOH, rezultă că hidroliza alcalină a nitrililor, așa cum există în apele reziduale de la fabricarea acrilonitrilului, are loc după o cinetică de ordinul unu, nu numai la concentrații de NaOH mai mari de 2%, cum s-a presupus înainte, ci la orice concentrații. În ceea ce privește mecanismul de reacție, hidroliza decurge ca o reacție bimoleculară la care etapa determinată de viteză este atacul nucleofil al OH^- , asupra atomului de carbon din grupa funcțională nitril.

Polimerizarea acidului cianhidric / 85 /

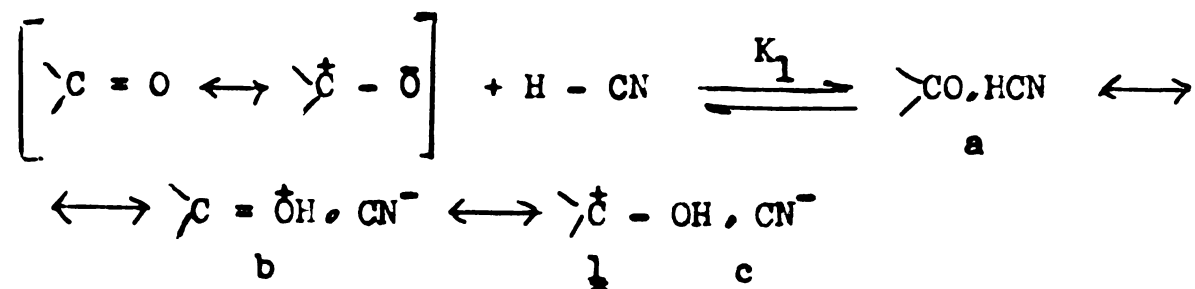
Acidul cianhidric polimerizează în prezența reactivilor alcalini cu formarea unui produs amorf brun închis. Măsurarea concentrațiilor de alcalii paralel cu pH-ul, cu ajutorul unui electrod de sticlă, arată că polimerizarea poate avea loc la pH 3 și în mod deosebit în domeniul de pH 7-9. Măsurătorile calorimetrice la 10-25°C indică, pentru polimerizarea acidului cianhidric, o reacție cu stare staționară. Viteza de reacție este proporțională cu concentrația alcaliilor iar energia de activare ipotetică este 9,2 Kcal/mol. Se conchide asupra unei polimerizări anionice, inițiator fiind ionul CN^- .

2. CONTRIBUTII ORIGINALE PRIVIND CINETICA SI MECANISMELE REACTIILOR ASOCIATE ELIMINARE - ADITIE LA ACETALDEHIDCIANHIDRINA SI ACETONCIANHIDRICA.

2.1. Cinetica și mecanismul propus pentru reacția de aditie a acidului cianhidric la aldehida acetică în fază gazoasă / 86 /

Din studiul termodinamic al reacției de aditie a acidului cianhidric la aldehidă acetică sau la acetonă rezultă că la 100°C, temperatură care interesează la separarea prin distilare a acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei din amestecuri apoase, aditie are loc spontan. Intr-adevăr, calculele arată (tabelul 2) că în cazul echilibrului (I), ΔG° are valori negative mari, indicând deplasarea echilibrului spre produsul de aditie.

După cum este cunoscut, dacă o reacție are într-adevăr loc aceasta depinde numai de vitezele de reacție. Este știut faptul că acidul cianhidric, în soluție, este un reactant mult prea slab pentru a putea reacționa cu compuşii carbonilici. Pentru ca reacția să poată avea loc este nevoie, așa cum s-a arătat, de un catalizator. Evident, în fază gazoasă, în absență de catalizatori, mecanismul aditiei acidului cianhidric la dubla legătură carbonilică trebuie să difere esențial de mecanismul acestei aditii în soluție. Este foarte probabil ca înseși moleculele de acid cianhidric să joace în acest caz un rol de catalizator al aditiei. Nu este exclus, ca într-o primă fază, acidul cianhidric să formeze complecși labili cu compuşii carbonilici:



(III)

Asemenea complecși pot avea o structură mezomeră, în care polarizarea legăturii carbonilice să fie mult mai puternică decât în derivații carbonilici necomplexați. Această polarizare poate constitui motorul aditiei acidului cianhidric în fază gazoasă.

În scopul de a găsi o dovadă în sprijinul formării complexului $\underset{\text{c}}$, într-un recipient încălzit s-a injectat acid cianhidric

TABELUL 2 / 88 - 91 /

Entalpiile libere de reacție standard (ΔG°) ale reacțiilor de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică și acetona

Reacția	ΔG° T = 298°K KJ/MOL	ΔG° T = 400°K KJ/MOL	ΔG° T = 500°K KJ/MOL
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_3\text{C(OH)CN}$	- 58,46	- 56,84	- 54,57
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HCN} = (\text{CH}_3)_2\text{C(OH)CN}$	- 79,58	- 80,24	- 79,36

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ prod.} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ react.}$$

ΔG_f° = entalpia liberă de formare standard. / 88 /

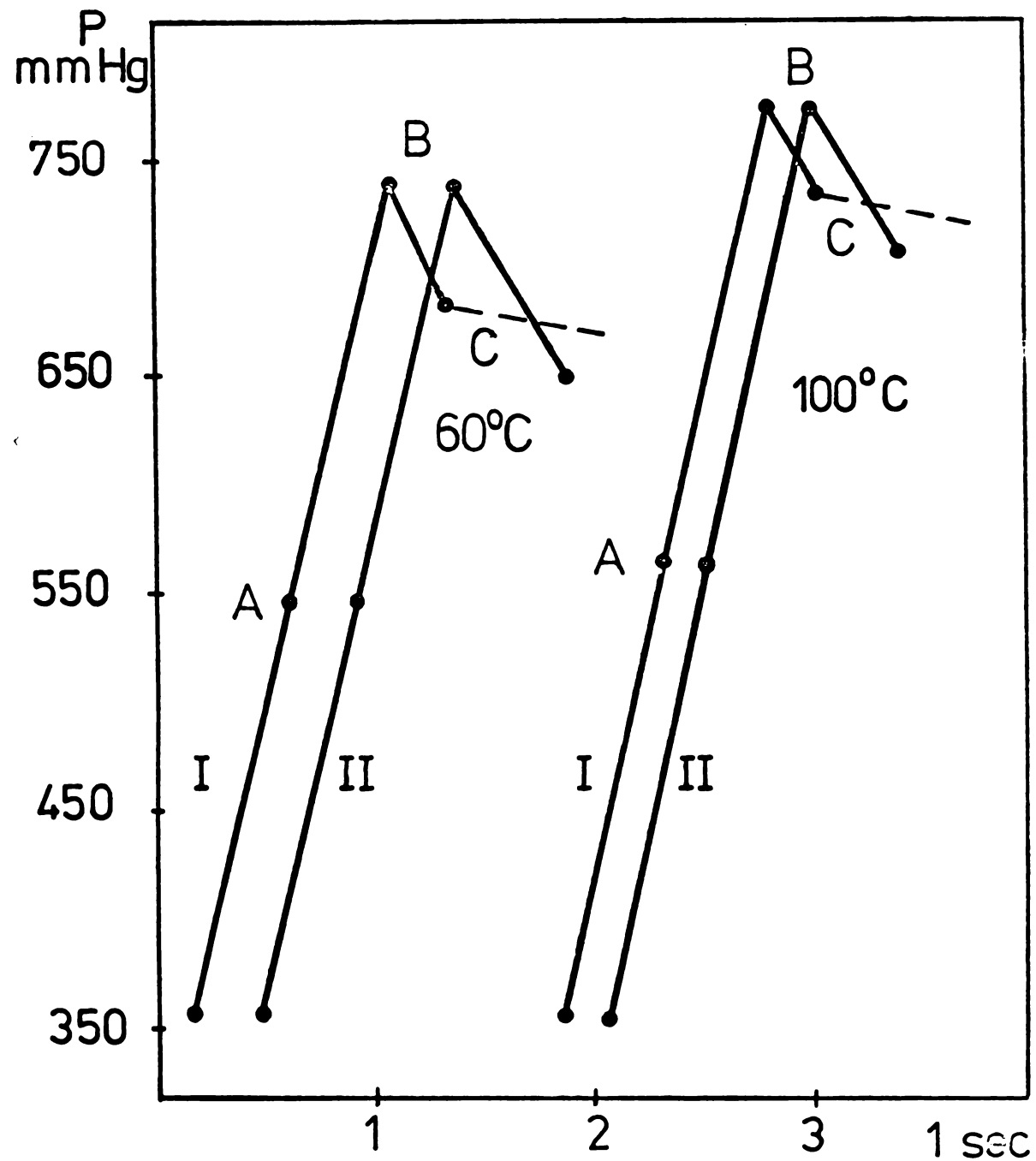
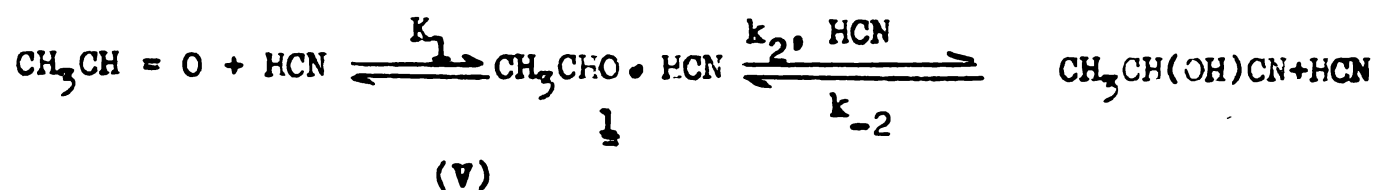
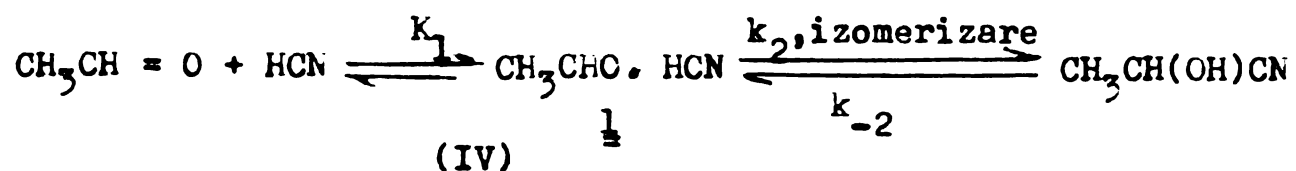


Fig.1 Variația presiunii la injectarea succesivă
 în recipient a acidului cianhidric și aldehydei
 acetice(I) și a acidului cianhidric și acetonei(II)
 A-presiunea primului component
 B-presiunea amestecului
 (B-C)-scăderea rapidă de presiune

și aldehydă acetică, respectiv acetonă, în raport molar 1 : 1. Se constată în ambele cazuri o scădere rapidă a presiunii amestecului gazos, mai pronunțată la amestecul acid cianhidric - acetonă și la temperaturi mai scăzute (fig.1). În cazul amestecului acetonă - acid cianhidric, după stabilirea rapidă a presiunii în amestec, presiunea rămâne constantă. Nu se formează cianhidrină; analiza spectrală (IR) a amestecului gazos arată numai benzile caracteristice ale acidului cianhidric și ale acetonei. La amestecul acid cianhidric - aldehydă acetică, prima etapă de scădere rapidă a presiunii, respectiv de formare a complexului molecular, este urmată de o a doua etapă de scădere lentă a presiunii. Dat fiind că în acest caz se detectează formare de acetaldehidcianhidrină, etapa aceasta poate fi considerată etapa formării produsului de adiție la dubla legătură carbonilică (fig.2).

Scăderea presiunii amestecului gazos după injectarea celor două componente poate fi desigur interpretată în favoarea formării complexului molecular $\frac{1}{2}$. Faptul că analiza spectrală (IR) nu permite identificarea unei modificări a grupei carbonilice pare însă, să infirme această supoziție. Totuși, schema (III) poate fi corectă și dacă: a) constanta K_1 în echilibrul (III) este mult prea mică pentru a permite detecția prin (IR) a complexului $\frac{1}{2}$; b) modificarea repartiției electronice în grupa carbonil din complexul $\frac{1}{2}$ diferă mult prea puțin de repartiția inițială pentru a produce o schimbare radicală a spectrului (IR), respectiv structura "a" în complexul $\frac{1}{2}$ are ponderea cea mai mare.

În continuare s-a studiat cinetica adiției acidului cianhidric la aldehyda acetică. Se pot imagina două mecanisme diferite (IV) și (V), ambele presupunând formarea unui complex în etapa rapidă, așa cum sugerează experiența descrisă:



Cele două mecanisme trebuie să se diferențieze prin cinetica lor.

În cazul mecanismului (IV) la concentrații inițiale egale ale celor doi reactanți $[\text{CH}_3\text{CHO}] = [\text{HCN}] = a$, respectiv la x mol/l de reactanți transformați în acetaldehidcianhidrină la $t = t$,

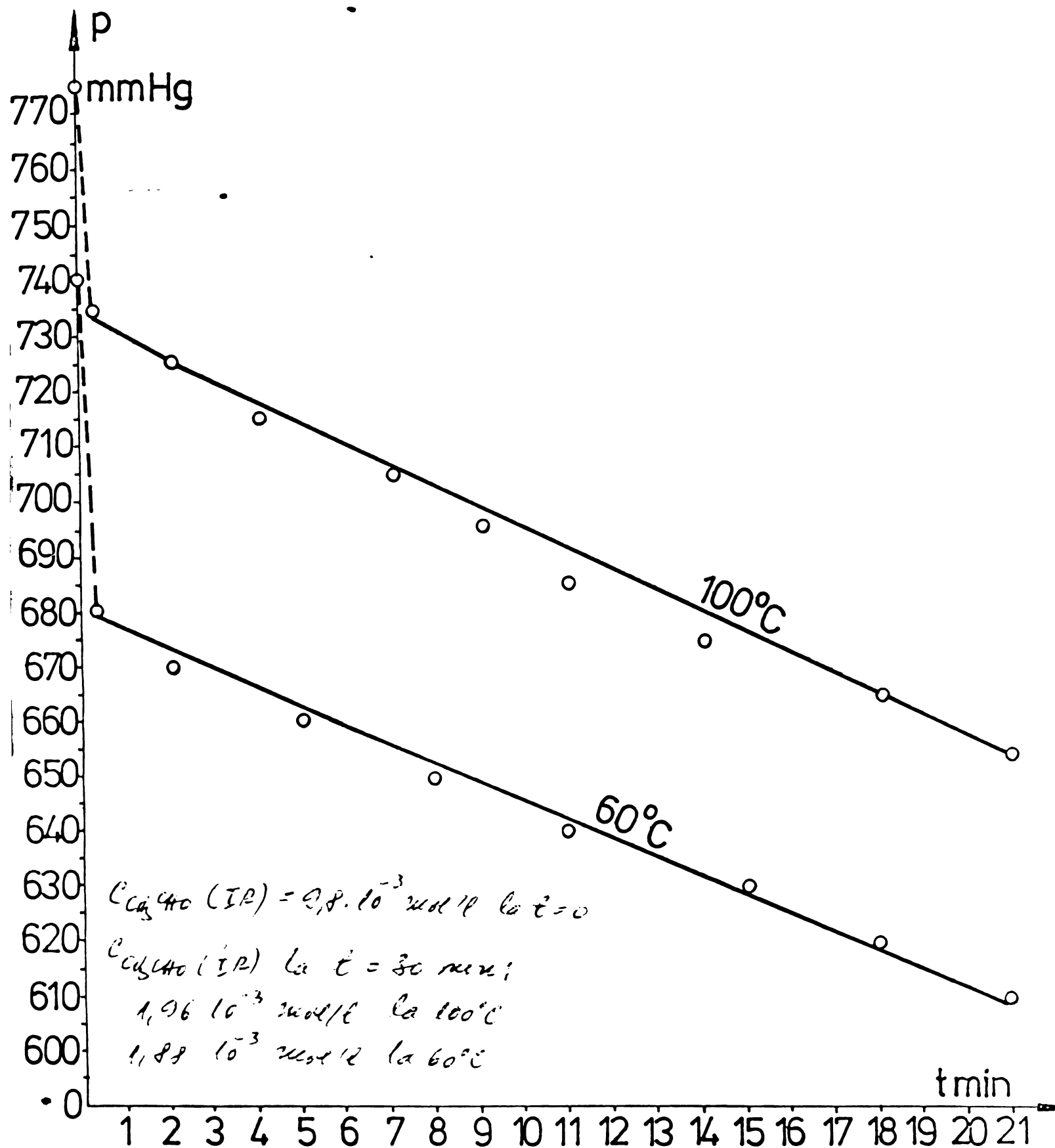


Fig.2 Desfășurarea reacției de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică la temperatura de 60°C și 100°C

ecuația de viteză a reacției reversibile de formare a cianhidruinei este dată de expresia:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 k_2 (a - x)^2 - k_{-2} x$$

respectiv:

$$\frac{dx}{dt} = k_3^1 (a - x)^2 - k_{-3} x \quad (1)$$

La atingerea stării de echilibru ecuația(1) devine:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{ech.}} = k_3^1 (a - x_e)^2 - k_{-3} x_e = 0$$

respectiv:

$$K = \frac{k_3^1}{k_{-3}} = \frac{x_e}{(a - x_e)^2} \quad (2)$$

în care:

x_e - concentrația la echilibru a cianhidruinei

K - constanta de echilibru

Prin rezolvarea ecuației (1) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = (k_3^1 - k_{-3}) \left[\frac{k_3^1}{k_3^1 - k_{-3}} \cdot x^2 - \frac{2ak_3^1 + k_{-3}}{k_3^1 - k_{-3}} \cdot x + \frac{k_3^1}{k_3^1 - k_{-3}} \cdot a^2 \right] \quad (3)$$

Introducând constanta K , ecuația(3) devine:

$$\frac{dx}{dt} = (k_3^1 - k_{-3}) \left[\frac{K}{K-1} \cdot x^2 - \frac{2aK+1}{K-1} \cdot x + \frac{Ka^2}{K-1} \right] \quad (4)$$

Rădăcinile ecuației de gradul al doilea dintre acolade, sînt:

$$m_{1,2} = \frac{(2aK+1) \pm \sqrt{4aK+1}}{2K} \quad (5)$$

Expresia dintre acolade poate fi exprimată ca un produs de doi factori. Utilizînd rădăcinile m_1 și m_2 ecuația (4) devine:

$$\frac{dx}{dt} = (k_3^1 - k_{-3}) (m_1 - x) (m_2 - x) \quad (6)$$

respectiv prin separarea variabilelor:

$$\int_0^x \frac{dx}{(m_1 - x)(m_2 - x)} = (k_3^1 - k_{-3}) \int_0^t dt \quad (7)$$

Se aduce la o formă integrabilă:

$^{\circ}\text{C}$
 s_{II}
 $0,39 \cdot 10^{-3}$

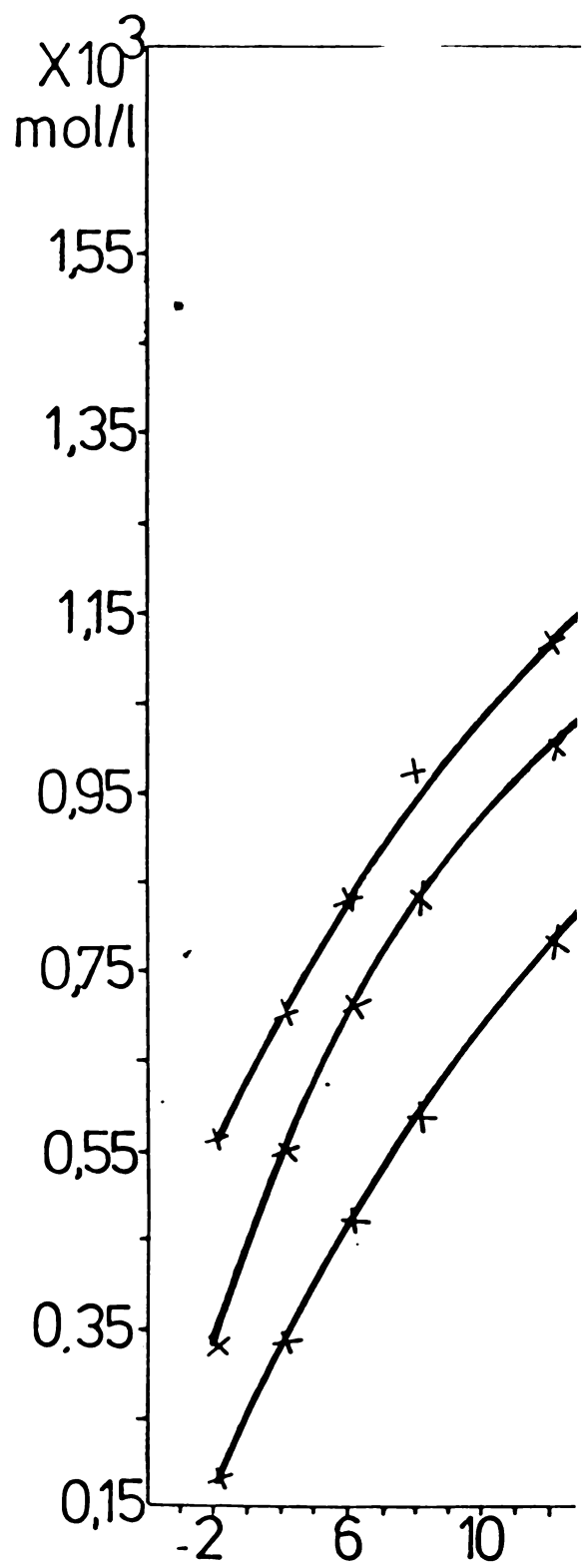


Fig3 Relația dintre c
acetică reacție

1 84
 0 12 24 36 48 72 102 186 312
 P C_I S_I S_{II}

Fig. 3

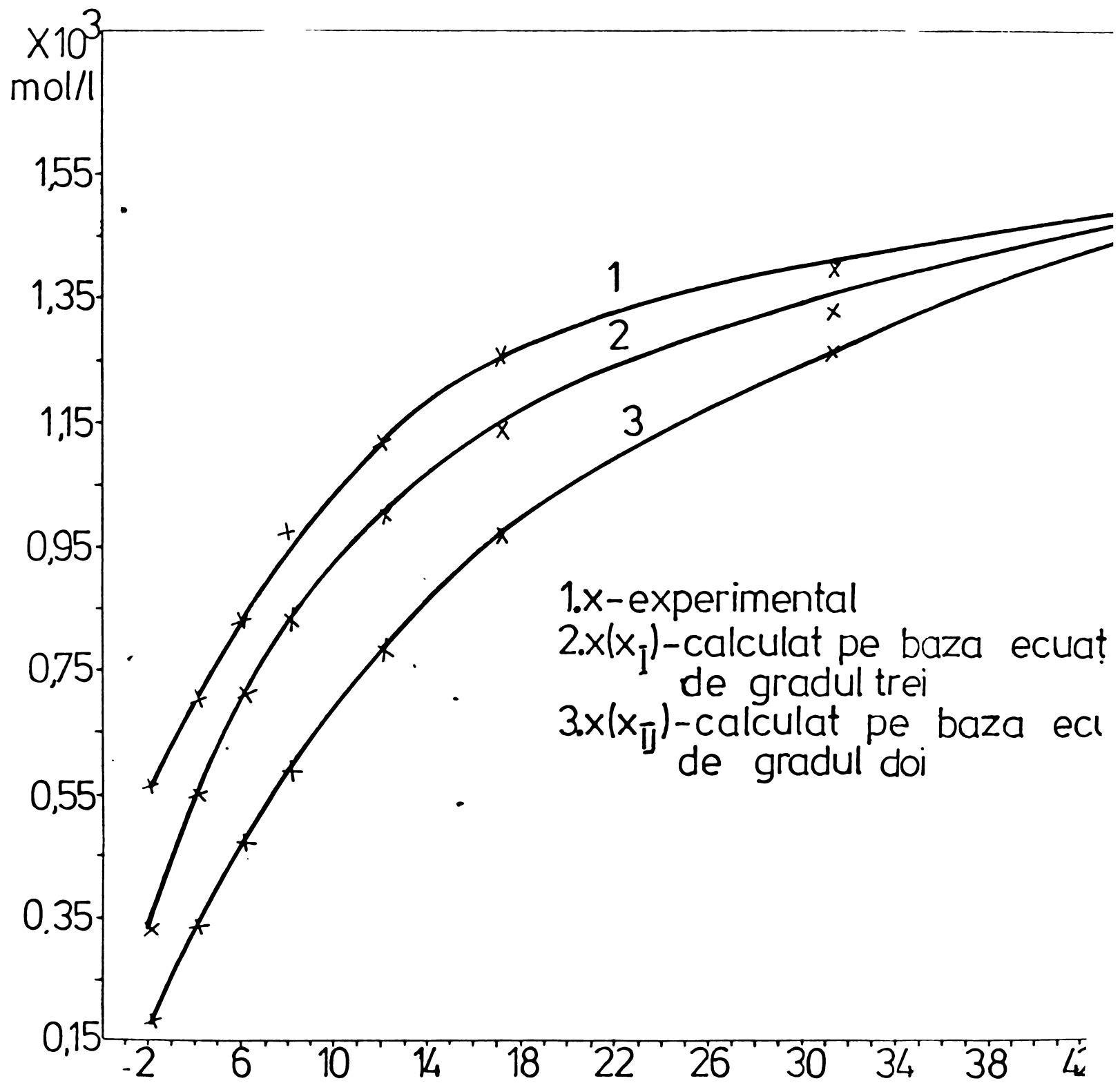
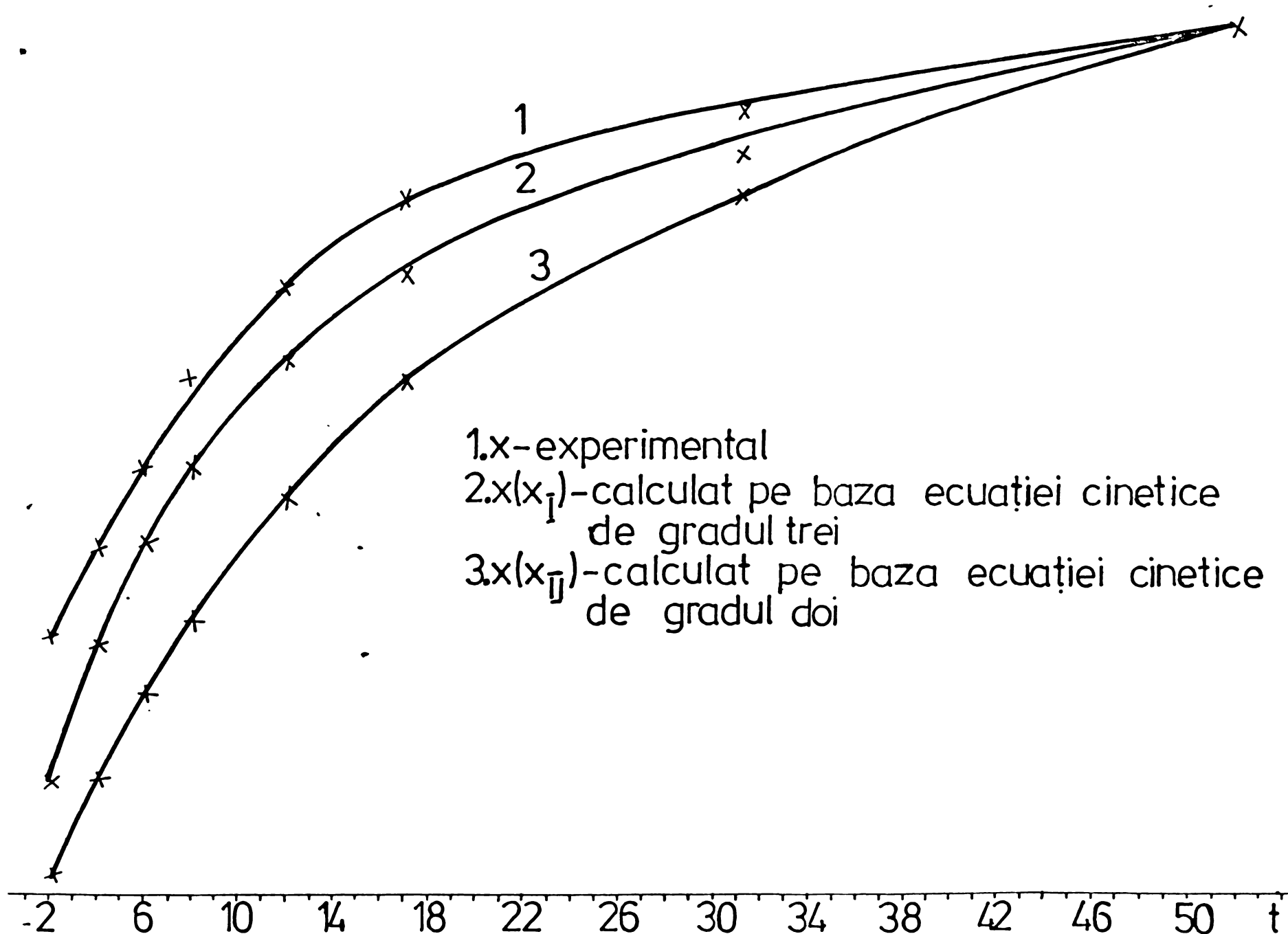


Fig3 Relația dintre cantitatea de acid cianhidric respecti acetică reactionată și timp





Relația dintre cantitatea de acid cianhidric respectiv aldehidă acetică reactionată și timp

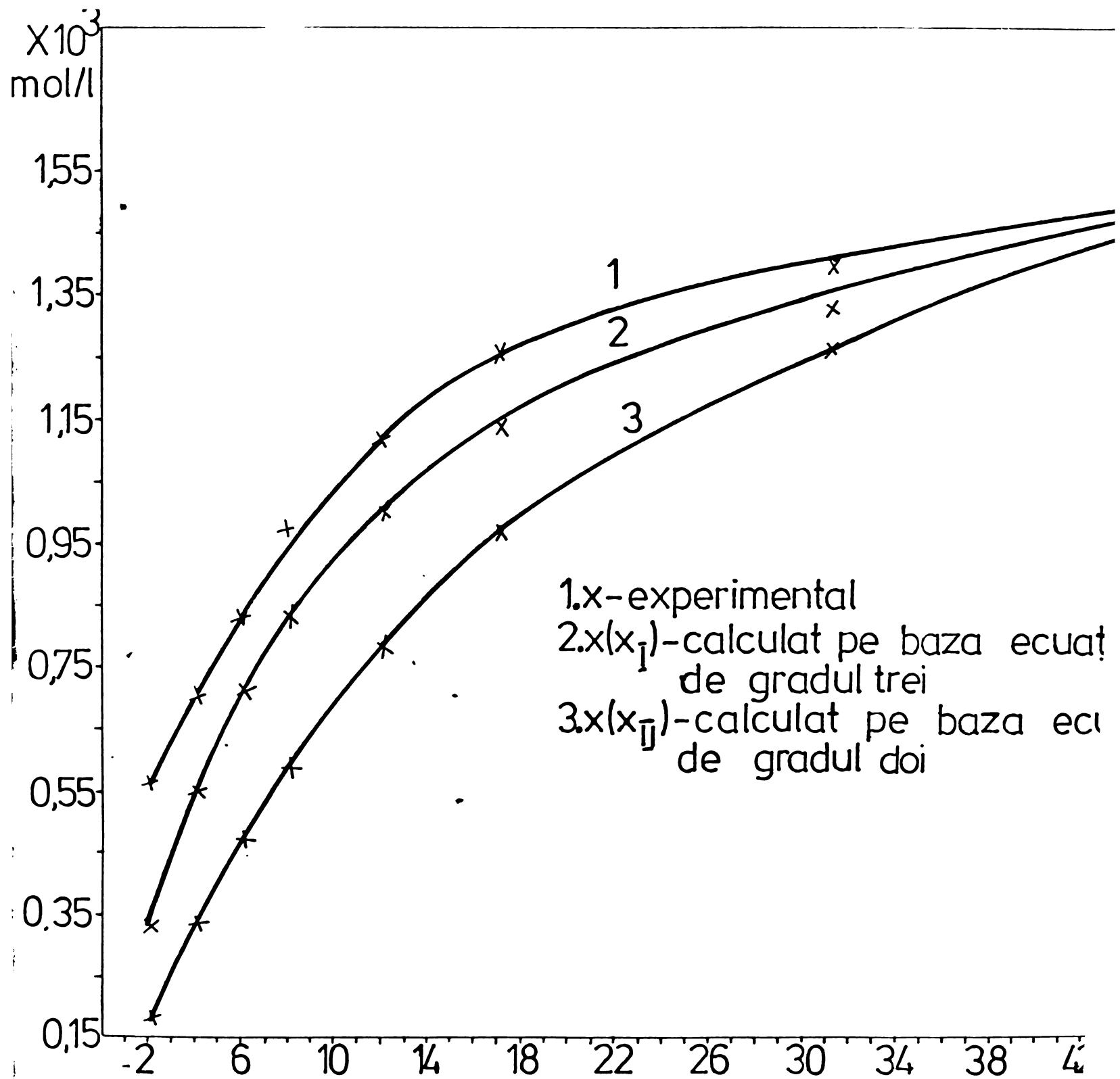


Fig.3 Relația dintre cantitatea de acid cianhidric respectiv acetică reactionată și timp

TABELUL 3

Verificarea experimentală a ecuațiilor cinetice (IV) și (V) ($T = 200^{\circ}\text{C}$)

t sec.	P ats	C_{HCN} (a-m) mol/l	x mol/l	x_I mol/l	$S_{I/92}$	x_{II} mol/l	S_{II}
0	0,20	$2,74 \cdot 10^{-3}$	0	0		0	
120	0,18	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$		$0,32 \cdot 10^{-3}$	
240	0,175	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$		$0,54 \cdot 10^{-3}$	
360	0,170	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^{-3}$	$0,46 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$
480	0,165	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-3}$		$0,82 \cdot 10^{-3}$	
720	0,160	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,77 \cdot 10^{-3}$		$0,99 \cdot 10^{-3}$	
1020	0,155	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$		$1,12 \cdot 10^{-3}$	
1860	0,150	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$		$1,31 \cdot 10^{-3}$	
3120(t_{∞})	0,145	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$		$1,52 \cdot 10^{-3}$	

P - presiunea amestecului gazos

C_{HCN} - concentrația acidului cianhidric, respectiv a aldehidei acetice

$S_{I/92}$ - abaterea medie patrată a datelor experimentale față de ecuația cinetică de ordinul doi.

S_{II} - abaterea medie patrată a datelor exper. față de ecuația cinetică de ordinul trei.

$$\frac{1}{(m_1-x)(m_2-x)} = \frac{1}{m_2-m_1} \cdot \frac{1}{m_1-x} + \frac{1}{m_1-m_2} \cdot \frac{1}{m_2-x}$$

respectiv:

$$\int_0^x \frac{dx}{(m_1-x)(m_2-x)} = \frac{1}{m_2-m_1} \int_0^x \frac{dx}{m_1-x} + \frac{1}{m_1-m_2} \int_0^x \frac{dx}{m_2-x}$$

In acest caz integrând ecuația(7) se obține:

$$\frac{1}{m_1-m_2} \ln \frac{m_1}{m_2} \frac{|m_1-x|}{|m_2-x|} = (k_3^1 - k_{-3}) t \quad (8)$$

respectiv:

$$x = \frac{m_1 m_2 \left[e^{(m_1-m_2)(k_3^1 - k_{-3})t} - 1 \right]}{m_1 e^{(m_1-m_2)(k_3^1 - k_{-3})t} - m_2} \quad (9)$$

Determinarea diferenței $(k_3^1 - k_{-3})$ se face din condițiile de echilibru $t = t_\infty$ și $x = x_e$, respectiv:

$$(k_3^1 - k_{-3}) = \frac{1}{t_\infty} \cdot \frac{1}{m_1 - m_2} \ln \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{|m_1 - x_e|}{|m_2 - x_e|} \quad (10)$$

In baza datelor experimentale (tabelul 3) și a relațiilor (2), (5), (10) și (9) se obține (pentru temperatura de 200°C):

$$K = 1,0212 \cdot 10^3 \text{ l/mol}$$

$$k_3^1 = 2,34 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

$$k_{-3} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$x_I = \frac{7,2643 \left[e^{984,622 \cdot 10^{-6} t} - 1 \right]}{4,939 e^{984,622 \cdot 10^{-6} t} - 0,2839} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (11)$$

După cum rezultă din fig.3 și tabelul 3, soluția x_I , respectiv ecuația cinetică (IV) nu este în acord cu datele experimentale. In cazul mecanismului (V), în condiții similare, ecuația de viteză a reacției reversibile de formare a acetaldehidcianhidrinei este dată de expresia:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 k_2 (a-x)(a-x)^2 - k_{-2} x(a-x)$$

respectiv:

$$\frac{dx}{dt} = k_2^1 (a-x)^3 - k_{-2} x(a-x) \quad (12)$$

La atingerea stării de echilibru ecuația(12)devine:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{ech.} = k_2^1 (a-x_e)^3 - k_{-2} x_e (a-x_e) = 0$$

respectiv:

$$K = \frac{k_2^1}{k_{-2}} = \frac{x_e}{(a-x_e)^2}$$

Separînd variabilele, ecuația(12)se scrie:

$$\int_0^x \frac{dx}{k_2^1 (a-x)^3 - k_{-2} x(a-x)} = \int_0^t dt \quad (13)$$

Exprimînd ecuația de la numitor ca produsul diferențe - lor dintre variabilă și rădăcinile sale și dînd în factor comun diferența($k_2^1 - k_{-2}$), ecuația (13) devine:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(m_1-x)(m_2-x)} = (k_2^1 - k_{-2}) \int_0^t dt \quad (14)$$

în care, m_1 și m_2 se calculează conform relației(5). Se aduce la o formă integrabilă:

$$\frac{1}{k_2^1 (a-x)^3 - k_{-2} x(a-x)} = \frac{1}{(a-x) [k_2^1 (a-x)^2 - k_{-2} x]} = \frac{1}{(a-x)(m_1-x)(m_2-x)}$$

respectiv:

$$\frac{1}{(a-x)(m_1-x)(m_2-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{m_1-x} + \frac{C}{m_2-x} \quad (15)$$

Aplicînd metoda egalării coeficienților se obține:

$$A = \frac{\Delta_A}{\Delta_0} ; B = \frac{\Delta_B}{\Delta_0} ; C = \frac{\Delta_C}{\Delta_0}$$

în care:

$$\begin{aligned} \Delta_A &= m_1 - m_2 \\ \Delta_B &= (a - m_2) \end{aligned}$$

$$\Delta_C = a - m_1$$

$$\Delta_0 = m_1 m_2 (m_1 - m_2) + a m_1 (a - m_1) - a m_2 (a - m_2)$$

Făcînd înlocuirile, relația (15) devine:

$$\frac{1}{(a-x)(m_1-x)(m_2-x)} = \frac{1}{\Delta_0} \left[\frac{\Delta_A}{a-x} + \frac{\Delta_B}{m_1-x} + \frac{\Delta_C}{m_2-x} \right]$$

În acest caz ecuația (14) se scrie:

$$\int_0^x \frac{1}{\Delta_0} \left[\frac{\Delta_A}{a-x} + \frac{\Delta_B}{m_1-x} + \frac{\Delta_C}{m_2-x} \right] dx = (k_2^1 - k_{-2}) \int_0^t dt \quad (16)$$

Integrînd ecuația (16) se obține:

$$\ln \frac{\left(\frac{m_1-x}{m_1} \right)^{\frac{a-m_2}{\Delta_0}}}{\left(\frac{a-x}{a} \right)^{\frac{m_1-m_2}{\Delta_0}} \left(\frac{m_2-x}{m_2} \right)^{\frac{a-m_1}{\Delta_0}}} = (k_2^1 - k_{-2}) t \quad (17)$$

Determinarea lui $(k_2^1 - k_{-2})$ se face din condițiile de echilibru, respectiv:

$$(k_2^1 - k_{-2}) = \frac{1}{t_\infty} \ln \frac{\left(\frac{m_1-x_e}{m_1} \right)^{\frac{a-m_2}{\Delta_0}}}{\left(\frac{a-x_e}{a} \right)^{\frac{m_1-m_2}{\Delta_0}} \left(\frac{m_2-x_e}{m_2} \right)^{\frac{a-m_1}{\Delta_0}}} \quad (18)$$

În baza datelor experimentale (tabelul 3) se obține (pentru temperatura de 200°C):

$$K = 1,0212 \cdot 10^3 \text{ l/mol}$$

$$k_2^1 = 1,70 \cdot 10^2 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ S}$$

$$k_{-2} = 1,66 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol S}$$

$$\ln \frac{\left(\frac{4,939 \cdot 10^{-3} - x}{4,939 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,2692} \left(\frac{1,4708 \cdot 10^{-3} - x}{1,4708 \cdot 10^{-3}} \right)^{2,199}}{\left(\frac{2,74 \cdot 10^{-3} - x}{2,74 \cdot 10^{-3}} \right)^{3,4682}} = -1,644,7266 \cdot 10^{-6} t \quad (19)$$

TABELUL 4

Constantele de viteză la $T = 185^{\circ}\text{C}$, calculate din condițiile de echilibru pe baza ecuației cinetice (12)

t	P	C_{HCN} (a - x)	x
$^{\circ}\text{C}$	s	mol/l	mol/l
0	0,195	$2,74 \cdot 10^{-3}$	0
90	0,18	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$
150	0,175	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$
300	0,165	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$0,84 \cdot 10^{-3}$
540	0,160	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$
1320	0,145	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
3120(t_{∞})	0,140	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}(x_{\theta})$

$K_1 = 1,069 \cdot 10^3 \text{ l/mol}$
 $K_2^1 = 1,76 \cdot 10^2 \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{s}$
 $K_{-2} = 1,64 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol s}$

Ecuatia (19) avind o formă transcendentă, x nu se poate explicita. Valorile lui x respectiv x_{II} (tabelul 3) s-au determinat prin rezolvarea numerică (la calculator) a ecuației (19), prin metoda înjumătățirii intervalului.

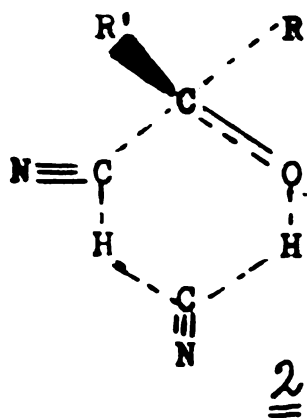
După cum rezultă din figura 3 și tabelul 3, soluția x_{II} , respectiv ecuația cinetică de ordinul trei (12), este destul de bine verificată de datele experimentale.

Verificarea relației (12) nu indică cu certitudine că mecanismul de reacție este mecanismul (V), implicând formarea complexului molecular $\underline{1}$. O cinetică similară ar fi putut fi observată și dacă mecanismul formării cianhidrinei ar presupune o ciocnire trimoleculară între reactanți. O dovadă suplimentară în favoarea mecanismului (V) s-a obținut din examinarea variației constantelor de viteză cu temperatura. Este știut faptul că ridicarea temperaturii produce o accelerare a vitezelor de reacție. Rezultatele experimentale obținute (tabelul 4) arată însă o scădere a constantelor de viteză cu creșterea temperaturii. O astfel de observație nu poate fi raționalizată decât dacă se admite mecanismul (V). Într-adevăr, pe baza mecanismului (V) se poate ușor demonstra:

$$k_2^1 = k_2 K_1$$

Constanta de viteză k_2 , așa cum este normal, va crește cu temperatura. Creșterea temperaturii va favoriza însă disocierea complexului $\underline{1}$, K_1 va scădea. Efectul global observat ar putea fi o creștere ușoară sau chiar o scădere a constantelor de viteză observate k_2^1 odată cu creșterea temperaturii / 87 /. Această observație din urmă este probabil observația cea mai convingătoare în favoarea formării complexului molecular $\underline{1}$.

În ceea ce privește structura stării de tranziție a etapei determinante de viteză, rezultatele obținute sînt încă insuficiente pentru a permite tragerea unei concluzii certe. Este foarte probabil o stare de tranziție ciclică, $\underline{2}$.



Adoptarea unei astfel de structuri a stării de tranziție explică satisfăcător necesitatea includerii a două molecule de acid cianhidric în starea de tranziție. Cele două molecule exercită un efect de "push-pull" asupra legăturii carbonilice/ 45, 46/, ușurând polarizarea acesteia. Starea de tranziție 2 poate explica și nereactivitatea acetonei; două grupe voluminoase R și R', cum sînt grupele metil, se pot opune adoptării structurii 2. Dacă R' = H, cerințele sterice sînt mult mai mici iar starea de tranziție 2 se poate forma. În orice caz o asemenea interpretare necesită și alte dovezi.

Determinările experimentale:

Într-o cuvă de gaz pentru analiză la spectrofotometrul (IR), avînd volumul de 0,170 l și presiunea inițială de 355 mmHg, prevăzută cu un sistem de încălzire, termometru și racord la o coloană cu mercur, s-au injectat pe rînd în raport molar 1:1, 0,065 ml acid cianhidric lichid și 0,095 ml aldehydă acetică lichidă, respectiv $1,67 \cdot 10^{-3}$ mol (tabelul 5). Experimentările s-au condus la temperaturile de 60°C și 100°C, temperaturi care pe întreaga durată a experimentărilor s-au menținut constante. După injectarea fiecărui component presiunea în cuvă a crescut cu cîte 193 mmHg la 60°C, respectiv cu cîte 210 mmHg la 100°C (fig.1). Presiunile inițiale ale amestecurilor gazoase de 741 mmHg la 60°C și 775 mmHg la 100°C, au scăzut în prima etapă rapid, în cîteva secunde, cu 40 mmHg la experimentările la 100°C și 60 mmHg la cele la 60°C, după care au scăzut lent, cu circa 10 mmHg la 2-3 minute (fig.1 și fig.2).

În domeniul de temperaturi 60-100°C, variațiile de presiune nu se corelează cu concentrațiile, deoarece acetaldehyd-cianhidrina condensează (tabelul 5). Cinetica aparentă de ordinul zero (fig.2) se datorează în acest caz, în cea mai mare măsură, procesului de condensare a acetaldehydcianhidrinei. Ca urmare formarea acetaldehydcianhidrinei s-a urmărit calitativ prin înregistrări succesive. La experimentările cu acetonă și acid cianhidric scăderile rapide de presiune la aceleași concentrații molare și presiune inițială, au fost de 70 mmHg la 100°C și 90 mmHg la 60°C, după care timp de 30 minute, cît s-au urmărit probele, presiunile au rămas invariabile (fig.1). La ambele experimentări nu apare acetonecianhidrina în spectrul (IR).

Pentru efectuarea măsurătorilor cinetice în fază omogenă, s-a lucrat în domeniul de temperaturi 185 - 200°C. Experimentările s-au făcut la un recipient metalic, avînd volumul de 0,610 l și presiunea inițială cea atmosferică, prevăzută cu un sistem de în-

TABELUL 5 / 93 - 95 /

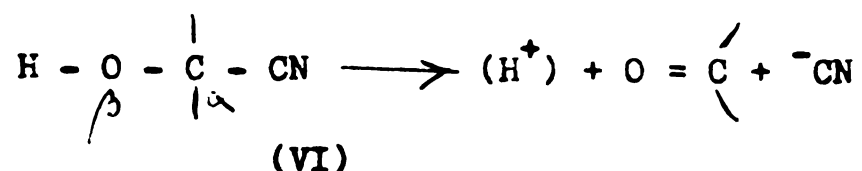
Constante fizice al cianhidrianelor studiate
și ale componentelor acestora

Produs	T_f °C	D_4^{20}	M
CH_3CHO	20,1	0,7830	44,050
$(CH_3)_2CO$	56,1	0,7906	58,078
HCN	25,6	$D_4^{18} = 0,6969$ $D_4^0 = 0,7156$	27,026
$CH_3CHOHCN$	180 cu descomp.	0,9877	71,080
$(CH_3)_2COHCN$	90 la 20 mmHg	0,9320	85,100

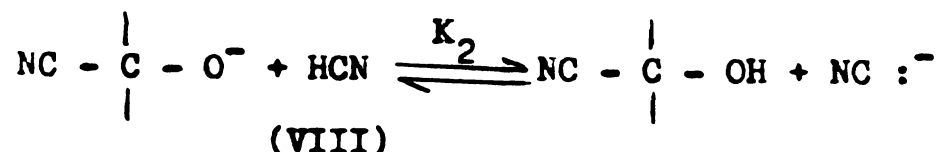
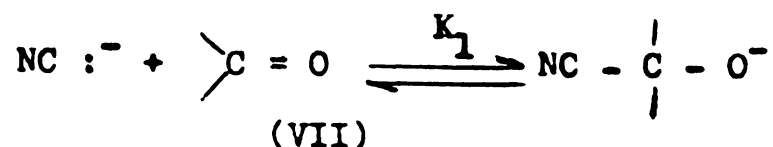
călzire ,manometru de înaltă precizie și termometru.S-au injectat aceleași cantități de acid cianhidric și aldehydă acetică. După injectarea fiecărui component presiunea în recipient a crescut cu cîte 0,10 at la temperatura de 200° și 0,0975 at la temperatura de 185°C. Presiunea inițială a amestecului gazos a fost de 0,20 respectiv 0,195 at.(tabelul 3). Temperatura pe întreaga durată a experimentării,s-a menținut constantă. Formarea acetaldehydcianhidrinei s-a urmărit prin scăderea presiunii.Concentrațiile la timpii dați s-au calculat pe baza presiunilor măsurate, avîndu-se în vedere raportul dintre reactanți și produs. Diferențele între concentrațiile în cianhidrină, x , calculate pe baza presiunilor măsurate (tabelul 3 și fig.3)și concentrațiile în cianhidrină, x_{II} , calculate pe baza relației (19) stabilită din condițiile finale ale reacției, se datorează probabil efectului cumulativ de scădere a presiunii la formarea complexului de asociație moleculară și respectiv la formarea cianhidrinei.Adiția acidului cianhidric la acetonă nu a avut loc,după cum era de așteptat, nici la temperatura de 200°C .

2.2. Studiul eliminărilor β din acetaldehydcianhidrină și acetonecianhidrină / 96 /

Descompunerea cianhidrinelor în derivați carbonilici și acid cianhidric (VI) poate fi privită drept o eliminare β :



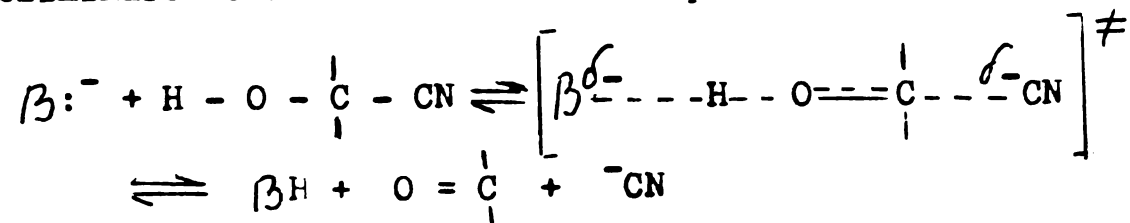
În realitate reacția (VI) nu este decît inversul reacției de obținere a cianhidrinelor prin adîția catalizată de ion cian a acidului cianhidric la derivați carbonilici / 45, 46 / :



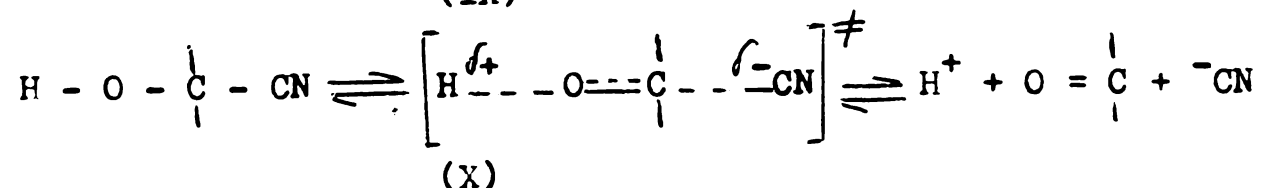
Reacțiile de eliminare β pot decurge după trei mecanisme / 45, 97 / :

1. Mecanism prin rupere sincronă a grupelor care se eli-

mină; acest mecanism intervine cel mai frecvent în eliminările bazice (grupa din β este un proton) și este desemnat ca mecanism E 2, dar poate interveni și în eliminările unimoleculare. Eliminarea E 2 poate fi formulată / 34 / în cazul cianhidrinelor prin relația (IX), respectiv eliminarea unimoleculară sincronă prin (X) :

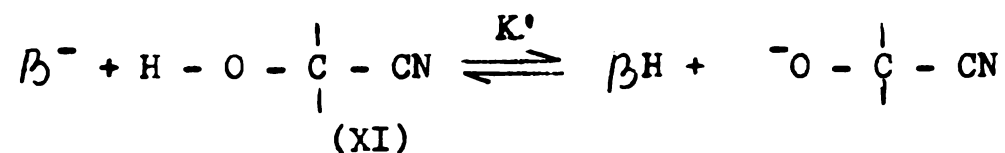


(IX)

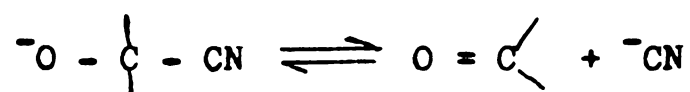


(X)

2. Mecanism asincron cu formarea intermediară a unui carbanion. Aplicând acest mecanism în cazul cianhidrinelor, reacția cu bazele poate duce la un alcoolat, acesta suferind o descompunere spontană în derivatul carbonilic (mecanism E 1 c β) :



(XI)



(XII)

Prin compararea reacțiilor (XI) și (XII) cu reacțiile (VII) și (VIII) se poate deduce modul în care se poate influența poziția echilibrului reacției cianhidrinei: în mediu bazic, echilibrul va fi practic complet deplasat spre derivatul carbonilic, într-un mediu având abilitatea de cedare de proton a unei soluții de acid cianhidric, echilibrul va fi deplasat spre cianhidrină. Este puțin cunoscut cum influențează pH-ul soluției acest echilibru. Unul din obiectivele acestui studiu a fost stabilirea unei astfel de dependente.

3. Mecanism asincron cu formarea unui carbocation. În cazul descompunerii cianhidrinelor, acest mecanism ar implica heteroliza unei legături C - CN. După cum este știut, grupa CN este o grupă fugace de eficacitate foarte mică / 45 /. Heteroliza acestei legături este întârziată / 45 / în eliminări E 1 c β : heteroliza este în acest caz provocată de necesitatea stabilizării carbanio-

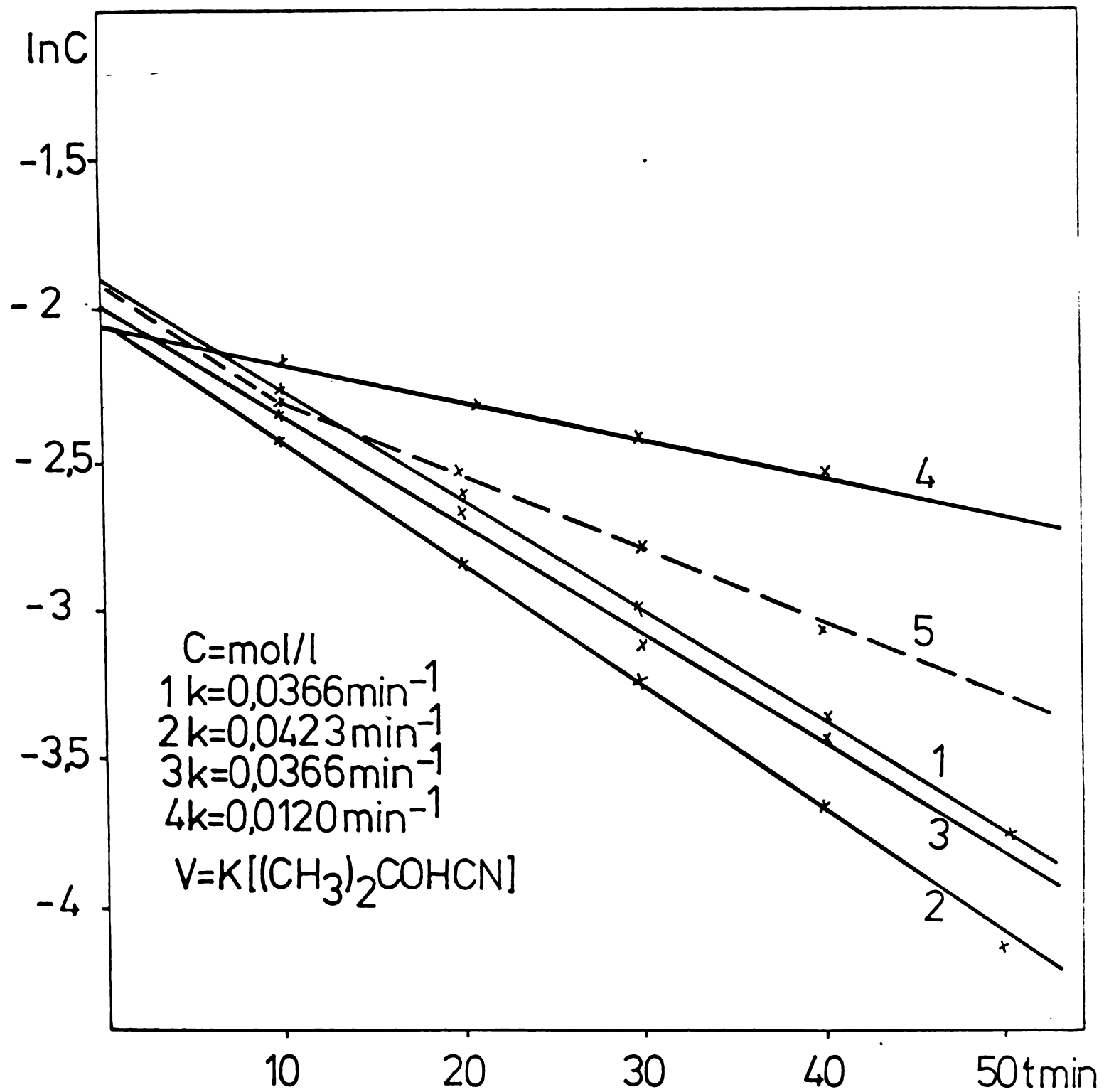


Fig.4 Stabilirea ordinului și calculul constantelor de viteză ale reacției de eliminare la acetoncianhidrină în apă: 1-la 85°C și pH 7; 2-la 91°C și pH 7; 3-la 91°C și pH 5; 4-la 91°C și pH 3; 5 la 85°C și pH 9

TABELUL 6

Constantele specifice relative ale reacției de eliminare
la acetocianhidrină în diverse medii la temperatura de 91°C

Disolvent	DMF	H ₃ PO ₄	DMF - H ₂ O	H ₂ O	H ₃ PO ₄	DMF-H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
		42,5%	95% vol.	pH=3	85%	75% vol.	pH=5	pH=7
		pH=1,1						

Constanta
specifică
relativă

1	1,62	1,84	2,77	5,87	7,58	8,43	9,74
---	------	------	------	------	------	------	------

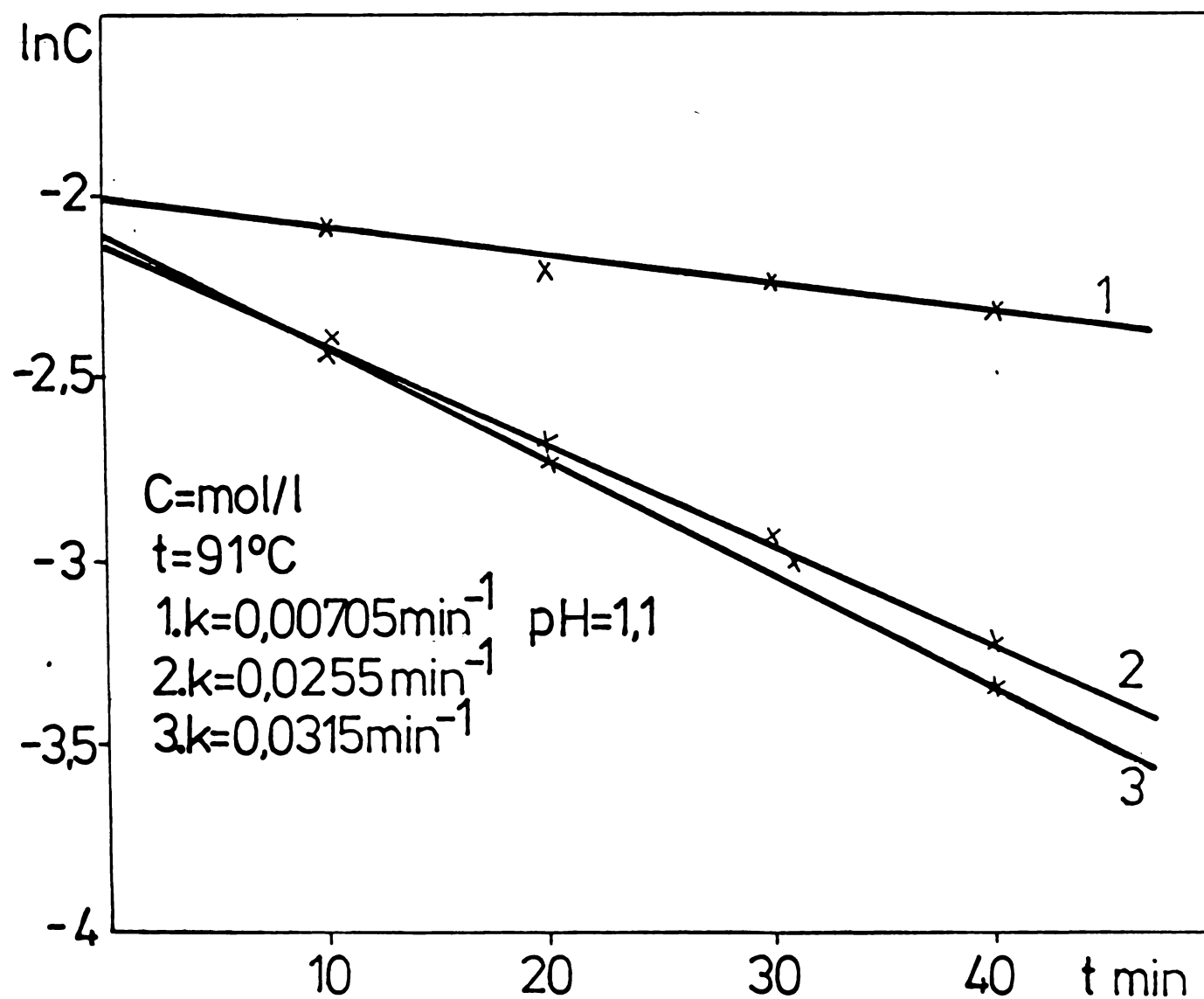
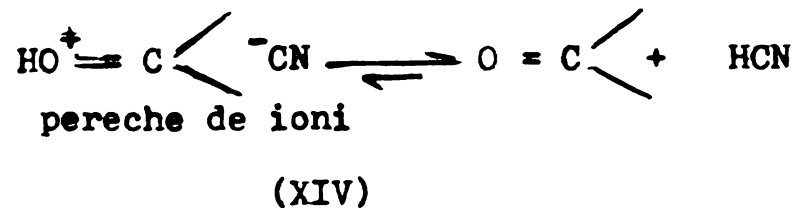
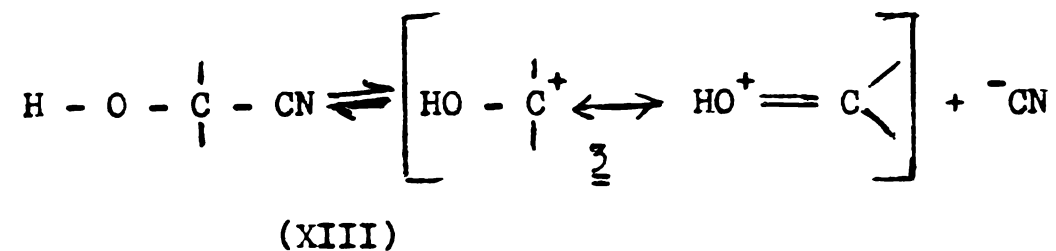


Fig.5 Calculul constantelor de viteză ale
 reacției de eliminare în acid fosforic:
 1-acetoncianhidrină în acid fosforic 42,5%
 2-acetoncianhidrină în acid fosforic 85%
 3-acetaldehidcianhidrină în acid fos-
 foric 85%

nului prin expulzarea anionului CN^- și formarea unei molecule stabile. Acest mecanism ar putea surveni și în cazul descompunerii cianhidrinelor:



Reacțiile (XIII) și (XIV) pot explica din ce cauză acidul cianhidric "pur" nu se adăunează decât în cataliză bazică, deci în prezență de ion cian, la aldehide și cetone. Deși echilibrul (XIII) trebuie să fie mult deplasat spre stînga, formarea derivatului carbonilic prin reacția (XIV) poate constitui un motor al reacției.

2.2.1. Rezultate obținute

2.2.1.1. Efectul acidității mediului asupra descompunerii acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei.

Efectul acidității mediului asupra cianhidrinelor studiate în această lucrare este redat în fig.4 și fig.5, și în parte prin datele din tabelul 6.

Figura 4, arată faptul că la acidități moderate viteza de descompunere a acetoncianhidrinei descrește cu scăderea pH-ului soluției. Eliminarea β are loc mult mai încet în soluție acidă decât în soluție neutră sau slab bazică (viteza de descompunere a acetaldehidcianhidrinei la pH acid este prea mică pentru a putea fi măsurată prin metoda folosită).

Tabelul 6, arată că în apă viteza de descompunere a acetoncianhidrinei este de trei ori mai rapidă la pH 5, decât este la pH 3. În același timp atît în tabelul 6, cît și figura 5, indică faptul că în acid fosforic de 85%, reacția este de patru ori mai rapidă decât în acid fosforic de 42,5%. În acid fosforic de 85%, descompunerea acetaldehidcianhidrinei este de 1,25 ori mai rapidă decât cea a acetoncianhidrinei.

393471 1306 E

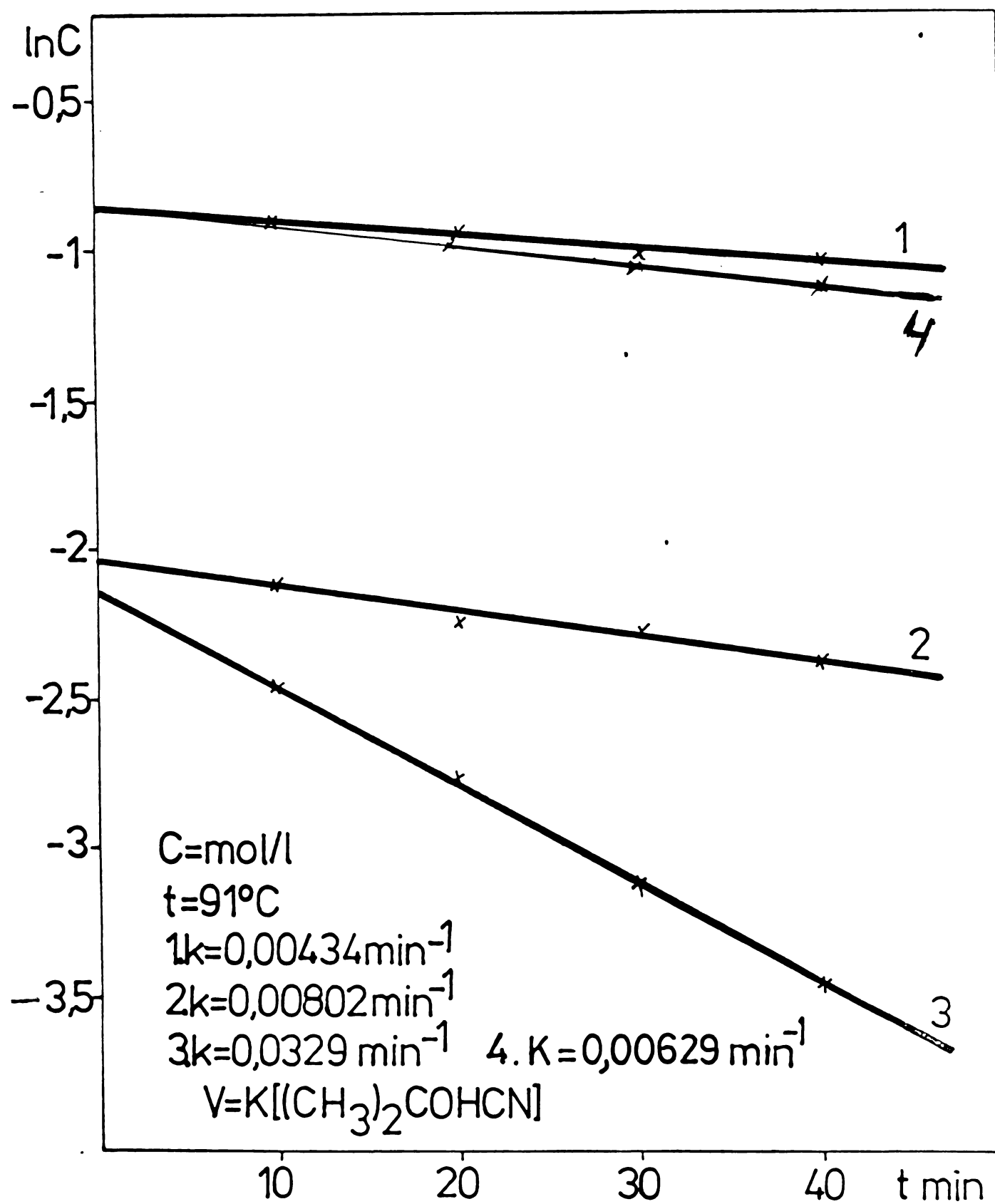


Fig.6 Calculul constantelor de viteză ale reacției de eliminare la acetoncianhidrină în dimetilformamidă: 1-DMF 100%
 2-DMF-H₂O 95% vol, 3-DMF-H₂O 75% vol.
 4-DMS 100%

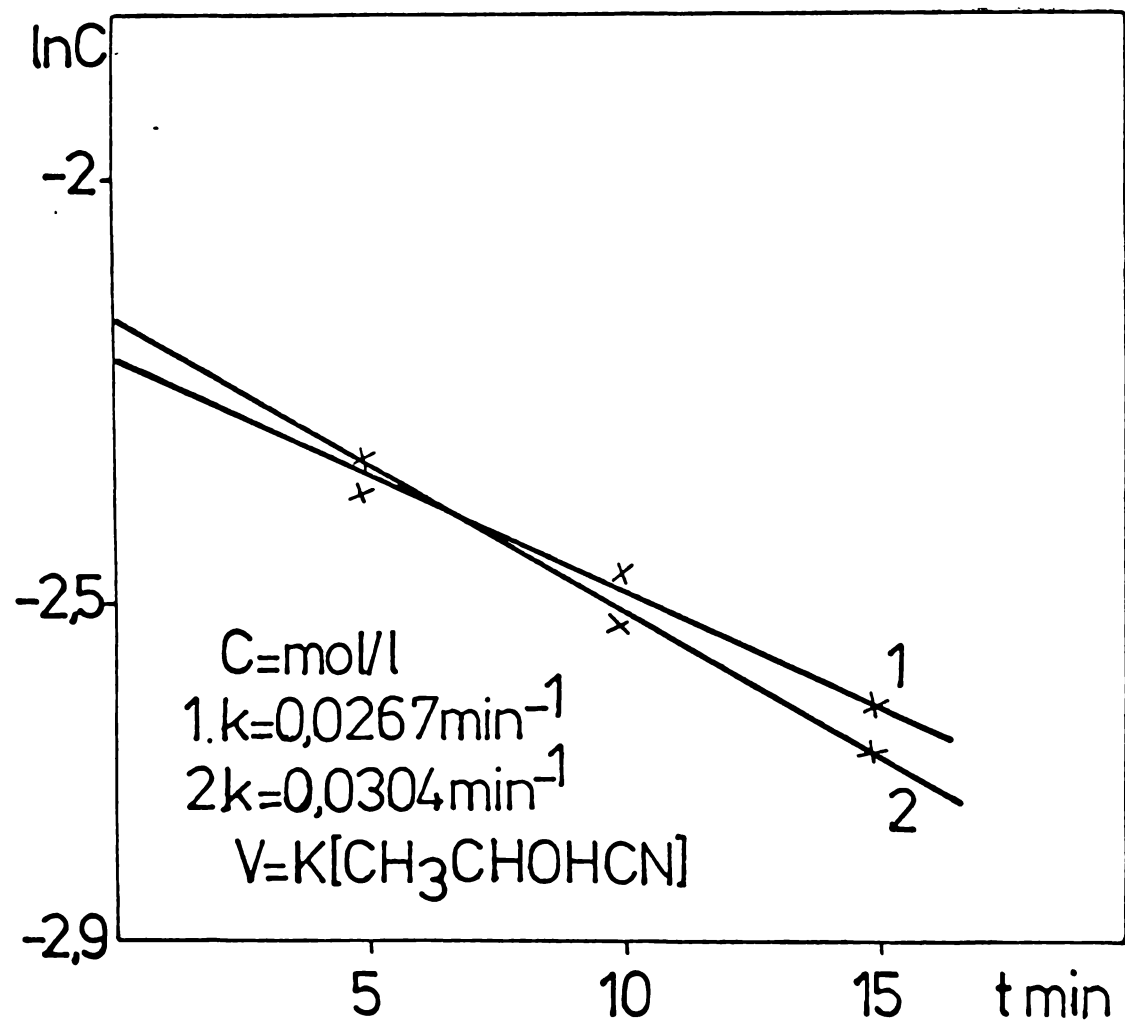


Fig.7 Stabilirea ordinului și calculul constantelor de viteză ale reacției de eliminare la acetaldehidcianhidrină în soluție apoasă saturată în clorură de sodiu la pH 7: 1-la 100°C; 2-la 103°C

2.2.1.2. Efectul polarității mediului și dizolvan- tului asupra descompunerii acetaldehidcianhidrinei și acetoncian- hidrinei.

Efectul mediului de reacție asupra descompunerii cianhidrinelor studiate, este în parte redat în tabelul 6 și în fig. 6 și 7. Astfel, descompunerea acetoncianhidrinei s-a studiat în dimetilformamidă (DMF) și amestecuri de DMF-apă (fig.6). În amestecurile de dimetilformamidă-apă, se constată că adaosul unor mici cantități de apă provoacă o creștere moderată a vitezei de reacție, viteza crescând mult mai rapid la adaosuri mai mari de cosolvent. Viteza de descompunere în DMF curată este de aprox. 10 ori mai încetă decât în apă la pH 7.

În apă, la pH 7, viteza descompunerii acetoncianhidrinei este de cca. 2 ori mai mare decât viteza descompunerii acetaldehidcianhidrinei (compară fig.4, cu fig.7).

2.2.1.3. Descompunerea acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei în mediu bazic.

Descompunerea acetoncianhidrinei la pH 9 și 91°C, este practic la fel de rapidă, în etapa inițială, ca și la pH 7 (fig.4). Descompunerile celor două cianhidrine în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (conc. 1,25 M) ascultă de o cinetică de ordinul doi:

$$\text{viteză} = k_0 \left[\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CN} \right] \left[\text{NaOH} \right] \quad (20)$$

Tinând seama de această relație și de datele din fig.8, rezultă că în caz că se compară vitezele specifice ($k_0 / [\text{NaOH}]$ cu constantele unimoleculare determinate în absența hidroxidului de sodiu), eliminarea în mediu bazic este de 255 de ori mai rapidă decât eliminarea la pH 7. În același timp, în condiții similare, eliminarea din acetaldehidcianhidrină este de cca. 2,5 ori mai rapidă decât cea din acetoncianhidrină.

2.2.2. Interpretarea rezultatelor

2.2.2.1. Efectul pH-ului asupra eliminării β din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină.

Datele prezentate arată că pH-ul soluției poate afecta puternic viteza eliminării β din cianhidrine. Viteza mult mai rapidă a eliminării în mediu bazic decât în mediu neutru sau slab acid, înglobarea concentrației hidroxidului de sodiu în expresia cons-

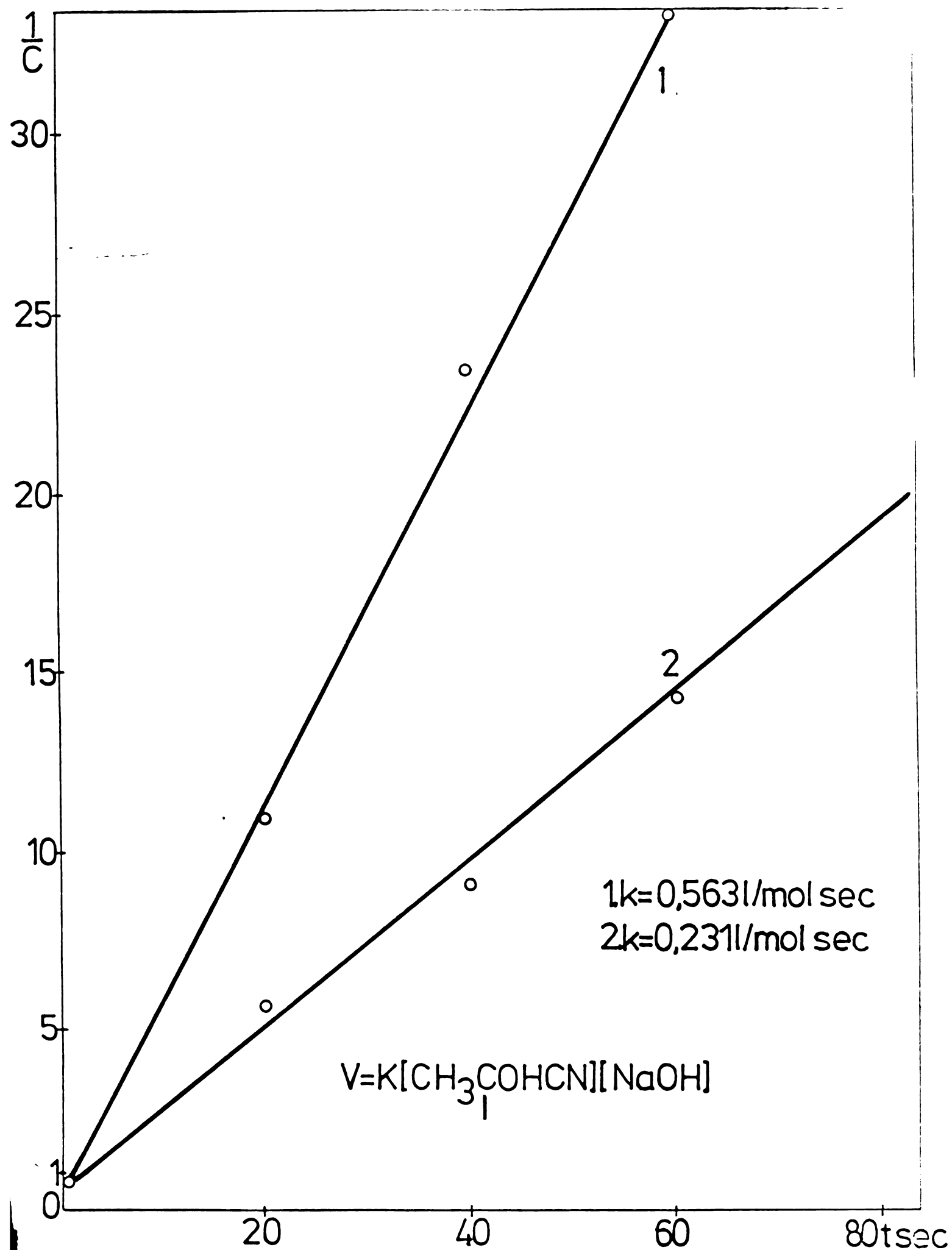
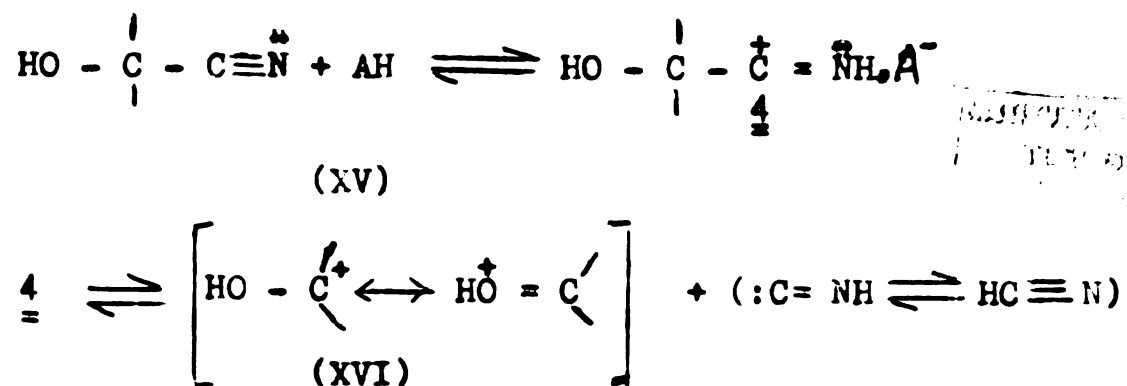


Fig.8 Stabilirea ordinului si calculul constantelor de viteză de reacție de eliminare la acet-aldehidcianhidrină(1) si acetoncianhidrină(2) în soluție apoasă de hidroxid de sodiu la 94°C

tantei de viteză indică drept probabil fie mecanismul (IX), eliminarea E 2 - bazică, fie mecanismul asincron de tip E 1 c β (XI) și (XII). Se consideră că diferențele de viteză între viteza descompunerii acetaldehidcianhidrinei și viteza descompunerii acetoncianhidrinei sînt edificatoare în alegerea dintre cele două mecanisme. Intr-adevăr, intervenția unui mecanism sincron E 2 ar presupune că acele grupe care pot să stabilizeze starea de tranziție a reacției (IX), trebuie să aibe un efect pozitiv asupra mersului reacției. Grupele donoare de electroni, de exemplu grupele alchil, ar trebui să accelereze viteza eliminării. Aceleași grupe, dacă etapa determinanță de viteză este formarea aloxidului (XI), trebuie să destabilizeze starea de tranziție, să aibe un efect de întîrziere asupra vitezelor de reacție. Viteza mai mare de descompunere a acetaldehidcianhidrinei (de 2,5 ori) decît a acetoncianhidrinei face foarte probabil mecanismul de tip E 1 c β (XI) și (XII). Această diferență se inversează la pH neutru și acid (compară fig. 4, cu figura 7) indicînd intervenția mecanismului unimolecular sincron (X).

Datele obținute arată că odată cu creșterea acidității vitezele de reacție, care la început scad, pot apoi să crească și încă destul de semnificativ (tabelul 6). Această observație, necesită o discuție:

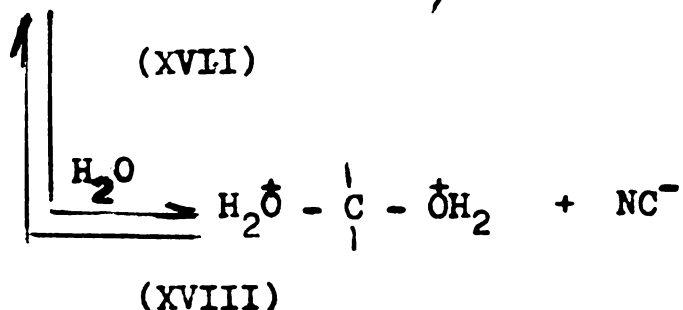
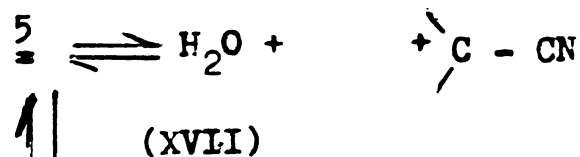
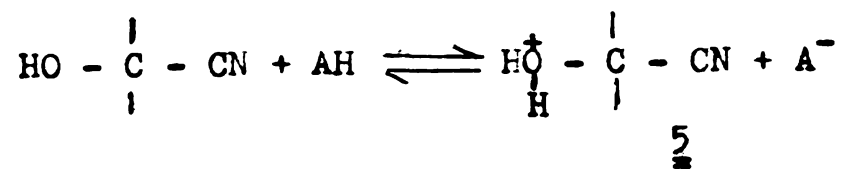
Se cunoaște faptul / 45 / că aciditatea mediului, sau mai bine zis abilitatea mediului de a ceda protoni, influențează foarte puternic vitezele reacțiilor de solvoliză unimoleculară. O aciditate crescîndă a mediului de reacție, în cazul descompunerii cianhidrinelor, poate ușura expulzarea grupei fugace CN. În acest caz efectul acidității poate fi redat prin reacțiile (XV) și (XVI).



Este de așteptat ca în medii puternic acide, dacă nu se poate capta cationul $\overset{\oplus}{\text{C}}$ cu un nucleofil din soluție (cu apă, hidroliza acidă a nitrilului, etc.), cianhidrinele să se descompună în componente. Rezultatele obținute confirmă această supoziție.

Intr-adevăr, experiențele efectuate în acid fosforic arată faptul că în medii puternic acide, acetoncianhidrina se

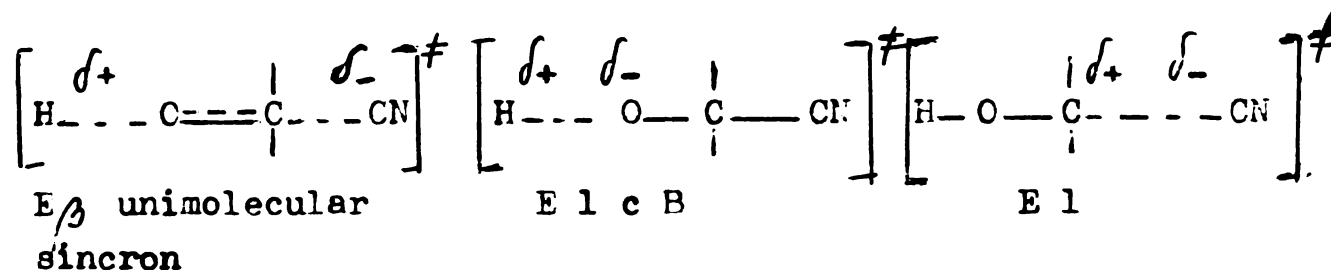
poate descompune în elemente (acetonă și acid cianhidric) mult mai ușor la aciditate mai mare decât la acidități mai scăzute de acid fosforic. Această observație este fie în acord cu reacția (XV), fie cu reacțiile (XVII) și (XVIII):



Din nou, diferențele observate între vitezele eliminărilor din cele două cianhidrine pledează în favoarea mecanismului (XV). Într-adevăr, așa cum rezultă din fig. 5, eliminarea β din acetaldehidcianhidrină în acid fosforic 85% este de 1,2 ori mai rapidă decât eliminarea în condiții asemănătoare din acetoncianhidrină. Mecanismul (XVII) - (XVIII) ar sugera contrariul, carbocationii terțiari fiind mai ușor generați decât carbocationii secundari. În schimb, scindarea cationului 4 în compus carbonilic protonat conform ecuației (XVI) trebuie să decurgă mai ușor în cazul acetaldehidcianhidrinei, așa cum se și observă.

Revenind la mecanismele (XIII) și (XIV) și respectiv la efectul structural de accelerare a reacției de eliminare β respectiv la stabilizarea ionului de carboniu 2 prin conjugarea electronilor neparticipanți ai oxigenului cu orbitalul p vacant al intermediarului cationic, este de așteptat ca acest efect să fie amplificat în cazul mecanismului de eliminare sincronă a grupelor H⁺ și NC⁻. După cum este cunoscut, ruperea concertată a celor două legături /45/ este intuitivă ca un proces în care inițial începe să se rupă una din legături, în acest caz legătura H-O, polarizând atomul de oxigen, polarizare transmisibilă atomului de carbon vecin ale cărui legături vor fi de asemenea slăbite. Înainte ca prima legătură, respectiv legătura H-O, să fie complet ruptă, începe să se rupă a doua legătură, respectiv legătura C $\overset{\delta+}{\text{C}}$ - $\overset{\delta-}{\text{CN}}$. Având în vedere cele arătate, este de așteptat ca odată cu scăderea pH-ului în domeniul acid,

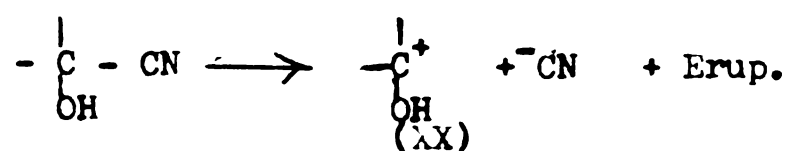
să aibe loc o îngreunare a procesului de disociere a legăturii H-O / 98 / și în consecință o deplasare a geometriei stării de tranziție E_β / 45 / unimolecular sincrone spre E 1 c B și respectiv spre E 1, în acizi concentrați:



(XIX)

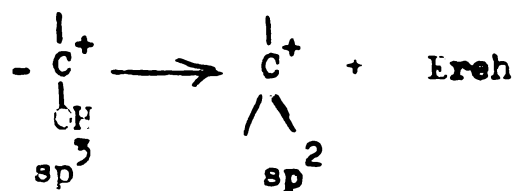
Legat de cele arătate, inversarea raportului dintre vitezele reacțiilor de descompunere a acetoncianhidrinei și acetaldehidcianhidrinei la pH alcalin și respectiv la pH neutru și acid, sugerează existența în paralel a mecanismului E 1 c B și unimolecular sincron, E 1 c B preponderent la pH bazic iar E_β unimolecular sincron preponderent la pH neutru și acid. Tot în acest sens pledează și alte considerente teoretice. Astfel, în cazul ionizării unimoleculare la acetoncianhidrină și acetaldehidcianhidrină se pot admite, din punct de vedere energetic, următoarele etape ipotetice limită.

1. Ionizarea



E_{rup} - energia de rupere heterolitică a legăturii polarizate $\overset{\delta+}{\text{C}} - \overset{\delta-}{\text{CN}}$, dependentă de efectele electronice inductive și respectiv de afinitatea pentru electroni a grupării nitrilice.

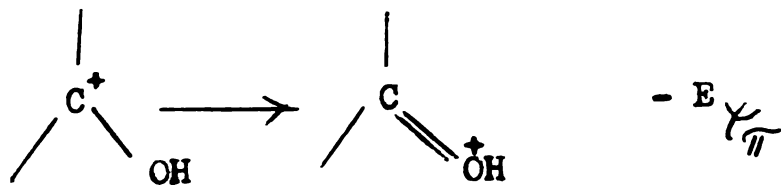
2. Rehibridizarea



(XXI)

E_{reh} - energia rehibridizare

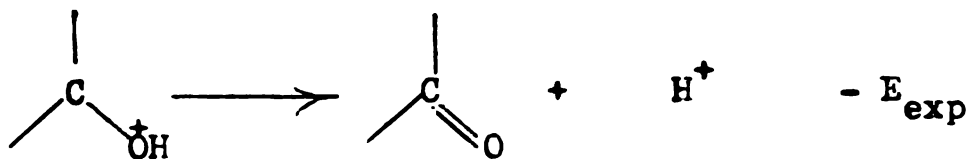
3. Formarea orbitalului π dublu ocupat.



(XXII)

E_{π} - energia orbitalului π ocupat cu doi electroni

4. Expulzarea protonului



(XXIII)

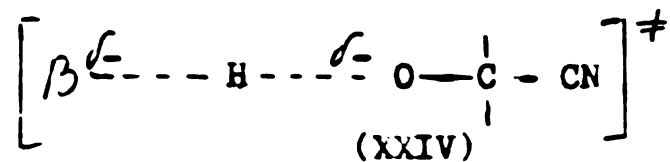
E_{exp} - energia de expulzare a protonului.

In acest caz, energia de activare a reacției de eliminare unimoleculare β , independentă de solvent, poate fi considerată în cazul mecanismului sincron ca sumă a energiilor etapelor ipotetice limită 1, 2, 3, 4 (ecuația 21), și respectiv 1, 2, 3 (ecuația 22) în cazul mecanismelor asincrone E1 și prin analogie E1cB.

$$E^{\ddagger} = E_{\text{rup}} + E_{\text{reh}} - E_{\pi} - E_{\text{exp}} \quad (21)$$

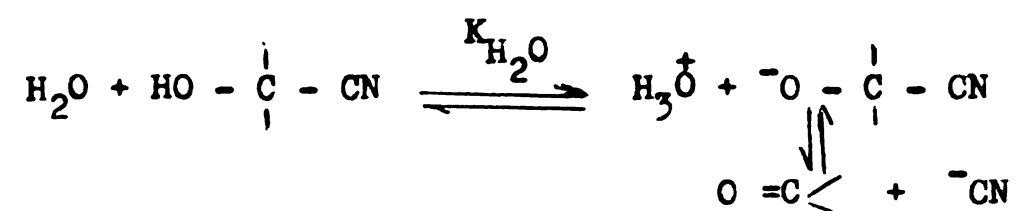
$$E^{\ddagger} = E_{\text{rup}} + E_{\text{reh}} - E_{\pi} \quad (22)$$

Scăderea accentuată a energiei de activare în cazul mecanismului E1cB desfășurat în mediu relativ puternic bazic, este determinată de disociere legăturii H - O, facilitată în acest caz de asistența nucleofilului B^- :



2.2.2.2. Efectul dizolventului și al polarității mediului.

Descompunerea acetoncianhidrinei în apă la 91°C (pH 7) este de circa 10 ori mai rapidă decât în DMF. Adăosul de apă în DMF provoacă la început o creștere lentă, creșterea devenind mult mai rapidă la cantități mai mari de apă (tabelul 6). Se consideră că aceste variații de viteză de eliminare sînt la rîndul lor în acord cu eliminarea de tip E1c β . Într-adevăr, transformînd concentrațiile volumetrice în fracții molare se constată o dependență practic liniară a constantelor de viteză cu fracția molară a apei. Acest fapt se poate explica în modul următor:



(XXV)

Spre deosebire de alcoolii obișnuți care sînt acizi foarte slabi, cianhidrinele, datorită efectului atrăgător de electroni al grupei cian, trebuie să fie acizi mai puternici, astfel încît stabilirea rapidă a echilibrului (XXV) să permită și disocierea cianhidrinei în componente. Desigur, la pH neutru, la temperatura camerei, echilibrul va fi deplasat spre cianhidrină. La temperatura la care s-a lucrat, reacția de eliminare directă devine măsurabilă. Dacă se are însă în vedere și intervenția mecanismului unimolecular sincron efectele de solvent și respectiv ale polarității mediului [99 - 111 / pot fi interpretate și în sensul accelerării reacției ca urmare a creșterii polarității mediului la adăos de apă. În acest sens, teoria calitativă a influenței solventului, a lui Hughes și Ingold, asupra vitezei reacțiilor de eliminare β [102 - 104 /, prevede o creștere a vitezei de reacție odată cu creșterea polarității solventului, în cazul mecanismelor cu separare de sarcini electrice, similare mecanismului de eliminare unimolecular sincron propus. Într-adevăr datele experimentale arată că eliminarea la acetoncianhidrină în dimetilsulfid (DMSO), un solvent aprotic mai puternic polar decât dimetilformamida [112 /, este de 1,45 ori mai rapidă decât în dimetilformamidă.

2.2.3. Model propus pentru efectuarea măsurătorilor cinetice.

Modelul propus pentru efectuarea măsurătorilor cinetice vizează controlul cinetic al reacției de eliminare, respectiv evitarea reacției asociate de adiție și a reacțiilor produșilor de eliminare.

2.2.3.1. Măsurătorile cinetice în medii neutre, acide și slab bazice.

Procedeul elaborat și respectiv propus, pentru controlul cinetic al reacției de eliminare în medii neutre, acide și slab bazice constă în expulzarea, în cea mai mare parte, a produșilor de eliminare din sistemul de reacție prin conducerea reacției la temperaturi de peste 80°C într-un vas cilindric deschis. Diametrul cilindrului termostatat ($d_i = 30$ mm) și durata de reacție sînt relativ reduse astfel ca erorile, introduse ca urmare a vaporizării solventului, să nu afecteze sensibil rezultatele experimentale (condiții care limitează însă domeniile de experimentare). Concentrațiile molare de lucru impuse de obținerea datelor cinetice în timp relativ scurt, au fost de 0,11 - 0,43 mol/l, funcție de mediul de reacție. Concentrațiile în cianhidrină la timpii dați s-au obținut prin diferență între concentrația totală a ionului CN^- , și concentrația acidului cianhidric liber determinate prin titrare cu azotat de argint, în mediu de hidroxid de sodiu, metoda Liebig / 113 / și respectiv în prezență de acid azotic, metoda Volhard / 113 /.

La reacțiile de eliminare în apă, aducerea la pH 3 și 5 s-a făcut cu acid sulfuric, iar la pH 9 cu soluție amoniacală.

Eliminarea la pH 9 (fig.4) decurge, în primele 10 minute, practic cu aceeași viteză ca și la pH 7 (reacțiile au aproximativ aceeași constantă de viteză / 114 /), după care se evidențiază efectul reacției opuse de adiție asupra procesului global eliminare - adiție.

Experimentările cu acetaldehidcianhidrină s-au făcut cu soluții apoase saturate în clorură de sodiu.

2.2.3.2. Măsurătorile cinetice în medii puternic bazice.

Ca urmare a vitezei mari de scindare alcalină a acetaldehidcianhidrinei și acetoncianhidrinei și a reactivității mari a produsilor de eliminare respectiv a reacțiilor succesive și succesiv paralele de condensare aldolică, hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizare a acidului cianhidric, reacția de eliminare este controlată termodinamic în timp relativ scurt.

Pentru controlul cinetic al reacției de eliminare este necesară, în acord cu cele arătate, expulzarea rapidă a produsilor de eliminare carbonilici din amestecul de reacție, fapt ce se poate realiza la temperaturi de peste 90°C, și respectiv o durată scurtă a determinării. Scindarea alcalină s-a realizat într-un vas de reacție termostatat prevăzut cu agitator, refrigerent descendent și cilindru gradat, ambele cu răcire la -10°C, pentru măsurarea distilatului, precum și cu un racord de captare și răcire a probelor din amestecul de reacție. Datele cinetice pentru calculul constantelor de viteză / 114 /, s-au obținut prin analiza în paralel a distilatului și respectiv a amestecului de reacție, prin metodele chimice arătate și cromatografic (pentru componentele carbonilice).

2.2.4. Concluzii din studiul efectuat

Prin studierea vitezelor de descompunere a acetoncianhidrinei și acetaldehidcianhidrinei la pH-uri foarte diferite, între puternic acid și puternic bazic, a fost posibil să se demonstreze că această reacție prezintă toate caracteristicile unei eliminări β . Astfel:

- s-a arătat că mecanismul de descompunere cel mai probabil în mediu bazic, este cel corespunzător unei eliminări E 1 c β (anionic); acest mecanism este demonstrat de studiul eliminării din cele două cianhidrine;

- se consideră că s-a identificat pentru prima oară, în condi-

țiile unor medii puternic polare și la temperaturi relativ ridicate, un mecanism sincron de eliminare β unimoleculară la cianhidrine. Acest mecanism este demonstrat de studiul eliminărilor din cele două cianhidrine la pH neutru în apă, precum și de eliminările din acetonicianhidrină în dimetilformamidă și dimetilsulfoxid.

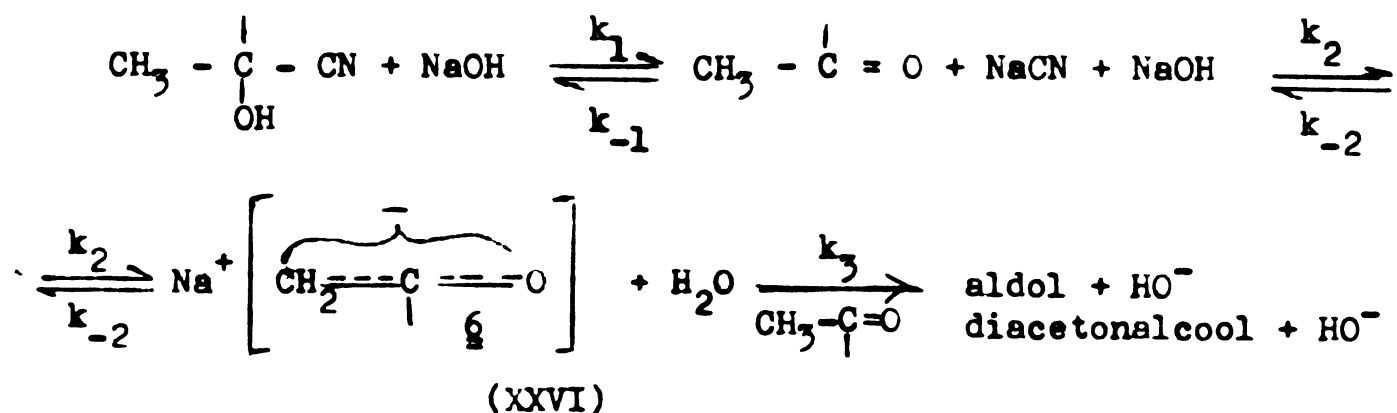
- se consideră că s-a identificat pentru prima oară un mecanism de tip E 1 în eliminările din cianhidrine, mecanism care are loc numai în medii puternic acide. Prin studiul comparativ al eliminării din cele două cianhidrine s-a putut demonstra că acidul exercită un efect similar asupra grupei cian ca efectul solventului practic într-o ionizare tipică ce intervine fie într-o solvolyză SN 1, fie într-o eliminare E 1.

În felul acesta, eliminările β din cianhidrine par să prezinte un spectru de mecanisme la fel de complet ca și eliminările β ducând la alchene.

2.3. Cinetica reacțiilor succesive determinate de bază tarila acetaldehidcianhidrină și acetonicianhidrină în mediu apos /115/.

2.3.1. Reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică la acetaldehidcianhidrină și acetonicianhidrina.

Reacția de eliminare a acidului cianhidric la acetaldehidcianhidrină și acetonicianhidrină în soluție apoasă alcalinizată cu hidroxid de sodiu este succedată de reacția de condensare aldolică:



Carbanionul mezomer 6 , generat în primă etapă se adăunează la componenta carbonilică formând aldolul respectiv diacetonalcoolul. Condensarea aldolică a aldehidei acetice și

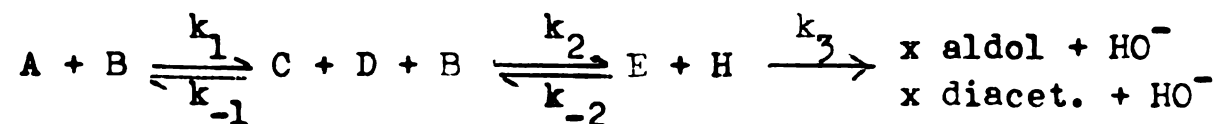
acetonei în mediu bazic este reversibilă, echilibrul fiind deplasat în spre produsul de condensare / 54, 116 /.

Vitezele reacțiilor de condensare stabilite prin metoda stării staționare sînt date de ecuațiile / 54 /:

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{HO}^-] \quad (23)$$

$$\frac{d[\text{diacetonalcool}]}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^2 [\text{HO}^-] \quad (24)$$

Pentru simplificare, reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică (XXVI) se redau sub forma:



(XXVII)

Ecuatia de viteză a reacției reversibile de eliminare este în acest caz dată de expresia:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] [\text{B}] - k_{-1} [\text{C}] [\text{D}] \quad (25)$$

Pentru condițiile inițiale $[\text{A}] = a$; $[\text{B}] = b$; $[\text{C}] = 0$; $[\text{D}] = 0$; $t = 0$, respectiv pentru x mol/l de componente A și B transformate în C și D la $t = t$, ecuația (25) devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x) - k_{-1} x^2 \quad (26)$$

respectiv:

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1 ab - k_1 (a+b)x + (k_1 - k_{-1})x^2} = \int_0^t dt \quad (27)$$

se notează:

$$\alpha = k_1 - k_{-1}; \quad \beta = -k_1(a+b); \quad \gamma = k_1 ab$$

$$\delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma; \quad m_1 = \beta + \sqrt{\delta}; \quad m_2 = \beta - \sqrt{\delta}$$

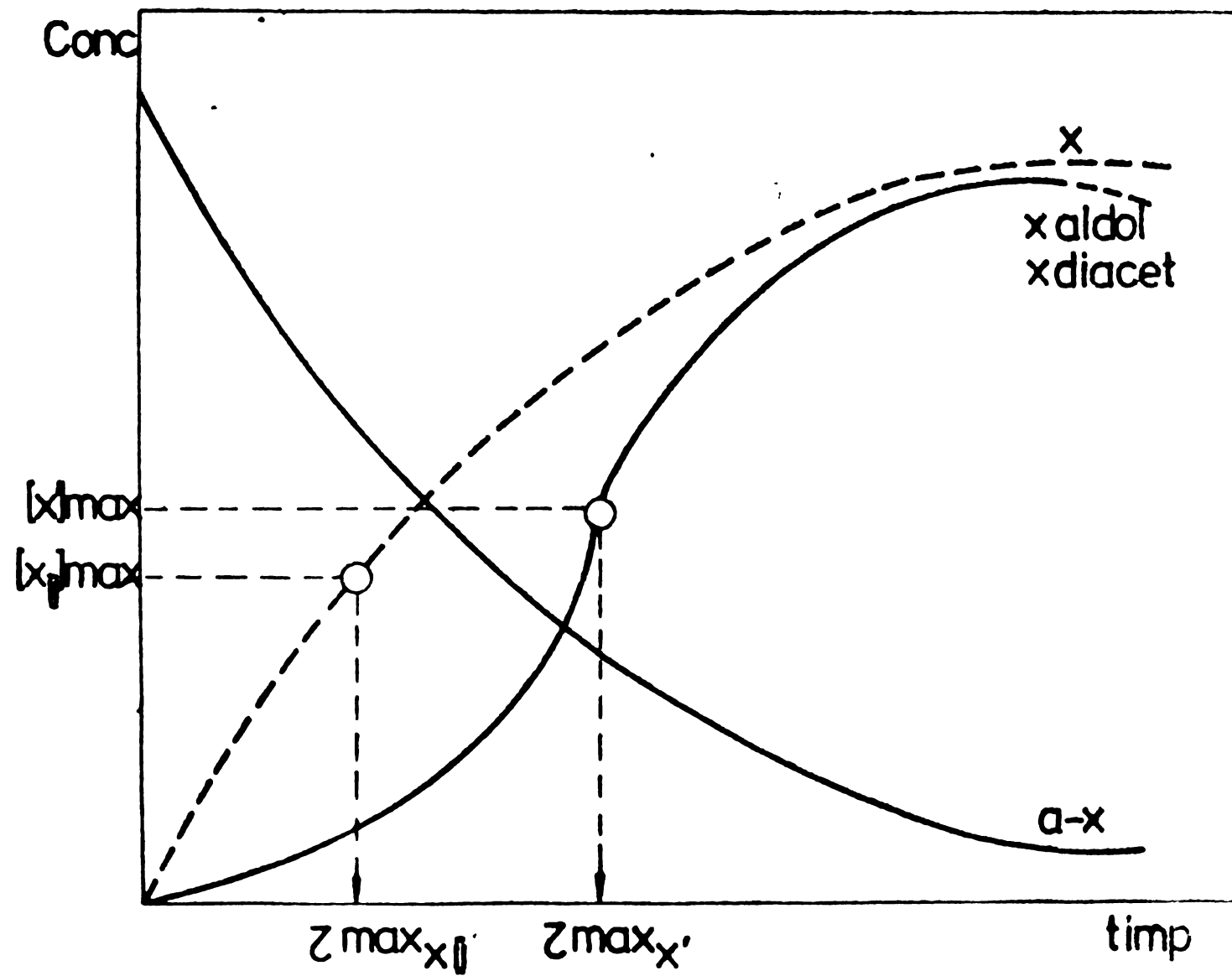


Fig.9 Curbele cinetice ale reacțiilor succesive de eliminare și condensare aldolică la acetaldehidcianhidrină și acetonecianhidrină

Soluțiile sînt:

$$t = \frac{1}{\sqrt{\delta}} \ln \left| \frac{(2\alpha x + \beta - \sqrt{\delta})(\beta + \sqrt{\delta})}{(2\alpha x + \beta + \sqrt{\delta})(\beta - \sqrt{\delta})} \right| \quad (28)$$

$$x = \frac{2\gamma(1 - e^{t\sqrt{\delta}})}{m_2 e^{t\sqrt{\delta}} - m_1} \quad (29)$$

Ecuția cinetică a reacției succesive de condensare aldolică la acetaldehidcianhidrina se stabilește în baza ecuației (23) și a relației (XXVII):

$$\frac{dx_{\text{aldol}}}{dt} = k_2 x(b-x) = k_2 (bx - x^2) \quad (30)$$

Timpul de inducție, \bar{t}_{max} / 114 /, pentru aldehida acetică calculat din condițiile: $\frac{d(x-x_{\text{aldol}})}{dt} = 0$; $x_{\text{aldol}} < x$ și

x_{aldol} să aibe un maxim (fig.9), condiție valabilă dacă se are în

vedere atât reversibilitatea reacției de condensare aldolică cât și reversibilitatea reacției de eliminare, este dat de relația (31) obținută prin introducerea soluției x_{II} în ecuația (28).

$$\bar{t}_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{\delta}} \ln \frac{(2\alpha x_{\text{II}} + \beta - \sqrt{\delta})(\beta + \sqrt{\delta})}{(2\alpha x_{\text{II}} + \beta + \sqrt{\delta})(\beta - \sqrt{\delta})} \quad (31)$$

în care:

$x_{\text{II}} = [x]_{\text{max}}$. este soluția pozitivă a ecuației de ordinul

doi obținută la derivare:

$$x_{\text{II}} = \frac{k_2 b + k_1(a+b) - \sqrt{(k_2 b + k_1 a + k_1 b)^2 + 4 k_1 a b (k_{-1} + k_2)}}{-2(k_{-1} + k_2)} \quad (32)$$

Timpul de inducție, \bar{t}_{max} , pentru aldehida acetică calculat din condiția $\frac{d^2 x_{\text{aldol}}}{dt^2} = 0$:

$$\frac{d^2 x \text{ aldol}}{dt^2} = k_2 \frac{dx}{dt} (b - 2x) = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{nereal fizic}$$

$b - 2x = 0$, real fizic cu condiția ca b să fie echivalent cu a , respectiv a și b să fie în raport molar 1/1.

$$x^1 = \frac{b}{2} = \frac{a}{2} = [x] \text{ max.} \quad (33)$$

$\tau_{\text{max.}}$, se obține prin introducerea soluției x^1 în ecuația (28).

Ecuația de viteză a reacției succesive de condensare aldolică la acetoncianhidrină se stabilește în baza ecuației (24) și a relației (XXVII):

$$\frac{dx \text{ diacet.}}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} x^2 (b-x) = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} (bx^2 - x^3) \quad (34)$$

Timpul de inducție, $\tau_{\text{max.}}$, pentru acetonă calculat din condiția $\frac{d^2 x \text{ diacet.}}{dt^2} = 0$.

$$\frac{d^2 x \text{ diacet.}}{dt^2} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} x \frac{dx}{dt} (2b - 3x) = 0$$

$x = 0$ nereal fizic

$$\frac{dx}{dt} = 0 \text{ nereal fizic}$$

$2b - 3x = 0$, real fizic cu condiția ca b să fie echivalent cu a respectiv a și b să fie în raport molar 1/1.

$$x^1 = \frac{2}{3} b = \frac{2}{3} a = [x] \text{ max.} \quad (35)$$

$\tau_{\text{max.}}$, se obține prin introducerea lui x^1 în ecuația (28).

TABELUL 2

Date experimentale privind realizarea reacției de eliminare la acetaldhidcianhidrina în soluție apoasă la $t = 100^{\circ}\text{C}$, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu și antrenare concomitentă cu abur. Concentrația acetaldhidcianhidrinei este exprimată în g/l aldehidăacetică(A.Ac)și ion CN^- ,echivalente.

Nr. crt.	Compoz. sol. inițială		Volum sol. inițială		Compoz. condensat		Volum condensat		Separarea acidului cianhidric prin acidularea rezidului, antrenare cu abur și condensare
	CN^- g/l	A.Ac g/l	ml	ml	CN^- g/l	A.Ac g/l	ml	ml	
1.	2,76	4,60	250	93	0,062	0,11,70	3,41	100	
2.	2,76	4,60	250	65	0,041	0,15,20	5,57	72	

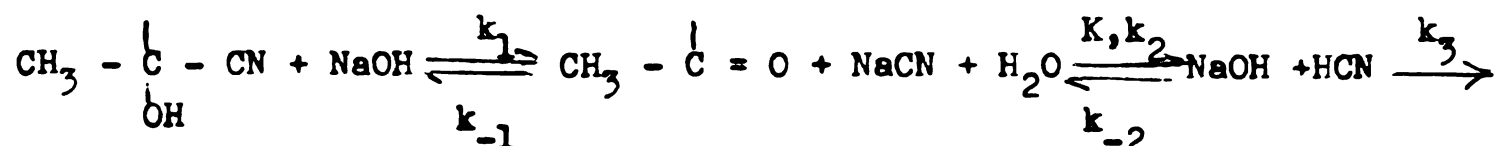
Compoziția rezidului după alcalinizare și antrenare cu abur timp de 30 minute:

1. A.Ac 0,0094%
2. CN^- 49 - 58% din cantitatea inițială
3. Polimer amorf de culoare brună în cantitate mare.

Din relațiile (33) și (35) rezultă că concentrațiile maxime ale produșilor intermediari aldehida acetică și acetona sînt egale cu 1/2 respectiv 2/3 din concentrația echivalentă de acetaldehidcianhidrină respectiv acetoncianhidrină, concentrații ce pot fi atinse numai atunci cînd raportul molar cianhidrină / NaOH este 1/1. Cu această condiție se poate controla cinetic reacția de eliminare la acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină în soluție apoasă și separa cu randamente mari derivatul carbonilic, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu și antrenare concomitentă cu abur la temperaturi de peste 90° (tabela 7). Cantitatea mică de cianhidrină antrenată din sistemul de reacție se explică prin viteza mare a reacției de eliminare.

2.3.2. Reacțiile succesiv-paralele de hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizare a acidului cianhidric.

Paralel cu reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică la acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină în mediu apos, în prezență de hidroxid de sodiu, au loc și reacțiile succesive de hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizare a acidului cianhidric (acidul cianhidric este transformat de urme de substanțe alcaline în polimeri nedefiniți / 54 /:



→ polimeri nedefiniți

(XXVIII)

Viteza reacției de hidroliză este dată de ecuația:

$$\frac{d[\text{NaCN}]}{dt} = k_2 [\text{NaCN}] [\text{H}_2\text{O}] - k_{-2} [\text{NaOH}] [\text{HCN}] \quad (36)$$

Variația concentrației acidului cianhidric din sistem, determinată de reacțiile de hidroliză și polimerizare este dată (dacă se admite că $v_{\text{polimerizare}} = k_3 [\text{HCN}]$) de ecuația:

$$\frac{d [\text{HCN}]}{dt} = k_2^1 [\text{NaCN}] - k_{-2} [\text{NaOH}] [\text{HCN}] - k_3 [\text{HCN}] \quad (37)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{NaCN}] \text{ respectiv } k_2 [\text{H}_2\text{O}] = k_2^1$$

Din datele experimentale prezentate în tabela 7, privind separarea aldehidei acetice și acidului cianhidric prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu a soluției apoase de acetaldehidcianhidrină (în raport molar acetaldehidcianhidrină : hidroxid de sodiu, 1 : 1) și antrenare concomitentă cu abur, urmată de acidularea rezidului de antrenare cu acid clorhidric și o nouă antrenare, se remarcă următoarele aspecte:

- cantitatea mică (concentrația mică de ioni CN^-) de acetaldehidcianhidrină și acid cianhidric ieșită din sistemul de reacție prin antrenare cu abur timp de 30 de minute.

- randament slab de recuperare a acidului cianhidric din reziduu după această antrenare, respectiv 49 - 58%.

- formare în cantitate mare a polimerului amorf de culoare brună.

Aceste date și observații experimentale atestă viteza mare a reacției de eliminare și permit să se tragă următoarele concluzii privind cinetica reacțiilor succesive de hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizarea acidului cianhidric:

- etapa determinată de viteza la formarea polimerului o constituie hidroliza cianurii de sodiu.

- acidul cianhidric rezultat din reacția de hidroliză se transformă rapid în polimer.

Din ecuația de echilibru a reacției de hidroliză a cianurii de sodiu:

$$K = \frac{[\text{NaOH}] [\text{HCN}]}{[\text{NaCN}] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (38)$$

TABELUL 8

Date experimentale privind degradarea acetaldehidcianhidrinei (CN^-) în soluție apoasă la $\text{pH} = 10$ și $t = 100^\circ\text{C}$, respectiv hidroliza cianurii de sodiu și polimerizarea acidului cianhidric

timp minute	Concentrația CN^- , mg/l		
	conc. inițială		
	a	a-x polim.	x polim.
0	2409	2409	0
5		2010	399
10		1802	607
20		1352	1057
30		1300	1109

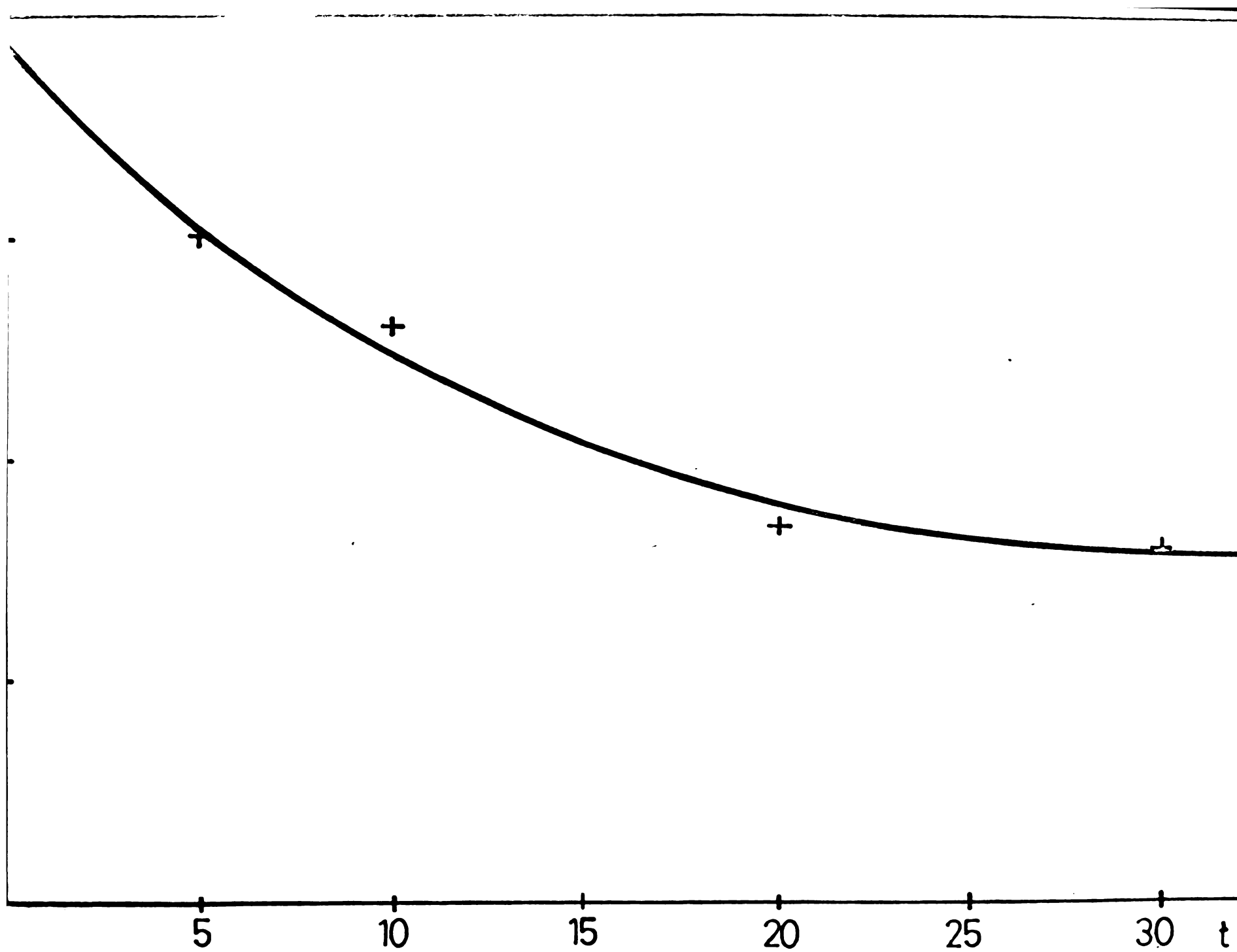


Fig.10 Relația dintre cantitatea de acid cianhidric polimerizată și timp, la soluția apoasă de acetaldehidcianhidrină cu $\text{pH}=10$ și $t=100^\circ\text{C}$

rezultă:

$$[\text{HCN}] = \frac{k_2^1 [\text{NaCN}]}{k_{-2} [\text{NaOH}]} \quad (39)$$

Ca urmare ecuația de viteză a reacției succesive de polimerizare a acidului cianhidric, devine:

$$\frac{dx_{\text{polim.}}}{dt} = \frac{k_3 k_2^1 [\text{NaCN}]}{k_{-2} [\text{NaOH}]} \quad (40)$$

Reiese deci că pierderile de acid cianhidric prin polimerizare scad cu creșterea concentrației în hidroxid de sodiu (fapt de altfel cunoscut și utilizat în practică la conservarea cianurii de sodiu în mediu apos). Concentrația în hidroxid de sodiu nu poate fi însă considerabil mărită deoarece scade randamentul de separare a derivaților carbonilici care după cum s-a arătat este optim la raportul molar cianhidrină/hidroxid de sodiu, 1/1.

Randamentele cele mai bune de recuperare, de circa 95%, atât pentru cianura de sodiu cât și pentru aldehida acetică, din condensatul obținut la procesul de supraîncălzire - expandare-condensare, a apelor reziduale cu conținut de acetaldehidcianhidrină, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu și antrenare concomitentă cu abur, la pilotul prezentat în fig.20, s-au obținut la pH 10. În acest sens, pentru calculele de proiectare a coloanei de antrenare, s-a stabilit pe calculator / 92 / funcția experimentală:

$x_{\text{polim.}} = f(\text{conc. inițială în acetaldehidcianh.}, \text{ timp})$ la pH= 10 și $t = 100^\circ\text{C}$ (tabela 8 și fig.10).

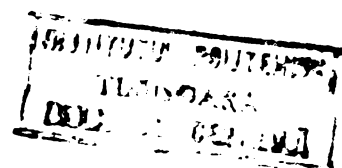
$$x_{\text{polim.}} = a - e^{(\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2)} \quad (41)$$

în care:

a = concentrația inițială de acetaldehidcianhidrină exprimată în mg/l CN^-

t = minute

$\beta_0 = 7,79$ pentru $a = 2409$



$$\beta_0 = \frac{1g \cdot a}{0,434} \text{ pentru } a \neq 2409$$

$$\beta_1 = - 4,02 \cdot 10^{-2}$$

$$\beta_2 = 6,31 \cdot 10^{-4}$$

Coeficientul de incredere / 92 / = 0,9890

2.3.3. Modul de lucru

Intr-o instalație de laborator compusă dintr-un balon de termostatat la 100°C, conținând soluție apoasă de acetaldehidcianhidrină și prevăzut cu un sistem de dispersie (frită) racordat la un generator de abur și un refrigerent descendent racordat la un balon de captare, ambele cu răcire la 0 - 1°C, se introduce soluție apoasă de hidroxid de sodiu de concentrație 25%, în raport molar hidroxid de sodiu : acetaldehidcianhidrină, 1 : 1. Concomitent se începe antrenarea cu abur care se menține timp de 30 de minute. Produsul de antrenare se colectează în balonul de captare. În a doua etapă se introduce acid clorhidric în balonul de antrenare, în raport molar 1 : 1 față de hidroxidul de sodiu respectiv acetaldehidcianhidrina din prima etapă și se face antrenarea cu abur. Acidul cianhidric se colectează de asemenea în balonul de captare. Concentrația în aldehydă se determină prin analiză la cromatograful cu detectori de ionizare în flacără, concentrația în ion CN⁻, prin metoda Liebig, iar concentrația în acid cianhidric prin metoda Volhard. Randamentele bune de recuperare a aldehydei acetice, 95 % la experimentarea nr. 1 și 86 % la experimentarea nr. 2 (tabela 7), sînt urmare, așa cum s-a arătat, atât vitezei mari a reacției de eliminare, cât și vitezei mari de deplasare a echilibrului eliminare-adiție în sensul reacției de eliminare, și respectiv perioadei de inducție mare de formare a aldolului, datorită antrenării aldehydei acetice din sistemul de reacție. Din datele experimentale prezentate în tabela 7, rezultă de asemenea că randamentele de recuperare respectiv perioada de inducție pentru formarea aldolului sînt considerabil afectate, după cum era de prevăzut, de viteza de antrenare respectiv de debitul de abur (volumul condensatului), fapt ce s-a avut în vedere la proiectarea instalației pilot de recuperare a aldehydei acetice și acidului cianhidric din soluții apoase de acetaldehidcianhidrină.

Datele experimentale privind degradarea acetaldehid-
cianhidrinei în soluții apoase la $\text{pH} = 10$ și $t = 100^\circ\text{C}$, respectiv
hidroliza cianurii de sodiu și polimerizarea acidului cianhidric
(tabela 8), s-au obținut la aceeași instalație de laborator, unde
la timpul dat s-a acidulat cu acid clorhidric amestecul de reacție,
după care s-a antrenat cu abur și respectiv dozat acidul cianhidric,
în produsul condensat și colectat.

3. CONTRIBUTII ORIGINALE PRIVIND TEHNICA SEPARARII PRIN
DISTILARE A ACETALDEHIDCIANHIDRINEI SI ACETONCIANHIDRINEI
DIN AMESTECURI APOASE CU POSIBILITATI DE APLICARE SI LA
ALTE AMESTECURI / 42 /

Descompunerea reversibilă în fază lichidă a acetaldhidcianhidrinei și acetoncianhidrinei, produși greu volatili, în acid cianhidric și componentul carbonilic respectiv, produși ușor volatili (tabelul 5) și respectiv reformarea în faza gazoasă a acetaldhidcianhidrinei, implică, în vederea separării lor avansate din apele reziduale prin distilare continuă, accelerarea reacțiilor de descompunere și viteze mari de vaporizare și separare a fazei lichide de faza de vapori. Aceste necesități s-au realizat, în mare măsură, prin procedeele și aparatele elaborate de distilare prin vaporizare adiabată respectiv prin supraîncălzirea apelor reziduale urmată de expandare, separarea fazei lichide de faza de vapori din jetul de expansiune și condensarea fazei de vapori.

Ca urmare a rezultatelor bune obținute la separarea fazei lichide de faza de vapori din jetul de expansiune, procedeele au fost experimentate și la separarea unor amestecuri lichide de produși termic stabili. În acest sens se propun, pentru calculele tehnice, unele relații relativ simple și în acord cu tehnica procedeului.

3.1. Procedeu de distilare diferențială prin vaporizare adiabată. Relații propuse pentru calculele tehnice.

Distilarea prin vaporizare adiabată / 117 / se caracterizează prin aceea că sistemul dispune anticipat de întreaga cantitate de energie necesară pentru separare. Vaporizarea are loc în acest caz practic instantaneu și în consecință adiabatic, pe seama disponibilului caloric ΔH / 42 /, format prin încălzire respectiv supraîncălzire^{*)}. Ea poate fi realizată în echilibru sau diferențial.

*) Utilizat în sensul de încălzire a amestecurilor lichide închise sub presiune la o temperatură mai mare decât temperatura lor de fierbere la presiune normală.

In cazul amestecurilor lichide binare supraîncălzite, cantitatea vaporizată diferențial sau în echilibru prin expandare, respectiv cantitatea de distilat, se poate calcula cu destulă exactitate cu ajutorul relației (42):

$$L_i - L_f = \frac{L_i \Delta H}{y_1 r^I + (1-y_1) r^{II}} \quad (42)$$

Ecuațiile (43) și, respectiv, (45) propuse pentru calculele tehnice la distilarea diferențială prin vaporizare adiabată rezultă din ecuația lui Rayleigh, în care L_i și L_f , reprezentând cantitățile inițiale și finale de lichid în fierbere, sînt substituite cu ΔH din relația (42).

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{\Delta H}{y_1 r^I + (1-y_1) r^{II}}} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x} \quad (43)$$

în care:

L_i ; L_f - reprezintă cantitățile inițiale și finale de lichid în fierbere, respectiv cantitățile de lichid la supraîncălzire și după expandare, kg, respectiv kg/h în cazul distilării în echilibru;

x ; y - compoziția în component ușor volatil a amestecului lichid binar în fierbere, respectiv compoziția în component ușor volatil a vaporilor în echilibru cu amestecul lichid binar, fracții de masă;

x_i ; x_f - concentrațiile inițiale și finale de component ușor volatil în amestecul lichid binar, fracții de masă;

ΔH - disponibilul caloric, respectiv diferența dintre entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura

de supraîncălzire, și entalpia amestecului lichid binar cu aceeași compoziție, la temperatura de fierbere corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, J/kg.

$r^I; r^{II}$ - căldurile latente de vaporizare ale componentului ușor volatil și greu volatil la temperatura medie de vaporizare calculată de pe curba $t - x$ pentru x_i și x_f , la presiunea la care are loc expandarea, J/kg;

$y_1; (1-y_1)$ - concentrațiile componentului ușor volatil și greu volatil în distilat, fracții de masă.

Căldura sensibilă pe seama căreia are loc vaporizarea adiabată, este în acest caz anticipată definită prin disponibilul caloric ΔH , ceea ce permite obținerea unor relații de calcul relativ simple.

Calculul temperaturii de supraîncălzire și al compoziției distilatului

La obținerea formulelor pentru calculele tehnice s-au utilizat relațiile (42), (43) și bilanțul de materiale (a) / 118 /, din care rezultă formula (44), pentru calculul concentrației componentului ușor volatil în distilat, și ecuația (45), funcție de disponibilul caloric, căldurile latente de vaporizare și concentrațiile inițiale și finale ale amestecului lichid binar.

$$L_i x_i = L_f x_f + (L_i - L_f) y_1 \quad (a)$$

$$y_1 = \frac{x_i r^{II} + x_f (\Delta H - r^{II})}{(x_i - x_f) (r^{II} - r^I) + \Delta H} \quad (44)$$

$$\ln \frac{r^{II} - x_f (r^{II} - r^I)}{r^{II} - x_i (r^{II} - r^I) - \Delta H} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y-x} \quad (45)$$

Ecuatia (45) permite calculul disponibilului caloric functie de concentrațiile x_i și x_p . Valoarea temperaturii de supraîncălzire necesară pentru formarea disponibilului caloric respectiv, se obține cu ajutorul formulei (48) care derivă din relațiile (46) și (47):

$$\Delta H = H_{T_s} - H_{T_v} \quad (46)$$

respectiv:

$$\Delta H = \left[x_i C_{p_{T_s}}^I T_s + (1 - x_i) C_{p_{T_s}}^{II} T_s \right] - \left[x_i C_{p_{T_v}}^I T_v + (1 - x_i) C_{p_{T_v}}^{II} T_v \right]$$

in care:

H_{T_s} - este entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura de supraîncălzire (sau încălzire), J/kg;

H_{T_v} - entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura de fierbere corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, J/kg;

T_s ; T_v - Temperatura de supraîncălzire (sau încălzire) a amestecului lichid binar cu conținutul de component ușor volatil x_i , respectiv temperatura de fierbere a amestecului lichid binar cu aceeași compoziție, corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, °C;

C_p^I ; C_p^{II} - Căldurile specifice ale componentelor ușor și respectiv greu volatili, J/kg grad.

Pentru procesul de încălzire, respectiv supraîncălzire a amestecului lichid binar cu compoziția x_i , de la temperatura T_v la temperatura T_s , se poate scrie relația:

$$\frac{H_{T_s}}{H_{T_v}} = \frac{T_s}{T_v} \quad (47)$$

respectiv:

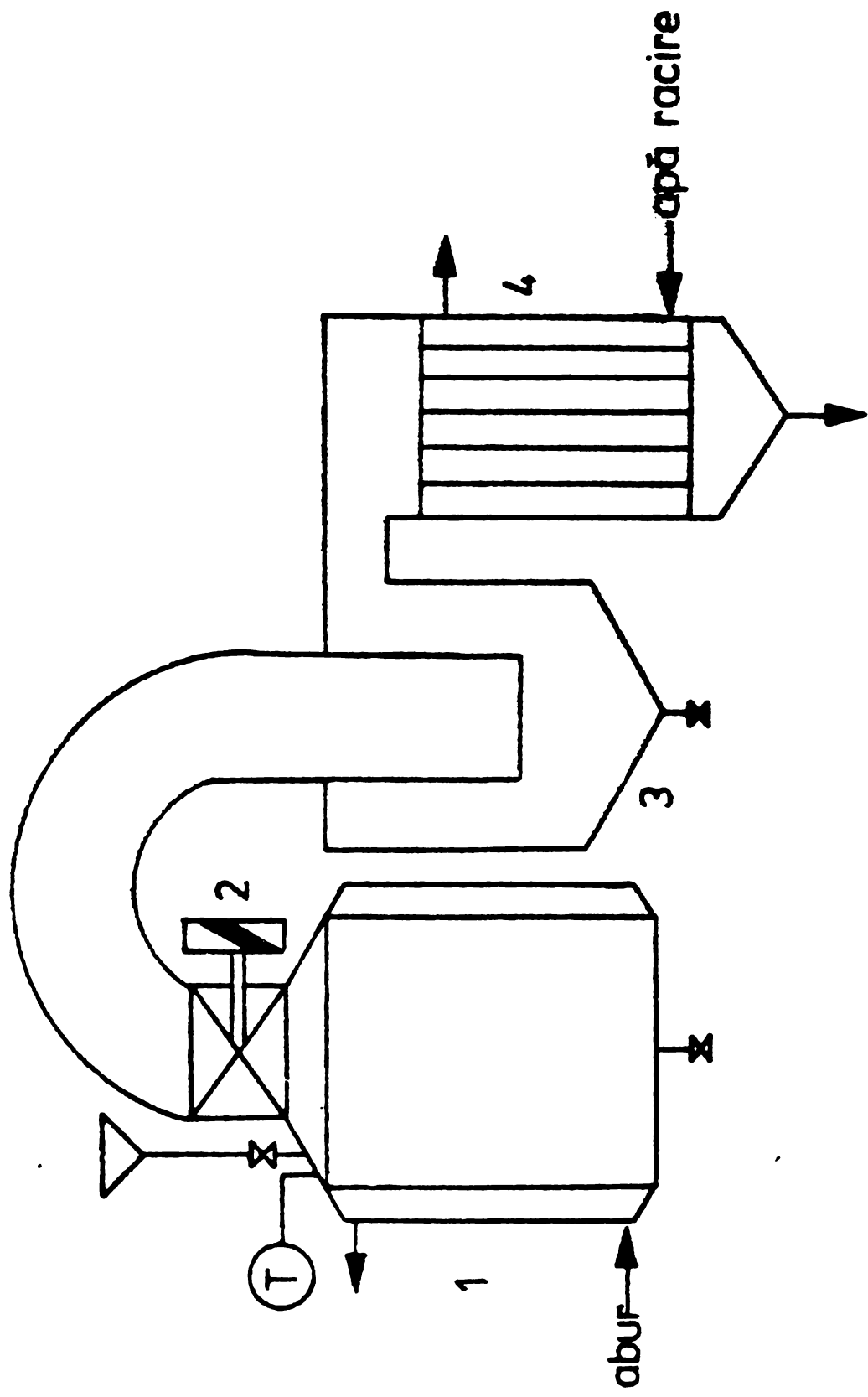


Fig.11 Aparat pentru distilarea diferențială prin vaporizarea adiabată a amestecurilor

TABELUL 9

Rezultate experimentale obținute la distilarea
diferențială prin vaporizare adiabată a amestecurilor

A p ă - A c e t o n ă						
Experimental			Calculat			
x_i	$T_s, ^\circ C$	x_f	y_1	K	y_1	$T_s, ^\circ C$
0,368	107	0,172	0,902	1,011	0,970	104
Benzen - acetona						
0,352	160	0,165	0,440	1,186	0,480	165

/119,120 / : Valorile C_p, r

$$T_s = \frac{T_v (\Delta H + H_{T_v})}{K H_{T_v}} \quad (48)$$

Constanta de proporționalitate se calculează din relația (47) pentru valori ale temperaturilor T_s și T_v date din domeniile de lucru. Distilarea discontinuă, diferențială prin vaporizare adiabată, s-a realizat practic cu ajutorul unui aparat, fig.11, format dintr-un recipient de presiune 1, prevăzut cu un sistem de încălzire, un separator de picături 3, și un condensator 4. Expandarea rapidă a amestecului lichid supraîncălzit are loc prin intermediul ventilului electromagnetic 2. Secțiunea traseului de vapori s-a dimensionat la viteze minime ale acestora, pentru a se evita antrenarea lichidului dispersat la expandare. Capacitatea recipientului 1, este de 5 litri. În tabelul 9, sînt redate rezultatele experimentale comparativ cu cele obținute din calcul. Expandările s-au făcut la presiunea normală. Nu s-a realizat o separare totală a fazei lichide de faza de vapori.

Compoziția amestecurilor s-a determinat cromatografic.

3.2. Procedeu de distilare în echilibru prin vaporizare adiabată. Relații propuse pentru calculele tehnice

Caracteristica cea mai importantă a procedurii de distilare în echilibru prin supraîncălzire - expandare - condensare / 35, 36 /, constă în realizarea practic instantanee, a vaporizării și a echilibrului termodinamic, lichid-vapori la nivelul duzelor de expansiune / 42 /. În figura 16, se prezintă o instalație - pilot de distilare continuă în echilibru prin procedeu de supraîncălzire - expandare - condensare. Vaporizarea are loc la nivelul duzei cu secțiune circulară și deschiderea conică de expandare, iar jetul de expansiune format din lichid fin dispersat și vapori care sînt antrenați de lichid este distribuit în plinia cu nivel de lichid sau tangent la o suprafață curbată (fig.15), unde odată cu scăderea vitezei jetului de expansiune se reomogenizează faza lichidă și se separă faza

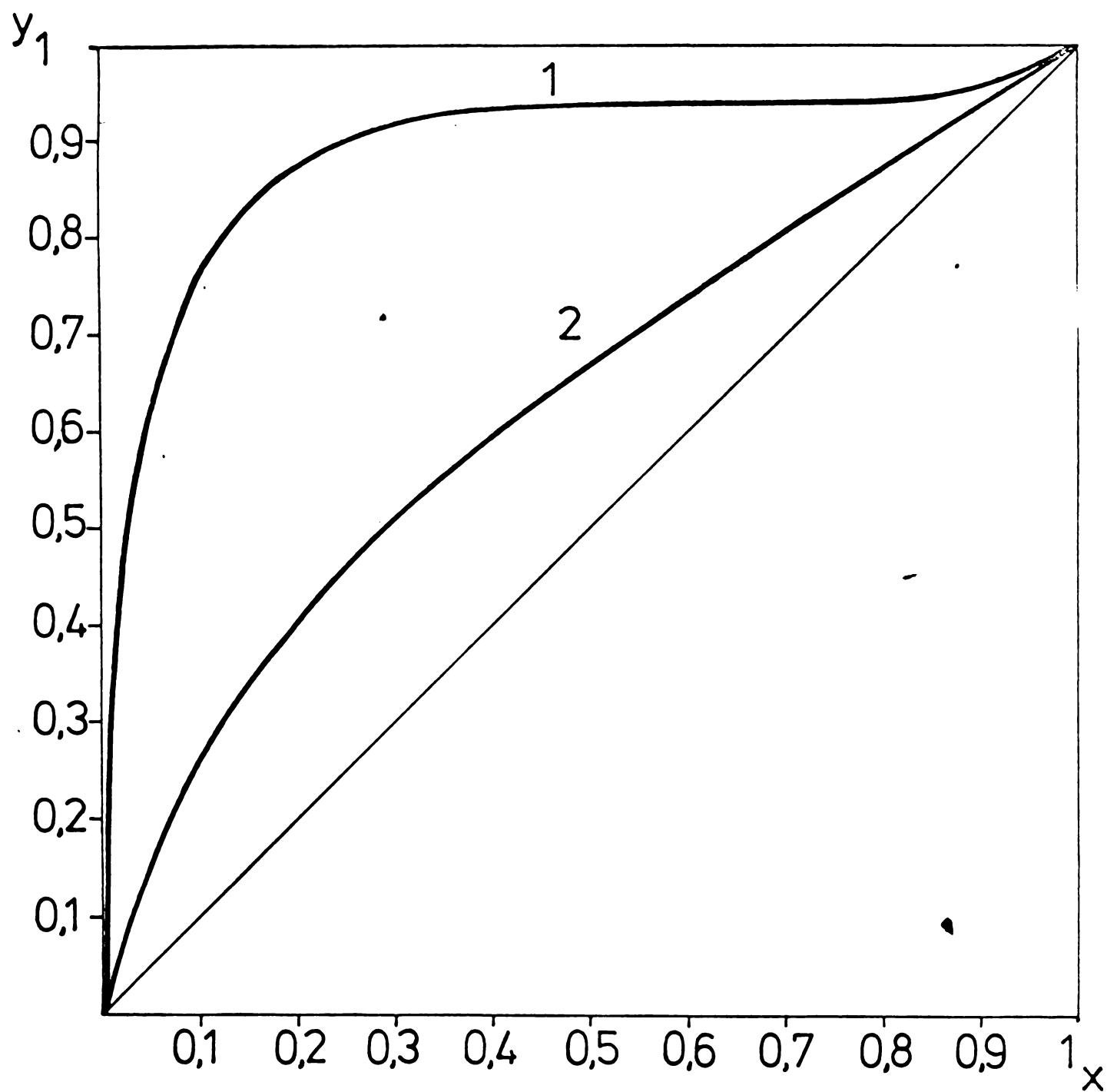


Fig.12 Curbele de echilibru x,y (fracții de masă)
la $p=760$ torr pentru amestecurile:
1.apă-acetonă
2.benzen-acetonă

TABELUL 10

Rezultate experimentale obținute la distilarea
în echilibru prin vaporizare adiabată a amestecurilor

A p ă - A c e t o n ă						
Experimental			Calculat			
x_1	$T_s, ^\circ C$	x_f	y_1	K	y_1	$T_s, ^\circ C$
0,308	138	0,102	0,760	1,026	0,777	136,8
Benzen - acetona						
0,301	146	0,202	0,386	1,186	0,394	151

de vapori (proces ce se poate urmări și prin observare directă). Pentru volume reduse de expandare, cazul aparatului de rectificare prin expandări - condensări succesive prezentat în fig. 18, s-au utilizat sisteme mai complexe pentru diminuarea vitezei jetului de expansiune și separare a fazelor.

Formula de calcul pentru disponibilul caloric la distilarea în echilibru prin procedeul de supraîncălzire - expandare - condensare, rezultă din bilanțul de materiale(a), relația (42) și, respectiv relația (49):

$$\frac{\Delta H}{y_1 r^I + (1-y_1) r^{II}} = \frac{x_i - x_f}{y_1 - x_f} \quad (49)$$

$$\Delta H = \frac{(x_i - x_f) [y_1 r^I + (1-y_1) r^{II}]}{y_1 - x_f} \quad (50)$$

Temperatura de supraîncălzire se poate calcula cu destulă exactitate cu relația (48), iar concentrația componentului ușor volatil în distilat y_1 se obține de pe curbele de echilibru lichid - vapori (fig. 12), respectiv din ecuația echilibrului lichid - vapori.

În tabelul 10, sînt redată rezultatele experimentale comparativ cu cele obținute din calcul. Expandările s-au făcut la presiunea normală.

3.3. Aparate de separare prin vaporizare adiabată

Din punct de vedere funcțional s-au construit două tipuri de aparate: aparate care realizează procesele de expandare, separare a fazelor, colectare a fazei lichide și condensare în același volum / 37 / și aparate cu volum de condensare separat de volumul de captare a fazei lichide / 38 /.

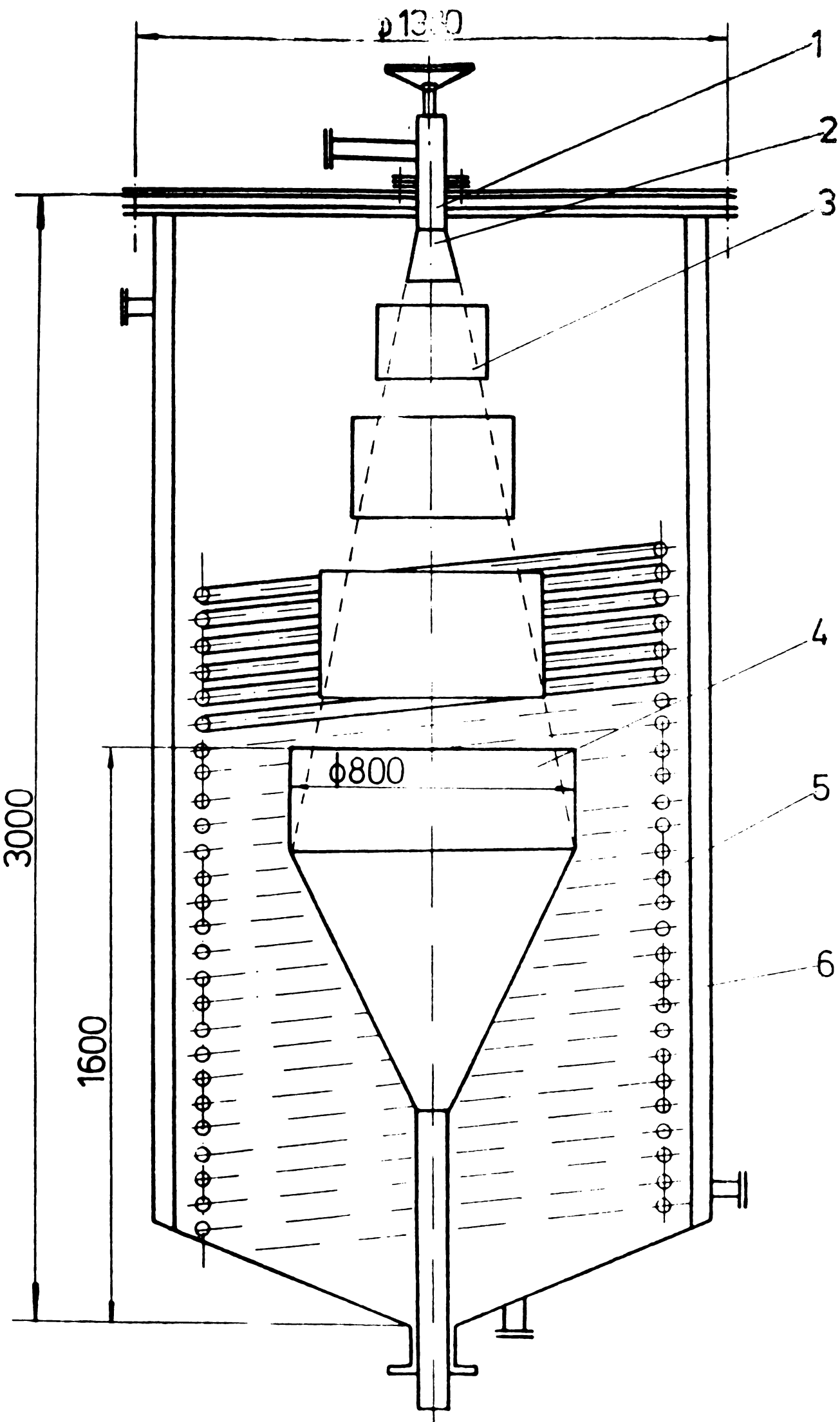


Fig.13 Aparat de expandare-condensare

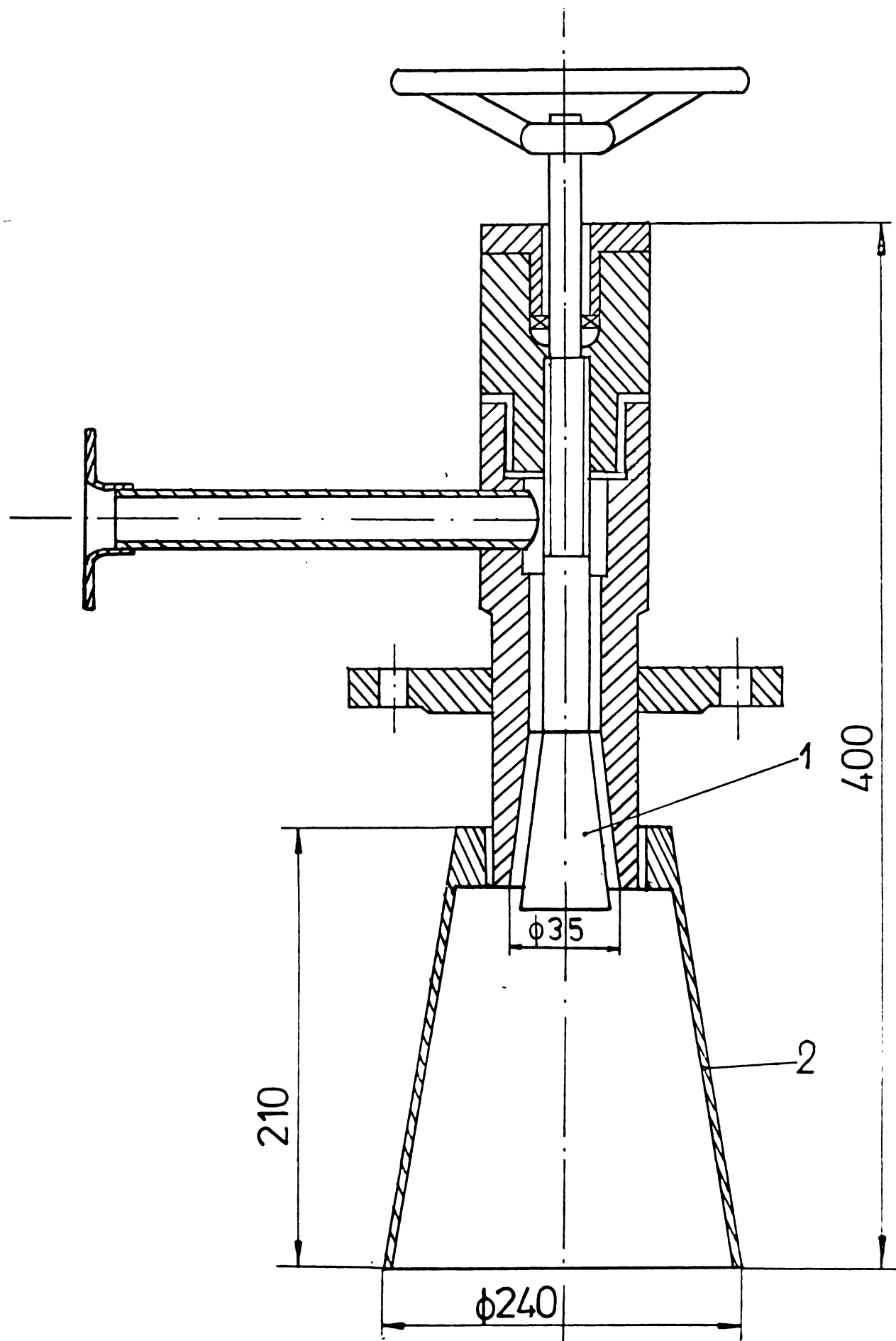


Fig.14 Duză cu secțiune inelară reglabilă

In fig.13, se prezintă un aparat de "expandare - condensare" cilindric care realizează procesele de expandare, captare a fazei lichide și condensare în același volum. La acest aparat, pentru separarea fazei lichide dispersate de faza de vapori sunt prevăzute limitatoare de jet 3, între duza 1, cu secțiune inelară reglabilă și deschidere conică de expansiune, distribuitorul de jet 2 (fig.14), și plinia colectoare cu nivel de lichid 4, pentru faza lichidă. Condensarea are loc la nivelul serpentinei 5. Aparatul construit la o capacitate de 3500 - 6000 l/h amestecuri lichide supraîncălzite a permis separarea practic totală a fazei de vapori de faza lichidă.

In fig.15, este redat un aparat de expandare - condensare semicilindric, cu volum de condensare separat de volumul de captare a fazei lichide, format din: colector de fază lichidă cu flangă cu dublă înclinație în direcția laterală și în jos 1, pentru bateria de duze circulare cu deschidere conică de expansie 4, hotă de expandare 2, și condensator 3. Aparatul, construit la capacitatea de 3500 - 6000 l/h amestecuri lichide supraîncălzite, a permis de asemenea separarea practic totală a fazei de vapori de faza lichidă.

Deschiderea conică a duzelor, are rolul de a împiedica dispersia jetului de expansie în volumul de expandare - condensare. În acest sens alte tipuri de duze nu au dat rezultate satisfăcătoare. În ceea ce privește dimensionarea duzelor de expansie, trebuie menționat faptul că secțiunea efectivă de trecere a lichidului supraîncălzit este mai mică decât secțiunea duzei. Această micșorare se datorează faptului că la nivelul duzei are loc o destindere bruscă a lichidului supraîncălzit de la presiunea de alimentare a duzei la presiunea din aparatul de expandare - condensare, cu vaporizare practic totală. Micșorarea secțiunii de trecere este funcție de compoziția amestecului lichid și de disponibilul caloric. Pentru evitarea vaporizării înainte de duză trebuie avut în vedere raportul dintre secțiunea conductei de alimentare și sec-

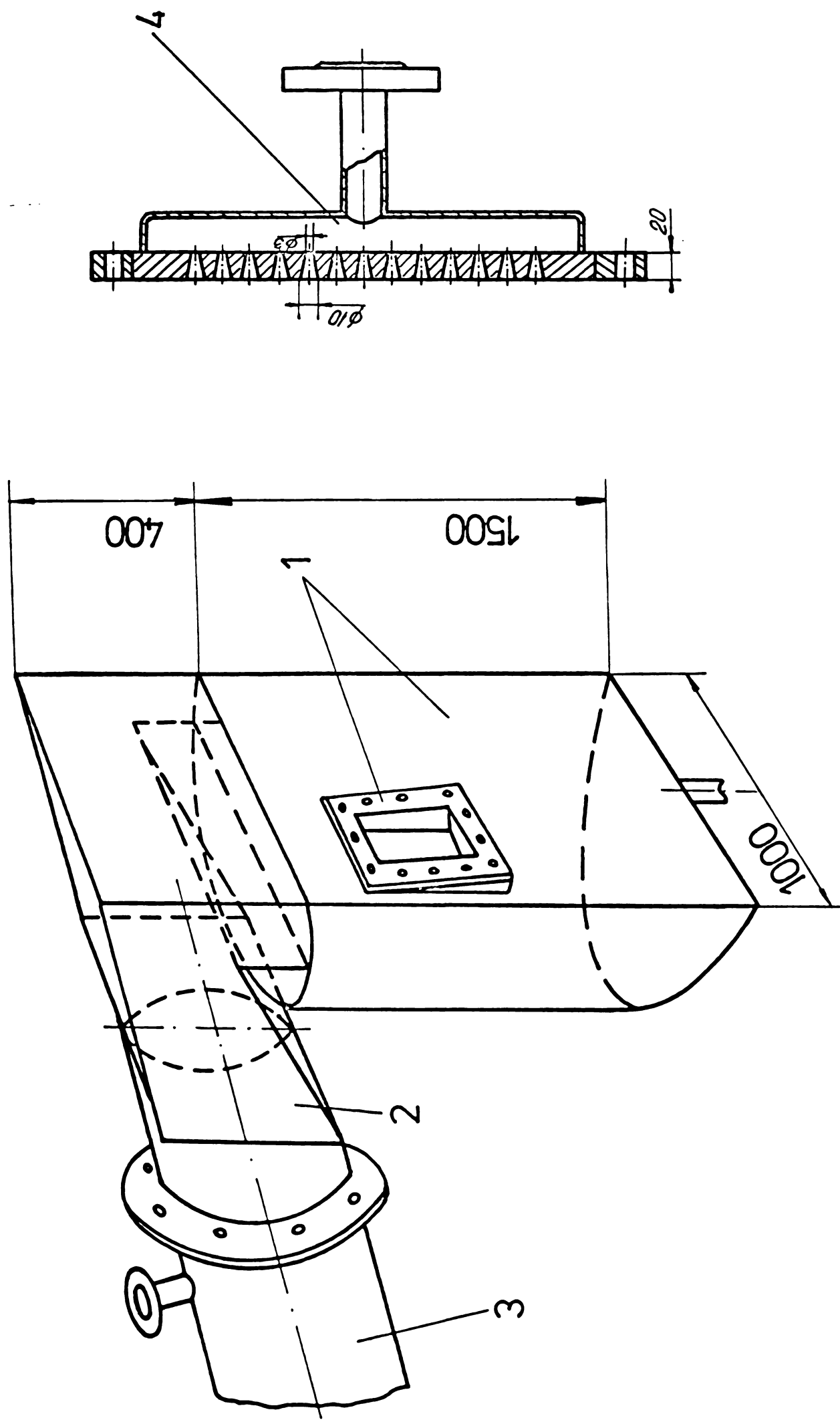


Fig.15 Aparat de expandare-condensare

țiunea duzei și, respectiv, presiunea de alimentare.

3.4. Procedeu de distilare prin vaporizare adiabată în trepte.

Procedeu s-a experimentat cu bune rezultate, la unele distilări azeotropice, de exemplu la separarea acrilonitrilului din apele de absorbție. În cazul apelor de absorbție de la sinteza acrilonitrilului din acid cianhidric și acetilenă, distilarea prin procedeu de supraîncălzire - expansare - condensare se poate face în două trepte: prima treaptă de supraîncălzire a apelor de absorbție la 105 - 120°C, pentru separarea azeotropului acrilonitril - apă (88% acrilonitril, 12% apă, temperatura de fierbere 71°C), și a doua treaptă de supraîncălzire la 170 - 180°C a rezidului de la prima treaptă de expansare - condensare, pentru separarea avansată a acetaldehidcianhidrinei și acrilonitrilului / 36 /.

În continuare în figura 16, se prezintă fluxul tehnologic la un pilot cu capacitatea de 200 l/h ape de absorbție. Apele de absorbție din rezervorul colector 1, sînt trimise cu pompa 2, la o presiune mai mare decît cea strict necesară pentru menținerea amestecului în fază lichidă, în schimbătorul de căldură 3, unde se supraîncălzesc la 120°C, după care sînt expandate prin duza cu secțiune circulară și deschidere conică de expansie 4, în aparatul de expansare - condensare 5. Distilatul este trecut în vasul separator 6, unde se separă acrilonitrilul de apă. Reziduul de la prima expansare este trecut în rezervorul 7, de unde cu pompa de presiune 8, este trimis la schimbătorul de căldură 9, unde se supraîncălzește la 170 - 180°C, după care este expandat în aparatul de expansare - condensare 10.

Procedeu descris prezintă un dublu avantaj față de cel actualmente practicat (separarea în coloane de antrenare cu reflux) : se elimină infundările provocate de reacțiile de policondensare și polimerizare și se reduce consumul de hipoclorit pentru distrugerea acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale cu cca. 80%.

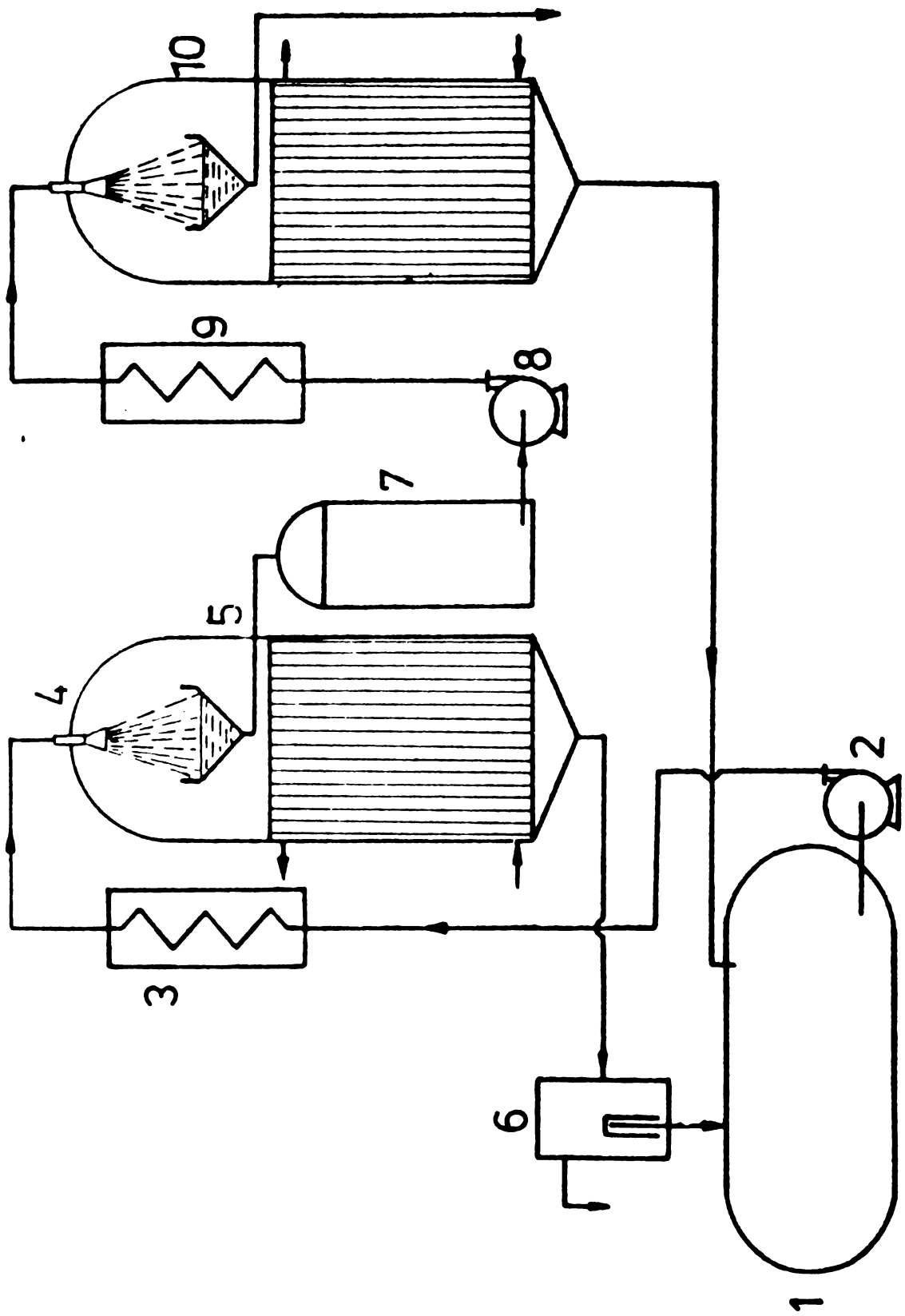


Fig.16 Instalație pilot pentru distilarea amestecurilor prin vaporizare adiabată în trepte

INSTITUTUL TEHNIC
TIAREȘI
CATEDRA DE TERMOLOGIE

TABELUL 11

Separarea acrilonitrilului (ACN) și a acetaldehidcianhidrinei (CN^m) din apele de absorbție prin procedeul de supraîncălzire-expandare-condensare în două trepte:

Treapta a I-a

Ape de absorbție-compoz.	Temp. de supraîncălz.	Pres.	Reziduu compoz.	Distilat - compoziție
g/l	°C	at	g/l	g/l
			apasă	organică
			g/l	g/l
ACN	20,10	6	ACN 4,30	ACN 0,65
CN ^m	2,30		CN ^m 1,10	CN ^m 6,70
				(85%)
				47

Debite: l/h

203 - 183 16,8 3,2

Treapta a II-a

Reziduu treapta I, compoz.	Temp. de supraîncălz.	Presiunea	Reziduu compoz.	Distilat compoz.
g/l	°C	at	g/l	g/l
ACN	4,30	10-12	ACN 0,30	ACN 28,2
CN ^m	1,10		CN ^m 0,22	CN ^m 6,50

Debite: l/h

183 - 157,4 25,6

In tabelul 11, sînt prezentate rezultatele experimentale obținute la instalația pilot. Expandările au avut loc la presiunea normală.

3.5. Posibilități de aplicare la alte amestecuri

Prin supraîncălzirea reziduului coloanelor de rectificare, urmată de expandare și reciclarea fazei de vapori separată, în zona de epuizare a coloanelor de rectificare, se pot crește randamentele de separare, respectiv scurta duratele de încălzire pentru reducerea pierderilor de produși prin degradări termice / 40 /. Procedeu s-a experimentat la separarea acrilonitrilului din soluții apoase diluate. În figura 17, se prezintă fluxul tehnologic la o instalație de separare prin " antrenare cu rectificare și supraîncălzire - expandare " cu o capacitate de prelucrare de 800 l/h soluție apoasă de acrilonitril. Soluția apoasă cu o concentrație de 1,5% acrilonitril este trimisă din rezervorul 1, cu pompa 2, în coloana de antrenare cu rectificare 3. Soluția epuizată avînd temperatura de 100°C este introdusă prin intermediul pompei 4, în schimbătorul de căldură 5, unde se supraîncălzește la temperatura de 165°C la presiunea de 9 at. Din schimbătorul de căldură 5, soluția epuizată supraîncălzită este expandată printr-o baterie de duze, în aparatul de expandare 6. Faza de vapori separată la expandare este reciclată la treimea inferioară, a coloanei de antrenare cu rectificare, iar faza lichidă reprezentînd reziduul, este evacuată. Aburul necesar separării este distribuit atît la coloana de antrenare cu rectificare 3, prin intermediul unui reductor de presiune 7, cît și la schimbătorul de căldură 5.

Datele experimentale sînt redate în tabelul 12. Rezultate similare s-au obținut la separarea amoniacului din apele reziduale / 39 /. Procedeu poate fi aplicat de asemenea în mod avantajos la unele distilări azeotropice, precum și la separarea unor amestecuri la care au loc degradări termice sau reacții chimice secundare / 121 /.

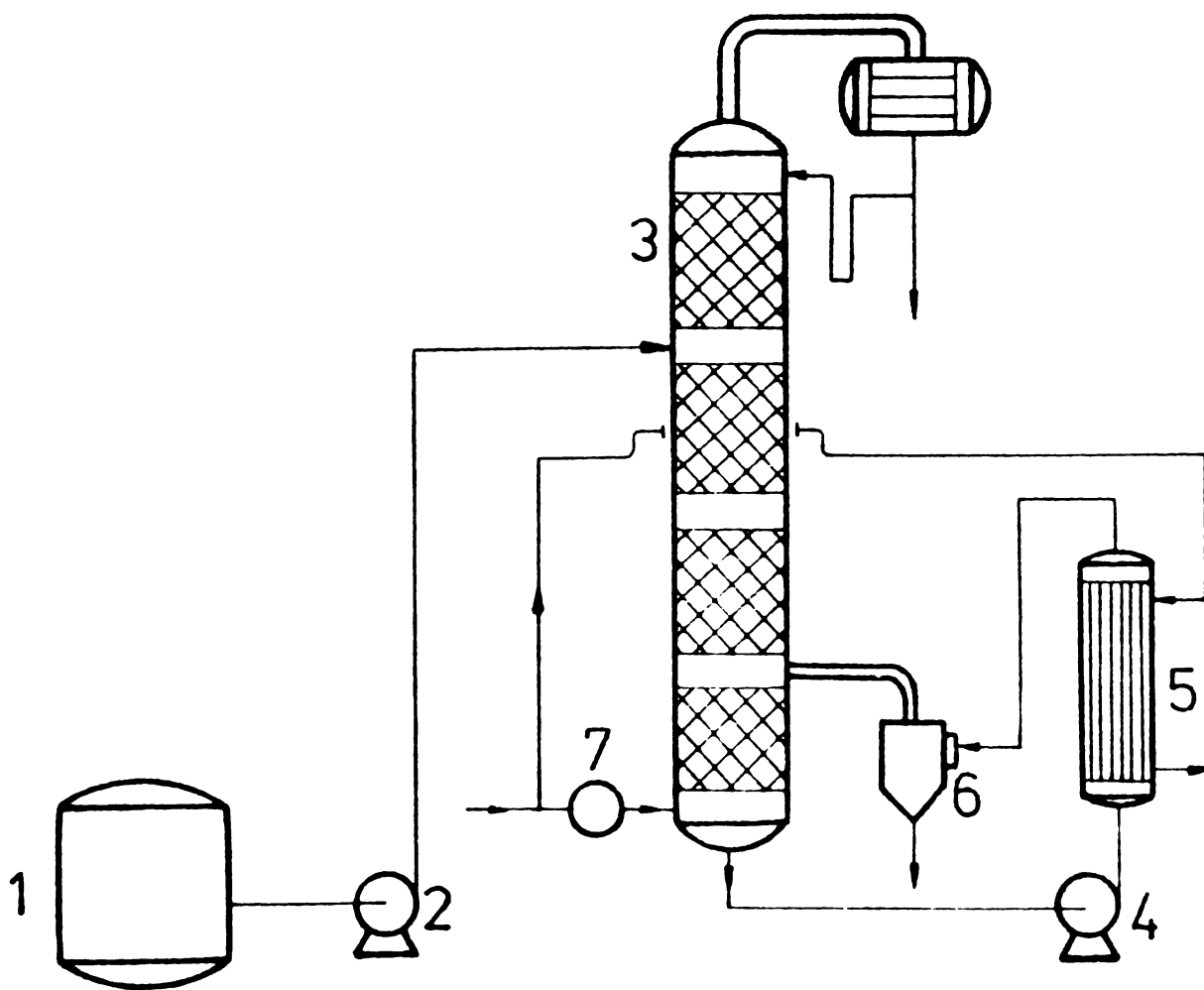


Fig.17 Instalație pilot pentru separarea amestecurilor prin antrenare cu rectificare și supraîncălzire-expandare.

TABELUL 12

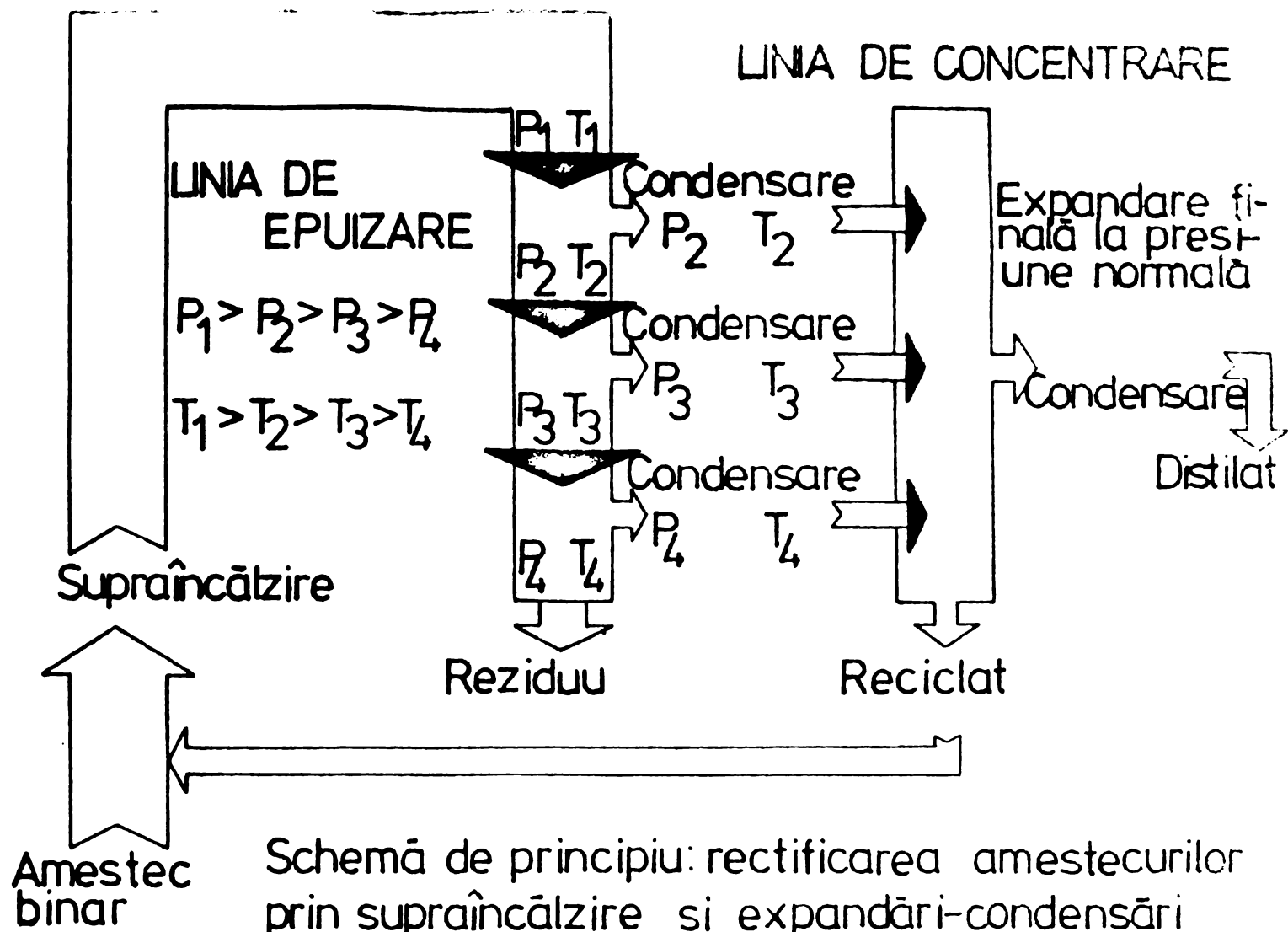
**Separarea acrilonitrilului (ACN) din soluții apoase diluate
de concentrație 1,5%**

Antrenare cu rectificare		Antrenare cu rectificare și supraîncălzire - expandare	
Debit ali-mentare l/h	Conc.(ACN) în residuu	Debit ali-mentare l/h	Temp.de supraîncălzire 165°C
	Conc.(ACN) în recepție	Conc.(ACN) în residuu	Conc.(ACN) în recepție
800	0,051	800	0,0049
1000	0,150	1000	0,015

3.6. Procedeu de rectificare prin vaporizări adiabate și condensări succesive

Caracteristica cea mai importantă a procedurii de distilare continuă în echilibru prin supraîncălzire - expandare - condensare, și anume realizarea practic instantanee a vaporizării și a echilibrelor termodinamice lichid - vapori, la nivelul duzelor de expansie, oferă posibilitatea rectificării amestecurilor cu viteze mari, prin expandări - condensări succesive ale amestecului supraîncălzit / 41, 42 / (schema de principiu din fig.18). Amestecul lichid supraîncălzit, trecând din treaptă în treaptă de expandare - condensare, se epuizează în componentul ușor volatil. La fiecare treaptă de expandare - condensare se condensează, fără răcire, o fracțiune din cantitatea totală de vapori corespunzătoare disponibilului caloric format la supraîncălzire. Fiecare treaptă de expandări succesive reprezintă un sistem lichid - vapori în echilibru termodinamic și, deci un taler teoretic de distilare. Condensatele sînt și ele supuse unei trepte de expandare - condensare (talere de distilare). Treapta comună de expandare finală la presiunea normală a condensatelor reprezintă primul taler de concentrare; faza lichidă separată la această treaptă și reciclată la supraîncălzire reprezintă, din punct de vedere energetic, refluxul, iar faza de vapori care se condensează reprezintă recepția. Ca și la procedeul clasic, rectificarea are loc prin două procese, care decurg simultan: epuizarea și concentrarea în componentul ușor volatil. În schema de principiu sînt prevăzute trei expandări pe linia de epuizare și trei expandări pe linia de concentrare.

În cazul procedurii clasice de rectificare, la un număr infinit de talere teoretice refluxul este minim adică consumul de energie este minim. La rectificarea prin supraîncălzire și expandări - condensări succesive, consumul de energie este minim cînd numărul de expandări - condensări este infinit. La un număr infinit de expandări - condensări faza lichidă separată pe linia de concentrare și reciclată la supraîncălzire, R , este cantitativ minimă, și recepția în component ușor volatil D , este maximă.



Schemă de principiu: rectificarea amestecurilor prin supraîncălzire și expandări-condensări succesive

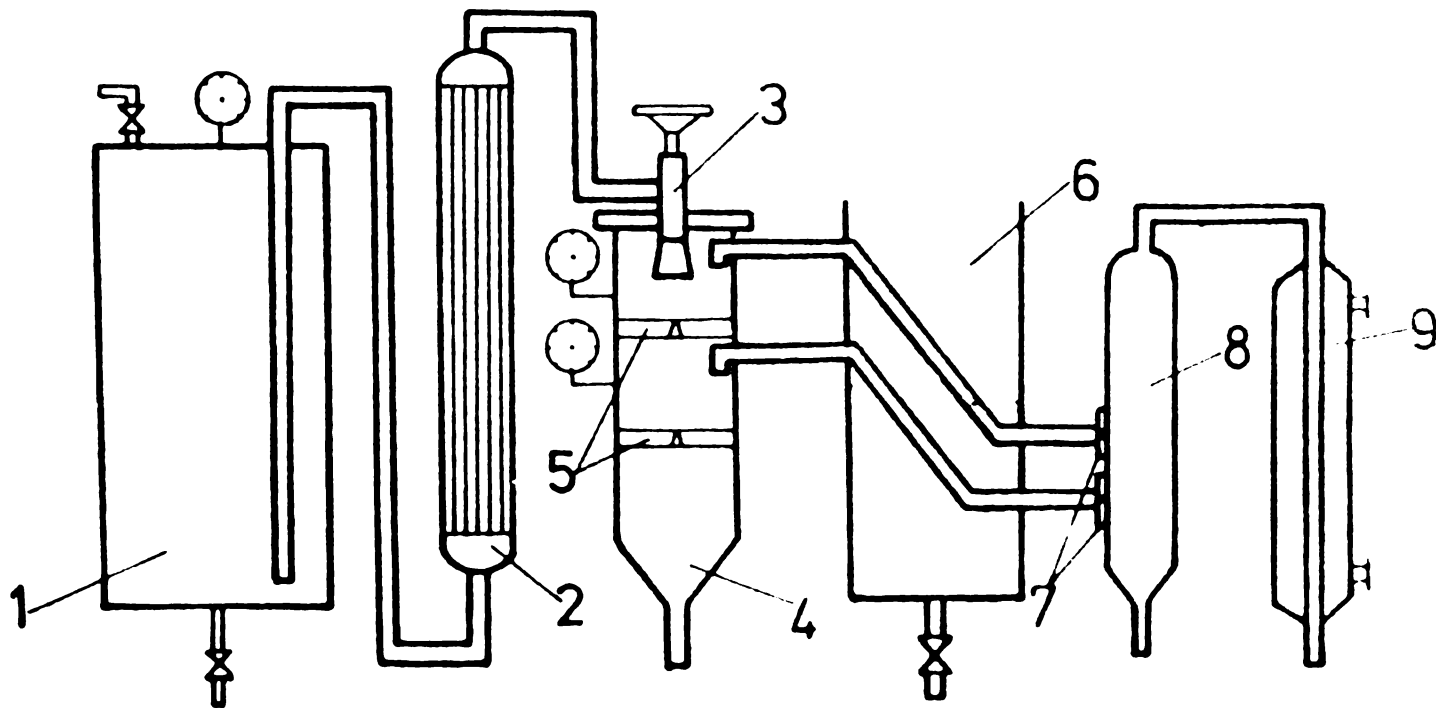


Fig.18 Instalație pilot pentru rectificarea amestecurilor prin supraîncălzire și expandări-condensări succesive

TABELUL 13

Rezultate experimentale obținute la pilotul de rectificare
a amestecurilor prin supraîncălzire și expandări-condensări
succesive

Apă - acetona							
x_1	$T_B, ^\circ C$	x_T	$y_1(D)$	$y_1(R)$	Pres. la supraîncălzire călz. at	Pres. treapta I at	Pres. treapta II at
0,305	138	0,108	0,90	0,42	13	1,6	0,6
Benzen - acetona							
0,300	145	0,210	0,530	0,360	13	2,1	1,2

In figura 18, este prezentată, alături de schema de principiu, schema de construcție a pilotului de rectificare format din: rezervor cu monjusare 1, schimbător de căldură 2, duză de expansiune cu secțiune reglabilă 3, coloană de epuizare 4, cu două trepte de expandare, respectiv două duze de expandare 3 și 5 superioară și o duză pentru menținerea nivelului 5, inferioară, condensator 6, două duze de expandare pentru condensate 7, coloană de expandare finală 8, pentru expandarea condensatelor și separarea fazei lichide pentru reciclare, de faza de vapori, și condensator pentru distilat 9.

Diminuarea vitezei jetului de expansie și separarea fazelor s-a realizat prin trecerea jetului de expansie în spații reduse formate prin montarea concentrică a unor cămăși tronconice cu perete subțire.

Caracteristicile tehnice ale pilotului:

1. Coloana de epuizare, poz.4

H = 700 mm; \varnothing = 60 mm.

\varnothing duze poz.5: 3 mm; 2,5 mm.

2. \varnothing țevi condensator, poz.6 : 20 mm

L țevi: 600 mm; 420 mm

3. Coloana de expandare finală, poz.8.

H = 400 mm; \varnothing 60 mm

\varnothing duze expandare condensate : 1,5 mm , 1 mm.

4. Capacitate de rectificare: \sim 2 l/min amestecuri.

Pilotul s-a putut menține în regim optim de funcționare circa 10 minute.

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 13.

3.7. Randamente obținute la separarea acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale prin distilare cu vaporizare adiabată.

3.7.1. Faza de laborator.

La baza experimentărilor au stat ape reziduale pro-

venite de la instalația de fabricare a acrilonitrilului din acid cianhidric și acetilenă, care a funcționat la Combinatul de Fibre Sintetice Săvinești. Concentrația în cianhidrină, exprimată în ion CN^- , în acest caz, nu diferă semnificativ de cea a apelor reziduale provenite de la fabricarea acrilonitrilului din propilenă amoniac și aer, cu deosebirea că în primul caz este reprezentată în exclusivitate de acetaldehidcianhidrina iar în cazul al doilea de acetoncianhidrina, mai ușor de separat atât ca urmare a vitezei mai mari de descompunere la supraîncălzire cât și a faptului că produșii de descompunere nu se adăunează în faza de vapori, la procesul de separare a fazei lichide de faza de vapori din jetul de expansiune.

De asemenea apele reziduale conțin, în cantități relativ mici, produși specifici celor două tehnologii, anume sulfat de amoniu și în deosebi acetonitril în cazul procedurii pe bază de propilenă amoniac și aer și respectiv produși de adiție ai acetilenei, în cazul procedurii pe bază de acid cianhidric și acetilenă, produși care în ambele cazuri nu afectează randamentele de separare a cianhidrinelor.

Apele reziduale care au stat la baza experimentărilor au avut pH-ul 3 - 5, și compoziția prezentată în tabelul 14.

TABELUL 14

Compoziția apelor reziduale de la fabricarea acrilonitrilului din acid cianhidric și acetilenă.

Denumirea produsului	Concentrația medie, %
acrilonitril	0,04
acetaldehidcianhidrină	0,15 exprimată în CN^- 0,22 exprimată în aldehidă acetică echivalentă.
alți produși, respectiv:	0,0035
- monovinilacetilenă	
- metilvinilcetonă	
- divinilacetilenă	

- Continuare la tabelul 14 -

=====

- acetonitril
- propionitril

=====

Din studiul reacțiilor de eliminare în soluții apoase (fig.4), rezultă că vitezele de eliminare la cianhidrine sînt apreciabil întîrziate la pH sub 5. În cazul tehnologiilor de fabricare a acrilonitrilului pe bază de propilenă amoniac și aer, pH-ul apelor reziduale variază, în general, între valorile 5 - 6, pH care permite obținerea unor randamente superioare de separare a cianhidrinei.

Instalația de laborator pentru eliminarea acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale este formată, în acord cu poziționarea din schemă, din:

1. - recipient de supraîncălzire cu rezistență electrică și termometru. V = 15 l. (fig. 19)
2. - duză de expansie cu secțiune circulară și deschidere conică, cu dublă înclinație în direcția lateral și în jos.
3. - Expandor cu perete cilindric. V = 0,42 l.
4. - Condensator
5. - Vas colector pentru reziduu.
6. - Vas colector pentru distilat.
7. - Pompă de vid

Capacitatea maximă : 1 l/min. ape reziduale.

Experimentările la instalația de laborator au avut drept scop verificarea ipotezei privind posibilitatea unei eliminări mai avansate a acetaldehidcianhidrinei, prin supraîncălzirea apelor reziduale urmată de expandare și condensarea fazei de vapori, precum și stabilirea efectelor presiunii din volumul de expandare - condensare a fazei de vapori, asupra procesului de eliminare a acesteia. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 15.

Din datele prezentate rezultă că eliminarea acetaldehidcianhidrinei este mai avansată odată cu creșterea temperatu-

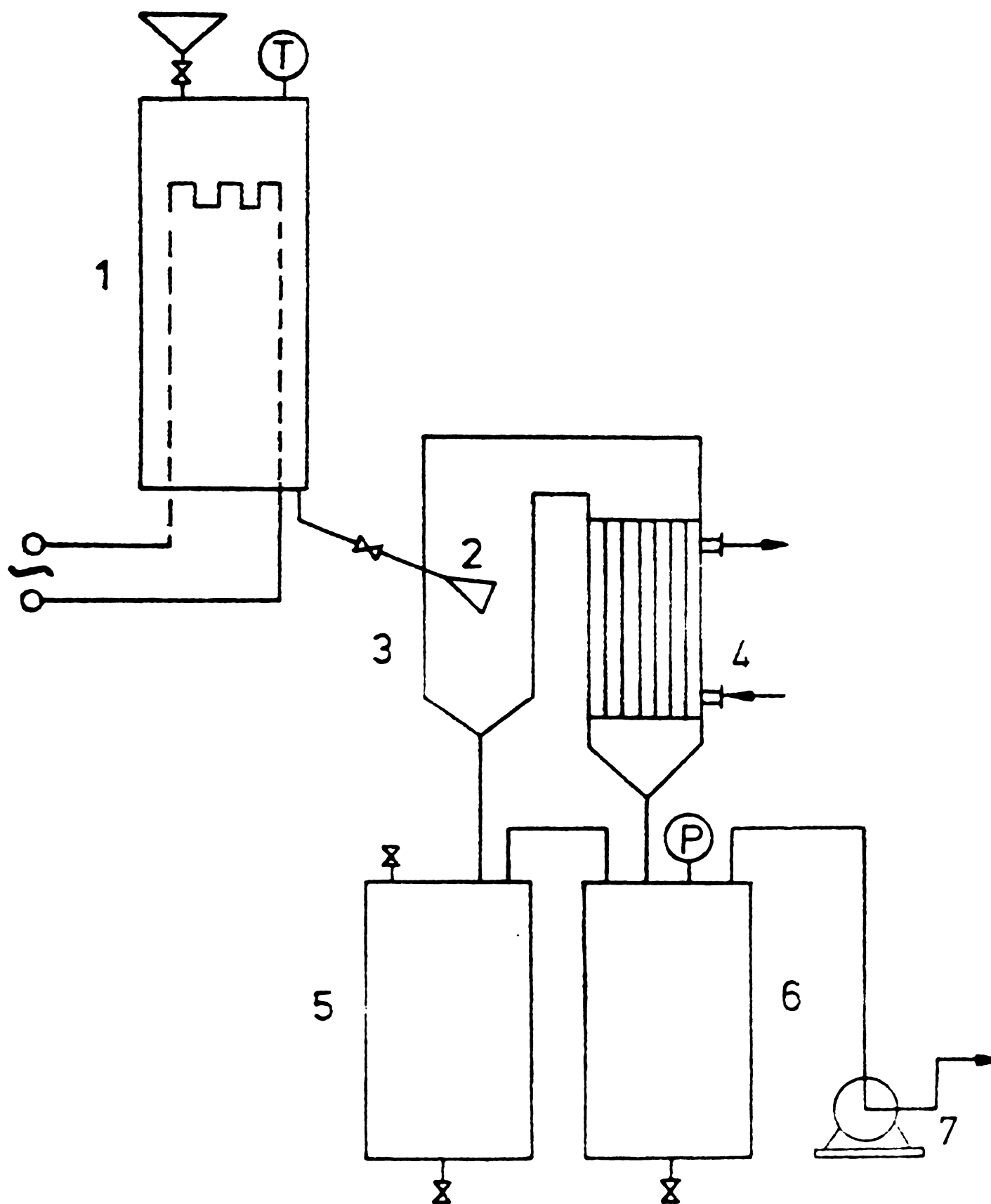


Fig.19 Instalația de laborator pentru eliminarea acetaldehidocianhidrinei din apele reziduale

TABELUL 15

Eliminarea acetaldehidcianhidriinei din apele reziduale efectuată
la instalația de laborator la temperaturi de supraîncălzire de
120 - 180°C și presiuni de 760 - 50 mmHg

Mr. ort.	Compoz.ape reziduale mg/l, CN ⁻	Temperatura de supraîncălz. °C	Presiunea din volumul de expand. - cond. mmHg	Compoz. rezid- duu mg/l, CN ⁻
1.		120	760	827
2.		150	760	520
3.		180	760	420
4.	1.446	180	660	404
5.		180	370	382
6.		180	220	440
7.		180	100	588
8.		180	50	638

TABELUL 16

Eliminarea acetaldhidcianhidrinei din apele reziduale
la instalatiya micropilot la temperaturi de supraincalzire
si de 180 - 230°C și presiunea de 760 mmHg

Nr. ort.	Compoz.ape resid. mg/l, CN ⁻	Temp.de supraincalzire °C	Compoz.residuu mg/l, CN ⁻
1.	1080	180	230
2.	1080	220	208
3.	1080	230	187
4.	6390	230	1950

rii de supraîncălzire a apelor reziduale și respectiv cu scăderea presiunii din volumul de expandare - condensare, dar nu sub anumite valori, la care devine mai puțin eficientă decât la presiunea normală.

Scăderea presiunii din volumul de expandare - condensare are două efecte cu influențe contrare asupra evoluției procesului de separare a acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale prin procedeul de supraîncălzire - expandare - condensare. Într-un sens îngreunează adiția acidului cianhidric la aldehida acetică în fază gazoasă, reacție care are loc cu scădere de volum, favorizând procesul, iar în alt sens scade viteza de condensare și respectiv de separare a fazelor, ca urmare a creșterii volumului specific al vaporilor, defavorizându-l .

În condițiile de experimentare, rezultatele cele mai bune, dar nu de eficiență deosebită, s-au obținut la presiuni în volumul de expandare - condensare, de 660 - 370 mmHg, tabelul 15.

Din datele prezentate în tabelul 16, rezultă că temperaturi de supraîncălzire de peste 180°C nu duc la scăderi considerabile de acetaldehidcianhidrină în reziduu. Era, de altfel de așteptat, ca odată cu creșterea concentrației componentelor de descompunere în faza de vapori, viteza de reformare a acetaldehidcianhidrinei în fază gazoasă și respectiv viteza de separare a fazelor prin condensare să devină limitativă la obținerea unor concentrații reduse în reziduu. Ca urmare la creșterea concentrației de acetaldehidcianhidrină în soluția apoasă, tabelul 16, experimentul nr.4, o separare avansată s-a putut realiza numai la o instalație de supraîncălzire - expandare - condensare în trepte, fig. 16 și tabelul 11. Obținerea unor rezultate mai bune, la o singură treaptă, implică, în consecință, perfecționarea aparatului de expandare - condensare, respectiv mărirea vitezei de condensare care este determinantă de proces la separarea acetaldehidcianhidrinei prin vaporizare adiabată și condensare.

3.7.2. Faza pilot.

Datorită faptului că apele reziduale de la instalația

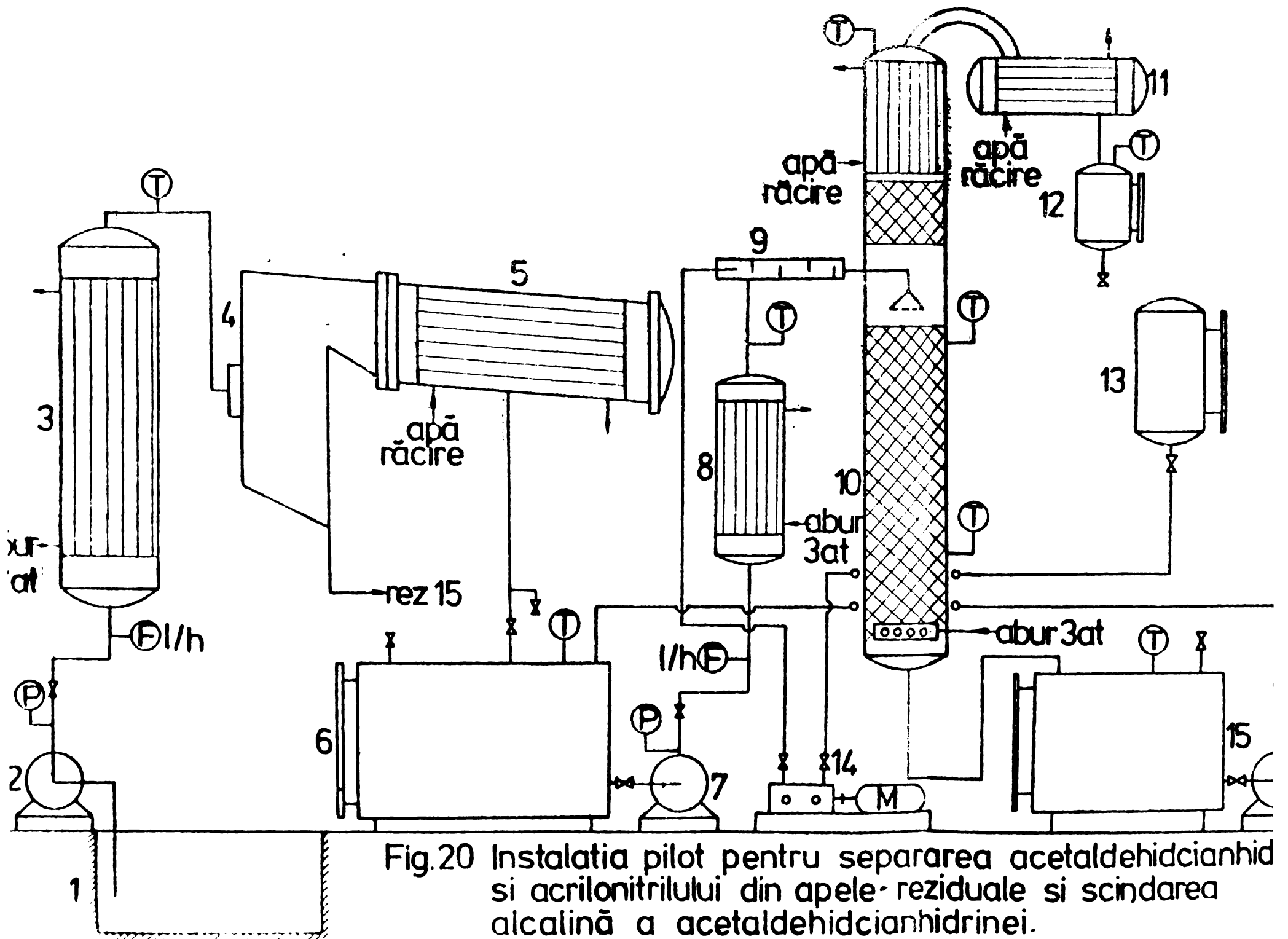


Fig.20 Instalatia pilot pentru separarea acetaldehidcianhid si acrilonitrilului din apele-reziduale si scindarea alcalină a acetaldehidcianhidrinei.

de fabricare a acrilonitrilului pe bază de acetilenă și acid cianhidric, care a funcționat la CFS Săvinești, au avut un conținut relativ ridicat de acrilonitril, a fost necesar ca distilatul obținut prin expandare - condensare (concentratul apos) să fie supus unei antrenări cu deflegmare, în vederea separării acrilonitrilului.

Instalația pilot prezentată în figura 20, este formată, în acord cu poziționarea din schemă, din:

1. Bazin de ape reziduale
2. Pompă de alimentare
3. Schimbător de căldură.
4. Aparat de expandare semicilindric, prevăzut cu o baterie de duze de expansie și izolație termică.
5. Condensator.
6. Rezervor colector distilat (concentrat apos de acetaldehidcianhidrină și acrilonitril), prevăzut cu indicator de nivel.
7. Pompă de alimentare coloană de antrenare.
8. Schimbător de căldură.
9. Amestecător static cu șicane ($\varnothing = 40$ mm, $l = 300$ mm) și sită de dispersie pentru concentratul apos și soluția de hidroxid de sodiu.
10. Coloană de antrenare cu deflegmator.
11. Condensator.
12. Rezervor recepție azeotrop acrilonitril - apă și respectiv condensat cu conținut de aldehidă acetică, prevăzut cu indicator de nivel.
13. Rezervor soluție de hidroxid de sodiu, prevăzut cu indicator de nivel.
14. Pompă de dozare soluție hidroxid de sodiu,
15. Rezervor colector reziduu coloană de antrenare, utilizat și la colectarea reziduuului de la faza de expandare - condensare, prevăzut cu indicator de nivel.

16. Pompă recirculare reziduu coloană de antrenare.

Faza de separare a acrilonitrilului prin antrenare cu abur, a fost utilizată totodată și la scindarea alcalină a acetaldehidcismhidrinei și separarea concomitentă cu abur a aldehidei acetice, fapt ce s-a avut în vedere la proiectarea ei.

Aparatul de expandare - condensare, prezentat și în figura 15, are capacitatea maximă de prelucrare de 6000 l/h ape reziduale supraîncălzite la 180°C. S-au utilizat baterii de duze cu deschidere conică de expansie și orificii circulare de \varnothing 2 și 3,5 mm. În tabelul 17, se redau debitele determinate experimental la duzele cu $\varnothing = 2$ și 3,5 mm, cu apele reziduale cu conținut de acetaldehidcismhidrină și acrilonitril, tabelul 14, supraîncălzite la 180°C.

Coloana de antrenare are înălțimea de 4500 mm, din care 500 mm este (este) înălțimea deflegmatorului, și diametrul de 200 mm.

TABELUL 17

Debitele determinate experimental la duzele de expansie cu secțiune circulară.

Ape reziduale supraîncălzite la 180°C la presiunea:	Diametrul duzei mm	Debitul, calculat prin însumarea reziduuului și a condensatului l/h
10	2	230
15	2	260
10	3,5	530
15	3,5	550

Umplutura este formată din inele Rastig cu $d = 32$ mm. Alimentarea este efectuată la distanța de 1500 mm de la vârful coloanei. Antrenarea se realizează cu abur de 5 at. Capacitatea de

TABELUL 18

separarea acetaldehidcianhidrici (CN⁻) și acrilonitrilului (ACN) din apele reziduale, prin procedeul de supraîncălzire-expansare-condensare, la instalația pilot (fig. 20). Expandarea se realizează la presiunea normală.

Compoz. ape reziduale	Debit ape rezid.	Temp. de supraîncălz.	Presiunea la supraîncălz.	Debit reziduu (ape epuiz.)	Compoz. reziduu (ape epuiz.)	Debit distilat (condensat)	Volu m distilat portat la apele rezid. supraîncălz.	Compoz. distilat
	l/h	°C	at	l/h	%	l/h	%	%
CN ⁻ 0,13	3500	180	10	2961	CN ⁻ 0,200	539	15,4	15,3
ACN 0,045					ACN 0,00266			ACN 0,277
								exper. calculat CN ⁻ 0,734

Bilanț de materiale:

Intrat cu apele reziduale	Rămas în reziduu (în apele epuizate)	Separat în distilat (condensat)	Recuperat din apele reziduale în distilat (condensat)
g/h	g/h	g/h	%
CN ⁻ 4550	CN ⁻ 591,5	CN ⁻ 3958,5	CN ⁻ 87
ACN 1575	ACN 78,75	ACN 1496,25	ACN 95

TABELUL 19

Separarea acrilonitrilului (ACN) din concentratul apos
obținut prin supraîncălzirea apelor reziduale, expandare
și condensarea fazei de vapori, la instalația pilot (fig.20).

Compoz. conc. apos	Debit ali- ment. coloa- nă	Temp. ali- ment. coloa- nă	Temp. fund. coloa- nă	Temp. virf coloa- nă	Compoz. Reziduu de antrenare	Recepție azeotrop ACN:H ₂ O
%	l/h	°C	°C	°C	%	l/h
CN ^m - - 0,734	600	60	100	71	CN ^m - - 0,623	2,34
ACN - - 0,277					ACN - - 0,015	

prelucrare a coloanei de antrenare este de 800 l/h concentrat apos de acetaldehidcianhidrină și acrilonitril, concentrat a cărui compoziție este redată în tabelul 19.

În continuare se prezintă fluxul tehnologic, în legătură cu figura 20, la separarea acetaldehidcianhidrinei și acrilonitrilului din apele reziduale prin procedeul de supraîncălzire - expandare - condensare, și respectiv la separarea acrilonitrilului din concentratul apos obținut, prin antrenare cu abur și deflegmare. Apele reziduale din bazinul colector, 1, având temperatura de 60 - 70°C, sînt trimise cu pompa 2, la presiunea de 10 at și debitul de 3500 l/h, la schimbătorul de căldură 3, unde sînt supraîncălzite la temperatura de 180°C. Din schimbătorul de căldură 3, apele reziduale supraîncălzite, sînt expandate în aparatul de expandare 4, prin intermediul unei baterii de duze. Faza de vapori este condensată în condensatorul 5, și colectată în rezervorul 6. Reziuu, respectiv apele reziduale epuizate avînd temperatura de 100°C, sînt colectate în rezervorul 15, iar după stabilirea debitului și a compoziției sînt evacuate. Distilatul, respectiv concentratul apos de acetaldehidcianhidrină și acrilonitril colectat în rezervorul 6, avînd temperatura de 30°C, este trimis cu pompa 7, în schimbătorul de căldură 8. Din schimbătorul de căldură 8, concentratul apos avînd temperatura de 60°C intră în coloana de antrenare cu deflegmare 10. Separarea acrilonitrilului sub formă de azeotrop acrilonitril / apă, 88/12 %, se realizează prin antrenare cu abur la temperatura de 100°C, la fundul coloanei, și respectiv deflegmare la temperatura de 71°C. Produsul de vîrf este condensat în condensatorul 11, și recepționat în rezervorul 12. Reziuu de la antrenare este colectat în rezervorul 15, de unde în final este reciclat cu pompa 16, în rezervorul 6, în vederea scindării alcaline a acetaldehidcianhidrinei. Rezultatele obținute sînt redată în tabelele 18 și 19.

Din datele prezentate rezultă că la temperatura de supraîncălzire de 180°C și la tipul de aparat de expandare - condensare utilizat, acetaldehidcianhidrina se recuperează din apele reziduale cu un randament de 87% (consumul de hipoclorit pentru denocvizare scade cu 80%).

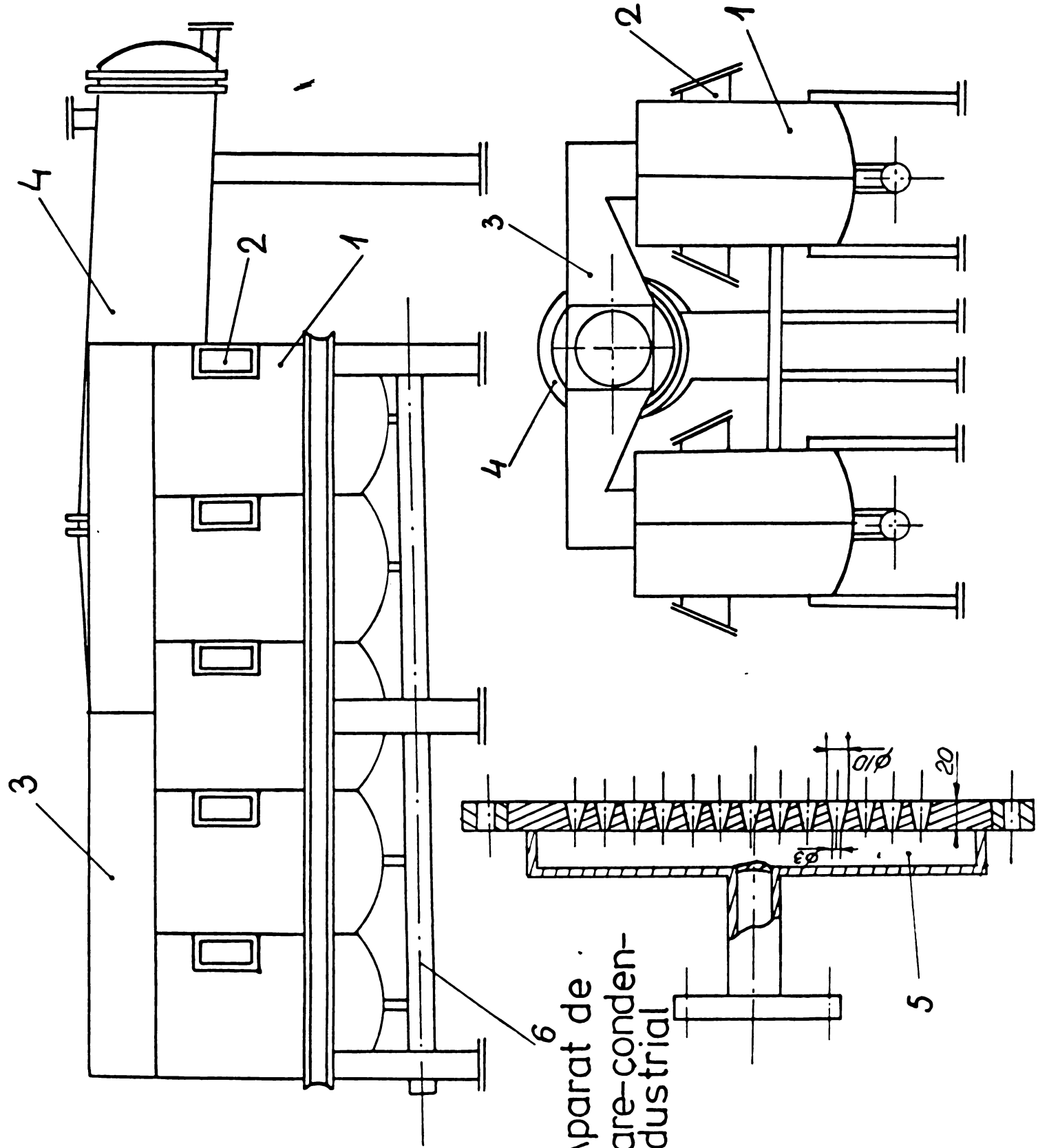


Fig.21 Aparat de
 expandare-conden-
 sare industrial

TABELUL 29

separarea acrilonitrilului (ACN) din apele reziduale la aparatul de expandare-condensare industrial. Expandarea se realizează la presiunea normală

Compoz. ape rezid.	Debit ape rezid.	Temp. de supraîn-călz.	Presiunea la supra-încălz.	Debit reziduu (ape epuiz.)	Compoz. reziduu (ape epuiz.)	Debit distilat (cond.)	Volu-m disti-lat (cond.) raportat la apele rezid. supraîn-călz.	Compoz. distilat (cond.)
	m^3/h	$^{\circ}C$	at	m^3/h	%	m^3/h	%	%
ACN--0,045	40	135	10	37,28	ACN 0,0048	2,72	6,8	6,7
								0,595
								ACN
								exper. calculat

Bilanț de materiale

Intrat cu apele reziduale	Rămas în reziduu (în apele epuizate)	Separat în distilat (condensat) și reciclat în coloana de antrenare	Recuperat din apele reziduale în distilat (condensat)
kg/h	kg/h	kg/h	%
18	1,80	16,20	90

TABELUL 21

**separarea acetaldehidcianhidrinei (CN^m) din apele reziduale la
 aparatul de expandare-condensare industrial. Expandarea se
 realizează la presiunea normală**

Compoz. ape rezid.	Debit ape rezid.	Temp. de supra- încălz.	Pres. la supra- încălz.	Debit re- ziduu (ape epuiz.)	Compoz. reziduu (ape epuiz.)	Debit disti- lat (cond.)	Volum distil. (cond.) raportat la apele rezid. supraîncălz.	Compoz. distilat (cond.)	
%	m ³ /h	°C	at	m ³ /h	%	m ³ /h	%	%	
CN ^m ..0,13	40	165	10	34,96	CN ^m ..0,045	5,04	12,6	12,5	CN ^m ..0,0,78

exper. calculat

Bilanț de materiale

Intrat cu apele rezid.	Rămas în reziduu (apele epuizate)	Separat în distilat(condensat)	Recuperat din apele rezid. în distilat(condensat)
kg/h	kg/h	kg/h	%
52	15,6	36,4	70

3.7.3. Faza industrială

Ca urmare a faptului că instalația de fabricare a acrilonitrilului pe bază de acetilenă și acid cianhidric de la Combinatul de Fibre Sintetice Săvinești, a devenit nerentabilă după adoptarea procedurii de fabricare pe bază de propilenă, amoniac și aer și urma să fie scoasă din funcțiune, s-a acceptat pentru aplicare industrială o variantă simplificată (mai puțin costisitoare) care se limita la eliminarea pierderilor de acrilonitril cu apele reziduale. În acest scop apele reziduale s-au supraîncălzit la temperatura de 135°C iar condensatul de la fază de expandare - condensare, având temperatura de $60 - 70^{\circ}\text{C}$, s-a reciclat la zona de epuizare a coloanelor de antrenare cu rectificare din instalația de fabricare a acrilonitrilului.

Aparatul de expandare - condensare industrial fig.24 / 38 / , având o capacitate de prelucrare de $40 \text{ m}^3/\text{h}$ ape reziduale, este format din douăzeci de elemente 1, (identice cu cel prezentat în fig.15) cu fereastră cu dublă înclinație 2, pentru bateria de duze 5, grupate în două baterii a zece elemente, cu o hotă comună de expandare 3, legată la un singur condensator 4, și o conductă colectoare de reziduu de distilare 6.

Rezultatele obținute și prezentate în tabelul 20, au fost omologate de Combinatul de Fibre Sintetice Săvinești.

Aparatul de expandare - condensare industrial, a fost experimentat și în vederea stabilirii eficienței de separare a acetaldehidcianhidrinei din apele reziduale supraîncălzite la temperatura de 165°C (temperatură maximă ce se putea realiza la această instalație) și expandate la presiunea normală.

Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 21.

4. CONTRIBUTII PRIVIND RECUPERAREA SI VALORIFICAREA CIANHIDRINELOR DIN REZIDUURILE APOASE

4.1. Procedeu de scindare alcalină a cianhidrinelor.

Procedeu constă în alcalinizarea soluțiilor apoase cu conținut de acetaldehidcianhidrină și acetonecianhidrină, la pH 9,5 - 10,5, cu o soluție de hidroxid de sodiu, de concentrația 20 - 25%, și antrenare concomitentă cu abur, la temperatura de 100°C, a aldehidei acetice respectiv acetonei, urmată de condensarea produsului de antrenare / 34, 43 /.

Ca urmare a faptului că apele reziduale care stau la baza acestor experimentări au un conținut relativ ridicat de acrilonitril, scindarea alcalină a acetaldehidcianhidrinei este însoțită de reacțiile acrilonitrilului generate de bazicitatea mediului, reacții care duc la scăderea randamentelor de recuperare. Astfel, bazicitatea mediului catalizează reacția de hidroliză a acrilonitrilului. Pentru estimarea pierderilor de acrilonitril s-au făcut determinări cinetice privind reacția de hidroliză alcalină a acestuia.

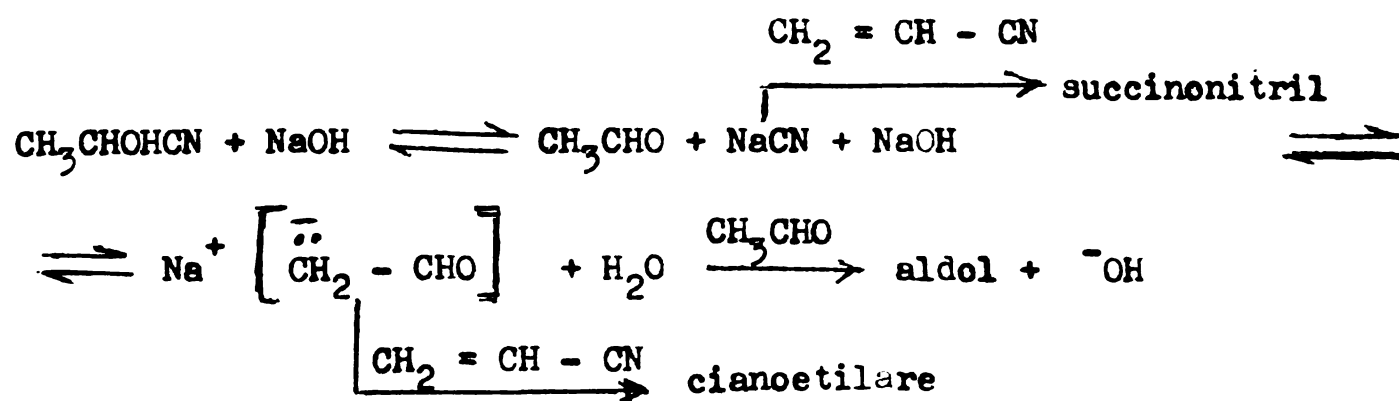
Măsurătorile cinetice, la temperatura de 100°C și pH 10, 11 și 12, s-au efectuat într-un balon termostatat cu refrigerent ascendent cu reflux total. Scăderea concentrației în acrilonitril s-a urmărit prin analize cromatografice. Inghețarea reacției la timpii respectivi s-a realizat prin răcirea rapidă a probei colectate, concomitent cu neutralizarea ei. Rezultatele experimentale sînt redată în tabelul 22. La pH = 10, constanta de viteză determinată grafic are valoarea $k = 0,0328 \text{ min.}^{-1}$ / 34 /.

De asemenea pierderile de acrilonitril pot fi determinate și de următoarele reacții paralele cu reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică, determinate de NaOH la acetaldehidcianhidrina:

TABELUL 22

Hidroliza alcalin^x a acrilonitrilului (ACN)
la temperatura de 100°C

timp	pH = 10	pH = 11	pH = 12
min.	% ACN	% ACN	% ACN
0	1,156	1,719	1,335
2	1,151	1,658	1,127
5	1,140	1,567	1,020
7	1,038	1,491	0,869
10	0,970	1,307	0,624
15	0,964	1,304	0,434



(XXIX)

Aceste reacții au fost în mare măsură evitate, prin antrenarea (prealabilă) cu deflegmare a acrilonitrilului din concentratul apos de acetaldehidcianhidrină, obținut la supraîncalzirea apelor reziduale urmată de expandare și condensarea fazei de vapori.

4.2. Instalație experimentală

Scindarea alcalină a acetaldehidcianhidrinei din concentratul apos, și separarea aldehidei acetice, s-a realizat la pilotul prezentat în figura 20. În continuare se prezintă fluxul tehnologic, în legătură cu fig. 20.

Concentratul apos de acetaldehidcianhidrină din rezervorul 6, este trimis cu pompa 7, în schimbătorul de căldură 8. Din schimbătorul de căldură 8, concentratul apos preîncălzit la temperatura de 100°C, intră în amestecătorul static cu șicane 9, unde se amestecă cu soluția de hidroxid de sodiu, de concentrație 25%, trimisă din rezervorul 13, cu pompa de dozare 14. Din amestecătorul 9, amestecul este dispersat printr-o pîlnie cu sită în coloana de antrenare cu abur 10. Temperaturile de lucru la fund, mijloc și vârful coloanei are aceeași valoare, respectiv 100°C. Reziduul de antrenare, conținând cianură de sodiu este colectat în rezervorul 15. Produsul de antrenare, respectiv aldehida acetică, trece în condensatorul 11 și este recepționat în rezervorul 12. Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 23 și 24. Din datele prezentate rezultă că, în cazul instalației la care

TABELUL 22

Scindarea alocalină a acetaldhidcianhidrinei(CN⁻) din concentratul apos și separarea aldehidel acetice (A.Ac) la instalația pilot

Nr. crt.	Compos. conc. apos	Debit alim. col.	Debit cond.	pH fund col.	Compoz. fund col. CN ⁻ (NaCN) %	Compoz. CN ⁻ (acetalid. cianh.) %	A.Ac. %	A.Cr. %	OBSERVAȚII
1.	CN ⁻ ...0,623			9	0,497	2,93	11,10	0,051	Aldehida crotonică este notată A.Cr.
2.	A.Ac. echiv. 1,053	000	60	9,5	0,510	1,33	11,48	0,072	Reziduu de antrenare conține alături de NaCN(CN ⁻) următorii produși:
3.				10	0,610	0,04	13,33	0,110	
4.	ACN...0,015			10,5	0,610	0,04	13,20	0,152	A.Ac. - 0,000150 - 0,000212%. A.Cr. - 0,000485 - 0,000556%. ACN - 0,000416 - 0,000502 concentrațiile produsilor volatili s-au determinat cromatografic.

TABELUL 24

Balanș de materiale la separarea produsilor de scindare
alcalină a aldehidcianhidrinei pe baza rezultatelor pre-
zentate în tabelul 23

Nr. crt. antrenare	kg/h	Rămăși în reziduu CN ⁻ (NaCN)	kg/h	Separat în condensat CN ⁻ (acetald.cianh.)	kg/h	A.AC (aldehidă acetică)	kg/h
1.		3,980		1,760		6,700	
2. CN ⁻ (acetald.cianh.):		4,084		0,800		6,890	
3.	4,984	4,880		0,024		8,040	
4. A.AC.echiv.: 6,424		4,880		0,024		7,920	

s-au făcut experimentările, la valori ale pH-ului, în coloana de antrenare, mai mici de 10, o cantitate însemnată de acetaldehidcianhidrină nu este scindată și respectiv este antrenată și separată în condensat. La pH = 10 scindarea este practic totală și randamentul de recuperare pentru aldehida acetică este maxim, respectiv 95%. Odată cu creșterea pH-ului peste valoarea 10, randamentul de recuperare scade datorită formării aldehidei crotonice în cantități din ce în ce mai mari. Randamentul de recuperare al acidului cianhidric, este de asemenea maxim, respectiv 98%, începând cu pH-ul 10. Se menționează că la concentrații ale soluției de hidroxid de sodiu de peste 25%, randamentele de recuperare ale aldehidei acetice scad datorită condensărilor crotonice și respectiv formării de rășini macromoleculare.

Din datele prezentate în tabelul 23, se remarcă puritatea destul de avansată a soluției de cianură de sodiu, rezultată ca reziduu de antrenare, care poate fi utilizată ca atare, de exemplu la fabricarea clorurii de cianuril, sau la generarea acidului cianhidric.

Din studiul cinetic al reacțiilor succesive determinate de bazicitatea mediului, la acetaldehidcianhidrină și acetonecianhidrină, rezultă că acetona se poate separa cu randamente mai mari decât aldehida acetică, reacția succesivă de eliminare și condensare aldolică având, în cazul acesteia, timpul de inducție, $t_{\max.}$, respectiv concentrația maximă $[x]_{\max.}$, mai mari, relațiile (33) și (35).

5. CONCLUZII FINALE

Din cercetarea literaturii și datele experimentale obținute și prezentate în lucrare, se pot trage următoarele concluzii:

1. Apele reziduale finale de la fabricarea acrilonitrilului, atât pe bază de acetilenă și acid cianhidric cât și prin amonoxidarea propilenei, conțin cianhidrine, în medie 0,13% exprimate în ion cian, în special acetaldehidcianhidrină și acetonicianhidrină, produși recuperabili care pot fi valorificate.

2. Conținutul relativ ridicat de cianhidrine din apele reziduale este determinat de dificultatea de separare a acestora din amestecuri apoase prin procese de distilare respectiv rectificare, ca urmare a intervenției echilibrului cianhidric^{nie} eliminare - adiție, atât în fază lichidă cât și în fază gazoasă (în cazul acetaldehidcianhidrinei).

3. Procedeele cunoscute de recuperare și valorificare a cianhidrinelor din reziduuri apoase se bazează, în general, pe scindarea alcalină a cianhidrinelor în componente și respectiv separarea acestora. Aceste procedee nu sînt practicabile, respectiv rentabile, în cazul apelor reziduale finale avînd o diluție prea mare.

4. Datele de literatură privind cinetica și mecanismele reacțiilor asociate eliminare - adiție la cianhidrine, se rezumă, în general, la studiul global al echilibrelor acestor reacții în fază lichidă. În ceea ce privește eliminarea propriu zisă se găsesc puține date, studiul experimental și respectiv măsurătorile cinetice fiind, în mare măsură, limitate de reacțiile succesive de condensare a componentelor carbonilice și de polimerizare și hidroliză a acidului cianhidric.

5. Contribuțiile originale privind reacțiile asociate eliminare - adiție sînt:

- stabilirea cineticii și propunere de mecanism pentru reacția de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică în

fază gazoasă. Astfel, adiția are loc după o cinetică de ordinul 3, într-o primă etapă rapidă formându-se, printr-un proces de echilibru, un complex de asociație moleculară între acidul cianhidric și aldehida acetică. Viteza de reacție scade ușor cu temperatura. Acidul cianhidric formează un complex și cu acetona care însă nu reacționează mai departe (în lipsa unor catalizatori) pentru a forma acetoncianhidrina.

- stabilirea cineticii și a mecanismelor de reacție la eliminările din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină în medii polare. Prin controlul cinetic al reacției de eliminare, realizat prin expulzarea componentelor de eliminare din sistemul de reacție la temperaturi de peste 80°C, s-au putut efectua măsurători cinetice la pH-uri între puternic acid și puternic bazic. Astfel, s-a putut identifica, pentru prima oară la cianhidrine, un mecanism sincron de eliminare unimoleculară și de asemenea un mecanism de tip E 1 (în medii puternic acide).

- stabilirea cineticii reacțiilor succesive de eliminare și condensare aldolică la acetaldehidcianhidrina și acetoncianhidrină, determinate de baze tari în mediu apos. Astfel, s-au stabilit relațiile pentru calculul timpului de inducție și condițiile pentru obținerea concentrațiilor maxime ale produsilor intermediari, aldehida acetică și acetona. Studiul experimental s-a bazat pe scindarea alcalină a acetaldehidcianhidrinei concomitent cu antrenarea cu abur, și respectiv separarea, aldehidei acetice din sistemul de reacție.

6. Contribuțiile originale privind tehnica separării cianhidrinelor din reziduurile apoase prin distilare sînt:

- elaborarea unor procedee și aparate de separare prin vaporizare adiabatică, respectiv prin "supraîncălzire - expandare - condensare" (cu posibilități de aplicare și la alte amestecuri) a căror eficiență se datorează eliminării, în mare măsură, a reacției de reformare a cianhidrinelor în procesul de distilare ca urmare a vitezelor mari de vaporizare și de separare a fazei lichide de faza de vapori. Aceste procedee și aparate, brevetate și experimentate la scară pilot și industrial, permit separarea cianhidrine-

lor cu randamente de 70 - 87% , într-un condensat apos reprezentând 12,5 - 15,4% din volumul apelor reziduale.

- stabilirea unor relații pentru calcule tehnice la procedeele de distilare prin vaporizare adiabată elaborate.

7. Procedeu brevetat și experimentat (la scară pilot capacitate 800 l/h) de scindare alcalină a cianhidrinelor din reziduuri apoase, respectiv din condensatul separat la distilare prin vaporizare adiabată, permite recuperarea componentei carbonilice și a acidului cianhidric cu randamente de circa 95%.

B I B L I O G R A F I E

1. Asahi Chemical Ind.,brevet britanic, 948014(1964)
2. Farbenfabriken Bayer AG.,brevet SUA, 3280167 (1966)
3. Knapsack Griesheim AG., brevet RFG, 1189989 (1965)
4. Asahi Chemical Ind., brevet SUA, 3164626 (1965)
5. Knapsack Griesheim AG., brevet britanic, 947364 (1964)
6. Montecatini Edison Spa.,brevet RDG, 55943 (1967)
7. Farbenfabriken Bayer AG., brevet austrian,225687 (1966)
8. OSW, brevet SUA, 2807573 (1957)
9. OSW, brevet britanic, 719911 (1954)
10. Goodrich Co., brevet SUA, 3326961 (1967)
11. E.,Guccione., Chem. Engng.,72, 125 (1965)
12. Distillers Co Ltd., brevet SUA, 3051630 (1962)
13. Distillers Co Ltd., brevet francez, 1285761 (1962)
14. Distillers Co Ltd., brevet britanic, 840831 (1962)
15. Monsanto Chemical Co., brevet SUA, 2998443 (1961)
16. Montecatini, brevet italian, 509993 (1955)
17. Du Pont, brevet SUA, 3189642 (1965)
18. Monsanto Chem. Co., brevet RFG, 949739 (1956)
19. National Res Co., brevet SUA, 2748158 (1956)
20. Montecatini, brevet RFG, 960193 (1957)
21. Montecatini, brevet SUA, 2796426(1957)
22. Escambia Chemical Corp., brevet SUA , 2780640(1957)
23. Escambia Chemical Corp., brevet SUA, 2840592(1958)
24. Farbenfabriken Bayer AG., brevet SUA, 2854473 (1958)
25. Du Pont, brevet RFG, 1180758 (1964)
26. Escambia Chemical Corp., brevet britanic, 790462 (1958)
27. H.J.,Zimmer, brevet RFG, 1090195 (1960)

28. Du Pont, brevet SUA, 3053881 (1962)
29. H.J., Zimmer, brevet SUA, 3114764 (1963)
30. P.W. Sherwood, brevet britanic, 942570 (1963)
31. A.Pascariu, V.Jumanca, brevet RSR, 57046 (1972)
32. Gh.Frunză, Rev.Chimie, 17, 131 (1966)
33. Leamington Spa., brevet britanic, 965351 (1964)
34. V.Jumanca, Rev.Chimie, 26, 273 (1975)
35. V.Jumanca, M.Igna, A.Pascariu și M.Oancă, brevet RSR, 55854 (1970)
36. V.Jumanca, brevet RSR, 57507 (1973)
37. V.Jumanca, brevet RSR, 61043 (1975)
38. V.Jumanca, brevet RSR, 65259 (1976)
39. V.Jumanca, B.Antoniuc, N.Antohe, D.Borcia și E., Kiss, brevet RSR, 61718 (1975)
40. V.Jumanca, N.Săndescu, brevet RSR, 65047 (1977)
41. V.Jumanca, Rev.Chimie, 25, 27, (1974)
42. V.Jumanca, Rev.Chimie, 27, 210 (1976)
43. V.Jumanca, A.Pascariu, R.Balogh și V.Ulmeanu, brevet RSR, 55904 (1972)
44. O.A.Reutov "Probleme teoretice ale chimiei organice " Ed.Academiei Republicii Populare Române, București, 1964, p.275
45. F., Badea "Mecanisme de reacție în chimia organică " Ed.II-a, Ed.Stiințifică, București, 1973, p.86, 150, 194, 279, 284, 444, 462, 475, 478, 479, 537.
46. F., Badea "Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1977, p.191, 515
47. N.V., Sidgwick " The Organic Chemistry of Nitrogen " Third Edition, Clarendon Press, Oxford, 1966, p.449, 456.
48. I., Ernest, "Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie " Springer-Verlag, Wien, New York, 1972, p.195.
49. G., Fodor "Organische Chemie ", Band 2, Veb Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, 1965, p.848.
50. J., March "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure " MC Graw-Hill, New York, 1977, p.873.

51. L.F., Fieser, M. Fieser "Organische Chemie" 2 Verbesserte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1972, p.493.
52. L.F., Fieser, M., Fieser "Advanced Organic Chemistry" Reinhold Publishing Corporation, London, 1962, p.365, 418.
53. O., Wichterle "Allgemeine Organische Chemie" Akademie-Verlag, Berlin, 1959, p.567."
54. C.D., Nenițescu "Chimie Organică" volum 1, Ed. VI-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1966, p.80, 157, 658.
55. C.D., Nenițescu "Chimie Generală" Ed. II-a, Ed. Tehnică, București, 1972, p.192.
56. L., Pauling "Chimie Generală" Ed. Științifică, București, 1972, p.192.
57. E.S., Gould "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim /Bergstr., 1962, p.249.
58. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, volume 6, Second Edition, Interscience Publishers a division of John Wiley, New York, 1965, p.634, 668 - 672.
59. J.A., Marshall, L.J., Karas, J. Amer. Chem. Soc., 100, 3615(1978)
60. Wei-Mei, Ching; R.G., Kallen, J. Amer. Chem. Soc., 100, 6119(1978)
61. Rohm and Haas Co., brevet RFG, 811952(1951)
62. Rohm and Haas Co., brevet SUA, 4130580(1978)
63. Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, brevet SUA, 3301890(1967)
64. Société d'Electro-Chimie etc., brevet francez, 1350752(1963)
65. Standard Oil Company, brevet britanic, 965351(1964)
66. Distillers Co., brevet britanic, 1012013(1965)
67. Du Pont, brevet SUA, 2416624 (1947)
68. American Cyanamid Co., brevet britanic 834265(1960)
69. M., Hoffman, brevet SUA, 2672434 (1954)
70. E., Anca, V. Saveluc, G., Nicolăiță, și G., Stoian, brevet RSR 51684 (1969)

71. American Cyanamid Co., brevet SUA, 1013672 (1952)
72. Lonza Akt.Ges., brevet RFG, 1174303 (1964)
73. Société d'Electro-Chimie etc., brevet britanic, 1022426(1966)
74. Y.S.,Karev, V.S.,Antipin, V.P.,Krupnov, L.A.,Kiryukhin, brevet URSS, 524797 (1979); Chem.Abstr. 90, 151624 r (1979)
75. L.Y.,Sklyarov, V.I.,Gunar, brevet URSS, 530023(1976);Chem. Abstr. V. 86, 70992 Z, (1977)
76. Universal Oil Products Co.,brevet japonez, 21721(1961)
77. Goodrich Co.,brevet SUA, 2868828 (1958)
78. T.,Rez, S.,Matache, G.,Frunz , brevet RDG, 43189 (1966)
79. Société d'Electro-Chimie etc., brevet francez,1392660(1965)
- 80.Monsanto Chemical Co., brevet SUA, 2664396, (1953)
81. A.G.,Guseinov, V.A.,Linet ki,Khim.Prom., 1969, 264
82. D.,Z voianu, F.,Cocu, Rev.Chimie, 18, 324 (1967)
83. D.,Z voianu, A.Mori, Rev.Chimie, 18, 587 (1967)
84. V.A.,Linet ki, B.R.,Seredriakov, Khim Prom., 1965, 498
85. M.,Kurabayashi,K.,Yanagiya, T.,Kamakura, J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., 70, 352 (1967)
86. V.,Jumanca, Rev.Chimie, 30, 528 (1979)
87. "No iuni de cinetic ", Traducere-prelucrare din limba rus , Ed.Tehnic , Bucure ti, 1963, p.121.
88. Landolt-Börnstein,Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Astronomie.Geophysik.Tehnik, II Band, 4 Teil, Berlin, Springer - Verlag, 1961, p.19-23, 26-27.
89. R.,Vilcu "Termodinamic  Chimic " Ed.Tehnic , Bucure ti, 1975, p.146, 148.
90. S.D.,Beskov "Calculule tehno-chimice" Ed.II-a, Ed.Tehnic , Bucure ti, 1970, p.106.
91. G.,Niac "Chimie Fizic " Ed.Didactic   i Pedagogic ,Bucure ti, 1966, p.222.
92. A.,Glück "Metode matematice in industria chimic " Ed.Tehnic , Bucure ti, 1971, p.16. 118.

93. Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, 5 Band, Urban Schwarzenberg, München-Berlin, 1954, p.628.
94. Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, 3 Band, Urban Schwarzenberg, München-Berlin, 1953, p.2, 56
95. Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, 12 Band, Urban Schwarzenberg, München-Berlin, 1960, p.759
96. V.Jumanca, Rev.Chimie, 30, 983 (1979)
97. F., Badea, Studii Cercetări Chim., 14, 501, (1966)
98. J., Kunisch, L., Döhring, G., Hermann, "Organische Chemie" Veb Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, p.197
99. P.D., Bartlett, I., Pöckel, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1585 (1938)
100. P.D., Bartlett, R.W., Nebel, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1345 (1940)
101. Y., Pocker, J. Chem. Soc, 1959, 1179
102. C.K., Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell University press, Ithaca, 1953, p.345, 453.
103. E.D. Hughes, C.K., Ingold, J. Chem. Soc, 1935, 244.
104. K.A., Cooper, M.L., Dhar, E.D., Hughes, C.K., Ingold, B.J., Mac Nulty, L.I., Woolf, J. Chem. Soc, 1948, 2043.
105. D.V., Banthorpe, "Elimination Reactions Elsevier", Amsterdam, 1963, p.40
106. J., Steigman, L.P., Hammett, J. Amer. Chem. Soc, 59, 2536 (1937)
107. L.P., Hammett "Physical Organic Chemistry" MC.Graw-Hill, New York, 1940, p.52.
108. B.Tchoubar, Bull.Soc.Chim. France, 1964, 2069.
109. D.J., Cram, Chem. Engng, 41, 92 (1963)
110. E.A.S., Cavell, J. Chem. Soc., 1958, 4217
111. E.A.S., Cavell, J.A., Speed, J. Chem. Soc, 1960, 1453.
112. C., Reichard "Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie" Chemische Taschenbücher, vol.4, Verlag Chemie, 1969, p.142, 160.
113. C., Liteanu "Chimie analitică cantitativă - volumetrie" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969, p.500, 548.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

114. I.A., Schneider "Cinetică Chimică" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p.16, 19, 134.
115. V. Jumanca, Rev. de Chimie, 29, 1022 (1978)
116. R. Breslow "Organic Reaction Mechanism " W.A. Benjamin, inc. New York, Amsterdam, 1966, p.105, 173.
117. V.I., Robu "Distilare-Fracționare" Ed. Tehnică, București, 1963, p.140.
118. Em. A. Bratu "Operații și utilaje în industria chimică" vol.2, Ed. Tehnică, 1961, p.388, 397.
119. Kirk-Othmer, Encyclopedia of. Chemical Tehnology, Scnd Edition, vol.3, Interscience Publishers a division of John Wiley, New York, 1964, p.370.
120. K.F., Pavlov, P.G., Romankov, A.A., Noskov "Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică" Traducere din limba rusă după ediția a 7-a, Ed. Tehnică, București 1973, p.619, 646, 658.
121. V. Jumanca, I. Geczi, A. Vizitiu, brevet RSR, 51191(1974).