

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. TOLAN MIRCEA

TEZA DE DOCTORAT

"Sinteza și evaluarea ca plastifianți pentru poli(clorura
de vinil) a unor esteri ai acidului piromelitic"

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific:

Prof. dr. docent I. NANU

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA	
CENTRALĂ	
Volumul Nr.	288.734
Dulap	168
Lit.	H

- 1975 -

C U P R I N S

1. Introducere	1
2. Posibilități de sinteză a dianhidridei piromelitice și esterilor acidului piromelitic	6
2.1. Materii prime și intermediari pentru sinteza dianhidridei piromelitice	6
2.2. Metode de oxidare a derivaților aromatici tetra-substituiți la acid și dianhidridă piromelitică. 15	
2.2.1. Metode de oxidare necatalitică	16
2.2.2. Metode de oxidare catalitică	19
2.3. Purificarea acidului și dianhidridei piromelitice	27
2.4. Sinteza esterilor acidului piromelitic și utilizarea acestora ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)	30
2.5. Comparație critică a procedeelor de sinteză, purificare și esterificare a dianhidridei piromelitice și justificarea celor luate în studiu ...	34
2.5.1. Sinteza dianhidridei piromelitice	34
2.5.2. Purificarea dianhidridei piromelitice ...	38
2.5.3. Esterificarea dianhidridei piromelitice..	39

PARTEA EXPERIMENTALA

3. Obținerea produșilor aromatici 1,2,4,5 - tetrasubstituiți în vederea oxidării lor la acid și dianhidridă piromelitică	41
3.1. Separarea durenului din fracțiunile aromatice grele	42
3.2. Sinteza trimetil-benzil-clorurii și trimetil-benzil-eterului	47
3.3. Sinteza izopropil-pseudocumenului	55
4. Oxidarea produșilor intermediari la dianhidridă piromelitică	62
4.1. Oxidarea trimetil-benzil-eterului cu acid azotic la acid piromelitic	63



4.1.1.	Tehnica experimentală și metode analitice utilizate	65
4.1.2.	Influența diferiților parametri asupra desfășurării reacției de oxidare	67
4.1.3.	Optimizarea procesului de oxidare cu acid azotic a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic	71
4.1.4.	Separarea, purificarea și anhidrizarea acidului piromelitic la dianhidridă piromelitică	78
4.2.	Oxidarea catalitică cu aer a 1,2,4,5 - tetraalchil-benzenilor la dianhidridă piromelitică	81
4.2.1.	Tehnica experimentală și metode analitice utilizate	90
4.2.2.	Seleționarea catalizatorilor de oxidare.	99
4.2.3.	Influența diferiților parametri asupra desfășurării reacției de oxidare catalitică	105
4.2.4.	Optimizarea procesului într-o instalație pilot	109
4.2.5.	Purificarea dianhidridei piromelitice obținute prin procesul de oxidare catalitică cu aer	117
4.3.	Considerații tehnico-economice comparative asupra metodelor utilizate la sinteza dianhidridei piromelitice	125
5.	Sinteza esterilor alifatici ai acidului piromelitic.	130
5.1.	Reactanți, materiale auxiliare, aparatura și modul de lucru	130
5.2.	Caracterizarea esterilor piromelitici sintetizați	133
5.3.	Cinetica reacției de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari..	135
5.3.1.	Transformarea dianhidridei la diester ..	135
5.3.2.	Transformarea diesterului la tetraester.	140
5.3.2.1.	Determinarea ordinului de reacție	141

5.3.2.2.	Cinetica esterificării cu butanol	151
5.3.2.2.1.	Determinarea constantei de viteză și a influenței condițiilor de lucru	152
5.3.2.2.2.	Calculul ecuației constantei de viteză și verificarea experimentală a acesteia	159
5.3.2.2.3.	Determinarea constantei de echilibru	161
5.3.2.3.	Cinetica esterificării cu alcooli alifatici superiori	165
5.4.	Mecanismul reacției de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari	176
6.	Evaluarea ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil) a piromelitaților alifatici	182
6.1.	Premize teoretice	182
6.2.	Metodologia adoptată pentru evaluarea esterilor piromelitici ca plastifianți	186
6.3.	Compatibilitatea piromelitaților alifatici cu poli(clorura de vinil)	187
6.4.	Eficiența piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)	191
6.5.	Permanența piromelitaților alifatici în recepturile cu poli(clorură de vinil)	196
6.6.	Stabilitatea termică a amestecurilor de poli(clorură de vinil) plastificate cu piromelitați alifatici	199
6.7.	Proprietățile electrice ale piromelitaților alifatici și ale amestecurilor acestora cu poli(clorura de vinil)	201
6.8.	Considerații tehnico-economice privind utilizarea piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)	203
7.	Concluzii	209
-	Bibliografie	212
-	Lista tabelor și figurilor din text	223

Abrevieri pentru denumiri curent utilizate în lucrare:

DAPM = dianhidrida piromelitică (dianhidrida acidului benzen 1,2,4,5 - tetracarboxilic).

PVC = poli(clorură de vinil).

1. INTRODUCERE

În 1931 cînd poli(clorura de vinil)(PVC) a devenit un produs comercial, proprietățile acestuia păreau nepromițătoare. Polimerul, deosebit de dur, era insolubil în solvenți uzuali, nu putea fi prelucrat fără descompunere termică și se închidea la culoare prin expunere timp de cîteva zile la lumina solară. Intrarea acestuia în rîndul polimerilor de mare tonaj s-a putut face numai cînd s-a descoperit că PVC poate forma "compoziții cauciucoase" cînd se solvă la cald în orto-nitro-difenil-eter, naftalină clorurată, dibutil-ftalat sau tricrezil-fosfat și i se permite să gelificeze prin răcire (1). Aceste substanțe, denumite ulterior plastifianți, prin incorporare în materialele plastice le măresc prelucrabilitatea și flexibilitatea, le reduc vîscozitatea topiturii și temperatura de tranziție de ordinul doi sau cîtorți modulul de elasticitate al amestecului.

Plastifianții au apărut deci ca urmare a imperfecțiunii polimerilor reali și au evoluat în strînsă legătură cu aceștia, noțiunea de polimer ideal excluzînd-o pe cea de plastifiant. Polimerii care se pot plastifia trebuie căutați în domeniul unor structuri cu o anumită polaritate, susceptibilă la interacțiuni cu plastifiantul la un nivel energetic moderat. De aceea domeniul polimerilor plastifiați se reduce la principalele produse vinilice și celulozice și parțial la unii elastomeri. Paralel cu creșterea permanentă a producției acestor polimeri s-au înregistrat creșteri spectaculoase atât a producției de plastifianți, cît și o diversificare a nomenclatorului de substanțe utilizare în acest scop. Astfel, pentru anul 1970 s-a estimat un disponibil de 500 plastifianți comerciali dintre care 100 sînt mai frecvent utilizați (fig.1)(2).

Pe lîngă fenomenul de diversificare, nomenclatorul de plastifianți comerciali comportă o permanentă schimbare. Din aproximativ 150 plastifianți comerciali disponibili în 1943, numai cca.60 mai sînt produși în ultimii ani (3).

Creșterea rapidă a producției de plastifianți (peste 1.000.000 t. estimate în 1975) este strîns legată de evoluția producției de PVC, aproximativ 80% din plastifianții fabricați fiind utilizați în prelucrarea acestui polimer. La început u-

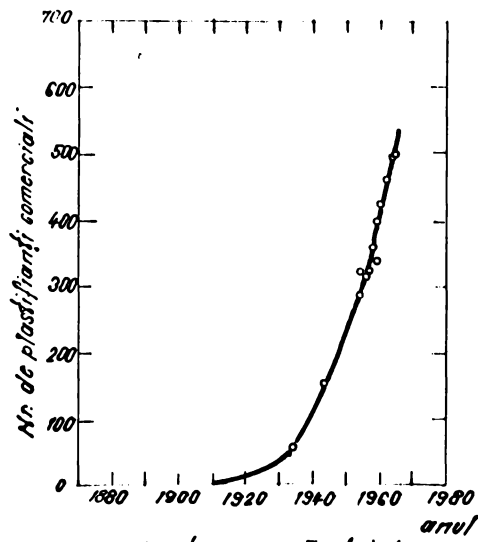


Fig. 1 Creșterea numărului de plastifianți

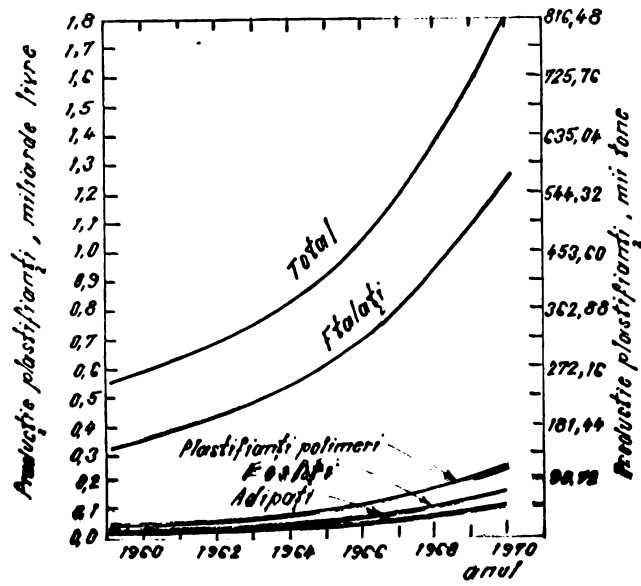


Fig. 2. Producția de plastifianți în SUA

utilizarea plastifianților a scăzut prețul de cost al produsului prelucrat, însă pe măsură ce prețul PVC a scăzut sub cel al plastifianților uzuali, prețul acestora a început să condiționeze în final costul produsului plastifiat.

Dintre plastifianții utilizați până în prezent, esterii acidului o-ftalic ocupă cu prioritate locul de frunte (fig. 2)(4). Astfel di(2-eti-hexil)ftalatul, denumit impropriu di-octil-ftalat, deține aproximativ un sfert din producția totală de plastifianți. Prețul la care se comercializează este sensibil inferior celorlalți plastifianți datorită atât costului coborât al 2-etil-hexanolului, cât și producției mari de anhidridă ftalică ieftină fabricată prin oxidarea catalitică cu aer a o-xilenului. Datele din tab.1 întocmită pe baza unei statistici privind situația din SUA, cea mai mare producătoare de plastifianți (5), confirmă cele de mai sus. Aceasta a condus la situația ca în prezent plastifianții să fie comparați cu di(2-eti-hexil)ftalatul în ceea ce privește performanțele și prețul.

Ca urmare a acestei conjuncturi, cercetările în prezent sînt îndreptate fie spre găsirea unor plastifianți avînd prețul mai coborît decît al di(2-eti-hexil)ftalatului, fie spre sinteza unor produși care să confere materialului prelucrat, în general de mic tonaj și cu utilizări speciale, performanțe ridicate într-un anumit domeniu. Din această categorie fac parte și esterii acidului trimelitic care, cu tot prețul sensibil mai ridicat decît al ftalaților, au intrat începînd din 1963 în producție industrială înregistrîndu-se creșteri anuale de cca. 40%.

Elementul motor care conduce la diversificarea plastifianților și impune acceptarea unor produse noi mai scumpe, constă în imposibilitatea de a realiza un plastifiant universal cu performanțe optime pentru toată gama de polimeri curenți plastifiați, proprietățile speciale solicitate de un anumit sortiment putînd fi mai bine realizate cu un plastifiant selecționat.

Interesul deosebit și relativ recent acordat dianhidridei acidului benzen 1,2,4,5-tetracarboxilic, denumită curent dianhidridă piromelitică (DAPM), substanță de plecare pentru

Tab.1 Proporția dintre principalele tipuri de plastifianți și prețul acestora.

Denumirea	% din producție	Preț comparativ ^(*)
<u>PLASTIFIANTI AROMATICI</u>		
Esteri fosforici	5,69	1,32
Esteri ftalici:	62,33	0,73
din care di(2-eti-hexil)ftalat	20,42	0,64
Esteri trimelitici	0,17	1,86
Alți plastifianți aromatici	5,93	1,45
TOTAL plastifianți aromatici	74,12	0,82
<u>PLASTIFIANTI ALIFATICI</u>		
Esteri adipici	4,29	1,23
Esteri azelaici	1,30	1,27
Plastifianți polimeri	3,97	1,77
Esteri epoxidați	7,18	1,23
Gliceril-monoricin-oleat	0,03	1,59
Izopropil-miristat	0,10	2,18
Esteri oleici	0,91	1,00
Esteri fosforici	1,13	1,82
Esteri sebacici	1,04	2,45
Esteri stearici	0,60	1,14
Esteri caprilici	0,15	1,59
Alți esteri alifatici	5,18	1,50
TOTAL plastifianți alifatici	25,88	1,45
TOTAL plastifianți	100,00	1,00

Obs. SUA 1972.

^(*) Față de prețul mediu al plastifianților considerat egal cu unitatea.

sinteza unor poliimide avind proprietăți electroizolante și de termorezistență ieșite din comun, conduce la ideea de a utiliza esterii acidului piromelitic ca plastifianți. Aceasta cu atât mai mult cu cât după 1972 DAPM tinde să devină un produs de mare tonaj al industriei organice de sinteză, trecându-se de la instalații experimentale productive de tonaj

redus, la unități industriale de pînă la 5000 t/an (SUA, RFG)(6).

La noi în țară, situația prezintă aceeași dinamică, paralel cu producția de PVC crescînd și tonajul plastifianților. Producția la nivel industrial a anhidridei trimelitice și piromelitice prevăzută după 1980, va ridica în mod cert și problema obținerii unor plastifianți derivați din esterii acestora. Tabela 2 redă cifric unele realizări și previziuni edificatoare (7).

Tab.2 Dezvoltarea producției de PVC, plastifianți și unele anhidride aromatice în RSR în perioada 1965-85 (mii t/an).

Denumirea	1965	1970	1975	1980	1985
Clorură de vinil	31,2	56,4	223	340	440
Total plastifianți	3,06	16,0	56,0	72,0	...
din care ftalați	2,52	15,2	52,6	66,4	...
Anhidridă trimelitică	-	-	-	2,0	2,5
Dianhidridă piromelitică	-	-	-	-	1,0

Diversificarea producției de plastifianți va constitui un act de maturitate al industriei noastre chimice, fiind cunoscut că țările cu această ramură mai puțin dezvoltată utilizează o gamă foarte restrînsă de plastifianți. În această conjunctură considerăm că lucrarea de față, care își propune să evidențieze oportunitatea fabricării în țară în condiții economice a DAPM și a esterilor piromelitici utilizabili ca plastifianți pentru PVC, răspunde unor necesități a industriei noastre de sinteză organică. S-a avut în vedere utilizarea unor materii prime a căror potențial intern este cert și, după cum se detailează în context, prin metoda propusă de autor DAPM poate fi obținută la noi în țară în condiții avantajoase. În această situație se va putea lua în considerare și fabricarea economică a esterilor piromelitici care, după cum rezultă în ultima parte a lucrării, pot fi desemnați ca virtuali plastifianți cu potențiale posibilități de utilizare în prelucrarea PVC.

2. Posibilități de sinteză a dianhidridei piromelitice și a esterilor acidului piromelitic.

Metodele de sinteză a DAPM pot fi clasificate după materiile prime și procedeele de oxidare utilizate. Funcție de agenții de oxidare aplicați, ultimele pot fi la rândul lor necatalitice (oxidări cu acid azotic, cu oxizi de azot sau sulf, cu cromăți și permanganăți alcalini, oxidări electrolitice în mediu alcalin, etc.) sau catalitice (oxidări cu aer sau oxigen în cataliză omogenă sau eterogenă).

DAPM a fost sintetizată acum 90 ani de către Jacobsen printr-un procedeu care a fost aplicat industrial după 1960 (oxidarea durenului cu acid azotic). Celelalte metode menționate în literatură până în 1955 (8) prezintă numai interes preparativ datorită inaccesibilității în tonaj mare a materiilor prime implicate, complexității numeroaselor faze intermediare și randamentelor mici; ca urmare nu considerăm oportună detalierea lor.

Esterii acidului piromelitic, mai ușor de obținut pornind de la dianhidrida corespunzătoare, sînt de creație mai recentă și aplicabilitatea lor poate fi pusă în discuție numai în măsura în care DAPM tinde să devină un produs de tonaj apreciabil.

2.1. Materii prime și produși intermediari pentru sinteza DAPM.

O materie primă pentru obținerea DAPM o constituie cărbunele, în special sub formă de cărbune vegetal, prin oxidarea directă a acestuia rezultînd acizi benzen-policarboxilici, inclusiv acidul piromelitic. Randamentele sînt mici și publicații recente (9) precizează lipsa de perspective pentru aplicarea industrială a metodei dat fiind investiția ridicată și complexitatea fazelor de separare și purificare a produselor.

Celelalte procedee de sinteză a DAPM utilizează drept materie primă produse rezultate din prelucrarea țițeiului și cărbunilor. Un loc de frunte îl ocupă fracțiunile aromatice C_8-C_{10} separate din instalațiile de reformare catalitică din care se izolează m- și p-xilenul, pseudocumenul și durenul. În fig. 3 sînt redate schematic principalele posibilități de sinteză a DAPM pornind de la aceste materii prime.

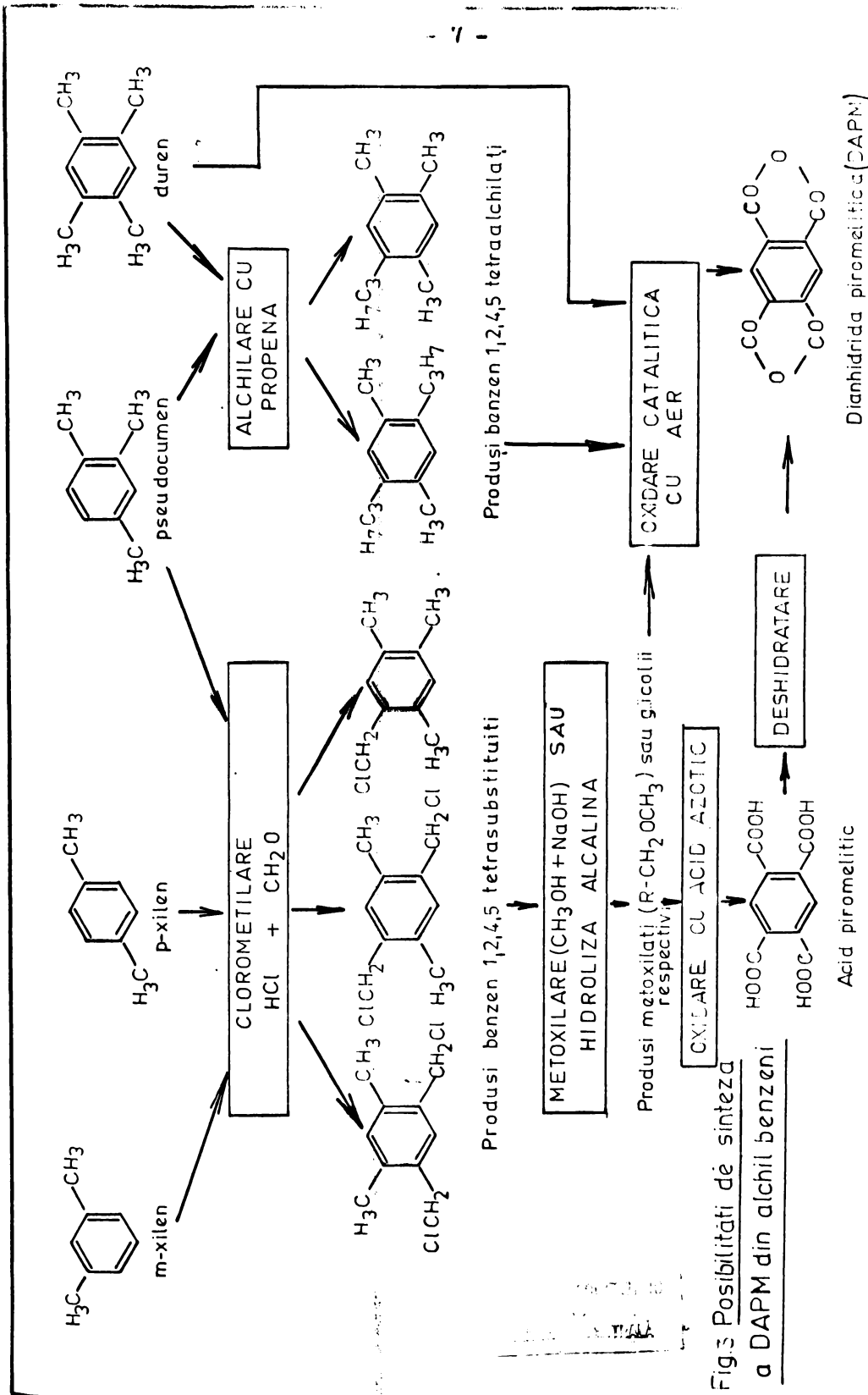


Fig.3 Posibilitati de sinteza a DAPM din alchil benzeni

Cea mai avantajoasă hidrocarbură de plecare este durenul, toate celelalte trebuind să fie prelucrate în vederea obținerii unor produși benzenici 1,2,4,5-tetrasubstituiți. Conținutul de duren în fracțiunile C_9 și superioare, separate din produsele de reformare catalitică, variază în limite largi funcție de compoziția fracțiunii supuse prelucrării și de condițiile de aromatizare, nedepășind însă în mod uzual 3%. Dirijarea procesului în sensul formării unei cantități de duren mai mari, conduce la scăderea randamentelor în benzen, toluen și xileni și implică utilizarea polimetilbenzenilor mai grei a căror chimizare nu este perfectată la nivelul hidrocarburilor aromatice mai ușoare.

Separarea durenului se face prin cristalizare fracționată dat fiind diferențele mari între punctele de topire ale izomerilor prezenți (duren 81° , izoduren -24° , prehniten $-4^\circ C$). Metoda a fost aplicată încă din 1932 de către Smith și Cass pentru separarea durenului din produsele de metilare a xilenilor (10). Separarea durenului de min. 95% necesită operațiuni multiple, o serie de brevete apărute după 1957 utilizând în acest scop recristalizări la temperaturi începând de la -65° la $38^\circ C$ (11 - 19). Inițial se separă prin distilare o fracțiune cuprinsă între $182 - 204^\circ C$ (p.f. duren: $190^\circ C$). Frațiunea trebuie să fie lipsită de naftalină (p.f. $218^\circ C$) care are punct de topire apropiat de al durenului. O fracțiune mai îngustă cu un interval de $4-5^\circ C$ în jurul punctului de fierbere al durenului, obținută printr-o rectificare eficientă, poate conține peste 35% duren. Se consideră că utilizarea unui concentrat având sub 8% duren nu este economică (20).

Prin cristalizări și topiri repetate, cu viteză controlată a temperaturii (de ex. $2...4^\circ C/oră$ în perioada de răcire), se obține un produs conținând 95% duren, puritate la care acesta se comercializează, cu un randament de 60-80%.

O variantă care conduce la aceleași purități, însă cu un număr mai redus de cicluri, constă în refrigerarea fracțiunii durenice cu dicloretan, obținându-se cristale de duren și dicloretan care după filtrare se topesc și se separă prin

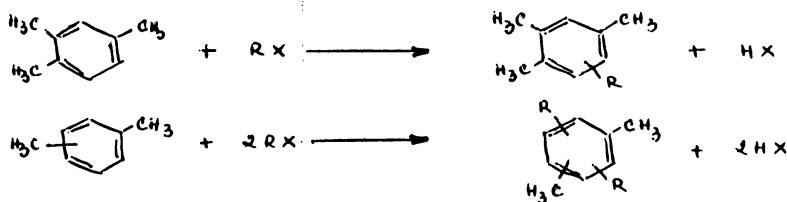
distilare (21). Răcireă amestecului se poate face și prin evaporarea unei cantități de propan lichid introdus inițial în fracția durenică (22).

În scopul obținerii unui duren mai pur, cristalele sînt spălate intermediar sau final cu diverși solvenți ca de ex. izopentan (23), alcool izopropilic (24) sau metilic (25), în care caz puritatea durenului crește pînă la 99%, în dauna însă a randamentelor. Pentru mărirea randamentelor în duren s-a propus fie introducerea soluțiilor mamă rămase după filtrarea cristalelor de duren în materia primă supusă reformării (26), fie efectuarea unei izomerizări la duren a izodurenului și prehnitenului conținute în aceste soluții prin contactare în fază gazoasă cu un catalizator de silice-alumină(27).

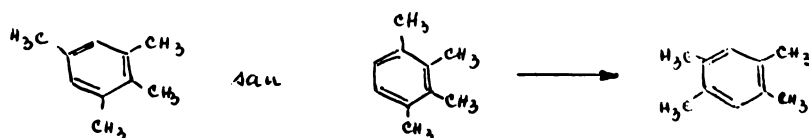
Tehnologia și aparatura de separare a durenului prin cristalizare este asemănătoare cu cea de separare a p-xilenului. În unele brevete sînt însă descrise și utilaje specifice procesului de separare a durenului (28,29).

Conținutul redus de duren în fracțiile aromatice grele și dificultățile de separare au impulsat cercetările în direcția sintezei tetraalchilbenzenilor. Drept materii prime au fost propuși diverși polimetilbenzeni, în principal pseudocumen, a căror potențial în fracțiunile reformate întrece de zeci de ori pe cel al durenului. Sintezele, toate catalitice, includ următoarele reacții:

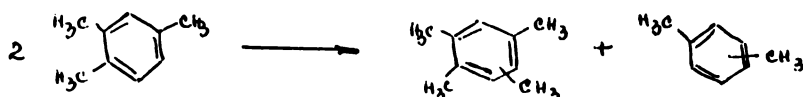
- alchilări (RX - agent de alchilare)



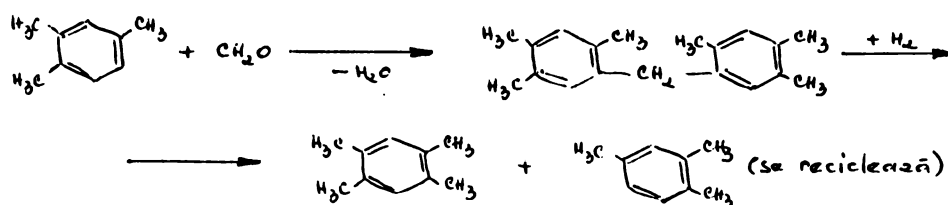
- izomerizări



- disproporționări



- formilare și hidrocracare



Procedeele de alchilare urmăresc introducerea grupării metil (30-33) sau izopropil (34-42). Cu toate că se obțin produși mai bogați în carbon a căror oxidare este mai exotermă, izopropilarea prezintă unele avantaje, propilena fiind mai eficientă decât agenții de metilare curent utilizați (ClCH_3 , CH_3OH , CH_3OCH_3 , etc.); în plus, din considerente sterice, selectivitatea în izomeri 1,2,4,5-tetrasubstituiți este mai mare. Astfel, prin alchilarea pseudocumenului cu propenă, în prezență de clorură de aluminiu, randamentele sînt de 94,5% mol. față de materia primă iar conținutul de izomer 1,2,4,5 în amestecul alchilat este de 85,5% gr. În schimb, alchilarea cu clorură de metil decurge cu randamente mai mici iar conținutul în duren nu depășește 48% gr. (43).

În cazul sintezei izopropil-pseudocumenului randamentele în izomer 1,2,4,5 pot fi mărite prin utilizarea unor sisteme catalitice conținînd clorură de aluminiu și nitrometan (cu sau fără clorură de izopropil)(34,44), acid fosforic și trifluorură de bor (cu sau fără clorură de aluminiu)(37,40) sau alumină de mare porozitate impregnată cu trifluorură de bor (35). În cazul izopropilării m- și p-xilenului, izomerii 1,2,4,5 pot fi ușor separați prin cristalizare.

Reacțiile de disproporționare și izomerizare ale polimetilbenzenilor pot decurge în mediu lichid (catalizator AlCl_3 sau $\text{HF} - \text{BF}_3$)(45-49) sau în fază de vapori (catalizatori oxizi

de Mo, B, Zn, Cu, Cr pe suport de alumină sau silico- alumină, ultima putînd fi folosită și ca atare fără adausuri (50-54). La disproporționarea pseudocumenului în prezența $AlCl_3$ durenul reprezintă mai puțin de jumătate din totalul produșilor tetrametilați, randamentele fiind de 12% duren în amestecul de reacție, respectiv 18% față de pseudocumenul reacționat (45). În cazul utilizării unor cantități relativ mari de HF, conversia materiei prime este mai mică în schimb durenul reprezintă 85% din fracțiunea tetrametil-benzenică (48).

La reacțiile conduse în cataliză eterogenă, se lucrează la 400-480°C și 42 atm., uneori în prezență de hidrogen pentru a evita cocsarea catalizatorului. Absența presiunii defavorizează reacțiile de disproporționare, randamentele în duren fiind în acest caz mai mici (50).

Condensarea cu formaldehidă a pseudocumenului urmată de hidrocracarea acestuia la duren și pseudocumen (care se recirculă) este singura metodă de sinteză a durenului aplicată industrial (SUA 1961), în literatură fiind detaliată tehnologia (55-61) și cinetica reacțiilor (62). Produsul brut din ultima fază a sintezei conține 35,8% duren, randamentul fiind de 85% duren raportat la pseudocumenul utilizat.

Randamente mai mici se obțin în cazul hidrocracării unui produs de policondensare a xilenului cu formaldehidă avînd greutatea moleculară 550 cînd se obține o fracțiune lichidă conținînd 21,4% duren (63).

Utilizarea acetaldehidei în locul formaldehidei conduce la formarea dipseudocumil-etanului, produsul de reacție conținînd practic numai izomerul 2,4,5,2',4',5' (se indică poziția grupărilor metil). Prin hidrocracarea acestuia se obține etil-pseudocumen, randamentul în produs 1,2,4,5-tetraalchilat fiind mai mare decît în cazul condensării cu formaldehidă (64).

Produșii clorometilați constituie o categorie distinctă ai derivaților benzen 1,2,4,5-tetrasubstituiți utilizați ca intermediari pentru obținerea DAPM. Sinteza acestora se realizează curent prin tratarea m- și p-xilenului sau pseu-

documentului cu paraformaldehidă și acid clorhidric la temperatură moderată (60-70°C) timp de 2-5 ore, uneori în prezența catalizatorilor în care caz reacția durează max. o oră (65-68). Drept catalizatori se pot utiliza clorura de zinc (69), clorură de zinc și aluminiu (70), halogenuri de fier, bor, titan, bismut sau stibiu (71), acid fosforic (72,73) sau acizi sulfonici aromatici (74).

În alte variante se recomandă lucrul sub presiune de HCl (2-6 atm.) în mediu de acid acetic în care caz timpurile de reacție sînt mai scurte chiar în absența catalizatorilor (75).

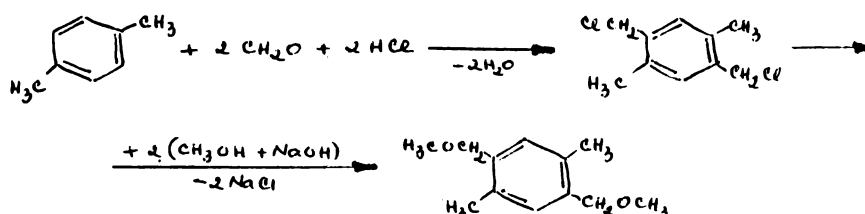
Drept agenți de clorometilare pot fi folosiți și mono- sau di(clorometil eterul)simetric (76) sau esterul metilic al acidului monoclor-acetic (77). Reacția poate avea loc și în mediu de dietileter, dioxan, tetraclorură de carbon, cloroform, sulfură de carbon sau nitrobenzen (78).

Aspectele teoretice ale reacției de clorometilare a compușilor aromatici au făcut subiectul mai multor lucrări (79-86). S-a stabilit că vitezele relative de clorometilare cresc în ordinea benzen - toluen - p-xilen - o-xilen - m-xilen - pseudocumen. Față de benzen viteza de reacție este de 24 ori mai mare în cazul m-xilenului și de oca. 40 ori mai mare în cazul pseudocumenului. Cinetica reacției este de ordinul 2 (HCl fiind în exces nu intervine în expresia vitezei de reacție), reacția decurgînd cel mai probabil prin intermediul ionilor de hidroximetilen $^+CH_2OH$. Clorometilările sînt exoterme iar între 25-150°C constantele de echilibru au valori foarte mari, în acest domeniu reacțiile putînd fi considerate practic ireversibile. La diclorometilarea xilenilor cel mai mare randament în izomer 1,2,4,5 se obține în cazul p-xilenului (83%) urmat de m-xilen (73%). Producții de clorometilare ai pseudocumenului conțin, indiferent de metoda aplicată, max. 80% izomer 1,2,4,5 care nu poate fi izolat de ceilalți izomeri prezenți.

Cu toate că în brevete sînt revendicate procedee de oxidare directă la DAPM a produșilor clorometilați, acestea

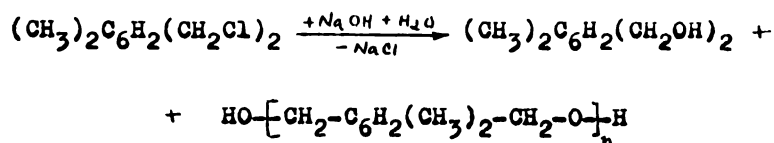
nu se practică. În acest caz se dezvoltă rapid presiuni mari care favorizează obținerea unor produși secundari conținând clor, greu de îndepărtat. În plus acidul azotic folosit ca agent oxidant este deosebit de coroziv în prezența HCl și a produșilor clormetilați, ultimii fiind și toxici (vezicantți). Ca urmare gruparea clormetil $-\text{CH}_2\text{Cl}$ se hidrolizează sau metoxilează în mediu alcalin cu metanol obținându-se grupări metilen-hidroxilice $-\text{CH}_2\text{OH}$ sau metilen-metoxilice $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$. În continuare sînt succint descrise două procedee industriale.

Procedeul Bergbau (75) aplicat în RFG, utilizează p-xilenul care reacționează cu formaldehidă și acid clorhidric în mediu de acid acetic la 70°C și 5 atm. obținându-se bis-clormetil-p-xilenul. Acesta se saponifică la 65°C în exces de metanol și hidroxid alcalin la 2,6-bis(metoximetil)-p-xilen, reacțiile principale fiind următoarele:



Produsul se oxidează cu acid azotic la acid piromelitic care final se anhidrizează la DAPM. O variantă a acestui procedeu oxidează cu aer în cataliză eterogenă produsul metoxilat direct la DAPM (87,88).

Procedeul dezvoltat de Farberov și Mironov, aplicat în URSS (89), pornește de la un amestec tehnic de xileni de natură petro- sau cocsochimică. Într-o primă etapă xilenii se clorometilează la bis-clormetil-xileni cu randament de 86-88% din care min. 62% sînt izomeri 1,2,4,5. Aceștia se separă prin cristalizare și se hidrolizează în mediu alcalin cu formarea glicolilor și polieterilor respectivi:



Amestecul de hidroliză se oxidează cu acid azotic la acid piromelitic.

Prin hidroliza produșilor rezultați la clorometilarea pseudocumenului Pavelko și colab. au obținut un amestec de 78% 2,4,5 trimetil-benzil-eter și diduril-eter care deasemenea supus oxidării cu acid azotic conduce la formarea acidului piromelitic (90).

În literatura de brevete din ultimii ani se constată o tendință de diversificare a materiilor prime și intermediarilor care conduc prin oxidare la acid sau dianhidridă piromelitică. Astfel, firma Studiengesellschaft Kohle (RFG)(91) a elaborat un procedeu de sinteză a DAPM din propenă și anhidridă maleică în următoarele 5 etape:

- dimerizarea catalitică a propenei la 2,3-dimetilbutenă;
- dehidrogenarea catalitică a dimetil-butenei la dimetil-butadienă;
- aductare Diels-Alder a dimetil-butadienei cu anhidridă maleică cu formare de anhidridă dimetil-tetrahidroftalică;
- dehidrogenarea anhidridei dimetil-tetrahidroftalice la anhidridă dimetil-ftalică;
- oxidarea catalitică a anhidridei dimetil-ftalice la dianhidridă piromelitică.

Ultimele 2 faze pot avea loc și simultan prin oxidare directă a anhidridei dimetil-tetrahidroftalice cu aer în cataliză eterogenă cît și cu permanganat de potasiu în mediu alcalin (92).

Firma Union Oil (SUA) a dezvoltat un proces în 2 trepte în care p-xilenul sau pseudocumenul sînt tratați cu N-metilol-amidă după care produsul amidometilat se oxidează cu aer în cataliză eterogenă la DAPM (93,94). Amidometilarea se face în acid trifluoracetic care servește ca mediu de reacție și catalizator, randamentul fiind aproape cantitativ iar produsul practic pur.

Drept intermediari care prin oxidare cu permanganat de potasiu conduc la acid piromelitic, literatura menționează și

octahidroantracenu simetric (95), acetyl-pseudocumenul (96), 4,6-diclorometil-m-xilenul (97) sau diacetyl-m-xilenul (98). Ultimul se oxidează într-o primă etapă cu o soluție apoasă de hipoclorit alcalin la 80-100°C urmat de oxidare finală cu permanganat la 92-102°C. Octahidroantracenu poate fi oxidat și cu acid azotic sau cu aer în cataliză eterogenă (99,100). Dimetil-tetralina oxidată cu acid azotic conduce deasemenea la acid piromelitic (101).

O metodă deosebită de sinteză a acizilor tetracarboxilici este cea brevetată de cercetătorii firmei Kawasaki Kosei Chemicals (102). Astfel, prin încălzire la 450°C timp de 4 ore a unui amestec de ftalat de potasiu și sodiu (raport Na/K = 0,85/0,15) într-o autoclavă presurizată cu CO₂ la 25 atm., în prezența catalitică a 2,9% CaO și 2,9% CdCl₂·2,5H₂O se obține acid piromelitic cu un randament de 33,6%.

Reziduiile de la distilarea anhidridei ftalice obținută prin oxidare catalitică cu aer a o-xilenului, pot conține până la 28% DAPM care poate fi extrasă prin complexare selectivă cu tetralină cu un randament de 86% (103).

2.2. Metode de oxidare a derivaților aromatici tetra-substituiți la acid piromelitic și dianhidridă piromelitică.

Se evidențiază 3 procedee principale de oxidare a derivaților benzenici 1,2,4,5-tetrasubstituiți la acid piromelitic sau direct la DAPM, primele două fiind aplicate la scară industrială:

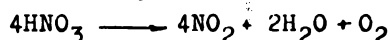
- oxidarea cu acid azotic sau săruri alcaline ale acizilor cromic și bicromic;
- oxidarea cu aer în cataliză eterogenă;
- oxidarea cu aer în cataliză omogenă.

Ordinea de mai sus respectă și apariția cronologică a procedeelor menționate. Celelalte metode, utilizând alți agenți de oxidare, prezintă perspective minore de dezvoltare și aplicare industrială, iar unele numai interes preparativ.

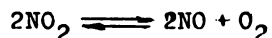
Toate procedeele pot fi incluse în 2 categorii - catalitice și necatalitice - în continuare fiind tratate sub această împărțire.

2.2.1. Metode de oxidare necatalitice.

Datorită accesibilității și prețului de cost coborât, cel mai utilizat agent de oxidare inclus în această categorie este acidul azotic. Acțiunea oxidantă se datorește proprietății acestuia de a se descompune cu degajare de oxigen și bioxid de azot conform reacției:



Reacția are loc în prezența luminii chiar la temperatură obișnuită. Practic însă oxidările cu acid azotic decurg la peste 150°C și presiuni corespunzătoare în scopul utilizării potențialului de oxigen care poate rezulta prin descompunerea în continuare, în aceste condiții, a bioxidului de azot:



Conform acestei reacții, rezultă ca necesar pentru oxidarea unei grupări metil la radicalul carboxil, min. 2 molecule de acid azotic. În realitate se lucrează cu un exces de min. 20% atât datorită consumului suplimentar de acid în urma unor reacții secundare, cât și datorită faptului că oxidarea nu poate avea loc pînă la consumarea completă a agentului oxidant.

Procedeul a fost inițial aplicat la oxidarea durenului la acid piromelitic industrializat de firma du Pont în 1960 (104). Datorită însă condițiilor severe de inițiere și perfectare a reacției, solicitate de transformarea a 4 grupări metil, pot avea loc nitrări în pozițiile 3 și 6 ale nucleului aromatic cu formarea unor produși dificil de separat sau chiar reacții de scindare a ciclului benzenic. Aceste constatări, conjugate cu disponibilitățile reduse de duren, au condus la utilizarea unor intermediari aromatici 1,2,4,5-tetra-substituiți conținând grupări eterice (-CH₂-O-CH₃ sau -CH₂-O-CH₂-) sau metilen-hidroxilice (-CH₂OH) care se oxidează în condiții mai blînde datorită solubilității mai mari a acestor derivați în acidul azotic. În plus, grupările carboxilice rapid formate dezactivează nucleul aromatic împiedicînd formarea produșilor secundari care se obțin la oxidarea durenului în condiții similare. Astfel, în cazul oxidă-

rii durenului, nitroderivații pot depăși 10% în timp ce la oxidarea produșilor metoxilați conținutul nitroderivațiilor este sub 1%. În cazul 2,4,5 trimetil-izopropilbenzenului s-a lucrat în 2 faze, inițial cu concentrații mici de acid azotic de max. 17%, final ajungându-se la concentrații de 98%, condiții în care formarea produșilor nitrați nu poate fi evitată (105).

Procedeul Bergbau (RFG) de oxidare a 2,5-dimetoximetil-p-xilenului utilizează un acid de 20-25% într-un reactor tip coloană, în care timpul de staționare este de 30 min. la o presiune de 20 atm. și temperatură de 190-200°C (75). Consumul specific de acid azotic 100% este de 1,62 t/t acid piromelitic. Din amestecul de reacție acidul piromelitic se separă prin cristalizare și filtrare, fiind final supus anhidrizării la DAPM. Randamentul este de 92% raportat la produsul clorometilat. În brevetele care revendică acest procedeu (106,107), limitele de lucru menționate sînt foarte largi și anume: concentrația acidului azotic 10-66%, raport gravimetric acid azotic/eter de 5...50/l, temperatura de reacție 140-220°C, presiunea 5-30 atm. Dezavantajele acestui procedeu constau în prețul ridicat al p-xilenului utilizat ca materie primă, necesitatea recuperării acidului acetic utilizat ca mediu de reacție în faza de clorometilare și folosirea metanolului care este irecuperabil.

Procedeul Farberov-Mironov aplicat în URSS (89) în care se oxidează un amestec de glicol-polieteri rezultați din hidroliza bis-clorometil-xilenilor, utilizează acid azotic de 20% la 180°C și presiune de 25-30 atm. timp de o oră. Randamentul în tetraacid variază între 77-80% față de teoretic funcție de compoziția fracției xilenice. Comparativ cu procedeul Bergbau, materia primă utilizată (amestec tehnic de xileni) este sensibil mai eficientă, în schimb randamentele în acid piromelitic sînt mai scăzute.

Amestecul de hidroliză alcalină al clorometil-pseudocumenului conținînd trimetil-benzil-eter și diduril-eter necesită temperaturi și presiuni mai ridicate de oxidare, respectiv 200°C și 40 atm. (90).

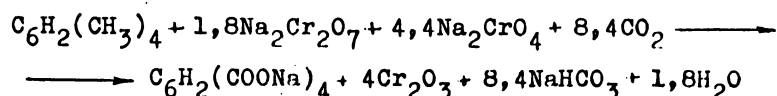
Prin adăugarea unor cantități mici de emulgatori care asigură o mai bună dispersie a produșilor organici în acidul azotic, reacția poate avea loc în condiții mai blânde (108).

Instalațiile de oxidare cu acid azotic (109,110) sînt formate dintr-un vas de amestecare în care se introduce substanța de oxidat și 30-60% din acidul azotic necesar, la diluția prescrisă. Pe circuitul de alimentare al fiecărui fluid sînt montate preîncălzitoare. Aparatul de amestecare conține mijloace de agitare intensă a celor 2 medii pînă la emulsionare. Amestecul intră printr-un difuzor într-un reactor vertical, în care, printr-o conductă cu deschidere la mijlocul reactorului, se introduce restul de acid azotic, obișnuit mai concentrat decît cel din amestecător. Căldura necesară amorsării reacției se realizează prin injecție de abur supraîncălzit în zona de alimentare de la baza reactorului. Produsul de reacție este evacuat la partea superioară printr-un ventil regulator care permite controlul presiunii în utilaj. Se consideră (111) că injectarea de oxigen în zona centrală a reactorului poate reduce cantitatea de acid azotic consumată în proces.

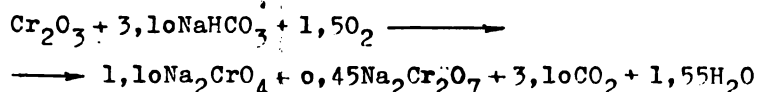
În alte brevete (112,113) reactoarele descrise sînt tubulare (lungime 7,5...42 m. diametru 26...120 mm.), presiunea de lucru fiind menținută de un ventil regulator montat la capătul conductei. Gradientii termici prescrși sînt realizați prin încălzirea sau răcirea exterioară a tubului dealungul traseului. Utilajele menționate sînt confecționate din oțeluri aliate placate cu titan sau tantal.

Sărurile alcaline ale acidului cromic și bicromic pot fi deasemenea utilizate pentru oxidarea tetraalchil-benzenilor la acid piromelitic. Inițial s-a folosit numai bicromatul de sodiu în soluție apoasă (114). Ulterior metoda a fost modificată utilizîndu-se un amestec oxidant compus din cromat și bicromat de sodiu cu adaos de dioxid de carbon (115) într-un proces format din 2 faze: oxidarea hidrocarburi și regenerarea oxidanților prin mai multe reacții simultane.

Utilizând durenul reacția globală de oxidare poate fi astfel formulată:



Regenerarea are loc în prezența oxigenului molecular, reacția globală pentru reproducerea raportului molar optim bicromat/cromat de 0,4 fiind:



Final piromelitatul de sodiu se transformă în acid piromelitic prin tratare cu acid clorhidric. Lucrându-se la 288°C, durata reacției fiind de o oră sub presiune de 32 atm. bioxid de carbon, se obține un randament de 99% mol. acid piromelitic.

Anhidrizarea acidului la dianhidridă piromelitică se face termic sau chimic. În primul caz, acidul piromelitic se încălzește la 230-250°C timp de 0,5-2 ore în ulei difil (amestec eutectic de difenil cu difenil-eter), randamentul de anhidrizare fiind de min. 80% (116,117). Anhidrizarea poate avea loc și prin încălzirea cristalelor de acid la 200-230°C sub o presiune remanentă de min. 150 mm.Hg, timp de max. 4 ore (118,119). Reacția este de ordinul zero, energia de activare fiind de 20 kcal/mol. (120).

Metoda chimică de anhidrizare utilizează anhidrida acetică, acidul piromelitic fiind trecut în DAPM prin încălzire la 120-125°C timp de 1,5 ore cu un exces de acetanhidridă care final se îndepărtează prin distilare împreună cu acidul acetic format (121).

2.2.2. Metode de oxidare catalitică.

Oxidarea cu aer în cataliză eterogenă a derivaților aromatici 1,2,4,5-tetrasubstituiți a fost recent introdusă în practica industrială în SUA (du Pont, Princeton Chemicals), RFG (Ruhroel, Gelsemberg Chemie), URSS și R.P.Chineză (122, 123).

Reacția are loc prin trecerea unui amestec gazos de aer și compus organic peste un catalizator în strat fix plasat în țevile unui reactor multitubular, căldura degajată fiind preluată de un fluid aflat în spațiul intertubular al reactorului (amestec eutectic de azotit și azotat alcalin, mercur, amestec eutectic difenil cu difenil-oxid). Utilizarea reactoarelor în strat fluid, menționată ca posibilă, nu s-a aplicat pînă în prezent. Dianhidrida se separă prin desublimare, tehnologia fiind asemănătoare cu cea utilizată la fabricarea anhidridelor ftalică și maleică.

Catalizatorii folosiți, caracterizați prin prezența pentaoxidului de vanadiu și a suprafețelor specifice mici, sub $1 \text{ m}^2/\text{g.}$, pot fi clasificați în următoarele categorii:

- a) V_2O_5 cristalizat din topitură și folosit ca atare;
- b) Compoziții de V_2O_5 cu alți oxizi metalici formați prin tabletare;
- c) V_2O_5 sau compoziții cu diferiți oxizi depuși din soluții apoase pe un suport inert;
- d) amestecuri de oxizi metalici conținînd V_2O_5 depuși din topitură pe un suport inert;

a) Pentaoxidul de vanadiu ca atare este folosit în URSS drept catalizator industrial pentru obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei fiind recent utilizat și brevetat drept catalizator pentru obținerea DAPM prin oxidarea durenului (124-129), a durenului impurificat cu izoduren și prehniten (128,130) sau a 4,6 di(oximetil)-m-xilenului (131). Conform datelor din literatură (132,133) pentru prepararea catalizatorului, V_2O_5 praf sau bucăți rezultate dintr-un catalizator epuizat se topesc la $670-700^\circ\text{C}$ într-un vas grafitat din care se toarnă în tăvi. După solidificare masa cristalină se sparge și se sortează granulele de 5-7 mm. Topind V_2O_5 la temperaturi mai ridicate ($750-800^\circ\text{C}$) și trecînd prin topitură amoniac gazos, hidrogenul obținut prin descompunerea parțială a amoniacului arde reducînd cea. 50% din V_2O_5 la oxizi inferiori. Catalizatorul rezultat are stabilitate în timp și rezistență mecanică mai bună. Funcție de viteza de cristalizare a topiturii se obțin catalizatori

micro- sau macro-cristalin, primii avînd selectivități mai bune.

b) Catalizatorii din această categorie se obțin dintr-o soluție apoasă de vanadat și molibdat de amoniu (V:Mo 10:15) la care se adaugă 50 p.gr. TiO_2 sub formă de anatas.

După evaporarea la sec a amestecului, reziduiul se tabletează, se arde 5 ore în aer la 450°C și se macină la dimensiunea de 8-10 mesh (2-2,4 mm.). În cazul oxidării durenului se lucrează la temperaturi și viteze volumetrice relativ mici (330°C și 1400 h^{-1}) (134).

c) Catalizatorii de acest tip, cei mai numeroși, conțin fie numai V_2O_5 depus pe un suport inert (135-139), fie amestecuri de V_2O_5 cu oxizi ai altor elemente și anume: B (140), Nb (139,141), Mo, Ag, Cr, Ti sau Mn (141,142), Sn (143), P, Ti, Na (144), Cr cu Sn, Sb, Ge, In, Nb, Ta, Ga sau Zr (145,146), W (147), Mo și Ti (149), W cu P și Na (150), P cu Ti, W sau Mo (151,152), Ti cu Al, Li sau Zr (153) și Ta cu Ag (154). Ca suporturi se recomandă carbura de siliciu, alumina topită, electrocorindonul, cuarțul, silicea, porțelanul, piatra ponce și steatita. În unele brevete se menționează și posibilitatea utilizării tehnicii de tabletare a substanțelor active.

Raportul între vanadiu și celelalte elemente variază între 2-20 atomic. Modul de preparare constă în solvirea la cald a V_2O_5 sau a unei sări de vanadiu solubile în apă (obișnuit metavanadat de amoniu) într-o soluție reducătoare care trece vanadiul într-o valență inferioară. Se recomandă utilizarea acidului oxalic în exces, final obținîndu-se oxalatul de vanadil. După adăugarea soluțiilor apoase din ceilalți componenți, excesul de acid oxalic se neutralizează cu hidroxid de amoniu. Se introduce apoi suportul după care amestecul se evaporă la sec sub agitare continuă. Granulele se calcinează la max. 500°C în curent de aer.

d) Depunerea din topitură se face pe unul din suportii menționați, de preferat pe carbură de siliciu (91,155). Compoziția activă formată dintr-un amestec de V_2O_5 (60-90%)

și/sau TiO_2 , SnO_2 , WO_3 (10-40%) se depune în porțiuni pe un suport încălzit la min. $800^\circ C$ într-un cuptor rotativ.

Recuperarea vanadiului și ale altor elemente valoroase conținute în catalizatorii epuizați se face prin calcinare în alcalii și extracție cu apă caldă (156).

În toate cazurile cele mai bune randamente în DAPM se obțin utilizând durenul drept materie primă. Ținându-se cont de analogia dintre structura acestuia și a o-xilenului, inițial oxidarea durenului la DAPM s-a făcut în condițiile recomandate pentru oxidarea o-xilenului la anhidridă ftalică (157,158) în care caz randamentul este de max. 20% mol., restul materiei prime oxidându-se pînă la oxizi de carbon. S-a observat că mărirea excesului de aer pînă la 28 ori față de cantitatea stoichiometric necesară contribuie la creșterea randamentului în DAPM.

Variindu-se în limite largi raportul aer/duren, temperatura de reacție și timpul de contact, cercetătorii sovietici au realizat utilizînd V_2O_5 topit drept catalizator, un randament de 57% mol. în următoarele condiții: debit duren 207 g/l.cat.oră, debit aer 48000 l/l.cat.oră, timp de contact 0,033 s., temperatura $395^\circ C$ (124).

Condițiile de lucru variază mult cu tipul de catalizator utilizat. Astfel, firma Standard Oil care deține pioneratul acestui procedeu, în cazul unui catalizator depus pe carbon, conținînd 0,1 % sulfat de potasiu, recomandă următoarele condiții de oxidare a durenului: viteză volumetrică 2000-3000 l.aer/l.cat.oră, concentrația durenului 0,05-0,1 moli la 100 moli aer, temperatura în stratul catalitic $440-450^\circ C$; randamentul nu este precizat. Pe un catalizator asemănător însă neconținînd sulfat de potasiu, condițiile prescrise sînt mult diferite: viteză volumetrică 11000 l/l.oră, concentrația durenului 0,2 mol., temperatura în strat max. $566^\circ C$; randamentul este de 89% gr.DAPM. La mărirea excesului de aer randamentul crește cu 10-15% în schimb scade productivitatea catalizatorului (159).

Borșcenko și colab. (121) studiînd condițiile de oxidare a durenului pe diferiți catalizatori au constatat că cel

mai bun rezultat (56-62% mol. produse acide) s-a obținut cu un catalizator de V_2O_5 microcristalin la 425 $^{\circ}C$, viteză volumetrică 14000 l/1.oră, concentrația durenului în aer 0,12 0,01% vol. În ceea ce privește puritatea dianhidridei, maximul este deplasat în domeniul concentrațiilor mici de duren (0,1% vol) și a temperaturilor mari de oxidare (450 $^{\circ}C$). Pe același catalizator, oxidarea unui concentrat durenic conținând pînă la 28% pseudocumen și izomeri ai durenului, duce la randamente mai mici de 44% mol.DAPM (130).

Publicații mai recente (127,149) revendică, în cazul oxidării durenului, randamente mari de 119-124,5% gr.DAPM, respectiv 73-76,4% mol., lucrîndu-se în condiții de laborator cu o captare riguroasă a produselor de reacție.

Oxidarea altor tetraalchilbenzeni cu lanțuri alifaticе mai lungi (etil și izopropil) conduc la randamente mai mici în DAPM datorită exotermicității reacției cu consecințe negative asupra selectivității; informațiile de literatură trînd aceste reacții sînt reduse.

Intr-un brevet sovietic (160) se menționează că o serie de 1,2,4,5-tetraalchilbenzeni conținînd grupări etil și izopropil pot fi oxidați în fază de vapori la DAPM în prezență de V_2O_5 microcristalin, fără să se specifice performanțele procesului. Intr-un articol mai recent (161) se precizează că randamentele în acest caz ating 43% mol.DAPM, fiind mai mari în cazul materiilor prime conținînd mai mulți radicali metil.

Literatura de brevete menționează succint catalizatorii și condițiile de lucru pentru oxidarea unor tetraalchilbenzeni avînd grupări alifaticе cu 1...3 atomi de carbon, condițiile de lucru și rezultatele fiind menționate în tab.3 (147).

Pentru comparație final sînt menționate cîteva rezultate obținute cu duren utilizînd același tip de catalizatori.

Prin Oxidare cu aer peste catalizatori conținînd V_2O_5 pot fi transformate în DAPM și substanțe care inițial s-au folosit ca intermediari în procesele de sinteză necatalitice ale acestora și anume: 4,6-diclorometil-m-xilen (162), 4,6-dimetoximetil-m-xilen (132) și 2,5-dimetoximetil-p-xilen (163, 164). Randamentele teoretice sînt cuprinse între 51-68% DAPM,

Tab. 5 Performanțele unor catalizatori de oxidare a tetraalchil-benzenilor la D.F. (147).

MATERIA PRIMĂ	Subst. activă din catalizator.	Temp. de oc	Vit. volum., l/l.oră	Hidrocarb., g/m ³ aer	Rend., %
1,4 Dimetil-2,5 dietil-benzen	V ₂ O ₅	454	12000	10	38
1,4 Dimetil-2,5 diizopropil-benzen	V ₂ O ₅	400	2200	21	22
1,4 Dimetil-2,5 di(etil- sau izopropil) benzen	V ₂ O ₅ + SnO ₂	400	3300	14	52
Idem	V ₂ O ₅ + TiO ₂	400	2500	20	63
Idem	V ₂ O ₅ + WO ₃	400	3500	14	78
Idem	V ₂ O ₅ + WO ₃	395	3200	23	60
1,2,4,5-Tetrametil-benzen (duren)	V ₂ O ₅ + SnO ₂	400	3000	8	119
Idem	V ₂ O ₅ + TiO ₂	390	2200	20	115
Idem	V ₂ O ₅ + WO ₃	380	2600	27	105

mai mari în cazul produșilor metoxilați. Se lucrează cu diluții mari de aer la 400-420°C și viteze volumetrice ridicate de 9000-55000 l/l.oră.

Procedeele descrise folosesc în general viteze volumetrice mari cu consecințe negative asupra gradului de recuperare a DAPM din gazele care părăsesc desublimatoarele. Pentru reținere mai completă a acestora se recomandă răcirea menajată a gazelor de reacție (max.120°C/sec.) astfel încât mărimea cristalelor de DAPM să depășească 10 μ (165). Introducerea unor tuburi Venturi pe traseu ușurează aglomerarea particulelor formate, permițând un grad mai mare de recuperare (166). Tot în acest scop s-a propus și utilizarea unor serpentine cu posibilități de încălzire și răcire interioară care să permită condensarea fracționată a produselor din gaze pe suprafața exterioară a lor (167,168). În prima zonă de captare se pot atinge purități de 98% la un grad de recuperare de 80% (169). DAPM nefiind însă stabilă la temperaturi de peste 250°C (170) se impune o răcire a gazelor de reacție la scurt timp după ieșirea din stratul de catalizator.

În literatura de brevete sînt date și soluții de captare a cristalelor de DAPM aplicabile instalațiilor cu reactoare în strat fluid (171).

Pentru înlăturarea degradării DAPM și reținerea cît mai completă a acestuia din gazele de reacție, s-a propus barbotarea acestora în apă caldă la 60-70°C din care prin concentrare cristalizează acidul piromelitic. Acesta se recrystalizează de 2 ori din apă după care se deshidratează la DAPM (172). Puritatea produsului crește dacă soluția de acid piromelitic se tratează la cald cu cărbune activ (173).

Oxidarea cu aer sau oxigen în cataliză omogenă reprezintă cel mai recent procedeu de sinteză a DAPM via acid piromelitic. Drept catalizatori se folosesc săruri organice de cobalt, mangan sau ceriu în proporție de aprox. 0,1% față de materia primă în prezența unor compuși ai bromului. Reacția se execută într-un mediu format din acid acetic și/sau un ester al acestuia cu un alcool inferior, de ex. acetatul de etil. Oxidarea se face în autoclave cu agitator, proteja-

te la acțiunea corozivă a acidului acetic, timp de cca.4 ore la 140-210°C și presiune pînă la 20 atm. necesară menținerii mediului de reacție în stare lichidă. Presiunea parțială a oxigenului trebuie să fie de min. 0,5 atm.

Randamentele maxime în acid piromelitic sînt de 71% (174), restul materiei prime fiind oxidată numai pînă la faza de acizi di- și tri-carboxilici. Pentru micșorarea perioadei de inducție care durează cca.130 min. se pot utiliza și activatori ca de ex. metil-eti-cetonă, acetaldehidă (175), formaldehidă (176) sau amine (177). Prezența bromului sau compușilor cu brom și a activatorilor menționați poate fi evitată utilizînd cobaltul complexat sub formă de acetyl-acetonat sau acetyl-acetal, asociat cu săruri de hafniu, scandiu, zirconiu, toriu sau gadolinu (178). S-a propus și utilizarea ozonului ca inițiator al reacției de oxidare în prezența catalitică a sărurilor de cobalt (179). Oxidarea unor produși avînd gruparea clormetil, de ex. clormetil-pseudocumenul, necesită condiții mai severe ajungîndu-se la 60 atm. și 250°C (180).

Obișnuit la acest procedeu produsele de reacție nu se separă ci amestecul este tratat cu acid azotic în vederea transformării totale a catenelor alchilice în radicali carboxil. Astfel s-a propus oxidarea cu oxigen a durenului în mediu de acid acetic conținînd acetat de cobalt și mangan în prezența compușilor de brom, pînă la un grad de transformare de 75% a grupărilor metil în carboxil. În faza a 2-a produșii intermediari se oxidează cu acid azotic la 180-200°C amestecul de reacție conținînd peste 90% acid piromelitic(181). O tehnică de lucru asemănătoare este adoptată într-un brevet sovietic (182) unde în prima etapă se utilizează drept catalizator stearetul de cobalt. Oxidarea finală se face cu acid azotic de 17% la 195-205°C timp de 1,5-2ore.

La temperaturi și presiuni ridicate (285°C și min.300 atm.) durenul poate fi oxidat într-o autoclavă la acid piromelitic de către bioxidul de sulf. În prezența catalitică a bromului, iodului sau hidracizilor acestora, reacția decurge de 8 ori mai repede (183). Anhidrizarea acidului piromelitic la DAPM se face prin metodele menționate la cap.2.2.1.

2.3. Purificarea acidului și dianhidridei piromelitice.

Puritatea DAPM rezultată în procedeele descrise nu satisface mai ales în cazul utilizării acesteia la sinteza poliimidelor a căror greutate moleculară este direct influențată de puritatea materiilor prime (184). Pentru obținerea unor poliimide cu termostabilitate ridicată se impune utilizarea unei DAPM de min. 99,5% ("polyimide grade purity").

Procedeele în care se formează inițial acidul piromelitic utilizează purificarea acesteia înainte de anhidrizarea la DAPM, în special în cazul întrebunțării acidului azotic ca oxidant, când acidul piromelitic separat prin cristalizare conține cantități apreciabile de nitroderivați.

Intr-un brevet (185) se recomandă solvirea acidului piromelitic brut în apă și fierbere sub reflux în prezența cărbunelui activ timp de o oră. Filtratul cald se trece printr-o coloană conținând schimbători de ioni (Amberlit IR - 120). Acidul cristalizat după răcire se deshidratează termic obținându-se DAPM de min. 98,5%. Tratatamentul cu schimbători de ioni se aplică și pentru purificarea acidului piromelitic obținut prin procedeul de oxidare cu cromați și bicromați în prezență de CO_2 (186). Utilizarea schimbătorilor de ioni poate fi evitată în cazul în care încălzirea soluției apoase de acid piromelitic în prezența cărbunelui activ se face la $270^{\circ}C$ și presiune corespunzătoare timp de 20 min. (187).

Altă metodă de purificare a acidului piromelitic recomandă contactarea acestuia în fază de vapori la cea. $300^{\circ}C$ cu cărbune activ sau alți adsorbanți (alumină, celit, zeolit, etc.) (188).

În cea ce privește purificarea DAPM, metodele propuse se încadrează într-una din următoarele categorii:

- tratare cu solvenți, în unele cazuri cu formare de complecși moleculari izolabili;
- încălzirea DAPM într-un curent de gaz uscat;
- distilarea sub vid a impurităților urmată de sublimare;

Tratarea cu solvenți este cel mai des utilizată. Astfel, DAPM brută de culoare galben - mare, obținută prin oxida-

rea în fază gazoasă a dimetil-diizopropil-benzenului, se purifică prin spălare cu cantități limitate de cetone (de ex. 20 p. acetonă la 100 p. DAPM brut)(189). După filtrare se obține un produs alb care poate fi utilizat la obținerea poliesterilor și plastifianților însă nu corespunde calitativ pentru sinteza poliimidelor. Recristalizarea dintr-un amestec de acetonă cu acetat de etil (raport volumetric 8:2)(190) sau acetonă cu benzen (raport volumetric 1:0,7)(191) conduce la DAPM având purități mai mari de 99%. În mai multe brevete(192-195) ca solvent se recomandă dioxanul (5 p.gr. la 1 p.DAPM). După filtrare și încălzire sub vid se obține DAPM de înaltă puritate, utilizabilă la sinteza poliimidelor.

Intr-un alt brevet (196) se recomandă folosirea unui amestec dioxan:anhidridă acetică (raport gravimetric 10:1), în care dianhidrida brută se fierbe sub reflux 30 min. Produsul este de puritate înaltă, complet lipsit de acid piromelitic.

S-a propus deasemenea utilizarea unui amestec de metil-etil-cetonă sau acetat de etil în anhidridă acetică.(197). Prin agitare 4 ore la temperatura camerei se obține DAPM de peste 99% conținând max.0,2% acid piromelitic.

Recristalizarea din anhidridă acetică urmată de sublimare în vid este propusă ca metodă de purificare de către cercetătorii Institutului "P.Poni" din Iași obținându-se astfel DAPM de înaltă puritate care conduce la poliimide înalt-moleculare(198).

Prin refluxarea DAPM brute într-un amestec de tetrahidrofuran:benzen(3:7 gravimetric) se obține, după separare și uscare în vid, puritățile solicitate la sinteza poliimidelor (199).

DAPM formează complecși moleculari de tip transfer de sarcină când vine în contact cu unele substanțe donoare de electroni. Fenomenul a fost descoperit de Soka și Sedlatschek (200) și a fost studiat de Ferstading, Toland și Heaton (201). Cercetări spectrofotometrice recente au pus în evidență formarea unor complecși ai DAPM și în cazul tratării acestora cu dioxan (202) sau acetonă (203).

În ultimii ani au apărut o serie de brevete care folosesc capacitatea de complexare selectivă a DAPM cu diferite substanțe în scopul purificării acesteia. Astfel, tratarea DAPM brute cu tetralină la 205°C, filtrare la cald și apoi cristalizare la rece, conduce la obținerea unui complex DAPM-tetralină care descompus termic în vid generează DAPM pură (204). Într-un alt caz produsul brut devolatilizat prin încălzire 8 ore la 200°C, se tratează cu o-xilen și formează un complex galben cristalin care prin încălzire pune în libertate xilenul, rezidiul fiind format din dianhidridă de min.98% (205,206). Efectuarea reacției de complexare în mediu cetonic conduce la DAPM cu purități mai mari (207).

S-a propus și solvirea produsului impur în dimetilformamidă împreună cu cărbune activ (208). După filtrare la cald și răcire, separă un aduct care prin încălzire la max. 170°C se descompune generând DAPM pură.

Capacitatea de complexare a DAPM este folosită și pentru separarea diverșilor compuși aromatici din amestecuri din care sînt mai dificil de separat prin alte metode (209-211). De ex. datorită proprietății de a forma un complex solid cu DAPM, p-terfenilul se poate separa din amestecurile de terfenili izomeri (212).

Încălzirea DAPM brută într-un curent de gaz uscat conduce la îndepărtarea produșilor mai volatili (anhidride cu greutate moleculară mai mică, produși de oxidare parțială) permițînd obținerea unei dianhidride pure. Metodele brevete (213-215) revendică utilizarea unui gaz nereacționabil cu DAPM (obișnuit aer) debitul gazului, temperaturile și timpul de trecere fiind variabile; de ex. 150 l.gaz/kg.DAPM la max. 200°C, timp de 10-22 ore.

Dependența dintre temperatura t la care impuritățile sînt selectiv îndepărtate și presiunea de lucru p în mm.col. Hg, poate fi exprimată prin relația empirică (216):

$$\frac{3740}{9 - \log p} - 220 < t < \frac{3780}{9 - \log p} - 200$$

O variantă a acestei metode, aplicabilă în cazul oxidării cu aer a tetraalchilbenzenilor, constă în captarea

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

DAPM într-un colector menținut la 140-160°C (217). Metoda se aplică și la purificarea produsului rezultat prin oxidarea cu acid azotic a octahidroantracenului, în care caz acesta se topește la 300°C într-un vas închis (0,5 at) în care se introduce aer fierbinte la cca. 300°C. DAPM purificată se colectează din gazele care părăsesc utilajul, prin desublimare în filtre saci din fibre de sticlă menținute la temperaturi deasupra punctului de rouă (218, 219).

Purificarea prin distilarea sub vid a impurităților urmată de sublimarea DAPM s-a aplicat la dianhidrida brută rezultată prin oxidarea durenului (10-23% impurități) și are loc în 3 faze: eliminarea prin distilare a impurităților volatile la 6 presiune reziduală de 350 mm.col.Hg, urmată de a 2-a distilare la 45-55 mm.col.Hg și final sublimarea DAPM din reziduu la 1-2 mm.col.Hg (temperatura maximă 300-310°C). Metoda nu este aplicabilă unui produs conținând sub 60% DAPM. Dianhidrida obținută are 96-99,2% DAPM, puritate insuficientă pentru sinteza poliimidelor iar randamentele nu depășesc 50% (220). Efectuarea operațiilor în prezența unui ulei mineral care să diminueze rezinificarea DAPM în blazul coloanei la temperaturile de lucru (min. 300°C) nu conduce la obținerea unei DAPM suficient de pure.

2.4. Sinteza esterilor acidului piromelitic și utilizarea acestora ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil).-

Sinteza piromelitaților și întrebuințarea lor ca plastifianți pentru PVC nu a făcut pînă în prezent obiectul unui studiu sistematic. Subiectul este succint menționat, cu precădere în literatura de brevete care prezintă în principal proprietățile și aplicațiile ca plastifianți ale esterilor altor acizi organici.

Prima semnalare despre posibilitățile de utilizare a piromelitaților ca plastifianți este făcută în 1934 de Reid și Schwartz într-un brevet aparținînd firmei du Pont (221). Pe lîngă diferiți esteri mici ai unor acizi policarboxilici (ftalați, tartrați, etc.) aceștia recomandă și benzil-etil-piromelitatul ca "agent modifier" pentru rășinile celulozice.

În 1949 Brunner într-un articol tratînd despre 3,5,5-trimetihexanol și derivații săi (222) menționează și esterul acestui alcool cu acidul piromelitic, recomandînd produsul ca plastifiant pentru derivații ai celulozei, acetați polivinilici și PVC. Autorul precizează și cîteva din proprietățile fizico-mecanice ale unui amestec de PVC conținînd 33,3% gr. tetra-(3,3,5-trimetil-hexil)piromelitat comparativ cu același amestec plastifiat cu ftalatul corespunzător. La o rezistență la rupere comparabilă, duritatea amestecului plastifiat cu piromelitat este de aproape 10 ori mai mare și alungirea la rupere cu o treime mai mică. Temperatura de casanță a recepției este de 3°C, cu 13°C mai mare ca a ftalatului, iar valoarea modulului de alungire de 100% cu 35% mai mare în cazul piromelitatului.

În 1962 firma Monsanto brevetează sinteza unor esteri micști ai acizilor policarboxilici prin tratarea esterilor acizi ai acestora cu alchene (de ex. 1-octenă) în prezența unor acizi Lewis (amestec de BF_3 cu oxid de etilenă)(223,224). Alături de obținerea unor ftalați, izoftalați, adipați, etc., este menționată și posibilitatea de sinteză a dibutil-di(2-octil)piromelitatului, neprecizîndu-i-se utilizarea.

În intervalul 1963-67 firma Röhm și Haas (SUA) înregistrează în diferite țări brevete în care se revendică utilizarea tetra(2-etil-hexil)piromelitatului ca plastifiant pentru PVC cu mențiuni asupra caracteristicilor electrice superioare pe care le conferă acesta compoundurilor (225-227). Astfel, rezistivitatea de volum, comparativ cu a amestecurilor plastificate cu ftalatul corespunzător, este de aproape 8 ori mai mare în mediu umed la 60°C și de 4,5 ori mai mare în mediu uscat la 90°C. Esterificarea se face catalitic (acid sulfuric 1,6% față de DAPM) sau termic utilizîndu-se temperaturi pînă la 240°C. Tetra(2-etil-hexil)piromelitatul este recomandat și ca agent de înmuiere la prepararea pastelor de hîrtie (0,25-1% gr. față de hîrtia uscată)(228).

În 1967 firma Continental Oil (SUA) publică un brevet (229) în care sînt prezentați ca o nouă clasă de plastifianți pentru polimerii vinilici, esterii micști ai unor acizi

policarboxilici, în speșă aromatici, cu diverși alcooli dintre care unul este un aril-oxi-alcanol sau aril-alcoxi-alcanol de tipul $C_6H_5-O-C_nH_{2n+1}-(O-C_nH_{2n+1})-OH$ în care n are valori între 0...3. Este exemplificată și obținerea di(fenoxi-propil)-di(2-etil-hexil)piromelitatului, utilizându-se drept catalizator de esterificare acidul p-toluen-sulfonic, apa de reacție îndepărtându-se datorită unui azeotrop cu benzenul. Se evidențiază menținerea proprietăților mecanice ale unor amestecuri a acestui piromelitat cu PVC după îmbătrânire timp de 14 zile la $150^{\circ}C$, condiții în care aceeași compoziție conținând însă di(2-etil-hexil)ftalat se descompune termic.

În complectare, în 1968 apare un brevet (230) în care pentru plastifierea compozițiilor vinilice peliculogene sînt recomandați esteri asemănători ai acizilor policarboxilici conținînd cel puțin o grupare aril-oxi-alcanol. Se revendică utilizarea în acest scop a di(fenoxipropil)-di(tridecil)piromelitatului cu care, într-un compound vinilic, s-au obținut, comparativ cu trimesatul respectiv și di(2-etil-hexil)ftalatul de referință, rezultatele din tab. 4.

Tab.4. Proprietățile mecanice comparative ale unor recepturi de PVC plastifiat, înainte și după îmbătrînire la $150^{\circ}C$ (230).

PLASTIFIANT	Proprietăți inițiale			După 14 zile la $150^{\circ}C$		
	Rezist. rupere psi.	Alungire %	Duritate $^{\circ}Sh$	Rez. rupere psi.	Alungire %	Duritate $^{\circ}Sh$
Di(fenoxipropil)-di(tridecil)piromelitat	1935	250	86	2035	205	2
Di(fenoxipropil)-tridecil-trimesat	1865	245	83	1895	185	7,9
Di(2-etil-hexil)-ftalat	1440	320	69	Descompunere avansată		

În literatura de brevete se menționează și posibilitatea sintezei tetra(alil)piromelitatului din sarea de sodiu a acidului piromelitic tratat cu halogenură de alil într-un mediu conținînd N-derivați metilici sau etilici ai formamidei sau acetamidei (231). Piromelitatul de alil poate fi utilizat

ca agent de reticulare pentru unele rășini ca poli(etil-fumaratul)(232).

Se menționează deasemenea obținerea unor plastifianți pentru pelicule poli(metil-metacrilice) constând din esteri de forma $Ar(COO.CH_2.COOR)_n$ în care R sînt radicali alchil sau cicloalchil conținînd 6...18 atomi de carbon, iar n are valori de 1...4, combinațiile putînd fi deci și esteri piromelitici (233). Exemplele descrise se referă însă numai la ftalați și trimelitați care conduc la lacuri de cuptor cu luciu, duritate și aderență foarte bune, recomandate pentru finisarea caroseriilor auto.

Esterii acidului piromelitic cu butanol și alcooli alifatici monohidroxic superiori (C min.10) au fost brevetați și ca agenți de îmbunătățire a proprietăților de curgere în compozițiile conținînd copolimeri ai clorurii de vinil utilizate la fabricarea discurilor fonografice (234). Cele mai bune rezultate s-au obținut cu tetra(stearil)piromelitat utilizat în proporție de 1,3% gr. față de polimer, în care caz proprietățile de curgere la temperaturi de peste $120^{\circ}C$ se îmbunătățesc cu cca.20%.

Prin epoxidarea cu acid peracetic a piromelitaților alifatici se obțin epoxiesteri care sînt recomandați ca plastifianți și stabilizatori termici pentru PVC (235).

Kuțenko și Bolotina (236) au studiat cinetica oxidării unor plastifianți printre care și tetra(2-etil-hexil)piromelitatul și a găsit că viteza de oxidare a acestuia este comparabilă cu ale tri(2-etil-hexil)trimelitatului și butil-benzilftalatului.

Stojkova și colab. (237) au studiat vitezele de esterificare a celor 4 funcții carboxilice ale acidului piromelitic, arătînd că viteza de reacție crește cu scăderea constantei de disociere a radicalilor $-COOH$. În cazul utilizării DAPM ca materie primă, varianta care interesează practic în cazul sintezei tetraesterilor, cinetica și mecanismul de reacție sînt diferite, astfel încît lucrarea citată reprezintă un interes redus.

Semnalările bibliografice tratînd despre sinteza și proprietățile tetra(metil)piromelitatului (238-241) nu s-au

detaliat, acesta fiind o pulbere albă cristalină cu punct de topire ridicat ($143,6^{\circ}\text{C}$) neutilizabilă ca plastifiant.

Deasemenea nu s-au pus în discuție metodele de esterificare ale DAPM care, în principiu, nu sînt deosebite de cele curent aplicate altor anhidride, în particular anhidridei ftalice, metode competent și detaliat tratate într-o serie de publicații tratînd acest subiect (242, 243, 244).

2.5. Comparație critică a procedeelor de sinteză, purificare și esterificare a dianhidridei piromelitice și justificarea celor luate în studiu.

2.5.1. Sinteza dianhidridei piromelitice.

Autorul și-a propus ca, axat pe materiile prime disponibile în țară, să studieze performanțele tehnologice a 2 procedee de oxidare (catalitic și necatalitic), final urmînd să se facă o analiză-tehnică-economică atît pe baza datelor obținute cît și a celor publicate privind procese similare industrializate.

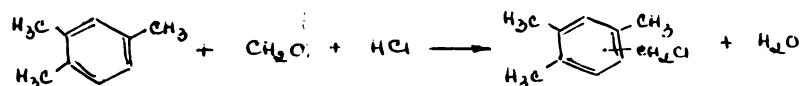
Dintre metodele de oxidare necatalitică în condițiile țării noastre apare ca avantajoasă cea utilizînd acidul azotic. Comparativ cu procedeele folosind alți agenți oxidanți, are o tehnologie mai simplă, productivitate mai mare pe unitate de reactor și nu utilizează substanțe deficitare (cazul cromatilor și bicromatilor).

În cea ce privește materiile prime, oxidarea cu acid azotic a durenului nu este indicată întrucît, datorită condițiilor severe de oxidare a celor 4 grupări metil, se obțin cantități importante de derivați nitrați (cca. 10%) care impurifică produsul și scad randamentul în DAPM. Reiese ca avantajoasă utilizarea unor derivați aromatici parțial metoxilați care, fiind mai ușor solubili în mediul de reacție, permit un control mai bun al procesului nepermițînd variații brusce ale presiunii în sistem. S-a optat pentru utilizarea metoximetil-pseudocumenului întrucît derivații dimetoxilați obținuți din xileni necesită un consum specific de formaldehidă de 2 ori mai mare (și implicit și de acid clorhidric), fără ca prezența celor 2

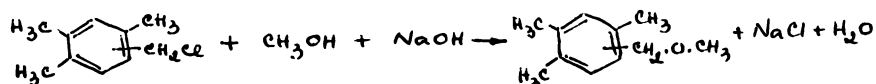
grupări metoxil să prezinte avantaje evidente asupra stabilității procesului de oxidare și calității produsului. În plus, poziția 5 din pseudocumen, puternic activată de prezența a 2 radicali metil în poziția orto și para, permite ca clorometilarea să se facă cu ușurință în absența acidului acetic ca mediu de reacție. Izomerii obținuți în urma clorometilării pseudocumenului nu pot fi însă separați, amestecul urmînd să fie oxidat ca atare cea ce complică faza de separare finală a acidului piromelitic de acizii prehnitic și melofanic obținuți din izomerii 1,2,3,4 respectiv 1,2,4,6 și mărește consumul de acid azotic.

Reacțiile implicate în procesul adoptat comportă următoarele faze:

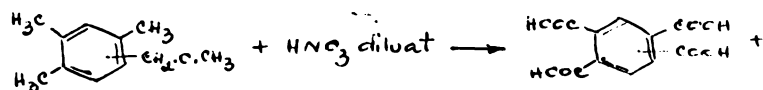
- clorometilarea pseudocumenului cu formaldehidă și acid clorhidric la trimetil-benzil-clorură (amestec de izomeri):



- metoxilarea produsului clorometilat cu alcool metilic în mediu alcalin obținîndu-se trimetil-benzil-eterul:

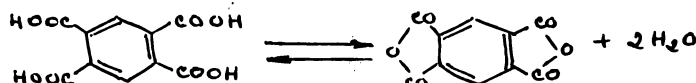


- oxidarea cu acid azotic la temperatura de 185°C și presiunea de 30 atm. a produsului metoxilat la acizi benzen-tetracarboxilici:



+ gaze de reacție (oxizi de azot, CO₂, vapori de apă).

- separarea și anhidrizarea acidului piromelitic la dianhidridă:



Spre deosebire de metoda dezvoltată de Pavelko și colaboratorii (90), metoxilarea clorometil-pseudocumenului s-a făcut în condiții care evită formarea diduril-eterului $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$; oxidarea acestuia la acid piromelitic necesită temperaturi și presiuni mai ridicate ceea ce conduce implicit la formarea unor produși secundari nitrați în nucleu în cantități mai mari (v. cap. 3.2). Oportunitatea utilizării pseudocumenului în locul p-xilenului va putea fi evidențiată prin compararea performanțelor procesului prezentat cu cel realizat la procedeul Bergbau, pentru care există publicate suficiente date comparative.

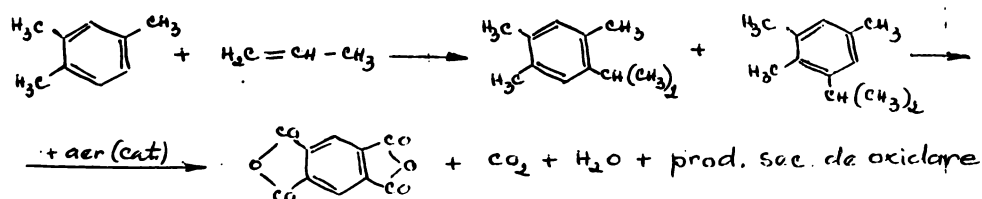
Dintre procedeele de oxidare catalitică reține atenția oxidarea cu aer în cataliză eterogenă a unor tetraalchil-benzeni datorită simplității atât a metodei ca atare (se obține direct anhidrida), cât și a utilajelor folosite confecționate din oțeluri inoxidabile slab aliate similare cu cele aplicate la fabricarea anhidridei ftalice și maleice.

Comparativ cu oxidarea în cataliză eterogenă, oxidarea în cataliză omogenă prezintă dezavantajul unei productivități mai mici (reacția durează în medie 4 ore), a necesității confecționării reactorului din materiale care să reziste, în condițiile de lucru, la acțiunea deosebit de corozivă a acidului acetic, precum și a unor conversii incomplete la tetraacizi a materiei prime. Acest ultim inconvenient ridică problema separării și recirculării în proces a fracțiunii parțial oxidate sau desăvârșirea reacției prin oxidare cu acid azotic și final operația suplimentară de anhidrizare a acidului piromelitic obținut. În plus bromul sau compușii acestuia utilizați în proces au un grad redus de recuperare și sînt deficitari în țară.

În ceea ce privește tetraalchil-benzenul utilizat, randamentele maxime se obțin pornind de la duren. Dat fiind însă disponibilitățile reduse de duren în fracțiunile de reformare

catalitică, pentru tonaje mari se impune și folosirea unei alte surse de tetraalchil-benzeni. În această situație apare oportunitatea utilizării potențialului de pseudocumen disponibil pentru chimizare (min. 70000 t/an), care prin alchilare cu propenă (mai avantajoasă decât metilarea) conduce la un amestec de tetraalchil-benzeni conținând, după rectificare, ca. 80% izomer 1,2,4,5-tetraalchilat.

S-a urmărit deci elaborarea unei tehnologii de oxidare cu aer în cataliză eterogenă a 5-izopropil-pseudocumenului la DAPM. Paralel s-au făcut și oxidări ale durenului la DAPM utilizându-se un catalizator de fabricație proprie în scopul obținerii datelor necesare unui studiu tehnico-economic comparativ al metodelor utilizate. Procesul adoptat comportă următoarele faze: alchilarea catalitică a pseudocumenului cu propenă la un amestec de 5- și 6-izopropil-pseudocumen (catalizator AlCl_3), separarea produșilor tetraalchilați și oxidarea lor catalitică cu aer la DAPM. Reacțiile care au loc pot fi formulate astfel:



Catalizatorul de oxidare trebuie să îndeplinească un dublu rol: oxidarea izomerului 1,2,4,5 la DAPM și arderea totală a izomerului 1,2,4,6 la bioxid de carbon și apă. Procedeele ca atare și un astfel de catalizator nu sînt descriși în literatură. În brevetul firmei Gelsemberg Chemie (147) este menționată posibilitatea oxidării, pe lîngă a altor tetraalchilbenzeni și a 5-izopropil-pseudocumenului, fără însă ca în exemplele citate să fie menționate utilizarea unui amestec de izomeri și a unui catalizator ca cel dezvoltat de autor (148).

2.5.2. Purificarea dianhidridei piromelitice - compararea procedeeilor și justificarea celui adoptat.

Incerocări preliminare de laborator au permis o selecționare a metodelor de purificare a DAPM.

Recristalizarea din solvenți permite o purificare avansată însă cu randamente mici (în medie 60% gr.) și consum apreciabil de solvenți anhidrii. Recristalizările din dioxan și anhidridă acetică s-au folosit la prepararea etaloanelor analitice.

Spălarea produșilor de oxidare cu cantități limitate de acetonă se prezintă ca o metodă deosebit de economică însă dianhidrida are o puritate ce nu depășește 98%, nivel la care utilizările acesteia sînt limitate.

Încălzirea DAPM brute în curent de gaz uscat prezintă un consum energetic ridicat și necesită cantități apreciable de aer uscat, durata unei purificări fiind de min. 10 ore.

Purificarea prin distilare sub vid a impurităților urmată de sublimarea DAPM, necesită instalații complexe, randamentele fiind sub 50%. În cazul efectuării distilării în prezența unui solvent greu (s-a folosit extractul aromatic cu furfurool a unui ulei mineral obținut de la Rafinăria Teleajen), randamentele sînt mai mari în schimb puritatea produsului nu depășește 97% gr. DAPM.

Ca urmare s-a adoptat metoda de purificare prin complexare selectivă a DAPM. Randamentele sînt mai mari decît la procedeele menționate anterior și pot fi supuse purificării produse de reacție avînd min. 40% DAPM, fără ca puritatea produsului final să fie afectată. S-au exclus substanțele din import (tetralină, dimetil-formamidă, anisol) cercetările avîndu-se pe complexarea cu polimetilbenzeni în mediu cetonc. Metoda a făcut final obiectul unui brevet de invenție (270).

În cazul sintezei intermediare a acidului piromelitic (obținut la procedeul de oxidare cu acid azotic) pentru realizarea unei purități a dianhidridei de min. 99% a fost necesară atît purificarea acidului piromelitic (prin recristalizare din apă distilată) cît și a DAPM (spălare cu cantități limitate de dioxan).

2.5.3. Esterificarea dianhidridei piromelitice - compararea procedeeelor și justificarea celui adoptat.

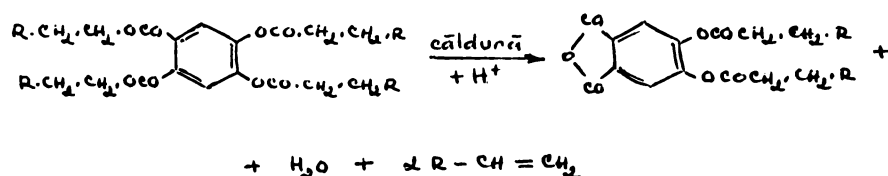
Exceptînd cîteva modificări legate în principal de trecerea pe producții cu reactoare în flux continuu, metodele industriale de preparare a esterilor pentru industria de plastifianți nu au cunoscut schimbări esențiale în ultimele două decenii. În cazul piromelitaților, ținînd cont de particularitățile materiei prime și ale produselor finite, poate fi adoptată una din metodele curent utilizate industrial la sinteza ftalaților.

Esterificarea anhidridelor orto-acizilor aromatici cu alcooli pînă la faza de ester acizi, este mult mai rapidă decît esterificarea acizilor corespunzători cea ce justifică aplicarea exclusivă a anhidridelor drept materie primă. Esterificarea completă a esterilor acizi obținuți în prima etapă, impune fie utilizarea unor catalizatori, fie a unor temperaturi mai înalte. Ultima alternativă este posibilă numai în cazul esterificării cu alcooli $+C_6$ în care caz volatilitatea redusă a componentilor mediului de reacție permite atingerea unei temperaturi de cea. $200^{\circ}C$, respectiv o viteză de reacție acceptabilă; în cazul alcoolilor $<C_6$ esterificarea termică impune lucrul sub presiune, varianta în care economicitatea procesului scade.

Incercări preliminare au arătat că se obțin rezultate bune utilizînd drept catalizator de esterificare acidul p-toluen-sulfonic; folosirea altor acizi (sulfuric, fosforic) conduce la produși mai colorați. Utilizarea drept catalizatori de esterificare a unor săruri sau compuși metalici este nerecomandabilă acolo unde esterul este întrebuintat la fabricarea unor articole cu aplicații electrotehnice (cazul PVC). La utilizarea în același scop a rășinilor schimbătoare de ioni, suspensiile fine de rășini sînt greu de îndepărtat dintr-un produs avînd viscozitatea piromelitaților.

Conducerea sintezei la temperaturi mai înalte, în absența catalizatorilor, s-a făcut numai cînd s-a urmărit obținerea unor proprietăți electroizolante superioare, întrucît

la o prelungire a timpului de reacție la temperaturi mai ridicate, în scopul măririi gradului de conversie, există pericolul colorării pronunțate a esterilor. Aceasta se explică prin proprietatea orto-esterilor aromatici de a se descompune cu formare de produse puternic colorate la temperaturi depășind 180°C, în prezența unui catalizator acid (245). Pot fi implicate un număr mare de reacții, cea mai probabilă fiind piroliza termică catalizată de un acid care, în cazul piromelitaților, trece prin faza de formare a diesterului:



În acest caz formarea produsilor colorați s-ar datora reacțiilor suplimentare pe care le pot da în condițiile de mai sus olefinele rezultate, mai ales în prezența oxigenului atmosferic. Descompunerea termică a esterului este frinată de prezența alcoolului liber și, în consecință, pentru a evita o colorație pronunțată a produsului se impune răcirea finală a amestecului de reacție în atmosferă inertă (azot sau CO₂) în prezența unui exces de alcool, varianta care a fost adoptată.

Metoda de esterificare a anhidridelor aromatice diferă și prin modul de înlăturare a apei de reacție din sistem în scopul deplasării echilibrului în direcția formării esterului. Îndepărtarea apei se poate realiza cu ajutorul unui agent de antrenare lichid cu care să formeze un azeotrop, prin utilizarea unui antrenant gazos lipsit de oxigen, cu ajutorul unui deshidratant introdus în mediu de reacție, lucrând sub vid cu un exces de alcool sau, în cazul în care reactanții și esterul sînt ușor volatili, prin conducerea reacției la temperaturi mai ridicate.

În cazul sintezei esterilor piromelitici cu alcooli alifatici inferiori (< C₆), îndepărtarea apei de reacție s-a făcut prin intermediul unui azeotrop cu toluenul. Utilizarea

unor agenți de antrenare gazoși (nerecuperabili) sau a vidului conduce la pierderi de alcool chiar în cazul unei supradimensionări a aparatului de condensare, iar utilizarea unui deshidratant introdus în mediul de reacție nu este o soluție economică prezentând doar un interes preparativ.

Esterificarea s-a făcut cu alcooli alifatici primari normali și ramificați din seria $C_4 \dots C_9$. În cazul polimerilor vinilici, utilizarea ca plastifianți a unor piromelitați obținuți din alcooli alifatici în afara acestor limite nu prezintă importanță practică. Astfel, tetra(metil)piromelitatul după cum s-a menționat iese din competiție ca plastifiant, iar esterii cu alcooli alifatici primari din seria $C_2 \dots C_3$ conduc la plastifianți cu permanență redusă. În plus, alcoolii etilic, propilic și izopropilic fiind solubili în apă în ori ce proporție complică tehnologia de sinteză (separarea alcoolului în exces necesită operații suplimentare). Piromelitații cu alcooli $+ C_9$ au puncte de congelare ridicate și prezintă față de polimerii vinilici proprietăți de gelificare reduse.

PARTEA EXPERIMENTALA

3. Obținerea produșilor aromatici 1,2,4,5-tetrasubstituiți în vederea oxidării lor la dianhidridă piromelitică.

Pentru sinteza DAFM s-au utilizat ca materii prime pseudocumenul și durenul de natură petrochimică, care pot fi izolați din fracțiunile aromatice grele rezultate în rafinării. Separarea pseudocumenului prin rectificarea fracției aromatice C_9 se aplică la scară semi-industrială la rafinăria Brazi, obținându-se un produs cu o puritate de min. 97% gr. Acesta a fost folosit ca atare la obținerea produșilor aromatici clorometilați necesari sintezei acidului piromelitic, precum și a izopropil-pseudocumenului folosit în sinteza directă a DAFM prin oxidare cu aer în cataliză eterogenă.

3.1. Separarea durenului din fracțiunile aromatice grele.

Tetrametil-benzenii au puncte de fierbere apropiate (duren $195,4^{\circ}$, izoduren $197,2^{\circ}$ și prehniten 205°C) deci o separare prin rectificare nu este indicată. Punctele de topire sînt însă sensibil diferențiate (duren 81° , izoduren $-24,2^{\circ}$, prehniten -65°C) ceea ce permite o separare economică prin cristalizare selectivă.

În vederea determinării potențialului de duren la noi în țară, s-au făcut analizele unor probe reprezentative de fracțiuni aromatice grele colectate din instalațiile de reformare catalitică (rafinăriile Brazi, Pitești și Borzești), de piroliză (rafinăria Pitești) și de izomerizare (rafinăria Brazi). Cromatografic s-au identificat următorii componenți (menționați în ordinea eluției):

- hidrocarburi C_8 și inferioare: parafine, benzen, toluen, etil-benzen, m-, p- și o-xilen, izopropilbenzen;
- fracțiunea aromatică C_9 : n-propil-benzen, m- și p-etil-toluen, 1,3,5-trimetil-benzen, o-etil-toluen, 1,2,4-trimetil-benzen (pseudocumen), 1,2,3-trimetil-benzen;
- fracțiunea aromatică C_{10} : m-, p- și o-dietil-benzen, n-butil-benzen, 1,3- și 1,4-diizopropil-benzen, 1,2,4,5- și 1,2,3,5-tetrametil-benzen (duren și izoduren).

În tab.5 reprezentînd datele acestor determinări sînt menționați numai componenții ai căror separări ar prezenta interes dat fiind cantitățile existente și perspectivele imediate de chimizare și anume:

- m- și p-etil-toluen (dehidrogenare la metil-stiren);
- pseudocumen (oxidare la acid trimelitic și obținerea unor intermediari pentru sinteza DAPM);
- o-, m- și p-dietil-benzen (dehidrogenare la divinil-benzen);
- tetrametil-benzeni (oxidare la tetraacizi și anhidridele aromatice corespunzătoare).

Metoda analitică utilizată, respectiv cromatografia în fază gazoasă pe o coloană de 4,5 m. umplută cu Carbowax 20M adaos 10% pe Chromosorb W, nu permite separarea izodurenului de duren, astfel încît valorile din tabel reprezintă suma celor

Tab.5. Hidrocarburi aromatice C_9-C_{10} prezente în fracțiunile aromatice grele rezultate în rafinările din țară (valori medii 1972, % gr.).

COMPONENT	Rafinăria Brazi			Raf. Pitești	R. Borzești	
	Ref. cat.	MPX	Izomeriz.	Ref. cat. Piroliză	Rf. cat.	
Aromate C_9	69,5	65,0	63,1	54,3	11,7	46,1
din care:						
m+p-etil-toluen	16,5	23,2	4,9	19,8	2,4	14,7
pseudocumen	38,8	19,2	38,2	17,6	4,8	15,2
Aromate C_{10}	4,2	14,9	10,4	7,3	6,3	15,5
din care:						
dietil-benzeni	2,35	9,1	5,8	3,7	4,4	8,5
duren+ izoduren	1,02	2,68	0,32	1,77	0,13	3,3

doi izomeri. În scopul obținerii unor timpi de retenție cât mai diferiți, s-a utilizat drept suport Chromosorb G caracterizat printr-o suprafață specifică mai mică, iar cantitatea de fază staționară (Carbowax 20M) s-a micșorat la 5%. Utilizând o coloană de 8 m. montată într-un cromatograf Willy-Giede cu amestecuri sintetice cu amestecuri sintetice s-a reușit să se obțină rezoluții satisfăcătoare care să permită determinarea cantitativă a izomerilor prezenți în limitele unor erori de $\pm 3\%$ (246). În fig.4 este reprezentată o cromatogramă tipică obținută în condițiile menționate.

Revenind la tetrametil-benzenii conținuți în fracțiunile aromatice C_{10} s-a constatat că, în majoritatea cazurilor, raportul izoduren : duren este de aprox. 1,6 iar cantitățile de prehniten sînt foarte mici (sub 0,07% gr.). În general, în fracțiunile analizate, cantitățile de duren nu depășesc 2% gr., cantități mai apreciabile găsindu-se în fracțiunile aromatice grele rezultate din instalația de reformare catalitică de la rafinăria Borzești.

Cu toate că la nivelul actual de prelucrare al rafinăriilor din țară potențialul de duren în fracțiunile investigate depășește 3000 t/an, izolarea acestuia în condiții econo-

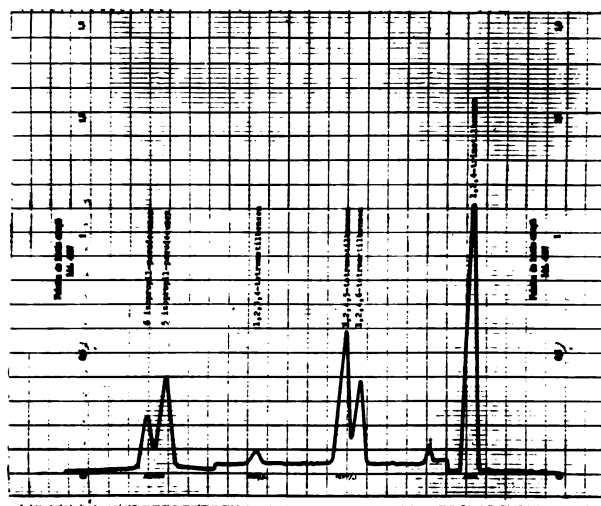


Fig.4. Cromatograma unui amestec de tetraalchil-benzeni.

mice implică separarea și chimizarea cel puțin și a celorlalte hidrocarburi aromatice menționate în tabel. În prezent rafinările lucrează în condiții care să asigure cantități cât mai mari de hidrocarburi aromatice C_8 și inferioare care au în prezent chimizarea asigurată, fracțiunile grele fiind utilizate exclusiv ca benzine cu cifre octanice ridicate. Există însă posibilitatea modificării parametrilor de lucru în sensul obținerii unor produse mai bogate în fracțiuni C_9 , respectiv în duren, în cazul în care această direcție de lucru se va dovedi avantajoasă.

Experimentările privind separarea durenului prin cristalizare s-au făcut utilizând materia primă cu cel mai ridicat conținut în duren colectată din blazul coloanei 1 dela instalația de reformare catalitică a rafinării Borzești, având următoarea compoziție:

Total parafine, naftene și aromate C_8 și inf.....	46,54
1,3,5-Trimetil-benzen (mesitilen).....	7,72
1,2,4-Trimetil-benzen (pseudocumen).....	15,55
1,2,3-Trimetil-benzen (hemimeliten).....	5,41
1,2,4,5-Tetrametil-benzen (duren).....	1,67
1,2,4,6-Tetrametil-benzen (izoduren).....	2,65
Alte hidrocarburi aromatice $C_9 - C_{10}$	20,46
	100,00 %

Materia primă s-a supus unei fracționări pe o coloană de laborator tip Bruun având 12 talere teoretice cu o rație de reflux de 10/1. S-a colectat fracțiunea cuprinsă între 188-202°C (aprox. ±7°C în jurul punctului de fierbere al durenului) având un conținut de 18,8% duren. Acesta s-a răcit sub o slabă agitare la -50 + -60°C (zăpadă carbonică în acetona). Cristalizarea durenului la această temperatură are loc relativ rapid mai ales dacă se însămânțează câteva cristale de duren separate anterior. Amestecul se filtrează repede printr-o pîlnie Büchner obținându-se un concentrat de cca. 50% duren. Soluția mamă având 4-6% duren se reintroduce la fracționare. Cristalele din pîlnie sînt lăsate să se încălzească încet la temperatura camerei, menținându-se un ușor vid (trompă de apă) necesar colectării unei soluții conținând 10-14% duren care deasemenea s-a reintrodus la fracționare. Conținutul de duren în soluția mamă crește cu mărirea vitezei de încălzire. La o concentrație în duren de peste 15% acesta se amestecă cu porțiunea aromatică rectificată și se supune direct cristalizării prin răcire.

Cristalele rămase pe filtru conțin 85-87% duren. Prin recristalizare din toluen (0,5 p.gr. toluen la 1 p.gr. duren brut) se obține duren de 98% (p.t. 78°C). Randamentul de separare calculat față de cantitatea de duren existentă în fracțiunea aromatică inițială este de 70%. Prin spălări repetate pe filtru a cristalelor de duren cu cantități limitate de toluen (max. 0,65 p.gr. toluen la 1 p.gr. duren) în timpul încălzirii cristalelor în intervalul -20 + -5°C, s-au obținut aceleași purități ca și în cazul cristalizării din toluen însă cu un randament final de numai 60%.

Intr-o altă variantă de lucru, concentratul conținând 50% duren s-a supus la încă 2 topiri și cristalizări succesive obținându-se final un duren de 96,7% (p.t. 77,4°C). Soluția mamă de la a 2-a cristalizare conținând sub 15% duren, se reintroduce la fracționare în timp ce soluția rezultată la ultima cristalizare, făcută la 35-40°C și conținând pînă la 20% duren, se introduce în prima fază de cristalizare. Randamentul de separare al durenului colectat față de cantitatea existen-

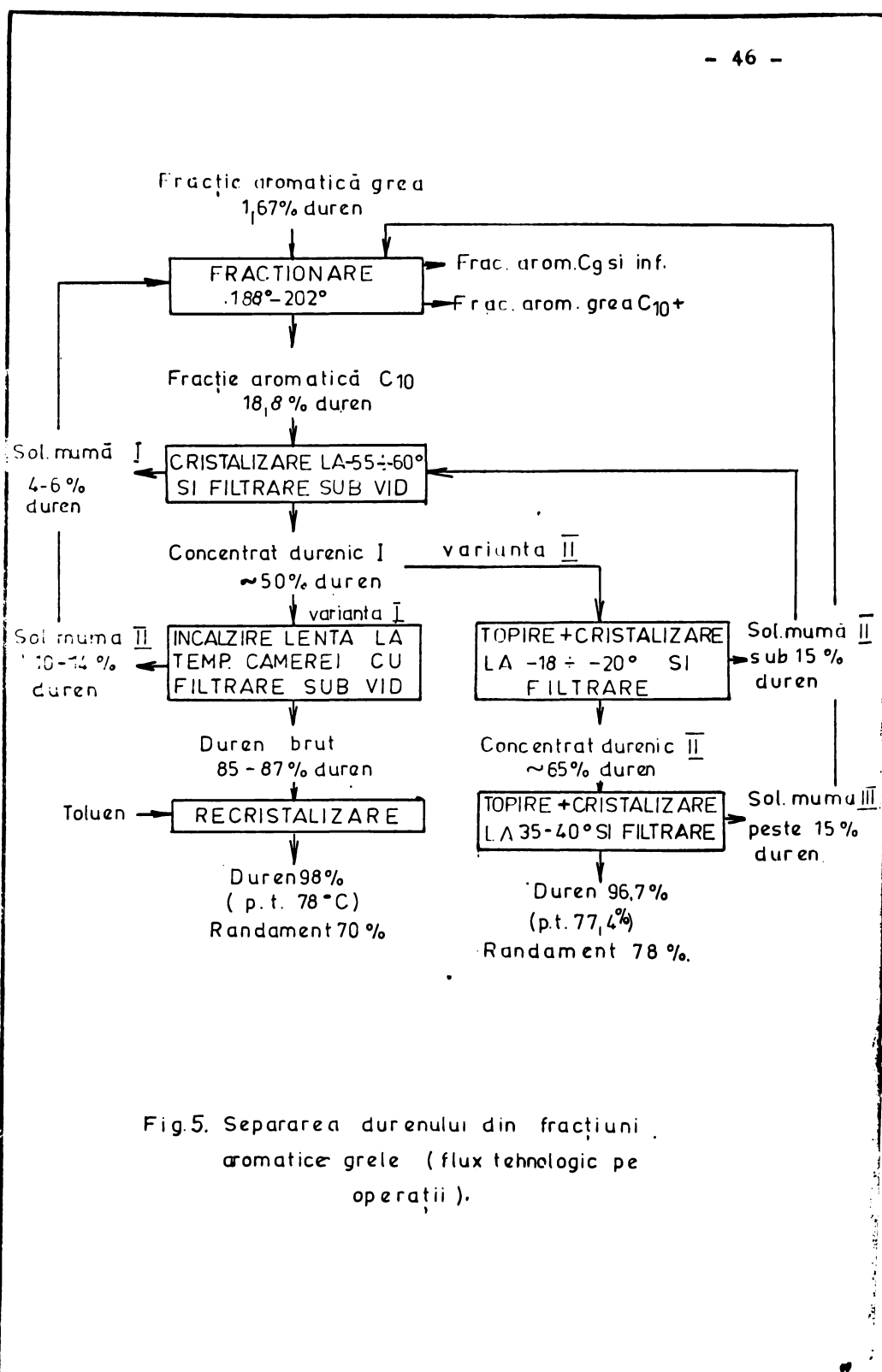


Fig.5. Separarea durenului din fracțiuni aromatică grea (flux tehnologic pe operații).

tă inițial în fracțiunea aromatică C₁₀ este de 78%.

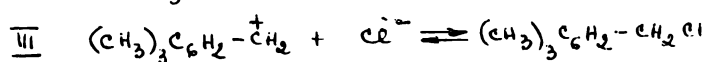
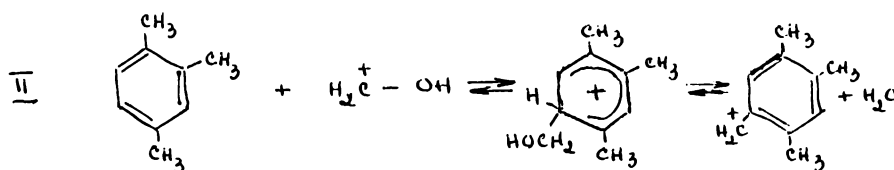
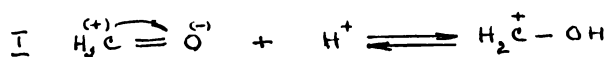
Fluxul tehnologic pe operații pentru ambele variante de lucru aplicate este redat în fig. 5. Se menționează că durenul comercial are o puritate de 95% iar randamentele de recuperare specificate în literatura de brevete sînt de 82-85%.

Prin metodele indicate s-au preparat 2 kg. de duren de min. 98% gr. care s-au utilizat în faza de oxidare catalitică la DAPM.

3.2. Sinteza trimetil-benzil-clorurii și trimetil-benzil-eterului.

Clorometilarea pseudocumenului se face relativ ușor la temperatura de 60-80°C prin tratare cu paraformaldehidă în proporție stoichiometrică sau într-un mic exces, într-o soluție de acid clorhidric prin care se barbotează acid clorhidric gazos, timp de 6 ore. Pentru precizarea condițiilor optime de sinteză a trimetil-benzil-clorurii s-a făcut un succint studiu al principalilor parametri, studiu care la rîndul său a necesitat perfectarea unei metode de analiză.

Acidul clorhidric utilizat în reacția de clorometilare, în afară de reactant gazos joacă și rolul unui catalizator protonic, reacția avînd loc în 3 etape:



Prezența unei specii active electrophile $\text{H}_2\overset{+}{\text{C}} - \text{OH}$ are drept consecințe fixarea preferențială a acestuia în poziția 5 în care densitatea de electroni este maximă datorită efectului inductiv +I exercitat de grupările metil. Același influențe este supusă și poziția 3 în care caz însă substituția

decurge mai greu datorită unui efect de împiedecare sterică cauzat de volumul relativ mare al substituentului. Poziția 6 fiind situată orto față de numai o grupare metil, restul grupărilor metil fiind în poziția meta, substituția la nucleul aromatic va decurge cu o viteză mai mică. Este de asemenea posibilă și formarea unor derivați diclormetilați ai pseudocumenului, substituit cel mai probabil în pozițiile 3 și 5.

Pentru determinarea cantitativă a izomerilor în amestecul de reacție, în literatură (247) se recomandă hidrogenarea catalitică a grupărilor clormetilice la grupări metil, final analizându-se cromatografic metil-benzenii obținuți. Analiza cromatografică directă a produșilor clormetilați nu se poate face din cauza tendinței acestora de a condensa cu eliminarea de acid clorhidric sub influența temperaturii existente în aparat.

Mult mai practică este transformarea compușilor clormetilați $R-CH_2Cl$ în compuși metoxilați $R-CH_2OCH_3$ prin tratare cu metanol în mediu alcalin, ultimii având o stabilitate termică suficient de mare pentru a rezista temperaturilor dezvoltate în cromatograf.

Pentru o separare cât mai netă s-au studiat mai multe faze staționare, cele mai bune rezultate obținându-se cu o coloană de 1 m. și diametrul interior 3 mm. umplută cu Cromosorb W impregnat 10% cu ulei siliconic SE 30. Analiza durează numai 7 min. la o temperatură inițială a coloanei de 180°C, programată cu 6°C/min. până la 250°C. În aceste condiții de temperatură înaltă, debit mare al gazului purtător și durată mică a trecerii componentelor prin coloană, nu se evidențiază produși de transformare termică. În fig.6 este prezentată o cromatogramă tipică a unui amestec de reacție.

Efectele termice ale reacțiilor de mono- și diclormetilare a pseudocumenului nu sînt menționate în literatură. Pentru calculul acestora s-a folosit legea lui Hess utilizînd căldurile de formare ale substanțelor implicate în reacție. Intrucît datele termochimice în condiții standard ale produșilor mono- și diclormetilați nu sînt publicate, acestea s-au estimat prin metoda contribuțiilor de grup a lui Benson (248), modul de calcul fiind dat în tab. 6.

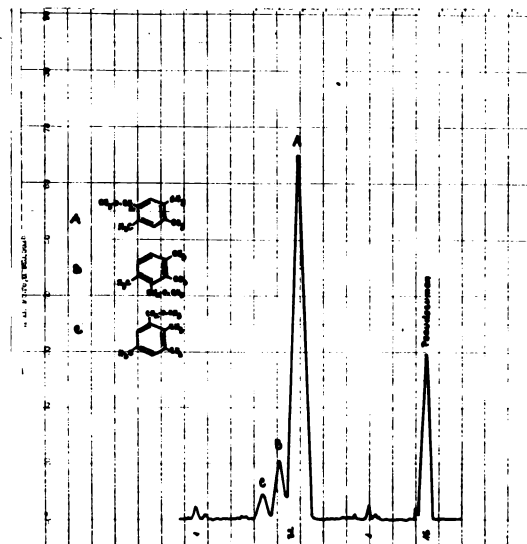
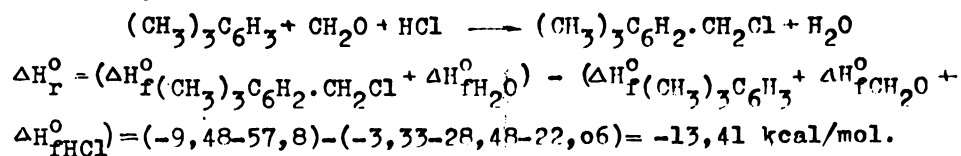


Fig.6. Cromatograma unui amestec de reacție rezultat la clorometilarea pseudocumenului.

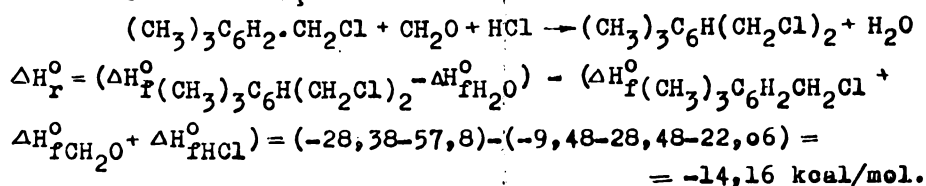
Tab.6. Calculul datelor termochimice pentru produsele de clorometilare a pseudocumenului (după Benson).

Substanța	Grupări	H_f° , kcal/mol	S° , gibbs/mol.
	6 $[C_B-(C_R)]$	6(4,96)	6(-8,64)
	2 $[C_B-(H)]$	2(3,30)	2(11,53)
	3 $[C-(H)_3(C)]$	3(-10,08)	3(30,41)
	$C-(Cl)(C)(H)_2$	-15,6	37,8
		-9,48	100,25
	6 $[C_B-(C_R)]$	6(4,96)	6(-8,64)
	$C_B-(H)$	3,30	11,53
	3 $[C-(H)_3(C)]$	3(-10,08)	3(30,41)
	2 $[C-(Cl)(C)(H)_2]$	2(-15,6)	2(37,8)
		-28,38	126,52

Calculul entalpiilor pentru reacțiile în cauză sînt date mai jos:



Pentru reacția de diclorometilare vom avea:



Exotermicitatea reacției de clorometilare poate fi sensibil redusă de energia de depolimerizare a paraformaldehidelor industriale HO-(CH-O)_{10...50}-H care s-a utilizat la sinteze. Aportul acestei reacții este apreciabil cunoscîndu-se că în stare lichidă formaldehida polimerizează la punctul de fierbere (-19°C) cu degajarea unei cantități de căldură de 36,7 kcal/mol.

Se constată că variația entalpiei de reacție pentru cele două trepte care conduc la produși mono- și diclorometilați este sub 1 kcal/mol. ceea ce demonstrează că practic randamentele în produsul dorit nu vor fi influențate de temperatură ci numai de raportul molar al reactanților. De aici se poate concluziona că pentru obținerea unor randamente mari în produs monoclorometilat și evitarea celui diclorometilat este indicat să se lucreze la rapoarte stochiometrice pseudocomen: :formaldehydă de 1:1 molar.

În ceea ce privește cantitatea necesară de acid clorhidric (reactant și catalizator), din mecanismul de reacție menționat anterior rezultă că creșterea concentrației de protoni conduce la o mărire a concentrației speciei active $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ și implicit a vitezei de reacție. Într-adevăr, prin mărirea cantității de acid clorhidric, la un amestec echimolecular de pseudocomen și formaldehydă, la temperatura de 80°C și timp de reacție 150 min., rezultă următoarea cantitate procentuală de clor legat organic:

<u>Moli HCl:</u>	2,7	3,6	4,5	5,5
<u>% clor :</u>	16,2	17,1	18,5	19,8

Peste limita de 5,5 moli HCl conținutul de produși diclorometilați depășește 4% gr. Un conținut mai ridicat de HCl nu este indicat nici din punct de vedere al productivității utilajului astfel încât se recomandă un raport pseudocumen: formaldehidă:acid clorhidric de 1:1:5,5. Întrucât cantitatea de HCl scade treptat în timpul reacției, pentru menținerea unei concentrații constante de 33-35% HCl, prin amestecul de reacție s-a barbotat un curent slab de acid clorhidric gazos obținut prin picurarea acidului sulfuric concentrat într-o soluție de 35% gr. HCl.

Procentul de clor legat organic crește cu temperatura până la 80°C după care începe să scadă. Lucrându-se în intervalul 60-90°C la un raport molar pseudocumen:CH₂O:HCl de 1:1:5,5 și timp de 150 min. se obțin următoarele rezultate:

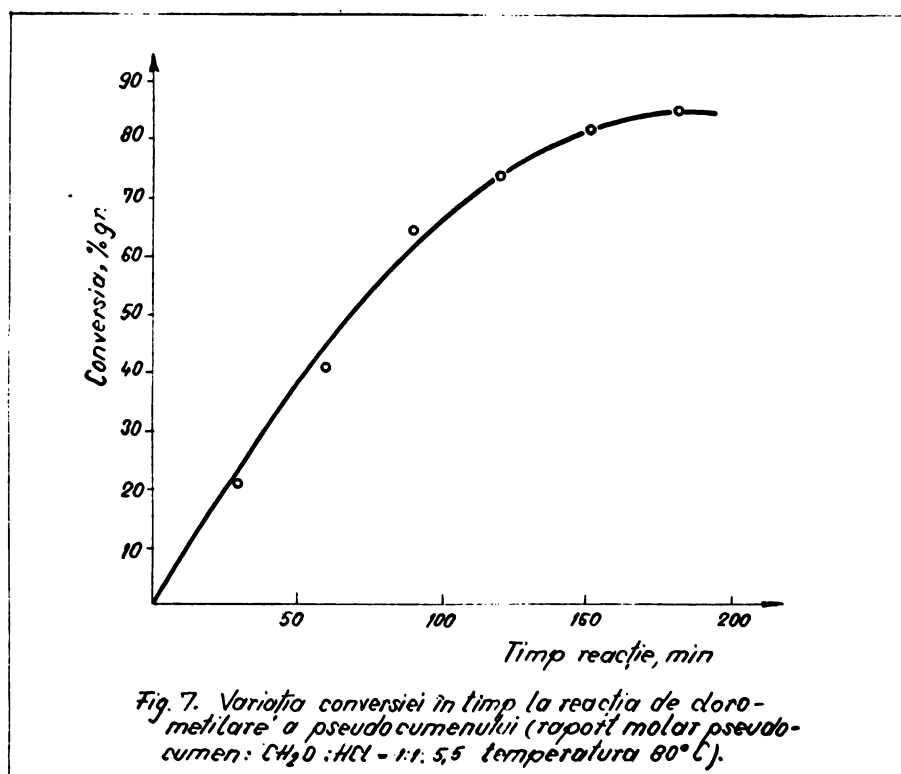
<u>Temperatură, °C:</u>	60	70	80	90
<u>% clor :</u>	16,4	17,6	19,1	18,7

La 90°C se observă o desorbție de acid clorhidric din masa de reacție cea ce explică scăderea procentului de clor legat organic. Temperaturi mai mari de 80°C implică aplicarea suprapresiunii. Acest aspect nu a putut fi studiat datorită lipsei unei aparaturi de presiune rezistente la acțiunea acidului clorhidric umed.

La temperaturi de 80°C și rapoartele molare stabilite ca optime, curba conversie-timp la durate de reacție de peste 180 min. tinde să se aplatizeze (fig.7) ceea ce denotă că o mărire a timpului de reacție peste această limită nu este avantajoasă ci, din contră, poate favoriza apariția unor produși secundari diclorometilați.

Amestecul de reacție obținut în condiții optime, respectiv raport molar pseudocumen:CH₂O:HCl de 1:1:5,5 temperatură 80°C și timp de reacție 180 min., este constituit în % gr. din: 78-80% trimetil-benzil-clorură, 6-7 produs diclorometilat, 10-12 pseudocumen nereacționat, 2-3 hidrocarburi aromatice C₈-C₉ clorometilate conținute ca impurități în materia primă.

Separarea amestecului de trimetil-benzil-cloruri s-a realizat prin rectificare pe o coloană Bruun (10 talere teoretice), sub vid, astfel încât temperatura în blaz să nu depășească 150°C , limită peste care clormetil-pseudocumenul formează polimeri cu degajare de acid clorhidric.



Amestecul de izomeri clorometilați nu poate fi separat prin rectificare întrucât distilă într-un interval de numai 3°C ($106 - 109^{\circ}\text{C}$ la 10 mm.col.Hg). Raportul între cei 3 izomeri determinat cromatografic prin metoda menționată este:

- izomer 1,2,4,5 : 79,0% greut.
- izomer 1,2,3,4 : 18,0% greut.
- izomer 1,2,4,6 : 3,0% greut.

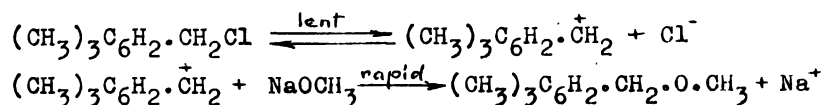
Amestecul a fost prelucrat ca atare. În tab.7 este dat bilanțul de materiale rezultat la obținerea unui kg. de trimetil-benzil-clorură (amestec de izomeri).

Tab.7. Bilanț de materiale - reacția de clorometilare a pseudocumenului la trimetil-benzil-clorură.

Materiale intrate			Materiale eșite		
Denumirea	Cant.,g.	%gr.	Denumirea	Cant.,g.	%gr.
Pseudocumen 100%	952	12,7	Trimetil-benzil-clorură	1000	13,45
Paraformaldehidă	166	2,25	Pseudocumen	90,5	1,212
Ac.clorhidric sol.35%	4020	54,1	Bisclorometil-pseudocumen	90,6	1,215
Ac.clorhidric gazos	300	4,05	HCl sol.34-35%	4140	55,6
NaOH sol. 3%	1000	13,45	Aldehidă formică	21	0,283
Apă de spălare	1000	13,45	Ape reziduale	2000	26,9
			Pierderi	95,9	1,34
	7438	100,00		7438	100,00

Transformarea trimetil-benzil-clorurii în trimetil-

benzil-eter s-a realizat prin tratare cu metanol în mediu alcalin (metoxilare). Reacția este o substituție nucleofilă (mecanism SN_1) în care, după o etapă lentă determinantă de viteză care constă în ionizarea trimetil-benzil-clorurii cu formarea unui carbocation, are loc reacția rapidă a acestui intermediar cu alcoolatul de sodiu format din metanol și NaOH, respectiv:



La 80°C reacția are loc rapid, constatându-se după 15 min. că tot clorul a fost substituit. Pentru a menține metanolul în sistem, la această temperatură este necesar lucrul sub o ușoară suprapresiune (cca. 2 atm.).

S-a lucrat cu un exces mare de metanol (de 6 ori cantitatea stoichiometric necesară) pentru a preîntîmpina hidroliza alcalină a trimetil-benzil-clorurii la trimetil-benzil-alcool. S-a constatat că formarea acestuia din urmă este favorizată și de mărirea cantității de NaOH la peste 1,2 moli/mol trimetil-benzil-clorură și mărirea temperaturii de lucru la 115-120°C. Aceste considerente au condus la stabilirea ca optim a raportului molar între reactanți trimetil-benzil-clorură: metanol:NaOH de 1:6:1,2 și a temperaturii de lucru de 80°C.

În cazul formării unor cantități apreciabile de trimetil-benzil-alcool poate avea loc și eterificarea acestuia. De remarcat însă că nu numai produsul metoxilat ci și alcoolul și eterul respectiv conduc, prin oxidare cu acid azotic, la acid piromelitic. Totuși o compoziție eterogenă a materiei prime este mai puțin recomandată datorită condițiilor specifice de oxidare impuse de prezența diferiților compuși, condițiile optime de oxidare la acid piromelitic variind de la caz la caz. Experimentări cu aspect mai mult calitativ au arătat că, pentru aceiași conversie, în cazul unui amestec având oca. 20% diduril-eter sînt necesare presiuni de lucru cu aprox. 20% mai mari decît în cazul produsului metoxilat, cea ce are ca urmare formarea unei cantități suplimentare de produși nitrați în nucleul aromatic.

Sinteza trimetil-benzil-eterului s-a făcut într-o autoclavă prevăzută cu încălzire electrică exterioară, serpentină interioară pentru răcire cu apă și agitator eficient. Încălzirea se utilizează numai pentru amorsarea reacției la 65-70°C. În cîteva minute amestecul se răcește la 20-25°C, se filtrează pentru separarea clorurii de sodiu formate și se distilă în vederea recuperării excesului de metanol care se reutilizează în proces.

În tab.8 este dat bilanțul de materiale în vederea obținerii unui kg. de trimetil-benzil-eter. Analizele cromatografice au arătat că raportul între izomeri se menține același ca și în cazul materiei prime.

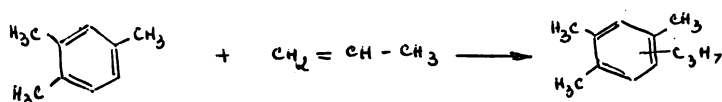
Tab.8. Bilanț de materiale - reacția de metoxilare a trimetil-benzil-clorurii la trimetil-benzil-eter.

Materiale intrate			Materiale ieșite		
Denumirea	Cant., g.	%gr.	Denumirea	Cant. g.	%gr.
Trimetil-benzil-clorură	1028	40,7	Trimetil-benzil-eter	1000	39,6
Alcool metilic	1200	47,5	Alcool metilic	950	37,6
Hidroxid de sodiu	300	11,8	NaOH-NaCl-H ₂ O	528	21,0
			Pierderi	50	1,8
	2528	100,0		2528	100,0

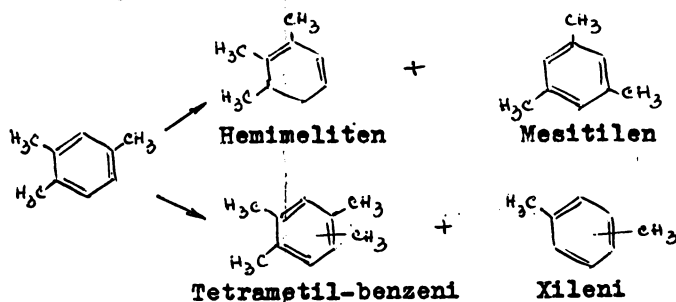
3.3. Sinteză izopropil-pseudocumenului.

Sinteză izopropil-pseudocumenului s-a făcut prin alchilarea pseudocumenului cu propenă în prezența catalitică a clorurii de aluminiu, în sistem gaz-lichid (barbotarea propenei prin amestecul de pseudocumen - catalizator). Reacția de alchilare este însoțită de reacții de izomerizare și disproporționare catalizate de asemenea de clorura de aluminiu, respectiv:

- reacție principală de alchilare



- reacții secundare de izomerizare și disproporționare



Sistemul devine mai complex dacă ținem seama și de reacțiile care pot interveni la conversii mai ridicate ca de ex. reacții de alchilare a hidrocarburilor rezultate prin izomerizarea și disproporționarea pseudocumenului, reacții de diizopropilare, reacții de tranșalchilare, etc.

Considerente teoretice legate de substituția în nucleul aromatic și de natură sterică conduc la următoarele concluzii:

- Poziția 5 a pseudocumenului are cea mai mare densitate de electroni deci se va alchila preferențial cu reactivi electrofili de tipul radicalului izopropil.

- Posibilitatea de a obține un produs având radicalii alchil în poziții vicinale (1,2,3,4) este minimă datorită împiedicărilor sterice întâmpinate la introducerea radicalului izopropil între 2 radicali metil; din același motiv obținerea unor produși dialchilați este îngreunată.

Ca urmare pseudocumenul alchilat va conține practic numai 5-6% (- izopropil-pseudocumen).

Pentru a evidenția factorii care pot favoriza reacția principală de alchilare sînt succint discutate datele termodinamice și cinetice, publicate în literatură, referitor la principalele reacții implicate (43, 249, 85).

Din valorile găsite la 300°K rezultă o exotermicitate pronunțată a reacției de alchilare a pseudocumenului (-25,5 kcal/mol) comparativ cu reacțiile de disproporționare (-1,3 kcal/mol) sau izomerizare a acestuia (cca. 1 kcal/mol); diferențele entalpiilor arată posibilitatea de influențare selectivă asupra reacțiilor prin acționare asupra temperaturii.

Datorită prezenței activanței a radicalilor metil, viteza reacției de alchilare este mare chiar la temperaturi joase comparativ cu celelalte reacții a căror viteză este apreciazabilă la temperaturi mai ridicate. Ca urmare izopropilarea pseudocumenului trebuie condusă la temperaturi sub 50°C și la conversii, respectiv timpi de reacție, nu prea mari. În acest domeniu de temperaturi constantele de echilibru au valori mari, deci practic alchilarea poate fi considerată ireversibilă comparativ cu reacțiile secundare de izomerizare și disproporționare a căror constante de echilibru sînt mici și variază lent cu temperatura (reacții reversibile).

Procesele de alchilare a hidrocarburilor aromatice sînt în general în reacții de control difuzional, viteza globală a procesului fiind limitată de coeficientul de solubilitate al olefinei în fază lichidă. Pentru ca alchilarea pseudocumenului să decurgă cu viteză mare este necesar să se acționeze asupra factorului care favorizează difuzia, respectiv distribuția propenei prin amestecul pseudocumen-catalizator să se facă sub agitare intensă.

Deși alchilarea decurge cu micșorare de volum, din datele termodinamice nu rezultă o modificare la echilibru a raportului dintre reactanți și produsele de reacție, acestea fiind complet deplasat spre dreapta pînă la temperaturi de 200°C ; executarea reacției sub presiune nu prezintă deci avantaje.

Ca metodă de analiză a amestecurilor de reacție s-a utilizat cromatografia în fază gazoasă. Analiza cromatografică a unui amestec atât de complex cu cel rezultat prin alchilarea pseudocumenului necesită utilizarea unei faze staționare care să permită o separare cât mai netă a componentilor, umpluturile recomandate în literatură (233) nedînd satisfacție. În acest scop s-au luat în studiu faze staționare de diferite tipuri: squalenul ca fază apolară, carbowax 20 M (polietilenglicol cu greutate moleculară 20.000) ca fază polară și dinonil-ftalat drept fază intermediară. Comparînd cromatogramele făcute cu amestecuri sintetice conținînd pînă la 14 hidrocarburi aromatice, realizate pe coloane de 2 m, s-a ajuns la concluzia că cea mai netă distanțare a timpilor de retenție se obține utilizînd ca fază staționară bentonită impregnată cu 5% squalen și 12% dinonil-ftalat (251). Cromatograma unui amestec de reacție obținut prin alchilarea cu propenă a pseudocumenului este arătată în fig. 8. O parte dintre componenți au putut fi identificați prin comparare cu etaloanele existente în laborator. Cealaltă parte au fost identificați prin corelarea timpilor de retenție cu punctele de fierbere.

Drept materie primă s-a utilizat pseudocumenul de min.97% gr. separat prin fracționare din amestecul de hidrocarburi aromatice avînd intervalul de fierbere 155 - 240°C, rezultat din instalația de reformare catalitică de pe platforma Brozi. Propena de min.99,5% (N.I.4080-68) a fost procurată din aceeași sursă. Clorură de aluminiu de min. 99% (STAS 7108-64) se fabrică în mod curent la Uzina chimică Borzegti.

///.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

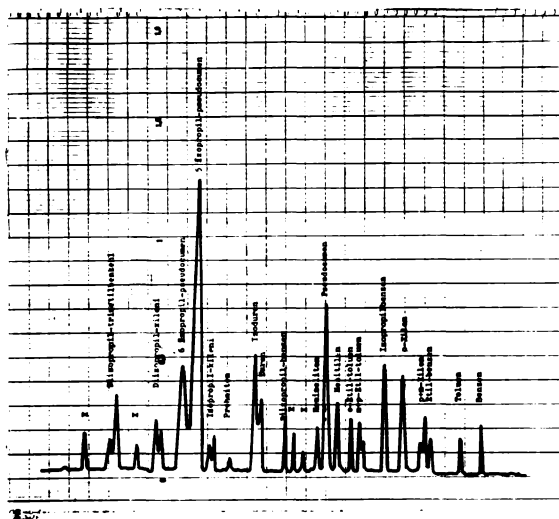


Fig.8. Cromatograma unui amestec de reacție obținut la alchilarea pseudocumenuului cu propenă.

Mai mulți autori (Nenișescu, Brown, Nelson) au constatat că clorura de aluminiu anhidră nu inițiază reacțiile Friedel-Crafts, un volum mare de publicații ocupându-se de acest aspect al proceselor de alchilare. Reacția decurge normal dacă catalizatorul este activat prin mici adăsururi de apă, acid clorhidric sau bromhidric.

În cazul nostru, pentru prepararea acestui amestec activ denumit uzual, "complex catalitic Friedel-Crafts", s-a utilizat apa (max. 3% față de clorura de aluminiu) sau acidul clorhidric (0,8... 1 mol/mol $AlCl_3$). S-a adoptat metoda de preparare a complexului cu HCl, durata de obținere fiind mai scurtă (15 min. în loc de 30-40 min. cu apă) iar activitatea catalitică cu 25% mai mare. Activitatea catalitică a fost evaluată cu ajutorul căldurii de hidroliză care crește odată cu creșterea activității (252).

Practic formarea complexului s-a făcut într-un balon menținut la $30^{\circ}C$ în care s-a introdus pseudocumen uscat în prealabil pe Cl_2Ca și clorură de aluminiu anhidră (1 : 1 molar). Sub agitare s-a barbotat HCl gazos, uscat peste Cl_2Ca ,

timp de 15 - 20 min. Complexul catalitic format are aspectul unui strat uleios de culoare roșie brună.

Cantitatea optimă de $AlCl_3$, utilizată sub formă de complex, este de 4%. După cum se vede din tab.9, peste această limită scade procentul de 5-izopropil-pseudocumen și crește în schimb cantitatea de produs de disproporționare (duren) și dialchilare (diizopropil-pseudocumen).

Tab.9. Dependența compoziției produsului de izopropilare a pseudocumenului de cantitatea de catalizator, la diferite temperaturi (timp reacție 2 ore, reacțanții în raport molar 1 : 1).

Component % gr.	Tem.20°C			Temp.50°C			Temp.70°C		
	Cantitatea de $AlCl_3$, % gr.								
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Izopropil-pseudocumen	54,1	81,9	78,0	49,4	65,2	64,7	31,8	44,3	41,9
Duren+ izoduren	sub 0,2%			0,6	5,2	10,2	10,1	15,3	19,5
Diizopropil-pseudocumen	sub 0,2%			-	1,1	3,05	1,5	2,9	5,1

Datele din tab. 9 dau și indicații asupra temperaturii optime de lucru. La 20°C s-au obținut randamentele cele mai mari în produs 1,2,4,5 tetralchilat la o conversie de 82% față de pseudocumen și o transformare practic integrală a propenei. Temperaturi mai mici conduc la scăderea vitezei de reacție, realizarea aceleiași conversii necesitând timpi de reacție mult mai mari ceea ce scade economicitatea procesului. La temperaturi de peste 50°C se intensifică reacțiile secundare, amestecul rezultat devine mult mai complex și selectivitatea în izomer 1,2,4,5 scade sensibil.

La variații ale raportului molar pseudocumen: propenă în limitele 0,8... 1/1 nu se constată modificări ale selectivității în izopropil-pseudocumen. La creșterea cantității de propenă peste această limită, conversia în propenă scade ajungând sub 90% la un raport 1 : 1,2. Pe de altă parte, scăderea

centității de propenă sub limitele menționate duce la scăderea conversiei în pseudocumen care devine de numai 72% la un raport molar 1 : 0,7.

În tab. 10 în care este dată variația compoziției amestecului de reacție cu durata alchilării, se observă că mărirea timpului de reacție la peste 120 min. nu conduce la o mărire a procentului de izopropil-pseudocumen, în schimb amestecul de reacție tinde să devină mai complex ceea ce ridică greutatea la separare. Pentru comparație este dată și analiza unui amestec de reacție obținut la 70°C în care caz datorită reacțiilor secundare complexitatea produsului alchilat devine evidentă.

Condițiile optime de sinteză a 5-izopropil-pseudocumenului rezultate în urma datelor expuse sînt: raport molar pseudocumen/propenă = 0,9/1, temperatură de reacție 20-50°C, durata reacției 2 ore, concentrația catalizatorului (AlCl₃) 4%; în aceste condiții randamentul în izopropil-pseudocumen este de 30% gr.

Tab. 10 Variația compoziției amestecului de reacție cu durata alchilării pseudocumenului (4% catalizator, reactanți în raport molar 1 : 1).

Component, % gr.	La 20°C				La 70°C
	Timp de reacție, min.				
	60	90	120 ^(*)	150	120
Pseudocumen	18	16	14	12,5	5,5
Mesitilen	1	1	1	1,5	3,5
n-Propil-benzen	1	1	1	1	1
i-Propil-toluen	-	-	-	-	6,5
Duren + izoduren	-	-	-	-	19,5
i-Propil-xileni	-	-	-	-	3
i-Propil-pseudocumeni	78	82	83,5	84,0	45
i-Propil-bemimeliten	-	-	-	0,5	7
Diizopropil-tolueni	-	-	-	-	2
Diizopropilxileni	-	-	-	-	4
Diizopropil-pseudocumen.	-	-	-	-	3

Prin rectificare nu se pot separa cei 2 izomeri ai izopropil-pseudocumenului care distilă într-un interval de numai 2°C (220 - 222°C). Amestecul de reacție (notat cu asteric în tab. 10) s-a fracționat pe o coloană Bruun cu 10 talere teoretice la un raport de reflux de 5/1 colectându-se fracție care fierbe până la 170° respectiv pseudocumenul nereacționat metilenul și n-propil-benzenul. Frațiunea alchilată s-a rectificat sub vid la o presiune remanentă de 20 mm Hg și temperatura de 110°C rezultând un concentrat de 98% izopropil-pseudocumen conținând 80% izomer 1,2,4,5 și 20% izomer 1,2,4,6. Prezența celor 2 izomeri în fracțiunea astfel separată a fost pusă în evidență și prin analiză spectrală în infra-roșu (fig. 9). În intervalul 800 - 900 cm^{-1} se situează o grupare de benzi caracteristice nucleului aromatic tetrasubstituit și anume la 855 cm^{-1} pt. poziția 1,2,4,6 (izomerul B) și la 875 cm^{-1} pt. poziția 1,2,4,5 (izomerul A). Se observă că din spectru lipsește banda de la 800 cm^{-1} caracteristică 1,2,3,4 - tetraalchilbenzenilor, formarea acestui izomer fiind împiedicată din motive sterice.

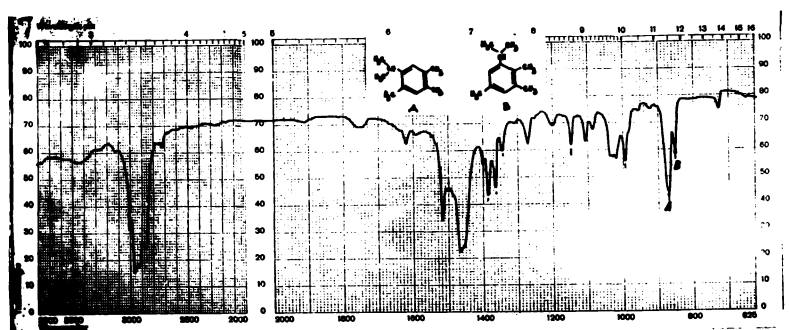


Fig. 9 Spectrogram IR a izopropil-benzenului rectificat.

Absorbanta dela 875 cm^{-1} caracteristică nucleului aromatic 1,2,4,5 - tetrasubstituit a fost confirmată și în cazul spectrului IR al durenului purificat prin recristalizare din toluen (fir. 10).

././.

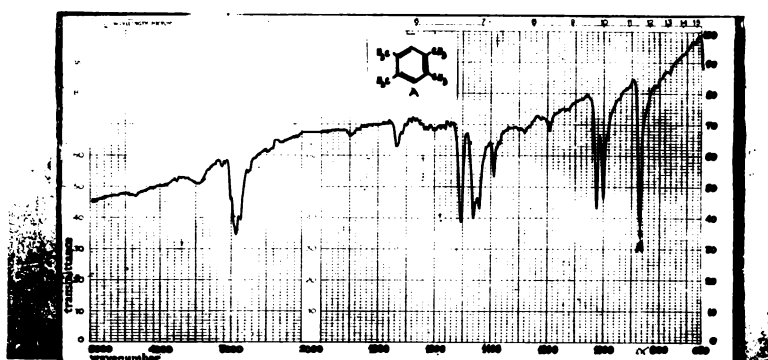


Fig.10. Spectrogram IR a durenului purificat prin recristalizare.

4. Oxidarea produşilor intermediari la DAPM.

Oxidarea produşilor intermediari la acid şi dianhidridă piromelitică s-a făcut cu acid azotic respectiv cu aer în cataliză eterogenă; justificarea procedeelor adoptate este detaliată la cap.2.5.1.

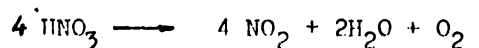
La oxidarea cu acid azotic s-au utilizat produşi aromati tetrasubstituiţi care sînt alţi cel puţin o catenă laterală parţial oxigenată ; oxidarea acestora se face cu uşurinţă şi introducerea unei grupări carboxil în nucleul benzenic conduce la o deactivare a lui ceea ce îl face mai puţin susceptibil la nitrare. Acidul piromelitic care se obţine în acest caz este mult mai pur (sub 1% produşi nitraţi).

Hydrocarburile aromatice avînd substituenţii formaţi din radicali alchil (duren, izopropil-pseudocumen) s-au oxidat exclusiv cu aer peste catalizatori conţinînd V_2O_5 .

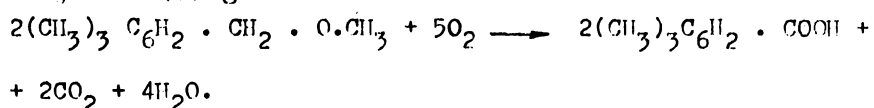
././.

4.1. Oxidarea trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic.

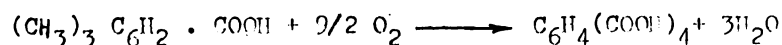
Pot fi evidențiate mai multe etape ale reacției de oxidare. Inițial are loc descompunerea acidului azotic cu formarea bioxidului de azot și a unei cantități limitate de oxigen:



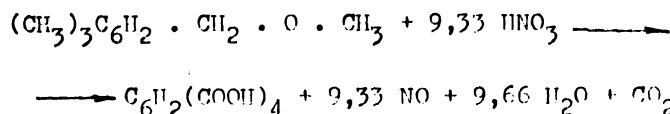
Ultimul oxidează trimetil-benzil-eterul la un amestec conținând 79% gr. acid trimetil-benzoic :



Primele 2 reacții au loc la temperaturi de până la 100°C sinteza acidului monocarboxilic putându-se realiza prin simplă încălzire sub reflux timp de o oră a trimetil-benzil-eterului cu acid azotic diluat. Oxidarea celorlalte grupări metil necesită temperaturi mai mari de 150°C și presiuni corespunzătoare impuse de descompunerea bioxidului de azot la oxid de azot și oxigen, respectiv:



Pentru calculul termodinamic al căldurii de reacție s-a luat în considerare reacția globală:



Căldurile de formare ale trimetil-benzil-eterului și acidului piromelitic nefiind date în literatură s-au estimat prin metoda contribuțiilor de grup a lui Benson (248). Entalpiile de formare a celorlalți componenți ai reacției sînt extrase din cartea aceluiași autor. Aplicînd legea lui Hess, pt. căldura de reacție rezultă valoarea:

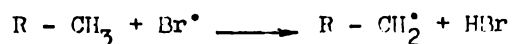
././.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{r}}^{\circ} &= (\Delta H_{\text{f,ac. piromelitic}}^{\circ} + 9,33 \Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\circ} + 9,66 \Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^{\circ} + \\ &+ \Delta H_{\text{f,CO}_2}^{\circ}) - (\Delta H_{\text{f,trimetil-benzil-eter}}^{\circ} + 9,33 \Delta H_{\text{f,HNO}_3}^{\circ}) = \\ &= [-47,52 + 9,33 \times 21,6 + 9,66(-57,8) - 94,05] - \\ &- [-33,56 + 9,33(-32,1)] = -165,34 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Cu toate că efectul termic al reacției este mare, îndepărtarea căldurii nu constituie o problemă, o bună parte din căldură fiind preluată de gazele care se purjează din reactor (CO₂, vapori de apă, oxizi de azot) în vederea menținerii constante a presiunii optime de lucru.

Mecanismul de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic este radicalic caracterizat printr-o perioadă de inducție cu formarea unui radical metilen care determină viteza de reacție fiind etapa cea mai lentă.

Prezența bromului sau a unor substanțe conținând brom micșorează sensibil perioada de inducție datorită reacției:



Autorul în colaborare cu alți cercetători a constatat că, în cazul oxidării cu acid azotic a pseudocumenului la acid trimelitic, utilizarea bromului conduce pe lângă o micșorare a perioadei de inducție și la obținerea unui produs cu puritatea mai mare (253). În cazul trimetil-benzil-eterului o oxidare rapidă a grupării eterice permite introducerea unei funcții carboxil în nucleul aromatic ceea ce determină, după cum s-a menționat, o dezactivare a acestuia față de reacțiile de nitrare, împiedicând formarea unor produși secundari. În acest caz utilizarea bromului sau a compuşilor acestuia, deficitari la noi în țară, nu conduce la efecte economice deosebite.

4.1.1. Tehnica experimentală și metode analitice aplicate.

Pentru oxidarea sub presiune cu acid azotic a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic s-a utilizat o autoclavă de 2 l. prevăzută cu agitator paletă (120 rot/min), șturi pentru încărcarea și evacuarea produsului lichid și a gazelor, manometru și indicator regulator de temperatură (termometru cu contact). Încălzirea s-a făcut prin intermediul a 2 rezistențe electrice independente montate pe fundul vasului și pe partea cilindrică a acestuia, ultima fiind conectată la sistemul de reglare. Corpul autoclavei și armăturile care au venit în contact direct cu mediul de reacție erau constituite din oțel înalt aliat cu molibden și titan și rezistent la o presiune de max. 50 atm. Membrans de explozie a autoclavei confecționată din oțel inoxidabil tip V2A, nerezistent la mediul de lucru, a fost înlocuită cu o membrană de teflon testată pt. o presiune de spargere de 40-50 kgf/cm², utilizând în acest scop o pompă hidraulică. Transmisia presiunii la burdonul manometrului, confecționat din alamă, s-a făcut prin intermediul unei coloane de ulei parafinos acționat de o membrană metalică care pe partea care vine în contact cu gazele de reacție s-a acoperit cu membrană subțire de teflon de 0,5 mm.

S-a lucrat cu max. 70% din capacitatea de încărcare a autoclavei. Presiunea de lucru prescrisă s-a menținut prin evacuarea manuală a gazelor de reacție cu ajutorul unui ventil cu ac având elemente de etanșare din teflon și asbest teflonat. În toate cazurile s-a lucrat cu aceeași viteză de creștere a temperaturii (cca 12°C/min).

S-a utilizat acid azotic p.a. diluat cu apă distilată la concentrația impusă. Trimetil-benzil-eterul supus oxidării a avut în toate cazurile un conținut de 70% izomer 1,2,4,5. Separarea acidului piromelitic de ceilalți acizi benzen-tetracarboxilici (prehmitic și melofanic) s-a făcut prin cristalizare în condiții care vor fi detaliate la cap. 4.1.4.

Conținutul de acid piromelitic din amestecul de reacție s-a determinat prin titrare potențiometrică în mediu de acetonă cu o soluție alcoolică de KOH 0,1 N. Metoda de bazează pe lucrările lui Kregkov (254) și Vasiutinski (255).

La titrarea probelor de produs oxidat, prin înregistrarea indicațiilor potențimetrului, se obțin 3 salturi distincte (linia continuă din fig. 11). Primul salt este datorit acidității minerale conținută în probe (acid azotic). Cel de al 2-lea reprezintă mililitră de reactiv necesar neutralizării grupelor carboxilice ale acidului piromelitic din pozițiile 1 și 5. Saltul al 3-lea reprezintă mililitră necesari neutralizării grupărilor carboxilice ale acidului piromelitic din pozițiile 2 și 4 și a impurităților din acetonă. În cazul în care probe conține și alți acizi tetracarboxilici înainte de saltul al 3-lea se înregistrează un salt suplimentar (punctat în fig. 11). După neutralizarea a 2 grupări carboxilice, sarea acidului dicarboxilic devine mai puțin solubilă în mediu de lucru și poate cristaliza. Pentru preîntâmpinarea acestui fenomen nedorit, după terminarea celui de al 2-lea salt se adaugă o cantitate limitată de apă (40% față de acetona adăugată inițial).

S-a constatat că mililitră de reactiv necesari neutralizării acidului piromelitic, pot fi determinați cu o eroare de max. 2% înmulțind cu doi cantitatea de reactiv consumată pentru al doilea salt, respectiv pentru neutralizarea grupelor carboxilice din pozițiile 1 și 5.

Puritatea DATM obținută prin acest procedeu a fost confirmată și prin compararea spectrelor de absorbție în IR a unei dihidride de proveniență "Merck" și a celei sintetizate (v. și cap. 4.2.1).

././.

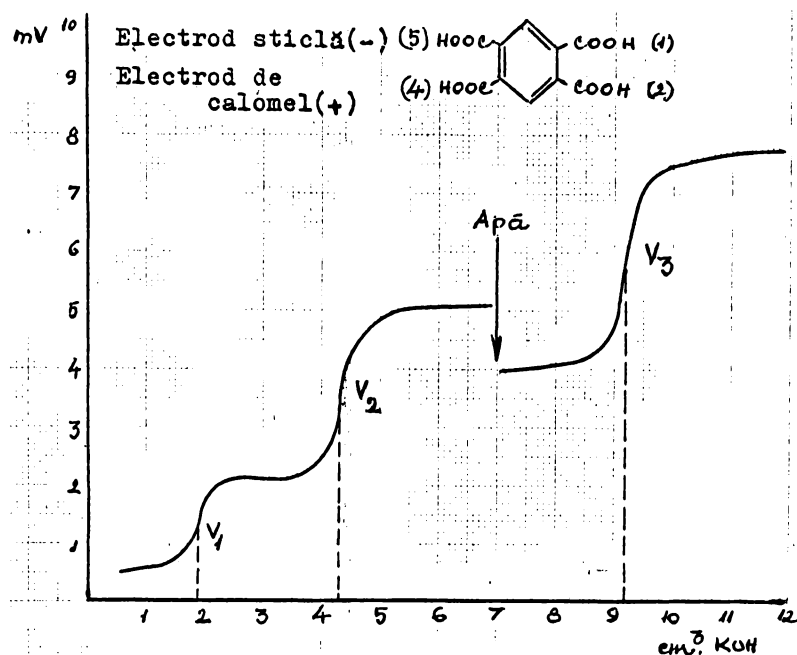


Fig.11 Curba de titrare potențimetrică a acidului piromelitic.

4.1.2. Influența diferiților parametri asupra desfășurării reacției de oxidare.

Parametrii care condiționează obținerea unor randamente maximo în acid piromelitic în cazul oxidării trimetil-benzil-eterului cu acid azotic sînt: temperatura, timpul de reacție, raportul între reactanți și concentrația acidului azotic; presiunea de lucru este dependentă de temperatură.

În fig. 12 este dată dependența randamentului în acid piromelitic cu timpul de oxidare la diferite temperaturi, lucrîndu-se cu acid azotic de 30% și raport molar acid azotic/trimetil-benzil-eter(TMBE)= 12 . Se observă că la temperaturi de 135° se ating în timp de 60 min. randamente de 87,6% mol. acid piromelitic. Utilizarea unor temperaturi superioare nu mărește sensibil randamentele și conduce la obținerea unor produse mai colorate datorită unor reacții secundare de nitrare.

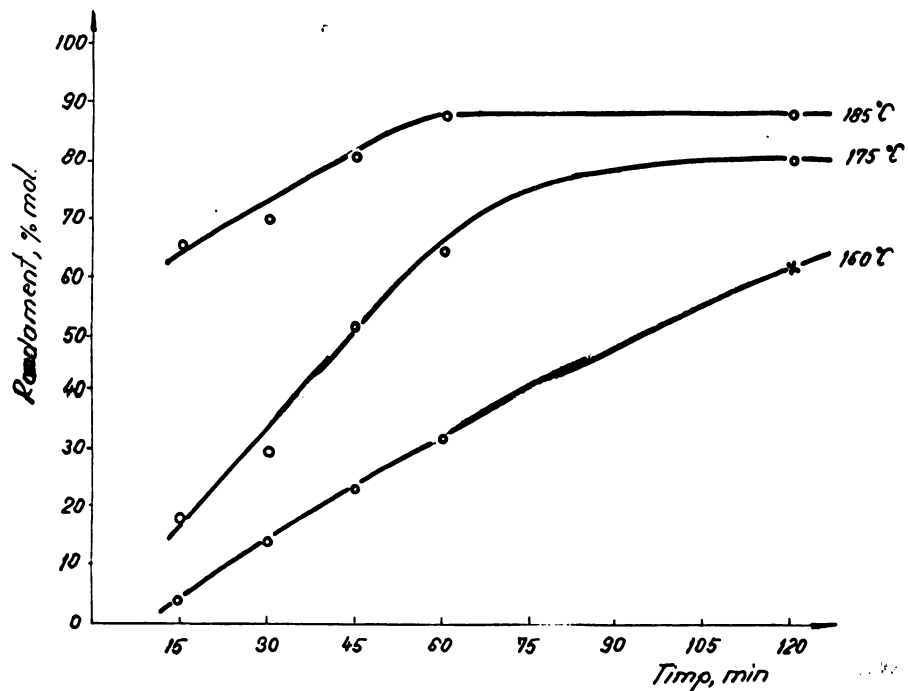


Fig. 12. Dependenta randamentului în acid piromelitic cu timpul de oxidare la diferite temperaturi (conc. $HNO_3 = 30\%$; rap. molar $HNO_3/TMBE = 12$).

Influența diferitelor rapoarte molare acid azotic: trimetil-benzil-eter asupra randamentului în acid piromelitic (APM) la temperatura de $185^\circ C$, durata reacției 60 min. și o concentrație a acidului azotic de 30% este dată în fig. 13.

Se constată că randamentele cresc de la 55% mol la raportul acid/eter = 7, la 87,6% mol. la raportul 11,5, menținându-se aproximativ constant peste această limită. Înlocuindu-se trimetil-benzil-eterul cu trimetil-benzil-clorură la un raport molar acid /clorură = 12 și în condițiile de mai sus se obține un randament molar de minim 84,5%. Diferențele de randament existente între cele 2 materii prime se pot atribui unei solubilități mai bune a eterului în acid azotic precum și unor reacții nedorite care se produc în cazul oxidării trimetil-benzil-clorurii ca de ex. clorurarea în nucleul aromatic.

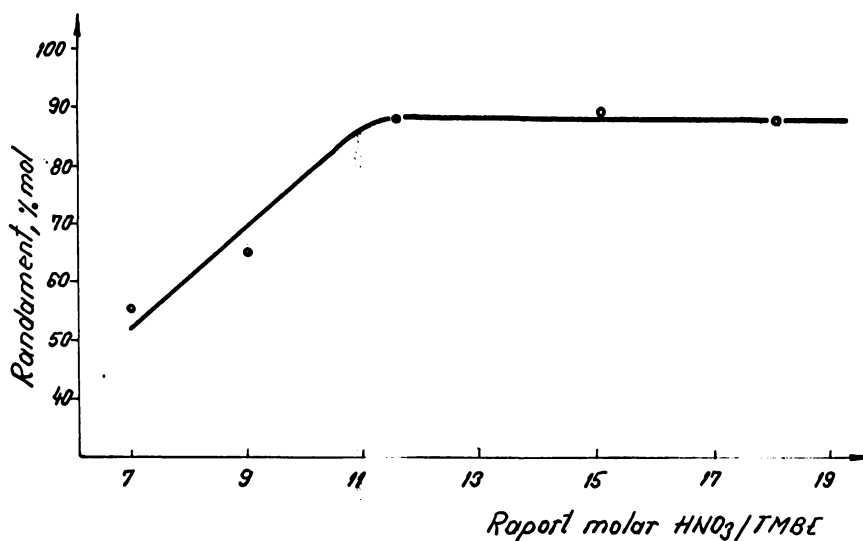


Fig. 13. Dependenta randamentului în APM cu raportul molar TMBE/HNO₃ la temp. de 185° și durata reacției de 80 min. (conc. HNO₃ 30%).

Pe măsură ce grupările laterale metoxil și metil sînt oxidate la funcții carboxilice, nucleul aromatic este desactivat, lucru care impune condiții severe pentru atingerea unei conversii totale. Aceasta poate fi ușor determinată prin urmărirea variației acidității organice, putîndu-se conta pe o conversie satisfăcătoare la stingerea unei acidități organice de 870 - 880 mg.KOH/g substanță (indicele de aciditate calculat al C₆H₂(COOH)₄ · 2H₂O este de 884 mg.KOH/g).

În fig. 14 sînt date variațiile acidității organice cu presiunea de lucru și durata reacției.

Prin încălzire la temperatura de reflux și presiune atmosferică timp de o oră a amestecului trimetil-benzil-eter și acid azotic 30% (raport molar 1/5) se obțin acizi trimetilbenzoici. Oprirea reacției la stadiul de acid monocarboxilic, este destul de netă datorită ușurîței de oxidare a grupării metoxil la carboxil în condițiile menționate. La o presiune

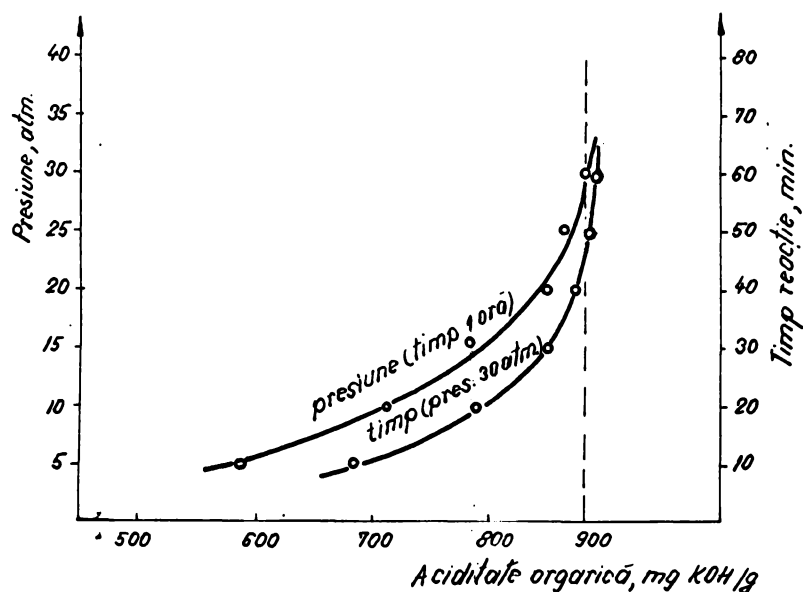


Fig.14. Variația acidității organice cu presiunea și timpul de reacție (raport molar $HNO_3/TMBE-12$, concentrația HNO_3 30%).

de 30 atm se atinge în timp de o oră indicele de aciditate corespunzător acizilor benzen-tetracarboxilici (linia punctată). Datorită formării unor produși secundari de oxidare cu greutate moleculară mai mică, indicele de aciditate poate depăși această limită la timpuri de reacție și presiuni mai mici. Mărirea presiunii la peste 30 - 35 atm pe lângă dificultățile tehnologice pe care le crează este neindicată datorită reacțiilor de nitrare care pot avea loc. Calitatea produsului este afectată și de mărirea duratei de reacție la peste 60 min.

Influența concentrației acidului azotic între limitele 15... 45% gr. asupra randamentului de acid piromelic, la temperatura de $135^{\circ}C$, timp de reacție o oră și raport molar acid/eter = 12, este dată în fig. 15.

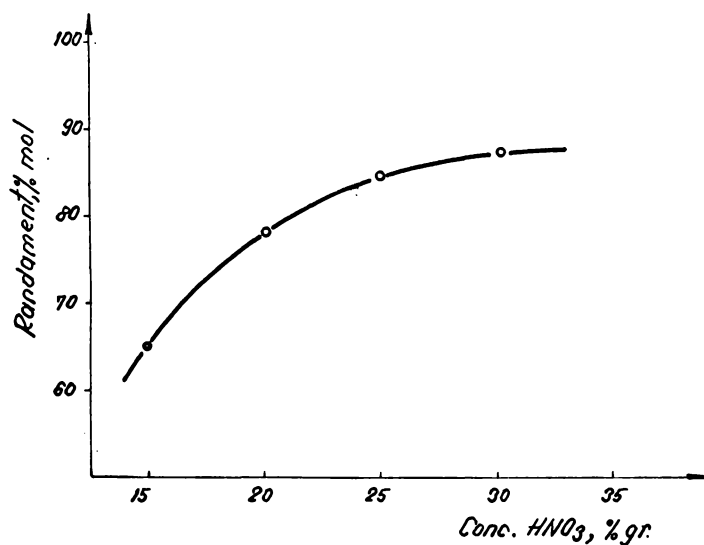


Fig.15. Influența concentrației acidului azotic asupra randamentului în acid piromelic (temp. 185°, timp. 60 min., raport molar HNO₃/TMBE-12).

Se constată o creștere a randamentului de acid piromelic de la 65% mol. pt. o concentrație de 15% gr. sc. azotic, până la 87% mol. pt. o concentrație de acid de 30%. Creșterea concentrației acidului azotic peste 30% gr. exercită o influență negativă asupra calității produsului. Astfel, la concentrații de 40... 45% gr. HNO₃ se obțin produse colorate crem-gălbui în care s-a determinat calitativ, prin analiză spectrală în infra-roșu, prezența grupării NO₂ (frecvențele nitro-derivaților aromatici substituiți la nucleu se află la 1300-1370 cm⁻¹).

4.1.3. Optimizarea procesului de oxidare a trimetilbenzil-eterului la acid piromelic.

Dat fiind numărul relativ mare de parametrii care influențează procesul de oxidare cu acid azotic al trimetilbenzil-eterului, s-a considerat oportună efectuarea unui studiu în scopul determinării condițiilor optime de obținere a

unor randamente maxime de acid piromelitic.

Din studiul preliminar al parametrilor a rezultat că randamentul de oxidare la tetracid crește cu concentrația acidului azotic pînă la un conținut de 30% gr. HNO_3 limitată peste care se obțin prăduși nitrați în nucleu. Ca urmare pentru a reduce numărul de variabile s-a lucrat în toate cazurile cu acid azotic de 30,88% gr ($d = 1,19 \text{ g/ml}$).

Presiunea de lucru fiind în strînsă dependență cu temperatura de reacție s-a lucrat în considerare numai primul parametru, mai ușor de urmărit în condițiile experimentale adoptate. Final au rămas 3 parametri (presiunea de lucru, timpul de reacție și raportul molar între reactanți) al căror interval de variație este dat în tab. 11. La stabilirea acestuia s-au folosit datele studiului de parametrii expus anterior, depășirea valorilor fixate conducînd la obținerea unor produse secundare iar coborîrea sub această limită la separarea unor intermediari incomplet oxidați, cu indice de aciditate mic.

Odată fixat intervalul de variație al parametrilor, următoarea etapă constă în determinarea cantitativă a influențelor exercitate de aceștia asupra reacției de oxidare, respectiv asupra randamentelor de transformare a propării - CH_3 și $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ la funcție carboxil, folosindu-se în acest scop modelarea statistică prin metode celor mai mici pătrate (239, 240).

Tabel 11. Intervalul de variație al parametrilor la studiul de optimizare al procesului de oxidare a trimetilbenzil-eterului la acid piromelitic.

Parametru (variabile)	Valori normale				
	- 1,414	- 1	0	+ 1	+1,414
x_1 - Presiunea de lucru, ata	18	20	25	30	32
x_2 - Timp de reacție, min.	30	35	45	55	60
x_3 - Raport molar HNO_3/TMBE	9,2	10	12	14	14,8

In fața situației de a determina relația $y = f(x_1, x_2, x_3)$ (1) care reprezintă dependența conversiei y de variabilele x_i ($i = 1, 2, 3$) s-a încercat modelarea relației (1) cu o relație mai simplă:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \quad (2)$$

a cărei coeficienți pot fi determinați prin metoda celor mai mici pătrate, pe baza unor rezultate experimentale obținute pentru diverse combinații de valori ale variabilelor x_i .

Determinarea unui $Y = A_0 + A_1X_1 + \dots + A_nX_n$ (3) prin metoda celor mai mici pătrate rezidă în rezolvarea unui sistem de $(n + 1)$ ecuații liniare cu tot atâtea necunoscute A_i ($i = 0, 1, 2, \dots, n$). Sistemul are forma generală:

$$\begin{aligned} NA_0 + (\sum X_1)A_1 + \dots + (\sum X_n)A_n &= \sum Y \\ (\sum X_1)A_0 + (\sum X_1^2)A_1 + \dots + (\sum X_1X_n)A_n &= \sum X_1Y \\ (\sum X_n)A_0 + (\sum X_nX_1)A_1 + \dots + (\sum X_n^2)A_n &= \sum X_nY \end{aligned} \quad (4)$$

în care N este numărul total de experiențe, iar ceilalți coeficienți precum și termenii liberi sînt sume care se referă la valorile X_i în toate cele N experiențe, respectiv la toate valorile Y determinate experimental.

Sistemul (4) se simplifică dacă se adoptă un program experimental în așa mod încît punctele de spațiul variabilelor independente să satisfacă relațiile:

$$\begin{aligned} X_i &= 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \\ X_iX_j &= 0 \quad (i \neq j; i, j = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (5)$$

sumele referindu-se la toate cele N experiențe. În plus, se creează posibilitatea aprecierii separate a efectului fiecăreia din variabilele X_i . Într-adevăr, dacă \bar{Y} reprezintă valorile calculate pe baza modelului (3) iar Y cele experimentale, suma:

$$L = \sum_{k=1}^N (Y_k - \bar{Y}_k)^2 \quad (6)$$

..//.

care măsoară abaterile rezultatelor experimentale față de model, se poate scrie, având în vedere relațiile (5), sub forma:

$$\Sigma Y^2 = NA_0^2 + (\Sigma X_1^2)A_1^2 + \dots + (\Sigma X_n^2)A_n^2 + L \quad (7)$$

care pune în evidență termenii $(\Sigma X_i^2)A_i^2$ asociați fiecărui efect, utili în analize dispersionetă și la verificarea semnificației modelului stabilit.

Revenind la modelul (2) pt. reacția de oxidare a trimetil-benzil-etanului, acesta poate fi pus sub forma (3). Pentru simplificarea calculelor și punerea în evidență a proprietăților (5) ale programului experimental, în prealabil se impune o schimbare a variabilelor naturale ale procesului în variabile "normalizate" în raport cu o valoare centrală și un pas de variație. Dacă notăm: x_i' variabila naturală, $\Delta x_i'$ pasul de variație ales și x_{i0}' valoarea centrală, legătura cu variabila normalizată x_i este dată de relația :

$$x_i = \frac{x_i' - x_{i0}'}{\Delta x_i'} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8)$$

Programul experimental complet este prezentat în tab. 12 și este compus dintr-un factorial de 2^3 (experiențele nr. 1 - 8), perechi de puncte pe axele de coordonate la distanța 1,414 de punctul central (exp. nr. 9-14) și punctul central repetat de 4 ori (exp. nr. 15 - 18). În paranteze sînt date valorile codificate pt. cele 5 nivele ale variabilelor independente x_i . Valoarea 1,414 este rădăcina reală pozitivă a ecuației: $\alpha^4 + f\alpha^2 - \frac{f(N-f)}{4} = 0$ (9)

(unde f = nr. de puncte experimentale din partea factorială a programului).

././.

Tab. 12. Programul experimental pt. optimizarea reacției de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic.

Nr. exp.	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	30(+ 1)	55(+ 1)	14(+1)	85,5
2	30(+1)	55(+1)	10(-1)	76,6
3	30(+1)	35(-1)	14(+1)	74,3
4	30(+1)	35(-1)	10(-1)	71,9
5	20(-1)	55(+1)	14(+1)	84,3
6	20(-1)	55(+1)	10(-1)	70,2
7	20(-1)	35(-1)	14(+1)	76,3
8	20(-1)	35(-1)	10(-1)	77,9
9	34(+1,414)	45(0)	12(0)	87,6
10	16(-1,414)	45(0)	12(0)	81,1
11	25(0)	60(+1,414)	12(0)	83,9
12	25(0)	30(-1,414)	12(0)	82,7
13	25(0)	45(0)	14,8(+1,414)	72,3
14	25(0)	45(0)	9,2(-1,414)	71,9
15	25(0)	45(0)	12(0)	79,7
16	25(0)	45(0)	12(0)	79,9
17	25(0)	45(0)	12(0)	81,9
18	25(0)	45(0)	12(0)	81,9

Forma (3) a modelului, adecvată calculelor prin sistemul (4) simplificat ca urmare a satisfacerii relațiilor (5) se obține după trecerile:

$$\begin{aligned}
 x_i &\longrightarrow X_i \\
 x_i x_j &\longrightarrow X_k (i \neq j) \\
 x_i^2 - (\sum x_i^2) / N &\longrightarrow X_l \quad (10) \\
 i, j &= 1, 2, 3 ; \quad k = 4, 5, 6 ; \quad l = 7, 8, 9
 \end{aligned}$$

În ultima formulă sumarea se referă la toate cele N experiențe. Coeficienții a, A sînt aceiași pentru o aceeași pereche (10). Calculul lui a₀ este diferit:

././.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

$$a_0 = A_0 \sum_{i=1}^3 \left[\left(\sum_{j=1}^N x_{ij}^2 / N \right) a_{ij} \right] \quad (11)$$

In tab.13. Sînt date calculele coeficienților modelului precum și contribuția fiecărui efect cu suma (7).

Tab.13. Calculul coeficienților modelului de optimizare a reacției de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic.

Efectul	X_y	X^2	Coefi- cient.	Suma pătră- telor.	Grade de libertate	OBS.
mediu A_0	1416,9	18	78,72	111538,4	1	
$x_1(a_1)$	8,79	12	0,733	6,44	1	nesemnific
$x_2(a_2)$	18,0	12	1,5	27,0	1	
$x_3(a_3)$	24,37	12	2,03	49,45	1	
$x_1x_2(a_{12})$	15,6	8	1,95	30,42	1	
$x_1x_3(a_{13})$	- 1,2	8	-0,16	0,19	1	nesemnific
$x_2x_3(a_{23})$	22,2	8	2,78	61,72	1	
$x_1^2(a_{11})$	9,8	8	1,23	12,05	1	
$x_2^2(a_{22})$	5,6	8	0,70	3,92	1	nesemnific
$x_3^2(a_{33})$	-39,2	8	-4,9	192,08	1	
Rezidual	-	-	-	74,32	8	
Total				112001,03		

Pentru a verifica dacă pt. procesul de oxidare modelul este reprezentativ, se recurge la un test global comparînd 2 estimări ale erorii experimentale: prima rezultată din cantitatea L din suma (7), denumită rezidual în tab.13, raportată la gradele de libertate (nr. de experiențe $N = 18$, din care se scade nr. de relații liniare impuse rezultatelor experimentale la determinarea coeficienților modelului) și a doua obținută din experiența repetată în punctul central al sistemului:

$$S_1^2 = \frac{L}{N - \frac{(V+1)(V+2)}{2}} = \frac{74,32}{8} = 9,29 \quad (12)$$

././.

$$S_2^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{Y})^2}{Z - 1} = \frac{18,092}{3} = 6,03 \quad (13)$$

în care V este numărul de variabile, Z numărul de experiențe în punctul control, \bar{Y} media aritmetică a rezultatelor, suma-rea făcându-se după indicile i care se referă la aceleași Z rezultate experimentale.

Comparația se face după criteriul F calculând:

$$F_{8;3} = \frac{9,29}{6,03} = 1,54$$

ceea ce față de valoarea tabelară (240) pt. nivelul de semnificație $0,95 - F_{8;3;0,95} = 8,85$ arată că modelul este semnificativ.

În tab. 13 se observă că nu toate efectele sînt la fel de importante, măsura importanței lor fiind dată de mărimea termenului corespunzător din suma (7). Eliminarea efectelor ne semnificative se face utilizînd același criteriu F , comparînd termenul lui suma pătratelor cu estimăția erorii experimentale S_1^2 calculată conform relației (12). Efectul cel mai neînsemnat este $x_1 x_2$. Se calculează:

$$F_{1;8} = \frac{0,19}{9,29} = 0,02$$

care este inferior valorii tabelare $F_{8;3;0,95} = 5,32$ prin urmare $a_{12} = 0$; rezidualul crește la 74,51 avînd acum 9 grade de libertate.

Pentru următorul efect x_2^2 s-a procedat la fel respectiv:

$F_{1;9} = \frac{3,92}{74,51/9} = 0,47$ care comparat cu $F_{1;9;0,95} = 5,12$ ne arată că și $a_{22} = 0$. La fel se deduce și că $a_1 = 0$. Primul efect semnificativ este x_1^2 . Efectele rămase sînt toate ne semnificative astfel încît după calcularea lui a_0 cu relația (11) se poate scrie modelul concentrației acidului piromelitic:

$$y = 81,17 + 1,5x_2 + 2,03x_3 + 1,95x_1x_2 + 2,78x_2x_3 + 1,23x_1^2 - 4,9x_3^2$$

Pentru a găsi un extrem s-a rezolvat sistemul de ecuații liniare $\partial y / \partial x_i = 0$ ($i = 1, 2, 3$) care admite soluția unică $x_1 = -0,77$; $x_2 = 0,97$; $x_3 = 0,48$ corespunzătoare unui punct staționar al fazei y . În acest punct $y_0 = 83,03$ ceea ce indică că avem de a face cu un punct de maxim și de minimax. În acest caz s-a căutat punctul de extrem pe frontiera domeniului în care s-au făcut experiențele și se găsește: $x_1 = 1,414$; $x_2 = 1,414$; $x_3 = 0$ pt. care $y = 89,65$ ceea ce reprezintă concentrația maximă a acidului piromelitic (restul pînă la 100% fiind ape de cristalizare).

Utilizînd corespondența dintre valorile normate și parametrii reali de lucru, respectiv variabilele x_1, x_2 și x_3 , din tab. 12 rezultă următoarele condiții optime de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic: presiunea de lucru 32 ata ceea ce corespunde la o temperatură de reacție de 185 - 190°C; raport molar acid azotic/trimetil-benzil-eter = 12 la o concentrație a acidului azotic de 30,83% și timp de reacție o oră. Datele obținute sînt în concordanță cu cele expuse în capitolul anterior. Randamentul teoretic de acid piromelitic este în condițiile menționate, de aproape 90%, consumurile specifice pt. 1 kg. produs fiind: 1,09 kg produs metoxilat, 5,02 kg HNO₃ 100% și 11,26 kg. apă.

4.1.4. Separarea, purificarea și anhidrizarea acidului piromelitic la dihidridă piromelitică.

Produsul rezultat în urma reacției de oxidare a amestecului de izomeri ai trimetil-benzil-eterului conține acizi benzen-tetracarboxilici (piromelitic, melofanic și prehnitic), produși de suboxidare avînd în majoritate 3 grupe carboxilice (izomeri ai acidului tolil - tricarboxilic), produși nitrați avînd catenele laterale total sau parțial oxidate la funcția carboxil și acid azotic rezidual. La conversii ridicate (indice de aciditate min. 330 mg KOH/g) acidul piromelitic reprezintă 73 - 79% gr. din produsul oxidat, cea. 20% gr. este un amestec de acid premitic și melofonic și max. 1% produși de oxidare nitrați în nucleu.

././.

La descărcare din autoclavă amestecul de reacție se prezintă sub formă unui lichid limpede conținând vapori nitroși din care prin răcire la temperatura camerei se separă prin cristalizare acidul piromelitic, mai puțin solubil în mediul de reacție decât ceilalți acizi benzen-tetracarboxilici. Solubilitatea în apă a acestora nu este menționată în literatură; cea a acidului piromelitic a fost determinată experimental găsindu-se valoarea de 2,7% gr (la 25°C).

Puritatea acidului piromelitic separat prin cristalizare la temperatura camerei este funcție de concentrația soluției inițiale. La concentrații mari de peste 15% gr. acid piromelitic puritatea cristalelor separate scade sub 93% gr. acid piromelitic iar la diluții mai mari de 6% gr. acid randamentul de separare prin cristalizare scade datorită pierderilor în soluția mamă. Datele prezentate în tab. 14 permit o apreciere a condițiilor optime de separare a acidului piromelitic la temperatura camerei (durata 30 min) cu o viteză medie de răcire de 2-3°C/min., sub o slabă agitare (agitator paletă 15 rot/min). Pornind de la un amestec oxidat conținând 11-12% gr. acid piromelitic se poate realiza o puritate de cca. 96% gr. cu un randament de recuperare de aprox. 97% gr.

Tab.14 Puritatea produsului și randamentul de recuperare la separarea acidului piromelitic din soluții de concentrații diferite.

Concentrația acidului piromelitic hidratat (2H ₂ O)% gr.		Randament recuperare,
<u>In faza lichidă</u>	<u>In faza solidă</u>	<u>% gr.</u>
5,67*	98,6	91,7
6,60	97,8	93,8
9,48	97,5	94,1
11,40	96,2	96,8
14,80	93,2**	97,8

* Concentrație soluției rezultată din oxidare la un raport molar HNO₃ 30%/trimetil-benzil-eter = 12.

** Produs colorat conținând grupări nitro.

Intrucît soluția acidului piromelitic în soluția rezultată din reacție este mai mare decît cea determinată ca optimă este necesară o concentrare a acesteia prin evaporarea excesului de apă.

Purificarea acidului piromelitic s-a făcut prin recristalizare din apă distilată fiind suficientă o singură operație pt. atingerea unei purități de 98,5% gr. În acest scop s-a preparat la cald o soluție apoasă de 50 g/l acid brut din care prin cristalizare la temperatura camerei se obține acid piromelitic $C_{10}H_8H_6 \cdot 2H_2O$ cu următoarele caracteristici:

- punct de topire: $273^{\circ}C$ (literatură $275^{\circ}C$)
- indice de aciditate: 782 mgKOH/g (teoretic 774 mg KOH/g)
- analiză elementară : 41% C ; 3,3% H₂ ; 55,7% O₂
(calculat : 41,4% C ; 3,4% H₂ ; 55,2% O₂).

După faza de purificare randamentul final este de 65% mol. calculat față de izomerul 1,2,4,5 existent în materie primă.

Anhidrizarea acidului piromelitic la DAPM s-a făcut prin încălzire directă în mediu de ulei difil (amestec de 26,5 % difenil cu 73,5% difenil-eter). În acest scop într-un balon prevăzut cu agitator, termometru de control și capison pt. încălzire electrică s-a introdus un amestec de acid piromelitic și difil în raport gravimetric 1/3. Sub agitare **energetică** amestecul s-a încălzit treptat pînă la $100-105^{\circ}C$ menținându-se la această temperatură 20-30 min, interval în care are loc îndepărtarea apei de suprafață. S-a continuat ridicarea treptată a temperaturii pînă la $220^{\circ}C$ la care s-a menținut de asemenea 20-30 min. pentru îndepărtarea completă a apei de hidratare. S-a încălzit încet în continuare (cca. $0,5^{\circ}C/min$), pînă la $230-235^{\circ}C$, temperatură la care începe anhidrizarea **acidului**. Aceasta se termină la $245-250^{\circ}C$, menținându-se în tot acest timp amestecul sub agitare. În aceste condiții DAPM format este complet solubil în difil (soluție mare-închis). Soluția s-a filtrat la cald ($200^{\circ}C$) impuritățile rămînînd pe filtru.

././.

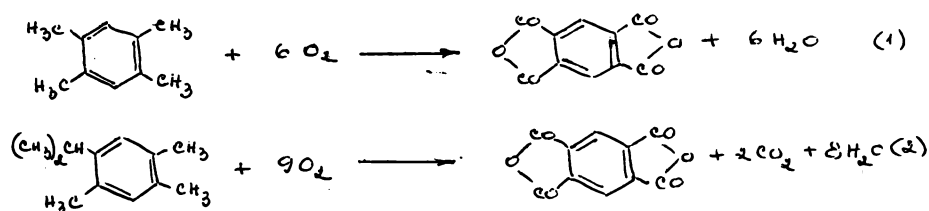
În continuare s-a răcit încet sub agitare; cristalizarea DAPM începe la 160°C. La 80°C, pt. a reduce vâscozitatea mediului și a favoriza cristalizarea, se introduce un volum egal de benzen. La temperatura camerei, cristalele de DAPM s-au separat prin filtrare și s-au spălat cu benzen, luat în volum egal față de cantitatea de precipitat, pentru îndepărtarea difilului reținut în masă. Cristalele de DAPM obținute au formă aciculară de culoare crem cenușie cu p.t 283°C. Răndamentul de anhidrizare este de 92-93% gr.

Utilizarea unui exces de difil, peste cel menționat, conduce la randamente mai mici. Pe de altă parte, cantități mai mici de difil nu permit o solubilizare completă a produsului la temperatura de anhidrizare și final se obțin cristale mai colorate.

Purificarea finală a DAPM s-a făcut prin spălare cu dioxen (1 : 1 volumetric față de cantitatea de dianhidridă). După spălare și menținere timp de 6 - 8 ore în vid la 105 - 110°C și presiune remanentă de 2 mm. Hg în straturi de 5 - 7 mm. s-a obținut DAPM sub formă de cristale albe cu p.t 286°C (literatură 287°C).

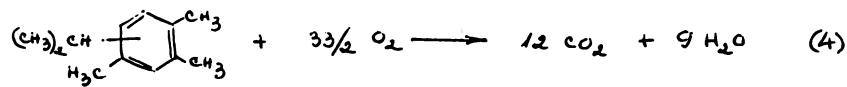
4.2. Oxidarea catalitică cu aer a 1,2,4,5 - tetraalchil benzenilor la dianhidridă piromelitică.

În cazul 1,2,4,5 - tetraalchil-benzenilor luați în studiu, respectiv durenul și 5 izopropil - pseudocumenul, formarea DAPM are loc conform următoarelor reacții:

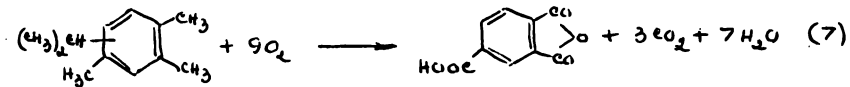
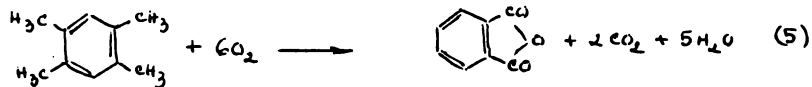


Pe lângă reacțiile principale menționate mai sus pot avea loc și reacții secundare care măresc mult exotermicitatea reacției globale, cele mai probabile fiind redatate mai jos.

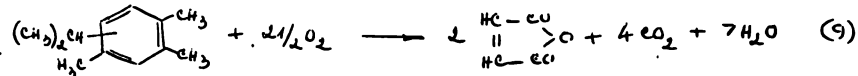
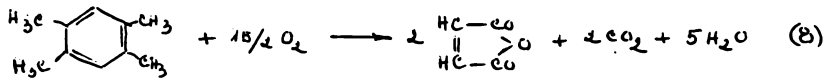
- Reacții de oxidare totală:



- Reacții de dezałchilare și oxidare :

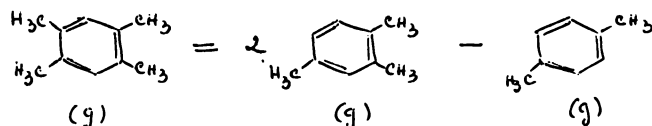


- Reacții de scindare a nucleului aromatic și oxidare:



În amestecul de reacție au fost identificați toți produșii menționați inclusiv acidul formic și aldehida formică, prezența ultimilor fiind justificată în continuare.

Cunoașterea entalpiilor reacțiilor principale necesită calculul căldurilor de formare a durenului, izopropil-pseudocumenului și DAPM, acestea nefiind date în literatură. Valoarea acestora a fost estimată utilizându-se metode de calcul exemplificate mai jos, metoda lui Benson nefiind aplicabilă la anhidride aromatice:



$$H_f^0 \text{ duren} = 2 H_f^0 \text{ pseudocumen} - H_f^0 \text{ xilen} = 2(-3,32) - 4,12 = -10,76 \text{ kcal/mol.}$$

In mod asemănător pentru izopropil - pseudocumen și DAPM rezultă:

$$\begin{aligned}
 H_f^0 \text{ izopropil-psd} &= H_f^0 \text{ duren} + H_f^0 \text{ propan} - H_f^0 \text{ metan} = \\
 &= -10,76 + (-24,82) - (-17,889) = -18,691 \text{ kcal/mol.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_f^0 \text{ DAPM} &= 2 H_f^0 \text{ anh.ftalică} - H_f^0 \text{ benzen} = 2(-110) - (11,718) = \\
 &= -231,718 \text{ kcal/mol.}
 \end{aligned}$$

Pentru calculul entalpiei de reacție în condiții standard H_R^0 s-a utilizat expresia $H_R^0 = \sum \nu_i H_f^0$ în care ν_i este coeficientul stoichiometric iar H_f^0 căldura de formare.

In cazul oxidării izopropil-pseudocumenului la DAPM rezultă:

$$\begin{aligned}
 H_R^0 &= H_f^0 \text{ DAPM} + 2 H_f^0 \text{ CO}_2 + 8 H_f^0 \text{ H}_2\text{O} - H_f^0 \text{ izopropil-psd.} = \\
 &= (-231,718) + 2(-94,0518) + 8(-57,7979) - (-18,691) = 863,531 \text{ kcal/mol.}
 \end{aligned}$$

Pentru reacția de oxidare a durenului la DAPM se obține o entalpie de -566,718 kcal/mol.

După cum era de așteptat efectele calorice sînt mari. Prezența radicalului izopropil, la care cele 2 grupări metil se oxidează total la CO_2 și H_2O , conduce la mărirea substanțială a exotermicității, în cazul reacțiilor principale de formare a DAPM diferența de entalpii fiind de $(-863,531) - (-566,718) = -296,813$ kcal/mol. Diferențele se mențin la același ordin de mărime și

în cazul reacțiilor secundare, aceasta constituind o explicație pentru selectivitatea cu cca.50 % mai mică a reacției de oxidare a izopropil-pseudocumenului la DAPM comparativ cu reacția de oxidare la același produs a durenului.

Valorile termodinamice de mai sus nu pot fi extinse la condițiile reale de lucru existente în reactor (temperatura medie în stratul catalitic 680°K, presiunea fiind considerată cea atmosferică). Datele utilizate în calcul și rezultatele obținute de determinarea căldurii de reacție în astfel de condiții pentru o serie de reacții de oxidare a izopropil-pseudocumenului la DAPM, sînt date în tab.15. Se fac următoarele precizări:

- căldura de formare standard a anhidridei respective ΔH_F^0 rezultă din căldura de combustie determinată experimental;
- căldura de topire $\Delta^{\dagger}H$ a fost determinată calorimetric sau prin analiză termică diferențială;
- căldura de sublimare $\Delta^{\text{sub}}H^0$ a fost luată din tabele sau calculată ca sumă a căldurilor de topire și de vaporizare;
- căldura de formare standard pentru faza de gaz ideal $\Delta H_F^0(g)$ s-a calculat prin 3 metode: A) din expresia $\Delta H_F^0(g) = \Delta H_F^0(s) + \Delta^{\text{sub}}H^0$; B) prin metoda lui Franklin (258); C) prin însumarea contribuției funcției organice la căldura de formare a anhidridei ftalice;
- coeficienții ecuației $C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$ au fost calculați după metodologia propusă de Rihani și Doriaswamy (259);
- Valoarea $H_{680} - H_{298} = \int_{298}^{680} C_p^0 dT$ s-a obținut prin integrarea ecuației din aliniatul precedent.

Pentru combustia totală efectul termic este -1626 kcal/mol. Exotermicitatea reacțiilor secundare este mai mare decît a reacției principale, evidențiindu-se necesitatea unei materii prime cu puritate ridicată și a unui catalizator cît mai selectiv precum și a unui sistem eficace de preluare a căldurii din sistem.

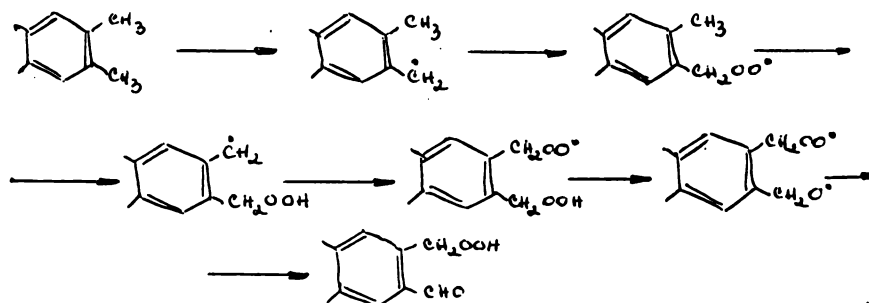
Tab.15. Stabilirea efectului termic la 680°K pentru reacții care intervin la oxidarea catalitică cu aer a izopropil-pseudocumenului la DAPM.

	<u>Reacția (2)</u>	<u>Reacția (6)</u>	<u>Reacția (7)</u>	<u>Reacția (9)</u>
ΔH_f^0 (s), kcal/mol	- 220	- 230	- 109,96	-112,32
$\Delta^t H$, cal/mol	2800	1700	-	4400
$\Delta^{sub} H^0$ kcal/mol	22,7	26,0	21,19	17,1
ΔH_f^0 (g), kcal/mol				
Metoda A	-197,3	-204	- 88,77	- 95,2
Metoda B	-199,06	-198,55	-108,14	- 95,76
Metoda C	-197,35	-178,73	-	-
C_p^0 , cal/mol				
a	-0,9744	-3,3944	- 4,8688	- 6,2657
b.10 ²	16,1958	16,9069	13,8420	7,7392
c.10 ⁴	-0,3738	-1,0432	- 0,8029	- 0,3673
d.10 ⁸	0,7134	1,9082	1,2524	0,1353
$H_{680} - H_{298}$, cal/mol	26650	21240	16927	8608,5
ΔH_r , kcal/mol	-820,1	- 863	- 846	- 951,5

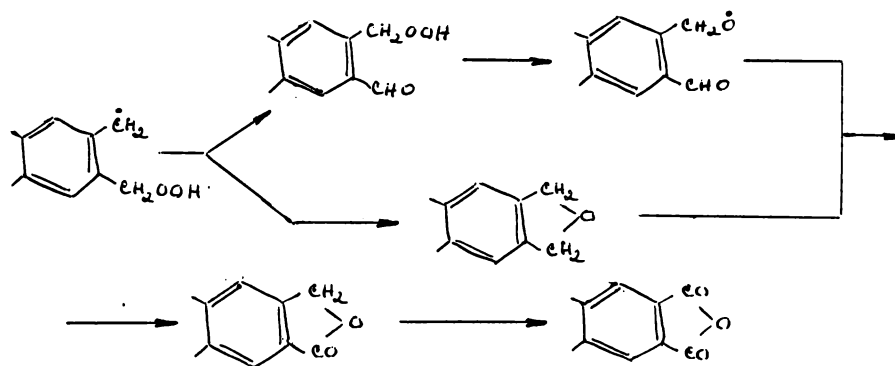
Reacția de oxidare a tetraalchil-benzinelor la DAPM este rapidă întrucît, după cum arată datele experimentale, aceasta decurge în condiții optime la viteze volumetrice de peste 4000 l/l.oră, respectiv la timpi de contact mici de max.0,3 sec.

Fenomenul poate fi explicat prin particularitățile structurii moleculare a tetra-alchilbenzenilor implicați, respectiv așezarea simetrică a grupărilor alchil în poziția orto, distanțele mici între acestea ducând la o rapidă acțiune intramoleculară, avînd loc un mod particular de desfășurare a reacției prin intermediari care nu apar în cazul în care sînt supuși oxidării grupări alchilice aflate în poziții meta sau para una față de celelalte.

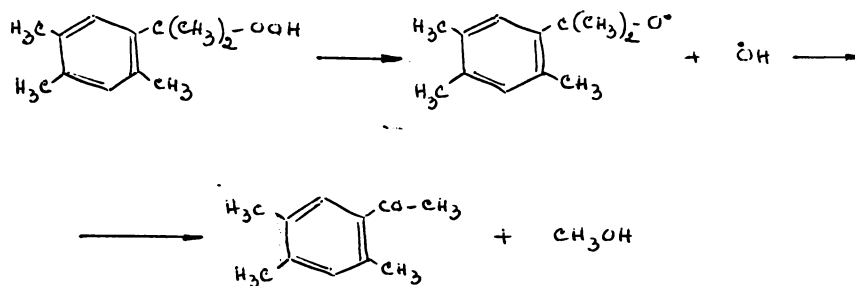
Studiind oxidarea produșilor aromatici conținînd radicali metil grupați în poziția orto, Suvorov și colaboratorii (124) consideră că în fazele incipiente de oxidare se formează intermediari conținînd radicali liberi care se pot izomeriza prin deplasarea atomilor de hidrogen între grupările învecinate. Adoptînd această ipoteză la reacția de oxidare a durenului se poate formula următoarea succesiune de reacții:



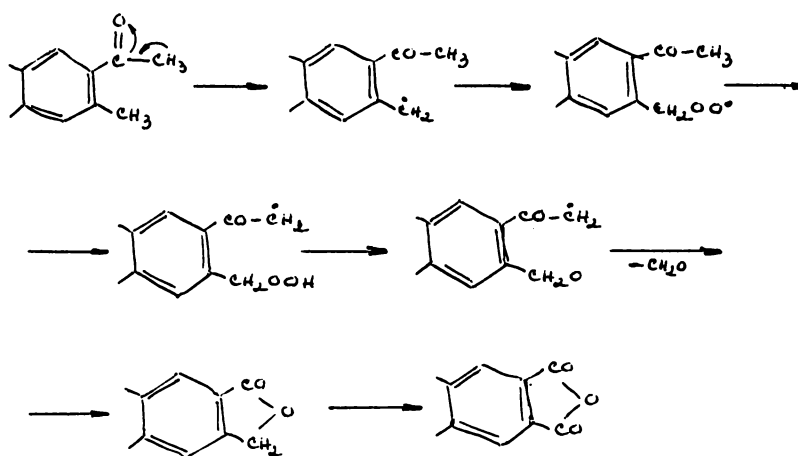
Definitivarea reacției poate să aibă loc datorită unor procese de ciclizare intramoleculară a compușilor intermediari de oxidare în structuri conținînd 5 atomi de carbon conform schemei:



In cazul izopropil-pseudocumenului mecanismul de reacție este diferit datorită comportării particulare a grupării izopropil în reacția de oxidare. Inițial se formează hidroperoxid de izopropil-pseudocumen. Prezența acestuia a fost pusă în evidență spectrofotometric în materia primă din aparatul de dozare (fig.17) în care hidrocarbura menținută la peste 70°C este antrenată prin barbotare cu cantități măsurate de aer. În contact cu stratul de catalizator hidroperoxidul de izopropil-pseudocumen suferă o descompunere termică homolitică cu formarea de trimetil-acetofenonă și metanol printr-un mecanism formulat mai jos.:



Metanolul se oxidează în continuare cu formare de formaldehidă și acid formic ceea ce explică prezența unor cantități importante din aceste substanțe în produsele de reacție. În cazul trimetil-aceto-fenonei se poate imagina o succesiune de reacții în care se consideră gruparea acetil mai greu atacabilă datorită stabilizării prin efectele de hiperconjugare și conjugare, respectiv :



Principalul produs secundar, pus în evidență prin analiza polarografică, este anhidrida maleică (în medie 6% gr. față de cantitatea de DAPM formată). Reacția de formare a acesteia, mai probabilă din izomerul 1,2,4,6, a fost formulată în partea introductivă a capitolului (reacția 9). Cantități importante de anhidridă maleică se pot forma printr-o oxidare mai avansată a unor produși implicați, o succesiune probabilă a reacțiilor fiind formulată în fig. 16.

./.

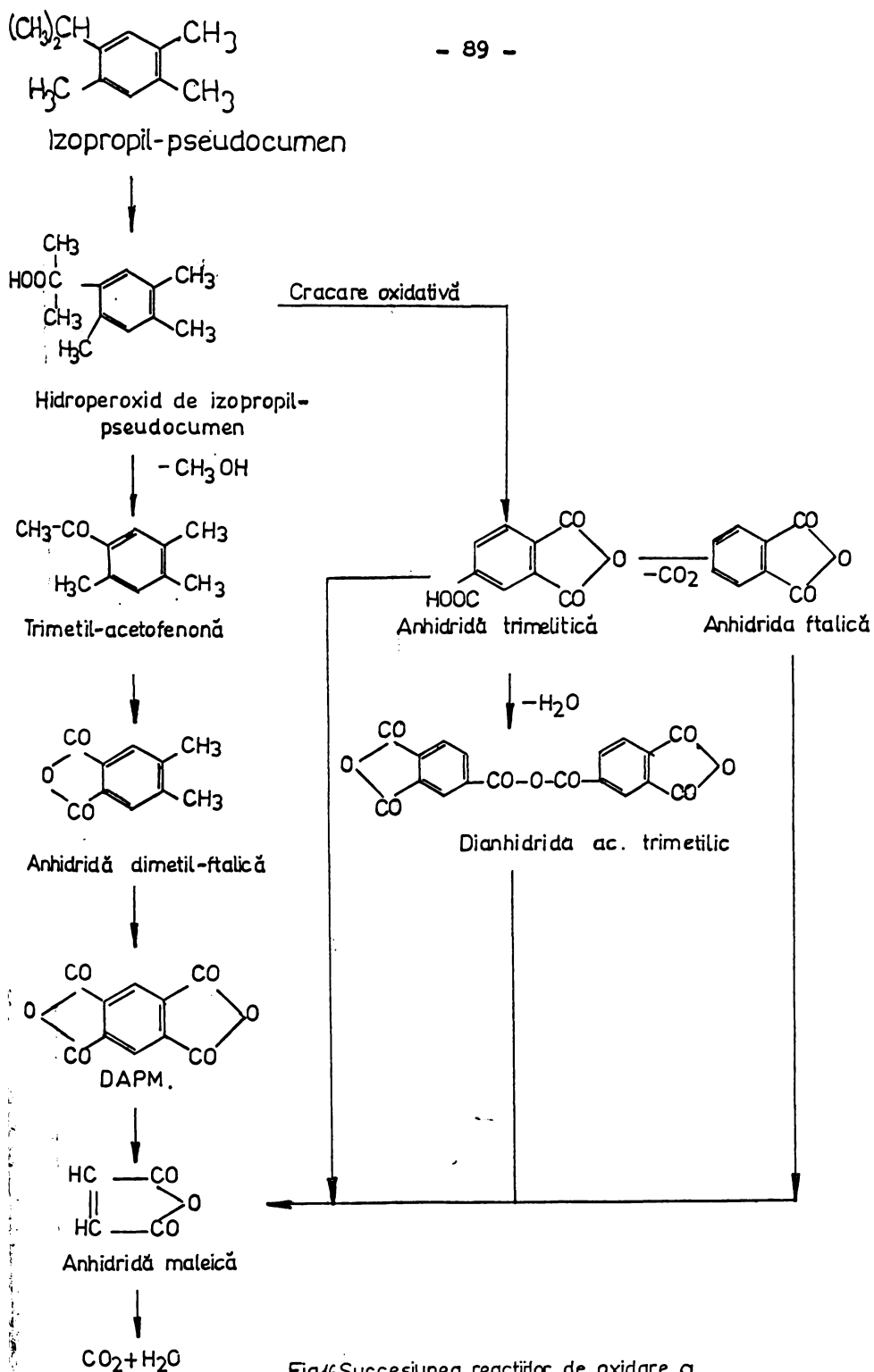


Fig.16. Succesiunea reacțiilor de oxidare a izopropil-pseudocumenului.

4.2.1. Tehnica experimentală și metode analitice utilizate

Experimentările de laborator au urmărit selecționarea și testarea catalizatorilor stabilindu-se totodată și condițiile optime de exploatare a acestora.

Drept materie primă s-a utilizat un concentrat de 98% gr. izopropil-pseudocumen conținând 80% izomer 1,2,4,5. Întrucât utilizarea acestei materii prime nu este descrisă în literatură, pe catalizatorul selecționat s-au făcut și probe comparative cu duren de min. 97% gr. în scopul verificării performanțelor față de datele publicate.

Lucrările de laborator s-au efectuat într-un reactor tubular în regim dinamic, termostatat într-o baie de săruri topite. Instalația în ansamblu este redată în fig. 17. Aerul de la rețea (aprox. 2,5 at) este trecut printr-un filtru ceramic pentru reținerea impurităților mecanice antrenate și apoi printr-un reductor - regulator de presiune. Uscarea aerului nu s-a făcut, umiditatea absolută a acestuia neinfluențând performanțele catalizatorilor utilizați. Căderea de presiune în sistem, necesară pentru calculul volumului real de aer adus în condiții normale, s-a măsurat cu un tub manometric legat în circuit. În continuare fluxul de aer se împarte în 2 circuite fiecare măsurat cu un rotametrul: aer pentru antrenarea hidrocarburii și aer suplimentar.

Dozarea izopropil-pseudocumenului s-a făcut prin antrenare cu un debit măsurat de aer dintr-un barbotor care se cântărește înainte și după experiență. Amestecul de aer-hidrocarbură în raportul prescris este dirijat în reactorul tubular în formă de U confecționat din oțel inoxidabil (lungime 1000mm diametrul interior 22,5 mm), cufundat într-o baie de săruri topite (amestec eutectic de azotit și azotat de sodiu) termostatată la temperatura de lucru. Temperaturile în reactor și baia de săruri s-au măsurat cu termocuple de fier-constantan și înregistrat la un potențiometrul.

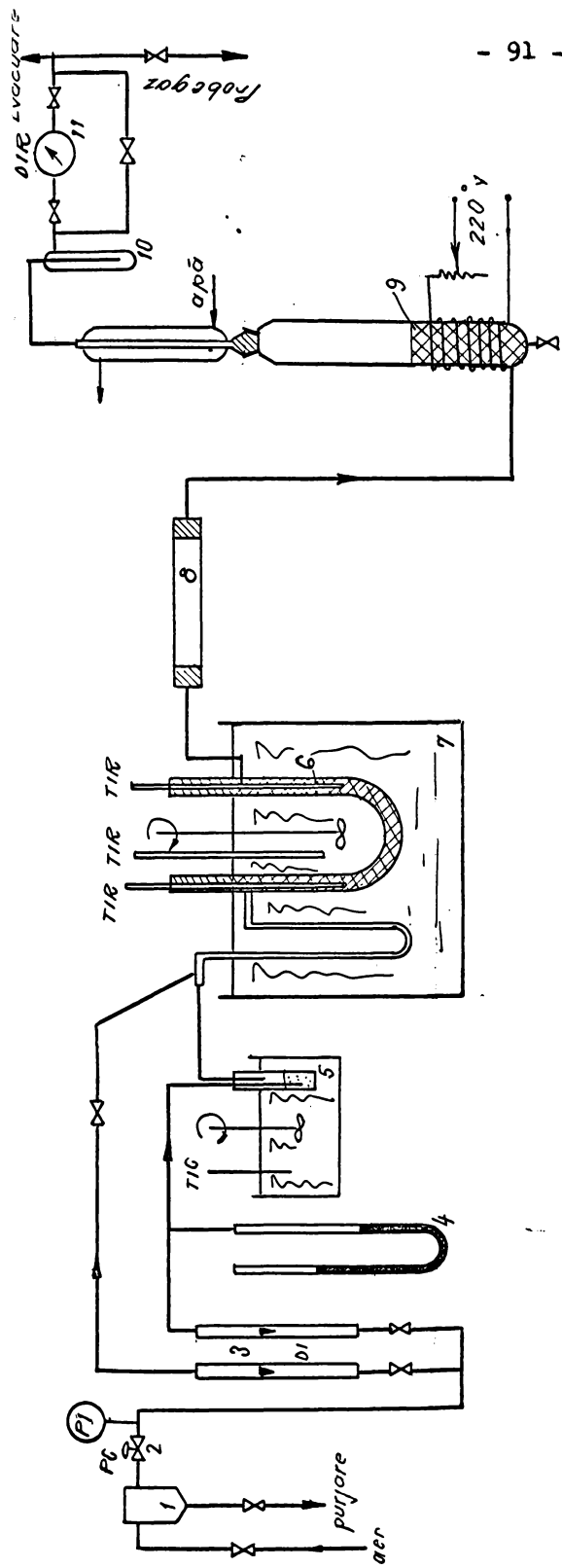


Fig. 17. INSTALATIE DE LABORATOR PENTRU OXIDAREA TETRALINILOR LA D. A. P. M.

- | | | |
|----------------------------------|--------------------------|--|
| 1 Filtru ceramic | 6 Tub de captare | PC Regulator presiune |
| 2 Reductor-regulator de presiune | 9 Barbotor sub reflux | PI Indicator presiune |
| 3 Rotametrul | 10 Separator de picaturi | DI Indicator debit |
| 4 Manometrul cu mercur | 11 Contor de gaze | TIC Indicator-regulator de temperatura |
| 5 Barbotor termostat | | TIE Indicator-inregistrator de temperatura |
| 6 Reactor tubular | | DIE Indic.-inregistr. debit |
| 7 Baza de saruri | | |

Catalizatorul s-a încărcat în ramura ascendentă, restul reactorului fiind umplut cu material inert (carbură de siliciu) în scopul omogenizării și preîncălzirii amestecului de reacție. Prin analize cromatografice ale gazelor evacuate, lucrându-se cu reactorul umplut numai cu material inert, nu s-au observat creșteri termice ale hidrocarburii într-o proporție care să afecteze rezultatele. Pentru a diminua șocul termic, în prima zonă de contact, 1/5 din catalizator s-a diluat cu material inert. Diluții mai mari sau progresive nu au avut efect sesizabil asupra performanțelor.

Reținerea DAPM din gazele de reacție s-a făcut prin desublimare într-un tub de captare răcit cu aer. Microcristalele de dianhidridă piromelitică și celelalte produse de oxidare (cu excepția oxizilor de carbon) sînt captate în apă la fierbere sub reflux total într-o coloană încălzită electric. După trecere printr-un separator de picături gazele sînt măsurate cu un contor și evacuate în atmosferă. Pe traseul de evacuare s-a prevăzut și posibilitatea de luare a probelor de gaze pentru determinări analitice (CO_2 , CO , O_2) la aparatul Orsat.

Datorită complexității mai mari a amestecului de reacție metoda de determinare a DAPM prin titrare potențimetrică, utilizată la produșii de oxidare cu acid azotic, nu a dat rezultate concludente. Pentru analiza produșilor de reacție s-au folosit în acest caz metode spectrofotometrice în ultraviolet și infraroșu și metoda polarografică.

Analiză spectrofotometrică în ultraviolet a probelor de acid piromelitic solvit în apă s-a făcut cu un spectrofotometru de absorbție cu înregistrare punct cu punct tip VSU-1 la lungimea de undă de 312 nm la care alți acizi prezenți (maleic, italic, trimelitic) au absorbție neglijabilă. Curba de etalonare trasată cu soluții diluate de acid piromelitic pur respectă legea lui Lambert-Beer în prezența celorlalți acizi din amestecul de reacție. S-a constatat însă că anumite impurități ca de ex. urmele de produși rășinoși

rezultați prin descompunerea lentă a DAPM la temperaturi de peste 300°C ridică absorbanta la această lungime de undă, obținându-se rezultate mai mari.

Neputându-se studia pe bază de etaloane influența acestor produse, probele conținând DAPM au fost spălate în prealabil cu i-octan în care, conform unor date de literatură (260), sînt soluțiile impuritățile care măresc absorbanta metoda putîndu-se folosi la analiza produșilor de oxidare a durenului. Diferența de rezultate a fost de numai +3% ceea ce arată că în cazul oxidării izopropilpseudocumenului amestecul este mai complex și conține și impurități insolubile în i-octan care afectează înregistrările.

În literatură se precizează de asemenea că dioxanul dizolvă selectiv DAPM, metode conducînd la prepararea unor soluții care permit determinarea cantitativă a dianhidridei prin spectroscopie în UV (261). La stabilirea curbelor de etalonare se constată că DAPM etalon, solvită în dioxan, respectă legea Lambert-Beer pentru lungimi de undă de 315 nm (erori ±2%). În cazul amestecurilor sintetice făcute cu unele anhidride prezente, se observă că maximul de la 315 nm (fig.18) nu este influențat în schimb prezența acidului piromelitic rezultat prin hidroliza dianhidridei cu apa de reacție, afectează rezultatele. Aceasta impune ca proba să fie în prealabil anhidrizată prin încălzire 2-3 ore la 150°C într-o etuvă sub presiune reziduală de 10 mm Hg și păstrate în condiții anhidre.

La concentrațiile mici la care se lucrează, stabilitatea în timp a probelor de analizat solvite în dioxan scade, DAPM avînd tendința de a trece în acid piromelitic prin absorbția umidității din aer. După cum se vede și din fig.19 după cca. 30 zile alura diagramei se schimbă apărînd un nou maxim cuprins între 290-295 nm caracteristic acidului piromelitic. Această constatare impune lucrul cu soluții proaspete.

Determinarea spectrofotometrică în UV a DAPM în soluții de dioxan conduce la rezultate exacte însă ne-

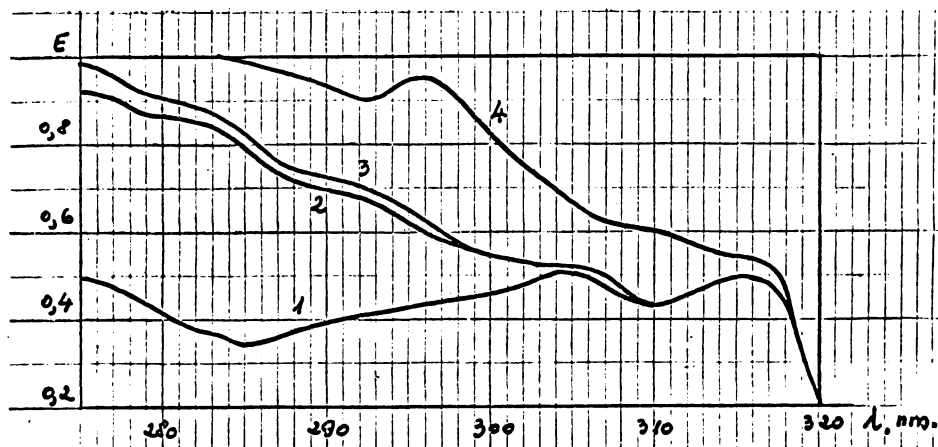


Fig.18 Spectrele UV in dioxan a DAPM și influența impurităților asupra spectrului acestuia. 1 - DAPM; 2 - DAPM și anhidridă ftalică; 3 - DAPM și anhidridă maleică; 4 - DAPM și acid piromelitic.

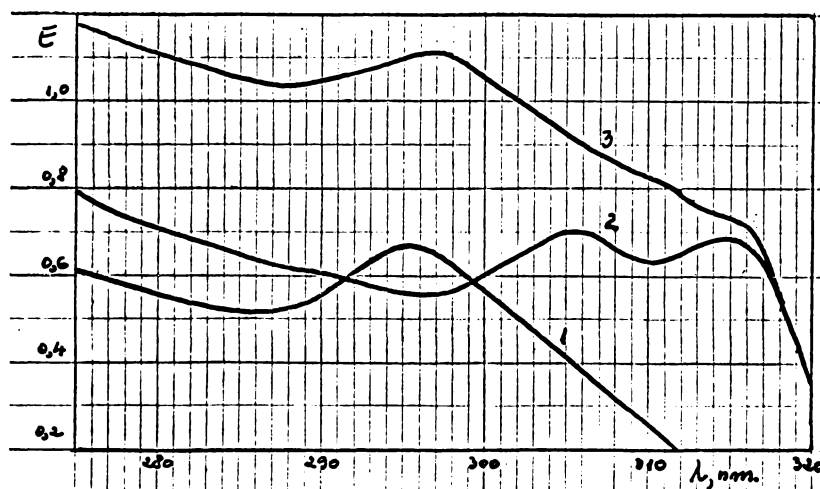


Fig.19 Influența vechimii probelor de DAPM asupra spectrului UV. 1 - soluție DAPM veche; 2 - soluție DAPM proaspătă; 3 - soluție DAPM și acid piromelitic.

cesită un volum mare de lucru pentru pregătirea probelor (sursă de posibile erori) și analizarea imediată a acestora.

Spectrofotometria în infraroșu a fost de asemenea studiată ca metodă de dozare a DAPM.

Anhidridele se caracterizează printr-o absorbție în regiunea infraroșie a spectrului de $1750-1850\text{ cm}^{-1}$ datorită vibrațiilor cuplate ale celor 2 grupări carbonil (262). În fig.20 sînt date spectrele IR realizate cu un aparat UR 20 în pastilă de K Br, în regiunea $1700-1900\text{ cm}^{-1}$ a unei probe rezultate din reacție cît și a dianhidridei pure. Se observă mai multe maxime de absorbție în cazul probei impure, cît și deosebiri la aspect a benzii mai intense. Incercările făcute utilizînd diferiți solvenți (cel mai bine se pretează acetona anhidră) au arătat oă spectrele de absorbție IR sînt concludente pentru unele determinări calitative, însă nu pot da rezultate exacte asupra cantității de DAPM din probă cînd aceasta se găsește în concentrație sub 80%, erorile în acest caz fiind de 8-10%. Ca urmare, metoda se poate folosi numai pentru studiul comparativ al probelor sau la verificarea etaloanelor fiind aplicabilă la probele conținînd peste 95% DAPM, lipsite de acid piromelitic, deci anhidrizate în prealabil. Studiul comparativ al metodelor spectrotimetrice de dozare a DAPM a constituit obiectul unei comunicări științifice (263).

Urmele de acid piromelitic în DAPM pot fi puse în evidență prin spectrografia de rezonanță magnetică nucleară a probelor solvite în dioxan. În fig.21 sînt date spectrele în domeniul $\delta=8-10\text{ ppm}$ a unei probe de DAPM proaspăt sublimată și a aceleiași probe ținute în contact direct cu umiditatea atmosferică timp de 30 zile. La ultima probă apar 2 picuri din care numai cel de la 8,9 ppm este datorat CH aromatic al DAPM, cel de la 8,2 ppm fiind înregistrat ca urmare a prezenței acidului piromelitic întrucît îl regăsim și în spectrul RMN al acestuia și în plus dispare după anhidrizarea probei. Metoda ar prezenta interes în tehnologia de fabricare a polimidelor, unde

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA

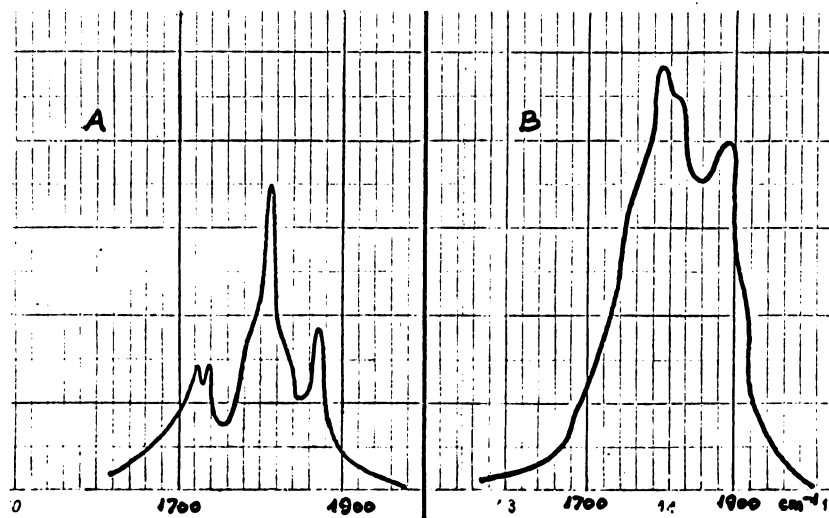


Fig.20 Spectrele IR pentru: A - DAPM brută rezultată din reacție; B - DAPM purificată.

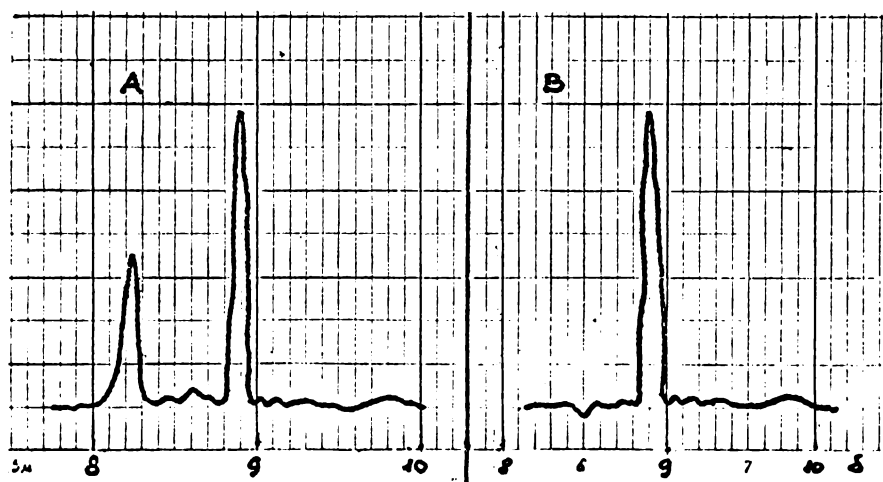


Fig.21 Spectrele RMN pentru: A - DAPM impurificată cu acid piromelitic; B - DAPM pură proaspăt sublimată.

prezența acidului piromelitic în DAPM utilizată conduce la scăderea viscozității inerente a polimerului, respectiv a caracteristicilor fizico - chimice a materialului.

Avându-se în vedere marea sensibilitate a spectrografiei RMN, aceasta ar putea constitui baza unei metode pentru determinarea cantitativă a DAPM în produsele de reacție. Nu s-a insistat însă asupra acesteia întrucât nu s-a dispus decât de un număr limitat de analize făcute pe un spectrograf RMN tip Varian 60 MC proprietatea IPA București.

Metoda fotocolorimetrică încercată s-a bazat pe proprietatea DAPM de a forma complecși colorați cu unele substanțe (201). Această constatare ne-a condus la ideea de a încerca spectrofotometrarea soluțiilor complexate la diferite concentrații cunoscute de DAPM și pe baza unei curbe etalon să se poată determina concentrația unei soluții conținând o cantitate necunoscută de dianhidridă. În acest scop s-a folosit complexul DAPM cu antracen (roșu) în diverși solvenți. Rezultatele obținute nu au fost însă reproductibile fapt datorat probabil gradului diferit de complexare al DAPM în prezența unor impurități oit și a imposibilității de obținere a unei reacții totale.

Analiza polarografică a fost utilizată în cazul determinării DAPM în produsele rezultate la oxidarea dure-nului (264, 265). Impuritățile prezente se găsesc în acest caz în proporție mică față de DAPM. și de aceea autorii, pt. mărirea sensibilității metodei, propun reducerea concentrației DAPM prin complexare parțială a acesteia cu anisol. Rezidiul, care conține DAPM în concentrații comparabile cu celelalte produse, este tratat cu apă la fierbere și transformat în amestecul acizilor corespunzători, fiind apoi analizat polarografic.

Cu toate că la Oxidarea izopropil-pseudocumenu-lui amestecul de reacție este mai complex, metoda a dat rezultate foarte bune, chiar în cazul polarografiei directe a probei solvite în apă și adusă la concentrația de lucru de aprox. 10^{-3} N DAPM. În soluție s-au adăugat câteva picături de gela-

tină (0,5% în HCl 0,05 N) pentru atenuarea maximelor polarografice. Înainte de înregistrare proba se barbotează cu azot 10. min. pentru omogenizare și îndepărtarea oxigenului care stânjenește determinarea.

S-a lucrat cu un polarograf LP - 60 (RSG) la tensiune constantă de 4 V., tensiune de polarizare cuprinsă în intervalul 0 - 2 V. și viteza de polarizare 200 mV/min. Erorile experimentale medii au fost de 2,5% la înregistrările în formă normală și de 1,5% la înregistrările în formă derivată. În fig.22 este dată o polarogramă înregistrată în forma derivată în care s-au pus în evidență cei 4 componenți majori rezultați în procesul de oxidare catalitică cu aer a izopropil-pseudocumenului, respectiv produsele de hidroliză ale anhidridelor piromelitice, maleice, trimelitice și ftalice.

Metoda prezintă elemente de originalitate și a făcut obiectul unei comunicări științifice (266). Ea a fost utilizată pentru analizele de serie necesare selecționării și testării catalizatorilor, precum și pentru determinarea influenței parametrilor de lucru asupra procesului de oxidare și optimizarea acestuia.

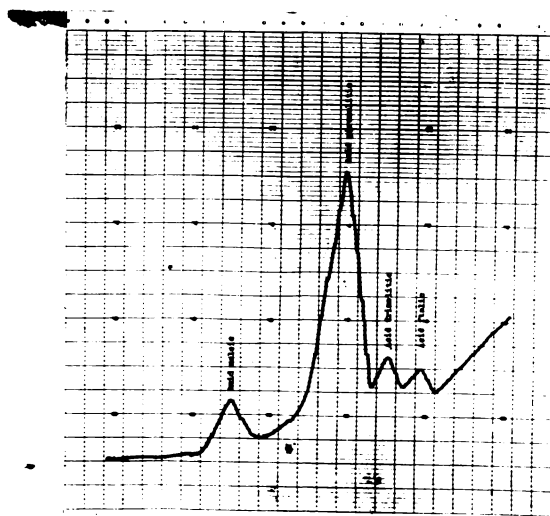


Fig.22 Polarograma unei soluții apoase conținând produși de oxidare ai izopropil-pseudocumenului.

4.2.2. Selecționarea catalizatorilor de oxidare.

O serie de încercări preliminare au condus la concluzia că pentru oxidarea la DAPM a izopropil-pseudocumenului (min. 80% 5-izopropil-pseudocumen) catalizatorii utilizați pentru oxidarea o-xilenului la anhidridă ftalică nu dau rezultate, randamentele fiind sub 10% gr DAPM. În această situație a fost necesară prepararea unui catalizator specific oxidării amestecului de izomeri menționați care să favorizeze desfășurarea a 2 reacții și anume : oxidarea 5-izopropilpseudocumenului la DAPM și oxidarea totală a 6-izopropilpseudocumenului la oxizi de carbon și apă. În literatură nu sînt menționați catalizatori de oxidare la DAPM a unui amestec de izomeri ai izopropil-pseudocumenului avînd compoziția arătată.

De la început s-a abandonat ideea utilizării unui catalizator lipsit de material inert conținînd numai component activ (de ex. V_2O_5) dat fiind deficitul intern de compuși ai vanadiului, prețul ridicat și greutatea de procurare a acestora.

Încercări de laborator au arătat că la aceeași compoziție a fazei active, catalizatorii obținuți prin extrudare (faza inactivă TiO_2 sub formă de anatas) au avut performanțe cu 20-45% mai mici decît catalizatorii obținuți cu substanțe active depuse pe suport inert (α -alumină, carbură de siliciu, electrocorindon); ca urmare s-a ales varianta utilizării acestora din urmă.

Pe lîngă cerințele generale solicitate suporturilor, cei folosiți la prepararea catalizatorilor de oxidare cu aer trebuie să îndeplinească unele condiții specifice și anume :

- suprafață specifică mică sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$, fenomenele de difuzie internă putînd conduce, în cazul nostru, la depășirea fazei de oxidare la dianhidridă și deci micșorarea selectivității reacției;

- conductibilitate termică ridicată care să nu permită formarea de puncte fierbinți pe suprafața catalizatorului, favorabile reacțiilor de cracare;

- rezistență mecanică în mediu apos impusă de manipulările din faza de impregnare;

- rezistență la șocuri termice care pot interveni accidental în timpul exploatării.

Condițiile sînt îndeplinite de alumina topită de proveniență Alcoa (SUA) (tabular Alumina T-61) recomandată în acest scop (267), avînd min. 99,5% Al_2O_3 , 13% porozitate aparentă, 0,04 m^2/g suprafață specifică, max. 4% absorbție de apă și lipsită de pierderi la calcinare la 1100°C. Utilizarea carburii de siliciu sau electrocorindonului prezintă desavantajul unei suprafețe puțin rugoase care nu asigură o aderență suficientă a componentilor activi depuși pe suprafață.

Drept component activ în toate cazurile s-a folosit V_2O_5 asociat cu oxizi de molibden și/sau wolfram și, în unele cazuri, cu oxizi de titan, metale alcaline și fosfor.

Pentru elucidarea influenței compoziției asupra activității catalitice s-au studiat :

- natura fazei active : V_2O_5 ; $V_2O_5+MoO_3$; $V_2O_5+WO_3$;
- raport atomic dintre componenți respectiv V/Mo sau
 $W = 4/1 \dots 16/1$;
- proporția de fază activă față de suport: 3 și 5% (la concentrații mai mari surplusul de substanță activă nu este reținut pe suport);
- influența diferitelor adaosuri respectiv a oxizilor de titan, potasiu, sodiu și fosfor.

Randamentele menționate sînt cele maxime și reproductibil atinse la anumite valori ale principalilor parametri cuprinse în următoarele domenii de variație: temperatura în baia de săruri 390-440°C, viteza volumetrică 3000-7000 l/l.oră, raport între reactanți 50-90 l.aer/g.hidrocarbură. În toate cazurile conversia materiei prime a fost totală.

La prepararea catalizatorilor s-au folosit sărurile de amoniu respectiv metavanadatul de amoniu NH_4VO_3 , molibdatul de amoniu hidratat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și wolframatul de amoniu hidratat avînd formula aproximativă $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Metalele alcaline s-au depus din soluțiile apoase de hidroxizi iar TiO_2 sub formă de suspensie apoasă. În toate rețetele bioxidul de titan s-a folosit sub formă de anatas; rutilul nu prezintă activitate catalitică. Fosforul s-a adăugat în amestec sub formă de acid ortofosforic.

Activitatea catalitică a V^{+5} este mărită în cazul în care acesta se trece în soluție apoasă la o valență inferioară prin reducere cu acid oxalic la oxalat de vanadil. Excesul de acid oxalic se neutralizează cu amoniac pînă la $\text{pH}=8-8,5$. După introducerea și celorlalți componenți, soluția omogenizată se adaugă în porțiuni peste suportul încălzit la 200°C într-un cuptor rotativ în care apoi se calcinează la $430-450^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Pentru a scurta timpul de intrare în regim al catalizatorilor, fiecare șarjă s-a activat timp de 6 ore la $380-390^\circ\text{C}$ prin trecerea unui amestec diluat de hidrocarbură în aer (min. 200 l.aer/g.hidrocarbură). În tab.16 sînt date rezultatele maxime stabilite la oxidarea izopropil-pseudocumenului cu aer peste catalizatori avînd diverse compoziții ale substanței active.

Se observă că introducerea unui al 2-lea component principal în compoziția catalizatorului are un efect favorabil asupra randamentului în DAPM, cele mai bune performanțe înregistrîndu-se în cazul compozițiilor V:Mo. După cum se vede din fig.23 randamentele maxime (45-47% gr) realizate cu catalizatorii conținînd V:Mo și V:W se obțin la cazul utilizarea unor rapoarte atomice de 12:1. Adăsurile de metale alcaline, pînă la 1% molar față de V_2O_5 existent în rețetă, nu au un efect favorabil asupra randamentului, în schimb^{se} lucrează în condiții optime la viteze volumetrice cu cca. 25% mai mici. În reactoarele industriale unde viteze volumetrice mai mari de 6000 l.amestec gazos/l.catalizator -

Tab.16. Influența compoziției catalizatorului de oxidare asupra randamentului maxim de DAPM

Nr. crt.	Raport atomic între componenți	Subst. activă, g/100 g suport	Adaosuri, moli/100 moli V_2O_5			Randam. % gr. DAPM
			K_2O	Na_2O	P_2O_5	
1.	Numai V	5	1	-	-	39
2.	"-	5	-	1	-	38
3.	"-	5	-	-	-	40
4.	"-	5	-	-	1	26
5.	V:Mo = 4:1	3	1	-	-	42
6.	8:1	3	1	-	-	44
7.	12:1	3	1	-	-	47
8.	16:1	3	1	-	-	45
9.	8:1	3	-	-	-	44
10.	12:1	3	-	1	-	46
11.	12:1	3	-	0,5	-	46
12.	12:1	5	1	-	-	46
13.	12:1	5	-	0,5	0,2	48
14.	V:W = 8:1	3	1	-	-	38
15.	12:1	3	1	-	-	45
16.	16:1	3	1	-	-	41
17.	12:1	3	-	-	-	43
18.	12:1	5	1	-	-	43
19.	8:1	5	-	0,5	0,2	48
20.	10:1	3	-	0,5	0,2	43
21.	V:Mo:W = 12:1:1	3	1	-	-	41
22.	16:1:1	3	1	-	-	42
23.	20:1:1	3	1	-	-	42
24.	V:Mo:Ti = 12:1:4	5	1	-	-	40
25.	12:1:8	5	1	-	-	45
26.	V:W:Ti = 12:1:8	5	1	-	-	43
27.	16:1:4	5	1	-	-	42

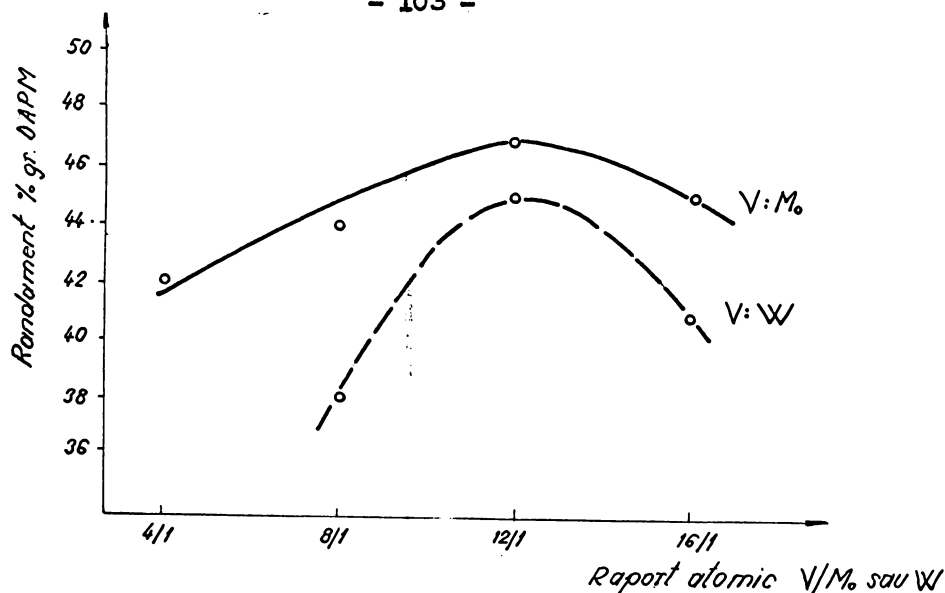


Fig. 23 Influența raportului atomic dintre componentii activi ai catalizatorului și randamentul în DAPM.

oră conduc la căderi mari de presiune prin stratul catalitic (peste 1,5 ata), acest efect prezintă un avantaj cunoscând că aerul necesar oxidării livrat de suflante este mult mai ieftin decât cel obținut din compresoare.

Pentaoxidul de fosfor introdus în aceeași proporție, cu toate că îmbunătățește aderența stratului activ la suport, duce la scăderea simțitoare a randamentului. Același efect îl au și rețetele conținând cantități mai mari de metale alcaline. Prezența însă a numai 0,2% mol P_2O_5 împreună cu cantități mici de metale alcaline, conduc atât în cazul amestecurilor V:Mo cât și V:W la randamente de pînă la 48% gr. Prin combinarea a 3 elemente active (compozițiile 21...27) nu se înregistrează randamente mai bune și în plus amestecurile conținând titan prezintă o aderență slabă pe suport.

La aceeași compoziție, procente diferite de substanță activă depusă pe suport nu influențează sensibil randamentul în DAPM. Depuneri mai mari de 5% nu sînt justificate întrucît surplusul de material nu este reținut pe suport și se desprinde în timpul operării și manipulărilor ulterioare.

Datele prezentate au condus la selecționarea catalizatorilor de vanadiu și molibden în raport atomic de 12:1 conținând cantități mici de matale alcaline, cu sau fără pentaoxid de fosfor. Randamentele maxime de dianhidridă piromelică sînt în acest caz de 47 - 48 % gr. în condiții care vor fi detaliate în continuare. Modul de preparare și compoziția catalizatorului selecționat constituie obiectul unei cereri de brevet (268).

4.2.3. Influența diferiților parametri asupra desfășurării reacției de oxidare catalitică.

Influența principalilor factori care controlează procesul de oxidare la DAPM (temperatura, viteza volumetrică și raportul între reactanți) s-au studiat utilizându-se ca materie primă un concentrat de tetraalchilbenzen conținând 80 % gr. 5 - izopropil - pseudocumen. Catalizatorul selecționat a fost în continuare utilizat într-un număr redus de experimente și pentru oxidarea unui duren de 95 % gr. în scopul comparării randamentelor și productivității cu cel obținut în cazul oxidării izopropil-pseudocumenului și a verificării datelor de literatură. Rezultatele obținute pot fi urmărite în fig.24-26.

Lucrându-se cu 80 l.aer/g.hidrocarbură, ceea ce înseamnă în cazul izopropil-pseudocumenului un exces de aer de 6 ori mai mare decât cel stoichiometric necesar, la viteze volumetrice cuprinse între 3000.... 9000 l/l.oră, rezultatele cele mai bune s-au obținut la o temperatură a băii de săruri de 415⁰C și viteză volumetrică 5500-6000 l/l.oră (fig.24), Randamentul maxim obținut în acest caz atinge 50 % gr. DAPM, respectiv 62 % gr.DAPM raportat la izomerul 1, 2, 4, 5, conținut în materia primă.

În stratul catalitic temperatura maximă se localizează la 5-10 cm.de la intrarea în stratul de catalizator și este cu 15-30⁰C mai mare decât în baia de săruri funcție de viteza volumetrică și gradul de diluție al materiei prime. La temperaturi mai mici de 400⁰C conversia hidrocarburii este incompletă, separarea dianhidridei prezintă dificultăți iar randamentele sînt sub 20 % gr. Temperaturi mai mari de 420⁰C conduc la randamente scăzute mai ales la viteze volumetrice mai mici de 4000 l/l.oră, fiind favorizate în schimb reacțiile de cracare a nucleului aromatic ceea ce permite obținerea anhidridei maleice cu un randament mai mare de 5 % gr. și un conținut ridicat de oxizi de carbon în gazele de reacție.

Randamentele sînt puternic influențate și de raportul dintre reactanți, respectiv dintre volumul de aer și cantitatea

de hidrocarbură supusă oxidării. Luorându-se la viteze volumetrice de 6000 l/l.oră, randamentele maxime s-au obținut la 80 l.aer/g.hidrocarbură și temperaturi de 415°C (fig.25).

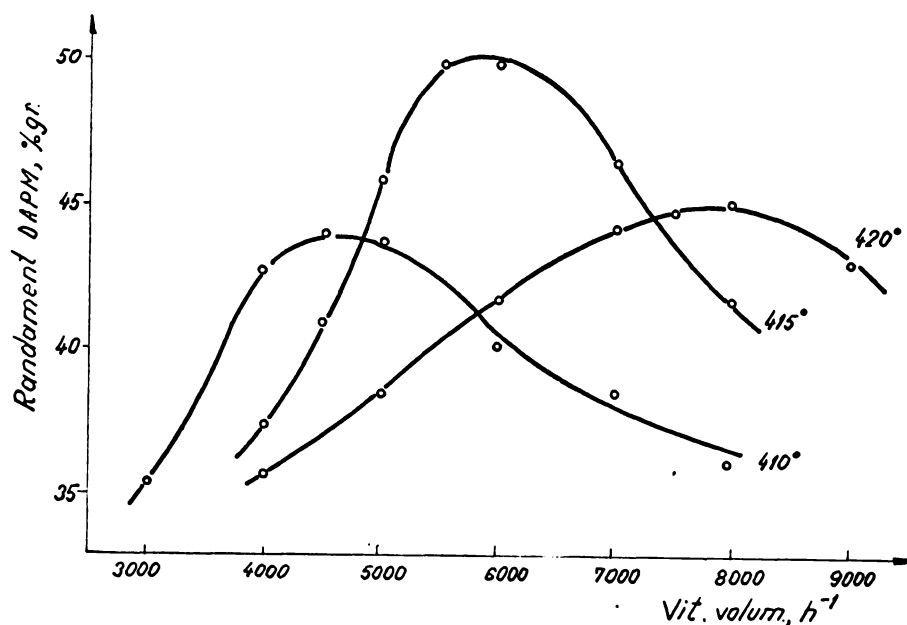


Fig. 24. Variația randamentelor în DAPM cu viteza volumetrică la diferite temperaturi (80 l.aer/g izopropil-pseudocumen).

Domeniul optim este cu atât mai îngust cu cât concentrația hidrocarburii în aer este mai mare. La diluții mai mari randamentele maxime se deplasează în domeniul temperaturilor mai mici. La concentrații mari de hidrocarburi, respectiv rapoarte mai mici de 60 l/g., diferența între temperatura băii de săruri și cea a zonei fierbinți din stratul catalitic depășește 40°C iar reacțiile de oxidare devin predominante, lucru care se constată prin analiza conținutului de oxizi de carbon în gazele evacuate.

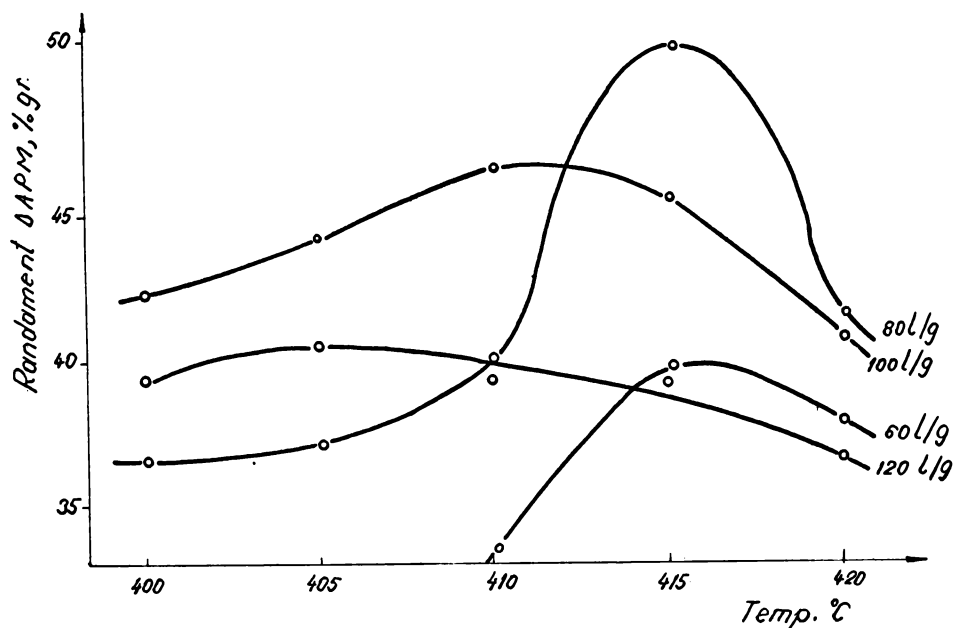


Fig. 25. Variația randamentului cu temperatura la diverse rapoarte între reacțanți (vit. volum. 6000 l/oră).

Experiențe similare făcute cu duren au condus la stabilirea următoarelor condiții optime de oxidare: temperatura de lucru 420°C, viteza volumetrică 9000 l/l.oră, volumul de aer raportat la cantitatea de hidrocarbură 100 l/g.; randamentele obținute în aceste condiții au fost de max. 83% gr. DAPM comparabile cu cele comunicate în literatură (125, 130).

În fig. 26 sînt date comparativ randamentele și productivitățile catalizatorului în cazul oxidării izopropil-pseudocumenului și durenului la diverse rapoarte între reacțanți. În cazul izopropil-pseudocumenului randamentele sînt satisfăcătoare pînă la diluții de 90 l.aer/g.hidrocarbură. La diluții mai mari productivitatea scade sub 20 g.substanță/l. catalizator.oră, cifră care este considerată ca limită inferioară pentru procesele decurgînd în cataliză eterogenă (269).

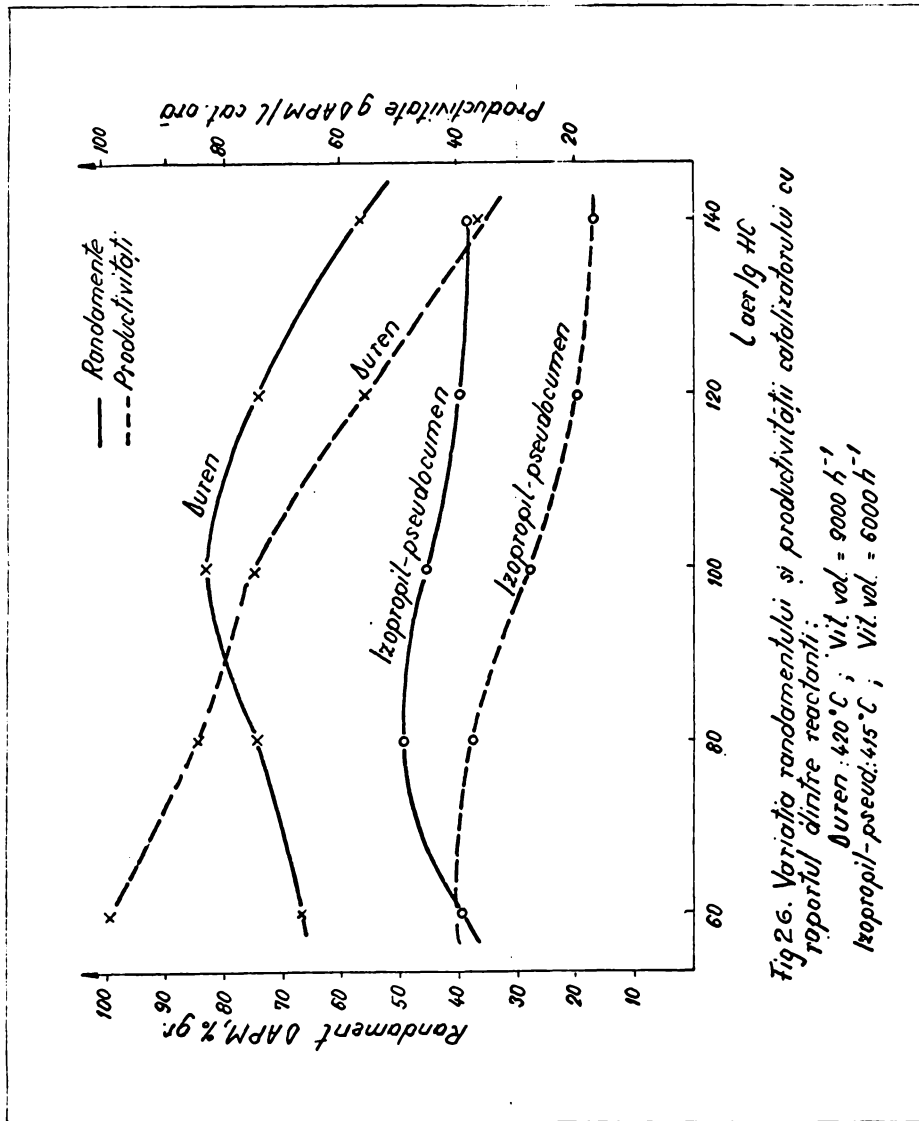


Fig. 26. Variația randamentului și productivității catalizatorului cu raportul dintre reactanți:
Duren: 420°C ; $V_{\text{it. vol.}} = 9000 \text{ h}^{-1}$
Izopropil-pseud.: 415°C ; $V_{\text{it. vol.}} = 6000 \text{ h}^{-1}$

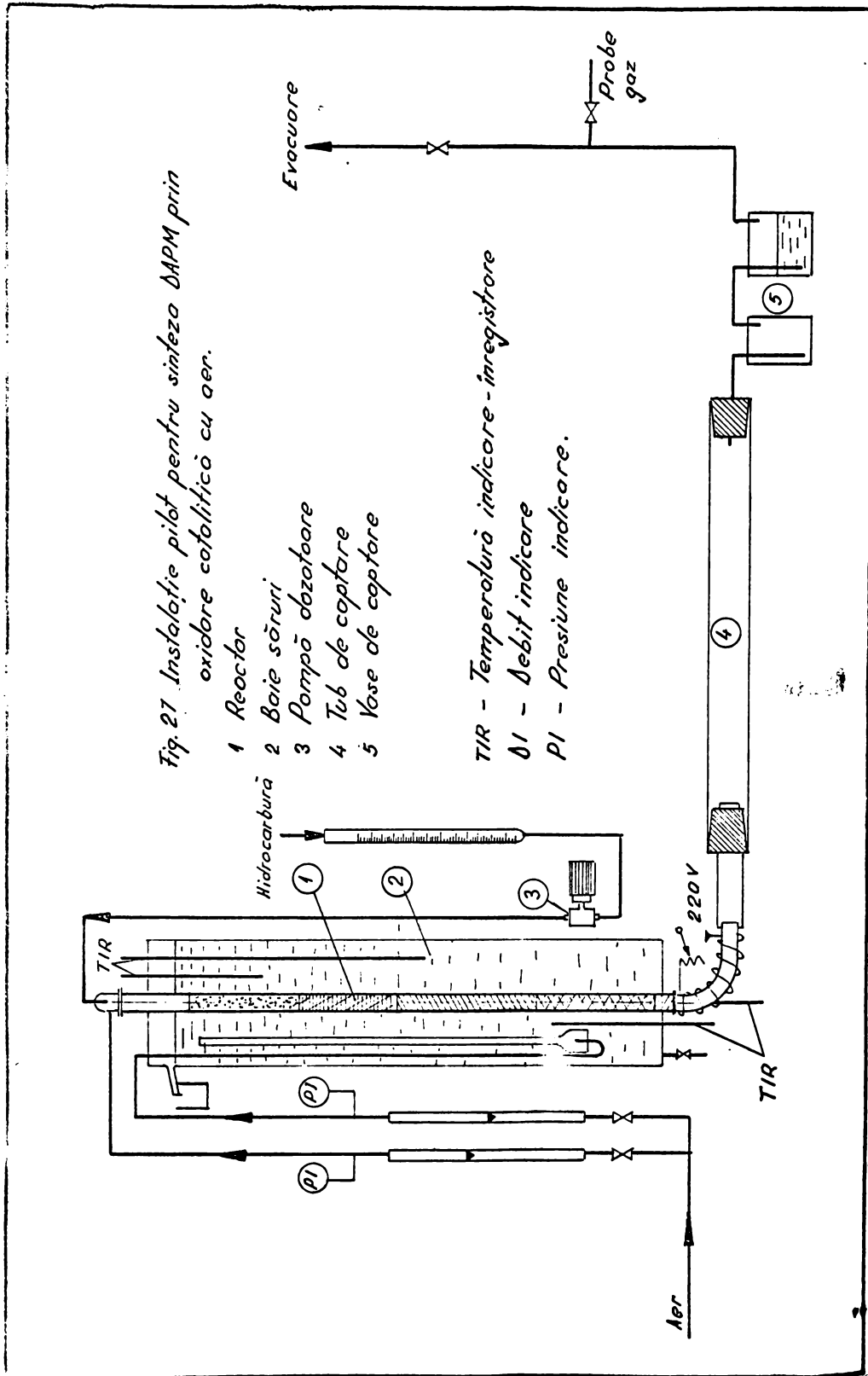
După cum era de așteptat , oxidarea durenului duce la performanțe superioare, domeniul optim situându-se la diluții cuprinse între 90-100 l/g. Datele obținute au servit la întocmirea unui studiu tehnico-economic comparativ privind procedeele și materiile prime utilizate la sinteza DAPM (cap.4.3.).

4.2.4. Optimizarea procesului într-o instalație pilot.

Determinarea condițiilor optime de lucru prin metode statistico-matematice s-a făcut în condițiile unei instalații pilot având dimensiunea țevii egală cu cele curent utilizate în procese industriale similare (sinteza anhidridei ftalice și maleice) și care prezintă stabilitate în funcționare, posibilități de control și reproductibilitate a parametrilor superioare celor realizabile în instalații de laborator. Diametrul țevelor este cuprins între 20...30 mm. Peste acest interval intervin dificultăți de transfer termic iar diametre mai mici nu sînt adoptate din considerente economice. Lungimea țevelor este în principal dictată de viteza de epuizare a stratului de catalizator mai solicitat în zona de prim contact cu hidrocarbura și variază între 3-3,5 m.

Testele de obținere a datelor pentru optimizarea procesului s-au efectuat într-un reactor monotubular cu dimensiunile țevi 3000 mm \varnothing int. 22 mm confecționată din oțel inoxidabil și imersată într-o baie de săruri topite. Baia este încălzită electric prin radiație de către rezistențe dispuse pe verticală în 3 zone care fiecare poate fi reglată independent. Uniformitatea temperaturii dealungul tubului este realizată prin recircularea sărurilor topite în intervalul băii cu ajutorul unei pompe Mamut prin injectare de aer. Fluxul tehnologic este schițat în fig.27.

Aerul comprimat este trecut printr-un filtru de pîslă care reține urmele de ulei antrenate din compresor și se împarte în 2 circuite fiecare avînd inseriat un rotamtru și anume: aer pentru omogenizarea băii de săruri și aer tehnologic necesar oxidării. După o prealabilă încălzire prin trecere peste o



rezistență electrică reglabilă, ultimul este introdus la partea superioară a rectorului. In circuitul acestuia se introduce izopropil-pseudocumenului debitat de către o pompă dozatoare. Amestecul aer-hidrocarbură este omogenizat prin trecerea peste un strat de 300 mm. material inert (alumină topită, carbură de siliciu) după care pătrunde în stratul de catalizator (800 ml. dispus pe o lungime de 2,5 m).

Temperatura în baia de săruri se controlează cu 3 termocuple amplasate la diferite înălțimi. In unele cazuri temperatura din catalizator s-a măsurat cu un termocuplu care poate culisa de-a lungul unui tub de 4 mm diametru interior fixat pe axul longitudinal al stratului. Căderea de presiune prin strat, necesară pentru a calcula cantitatea reală de aer, este indicată de un manometru montat în derivație pe traseul de aer înainte de intrarea acestuia în reactor.

Gazele de reacție sînt evacuate la partea inferioară a reactorului printr-un cot metalic slab încălzit cu rezistență electrică reglabilă astfel încît depunerile de DAPM să nu obtureze trecerea. Reținerea majorității produselor solide se face într-un tub de sticlă de 1,5 m lungime cu un diametru de 100 mm., răcit cu aer și prevăzut cu șicane în formă de stea. Gazele sînt trecute în continuare prin 2 vase Woolf de 5 l. ultimul fiind umplut cu apă distilată. Pe traseul de evacuare s-a prevăzut și posibilitatea de luare a unor probe de gaz.

Inainte de experimentare, catalizatorul s-a adus în regim de funcționare prin ridicarea temperaturii cu $100^{\circ}\text{C}/\text{oră}$ sub un debit de aer de 1000 Nl/oră urmată de trecere timp de 6 ore a unui debit de 1500 Nl/oră aer preîncălzit la 150°C conținînd 0,1 % vol. izopropil-pseudocumen. Durata unei experinețe a fost de 2 ore după care instalația s-a spălat cu apă fierbinte iar din soluția omogenă s-a determinat polarografic conținutul în acizi policarboxilici.

Prin optimizarea procesului de oxidare s-a urmărit, pentru catalizatorul selecționat, determinarea valorilor maxime ale randamentului (% gr.DAPM) și productivității acestuia (g.DAPM/l. catalizator.oră), funcție de temperatura de lucru,

viteza volumetrică și raportul molar între reactanți. Rezultatele obținute pentru reactor monotubular, care reproduce dimensiunile unei țevi ale unui reactor productiv multitubular, pot fi extrapolate pentru condiții industriale de lucru.

Pentru optimizarea procesului s-a utilizat metoda modelelor statistice a lui Box-Willson detaliată în cap.4.1.3. Nivelele distincte ale parametrilor de lucru și valorile normale cât și rezultatele programului experimental sînt date în tab.17.

Datele din tab.17 permit calculul coeficienților a_i cât și a termenilor liberi dintr-un sistem de l_0 ecuații cu l_0 necunoscute de forma:

$$\begin{aligned} Na_0 + (\sum x_1)a_1 + (\sum x_2)a_2 + \dots + (\sum x_3^2)a_{33} &= \sum Y \\ (\sum x_1)a_0 + (\sum x_1^2)a_1 + (\sum x_1x_2)a_2 + \dots + (\sum x_1x_2)a_{33} &= \sum x_1Y \\ (\sum x_2)a_0 + (\sum x_1x_2)a_1 + (\sum x_2^2)a_2 + \dots + (\sum x_2x_3)a_{33} &= \sum x_2Y \end{aligned}$$

$$(\sum x_3^2)a_0 + (\sum x_1x_3^2)a_1 + (\sum x_2x_3^2)a_2 + \dots + (\sum x_3^3)a_{33} = \sum x_3^2Y$$

în care x_i sînt parametrii de lucru, Y valorile variabilelor independente (respectiv randament și productivitate) iar N numărul de experiențe. Rezultatele obținute în urma efectuării calculelor sînt prezentate în tab.18. Se observă că pentru cele două variabile dependente Y_1 și Y_2 avem aceiași coeficienți modificîndu-se numai termenii liberi.

Prin rezolvarea celor 2 sisteme se obțin 2 ecuații pentru randament (Y_1) și productivitatea catalizatorului (Y_2) a căror expresii sînt:

$$\begin{aligned} Y_1 &= 49,473 + 9,061x_1 + 1,142x_2 - 0,228x_3 + 1,158x_1x_2 - \\ &- 2,215x_1x_3 - 0,755x_2x_3 - 10,2x_1^2 - 2,683x_2^2 - \\ &- 3,229x_3^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_2 &= 31,492 + 5,437x_1 + 2,543x_2 - 4,194x_3 + 0,6x_1x_2 - \\ &- 1,468x_1x_3 - 1,66x_2x_3 - 6,323x_1^2 - 1,471x_2^2 - \\ &- 1,142x_3^2. \end{aligned}$$

Tab.17. Intervalul de variație al parametrilor și programul experimental pentru optimizarea reacției de oxidare catalitică a izopropil-pseudocumenului.

Parametrul	Valoarea normalată					Pasul de variație
	-1,4	-1	0	+1	+1,4	
x_1 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	401	405	415	425	429	10°C
x_2 - Vit.volum. (ore^{-1})	3800	4000	4500	5000	5200	500 h^{-1}
x_3 - Raport aer/hc. (l/g)	56	60	70	80	84	10 l/g.

DATE EXPERIMENTALE

r. exp.	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	x_1	Vit.volum. ore^{-1}	x_2	Raport aer/hc l/g	x_3	Rand. Y_1 % gr.	Prod. Y_2 g/l.ora
1	425	+1	5000	+1	80	+1	39,50	24,67
2	425	+1	5000	+1	60	-1	46,11	38,28
3	425	+1	4000	-1	80	+1	41,20	20,61
4	425	+1	4000	-1	60	-1	44,80	29,84
5	405	-1	5000	+1	80	+1	22,47	14,00
6	405	-1	5000	+1	60	-1	20,23	24,00
7	405	-1	4000	-1	80	+1	28,81	14,60
8	405	-1	4000	-1	60	-1	23,54	15,70
9	429	+1,4	4500	0	70	0	40,77	25,13
10	401	-1,4	4500	0	70	0	18,31	11,74
11	415	0	5200	+1,4	70	0	43,00	31,90
12	415	0	3800	-1,4	70	0	45,55	24,68
13	415	0	4500	0	84	+1,4	43,20	23,20
14	415	0	4500	0	56	-1,4	43,21	34,67
15	415	0	4500	0	70	0	48,53	31,10
16	415	0	4500	0	70	0	49,81	31,85
17	415	0	4500	0	70	0	50,23	32,15
18	415	0	4500	0	70	0	49,20	31,53

Pentru a verifica dacă modelele stabilite sînt reprezentative în cazul procesului de oxidare la DAPM, se recurge la un test global comparînd 2 estimări ale erorii experimentale. Primul rezultă dela cantitatea L denumită rezidual din suma:

$$L = \sum_{k=1}^N (Y_k - \bar{Y}_k)^2$$

Tab.18. Calculul coeficienților modelului de optimizare a reacției de oxidare catalitică a izopropil-pseudocumenului.

a_0	Coeficienții sistemului de ecuații, a_i										Termenii liberi	
	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}	Pentru Y_1	Pentru Y_2	
18	0	0	0	0	0	0	11,92	11,92	11,92	698,47	460,65	
0	11,92	0	0	0	0	0	0	0	0	108,004	65,246	
0	0	11,92	0	0	0	0	0	0	0	-13,61	30,308	
0	0	0	11,92	0	0	0	0	0	0	-2,714	-49,998	
0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	9,26	4,8	
0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	-17,72	-11,74	
0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	-6,04	-13,28	
11,92	0	0	0	0	0	0	15,683	8	8	382,4568	255,9252	
11,92	0	0	0	0	0	0	8	15,683	8	440,218	292,5968	
11,92	0	0	0	0	0	0	8	8	15,683	436,0236	295,1252	

în care: k = numărul de experiențe;

Y_k = valoarea experimentală a variabilei dependente;

\bar{Y}_k = valorile calculate din ecuațiile de mai sus.

A 2-a estimatie se obține din experiența repetată în punctul central. Din tab.19 se observă că există o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate atât pentru randament cât și pentru productivitatea catalizatorului, iar cele 2 reziduale au valori mici.

Tab.19. Valorile calculate și experimentale pentru randamentul și productivitatea catalizatorului.

Nr. exp.	Randament, % greut. DAFM		Productiv. cat., g/l.oră	
	Experim.	Calculat	Experim.	Calculat
1	39,50	39,24	24,67	23,81
2	46,11	45,64	38,28	38,46
3	41,20	40,72	20,61	20,85
4	44,80	44,09	29,84	28,85
5	22,47	23,23	14,00	14,67
6	20,23	20,77	24,00	23,45
7	28,81	29,34	14,60	14,11
8	23,54	23,86	15,70	16,24
9	40,77	42,17	25,13	26,71
10	18,31	16,80	11,74	11,49
11	43,00	42,62	31,90	32,17
12	45,55	45,81	24,68	25,05
13	43,20	42,83	23,20	23,38
14	43,21	43,46	34,67	35,13
15	48,53	49,47	31,10	31,49
16	49,81	49,47	31,85	31,49
17	50,23	49,47	32,15	31,49
18	49,20	49,47	31,53	31,49
		Rezidual = 8,5929	Rezidual = 5,1201	

Datele obținute permit calculul celor 2 estimatii ale dispersiei experimentale care pentru modelul randamentului vor fi:

$$S_1^2 = \frac{L}{\nu} = \frac{3,5929}{3} = 1,0741$$

$$S_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^Z (Y_i - \bar{Y})^2}{Z-1} = \frac{1,6467}{3} = 0,5489$$

în care: L = rezidualul modelului;

ν = gradul de libertate al modelului respectiv numărul de experiențe din care se scade numărul de relații liniare impuse adică cele 10 ecuații menționate;

Z = numărul de experiențe în punctul central;

Y_i = rezultatul acestor experiențe;

\bar{Y} = media aritmetică a rezultatelor experimentale.

Compararea se face prin criteriul F calculînd:

$$F_{8;3} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{1,0741}{0,5489} = 1,9569$$

cea ce față de valoarea tabelată (259) pentru nivelul de semnificație 0,95 : $F_{8;3;0,95} = 8,845$ arată că modelul randamentului este semnificativ, F calculat fiind mai mic decît F tabelat.

Pentru modelul productivității catalizatorului s-a procedat la fel, respectiv:

$$S_1^2 = \frac{5,1201}{8} = 0,6400$$

$$S_2^2 = \frac{0,6057}{3} = 0,2022$$

$$F_{8;3} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,6400}{0,2022} = 3,1649 \quad F_{8;3;0,95} = 8,845$$

Deci și cel de al 2-lea model este semnificativ.

În vederea găsirii optimului pentru randament s-a rezolvat sistemul de ecuații:

$$-20,4 x_1 + 1,158 x_2 - 2,215 x_3 = -9,061$$

$$1,158 x_1 - 5,366 x_2 - 0,755 x_3 = 1,142$$

$$-2,215 x_1 - 0,755 x_2 - 6,458 x_3 = 0,228$$

care s-a obținut prin anularea derivatelor modelului pentru Y_1 în raport cu cele 3 variabile. Valorile obținute au condus la următoarele condiții optime pentru realizarea unui randament maxim:

$$x_1 = 0,459 \text{ (temperatura - } 420^\circ\text{C);}$$

$$x_2 = -0,030 \text{ (viteza volumetrică - 4450 l/l.ora);}$$

$$x_3 = -0,182 \text{ (raport aer/hidrocarbură - 68 l/g).}$$

Analog s-a procedat și pentru productivitate și prin rezolvarea sistemului:

$$-12,646 x_1 + 0,6 x_2 - 1,468 x_3 = -5,437$$

$$0,6 x_1 - 2,942 x_2 - 1,66 x_3 = -2,543$$

$$-1,468 x_1 - 1,66 x_2 - 2,284 x_3 = 4,194$$

s-au obținut punctele de maxim, respectiv:

$$x_1 = 1,336 \text{ (temperatură - } 428^{\circ}\text{C);}$$

$$x_2 = 4,503 \text{ (viteză volumetrică - } 6750 \text{ l/l.oră);}$$

$$x_3 = -5,968 \text{ (raport aer/hidrocarbură - } 10 \text{ l/g).}$$

După cum era de așteptat maximele nu coincid. Pentru a stabili domeniul optim s-au reprezentat grafic curbile de echi-randament și echi-productivitate funcție de viteza volumetrică și raportul între reactanți la temperatură de 420°C (fig.28 a). Condițiile optime se situează pe dreapta care unește cele 2 zone de maxime ale randamentului și productivității, ultima fiind în afara domeniului prezentat. Din considerente economice productivitățile ale catalizatorului sub 35 - 40 g/l.oră nu sînt recomandate. Ca urmare, după cum rezultă din fig.28a productivități de 37 g/l.oră la un randament de 50% gr.DAPM pot fi atinse în cazul oxidării izopropil-pseudocumenului lucrîndu-se la 420°C , viteză volumetrică 4750 l/l.oră și raport aer/hidrocarbură de 63 l/g (punctul A confirmat și experimental).

Pentru comparație în fig.28b sînt date curbile de echi-randament și productivitate în condițiile considerate inițial ca optime (punctele centrale avînd valoare normală zero). Se poate observa că în acest caz la 415°C pentru productivități de 37 g/l.oră corespunde un randament de numai 44% gr., cu 6% mai mic decît în condițiile rezultate din programul de optimizare (punctul B).

4.2.5. Purificarea DAPM obținută în procesul de oxidare catalitică cu aer.

Chiar la conversii totale ale materiei prime puritatea produsului captat în prima treime a tubului nu depășește 90% gr.DAPM. Pentru o serie de utilizări (poliesteri, plastifianți, întăritor pentru rășini epoxidice, etc.) satisfac purități de

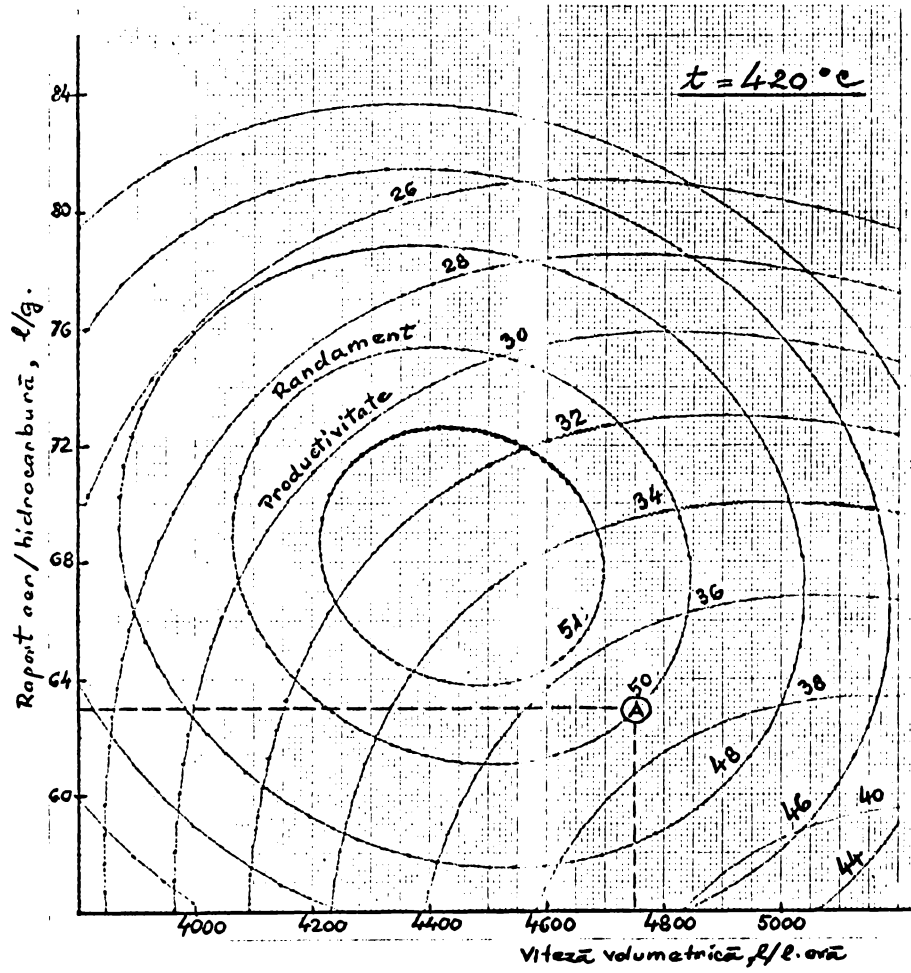


Fig.28a Curbe de echi-randament și echi-productivitate a catalizatorului la 420°C.

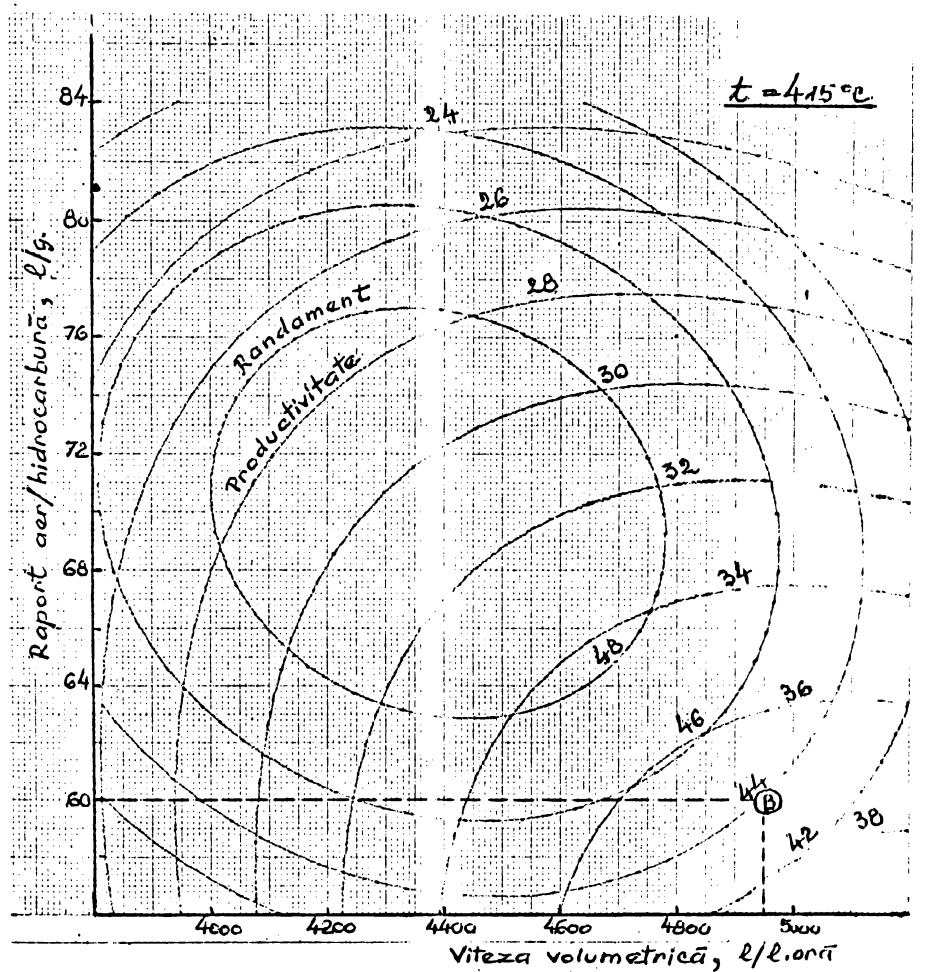


Fig.28b Curbe de echi-randament și echi-productivitate a catalizatorului la 415°C .

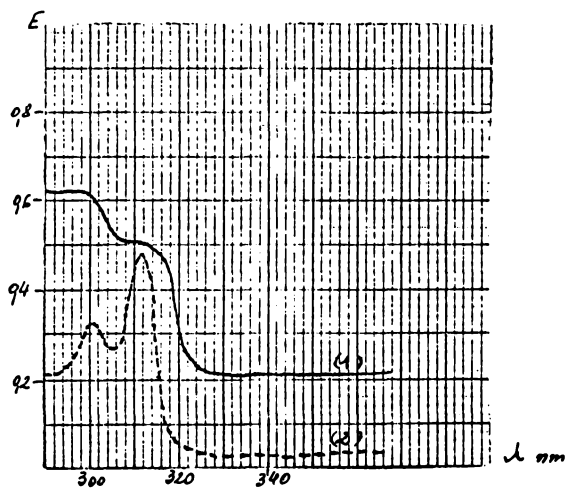


Fig.29 Spectrograma DAPM complexate (curba 1) și DAPM necomplexate (curba 2) în CCl_4 .

93% care se pot obține prin spălarea produsului cu cantități limitate de cetone. În cazul utilizării DAPM la sinteza poliimididelor, sînt necesare purități de min. 99,5% în care caz viscozitatea inerentă a polimerului este de min. 2.

Metoda de purificare prin complexare selectivă a DAPM cu polimetilbenzeni, adoptată din motive detaliate anterior (cap.2.5.2), conduce la purități care satisfac cerințele ori cărei utilizări ale dianhidridei.

Capacitatea de complexare a DAPM cu polimetilbenzeni s-a verificat utilizînd atît o dianhidridă purificată (necristalizare din dioxan și sublimare) cît și a celei brute conținută în amestecul de reacție. Pe lîngă o schimbare a culorii cristalelor în galben-pai se constată și o mărire a greutății acestora, cea ce dovedește formarea unui complex hidrocarbură: :DAPM în raport molar 1:1. Compararea specterelor de absorbție în UV a dianhidridei complexate și necomplexate (fig.29) arată o diferențiere netă.

Pentru formarea complecșilor solizi de tip transfer de sarcină, se pare că trebuiesc îndeplinite pe lîngă anumite cerințe de natură electronică (capacitatea de a dona electroni) și unele de natură sterică. S-a constatat că toți polimetilbenzenii pînă la duren formează complecși, în schimb alchilbenzenii avînd radicali alifatici cu un volum mai mare (etil, i-propil) nu formează astfel de complecși. Merrifield și Phillips (270) au căutat să explice această comportare prin forma sandwich a complexului cu o structură ca a grafitului în care compusul aromatic care se găsește între plane necesită anumite cerințe sterice, respectiv un substituent lateral puțin voluminos.

Experimentările de complexare a DAPM au fost făcute cu metil-benzeni din seria $C_7 \dots C_{10}$. Pentru a determina stabilitatea relativă a acestor complecși s-au făcut o serie de experimentări competitive în care o pereche de compuși aromatici luați în raport molar de 1:1 au fost amestecați cu cantități insuficiente de DAPM, respectiv 0,3 moli DAPM/ mol.hidrocarbură. Complexul solid s-a separat prin filtrare iar soluția mamă s-a spălat cu o soluție de 5% NaOH, apoi cu apă distilată și uscată pe sulfat de magneziu în scopul îndepărtării DAPM necomple-

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

xate. Amestecul aromatic a fost apoi analizat cromatografic pentru a se determina noul raport dintre cei 2 componenți. Presupunând că componentul care se găsește în cantități mai mici formează cel mai stabil complex, s-a putut întocmi următoarea ordine a stabilității complexilor: duren > o-xilen > p-xilen > m-xilen > pseudocumen > mesitilen ≈ toluen. În consecință s-a adoptat o-xilenul ca agent de complexare.

Experimentările au mai condus la următoarele concluzii:

- Complexarea cu o-xilen în mediu cetonc conduce la o dianhidridă mai pură mai ales în cazul utilizării unui produs brut având sub 90% DAPM. Dintre cetonc utilizate (acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanonă) cele mai bune rezultate s-au obținut cu acetona.

- Acidul piromelitic nu complexează și parțial se găsește în dianhidrida separată. Ca urmare este necesară o prealabilă anhidrizare a produsului brut prin încălzire timp îndelungat (7-8 ore) la 100° și apoi 200°C. Ridicarea bruscă a temperaturii la 200°C sau peste, conduce la formarea unor produși rășinoși colorați care influențează negativ puritatea finală a DAPM. Efectuarea unei anhidrizări prin adăugarea în mediu de complexare a unei cantități limitate de anhidridă acetică, înlătură acest neajuns.

Considerentele de mai sus au fost completate cu experimentări cantitative efectuate prin 3 variante. În tab.20 sînt date caracteristicile dianhidridei în cazul purificării unui produs brut conținînd 93,2% gr. DAPM și anume:

1) Complexarea cu o-xilen. S-a utilizat 5 g. DAPM brută care s-a încălzit 5 ore la 100°C și 3 ore la 200°C observîndu-se o pierdere în greutate de 10,5%. Reziduiul solid s-a tratat cu 75 g. o-xilen încălzindu-se apoi sub reflux total și agitare timp de 30 min. Raportul gravimetric o-xilen/DAPM mai mic de 15/1 duc la produși colorați avînd puritate mai mică. Soluția s-a răcit menținîndu-se la temperatura camerei timp de 30 min. cînd se obține produsul de adiție al o-xilului cu DAPM sub formă de cristale galben strălucitoare. Complexul separat prin filtrare se menține o oră într-o etuvă sub vid la 20 mm.Hg și 105°C. Se obțin 3,65 g. DAPM purificată

(randament 73% gr.). În absența unui tratament termic prealabil, DAPM poate conține pînă la 1% acid piromelitic.

2) Complexarea cu o-xilen în mediu de acetonă. O cantitate de 5 g. DAPM brută, căreia i s-a făcut în prealabil un tratament termic ca mai sus, s-a amestecat cu 50 g. acetonă și 50 g. o-xilen. Complexul obținut s-a separat și descompus termic ca în exemplul precedent obținîndu-se 3,35 g. DAPM purificată (randament 67%).

3) Tratament cu anhidridă acetică în prezență de o-xilen urmată de complexare în mediu de acetonă. Dianhidrida brută (5 g.) s-a tratat cu 0,5 g. anhidridă acetică și 30 g. o-xilen. S-a încălzit sub agitare și reflux total timp de o oră după care prin distilare se îndepărtează 10 g. distilat conținînd acid acetic, anhidridă acetică nereacționată și o-xilen. În balon se adaugă încă 30 g. o-xilen și 50 g. acetonă încălzindu-se sub reflux timp de 30 min. În continuare se separă și descompune complexul ca în exemplele precedente obținîndu-se 3,5 g. DAPM purificată (randament 70%).

Tab.20. Calitatea DAPM obținută prin diferite metode de purificare.

	Indice de aciditate, mg.KOH/g.	Punct de topire, °C	DAPM % greutate.	Viscozitate inerentă a poliimidei
Produs inițial	996	-	93,2	0,07
Purificare met.1.	1026	284	98,8	1,05
Purificare met.2.	1029	284 - 286	99,3	1,6
Purificare met.3.	1028	286 - 287	99,6	2,4
DAPM pură	1027,5 ^{**}	287 ^{**}	100,0	min.2 ^{**}

Obs. ^{**}Indice de aciditate calculat.

^{**}Date de literatură (232, 182).

Una dintre probele test ale purității DAPM a fost policondensarea făcută în mediu de N-metil-pirolidonă (distilată în vid peste anhidridă fosforică) în atmosferă de azot uscat, la temperatura de 60°C timp de 2 ore. Viscozitatea inerentă

s-a determinat cu ajutorul viscozimetrlui cu capilar Ostwald prin stabilirea comparativă a timpului de scurgere a 2 volume egale de N-metil-pirolidonă și o soluție de polimer în N-metil-pirolidonă, valoarea obținută fiind introdusă în formula viscozității inerente (271). Rezultatele obținute utilizând diferite sortimente de DAPM sînt menționate în tab.20.

Puritatea DAPM obținută utilizînd metoda 3-a de purificare a fost verificată și prin analiză termogravimetrică. Termograma obținută prin încălzire cu o viteză de $3,6^{\circ}\text{C}/\text{oră}$ a fost identică cu cea realizată utilizînd DAPM p.a. de proveniență Merck (fig.30). La ambele probe la diagrama ATD (analiză termică diferențială) se observă un pic la 219°C care se datorește probabil urmelor de anhidridă trimelitică existente; înălțimea picului a fost aceeași în ambele cazuri.

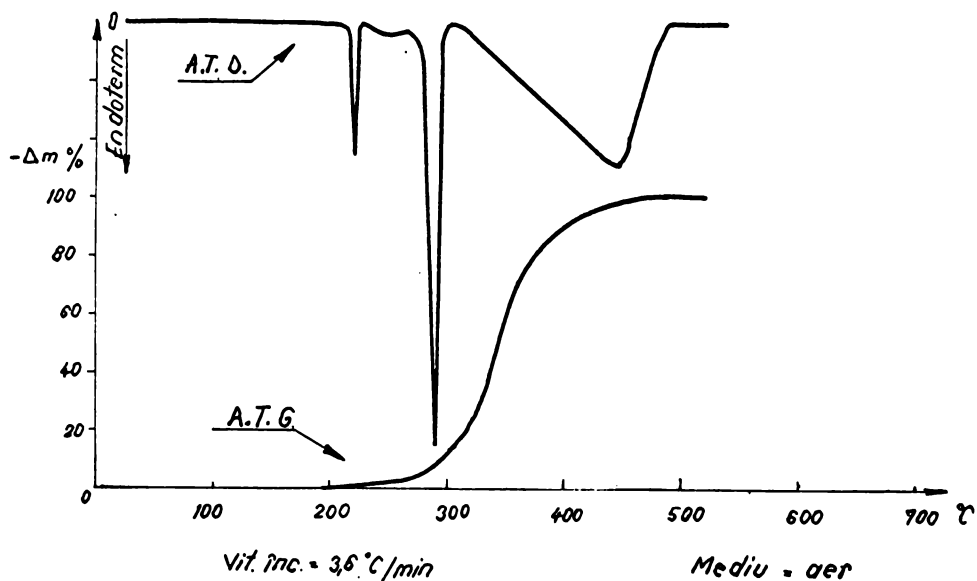


Fig.30. Termograma dianhidridei piramelitice purificate.

Randamentele în DAPI purificată prin complexare în mediu de acetonă (metodele 2 și 3) sînt mai mici decît în cazul utilizării numai a o-xilenului (metoda 1) datorită solubilității mai mari a complexului în acetonă decît în o-xilen. Răcirea amestecului înainte de filtrare duce la mărirea randamentelor în schimb puritatea produsului scade observîndu-se la temperaturi de 0°C depuneri cren pe cristalele galbene ale complexului. Rezultatele cantitative privind puritatea DAPI și randamentele de purificare la diferite temperaturi de complexare sînt exemplificate în fig.31. S-a folosit metoda 3-a de purificare utilizîndu-se un produs brüt conținînd inițial 95,8% DAPM.

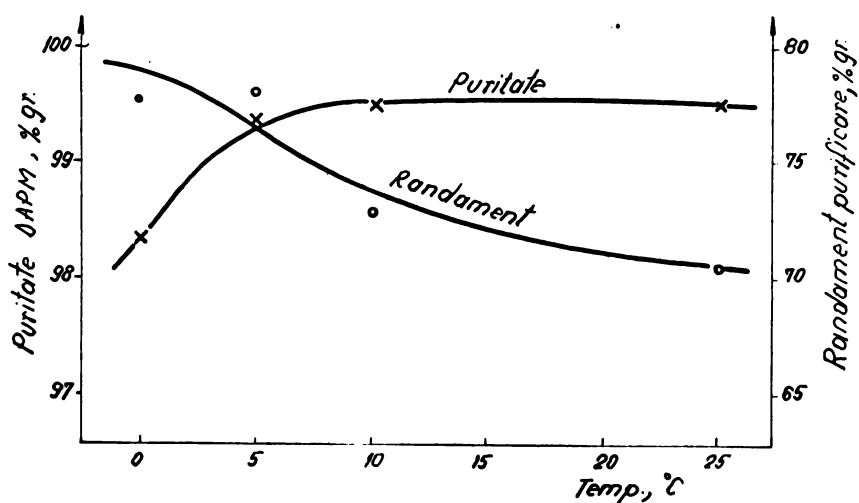


Fig. 31. Variația randamentului și purității DAPM cu temperatura de cristalizare.

Din fig.31 rezultă ca avantajoasă răcirea amestecului la 5°C înainte de filtrarea complexului xilen - DAPM.

Viteza de formare a complexului este dificil de măsurat cu exactitate însă s-a constatat că temperaturi mai mici scad viteza de complexare. Se recomandă ca răcirea să se facă lent cu menținerea a cel puțin 30 min. la temperatura camerei, final aplicîndu-se temperaturi mai scăzute în scopul separării

elementelor de purificare. Metoda de purificare adoptată, fiind un element de originalitate, a făcut obiectul unui brevet de invenție (272).

4.3. Considerații tehnico-economice comparative asupra metodelor utilizate la sinteza dianhidridei piromelitice.

Pe lângă de la pseudocumen s-au studiat 2 procedee originale de sinteză a DAPM fiecare putând fi încadrată în cele 2 principale tehnologii utilizate până în prezent la această fabricație, respectiv:

a) Oxidarea cu acid azotic la acid piromelitic a unor compuși benzen-1,2,4,5-tetrasubstituiți și anhidrizarea finală la DAPM (procedeul de oxidare în fază lichidă);

b) Oxidarea cu aer a 1,2,4,5-tetraalchilbenzenilor în prezența unui catalizator pe bază de V_2O_5 (procedeul în fază gazoasă).

Pentru o mai bună evaluare a economicității procedeele studiate, fiecare în parte s-a comparat cu câte o metodă aplicată industrial pentru care în literatură sînt menționate suficiente date privind consumurile specifice. În cazul procedeei în fază lichidă a fost luat ca etalon tehnologia firmii Bergwerksverband (RFG) de sinteză a DAPM pornind de la p-xilen prin clorometilare, metoxilare și oxidare cu acid azotic urmată de anhidrizare (75, 273). Pentru procedeul în fază gazoasă s-a luat pentru comparație oxidarea catalitică cu aer a durenului la DAPM, datele de literatură (126) fiind completate cu cele obținute experimental de autor. S-au adoptat aceleași metode de purificare atât la procedeele proprii cât și la cele descrise în literatură.

La estimarea prețului de cost capitolele privind utilitățile, salariile directe și cheltuelile indirecte au fost asimilate în cazul procedeelelor în fază lichidă cu cele de la fabricarea acidului adipic (tehnologie asemănătoare) care s-au marșat cu 70% dat fiind cheltuelile suplimentare la faza de anhidrizare - purificare. Pentru procedeul în fază gazoasă s-au făcut asimilări cu indicatorii rezultați în instalațiile de alchilare a hidrocarburilor aromatice și la fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea o-xilenului, ultimele fiind ,

majorate cu 50% datorită surplusului de cheltuieli necesitate de fază de purificare a dianhidridei.

Calculul estimativ al prețului de cost al DAPM obținută prin procedeele menționate este redat în tabelele 21 și 22. În cazul procedeei de oxidare catalitică cu aer calculul s-a făcut în 2 variante: v_1 - montarea instalației pe platforma Brazi în care caz pseudocumenul, o-xilenul și acetona s-au inclus la prețul de uzină fără cheltuieli de aprovizionare și alte adaosuri și v_2 - montarea instalației pe alte platforme industriale.

Prețul durenului (35600 lei/t) este cel existent pe piața internațională în sem. II/1974. Pentru produsele importate s-au luat în calcul prețurile practicate de Chiminport București. Utilitățile și salariile directe s-au introdus în calcul la nivelul cel mai înalt în petrochimie ținând cont de tonajul mic al instalației (max. 1000 t/an DAPM) preconizat într-o primă etapă.

Prețurile de cost calculate pentru procesele de oxidare în fază lichidă pot fi considerate practic egale. În cazul procesului de referință pornind de la p-xilen, acidul azotic epuizat și oxizii de azot reziduali sînt recuperați și reintroduși în proces ceea ce explică consumul specific cu cca. 60% mai mic decît plecînd de la pseudocumen.

La procesele de oxidare în fază gazoasă rezultatele sînt puternic diferențiate datorită prețului ridicat al durenului existent în prezent. Procedeele de oxidare a izopropil-pseudocumenului apare avantajos, DAPM obținîndu-se la un preț de cost acceptabil într-o instalație situată pe platforma Brazi unde se produc principalele materii prime și auxiliare.

O comparație între procedeele de oxidare cu acid azotic și cele de oxidare catalitică conduce la următoarele concluzii:

- Oxidarea în cataliză eterogenă are faze mai puține (se obține direct dianhidrida) iar procesele luate fiecare în parte sînt mai simple (alchilarea comparativ cu clorometilarea și oxidarea cu aer comparativ cu oxidarea sub presiune cu acid azotic). Simplitatea relativă a procesului de oxidare cu aer permite realizarea lui cu un efort de investiții mai mic și

Tab. 21. Calculul estimativ al prețului de cost al DAF. (Procedeele de oxidare în fază lichidă).

Procedeu autor (clorometilare pseudocumar, metoxilare, oxidare)		Procedeu unitar		Consum sp.		Costuri		Denumire articol		Consum sp.		Preț unit. Costuri	
Procedeu Bergwerksverband (RFG)		lei/t		lei		calculație		calculație		t/t		lei/t	
Denumirea articolului de calculație		Consum sp. t/t		Preț unitar lei/t		Costuri lei		Denumire articol calculație		Consum sp. t/t		Preț unit. Costuri lei/t	
Materii prime și auxiliare													
p-Xilen	0,895	3200	2860	Pseudocumen	1,249	3600	4500						
Paraformaldehidă	0,576	6400	3750	Paraformaldehidă	0,208	6400	1330						
Acid clorhidric	0,849	988	839	Acid clorhidric	0,432	988	427						
Acid acetic	0,379	7000	2640	Alcool metilic	0,350	2250	790						
Hidroxid de sodiu	0,690	2300	1360	Acid azotic	6,450	840	5418						
metanol	0,818	2250	1830	Hidroxid de sodiu	1,000	2300	4160						
Acid azotic	2,460	840	2066	Benzen	0,200	1500	300						
Ulei difil [¶]	0,300	17700	5350	Dioxan [¶]	0,150	48000	7200						
Benzen	0,200	1500	300	Ulei difil [¶]	0,300	17700	3850						
Dioxan [¶]	0,150	48000	7200										
TOTAL			28195				27955						
Cheltuieli de aprovizionare 3%			845				839						
Utilități			1580				1580						
Salarii directe			220				220						
Cheltuieli indirecte (20% din prețul de cost)			7710				7649						
Preț de cost de uzină			38550				38243						
Cheltuieli cu tehnica nouă (1,5% din preț cost)			501				497						
Preț de cost complet comercial			39051				38740						

Tab.22. Calculul estimativ al prețului de cost al DAPM (procedee de oxidare în fază gazoasă).

Oxidare duren				Oxidare izopropil-pseudocumen			
Articol calculație	Consum t/t	Preț unitar, lei/t V ₁	Costuri, lei V ₂	Articol calculație	Consum t/t	Preț unitar, lei/t V ₁	Costuri, lei V ₂
Materii prime și auxiliare.							
Duren*	1,350	35600	48600	Pseudocumen	1,390	4800	6000
o-Xilen	0,281	1441	405	Propenă	0,814	900	1300
Acetonă	0,595	2331	1387	AlCl ₃	0,0223	13200	13200
NaOH	0,150	1500	225	NaOH	0,330	1500	1500
				o-Xilen	0,281	1441	1800
				Acetonă	0,595	2331	9600
TOTAL			50617				12578
Cheltuieli de aprovizionare 3%			1519				24
Utilități			840				1260
Salarii directe			130				230
Cheltuieli indirecte (20% din preț cst)			13277				3523
Preț de cost de uzină			66382				17615
Cheltuieli cu tehnica nouă 1,3%			863				229
Preț de cost complet comercial			67245				17844
Curs de revenire (la producția de 1000 t/an DAPM)							0,55
							0,58

* Sursa: Chemical Marketing Reporter din 22 iulie 1974.

la capacități mari de producție care se pretează la o automatizare complexă.

- Locivitatea produșilor intermediari clorometilați și a oxizilor de azot reziduali, precum și gradul de pericolitate al fazei de oxidare sub presiune necesită măsuri suplimentare de securitate și protejare a mediului care pot contribui la o sporire apreciabilă a prețului de cost estimat mai sus pentru variantele de oxidare în fază lichidă.

- Alchilarea cu propenă și oxidările în cataliză eterogenă sînt tehnologii curent aplicate în țară, existînd o bază de cunoștințe în probleme de proiectare și exploatare a instalațiilor industriale.

- Procedul de oxidare în fază lichidă folosește substanțe corozive prin excelență (acid clorhidric, acetic, azotic, oxizi de azot) cea ce impune utilizarea unor soluții de protecție anticorozivă, în unele cazuri foarte costisitoare, de ex. pentru reactor sînt necesare placări cu titan sau tantal.

- În cea ce privește prețurile de cost acestea avantajează net procedul de oxidare în fază gazoasă a produșilor de alchilare a pseudocumenului.

La prețul actual al durenului utilizarea acestuia nu este avantajoasă. La actuala capacitate de prelucrare a rafinăriilor din țară potențialul minim de pseudocumen depășește 70000 t/an, cea ce permite chimizarea intensivă a acestuia; potențialul de duren este în schimb redus și separarea dificilă.

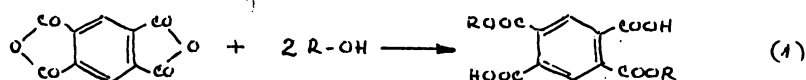
Luînd în calcul prețul DAPM importate în 1973 de 4000 \$/t, în cazul procedului de oxidare catalitică a izopropil-pseudocumenului rezultă, la o producție de 1000 t/an DAPM, un curs de revenire deosebit de avantajos (0,55 lei/leu valută pentru varianta v_1).

Toate aceste considerente pledează în favoarea adoptării procedului de sinteză a DAPM prin oxidare cu aer în cataliză eterogenă a izopropil-pseudocumenului.

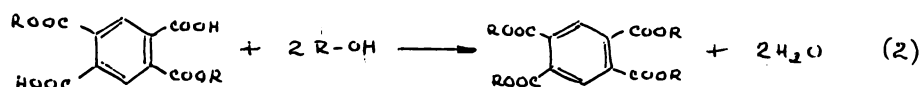
5. Sinteza esterilor alifatici ai acidului piromelitic.

Esterificarea DAPM are loc în 2 trepte și anume:

- deschiderea ciclurilor anhidridice și aditia nucleofilă a 2 molecule de alcool cu formarea diesterului acid având 2 grupări carboxilice în poziția trans, forma cu nivel energetic cel mai scăzut:



- transformarea diesterului carboxilic la tetraester prin reacție cu excesul de alcool și eliminare de apă:



Prima treaptă, de formare a diesterului, are loc complet și cu ușurință prin încălzirea celor 2 componente. După solvirea integrală a DAPM în mediul de reacție, formarea diesterului poate fi considerată practic terminată. Esterificarea celorlalte 2 grupări carboxilice decurge mult mai încet și necesită fie aplicarea unor temperaturi ridicate, fie prezența unui catalizator.

Indiferent de greutatea moleculară a alcoolului utilizat, căldura reacțiilor de esterificare totală calculată prin metoda contribuțiilor de grup a lui Benson (248) conduce la valoarea de -27,47 kcal/mol. Căldura de reacție este degajată în majoritate în prima fază de formare a diesterului (-25,64 kcal/mol), transformarea în continuare la tetraester având o exotermicitate foarte scăzută (-1,33 kcal/mol).

5.1. Reactanți și materiale auxiliare, aparatura și modul de lucru.

Dianhidrida piromelitică purificată, sintetizată prin oxidarea catalitică cu aer a izopropil-pseudocumanului, a avut următoarele caracteristici:

- aspect: pulbere albă cristalină;
 - punct de topire: 286°C;
 - indice de aciditate: 1029 mg.KOH/g.;
 - analiză elementară în % gr.: C 55,4; H 1,2; O 43,4;
(teoretic: C 55,1; H 0,9 ; O 44,0)
 - puritate determinată prin analiză spectrală: 99,6% gr.
- Dianhidrida utilizată pentru studiile cinetice s-a purificat prin recristalizare din anhidridă acetică p.a. urmată de uscare în etuvă sub vid timp de 4 ore la 120°C și presiune reziduală de 15 mm.Hg după care s-a sublimat sub vid înaintat (1 mm.Hg).

Alcooli alifatici primari utilizați pentru sinteză au fost următorii:

- n-butanol p.a. "Reactivul" București;
- i-butanol p.a. "Soiuzchimexport" Moscova;
- n-pentanol pur "Carlo Erba" Milano;
- i-pentanol respectiv 2-metil-butanol(4) p.a. "Carlo Erba" Milano;
- n-hexanol p.a. "Austral" Viena;
- n-heptanol puritate 99% "Schuchardt" München;
- n-octanol pur "Merck" Darmstadt;
- i-octanol pentru sinteze "Austral" Viena;
- 2-etil-hexanol pur "Austral" Viena;
- n-nonanol pentru sinteză "Merck" Darmstadt.

Alcoolii utilizați pentru studiile cinetice au fost uscați suplimentar prin amestecare cu 5% gr. carbonat de potasiu anhidru și agitare periodică timp de 24 ore. După decantarea suspensiei de carbonat parțial hidratat, soluția clară de alcool conține sub 0,08% apă determinată prin metoda K. Fisher.

Drept catalizator de esterificare s-a utilizat acid p-toluen-sulfonic hidratat ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ proveniență "British Drug Houses" Londra) iar pentru studiile cinetice acid sulfuric chimic pur (USAS Năvodari) având o concentrație de 95,46% determinată gravimetric ca sulfat de bariu.

Ca agent azeotrop pentru îndepărtarea apei de reacție s-a utilizat toluen p.a. ("Reactivul" București).

Esterificarea DAPM s-a făcut într-un balon de 500 ml. cu 3 gături prevăzute cu termometru, legătură la azot prin intermediul unui barbotor de control umplut cu dimetil-ftalat și "

cap Dean - Stark inseriat cu un condensator eficace (refrigerent Dimroth cu manta). Balonul s-a introdus într-un capigon de încălzire electrică legat la rețea prin intermediul unui autotransformator care permite reglarea manuală a temperaturii. Raportul molar dintre componenți a fost DAPM : alcool : toluen = 1 : 4,5 : 1. Catalizatorul s-a luat în proporție de 1% față de dianhidrida utilizată.

Reacția de diesterificare are loc rapid la cca. 5 min. de fierbere a amestecului. În continuare regimul termic este funcție de alcoolul luat în lucru. S-a urmărit o fierbere moderată prin creșterea progresivă a temperaturii și a debitului de gaz inert pentru a favoriza eliminarea apei. Formarea tetraesterului durează cca. 6 ore, terminarea reacției stabilindu-se după cantitatea de apă colectată.

Răcirea amestecului de reacție s-a făcut sub atmosferă de azot pînă la 60°C după care s-a neutralizat cu o soluție 2% NaOH. Soluția alcalină s-a luat în exces de 5%, suficient pentru a neutraliza catalizatorul acid și urmele de diester (în calcul s-a luat un grad de transformare al DAPM de 99%).

Produsul brut s-a spălat cu o treime din volumul său cu apă caldă (70°C) iar apoi cu apă rece pînă la dispariția alcalinității reziduale (control cu fenolftaleină).

Indepărtarea excesului de alcool și uscarea esterului s-a făcut prin încălzire în vid (20 mm.Hg) sub curent de abur supraîncălzit la 125°C. Supraîncălzirea aburului s-a realizat prin trecerea aburului saturat peste o rezistență electrică variabilă montată într-un tub de sticlă termorezistentă. Incercări preliminare au arătat că piromelitații sînt stabili la hidroliză în astfel de condiții, neconstatîndu-se creșteri ale acidității libere după 2 ore de menținere la parametrii specificați.

Esterificarea termică a DAPM, în absența catalizatorului, s-a făcut în aceeași instalație folosindu-se un raport molar dianhidridă : alcool = 1 : 5. Indepărtarea urmelor de apă și a excesului de alcool s-a făcut prin distilare sub vid (10 mm.Hg la max. 150°C) într-un balon Hickmann cu guler.

Din fiecare ester s-au preparat cîte 250 g., utilizate ulterior la studiile de evaluare ca plastifianți. Modul de lucru în cazul studiului cinetic este descris la capitolul respectiv (5.3).

5.2. Caracterizarea esterilor piromelitici sintetizați.

Pentru caracterizarea tetraesterilor acidului piromelitic cu alcooli alifatici din seria C₄...C₉ s-au determinat:

- indicele de saponificare în mg.KOH/g. conform STAS 27-68;
- aciditatea reziduală în mg.KOH/g conform STAS 22-64;
- densitatea la 20°C în g/ml. conform STAS 35-73;
- indicele de refracție n_D la 20° și 25°C cu refractometrul Pulfrich conform STAS 7573-66;
- refracția moleculară teoretică și experimentală în cm³ calculată după formula Lorentz-Lorentz;
- punctul de congelare în °C prin metoda ASTM D97-66;
- viscozitatea dinamică în cP la 15, 30, 45 și 60°C cu viscozimetrul Höppler conform STAS 5742/1-69 și STAS 6615-62.

Rezultatele determinărilor sînt inseriate în tab.23.

Intre indicii de saponificare determinați experimental și calculați teoretic există o bună corelație, diferențele situîndu-se între +6,3 și -3,4%.

Densitățile cresc cu greutatea moleculară a esrerului, respectiv cu lungimea catenei alifactice. Cunoașterea densității permite aprecierea modului în care trebuie condusă spălarea și separarea esterilor din soluțiile apoase. În cazul celor avînd densitatea foarte apropiată de unitate (cazul tetraheptil-piromelitatului) separarea este dificilă fiind necesară în unele cazuri salifierea soluțiilor.

Valorile apropiate ale refracției moleculare teoretice și experimentale constituie dovada purității substanțelor organice lichide și certifică valabilitatea formulei propusă pt. această. Refracția moleculară experimentală R_e s-a calculat după formula Lorentz - Lorentz:

$$R_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

în care n = indicele de refracție, M = masa moleculară iar d = densitatea. În calcul s-au luat n și d determinate la 20°C.

Refracția moleculară teoretică R_t s-a determinat ca sumă a refracțiilor tuturor legăturilor covalente din moleculele tetraesterilor, metoda fiind mai exactă decît însumarea refrac-

Tab. 23. Caracteristicile tetra(alchil)piromelitaților.

Nr. crt.	DENUMIREA ESTERULUI	Greut. Molec.	INDICE SAPONIF. mg.KOH/g. Teoretic	INDICE SAPONIF. Experim.	DENSITATE		INDICE REFRACTIE		REFRACTIE MOLECULARĂ, cm ³		Punct de congelare C	VISCOSITATE, cP			
					La 20°	La 25°	La 20°	La 25°	Teoretic R _t	Experim. R _e		Exaltatie R _e -R _t	15°	30°	45°
1.	Tetra(n-butil)piromelitat	478	468	475,0	1,0730	1,4898	1,4879	125,705	129,1046	3,4016	Sub -40	177	74	44	25
2.	Tetra(i-butil)piromelitat	478	468	461,7	1,0661	1,4850	1,4838	125,703	128,5013	2,7983	-21	-	411,9	145,6	67,9
3.	Tetra(n-amil)piromelitat	534	419	431,7	1,0216	1,4865	1,4847	144,215	147,1072	2,8922	Sub -40	192	81,5	41,6	23,5
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	534	419	422,7	1,0420	1,4859	1,4842	144,215	146,9959	2,7809	-34	424,4	205,6	92	43,2
5.	Tetra(n-hexil)piromelitat	590	379	380,8	1,0130	1,4853	1,4827	162,807	165,2207	2,4137	Sub -40	205	88	41	25
6.	Tetra(n-heptil)piromelitat	646	346	346,3	1,0005	1,4831	1,4811	181,359	148,3501	2,9911	-37	210	90	41,6	25,5
7.	Tetra(n-octil)piromelitat	702	319	326,8	0,9927	1,4829	1,4806	199,911	201,8948	1,9838	-12	268	111	51,8	30
8.	Tetra(i-octil)piromelitat	702	319	319,0	0,9969	1,4840	1,4840	199,911	201,4569	1,5459	-39	634,9	232,2	107	50,8
9.	Tetra(2-octil-hexil)piromelitat	702	319	320,0	0,9970	1,4840	1,4829	199,911	201,9413	2,0303	-37	765	259	110,2	51
10.	Tetra(n-nonil)piromelitat	758	295,5	314,0	0,9791	-	1,4787	217,971	219,4182	1,4472	+11	-	-	48	29

Obs. Aciditatea reziduală sub 1mg.KOH/g.

Colorație între 40...100 grade Hasen.

țiilor atomice corectate cu incrementele componentilor (274). Din tab. 23 se observă că există o bună concordanță între valorile experimentale R_e și teoretice R_t , diferențele fiind în toate cazurile pozitive. Diferențele ($R_e - R_t$) avînd ordinul de mărime 1-3 cm³, denumite și exaltații, sînt uzuale acolo unde există conjugare în sistemul studiat. În cazul tetraesterilor exaltația poate fi explicată prin efectul de conjugare datorat grupărilor esterice legate de nucleul aromatic.

Congelările s-au făcut cu un aparat care permite răcirea pînă la -40°C. Punctul de congelare s-a considerat temperatura cea mai scăzută la care se mai observă curgerea probei răcite și examinate în condițiile prevăzute în metodă (275). Punctele de congelare ale tetraesterilor se măresc sensibil cu creșterea greutateii moleculare, fiind mai ridicate în cazul izo-derivaților. La aceeași constatare se ajunge și în cazul viscozității dinamice (fig.32). Diferențele destul de mari sînt explicabile avînd în vedere scăderea mobilității catenelor laterale legate de nucleul aromatic cu lungimea lor și gradul de ramificare.

Aciditatea reziduală a tetraesterilor a fost sub 1 mg.KOH/g.

Intensitatea colorației produsilor purificați s-a situat între 40-120 grade Hazen.

5.3. Cinetica reacției de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari.

5.3.1. Transformarea dianhidridei la diester.

După cum s-a menționat, transformarea DAPM la diester are loc rapid, reacția putînd fi considerată totală la solvirea completă a dianhidridei în alcool. Pentru a determina timpul necesar conversiei complete a DAPM la 100°C, s-au făcut 2 serii de experimentări cu diverși alcooli alifatici la diferite rapoarte molare și concentrații de catalizator (acid sulfuric).

În acest scop, DAPM fin mojarată s-a introdus împreună cu cantitatea respectivă de alcool într-un balon de 250 ml. care s-a menținut sub agitare într-o baie de ulei termostată la 100°C. Probe de cca. 1 ml. colectate periodic s-au răcit,

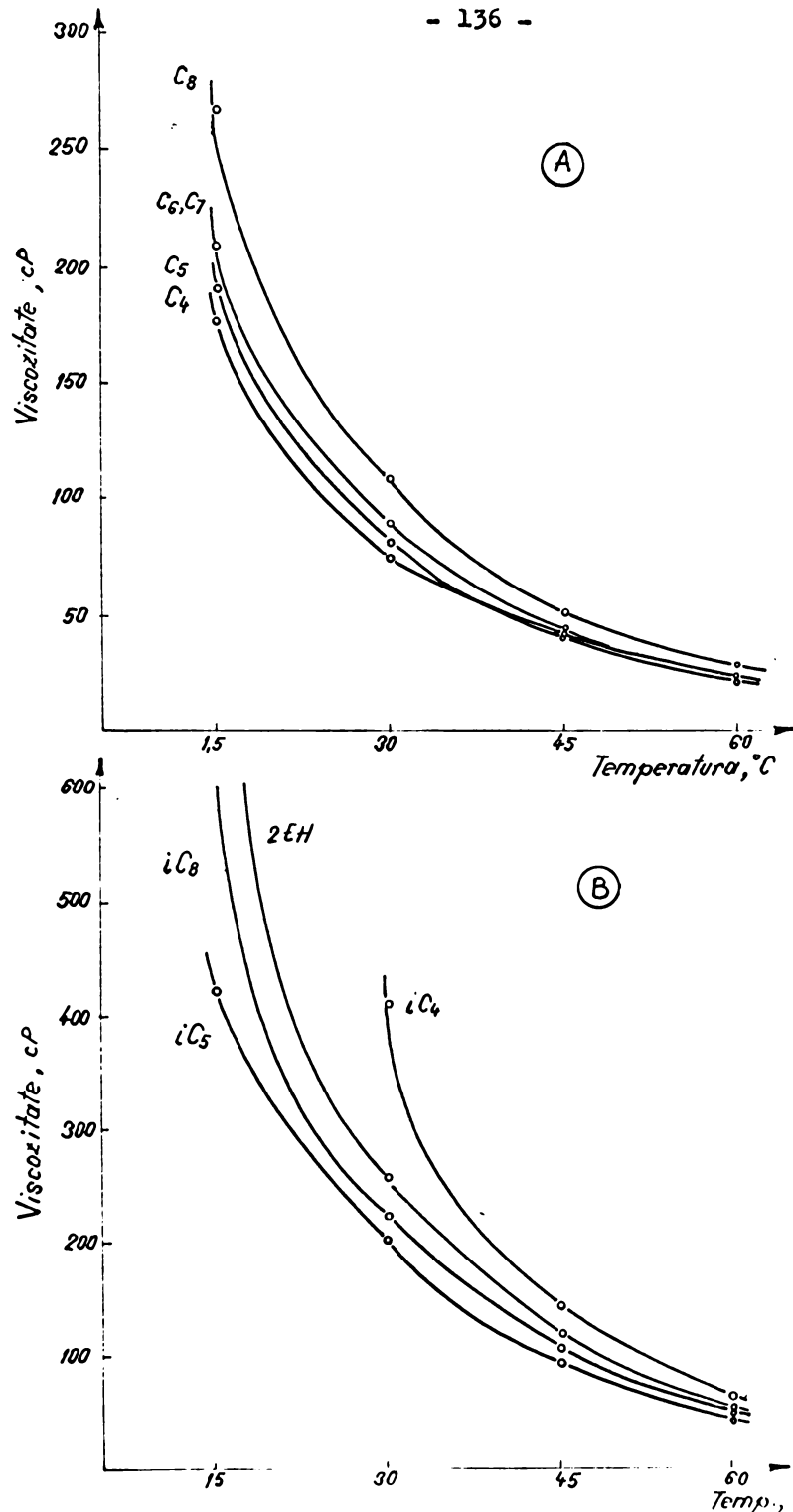
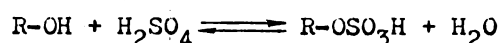


Fig. 32. Variația viscozității tetra(alkil)-piromelitatilor cu temperatura.
A. Esteri cu alcooli alifatici având catena normală;
B. Esteri cu alcooli alifatici având catena ramificată

cântărit și titrat imediat cu o soluție apoasă de 0,1 hidroxid de sodiu în prezență de fenolftaleină. Conversia la diester este indicată de reducerea cu 50% a acidității datorată dianhidridei inițiale, ținându-se cont de cantitatea de catalizator acid introdusă.

Între acidul sulfuric și alcoolul în exces se stabilește o reacție de echilibru de forma:



În cazul alcoolului butilic se formează monosulfatul de butil care la titrarea cu NaOH prezintă un echivalent gram diferit de acidul sulfuric (154,18 comparativ cu 49,04). Reacția a fost studiată de Leyes și Othmer (276) care au stabilit că în cazul încălzirii la 100°C sau mai mult, catalizatorul se prezintă sub forma unui amestec de sulfat acid de butil și acid sulfuric având un echivalent gram de 94.

Pentru ceilalți alcooli, negăsindu-se date de literatură, s-a determinat experimental prin titrare cu NaOH 0,1N raportul dintre cantitatea de acid sulfuric adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru într-un exces de alcool la 100°C. Datele experimentale arătate în tab.24 au servit la întocmirea graficului din fig.33 care permite stabilirea cu ușurință a corecției datorită cantității de acid sulfuric luat în lucru în vederea determinării reale a acidității amestecului de reacție.

Rezultatele privind viteza de transformare a DAPM la dibutil-piromelitat sînt redată în fig.34 și 35, ordonatele indicînd la 100% conversie transformarea integrală a dianhidridei la diester.

Din fig.34 rezultă că în seria rapoartelor molare, unde variabila este raportul celor 2 reactanți, cu 1% catalizator la 100°C, conversia la diester este completă în aprox. 10 min. în toate cazurile.

Rezultatele privind influența cantității de catalizator sînt date în fig.35. La un raport de aprox. 10 moli butanol pe mol de DAPM, la o concentrație de cca. 0,5% acid sulfuric față de dianhidrida luată în lucru, reacția are loc în max. 20 min. Determinările s-au repetat cu hexanol, octanol și 2-etil-hexanol. Rezultatele foarte apropiate cu cele obținute

Tab.24. Date experimentale pentru determinarea raportului dintre H_2SO_4 adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru.

Alcoolul (simbol)	Cu 10 μ l. H_2SO_4		Cu 20 μ l. H_2SO_4	
	NaOH, ml.	NaOH, meg.	NaOH, ml.	NaOH, meg.
i-Butanol (iC_4)	1,42	0,1950	2,78	0,3818
Pentanol (C_5)	1,41	0,1937	2,77	0,3805
i-Pentanol (iC_5)	1,43	0,1964	2,83	0,3887
Hexanol (C_6)	1,43	0,1964	2,86	0,3928
Heptanol (C_7)	1,44	0,1978	2,95	0,4052
Octanol (C_8)	1,65	0,2266	3,07	0,4217
2-Etil-hexanol (2EH)	1,57	0,2156	2,87	0,3942
Nonanol (C_9)	1,45	0,1992	2,85	0,3914
Probe martor cu apă	2,64	0,3626	5,15	0,7074
	2,66	0,3654	5,35	0,7348

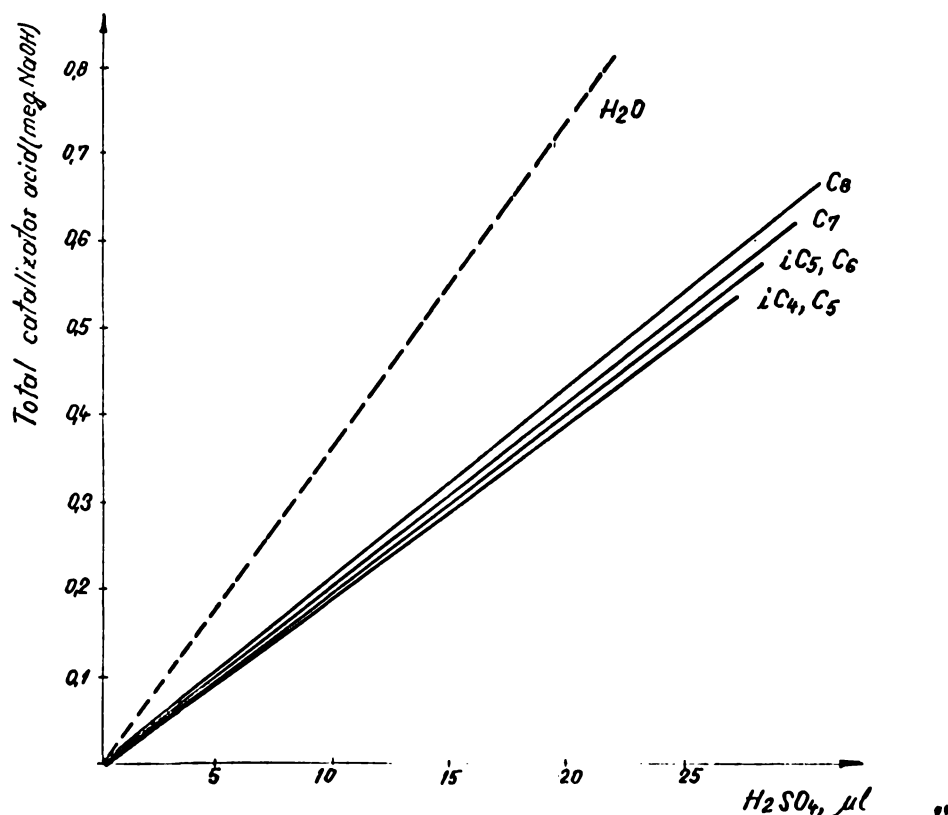


Fig. 33 Raportul dintre H_2SO_4 adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru ($t=100^\circ C$).

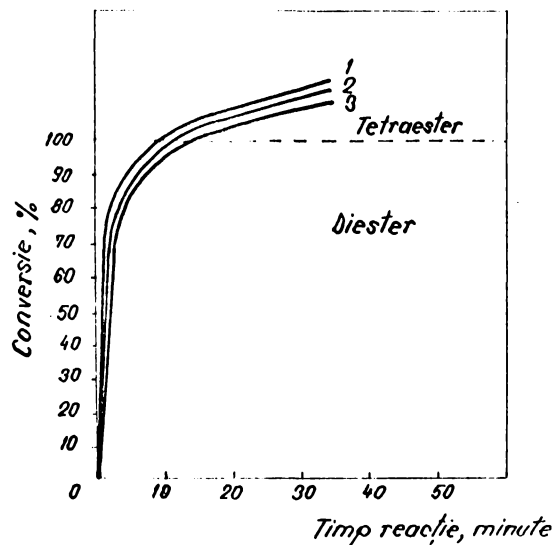


Fig. 34. Viteza de conversie a DAPM la dibutil-piromelitat la diverse rapoarte molare ale reactanților, la 100°C cu 1% catalizator.

Exp. nr.	moli butanol/moli DAPM
1	5
2	10
3	20

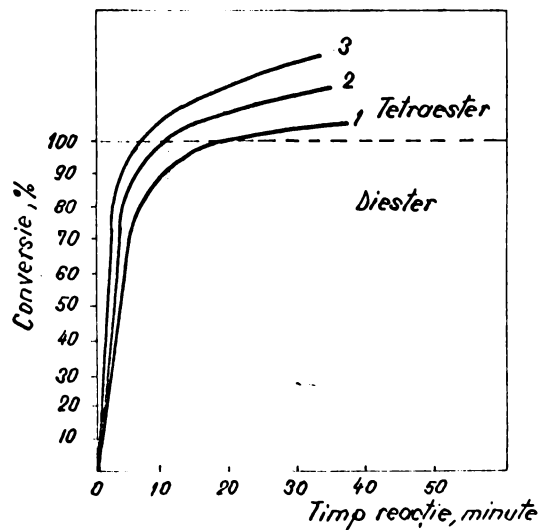


Fig. 35. Viteza de conversie a DAPM la dibutil-piromelitat la diverse concentrații de catalizator, la 100°C cu raport molar butanol/DAPM = 10.

Exp. nr.	H ₂ SO ₄ , % gr.
1	0,505
2	1,065
3	1,870

utilizând butanolul conduce la aceleași concluzii ca în cazul sintezei dibutil-piromelitatului.

Mai mult calitative, rezultatele menționate sînt date cu scopul de a demonstra că în condițiile în care s-a studiat transformarea la tetraester, la temperaturi cuprinse între 120 - 180°C și concentrații de catalizator de pînă la 2,8%, conversia DAPM la diester este prea rapidă pentru a influența cinetica globală a reacției. Ca urmare studiile cinetice s-au axat în principal asupra treptei a 2-a, datele de mai sus servind ca indicație pentru timpul de încălzire la 100°C necesar solvirii complete a DAPM în alcool, respectiv pentru obținerea diesterului.

5.3.2. Transformarea diesterului la tetraester.

Cinetica și mecanismul reacției de esterificare sînt determinate în principal de temperatură, concentrația catalizatorului și raportul molar dintre reactanți. Pentru a studia efectul fiecărei din aceste variabile, amestecuri de pînă la 25 g.DAPM cu alcoolii respectivi s-au introdus în baloane Erlenmayer de 100 ml. și s-au cîntărit la o balanță analitică. Baloanele au fost apoi încălzite într-o baie termostată la 100°C suficient timp pentru a converti dianhidrida la diester. După răcire și ștergere atentă a baloanelor la exterior, acestea au fost recîntărite în vederea determinării cantității de alcool evaporat în timpul încălzirii și a stabilirii exacte a raportului molar dintre reactanți. Baloanele au fost introduse într-un vas conținînd amestec refrigerent (ghiață + NaCl) apoi cu o seringă microdozatoare s-a introdus cantitatea stabilită de acid sulfuric de concentrație cunoscută. După omogenizarea amestecului rece, aprox. 2 ml. de probă au fost pipetate în fiole de sticlă (13 x 100 mm.) care s-au sudat la flacără și s-au introdus într-o baie de ulei termostată ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Fiolele au fost scoase la intervale de timp cronometrate, răcite și șterse. Vîrfurile acestora au fost sparte și conținutul cîntărit în baloane Erlenmayer de 50 ml. tarate în prealabil. Fiecare probă a fost diluată cu cca. 10 ml. acetone p.a. (aciditate reziduală max. 0,002 ml. NaOH 0,1N/ml.) pentru a asigura omogenitatea soluției și imediat titrată cu o soluție NaOH 0,1N utilizînd

ca indicator fenolftaleina. După corecția făcută prin scăderea cantității de acid sulfuric introdus, conform metodologiei menționate, se obține aciditatea liberă a amestecului de reacție.

În absența catalizatorului reacția de transformare a diesterului la tetraester decurge foarte încet. Prin menținere la 80°C timp de 90 min. a unui amestec de dianhidridă/butanol (molar 1/12) după 10 min. se observă o scădere foarte lentă a acidității mediului; datele experimentale redate în tab.25 demonstrează acest lucru.

Tab.25. Transformarea di(butil)piromelitatului la tetra(butil)piromelitat în absența catalizatorului.
(t=80°C)

Nr.exp.	Greut.probă, g.	Sol.NaOH 0,1N ml.	Timp, min.	$\frac{mg.NaOH}{g.probă}$
1	1,6364	22,5	10	66,6
2	0,7290	10,0	20	66,5
3	1,7626	24,1	40	66,3
4	1,1566	15,8	60	66,2
5	2,3130	31,6	90	66,2

Ca urmare erorile experimentale care ar putea proveni prin încălzire mai îndelungată a amestecului în faza de diesterificare necatalitică sau menținerea amestecului diesterificat la temperatura camerei sînt neglijabile.

5.3.2.1. Determinarea ordinului de reacție.

La determinarea ordinului de reacție a transformării diesterului la tetraester pot fi luate în discuție 2 tipuri de ecuații și anume:

- o ecuație de ordinul doi propusă de Leyes și Othmer (276):

$$\frac{dx}{dt} = k(D - x)^2 \quad (1)$$

- o ecuație de ordinul întâi modificată propusă de Goldschmidt (277):

$$\frac{dx}{dt} = kr[\text{cat}] \frac{D - x}{r + x} \quad (2)$$

Simbolurile utilizate au următoarele semnificații:

dx/dt = viteza de reacție;

k = constanta vitezei de reacție;

D = concentrația inițială a diesterului;

x = cantitatea de diester transformată la tetræster într-un interval de timp;

r = parametrul lui Goldschmidt;

$[cat]$ = concentrația catalizatorului.

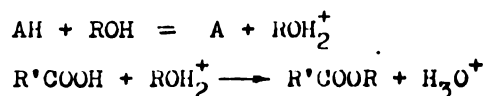
Prin integrarea ecuației (1) și presupunând că la timpul de reacție $t = 0$ valoarea $x = 0$, se obține:

$$kt = \frac{x}{D(D-x)} \quad (3)$$

Valabilitatea ecuației (3) poate fi verificată grafic, la reprezentarea valorilor $x/(D-x)$ față de t trebuind să se obțină o dreaptă.

În cea ce privește ecuația lui Goldschmidt, aplicarea acesteia la reacția de transformare a diesterului la tetræster necesită unele explicații.

Notînd cu AH catalizatorul acid, pot fi considerate următoarele reacții:



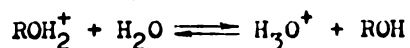
Viteza de formare a tetræsterului este dată de ecuația:

$$\frac{d[R'COOR]}{dt} = k[R'COOH][ROH_2^+]$$

sau în notațiile arătate mai sus:

$$\frac{dx}{dt} = k(D-x)[ROH_2^+] \quad (4)$$

Pe măsură ce are loc reacția de transformare a diesterului, numărul total de protoni prezenți se împarte între ROH și apa de reacție, formîndu-se astfel un echilibru:



Constanta de echilibru pentru această reacție este:

$$K = \frac{[H_3O^+][ROH]}{[ROH_2^+][H_2O]}$$

Intr-un exces de alcool valoarea $[ROH]$ poate fi considerată constantă și ca urmare o nouă constantă r poate fi introdusă:

$$\frac{K}{[ROH]} = \frac{1}{r} = \frac{[H_3O^+]}{[ROH_2^+][H_2O]} \quad (5)$$

In sistem catalizatorul se găsește sub formă de complex cu apa sau alcoolul, respectiv:

$$[cat] = [H_3O^+] + [ROH_2^+] \quad (6)$$

Inlocuind în ecuația (5) valoarea $[H_3O^+]$ din ecuația (6) se obține:

$$r = \frac{[ROH_2^+][H_2O]}{[cat] - [ROH_2^+]}$$

de unde:
$$[ROH_2^+] = \frac{r[cat]}{r + [H_2O]}$$

Substituind această valoare în ecuația (4) și întrucât $[H_2O] = x$, viteza de formare a tetraesterului este dată de:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kr[cat](D - x)}{r + x} \quad (7)$$

Prin integrarea ecuației (7) considerând $x = 0$ la $t = 0$, se obține:

$$k = \frac{(r + D)\ln D/(D - x) - x}{rt[cat]} \quad (8)$$

Valoarea lui r poate fi găsită prin substituirea a 2 seturi de valori experimentale ale lui t și x în (8), egalând expresiile rezultate și rezolvându-le față de r .

Ecuația (8) poate fi scrisă și sub forma:

$$krt[cat] = (r + D)\ln \frac{D}{D-x} - x \quad (9)$$

Ca și în cazul ecuației (3), ecuația lui Goldschmidt se verifică grafic în cazul în care partea dreaptă a membrilor din ecuația (9) la diferiți timpi t dau o dreaptă cu panta $kr[\text{cat}]$.

După cum a arătat mai recent și van der Zeew (278), ecuația lui Goldschmidt nu se verifică decât în cazul unor rapoarte molare alcool/anhidridă foarte mari, respectiv o concentrație a acidului mai mică decât 0,1 mol/l. În esterificările aplicate industrial practic concentrații de acest ordin nu sînt utilizate și din considerente economice (volum rațional al utilajului, evitarea prelucrării unor soluții diluate, simplificarea izolării produsului, etc.) se lucrează cu excese de alcool mult mai mici. În astfel de condiții valoarea $[ROH]$ nu mai poate fi considerată constantă, deci expresia (5), și de aici toate raționamentele care decurg în continuare, își pierde valabilitatea. Ca urmare, în cazul reacției de transformare a diesterului la tetraester s-a impus verificarea experimentală a ecuației (3).

În acest scop utilizîndu-se alcoolul butilic, s-au făcut 3 seturi de experiențe la diferite temperaturi (120... ..180°C), diferite concentrații de catalizator (0,5...2,8%) și diferite rapoarte molare alcool/diester (4...18). Tabelele 26, 27 și 28 rezumă calculele pentru toate experimentările reprezentate sub forma necesară verificării grafice a ecuației (3).

După cum rezultă din fig.36, 37 și 38 în toate cazurile reprezentarea $x/(D - x)$ față de t s-a situat pe o dreaptă pînă la conversia de 70% ceea ce confirmă valabilitatea ecuației (3). În partea dreaptă a graficelor s-a notat gradul de conversie C al diesterului la tetraester pe baza relației:

$$x/(D - x) = C/(100 - C)$$

În fig.36 este redat efectul temperaturii asupra reacției la o concentrație a catalizatorului de cca. 1% și raport molar butanol/dibutil-piromelitat de aprox.10. Rezultatele experimentale se situează pe o linie dreaptă pînă la conversii de 80%. Reacția este puternic influențată de temperatură și la 180°C conversii de 80% sînt rapid atinse în mai puțin de o oră. La această temperatură și timp de reacție de peste 2,5 ore gradul de conversie începe să scadă probabil din

Tab.26 Date experimentale pentru ecuația vitezei de reacție la diferite TEMPERATURI
($H_2SO_4 = 0,94503$; raport molar butanol/diester = 10,1636; $D = 0,8915$ mol/kg.)

$t = 120^{\circ}C$

Timp, min.	Greut, probă, g.	NaOH sol. 0,1N, ml.	Sol. NaOH corecție cat., ml.	Sol. NaOH cantitate reală, ml. (x)	Diester transf. (x) mol/kg.	Diester rămas (D-x), mol/kg.	Conversia %	$\frac{x}{D-x}$
60	0,4944	5,15	0,07	5,08	0,1378	0,7537	15,46	0,1828
120	0,4995	4,40	0,07	4,33	0,2556	0,6359	28,67	0,4019
180	0,7946	6,21	0,11	6,10	0,3234	0,5631	36,34	0,5332
240	0,5312	3,72	0,07	3,65	0,3375	0,5040	43,47	0,7682
300	0,7303	4,76	0,10	4,66	0,4238	0,4677	47,54	0,9061

$t = 140^{\circ}C$

60	0,6321	4,98	0,09	4,89	0,3241	0,5674	36,35	0,5712
120	0,3177	2,00	0,04	1,96	0,4392	0,4523	49,27	0,9710
180	0,6914	3,08	0,09	2,99	0,5743	0,3172	64,42	1,8105
240	0,6171	2,33	0,08	2,25	0,6241	0,2674	70,01	2,3340
300	0,5223	1,73	0,07	1,66	0,6584	0,2331	73,85	2,8245
360	0,8036	2,37	0,11	2,24	0,6952	0,2063	76,86	3,3214

$t = 160^{\circ}C$

60	0,3930	4,62	0,13	4,49	0,5598	0,3317	62,79	1,6877
120	1,0824	3,21	0,15	3,06	0,6341	0,2074	76,74	3,2935
180	1,0414	2,43	0,14	2,29	0,7302	0,1613	81,91	4,5270
240	1,3805	2,87	0,19	2,68	0,7491	0,1424	84,03	5,2605
300	0,9381	1,84	0,13	1,71	0,7578	0,1337	85,00	5,6679
360	0,9604	1,82	0,13	1,69	0,7624	0,1291	85,52	5,9055

$t = 180^{\circ}C$

30	1,0330	4,33	0,14	4,19	0,5943	0,2975	66,66	1,9966
66	0,7738	1,83	0,11	1,72	0,7282	0,1630	81,72	4,4693
92	1,2122	2,43	0,16	2,27	0,7540	0,1375	84,57	5,4636
120	0,9087	1,64	0,12	1,52	0,7633	0,1227	86,24	6,2657
150	0,8200	1,43	0,11	1,32	0,7734	0,1181	86,75	6,5487
180	1,0825	1,39	0,15	1,24	0,7662	0,1247	86,01	6,1432
240	1,0512	2,01	0,14	1,87	0,7610	0,1305	85,36	5,8314

Tab.27 Date experimentale pentru ecuația vitezei de reacție la diferite CONCENTRAȚII DE CATALIZATOR ($t = 140^{\circ}\text{C}$; raport molar butanol/diester = 10,1662).

$$\underline{\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,4920\%}$$

$$D = 0,8931 \text{ mol/kg.}$$

Timp, min.	Greut. probă, g.	NaOH sol. 0,1N, ml.	Sol. NaOH corecție cat., ml.	Sol. NaOH cantitate reală, ml.	Diester transf. (x), mol/kg.	Diester rămas (D-x), mol/kg.	Conversia, %	$\frac{x}{D-x}$
60	0,7519	6,97	0,05	6,92	0,2179	0,6752	24,40	0,3227
120	0,8333	6,52	0,06	6,46	0,3244	0,5687	36,32	0,5704
180	0,8129	5,56	0,06	5,50	0,3968	0,4963	44,43	0,7995
240	0,7038	4,13	0,05	4,08	0,4678	0,4253	52,38	1,0999
300	0,8005	4,28	0,06	4,22	0,5064	0,3867	56,70	1,3035
360	0,6936	3,24	0,05	3,19	0,5557	0,3374	62,22	1,6470

$$\underline{\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,4390\%}$$

$$D = 0,8915 \text{ mol/kg.}$$

60	0,5761	3,87	0,12	3,75	0,4140	0,4775	46,44	0,8670
120	0,7427	3,52	0,15	3,37	0,5587	0,3328	62,67	1,6788
180	1,0690	4,14	0,22	3,92	0,6225	0,2690	69,83	2,3141
240	0,9536	3,20	0,19	3,01	0,6600	0,2315	74,03	2,8510
300	0,8076	2,28	0,16	2,12	0,6990	0,1925	78,41	3,6312
360	0,6255	1,56	0,13	1,43	0,7238	0,1677	81,19	4,3160

$$\underline{\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,8632\%}$$

$$D = 0,8908 \text{ mol/kg.}$$

60	0,6695	4,00	0,18	3,82	0,4722	0,4186	53,01	1,1260
120	0,8746	3,52	0,23	3,35	0,6098	0,2810	68,46	2,1701
180	0,7243	2,32	0,19	2,13	0,6751	0,2157	75,79	3,1298
240	0,5756	1,60	0,15	1,45	0,7060	0,1848	79,28	3,8203
300	0,6767	1,73	0,18	1,55	0,7225	0,1683	81,11	4,2929
365	0,8979	2,14	0,24	1,90	0,7356	0,1552	82,58	4,3797

$$\underline{\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,8164\%}$$

$$D = 0,8891 \text{ mol/kg.}$$

62	0,7439	3,69	0,30	3,39	0,5548	0,3343	62,40	1,6596
120	0,7243	2,42	0,29	2,13	0,6751	0,2157	75,79	3,1298
180	0,7378	2,08	0,23	1,79	0,7110	0,1780	79,97	3,9949
240	0,7134	1,88	0,20	1,59	0,7270	0,1621	81,77	4,4819
300	0,5725	1,42	0,23	1,19	0,7380	0,1523	83,01	4,8376
360	0,6325	1,55	0,25	1,30	0,7383	0,1508	83,01	4,8359

Tab.28 Date experimentale pentru ecuația vitezei de reacție la diferite RAPOARTE MOLARE între reactanți ($t = 140^{\circ}\text{C}$).

Butanol/diester = 4,0124

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9850\%$

$D = 1,5017 \text{ mol/kg.}$

Timp, min.	Greut. probă, g.	NaOH sol. 0,1N ml.	Sol. NaOH corecție cat., ml.	Sol. NaOH cantitate reală, ml.	Diester transf. (x), mol/kg.	Diester rămas (D-x), mol/kg.	Conversia, %	$\frac{x}{D-x}$
0	1	2	3	4	5	6	7	8
60	0,7746	3,29	0,19	8,10	0,7837	0,7180	52,19	1,0915
120	0,7758	6,07	0,19	5,88	0,9130	0,5204	60,80	1,8857
180	0,8962	6,33	0,21	6,12	1,0328	0,4683	68,78	2,2026
240	0,9621	6,37	0,24	6,13	1,0642	0,4375	70,37	2,4325
300	0,9449	6,38	0,24	6,14	1,0555	0,4462	70,29	2,3655
360	0,8863	5,85	0,22	5,63	1,0655	0,4362	70,95	2,4427

Butanol/diester = 6,0030

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9446\%$

$D = 1,2295 \text{ mol/kg.}$

60	0,6227	5,39	0,11	5,28	0,6075	0,6220	49,41	0,9768
120	0,7200	4,64	0,13	4,51	0,7700	0,4595	62,63	1,6757
180	0,8872	4,75	0,16	4,59	0,8500	0,3795	63,13	2,2398
240	0,6556	3,04	0,12	2,92	0,9028	0,3267	73,43	2,7634
360	0,7077	2,97	0,13	2,84	0,9352	0,2943	76,06	3,1777

Butanol/diester = 8,0172

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9850\%$

$D = 1,0387 \text{ mol/kg.}$

60	1,3075	11,95	0,23	11,72	0,4232	0,6155	40,74	0,6876
120	1,4910	10,05	0,26	9,79	0,5879	0,4508	56,60	1,3041
180	1,0800	5,66	0,19	5,47	0,6909	0,3478	57,85	1,9865
242	1,2723	5,95	0,22	5,73	0,7295	0,3092	70,23	2,3593
300	1,2437	4,94	0,21	4,73	0,7776	0,2611	74,86	2,9782
360	1,3594	4,98	0,23	4,75	0,7938	0,2399	76,90	3,3297

Butanol/diester = 12,0820

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9850\%$

$D = 0,7911 \text{ mol/kg.}$

60	1,2141	9,83	0,16	9,67	0,2442	0,5469	30,37	0,4465
120	1,1610	7,37	0,15	7,22	0,3641	0,4270	46,02	0,8527
180	1,2685	6,37	0,17	6,20	0,4554	0,3357	57,57	1,3566
240	1,5270	7,00	0,20	6,80	0,4833	0,3058	61,34	1,5891
300	1,6782	6,69	0,22	6,47	0,5264	0,2647	66,54	1,9887
360	1,1116	3,60	0,15	3,45	0,5780	0,2131	73,06	2,7123

Butanol/diester = 14,3858

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9446\%$

$D = 0,6935 \text{ mol/kg.}$

60	0,9305	6,27	0,10	6,17	0,2120	0,4865	30,35	0,4358
120	1,3322	7,42	0,15	7,27	0,3155	0,3830	45,17	0,8258
180	1,4351	6,48	0,16	6,32	0,3884	0,3101	55,60	1,2525
240	1,2113	4,47	0,13	4,34	0,4353	0,2627	62,39	1,6589
300	0,9159	2,39	0,10	2,79	0,4758	0,2227	68,12	2,1365

- 147 -

Tab.28 Date experimentale pentru ecuația vitezei de reacție la diferite rapoarte molare între reactanți (continuare)

		Butanol/diester = 17,7042 H ₂ SO ₄ = 0,9850% D = 0,5950 mol/kg.							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
60	1,2752	3,46	0,13	8,33	0,1465	0,4485	24,62	0,3266	
120	1,5399	8,20	0,15	8,05	0,2361	0,3589	39,68	0,6578	
180	1,3357	5,93	0,13	5,30	0,2969	0,2981	49,90	0,9960	
240	1,3537	5,19	0,13	5,06	0,3384	0,2566	56,87	1,3138	
300	1,1184	3,68	0,11	3,57	0,3758	0,2192	63,16	1,7144	
360	1,4776	4,31	0,15	4,16	0,4017	0,1933	67,52	2,0781	
		Butanol/diester = 18,0632 H ₂ SO ₄ = 0,9446% D = 0,5859 mol/kg.							
60	2,1036	12,86	0,18	12,68	0,1438	0,4421	24,54	0,3253	
120	2,1792	10,81	0,19	10,62	0,2282	0,3575	38,98	0,6389	
180	1,0345	4,94	0,09	4,85	0,2420	0,3439	41,30	0,7037	
240	1,9821	7,00	0,17	6,83	0,3331	0,2528	56,82	1,3176	
300	1,7597	5,33	0,15	5,24	0,3675	0,2184	62,72	1,6827	
360	1,3522	3,76	0,12	3,64	0,3885	0,1974	66,30	1,9681	

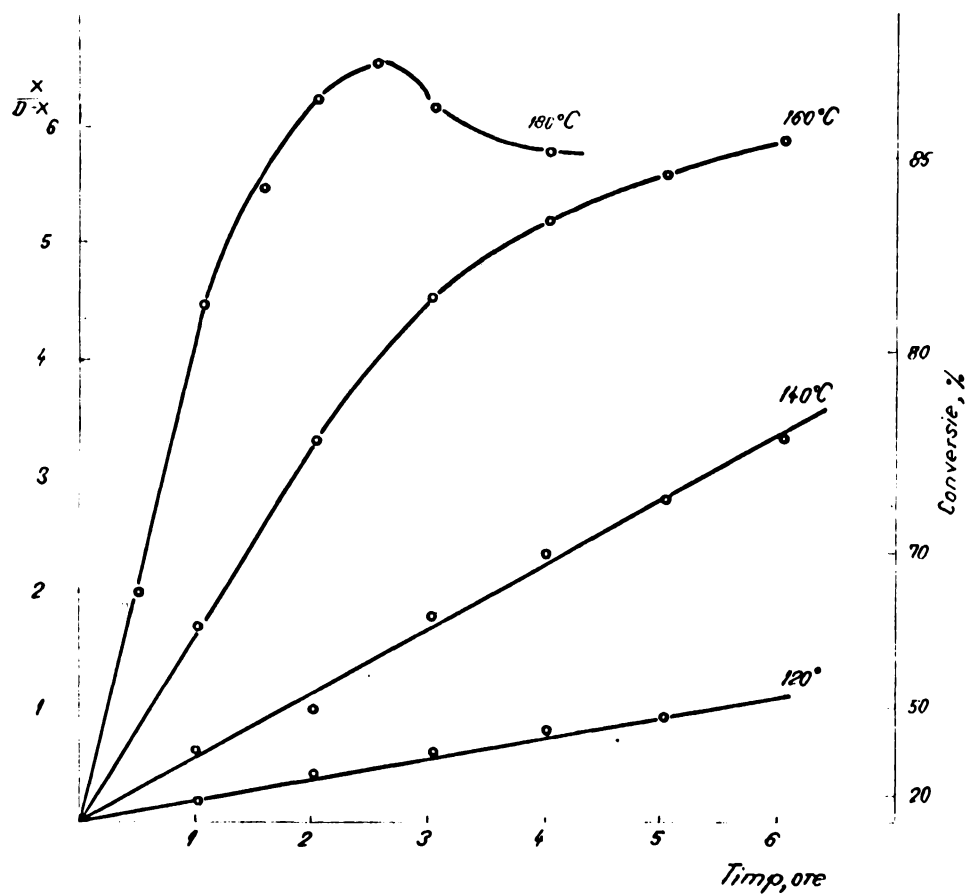


Fig. 36. Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție pentru diferite temperaturi (aprox. 1% catalizator și cca. 10 moli butanol pe mol de dibutil-pirromelitat).

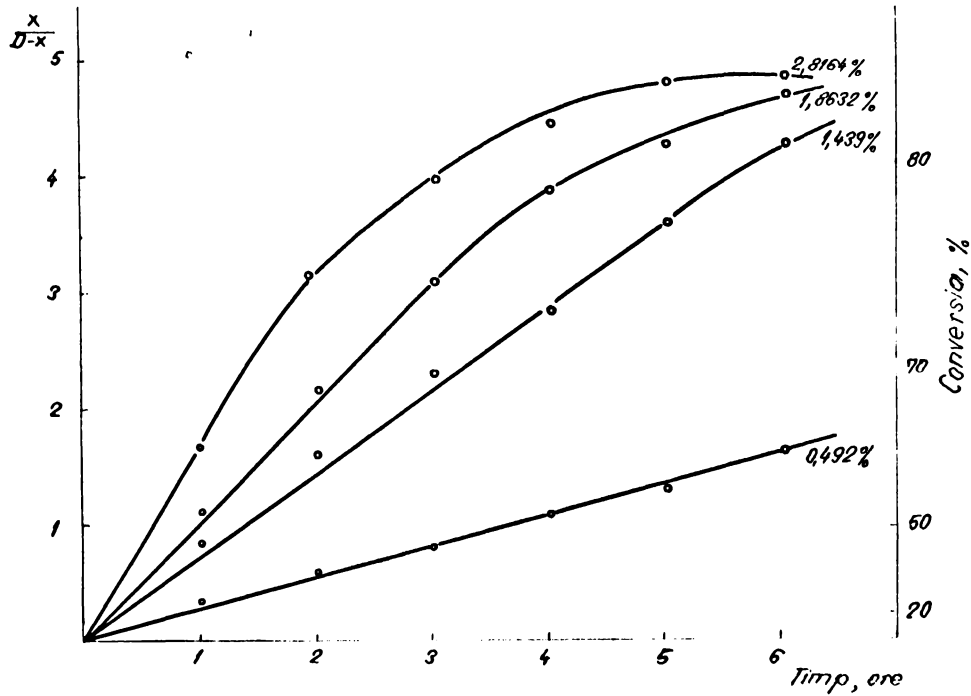


Fig.37 Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție pentru diferite concentrații de catalizator (temp. 140°C și 10 moli butanol pe mol dibutil-piromelitat).

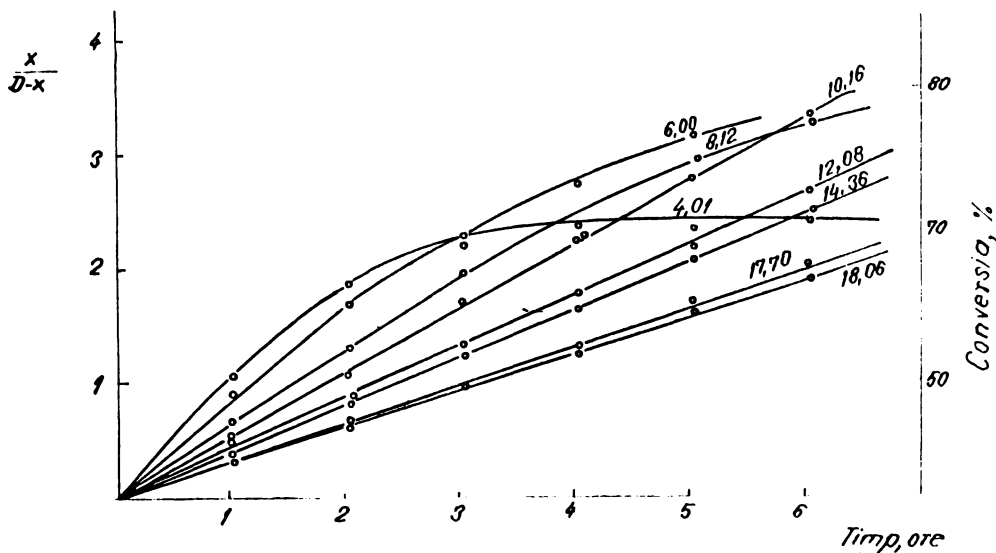


Fig.38 Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție la diferite rapoarte molare butanol / dibutil-piromelitat' ($t=140^{\circ}\text{C}$ și aprox. 1% catalizator)

cauza hidrolizei tetraesterului ca urmare a unui exces de apă în sistem datorită eterificării alcoolului.

Fig.37 arată efectul concentrației catalizatorului la 140°C și cca.10 moli butanol pt. un mol diester. Toate datele sînt în bună concordanță cu ecuația (3). La concentrații ale catalizatorului superioare lui 2% și conversii de peste 75% ordinul de reacție se modifică datorită reacțiilor secundare favorizate de concentrații mai mari de acid sulfuric (hidrolize, eterificări).

Efectul raportului molar la 140°C și aprox. 1% catalizator este arătat în fig.38. La concentrații mai mari ale acidului (respectiv rapoarte alcool/diester sub 8) și conversii de peste 80%, concentrația ridicată a apei de reacție acumulată în sistem conduce la o puternică hidroliză cea ce limitează domeniul de valabilitate al ecuației (3).

Rezultatele expuse evidențiază că reacția de transformare a diesterului piromelitic la tetraester este de ordinul 2 și că viteza reacției în exces de alcool, în domeniul în care s-a lucrat, este funcție de pătratul concentrației diesterului pînă la conversii de 70 - 80%.

5.3.2.2. Cinetica esterificării cu butanol.

În cele ce urmează se face un studiu complet al reacției de transformare catalitică a diesterului piromelitic la tetraester, treaptă determinantă pentru cinetica reacției de esterificare. Datele experimentale permit obținerea unei ecuații de viteză care verifică cinetica globală a procesului.

Ca exemplu de tratare cinetică a fost aleasă reacția de sinteză a tetra(butil)piromelitatului, urmărindu-se:

- determinarea constantei de viteză și a influenței condițiilor de lucru asupra acesteia;
- calculul ecuației vitezei de reacție și verificarea practică a ei;
- stabilirea constantei de echilibru și a influenței diferiților parametri asupra ei.

După cum se va arăta în continuare, datele cinetice au condus la lămurirea unor aspecte legate de stabilirea mecanismului real de esterificare.

5.3.2.2.1. Determinarea constantei de viteză și a influenței condițiilor de lucru.

Stabilirea unităților de măsură. La reacțiile de ordinul doi unitățile de exprimare a constantei de viteză sînt invers proporționale cu cele utilizate pentru definirea concentrației.

Prin rearanjarea ecuației (3) se obține:

$$ktD_0 = \frac{x}{D-x} \quad (10)$$

Indiferent în ce unități sînt exprimate x și $D-x$, partea dreaptă a ecuației (10) este lipsită de dimensiuni.

În practica uzuală constanta de viteză k se exprimă în $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Pentru a respecta omogenitatea dimensională a ecuației (10) se impune ca timpul de reacție t să fie dat în minute iar D_0 în $mol \cdot l^{-1}$. Concentrația inițială a diesterului din partea stîngă a ecuației (10) s-a notat cu D_0 pentru a se deosebi de concentrațiile D din partea dreaptă care în tabelele 26, 27 și 28 sînt date în $moli \cdot kg^{-1}$.

Determinarea volumului de reacție. Volumul unui amestec de reacție la orice temperatură poate fi calculat cunoscîndu-se compoziția și densitatea componentelor. Variația densității cu temperatura a di- și tetra(butil)piromelitatului s-a stabilit cu ajutorul unui picnometru cu capilar al cărui volum la temperaturi cuprinse între $40 \dots 180^\circ C$ (din 10 în $10^\circ C$) s-a determinat prin etalonare cu mercur. Valorile experimentale ale densităților au fost apoi corectate prin metoda celor mai mici pătrate; coeficientul de corelație care indică valabilitatea datelor calculate față de cele experimentale a fost în toate cazurile mai mare de $0,990$.

În intervalul studiat, variația densității cu temperatura fiind liniară, ecuația dreptei determinată prin calcul (tab.29) permite precizarea densității di- și tetra(butil)piromelitatului pentru domenii apropiate de temperatură. Pentru di(butil)piromelitat densitățile s-au determinat numai la temperaturi de peste $120^\circ C$ datorită dificultăților experimentale legate de viscozitatea ridicată a acestuia (p.t. $98^\circ C$).

Tab.29 Variația densității di- și tetra(butil)piromelitatului cu temperatura.

ESTERUL	Temperatura, °C.	Densitatea, g/ml.	
		Experimentală	Corectată
Di(butil)piromelitat d = 1,2918 - 0,00125t	100	-	1,1668
	110	-	1,1543
	120	1,1404	1,1418
	130	1,1313	1,1293
	140	1,1153	1,1168
	150	1,1063	1,1043
	160	1,0908	1,0918
	170	1,0803	1,0793
	180	1,0658	1,0668
Tetra(butil)piromelitat d = 1,0875 - 0,00082t	40	1,0530	-
	60	1,0373	-
	80	1,0205	-
	100	1,0047	1,0055
	120	0,9950	0,9892
	140	0,9845	0,9728
	160	0,9521	0,9563
	180	0,9347	0,9399

În fig.39 sînt reprezentate variațiile densităților cu temperatura în intervalul 100 - 180°C pentru toți componenții sistemului studiat. Pentru apă datele au fost luate din literatură (279). În cazul alcoolului butilic și acidului sulfuric datele de literatură care dau densitățile pînă la 115°C (276) respectiv 60°C (280) au fost extrapolate pe baza ecuațiilor menționate în fig.39.

În calculul lui D_0 volumul total de reacție a fost luat ca sumă a volumelor componenților presupunînd că nu au loc efecte termice prin amestecare.

Calculul constantei vitezei de reacție. Utilizînd metoda celor mai mici pătrate, cu datele din tab.26, 27 și 28 s-au determinat pentru fiecare set de experiențe ecuațiile dreptelor de tip $y = ax$ în care $y = x/(D - x)$ iar t = timpul de reacție în minute.

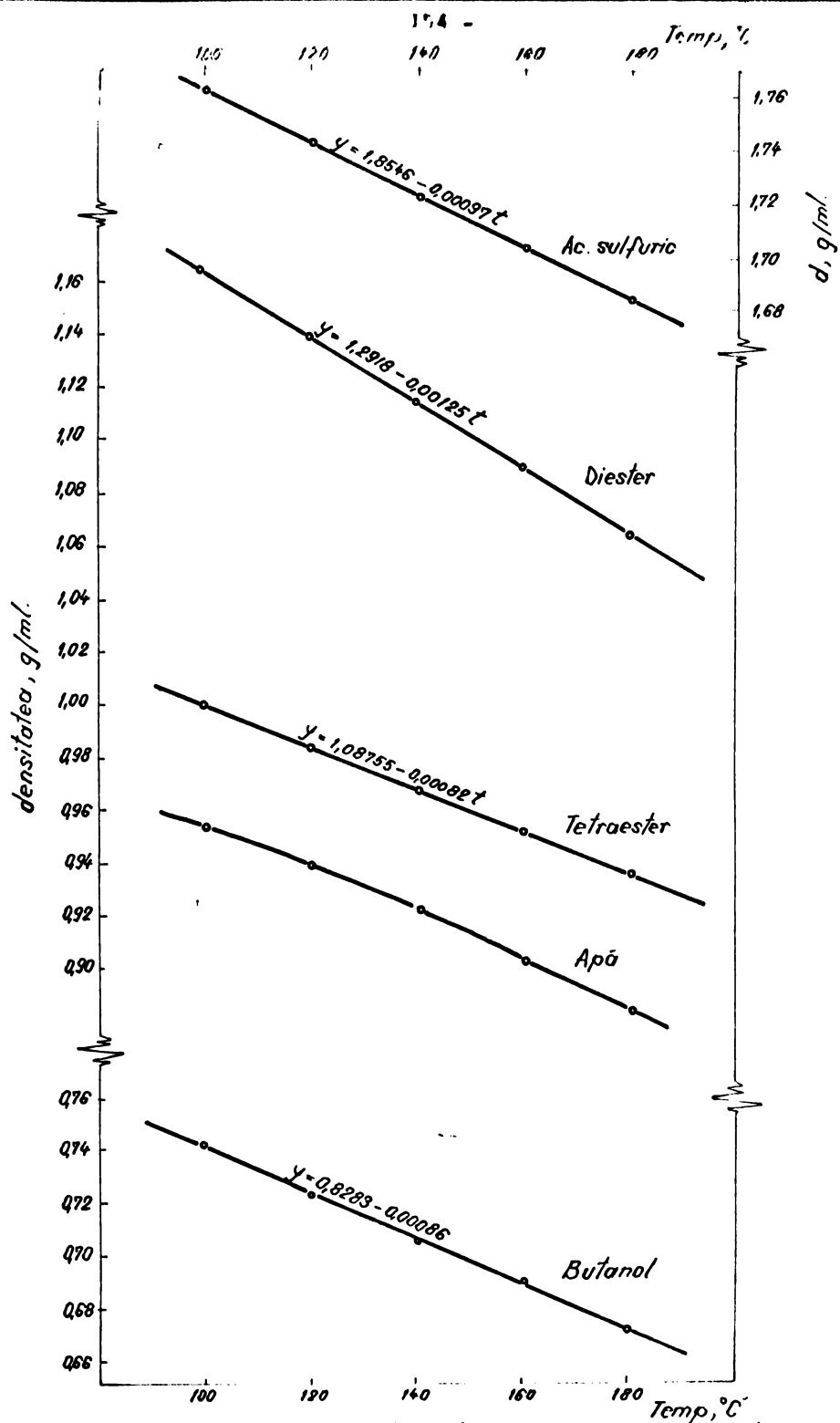


Fig. 39 Variația densității cu temperatura a componentelor reacției catalitice Δ APM + butanol.

Cu ajutorul acestor ecuații s-au calculat valorile $x/(D - x)$ pentru fiecare din timpii de reacție considerați. In tab.30 sînt redade rezumativ calculele constantei de viteză. Datele obținute evidențiază influența pe care o au asupra lui k principalii parametri ai reacției: temperatura, concentrația catalizatorului și raportul molar alcool butilic/diester.

Influența temperaturii. In fig.40 este reprezentată variația constantei de viteză cu temperatura dată în coordonatele k și T (graficul A) și $\lg k$ și $1/T$ (graficul B). Prin metoda celor mai mici patrate s-au recalculat punctele care în coordonatele graficului B se așează cel mai bine pe o dreaptă. Ecuația dreptei astfel obținută permite calculul energiei de activare a reacției. Datele de calcul sînt redade în tabela 31.

Tab.31 Date pentru calculul energiei de activare a reacției de sinteză a tetra(butil)piromelitatului.

Temperatura, oK	1/T	k, l.mol ⁻¹ .min ⁻¹ .	
		Experimental	Valori corectate
393,17	0,0025434	0,004265	0,004129
413,17	0,0024203	0,012184	0,013152
433,17	0,0023086	0,039692	0,037648
453,17	0,0022067	0,097343	0,098214

Ecuția dreptei: $y = 18,44683 - 9411,17767/T$

Egalînd ecuația dreptei cu ecuația lui Arrhenius logaritmată se obține:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} = 18,44683 - 9411,17767/T$$

Din această egalitate rezultă valorile:

$$A = 1,02649 \cdot 10^8$$

$$E/R = 9411,17767$$

Cunoscînd valoarea constantei universale a gazelor $R = 1,987$ cal/mol.grd., rezultă energia de activare a reacției de sinteză a tetra(butil)piromelitatului din diester $E = 18,7$ kcal/mol.

Tab. 30. Calculul constantei vitezei de reacție, k.^(*)

Temp. min.	Temp. °C	Conc. cat. % gr.	Raport molar alcool/diester	D ₀ mol/l	$\frac{X}{D - X}$	k l/(mol.min)
SERIA TEMPERATURI						
120	120	0,9450	10,1636	0,7348	0,3761	0,004265
120	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
120	160	0,9450	10,1636	0,7006	3,2985	0,039234
60	160	0,9450	10,1636	0,7006	1,6877	0,040149
30	180	0,9450	10,1636	0,6837	1,9966	0,077343
SERIA CONCENTRATII CATALIZATOR						
120	140	0,4920	10,1662	0,7196	0,5427	0,006285
120	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
120	140	1,4390	10,1662	0,7178	1,5642	0,018160
120	140	1,8632	10,1662	0,7178	2,1225	0,024641
120	140	2,8164	10,1662	0,7174	3,1298	0,036356
62	140	2,8164	10,1662	0,7174	1,6596	0,037312
SERIA RAPOARTE MOLARE						
60	140	0,9850	4,0124	1,3344	1,0915	0,013633
20	140	0,9446	6,0030	1,0441	1,6757	0,013374
20	140	0,9850	8,0172	0,8557	1,3212	0,012867
20	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
20	140	0,9850	12,0320	0,6272	0,9100	0,012091
20	140	0,9446	14,3858	0,5461	0,8421	0,012850
60	140	0,9850	17,7047	0,4581	0,3401	0,012374
20	140	0,9850	17,7047	0,4581	0,6801	0,012372
20	140	0,9446	18,0633	0,4505	0,6609	0,012225

$$(*) k = \frac{1}{D_0 \cdot t} \cdot \frac{X}{D - X}, \text{ l/(mol.min)}$$

- 157 -

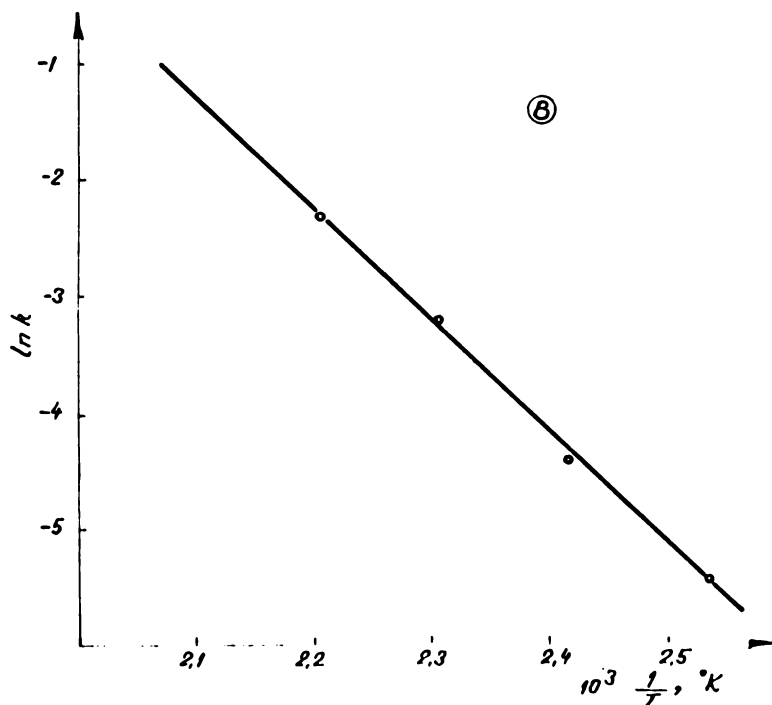
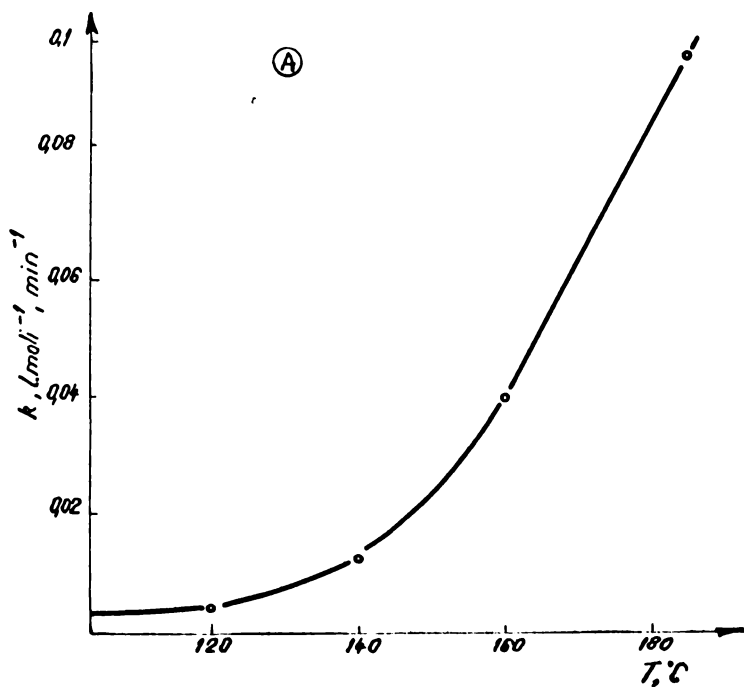
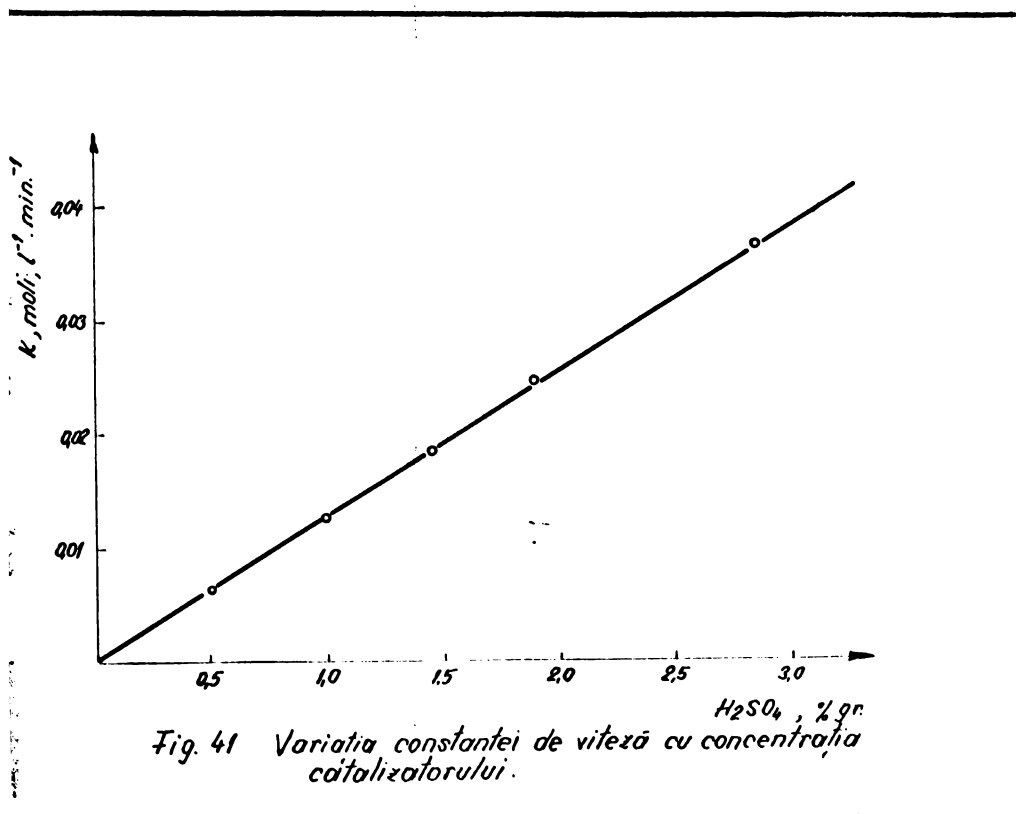


Fig. 40 Influența temperaturii asupra constantei de viteză în coordonatele k și T (grafic A) și $\lg k$ și $1/T$ (grafic B)

Valoarea destul de mare a energiei de activare indică o sensibilitate remarcabilă a reacției față de temperatură. După cum se vede și din tab.30 în intervalul 120...180°C valoarea constantei de viteză crește de aprox.25 ori.

Influența catalizatorului. Viteza de reacție este proporțională cu concentrația catalizatorului. Rezultatele obținute sînt în concordanță cu ale altor cercetători (277, 278,281) care au stabilit că viteza reacțiilor de esterificare catalizate de un acid este proporțională cu concentrația acidului.

Intr-adevăr, reprezentînd grafic în fig.41 datele experimentale, rezultă o dependență liniară a constantei de viteză cu concentrația catalizatorului la temperatura de 140°C și un raport molar butanol/diester de aprox. 10 pînă la concentrații ale catalizatorului de aproape 3%.



Influența raportului molar al reactanților. În intervalul de rapoarte butanol/diester = 8...18 la temperaturi de 140°C și aprox. 1% catalizator, constanta de viteză nu variază sensibil cu raportul molar al reactanților. La rapoarte molare mai mici de 4...6 se observă o creștere nesemnificativă a lui k de 4...8%. Influența raportului molar asupra constantei de viteză, în domeniul studiat, poate fi deci neglijată.

5.3.2.2.2. Calculul ecuației constantei de viteză și verificarea experimentală a acesteia.

Conform celor expuse mai sus rezultă că în limitele raportului molar butanol/diester = 4...18 constanta vitezei de reacție este dependentă numai de temperatură și concentrația catalizatorului. Cunoscându-se că între k și C concentrația catalizatorului există o dependență liniară reprezentată grafic în fig.41 ($t = 140^\circ\text{C}$), se poate scrie ecuația:

$$k = a + bC \quad (11)$$

Coeficientul a reprezintă constanta vitezei pentru reacția necatalizată. Datele experimentale arată valori foarte mici pentru coeficientul a (dreapta din fig.41 trece practic prin origine) și ca atare poate fi neglijat, expresia (11) reducându-se la forma:

$$k = bC \quad (12)$$

Expresia (12) nu ține însă cont de influența temperaturii și ca urmare trebuie înmulțită cu un factor de corecție pentru temperatură f_T obținându-se o ecuație empirică de forma:

$$k = bCf_T \quad (13)$$

În cazul în care se cunosc valorile coeficienților b și f_T ecuația (13) permite calcularea constantei de viteză pentru temperaturi și concentrații de catalizator date, în limitele raportului molar butanol/diester = 4...18.

Pentru determinarea coeficientului b s-au calculat prin metoda celor mai mici pătrate valorile care să satisfacă cel mai bine dependența liniară dintre k și C .

Utilizându-se datele experimentale din tab.30 (serie concentrații catalizator la 140°C) s-a găsit pentru dreapta din fig.41 ecuația:

$$k = 0,013032 C \quad (14)$$

Calcululele sînt rezumate în tab.32.

Tab.32 Calculul ecuației $k = f(C)$ la $t = 140^\circ\text{C}$.

Concentr. cataliz., (C), %gr.	Constanta de viteză (k), $\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$	
	Experimental	Calculat
0,4920	0,006285	0,006412
0,9450	0,012187	0,012315
1,4390	0,018160	0,018753
1,8634	0,024641	0,024281
2,8164	0,036834	0,036704

Ecuația dreptei : $k = 0,013032 C$.

Cunoscîndu-se energia de activare a reacției ($E = 18,7 \text{ kcal/mol}$), factorul de corecție pentru temperatură f_T din relația (13) poate fi calculat din ecuația lui Arrhenius făcîndu-se raportul la două temperaturi din care pentru una dispunem de date experimentale, în cazul nostru la 140°C (413°K). Expresiile celor două ecuații sînt:

$$k_T = A e^{-18700/RT}$$

$$k_{413} = A e^{-18700/R \cdot 413}$$

Din raportul acestora rezultă:

$$\frac{k_T}{k_{413}} = e^{18700/R \cdot 413 - 18700/RT} = f_T$$

Deci pentru o concentrație dată de catalizator, valoarea constantei de viteză la o anumită temperatură este precizată de relația:

$$k_T = k_{413} e^{22,778 - 9411,18/T} \quad (15)$$

Intrucît valoarea k_{413} este dată de expresia (14), prin substituirea acesteia în relația (15) se obține ecuația finală care corelează dependența constantei de viteză de pa-

parametrii reacției :

$$k_T = 0,0313032 \text{ C.e}^{22,778 - 9411,18/T} \quad (16)$$

în care : k_T = valoarea prevăzută a constantei de viteză, $\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$;

C = concentrația acidului sulfuric, % gr.;

T = temperatura de lucru, $^{\circ}\text{K}$.

Se observă că atunci când $t = 140^{\circ}\text{C}$ factorul de temperatură f_T se reduce la unitate.

În tab.33 se face o comparație a valorilor experimentale și calculate ale constantei de viteză utilizând ecuația empirică (16). Diferențele cele mai mari sînt în seria variației de temperatură și nu depășesc valoarea de 11,2% cea ce constituie dovada unei bune verificări experimentale a ecuației (16).

5.3.2.2.3. Determinarea constantei de echilibru.

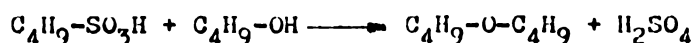
Tehnica experimentală. Constanta de echilibru pentru reacția de transformare a diesterului la tetræster s-a determinat prin prepararea unor noi serii de amestecuri utilizînd aceeași metodologie ca cea urmată în studiile cinetice. Fiolele închise la flacără au fost încălzite într-un termostat cu baie de ulei perioade lungi de timp și scoase în cele mai multe cazuri la interval de 24 ore.

Prin definiție constanta de echilibru este dată de relația:

$$K = \frac{(\text{tetræster}).(\text{apă})}{(\text{diester}).(\text{butanol})}$$

Aciditatea liberă corectată prin scăderea acidității datorită catalizatorului permite calculul cantității de diester nereacționat care, la rîndul ei, permite precizarea cantității din ceilalți componenți prezenți.

Nu s-a lucrat la temperaturi mai mari de 140°C pentru a evita formarea dibutil-eterului conform bine cunoscutei reacții:



care începe să aibă o viteză apreciabilă peste această temperatură.

Tab.33 Compararea valorilor calculate și experimentale ale constantei de viteză ($k_T = 0,0130321 \text{ C.e}$ 22,77798 - 9411,17767).

Temperat., °C	Concentr.cataliz., % greut.	Butanol Diester	Constanta de viteză (k), l/(mol.min.)		Diferență	Dif.,%
			Calculat	Experimental		
SERIA TEMPERATURII						
120	0,9450	10,1636	0,003966	0,004265	- 0,000399	- 9,35
140	0,9450	10,1636	0,012315	0,012187	+ 0,000128	+ 1,05
160	0,9450	10,1636	0,035222	0,039692*	- 0,004440	-11,19
180	0,9450	10,1636	0,091964	0,097343	- 0,005379	- 5,53
SERIA CONCENTRAȚII CATALIZATOR						
140	0,4920	10,1662	0,006412	0,006285	+ 0,000127	+ 1,98
140	1,4390	10,1662	0,018753	0,018160	+ 0,000593	+ 3,16
140	1,8632	10,1662	0,024281	0,024641	- 0,000360	- 1,46
140	2,8164	10,1662	0,036704	0,036834*	- 0,000130	- 0,35
SERIA RAPORTE MOLARE						
140	0,9850	8,0172	0,012937	0,012867	- 0,000070	- 0,23
140	0,9850	12,0920	0,012836	0,012091	+ 0,000745	+ 5,80
140	0,9446	14,3858	0,012310	0,012850	- 0,000540	- 4,20
140	0,9350	17,7047	0,012936	0,012373*	+ 0,000463	+ 3,61
140	0,9446	18,0633	0,012310	0,012225	+ 0,000085	+ 0,69

* Valori medii.

Din același motiv nu s-au depășit nici concentrații de 2% gr. ale catalizatorului.

Rezultate. Din datele experimentale reprezentate grafic în fig.42 se observă că la temperaturi scăzute (100°C și 1% catalizator) sau concentrații mici de catalizator (0,5% acid sulfuric și 120°C), echilibrul nu a fost atins nici după 120 ore.

Rezultatele calculului constantei de echilibru sînt date în tab.34. Repetarea unor experiențe a condus la valori ale lui K sensibil apropiate (diferențe sub 2%).

Tab.34 Constantele de echilibru ale reacției de sinteză a tetra(butil)piromelitatului.

Temperatura, °C.	Raport molar butanol/diester	Catalizator, % gr.	K	Obs.
SERIA TEMPERATURII				
100	10	1,0	0,0405	Echilibru neatins.
120	10	1,0	0,2201	Repetat 0,2205
140	10	1,0	0,2729	
SERIA CONCENTRAȚII CATALIZATOR				
120	10	0,5	0,0765	Echilibru neatins
120	10	1,0	0,2201	Repetat 0,2205
120	10	1,5	0,2321	Repetat 0,2362
120	10	2,0	0,2508	
SERIA RAPOARTE MOLARE				
120	6	1,0	0,4590	-
120	10	1,0	0,2201	-
120	14	1,0	0,1356	-
120	18	1,0	0,0926	-

Constanta de echilibru a reacției descrește sensibil cu creșterea raportului molar butanol/diester. Ceilalți parametri au o influență mult mai slabă. Variații similare sînt citate și în cazul reacției acidului acetic cu etanol și butanol (276) precum și a anhidridei ftalice cu butanol (281).

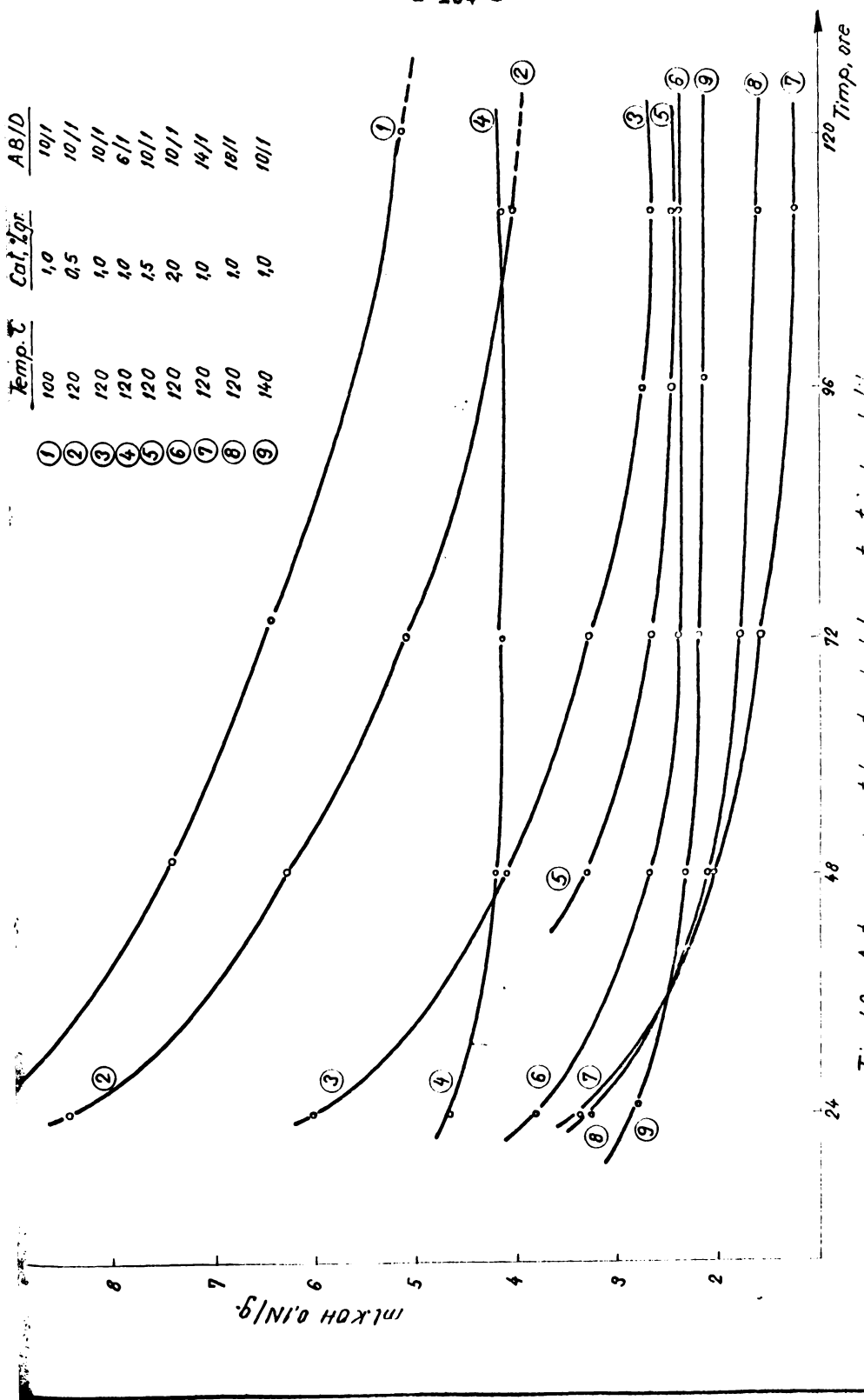


Fig. 42 Date experimentale pt. calculul constantei de echilibriu.

5.3.2.3. Cinetica reacției de esterificare a dianhidri-
dei piromelitice cu alcooli alifatici superiori.

Pentru a evidenția comportarea cinetică, funcție de greutatea moleculară sau ramificările catenare, ale alcoolilor alifatici primari cu DAPM, s-a efectuat un nou set de experimentări. Determinările s-au făcut, utilizând aceeași metodologie, cu alcooli alifatici normali C₅ - C₉ și ramificați (i-butanol, i-pentanol și 2-etil-hexanol) la temperaturi de 120 și 140°C cu 1% gr, catalizator (acid sulfuric) calculat față de cantitatea de dianhidridă luată în lucru și raport molar alcool/diester de aprox. 10 (respectiv alcool/DAPM aprox. 12). După cum s-a menționat reacția de diesterificare are loc rapid, etapa determinantă de viteză care a fost studiată fiind transformarea diesterului la tetraester.

Datele cinetice experimentale sînt date sintetic în tab.35 și reprezentate grafic în fig.43. În coordonatele $x/(D - x)$ reprezentînd raportul dintre diesterul rămas și diesterul transformat și t timpul de reacție, datele experimentale se așează pe o dreaptă pînă la conversii de 70 - 75%. Reacția este deci de ordinul doi ceea ce permite calculul constantei de viteză k cu relația:

$$k = \frac{1}{D_0 t} \cdot \frac{x}{D - x}, \quad 1.\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1}. \quad (17)$$

în care: D_0 = concentrația inițială a diesterului piromelitic, moli/l.;

D = concentrația diesterului piromelitic, moli/kg.;

x = diester transformat în tetraester la timpul t , moli/kg.;

t = timpul de reacție, minute.

Determinarea lui D_0 necesită cunoașterea densității amestecurilor inițiale de reacție. Fiind în discuție numai 2 temperaturi, densitățile s-au determinat direct într-un picnometru cu capilar al cărui volum la diferite temperaturi a fost stabilit prin etalonare cu mercur. Picnometrul conținînd amestecuri cu rapoarte molare alcool/diester = 10/1 s-a introdus pînă la nivelul capilarului în baie de ulei a unui termostat menținut la 120°C. După încetarea eliminării sur-

Tab.35 Date cinetice pentru calculul vitezei de reacție la alcoolii alifatici superiori normali și ramificați ($H_2SO_4 = 1\%$ gr.).

Alcool pentilic		Raport alcool/diester = 10,0721				D = 0,7789 moli/kg.			
Timp, min.	La 120°C				La 140°C				
	Diester transf. (x), mol/kg.	Diester rămas (D-x), mol/kg.	Conversia, %	$\frac{x}{D-x}$	Diester transf. (x), mol/kg.	Diester rămas (D-x), mol/kg.	Conversia, %	$\frac{x}{D-x}$	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
60	0,1183	0,6605	15,12	0,1790	0,2675	0,5114	34,34	0,5230	
120	0,1964	0,5825	22,26	0,3372	0,4006	0,3783	51,43	1,0580	
180	0,2592	0,5193	33,33	0,4998	0,4835	0,2954	62,07	1,6371	
240	0,3131	0,4658	40,20	0,6721	0,5434	0,2355	69,77	2,3070	
300	0,3557	0,4232	45,67	0,8405	0,5672	0,2117	72,82	2,6791	
360	0,3894	0,3895	49,99	0,9998	0,5851	0,1938	75,12	3,0185	
Alcool hexilic		Raport alcool/diester = 10,0054				D = 0,6911 moli/kg.			
60	0,0943	0,5968	13,64	0,1581	0,2129	0,4782	30,81	0,4452	
120	0,1675	0,5236	24,24	0,3200	0,3467	0,3444	50,16	1,0067	
180	0,2273	0,4638	32,89	0,4902	0,4189	0,2724	60,58	1,5371	
240	0,2724	0,4187	39,41	0,6504	0,4619	0,2292	66,83	2,0151	
300	0,3068	0,3843	44,39	0,7981	0,4947	0,1964	71,58	2,5189	
360	0,3375	0,3535	48,95	0,9550	-	-	-	-	

Tabela 35 (continue)

<u>Alcool heptilic</u>		Raport alcool/diester = 10,0386						D = 0,6154 moli/kg.	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
60	0,0816	0,5338	13,26	0,1529	0,2093	0,4061	34,01	0,5154	
120	0,1522	0,4632	24,73	0,3282	0,3114	0,3040	50,60	1,0243	
180	0,1972	0,4182	32,04	0,4715	0,3692	0,2462	59,99	1,4996	
240	0,2351	0,3803	38,20	0,6182	0,4168	0,1986	67,73	2,0287	
300	0,2611	0,3543	42,43	0,7369	0,4399	0,1755	71,48	2,5866	
360	0,2863	0,3291	46,52	0,8699	0,4553	0,1595	74,08	2,8583	
<u>Alcool octilic</u>		Raport alcool/diester = 10,0004						D = 0,5610 moli/kg.	
60	0,1013	0,4597	18,06	0,2203	0,2189	0,3421	39,02	0,6399	
120	0,1602	0,4008	28,56	0,3997	0,3155	0,2455	56,24	1,2361	
180	0,2146	0,3464	38,25	0,6196	0,3699	0,1911	65,34	1,9363	
240	0,2528	0,3082	45,06	0,8202	0,4055	0,1555	72,28	2,6085	
300	0,2791	0,2819	49,75	0,9899	0,4301	0,1309	76,67	3,2857	
360	0,3048	0,2562	54,33	1,1898	0,4439	0,1171	79,13	3,7908	

Tabela 35 (continuare).

Alcool nonilic		Report alcool/diester = 10,0098						D = 0,5121 moli/kg.	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
30	-	-	-	-	0,1238	0,3882	24,17	0,3188	
60	0,0870	0,4251	16,99	0,2047	0,1937	0,3184	37,82	0,6084	
120	-	-	-	-	0,2792	0,2329	54,52	1,1988	
180	0,1867	0,3254	36,46	0,5738	0,5330	0,1791	65,03	1,8593	
240	0,2173	0,2948	42,43	0,7371	0,3654	0,1467	71,35	2,4908	
300	0,2439	0,2682	47,63	0,9094	0,3853	0,1268	75,24	3,0386	
330	0,2527	0,2594	49,35	0,9742	-	-	-	-	
360	0,2343	0,2278	55,52	1,1480	-	-	-	-	

Alcool i-butilic		Report alcool/diester = 10,0054						D = 0,9008 moli/kg.	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
30	-	-	-	-	0,2356	0,6652	26,13	0,3542	
60	0,0984	0,8024	10,92	0,1226	0,3808	0,5200	42,27	0,7323	
120	0,1762	0,7246	19,56	0,2432	0,5078	0,3930	56,37	1,2921	
180	-	-	-	-	0,5896	0,3112	65,45	1,8946	
240	0,2936	0,6072	32,59	0,4836	0,6516	0,2492	72,34	2,6148	
300	0,3336	0,5622	37,59	0,6023	0,6777	0,2231	75,23	3,0377	
360	0,3790	0,5228	41,96	0,7230	-	-	-	-	

Tabela 35 (continuare).

Alcool i-pentilic		Raport alcool/diester = 10,6198 D = 0,7503 moli/kg.							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
30	-	-	-	-	0,1149	0,6354	15,31	0,1808	
60	0,1078	0,6425	14,37	0,1678	0,2107	0,5396	28,08	0,3905	
120	-	-	-	-	0,3712	0,3791	49,47	0,9792	
180	0,2535	0,4968	33,79	0,5104	0,4401	0,3102	58,66	1,4187	
240	0,2850	0,4653	37,98	0,6125	0,4918	0,2585	65,55	1,9025	
300	0,3236	0,4267	43,13	0,7584	0,5273	0,2230	70,28	2,3645	
330	0,3371	0,4132	44,93	0,8151	-	-	-	-	
360	0,3687	0,3816	49,14	0,9662	-	-	-	-	

Alcool 2-etil-hexilic		Raport alcool/diester = 10,0044 D = 0,5607 moli/kg.							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
30	-	-	-	-	0,1551	0,4056	27,76	0,3824	
61	-	-	-	-	0,2077	0,3530	37,04	0,5884	
120	0,1441	0,4166	25,70	0,3460	0,2955	0,2652	52,70	1,1143	
180	0,1920	0,3687	34,24	0,5207	0,3568	0,2039	63,63	1,7499	
240	0,2202	0,3405	39,27	0,6467	0,3958	0,1649	70,59	2,4002	
300	0,2561	0,3046	45,68	0,8408	0,4220	0,1387	75,26	3,0425	
330	0,2708	0,2899	48,30	0,9341	-	-	-	-	
360	0,2934	0,2673	52,33	1,0976	-	-	-	-	

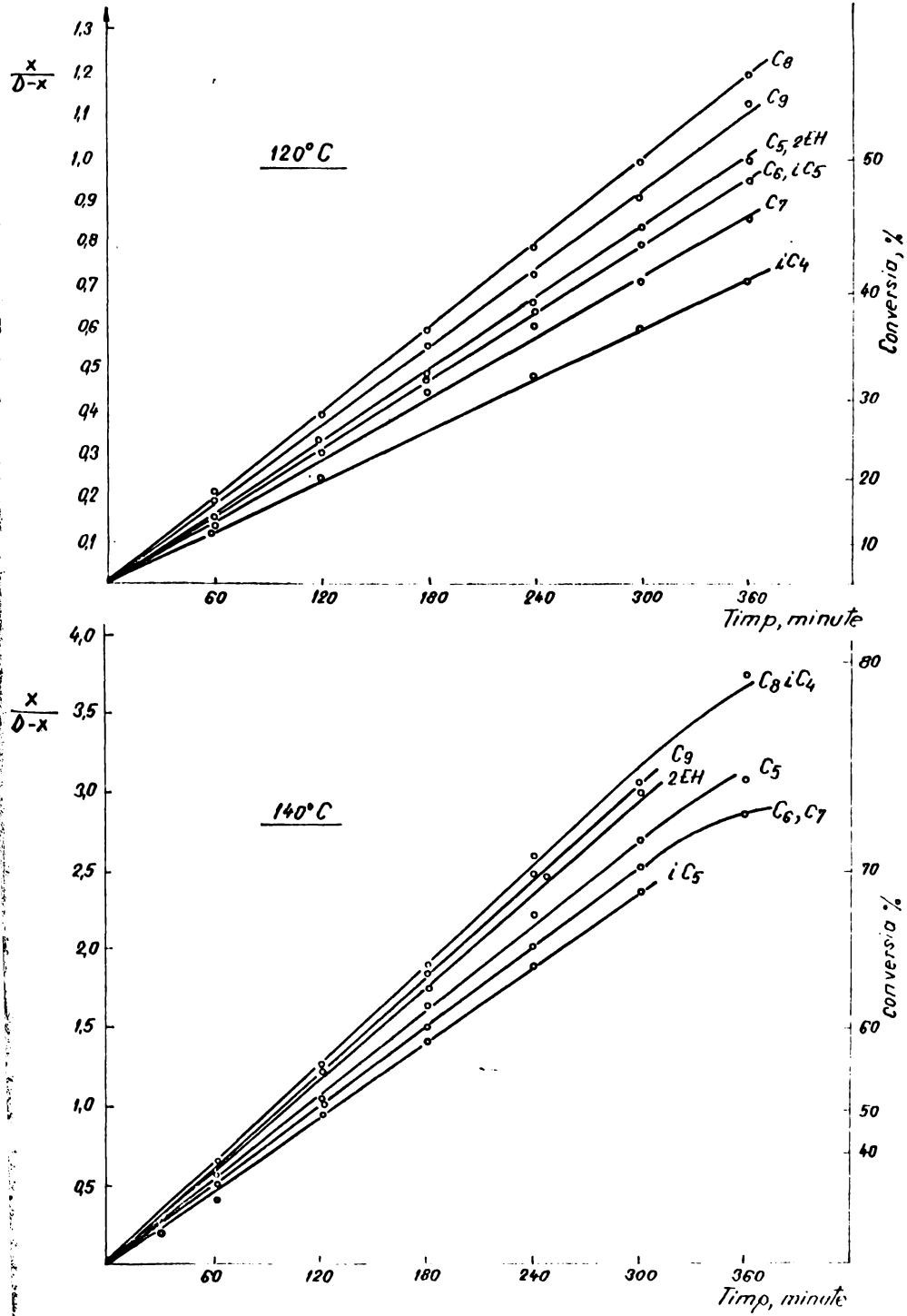


Fig. 43 Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție la temperaturi de 120 și 140°C pentru alcoolii superiori (1% catalizator și cca 10 moli alcool pentru un mol de diester).

plusului de material evacuat prin capilar în urma dilatării, picnometrul s-a scos, s-a șters cu atenție și după menținerea în exicator 30 min. la temperatura camerei s-a cântărit la balanța analitică. Făcându-se raportul dintre greutate și volumul real al picnometrului la temperatura din termostat s-a aflat densitatea amestecului la temperatura respectivă. Măsurătorile s-au repetat la 140°C.

Intrucât în timpul termostatării conținutul picnometrului poate suferi modificări chimice (transformarea parțială a diesterului la tetraester), cea ce ar putea denatura măsurătorile, în amestecurile inițiale nu s-a introdus acid sulfuric. Practic, influența pe care o poate avea acesta în concentrație de 1% asupra densității globale a amestecului, poate fi neglijată.

Măsurarea directă a densității prin metoda descrisă s-a putut face numai la alcoolii având punct de fierbere mai mare de 190°C (C_{8+}). La alcoolii cu punct de fierbere mai coborât, măsurătorile la 120 și 140°C nu sînt concludente datorită modificării conținutului prin evaporarea parțială a alcoolului din amestec. În acest caz s-a determinat densitatea la cîteva temperaturi mai coborîte (80... 120°C) găsindu-se apoi prin extrapolare densitățile la temperaturi mai ridicate. În tab.36 sînt date rezultatele măsurătorilor și prelucrarea acestora în cazul amestecurilor conținînd alcoolii $C_5...C_8$ (seria normală).

Calculul constantei de viteză la temperaturile de 120 și 140°C s-a făcut cu expresia (17) utilizîndu-se valorile $x/(D-x)$ din tab.35 corectate prin metoda celor mai mici pătrate astfel încît să satisfacă cel mai bine ecuațiile dreptelor determinate de punctele experimentale. Elementele de calcul și valoarea constantelor k sînt date în tab.37. Se observă o creștere a constantei de viteză cu creșterea greutății moleculare a alcoolului. Deasemenea constantele de viteză ale reacțiilor de esterificare cu alcoolii avînd catena ramificată sînt mai mici decît în cazul reacțiilor cu alcoolii avînd catena normală ($k_{iC_4} = 0,002706$ față de $k_{C_4} = 0,004265$ la 120°C deci o diferență de $k = 0,001559$). Diferența scade însă cu creșterea greutății moleculare a alcoolului, respectiv:

Tab.36 Densitatea la diferite temperaturi a amestecurilor de reacție conținând alcooli alifatici primari C₅...C₈ (alcool/DAPM = 12/1; fără catalizator).

Alcoolul	Densitatea (g/ml) la diferite temperaturi (°C).			
	79...84°	100°	110°	120°
Pentanol	$\frac{0,8491}{0,9942} = 0,8530$	$\frac{0,8341}{0,9943} = 0,8389$	$\frac{0,8260}{0,9910} = 0,8327$	$0,8249^*$
Hexanol	$\frac{0,8419}{0,9942} = 0,8468$	$\frac{0,8293}{0,9943} = 0,8341$	$\frac{0,8224}{0,9919} = 0,8291$	$\frac{0,8132}{0,9895} = 0,8218$
Heptanol	$\frac{0,8400}{0,9942} = 0,8449$	$\frac{0,8258}{0,9945} = 0,8305$	$\frac{0,8170}{0,9919} = 0,8241$	$\frac{0,8096}{0,9895} = 0,8182$
Octanol	$\frac{0,8343}{0,9942} = 0,8392$	$\frac{0,8224}{0,9943} = 0,8271$	-	$\frac{0,8074}{0,9895} = 0,8160$
				$\frac{0,7911}{0,9865} = 0,8019$

Cbs. La numărul volumul picnometrului la temperatura respectivă.
 La numărător greutatea amestecului după răcirea picnometrului în exicator.
 * Valori extrapolate.

Tab.37 Calculul constantei de viteză pentru reacția de esterificare a dihidridei piromelitice cu alcoolii superiori.

ALCOOLUL	Raport molar alcool/diester	D moli/kg. reacție	Densit.amestec reacție, g/ml.	D ₀ moli/l.	$\frac{x}{D-x}$ *	k l/(mol.min)
120°C, 1% catalizator, timp reacție 120 min.						
Pentanol	10,0721	0,7789	0,8218	0,6401	0,3380	0,004400
Hexanol	10,0054	0,6911	0,8187	0,5658	0,3226	0,004752
Heptanol	10,0886	0,6154	0,8151	0,5016	0,3030	0,005034
Octanol	10,0004	0,5601	0,8129	0,4560	0,4053	0,007406
Nonanol	10,0098	0,5121	0,8104	0,4150	0,3887	0,007806
i-Butanol	10,0054	0,9008	0,8250	0,7432	0,2413	0,002706
i-Pentanol	10,6198	0,7503	0,8220	0,6167	0,3084	0,004167
2-Etil-hexanol	10,0044	0,5607	0,8160	0,4575	0,3454	0,006291
140°C, 1% catalizator, timp reacție 120 min.						
Pentanol	10,0721	0,7789	0,8040	0,6262	1,0691	0,014227
Hexanol	10,0054	0,6911	0,8008	0,5534	1,0076	0,015730
Heptanol	10,0886	0,6154	0,7988	0,4916	0,9910	0,016799
Octanol	10,0004	0,5610	0,7959	0,4455	1,2843	0,023370
Nonanol	10,0098	0,5121	0,7934	0,4063	1,2271	0,025168
i-Butanol	10,0054	0,9008	0,8072	0,7271	1,2606	0,014448
i-Pentanol	10,6198	0,7503	0,8042	0,6034	0,9802	0,013537
2-Etil-hexanol	10,0044	0,5707	0,7990	0,4560	1,1968	0,021971

*Valori corectate prin metoda celor mai mici patrate.

$$k = k_{iC_5} - k_{C_5} = 0,000233$$

Viteza de reacție mai mică în cazul i-butanolului comparativ cu n-butanolul se explică prin efectul de ocranare sterică pe care-l manifestă gruparea metil din i-butanol legată de un atom de carbon distanțat cu numai o grupare metilen de funcția hidroxil. În cazul alcoolului i-amilic, respectiv 2-metil-butanol(4), distanțarea funcției carboxil cu încă o grupare metilen trebuie să scadă mult acest efect, lucru care se confirmă experimental prin diferența mai mică între constantele vitezelor de reacție.

Energia de activare s-a calculat cu ajutorul unei expresii rezultată din raportul a două ecuații Arrhenius luate la temperaturi diferite.

$$\text{Astfel: } k_1 = Ae^{-E/RT_1}$$

$$k_2 = Ae^{-E/RT_2}$$

$$\text{în care: } T_1 = 393,17^\circ\text{K } (120^\circ\text{C});$$

$$T_2 = 413,17^\circ\text{K } (140^\circ\text{C}).$$

Făcînd raportul k_2/k_1 rezultă:

$$k_1/k_2 = e^{-E/R(1/T_2 + 1/T_1)} = e^{0,000231 E/R}$$

Prin logaritmare și explicitarea lui E se obține

$$\text{final: } E = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{0,000231} = 16084,48 \ln k_2/k_1$$

în care: E = energia de activare, cal/mol;

$k_{1,2}$ = constanta de viteză a reacției la temperatura T_1 respectiv T_2 , $\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Rezultatele calculului energiilor de activare este dat în tab.38. Cu excepția reacției de esterificare a alcoolului i-butilic, energiile de activare se situează între 18,8...20 kcal/mol. Cifrele sînt în bună concordanță cu datele citate în literatură pentru reacțiile acizilor carboxilici aromatici cu alcooli alifatici primari. Pentru comparație în tabela 39 se dau valorile lui E în cazul esterificării anhidridei ftalice(278, 281).

Tab.38 Calculul energiilor de activare ale reacțiilor de esterificare a dihidridului piromelitice cu alcooli alifatici superiori ($E = 16064,48 \ln k_2/k_1$, cal/mol).

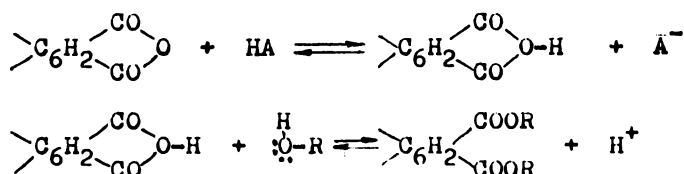
ALCOOLUL	Temperatura, $^{\circ}\text{K}$	$\frac{k}{l}$ (mol.min)	$\frac{k_{413}}{k_{393}}$	$\ln \frac{k_{413}}{k_{393}}$	E cal/mol.
Pentanol	393,17	0,004400	3,2334	1,1735	18.875
	413,17	0,014227			
Hexanol	393,17	0,004752	3,3102	1,1970	19.253
	413,17	0,015730			
Heptanol	393,17	0,005034	3,3371	1,2051	19.333
	413,17	0,016799			
Octanol	393,17	0,007406	3,2366	1,1746	18.893
	413,17	0,023970			
Nonanol	393,17	0,007806	3,2237	1,1705	18.827
	413,17	0,025168			
i-Butanol	393,17	0,002706	5,3392	1,6750	26.941
	413,17	0,014448			
i-Pentanol	393,17	0,004157	3,2486	1,1783	18.952
	413,17	0,013337			
2-Etil-hexanol	393,17	0,006231	3,4765	1,2460	20.041
	413,17	0,021871			

Tab.39 Valoarea energiei de activare (kcal/mol) pentru reacția de esterificare a anhidridei ftalice cu alcooli alifatici primari.

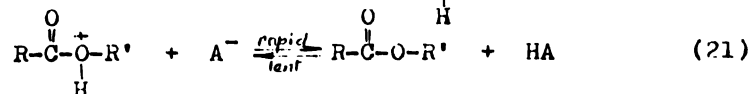
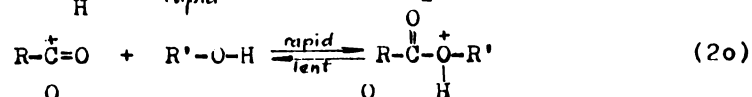
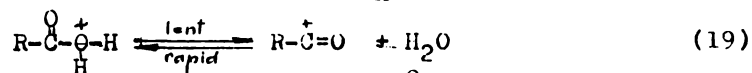
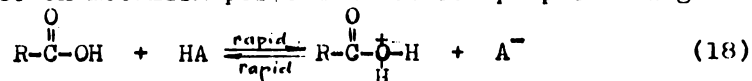
ALCOOLUL	După Bermann(281)	După van der Zeew(278)
Butanol	20,5	15,6
Pentanol	-	15,4
Decanol	-	15,0

5.4. Mecanismul reacției de esterificare a dianhidridei piromelîtice cu alcooli alifatici primari.

În prezența unui catalizator acid, mecanismul primei etape de esterificare a DAPM conducând la diesteri-dicarboxilici poate fi asimilat cu mecanismul unei reacții de acilare conform schemei (pt. simplificare se reprezintă numai un ciclu anhidridic):

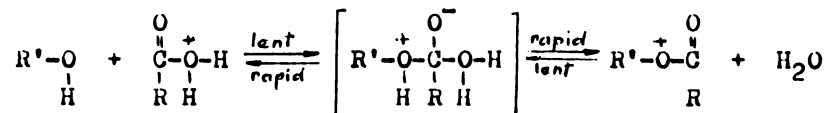


În cazul transformării catalitice în mediu acid a diesterului la tetraester, pot fi luate în considerare mai multe mecanisme. Un mecanism posibil ar fi cel propus de Ingold (282):

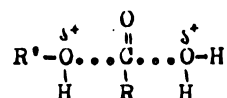


Această desfășurare a reacției poate fi considerată valabilă într-un mediu puternic acid. Într-un mediu apos sau alcoolic viața ionului $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ este mult redusă și ecuațiile (19)

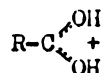
și (20) pot fi combinate pentru a da esterul protonat $\text{RCO}^+\text{OR}'$ într-o singură treaptă determinantă de viteză. În acest caz pare mai rațional mecanismul în care nu are loc un transfer de sarcină pozitivă de la oxigen la carbon, respectiv formarea ionului $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, apa formându-se prin descompunerea unui produs de adiție intermediar conform schemei (283):



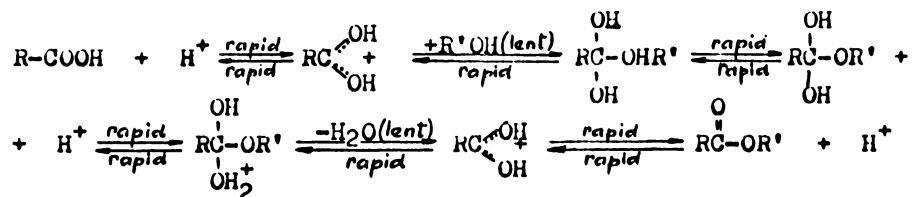
Final esterul protonat se transformă conform ecuației (21). În această variantă, etapa determinantă de viteză este reacția acidului protonat cu alcoolul pentru a da produsul de adiție intermediar, ultimul putând fi reprezentat și ca un complex de tranziție de forma:



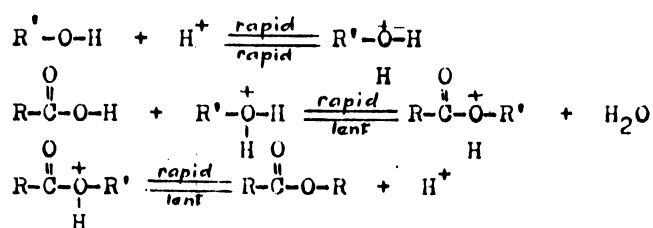
S-au emis diverse ipoteze asupra modului în care protonul este atașat de acid sau ester. Prin studii spectrale a unor specii protonate acide (284) s-a ajuns la concluzia că oxigenul carboxilic devine protonat datorită unei stabilizări prin rezonanță, în care caz pentru acidul protonat se poate admite formularea:



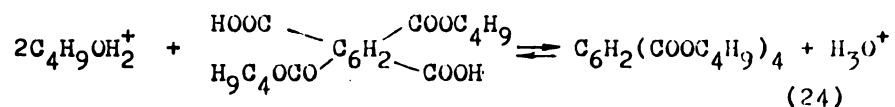
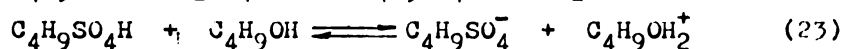
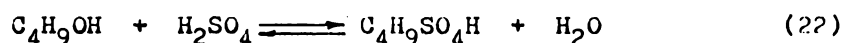
Studii spectrale în rezonanță magnetică nucleară a formiatului de metil solvit în acizi puternici, arată că în cazul esterilor protonarea are loc prioritar la oxigenul grupării carbonil. În acest caz, ținând seama și de ipoteza lui Bender (265) privind formarea unui intermediar simetric de tipul $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{OR}'$, mecanismul esterificării bimoleculare catalizată de acid poate fi formulată și astfel:



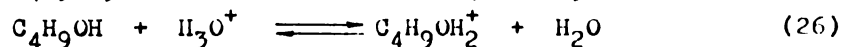
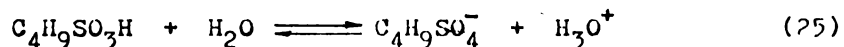
In contrast cu aceste mecanisme care presupun formarea intermediară a acidului protonat, Goldschmidt și Othmer (286) consideră că specia catalitic activă este alcoolul protonat și ca urmare mecanismul reacției de esterificare se prezintă astfel:



Este cunoscut că metanolul este de aprox. 10^5 ori mai bazic decât acidul benzoic (287) astfel încât, în prezența unui exces mare de alcool, se poate admite că competiția între alcool și acid pentru captarea protonului decurge în favoarea alcoolului. Dat fiind condițiile în care în cazul nostru a avut loc esterificarea (exces de alcool) rezultă ca veridic acest ultim mecanism prin intermediul alcoolului protonat. Ca urmare, în cazul concret al transformării dibutil-piromelitatului în tetraester în prezența cantităților mici de acid sulfuric, apar ca raționale următoarele trepte de reacție:



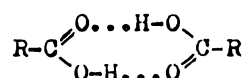
Pe măsură ce în sistem apare apa, reacția (23) poate decurge și prin intermediul ionului de hidroniu, respectiv:



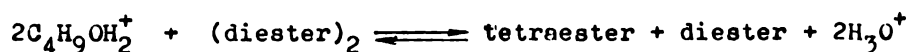
Reacția (22) este foarte sensibilă cu temperatura și în domeniul în care s-a lucrat ($120 \dots 180^\circ C$) are loc repede. Reacția (23) și, pe măsură ce se acumulează apa în sistem reacția (25), îi urmează instantaneu întrucât acizii alchil sulfonici sînt tari și puternic ionizați. Reacția (26) este probabil foarte rapidă și echilibrul între apă și ionii solvatați

ai butanolului este rapid stabilit. Ultima reacție (24) este fără îndoială treapta care controlează viteza întregului sistem.

Prin metoda difracțiilor electronilor și studii spectrale s-a constatat că moleculele acizilor carboxilici pot exista sub formă asociată prin legături de hidrogen atât în stare solidă cât și lichidă. În cazul diesterului dicarboxilic al acidului piromelitic, până la un anumit grad de conversie pot exista asociații sub formă de dimeri cu structura:



În care R este radicalul corespunzător dialchil-piromelitatului. Existența unor trimeri sau tetrameri ai diesterului este puțin probabilă întrucât la formarea legăturii de hidrogen concurează și moleculele alcoolului alifatic. Prin formarea unei legături de hidrogen constanta de forță a legăturii HO din diester este micșorată, prin urmare legătura C-O din gruparea carboxilică este labilizată ceea ce o face mai susceptibilă la atacul speciei active $\text{R}'\text{OH}_2^+$ respectiv $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$. Reacția (24) poate fi scrisă în acest caz sub forma:



Viteza de formare a tetraesterului prin acest mecanism devine:

$$\frac{d(\text{tetraester})}{dt} = k(\text{diester})^2(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+)^2$$

Întrucât concentrația alcoolului protonat rămâne constantă datorită vitezei mari cu care au loc reacțiile (23) și (26), valoarea acesteia poate fi inclusă în constanta de viteză respectiv: $k' = k(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+)^2$. În acest caz ecuația diferențială a vitezei de reacție devine:

$$\frac{d(\text{tetraester})}{dt} = k'(\text{diester})^2 \quad (27)$$

Ținând cont că molii de tetraester formați trebuie să fie egali cu cantitatea de diester reacționat (x) și lăsând D să reprezinte concentrația inițială a diesterului, ecuația (27) devine identică cu ecuația (1) care a fost verificată prin date experimentale.

Vitezele mai mari ale reacției de esterificare ale alcoolilor superiori pot fi explicate în 2 moduri:

a) lungirea catenei hidrocarbonate a alcoolului duce la scăderea concentrației legăturilor de hidrogen dintre grupările hidroxil și carboxil, ceea ce permite mărirea numărului de dimeri ai diesterului deci a concentrației în specia reactivă cu legătura C-OH labilizată, și/sau

b) concentrația speciei protonate ROH_2^+ crește cu mărirea greutatea moleculare a alcoolului și implicit valoarea constantei de viteză k' din ecuația (29) devine mai mare.

Punctul a) implică existența unui echilibru deplasat spre dreapta a reacției formulate mai jos, în care cu linii punctate s-au notat legăturile de hidrogen (DE = diester; se face abstracție de legăturile de hidrogen dintre moleculele de alcool):



Faptul constatat experimental că la rapoarte molare mici alcool/diester viteza de reacție este mai mare (v. fig. 38), contribuie la susținerea existenței unui astfel de echilibru.

În ceea ce privește punctul b) acesta ar putea fi o consecință a faptului că la alcoolii cu greutate moleculară mai mare echilibrul reacțiilor (23,26) este mai deplasat spre dreapta în sensul formării ionilor ROH_2^+ . Afirmația ar avea o confirmare experimentală în cazul în care alcoolii primari cu catena alifatică mai lungă ar avea un caracter mai bazic decât cei cu catena mai scurtă. Datele de literatură (268-271) rezumate în tab.40 arată că într-adevăr, exceptând metanolul, bazicitatea alcoolilor primari crește cu lungimea catenei alifatice.

Faptul că metanolul se esterifică mai rapid decât etanolul (292) confirmă faptul că bazicitatea alcoolului influențează direct viteza reacției de esterificare.

Între cele 2 motivări privind cauzele vitezelor mai mari de esterificare ale alcoolilor superiori se poate face o legătură pornind de la recenta definiție a bazelor promovată de Huyskens (293). Aceste adoptă punctul de vedere mai vechi al lui Brønsted (bazele sînt acceptoare de protoni) considerînd însă că fenomenul acid-bază este o consecință a formării legă-

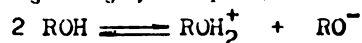
Tnb.4o Bazicitatea alcoolilor alifatici primari.

ALCOOLUL	Metoda A (288,289)	Metoda B(288,29o)	Met.B(291)
Metanol	3,1	7,27	-
Etanol	o,97	5,2o	-
n-Propanol	1,2	5,35	-
n-Butanol	1,5	6,7o	6,15
n-Pentanol	-	-	7,41
n-Hexanol	2,1	-	-

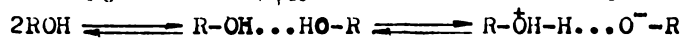
Obs. Metoda A: Cantitatea de apă exprimată în procente molare necesară pt. schimbarea culorii când se adaugă în o soluție de FeCl₃ și propil-galat în alcool.

Metoda B: Constanta de viteză de ordinul doi a alcoolizei decaboranului.

turilor de hidrogen respectiv "o bază este o substanță capabilă să formeze cu solventul legături de hidrogen în care protonul (provenind de la solvent) poate trece într-un minim de potențial mai aproape de bază". Alcoolii sînt trecuți în categoria solventilor amfiprotici, respectiv pot fi atât protogenici (donori de protoni) cît și protolitici (acceptori de protoni) întrucît pot ioniza cu ușurință, respectiv:



sau în accepțiunea lui Huyskens:



Bazicitatea mai mare a alcoolilor superiori conduce la o deplasare a echilibrului reacției spre dreapta care în sistem are drept consecință pe de-o parte mărirea concentrației speciei active ROH₂⁺ (motivarea b), iar pe de altă parte scăderea numărului de legături de hidrogen între hidroxilul solventului (alcoolul în exces) și carboxilii diesterului dînd posibilitatea mării concentrației de dimeri ai diesterului (motivarea a). Cele 2 fenomene concură deci la mărirea valorii termenilor din partea dreaptă a ecuației (27) care exprimă cantitativ viteza formării tetraesterului.

Aspectele originale privind cinetica și mecanismul reacției de esterificare a DAPM cu alcoolii alifatici superiori au făcut obiectul unei comunicări științifice (294) și a unui articol de specialitate (295).

6. Evaluarea ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil)
a piromelitaților alifatici.

6.1. Premize teoretice.

Modificarea PVC prin tratare cu plastifianți este luată, în mod uzual, ca model față de care se compară plastifierea tuturor celorlalte tipuri de rășini. Aceasta nu atât datorită asemănării cu alți polimeri, cât datorită aproape unei ideale compatibilități cu un mare număr de plastifianți adecvați care îi pot schimba gradat proprietățile fizice de la solid deosebit de rigid la gel moale sau lichid viscos. Spre deosebire de PVC celelalte rășini suferă brusc această transformare, fie la o ușoară creștere a cantității de plastifiant, fie la o slabă mărire a temperaturii.

Capacitatea PVC de a-și menține un oarecare grad de ordine moleculară asociată cu anumite particularități structurale poate explica, în parte, comportarea particulară a acesteia față de plastifianți.

Bazându-se pe cercetări făcute încă de Staudinger, Barstein și Kotliarevski (296) au stabilit că PVC are o structură elicoidală, unitatea polară care se repetă având formula brută $C_{28}H_{42}Cl_{14}$ și nu C_2H_3Cl , lungimea L a unei astfel de unități fiind de aproximativ 16,5 Å iar greutatea moleculară 875. Adaptarea teoriei lui Jurkov (297) care susține că este necesară o moleculă de plastifiant pentru a bloca fiecare grupă polară conținută în catena polimerului, la această structură elicoidală a PVC, permite calculul cantității de plastifiant care să asigure proprietățile optime ale polimerului prin formula:

$$A = \frac{M \cdot 100}{875 \cdot m}$$

în care: A - cantitatea în părți greutate de plastifiant care revine la 100 p. greut. polimer (PVC);
M - greutatea moleculară a plastifiantului;
m - coeficient de echivalență (raportul dintre lungimea moleculei plastifiantului raportată la lungimea unității structurale a PVC.(277)).

Legat de aplicarea acestei formule la calculul cantității de piromelitați alifatici necesari plastifierii unei cantități date de PVC, în fig. 44 sînt date elementele de calcul ale coeficientului de echivalență \underline{m} .

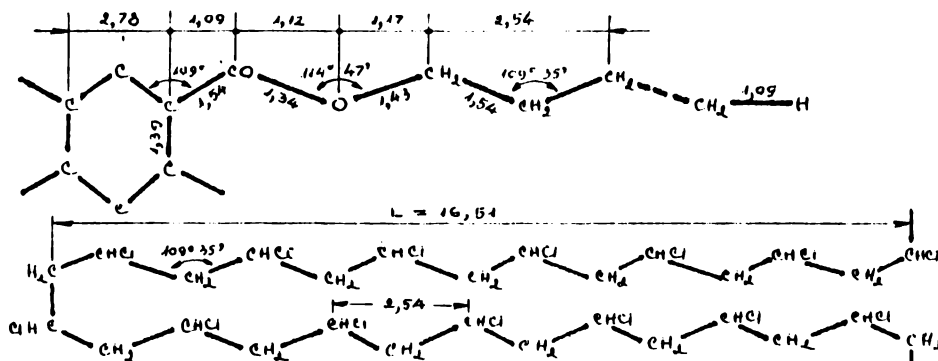


Fig.44 Elemente pentru calculul coeficientului de echivalență \underline{m} din formula lui Barstein - Kotliarevski (distanțele interatomice în Å).

În literatură nu sînt precizate distanțele interatomice și unghiurile de valență dintre elementele care formează orto-esterii aromatici astfel încît pentru gruparea aril-CO-O-alcohol s-au luat în calcul valorile date pentru esterii alifatici (299). Unghiul $\widehat{HC.O.CO}$ dintre carbonul grupării carboxil și nucleul aromatic s-a considerat 109° întrucît la valoarea normală de 120° , între atomii de oxigen și grupările metilen ale lanțurilor învecinate se crează o respingere sterică datorită distanțelor sensibil mai mici decît suma razelor van der Waals corespunzătoare respectiv 2,8 Å între atomii de oxigen și 4 Å între grupările CH_2 . Rezultatele calculelor pentru determinarea cantității teoretice de piromelitați alifatici necesare plastifierii complete a 100 p. gr. PVC (A) sînt date în tab.41.

Cantitățile calculate sînt în bună concordanță cu datele practice și mult sub valorile total nereale care rezultă considerîndu-se unitatea polară de bază $-CH_2-CHCl-$ de ex. 588 p. gr. tetra(butil)piromelitat pentru 100 p. gr. PVC, cantitate la care nu se obține un film elastic cum ar fi de așteptat ci o dispersie lichidă de polimer în plastifiant. Ramificarea catenei alifatice echivalează cu reducerea capacității de ecranare a grupărilor polare necesitîndu-se cantități mai mari de ester piromelitic pt. plastifierea completă a PVC.

Tab.41 Cantitățile teoretice de piromelitați alifatici necesare pentru plastifierea completă a PVC.

PLASTIFIANTUL utilizat	Greut. molec.	Lung. molec., Å	m	λ
Tetra(butil)piromelitat	478	19,34	1,17	46,7
Tetra(i-butil)piromelitat	478	16,80	1,02	53,5
Tetra(pentil)piromelitat	534	21,42	1,30	46,9
Tetra(i-pentil)piromelitat	534	19,34	1,17	52,2
Tetra(hexil)piromelitat	590	26,96	1,63	41,4
Tetra(heptil)piromelitat	646	29,50	1,79	41,2
Tetra(octil)piromelitat	702	32,04	1,94	41,3
Tetra(2-etil-hexil)pirom.	702	26,96	1,63	49,2
Tetra(nonil)piromelitat	758	34,58	2,09	41,4

Obs. m = lungimea moleculei plastifiantului/16,51.

Greutatea moleculară mare a piromelitaților sintetizați din alcooli superiori, de ex. 702 în cazul tetra(octil)piromelitatului, îi situează în domeniul de mărime al plastifiantilor polimeri, piromelitații fiind totuși substanțe unitare. O comparație formală a unui tetra(octil)piromelitat cu un poli-adipat de glicol cu masa moleculară de cea. 700, arată că primul posedă la o masă moleculară egală cu numai 1-2 grupări esterice mai puțin având în avantaj un nucleu arilic față de o structură complet alifatică a polimerului.

Pe de altă parte, nu este neglijabil de menționat, că tetra(butil)piromelitatul cu masă moleculară $M = 478$ mai mare decât a di(2-etil-hexil)ftalatului ($M = 410$) ar putea înlocui pe acesta din urmă în cazul în care se confirmă ansamblul de avantaje din seria butil-esterilor (viscozitate mică, compatibilitate ridicată, viteze mari de gelifiere, eficacități superioare) în absența unor dezavantaje specifice acestora (extractibilitate la solvenți și volatilitate ridicată, permanență redusă, rezistență slabă la temperaturi înalte).

Până în prezent s-au făcut numeroase propuneri pentru determinarea, funcție de structură, a caracteristicilor predominante ale plastifiantilor (300). Rezultate mai bune s-au obținut prin examinarea raportului de polaritate A_p/P_e a unui plastifiant, acesta fiind definit ca raportul dintre numărul grupelor nepolare alifatică (A_p) și a grupelor polare esterice

(Po), grupele aromatice nefiind luate in considerare (3o1).

Numeroasele rezultate experimentale au permis să se stabilească relații general valabile, însă cu aspect mai mult calitativ, între raportul Ap/Po și proprietățile importante ale plastifianților. Extrapolarea acestor considerații în cazul piromelitaților alifatici conduce la concluziile redată succint în tab.42. De remarcat că prin această metodă diferențele dintre grupările alifactice liniare și ramificate sînt greu de evidențiat, putîndu-se conta pe o regularitate ale valorilor numai în seria respectivă.

Tab.42 Influența raportului de polaritate asupra proprietăților de utilizare a piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru PVC.

PLASTIFIANTUL	Raport Ap/Po	Proprietatea
Tetra(butil)piromelitat	4	↑ Capacitate de gelifiere ↑ Eficacitate ↑ Îmbătrînireea plastisolilor (creștere viscozitate) ↑ Flexibilitate la temp. joase ↑ Stabilitate termică ↑ Volatilitate ↓ Extracție cu solvenți
Tetra(1-butil)piromelitat	4	
Tetra(amil)piromelitat	5	
Tetra(1-amil)piromelitat	5	
Tetra(hexil)piromelitat	6	
Tetra(heptil)piromelitat	7	
Tetra(octil)piromelitat	8	
Tetra(1-octil)piromelitat	8	
Tetra(2-etil-hexil)pirom.	8	
Tetra(nonil)piromelitat	9	

Obs. Săgețile indică sensul creșterii proprietății.

Dat fiind greutatea moleculară ridicată a esterilor piromelitici aceștia trebuie să aibă pe lângă o volatilitate redusă la temperaturi mai înalte și un punct de înmuiere relativ ridicat. Se consideră (3o2) că aceste proprietăți asociate cu o bună rezistență la oxidare constituie caracteristica unui plastifiant utilizabil la temperaturi înalte. Prin comparare cu esterii trimelitici considerați ca plastifianți superiori din acest punct de vedere, piromelitații ar trebui să prezinte o termorezistență cel puțin la același nivel.

Un studiu complet al plastifianților impune și determinarea proprietăților electrice mai ales în cazul receptorilor cu PVC care au largi utilizări în electrotehnică. Estimarea în mod aprioric a proprietăților electrice ale piromelitaților se

poate face pornind de la constatarea generală că conductibilitatea volumetrică a recepturilor cu plastifianți polari este mai redusă decât a celor cu polaritate coborâtă. Acest lucru rămîne valabil, însă cu diferențe mai puțin pronunțate, chiar dacă recepturile sînt plastifiate la flexibilități egale în loc de proporții egale în greutate (303). În consecință, este de așteptat ca recepturile cu PVC plastifiate cu esteri piromelitici să prezinte rezistivități electrice ridicate.

6.2. Metodologia adoptată pentru evaluarea esterilor piromelitici ca plastifianți pentru PVC.

Cu toată existența a numeroase propuneri (304-307) pînă în prezent nu există o metodologie unanim acceptată pentru evaluarea plastifianților. S-a adoptat un număr mai restrîns de probe care pot însă preciza domeniul de utilizare și performanțele plastifiantului și care comportă efectuarea următoarelor grupuri de determinări:

- compatibilitatea esterilor piromelitici cu PVC;
- eficiența esterilor piromelitici ca plastifianți pt. PVC;
- permanența esterilor piromelitici în recepturile cu PVC;
- stabilitatea termică a recepturilor conținînd piromelitați alifatici;
- proprietățile electrice ale esterilor piromelitici ca atare cît și ale recepturilor acestora cu PVC.

Pentru a avea un etalon în compararea proprietăților obținute s-au efectuat aceleași determinări și pe plastifianți martor care au fost, de la caz la caz, următorii: di(butil)ftalat, di(2-etil-hexil)ftalat, tri(butil)trimelitat și tri(2-etil-hexil)trimelitat. Fiecare din acești plastifianți de referință poate scoate în evidență date concludente. Di(butil)ftalatul este încă și în prezent un model industrial de plastifiant cu o activitate foarte bine cunoscută în amestecurile cu PVC și poate forma oricînd un punct de referință. Di(2-etil-hexil)ftalatul este plastifiantul prezent în majoritatea recepturilor vinilice. Tri(butil)- și tri(2-etil-hexil)trimelitatul se situează, în ceea ce privește structura, între ftalați și piromelitați putînd astfel permite unele concluzii în ceea ce privește tranziția proprietăților de plastifiant cu creșterea numărului de grupări esterice în moleculă.

Pentru determinări s-a folosit PVC tip suspensie cu un $KW = 67$ cu excepția probelor pentru stabilirea proprietăților electrice unde s-a utilizat PVC cu $KW = 70$ (proveniență Uzina Chimică Borzești). Pentru determinările Brabender și probele proprietăților electrice s-a folosit drept stabilizator stearatul de plumb tip I conținând 28% PbO (produs al Uzinei de medicamente București). La probele fizico-mecanice și chimice drept stabilizator s-a utilizat stearatul mixt de bariu și cadmiu (proveniență Pure Chemical Ltd. Anglia). Rețetele, condițiile de prelucrare și testare a probelor sînt succint precizate pentru fiecare tip de determinări la capitolul respectiv.

6.3. Compatibilitatea piromelitaților alifatici cu PVC.

Compatibilitatea PVC cu esterii alifatici ai acidului piromelitic și cu plastifiantii de referință s-a evaluat prin determinarea vitezei de gelifiere a unor amestecuri plastificate utilizînd următoarele metode:

- Determinarea temperaturii critice de solvire respectiv a temperaturii la care sub microscop nu se mai disting particole de polimer dispersate în plastifiant; metoda este indirectă deoarece funcție de temperatura de solvire se poate aprecia viteza de gelifiere, respectiv compatibilitatea plastifiantului cu polimerul, aceasta fiind invers proporțională cu temperatura de solvire (308).

- Stabilirea cuplului de forfecare cu plastograful Brabender; metoda permite determinarea directă a vitezei de gelifiere, respectiv a compatibilității, prin înregistrarea curbei energie consumată funcție de timp. Momentul gelifierii complete este prezentat de un maxim al curbei din diagrama Brabender.

- Temperatura critică de solvire (TCS) s-a determinat conform DIN 53408/56 urmărindu-se comportarea unui amestec de 5% PVC și 95% plastifiant la un microscop cu masă încălzitoare tip Boetius, la o viteză de încălzire de $1^{\circ}C/min$.

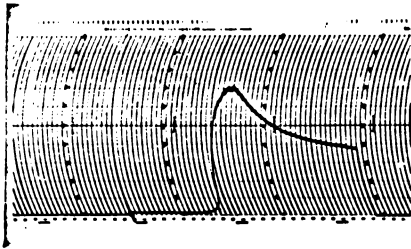
Din rezultatele obținute (tab.43) rezultă că TCS crește cu lungimea lanțului alifatic iar plastifiantii derivînd de la alcooli cu catena ramificată au valori mai ridicate pentru TCS decît alcoolii liniari. TCS mai ridicate ale piromelitaților comparativ cu termenii corespunzători derivînd de la același alcool din seria ftalaților și trimelitaților este explicabilă avîndu-se în vedere masa moleculară mai mare a primilor.

Diagramele cuplurilor de forfecare s-au înregistrat cu un aparat Brabender tip PL 3/1967 pe un amestec avînd următoarea compoziție: PVC 100 p.gr., plastifiant 50 p.gr., stabilizator 0,6 p.gr. În cuva aparatului s-au încărcat șarje de 50 g. S-a lucrat după metoda care utilizează temperatura crescîndă pentru a avea certitudinea că toți plastifianții folosiți ajung la temperatura de gelifiere. Diagramele sînt redată în fig. 45 iar valorile cuplurilor maxime cît și a temperaturilor de gelifiere relativă sînt date în tab.43. Valorile cuplurilor maxime scad cu creșterea cationei alifatică atît la piromelitați cît și la plastifianții de referință, fapt care demonstrează că puterea de gelifiere scade în aceeași ordine. Piromelitații au cuplul de forfecare mai scăzut decît ftalații și trimelitații corespunzători iar temperaturile de gelifiere relativă au o variație inversă, crescînd în ordinea ftalați - trimelitați - piromelitați.

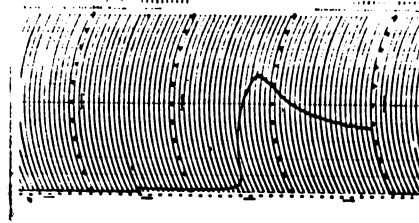
Tab.43 Valorile temperaturilor critice de solvire (TCS), ale cuplurilor de forfecare maxime și ale temperaturilor de gelifiere relativă (TGR) a amestecurilor cu PVC.

Nr. ord.	PLASTIFIANTUL	TCS, °C	Cuplul max. kg.m.	TGR, °C
1.	Tetra(butil)piromelitat	107	3,5	86
2.	Tetra(i-butil)piromelitat	115-125	3,3	91
3.	Tetra(amil)piromelitat	112-125	2,9	92
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	115-125	2,9	95
5.	Tetra(hexil)piromelitat	139	2,25	104
6.	Tetra(heptil)piromelitat	136	1,6	117
7.	Tetra(octil)piromelitat	147	1,35	120
8.	Tetra(i-octil)piromelitat	150	1,6	120
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	160	1,5	130
10.	Tetra(nonil)piromelitat	160	0,9	-
11.	Di(butil)ftalat	87	4,5	66
12.	Tri(butil)trimelitat	93	4,0	88
13.	Di(2-etil-hexil)ftalat	117	2,5	94
14.	Tri(2-etil-hexil)trimelitat	105	1,9	110

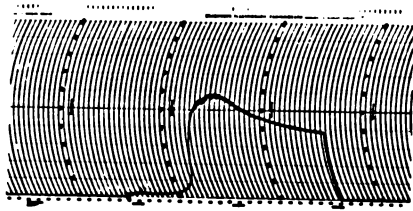
Se poate trage concluzia că, după cum s-a preconizat, dintre esterii provenind de la același alcool, piromelitații au puterea de gelifiere cea mai mică, respectiv compatibilitatea



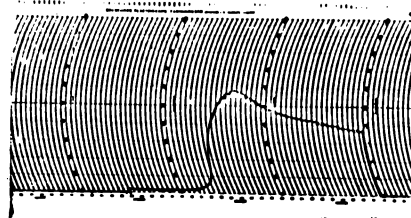
Tetra(butil)piromelitat.



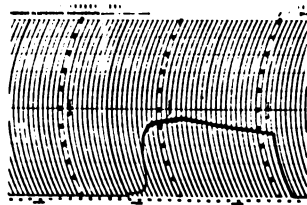
Tetra(i-butil)piromelitat.



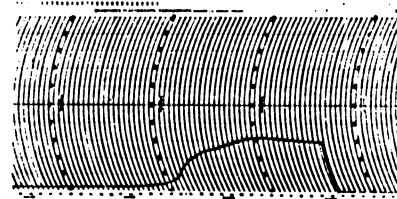
Tetra(pentil)piromelitat.



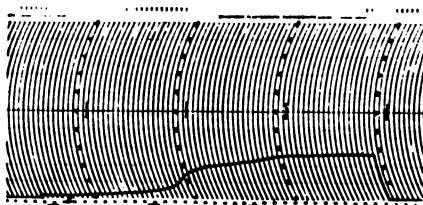
Tetra(i-pentil)piromelitat.



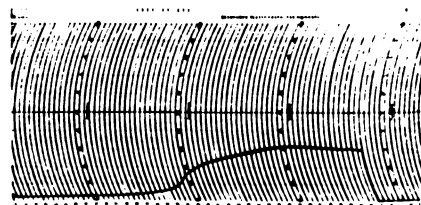
Tetra(hexil)piromelitat.



Tetra(heptil)piromelitat.

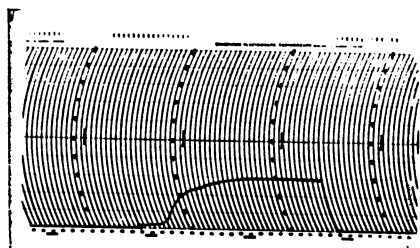


Tetra(octil)piromelitat.

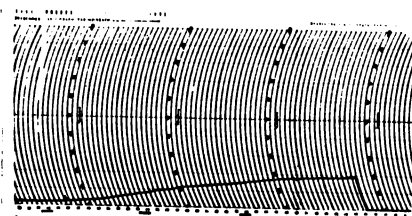


Tetra(i-octil)piromelitat.

Fig.45 DIAGRAMME BRABENDER

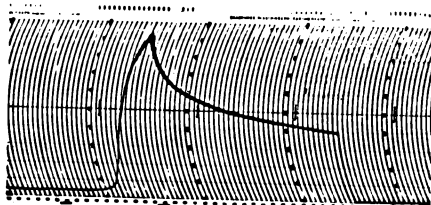


Tetra(2-etil-hexil)piromelitat.

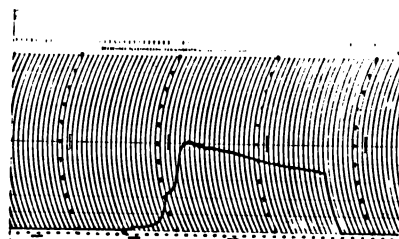


Tetra(nonil)piromelitat.

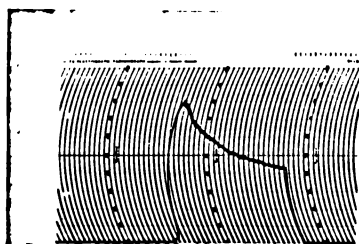
PLASTIFIANTI DE REFERINTA



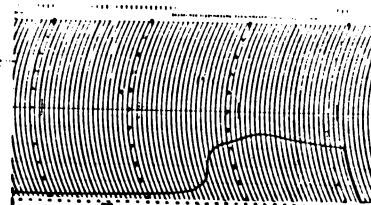
Tetra(butil)ftolat.



Tetra(2-etil-hexil)ftolat.



Tetra(butil)trimelitat.



Tetra(2-etil-hexil)trimelitat.

Fig. 45 DIAGRAMA BRABENDER (continuare).

mai redusă. Tetra(nonil)piromelitatul are o putere de gelificare foarte mică după cum rezultă din valoarea cuplului maxim (0,9 kg.m.) și din alura diagramei Brabender care este atât de aplatizată încât nu permite nici determinarea temperaturii de gelificare relativă. Fiind un plastifiant în stare solidă această comportare s-ar putea datora structurii cristaline. Compatibilitatea cu PVC fiind o condiție eliminatoare pentru admiterea unei substanțe ca plastifiant, tetra(nonil)piromelitatul nu s-a urmărit în continuare.

6.4. Eficiența piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru PVC.

Pentru aprecierea eficienței ca plastifianți pentru PVC a esterilor piromelitiți s-au efectuat următoarele determinări:

- încercări la tracțiune pentru stabilirea rezistenței la rupere, a alungirii la rupere și a modulului de elasticitate;
- duritatea Shore;
- temperatura de căsănță;
- modulul de compresiune la diferite temperaturi după metoda Clash-Berg.

Probele pentru determinarea eficienței s-au obținut dintr-un amestec conținând: PVC 100 p.gr., plastifiant 50 p.gr., stabilizator 2 p.gr. Amestecul s-a vălțuit la 150°C obținându-se folii de 1 mm. Probele, cu excepția celor pentru temperatura de căsănță care au avut numai 0,4...0,6 mm. grosime, au fost preîncălzite la min. la 150°C iar apoi presate 3 min. la aceeași temperatură la o presiune de 300 kg/cm². Valorile experimentale sînt date în tab.44.

Incercările la tracțiune s-au efectuat conform STAS 6642-62. Viteza de deplasare a clemei dinamometrului a fost de 100 mm/min. Pentru fiecare amestec s-au făcut 3 determinări luîndu-se valoarea medie a rezistenței la rupere, alungirii la rupere și modulului de elasticitate 100% (v.tab.44).

Rezistența la rupere a epruvetelor scade pe măsură ce crește lungimea catenei alifatice din plastifiant. Esterii cu catenă ramificată dau rezistențe la rupere mai mari decît cei cu catenă normală. Această comportare, în concordanță cu temperaturile critice de solvire mai ridicate la esterii ramificați, ar putea avea aceeași explicație și anume, conform teo-

Tab.44 Date experimentale (încercări la tracțiune, duritate Shore, temperatura de casanță) pentru a precizarea eficienței piromelitaților alifatici și a unor substanțe marcor ca plastifianți pt.PVC

Nr. crt.	DENUMIREA PLASTIFIANTULUI	Rezist.rupere, kgf/cm ²	Alungire rupere, %	Modul elast., 100%,kgf/cm ²	Duritate, °Sh	Temp.casanță °C
1.	Tetra(butil)piromelitat	160,3	195,0	95,5	85,0	-15
2.	Tetra(i-butil)piromelitat	234,6	203,3	165,6	95,0	+3
3.	Tetra(amil)piromelitat	154,6	185,0	104,4	85,5	-14
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	180,7	190,0	133,4	94,0	+1
5.	Tetra(hexil)piromelitat	123,8	156,7	104,1	84,5	-13
6.	Tetra(heptil)piromelitat	125,0	128,3	111,0	87,5	-13
7.	Tetra(octil)piromelitat	89,3	66,6	"	89,5	-7
8.	Tetra (i-octil)piromelitat	112,4	76,6	"	91,5	+10
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	118,8	100,0	118,8	91,5	+5**
10.	Di(butil)ftalet	94,4	220,0	55,5	68,0	-
11.	Di(2-etil-hexil)ftalet	134,5	188,3	86,2	79,5	-10
12.	Tri(2-etil-hexil)trimelitat	140,1	151,6	127,8	88,5	0

* Epruvetele a u fost prelucrate la 150°C.

** Proba vâlguită la 160°C devine fragilă la -10°C.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

riei lui Jurkov, capacitatea de ecranare mai mică a grupărilor polare ale polimerului, respectiv o plastifiere mai redusă a acestuia datorită lungimii mai mici a moleculei esterului ramificat.

Modulul de elasticitate 100% prezintă aceeași variație ca și rezistența la rupere. Alungirea la rupere scade cu creșterea lungimii catenei alifatice. De remarcă că piromelitații cu catenă ramificată dau alungiri la rupere mai ridicate decât cei cu catenă normală. Această constatare este în contradicție cu datele obținute prin alte determinări (temperatura critică de solvare, rezistența la rupere, modulul de 100%) însă poate fi explicată prin faptul că probele plastificate cu piromelitați ramificați prezintă fenomenul de curgere la rece, respectiv pentru o anumită alungire necesită un efort maxim după care alungirea continuă cu un efort mai mic.

Determinările menționate demonstrează o eficiență apreciabilă a piromelitaților cu alcooli din seria C₈ față de cea a ftalaților și trimelitaților corespunzători, în timp ce piromelitații ramificați cu greutate moleculară mică prezintă eficiențe scăzute.

Duritatea Shore s-a efectuat conform STAS 5441/65. Valorile obținute (tab.44), în concordanță cu celelalte determinări, arată că duritatea receptorilor crește cu mărirea numărului atomilor de carbon din catena alifatică, plastifiantii cu structură ramificată conducând la amestecuri cu durități mai mari decât cei cu structură normală. Se remarcă duritățile sensibil mai mari a probelor plastificate cu piromelitați față de cele conținând ftalați, comparabilă în schimb cu receptorile conținând trimelitați, având deci eficacități comparabile cu aceștia din urmă.

Temperatura de casanță determinată conform STAS 6129/60 constă în stabilirea temperaturii la care o epruvetă din material plastifiat îndoită sub formă de buclă, devine fragilă la lovire. (rezultate tab.44).

Faptul că s-au ales condiții identice de prelucrare a probelor face ca concluziile să nu fie general valabile pentru întreaga serie de esteri piromelitici. Astfel temperatura de 150°C la care s-au vâlțuit foliile nu a fost suficientă pentru a permite gelifierea completă a probelor conținând pi-

romelitați avînd funcția alcoolică cu peste 7 atomi de carbon. Temperatura de 150°C a fost limitată de prelucrarea termenilor inferiori ai seriei.

Pentru a demonstra că aceasta este motivul rezistențelor slabe la frig a termenilor superiori, proba 9 conținînd tetra-(2-etil-hexil)piromelitat s-a vîlțuit la 160°C obținîndu-se o temperatură de cazănță de -10°C față de 5°C rezultată prin vîlțuirea probei la 150°C. În plus di(2-etil-hexil)ftalatul dă în condiții obișnuite de prelucrare temperaturi de cazănță mult mai joase (-27°C).

Pentru a se putea trage concluzii general valabile privind comportarea la temperaturi coborîte a plastifianților piromelitici, s-au determinat și valorile modulului de torsiune la diferite temperaturi după metoda Clash-Berg. În acest caz rezultatele nu mai sînt eronate de temperatura de prelucrare, neajunsurile vîlțuirii fiind eliminate prin presare ulterioară.

Modulul de torsiune după metoda Clash-Berg s-a determinat după indicațiile ASTM D 1043/61 (vîlțuire la 150°C) la temperaturi cuprinse între -20 și 5°C. Metoda indică o valoare a modulului la o deformare foarte mică contrar metodei dinamometrice care ține seama de un modul la o alungire de 100%.

Valorile experimentale arătate în tab.45 arată că pe măsura lungirii catenei alifatică a piromelitaților din seria normală, modulul de torsiune pentru o temperatură dată scade, respectiv comportarea la rece se îmbunătățește. În seria ramificată comportarea la rece are aceeași variație însă cuplul de torsiune are valori mult mai mari decît în cazul piromelitaților liniari.

Determinările făcute pentru stabilirea piromelitaților alifatici ca plastifianți conduc la următoarele concluzii:

- eficiența piromelitaților liniari crește cu mărirea numărului atomilor de carbon din catena alifatică, piromelitații cu peste 7 atomi de carbon în catenă apropiindu-se cel mai mult de comportarea di(2-etil-hexil)ftalatului;
- piromelitații ramificați urmează aceeași creștere a eficienței însă prezintă valori foarte slabe ale acesteia, mult sub performanțele plastifiantului martor.

O comparare riguroasă a esterilor piromelitici cu plastifianții de referință nu se poate face întrucît o gelifiere

Tab.45 Velorile modului de torsiune la diferite temperaturi pt. PVC plastifiată cu piromelitafti alifatici și di(2-etil-hexil)ftalat.

Nr. crt.	DENUMIREA PLASTIFIANTULUI	Valoarea modului de torsiune (kgf/cm ²) la temperatura de (°C):						
		-20	-15	-10	-5	0	+5	
1.	Tetra(butil)piromelitat	13500	10800	8500	6750	4750	3680	
2.	Tetra(i-butil)piromelitat	-	-	16572	15359	14955	13338	
3.	Tetra(amil)piromelitat	13500	10800	8950	7350	4750	3520	
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	-	-	16168	13339	12126	8892	
5.	Tetra(hexil)piromelitat	8892	6871	5254	3839	2304	870	
6.	Tetra(heptil)piromelitat	10100	7273	5647	3424	2021	-	
7.	Tetra(octil)piromelitat	-	4250	3235	2700	1900	-	
8.	Tetra(i-octil)piromelitat	-	10102	8890	7273	5647	2424	
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	14300	11200	9400	6740	5950	3680	
10.	Di(2-etil-hexil)ftalat	4446	3435	2021	1616	-	-	

1 195 1

completă care să asigure proprietăți corespunzătoare necesită, în cazul piromelitaților, temperaturi de vâlțuire a probelor cu min. 20°C mai ridicate, respectiv 170° față de 150°C cu cât s-a lucrat. Acest lucru reiese clar comparând datele din tab. 46 în care sînt date temperaturile la care modulul de torsiune are valoarea de 9500 kg/cm², între probele prelucrate la 150° și 170°C existînd diferențe apreciabile. Se constată că din punct de vedere al comportării la frig, esterii piromelitici se pot compara cu cei trimelitici.

Tab.46 Temperatura la care modulul de torsiune după metoda Clash-Berg are valoarea de 9500 kg/cm²

PLASTIFIANT	Temperatura, °C	Temp. vâlțuire, °C
Di(butil)ftalat	-22	150
Di(2-etil-hexil)ftalat	-28	150
Tri(2-etil-hexil)trimelitat	-22	150
Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	-12	150
Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	-22	170
Tetra(octil)piromelitat	-27	170

6.5. Permanența piromelitaților alifatici în recepturile cu PVC.

Pentru aprecierea permanenței esterilor piromelitici și a plastifianților de referință în recepturile cu PVC s-au efectuat următoarele încercări:

- determinarea volatilității plastifiantului din receptură conform STAS 62160/60 metoda B (măsurarea pierderilor de plastifiant survenite în 24 ore la 100°C în prezența oxigenului activ);

- determinarea migrării plastifiantului din amestec conform STAS 6807/63 (măsurarea pierderii în greutate a unei foi plastifiate așezată în contact intim între 2 plăci de cauciuc);

- determinarea absorbției de apă a amestecurilor plastifiate conform STAS 5690/57 (imersie în apă distilată la 20°C timp de 24 ore);

- determinarea rezistenței la solvenți (benzină, ulei mineral și soluție de detergent 1% conform STAS 6339/61 (variația în greutate și comportarea materialului prin imersie 7 zile la 20°C).

Probele au fost realizate în condiții identice ca cele utilizate la încercările de tracțiune. Valorile obținute sînt date în tab.47.

Conform prevederilor volatilitatea piromelitaților este foarte redusă, de aprox. 100 ori mai mică decît a di(butil)-ftalatului și de cca. 10 ori mai mică decît a di(2-etil-hexil)-ftalatului. Trimelitații au și ei volatilități reduse de numai aprox. 2 ori mai mari decît a piromelitaților, rezultatele fiind o consecință a greutăților moleculare diferențiate.

Pierderile prin migrare urmează aceeași linie. În plus se poate evidenția mai clar și aportul structurii prin comparația piromelitaților între ei; cei cu catenă ramificată prezintă pierderi prin migrare mai mici decît piromelitații cu catenă alifatică normală.

Ca o consecință a concentrării unor grupe esterice pe unitate de volum, absorbția de apă a probelor plastificate cu esteri piromelitici este mai mare la primii termeni ai seriei decît absorbția probelor conținînd plastifianții de referință. Și în acest caz, probabil din considerente sterice, probele plastificate cu piromelitați ramificați au absorbția de apă mai mică decît cei cu catenă alifatică normală.

Rezistența la ulei a probelor plastificate cu piromelitați este mai bună decît a celor conținînd di(2-etil-hexil)-ftalat și de același ordin cu cele avînd tri(2-etil-hexil)-trimelitat, comportare de prevăzut dat fiind greutatea moleculară mai mare a piromelitaților.

O comportare interesantă se observă la probele imersate în benzină. Amestecurile conținînd piromelitați cu pînă la 6 atomi de carbon în lanțul alifatic prezintă pierderi relativ mici comparativ cu esterii superiori și plastifianții martor. De asemenea probele 1...5 nu-și modifică flexibilitatea și transparența după imersare în benzină, pe cînd restul probelor devin opace și rigide ca urmare a pierderii de plastifiant. Această comportare s-ar putea datora raportului P_0/A_p mai mare la primii termeni ai seriei comparativ cu termenii superiori și plastifianții de referință.

Rezistența la soluție apoasă conținînd 1% detergent (PERLAN) a fost bună la toate probele.

Tab. 47 Date experimentale pt. aprecierea permanenței piromelitaților alifatici și plastifianților de referință în recepturile cu PVC.

Nr. crt.	DENUMIREA PLASTIFIANTULUI	Volatile, Migrare, Absorbție		Pierderi (%) în:			
		% pierderi	% pierderi apă, % Benzină	Ulei mineral	Detergent 1%		
1.	Tetra(butil)piromelitat	0,09	0,50	0,23	4,01	0,08	0,1
2.	Tetra(i-butil)piromelitat	0,11	0,17	0,17	3,20	0,0	0,0
3.	Tetra(amil)piromelitat	0,08	0,37	0,18	8,10	0,10	0,0
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	0,06	0,21	0,145	6,20	0,0	0,0
5.	Tetra(hexil)piromelitat	0,08	0,36	0,11	2,02	0,23	0,0
6.	Tetra(heptil)piromelitat	0,13	0,95	0,16	23,5	0,54	0,0
7.	Tetra(octil)piromelitat	0,09	0,71	0,16	25,9	0,0	0,0
8.	Tetra(i-octil)piromelitat	0,09	0,42	0,10	25,6	0,58	0,0
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	0,08	0,36	0,10	24,3	0,40	0,0
10.	Di(butil)ftalat	6,20	5,8	0,06	-	-	-
11.	Di(2-etil-hexil)ftalat	0,67	3,6	0,10	16,9	0,89	0,0
12.	Tri(butil)trimelitat	0,58	2,1	-	-	0,75	0,5
13.	Tri(2-etil-hexil)trimelitat	0,19	0,83	0,12	19,4	0,35	0,0

Final se poate aprecia că permanența piromelitaților alifatici în recepturile cu PVC este mai bună decât a ftalaților și trimelitaților, acesta fiind o consecință a greutății moleculare mai mari a primilor. O comportare mai slabă se observă numai pentru rezistența la apă în cazul primilor termeni ai seriei de esteri piromelitici. Din considerente sterice piromelitații cu catenă ramificată au o permanență superioară celor cu catenă normală.

Gradul de îmbătrânire a unui material plastifiat poate fi indirect estimat cunoscându-se pierderile de plastifiant prin volatilizare și migrare. Și din acest punct de vedere utilizarea esterilor piromelitici ca plastifianți pentru PVC poate prezenta avantaje evidente.

6.6. Stabilitatea termică a amestecurilor de PVC plastifiată cu piromelitați alifatici.

Stabilitatea termică a recepturilor conținând piromelitați și plastifianți de referință s-au precizat prin 2 metode:

- metoda cu roșu de Congo conform STAS 6032/59 (menținerea probei la 180°C și măsurarea timpului în minute până la apariția cantităților detectabile de H₂O - rezultatele în tab.48

- metoda schimbării culorii conform STAS 6746/63 (schimbarea gradată a aspectului epruvetelor menținute 90 min. la 150°

În ambele cazuri probele s-au prelucrat cași pentru încercările la tracțiune.

Datele din tab.48 includ piromelitații în categoria plastifianților care conferă recepturilor cu PVC stabilități termice ridicate. Cu excepția ultimilor 2 termeni ai seriei, timpul scurs până la colorarea hîrtiei este de același ordin sau superior probelor conținând plastifianți de referință. Se remarcă o termorezistență mai bună a piromelitaților avînd catenă alifatică normală față de cei ramificați.

Indicațiile asupra termostabilității utilizînd metoda schimbării de culoare (fig.46) nu sînt în concordanță cu cele obținute prin metoda cu roșu de Congo. Se evidențiază și alte nepotriviri ca de ex. o culoare mai intensă a probelor plastifiate cu tri(2-etil-hexil)trimelitat comparativ cu ftalatul corespunzător ceea ce este în contradicție cu datele de literatură.

Tab.48 Stabilitatea termică a amestecurilor PVC - piromelitați alifatici sau plastifianți de referință (metoda cu roșu de Congo).

Nr. crt.	PLASTIFIANTUL	Timp scurs pînă la colorarea hirtiei, minute.
1.	Tetra(butil)piromelitat ($n-C_4$)	53
2.	Tetra(i-butil)piromelitat ($i-C_4$)	44
3.	Tetra(amil)piromelitat ($n-C_5$)	35
4.	Tetra(i-amil)piromelitat ($i-C_5$)	30
5.	Tetra(hexil)piromelitat ($n-C_6$)	38
6.	Tetra(heptil)piromelitat ($n-C_7$)	31
7.	Tetra(octil)piromelitat ($n-C_8$)	31
8.	Tetra(i-octil)piromelitat ($i-C_8$)	20
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat (2EH)	22
10.	Di(2-etil-hexil)ftalat (DOP)	27
11.	Tri(butil)trimelitat	40
12.	Tri(2-etil-hexil)trimelitat (TOTM)	30

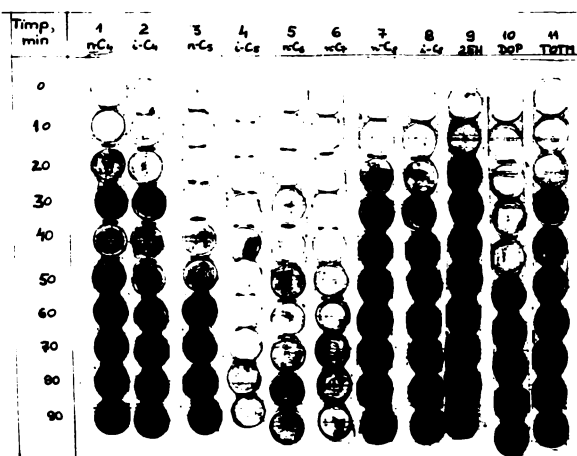


Fig.46 Stabilitatea termică a amestecurilor conținând PVC și piromelitați alifatici sau plastifianți de referință (metoda schimbării culorii).

(309) care indică o mai bună rezistență termică a trimelitaților. Considerăm metoda de măsurare a stabilității termice prin schimbarea culorii ca nefiind aplicabilă în cazul plastifianților sintetizați din anhidride obținute prin oxidare cu acid azotic. Anhidridele trimelitică și piromelitică astfel obținute conțin produși secundari nitrați care introduși în receptură generează prin descompunere termică substanțe colorate, neputându-se astfel face o diferențiere a termostabilității plastifianților pe criteriul culorii.

6.7. Proprietățile electrice ale piromelitaților alifatici și ale amestecurilor acestora cu PVC.

Intrucât proprietățile dielectrice ale plastifianților sînt mai slabe decît ale PVC se impune, pe lîngă stabilirea proprietăților electrice ale polimerului plastifiat, și determinări făcute pe plastifianți ca atare. Precizarea acestora a înclus efectuarea următoarelor determinări:

- rezistivitatea de volum pe lichid (plastifiantul ca atare) cu un ultramegohmetru conform STAS 6107/68;
- rezistivitatea de volum pe placă plastifiată (același STAS);
- rigiditatea dielectrică a amestecurilor plastificate după prescripțiile STAS 6257/68;
- permitivitatea electrică (constanta dielectrică) a PVC plastificate conform STAS 2740/60;
- tangenta unghiului de pierderi dielectrice a polimerului plastifiat (același STAS).

Proporția dintre componenți în receptură a fost aceeași ca la probele de tracțiune. Amestecurile s-au vălăuit la 165-170°C timp de 5 min. după prindere pe valț. Foliile de 1 mm. s-au încălzit le min. la 160-165°C după care s-au presat 3 min. la aceeași temperatură și la o presiune de 300 kg/cm².

Rezultatele determinărilor sînt date în tab.49.

Rezistivitatea de volum pe lichid crește cu lungimea lanțului alifatic ajungînd la ultimii termeni ai seriei la același ordin de mărime ca la plastifianții de referință. Esterii piromelitici cu catenă ramificată au o rezistivitate sensibil mai ridicată decît cei cu catenă liniară.

Tab.49 Proprietățile electrice ale esterilor piromelitici și plastifianților de referință și ale receptorilor acestora cu PVC.

Nr. crt.	DENUMIREA PLASTIFIANTULUI	Rezistivitatea de volum pe lîm de volum pe chid, ohmi.cm.	Rezistivitatea de volum pe placă, ohmi.cm.	Rigiditatea dielectrică, kV/mm.	Constanta dielectrică, pierderi dielectrice	Tg.unghi
1.	Tetra(butil)piromelitat	1,59.10 ⁹	3,60.10 ¹⁴	20,4	4,82	0,165
2.	Tetra(i-butil)pir. omelitat	2,30.10 ¹⁰	7,30.10 ¹⁵	25,4	3,10	0,084
3.	Tetra(amil)piromelitat	3,45.10 ⁹	2,57. 10 ¹⁴	20,9	5,20	0,182
4.	Tetra(i-amil)piromelitat	7,12.10 ¹⁰	3,10.10 ¹⁵	23,6	5,80	0,146
5.	Tetra(hexil)piromelitat	3,45.10 ⁹	2,61.10 ¹⁴	20,4	4,95	0,162
6.	Tetra(heptil)piromelitat	1,68.10 ¹⁰	1,30.10 ¹⁴	19,2	4,90	0,149
7.	Tetra(octil)piromelitat	1,88.10 ¹⁰	7,56.10 ¹³	21,0	4,60	0,130
8.	Tetra(i-octil)piromelitat	3,45.10 ¹⁰	6,54.10 ¹⁴	21,9	4,40	0,148
9.	Tetra(2-etil-hexil)piromelitat	6,5.10 ¹⁰	7,14.10 ¹⁴	23,8	4,43	0,155
10.	Di(2-etil-hexil)ftalat	9,90.10 ¹⁰	4,80.10 ¹³	22,0	5,50	0,160
11.	Tri(2-etil-hexil)trimelitat	3,54.10 ¹⁰	1,90.10 ¹⁴	22,5	4,70	0,154

Rezistivitatea de volum pe placă, atât în seria normală cât și cea ramificată, scade cu lungimea catenei alifatică a piromelitaților. Ultimul termen al seriei normale, tetra(oc-til)piromelitatul, are încă valoarea rezistivității superioare di(2-etil-hexil)ftalatului însă sub cea a trimelitatului de referință. Comparând însă plastifianții conținând aceeași componentă alcoolică provenită de la 2-etil-hexanol, rezistivitatea de volum crește net în ordinea ftalat - trimelitat - piromelitat.

Rigiditatea dielectrică prezintă valori mai mari la probele plastifiate cu esteri ramificați decât la cele cu esteri liniari. Cele obținute cu plastifianții etalon sînt de același ordin de mărime sau depășite numai de valorile piromelitaților cu catenă ramificată.

Constanta dielectrică este mai mare la probele plastifiate cu esteri piromelitici din seria normală și are tendința de a scădea cu lungimea catenei alifatică. Valorile sînt de același ordin de mărime cu ale esterilor trimelitici de referință.

Tangenta unghiului de pierdere dielectrice este mai mică la probele plastifiate cu piromelitați comparativ cu cele conținând di(2-etil-hexil)ftalat și de aprox. același ordin de mărime cu a probelor plastifiate cu tri(2-etil-hexil)-trimelitat.

Proprietățile electrice ale piromelitaților sînt mai bune decât cele ale plastifianților de referință. Acest aspect nu poate fi dovedit prin determinările făcute pe plastifiant ca atare, cauza putîndu-se datora grupărilor carboxilice incomplet esterificate ale piromelitaților și trimelitatului de referință. În schimb unul din testele concludente, rezistivitatea de volum pe placă, pune în evidență superioritatea piromelitaților, confirmînd estimările făcute pe baza structurii acestora.

6.8. Considerații tehnico-economice privind utilizarea piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru PVC.

Datele cuprinse în tabloul comparativ cu principalele proprietăți de plastifianți ale piromelitaților alifatici (tab. 50), majoritatea în bună concordanță cu afirmațiile bazate pe

Tab. 50 Tablou comparativ cu principalele proprietăți de plastifiant ale piroamelitilor alifatici.

Nr. crt.	CARACTERISTICI	Unit. de măsură	PIROMELITI								FTALATI		TRIMELITI		
			C ₄	iC ₄	C ₅	iC ₅	C ₆	C ₇	C ₈	iC ₈	2EH	C ₄	2EH	C ₄	2EH
1.	Temperatura critică de solvire	°C	107	115-25	112-25	115-25	139	136	147	150	160	87	117	93	105
2.	Temperatura de casantă	°C	-15	3	-14	1	-13	-13	-7	10	5	-	-10	-24	0
3.	Temp. de gelifiere relativă	°C	85	91	92	95	104	117	120	120	130	66	94	88	110
4.	Cuplul maxim de forfecare	Kgf. m.	3,5	3,3	2,9	2,9	2,25	1,6	1,35	1,6	1,5	4,5	2,5	4,5	1,9
5.	Rezistența la rupere	Kgf/cm ²	160,3	243,6	154,6	180,1	123,8	125,0	128,3	112,4	118,8	94,4	134,5	155,9	149,1
6.	Alungirea la rupere	%	195	203,3	185	190	156,7	128,3	66,6	76,6	100	220	188,3	301	151,6
7.	Modul de elasticitate la 100%	Kgf/cm ²	95,5	165,6	104,4	133,4	104,1	111,0	-	-	118,8	55,5	86,2	56,5	127,8
8.	Modulul de torsiune la -10°C	"	8500	16512	8050	16168	5254	5647	3235	8890	3400	-	2021	-	-
		la -5°C	6750	15359	7350	13339	3839	3424	2700	7273	6740	-	1616	-	-
		la 0°C	4750	14955	4750	12126	2304	2021	1900	5647	5050	-	-	-	-
9.	Duriuare Shore	la 50°C	3680	13338	3530	8892	870	-	-	2424	3680	-	-	-	-
		"	85	95	85,5	94	84,5	87,5	89,5	91,5	91,5	68	79,5	70	83,5
10.	Volatilitate	%	0,09	0,11	0,08	0,06	0,08	0,33	0,09	0,08	0,08	6,2	0,67	0,58	0,16
11.	Migrare față de cauciuc	%	0,50	0,17	0,37	0,21	0,39	0,95	0,71	0,42	0,36	5,8	3,6	2,1	0,88
12.	Absorbție de apă	%	0,23	0,17	0,18	0,145	0,11	0,16	0,10	0,10	0,10	0,06	0,10	-	0,12
13.	Pierderi în benzină	%	4,01	3,2	8,1	6,2	2,02	23,5	25,9	25,6	24,3	-	16,9	-	19,4
14.	Pierderi în ulei mineral	%	0,08	0,0	0,10	0,0	0,23	0,54	0,0	0,58	0,40	-	0,89	0,75	0,35
15.	Pierderi în sol. de deterpent	%	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,5	0,0
16.	Stabilitate termică	min.	53	44	35	30	38	31	31	20	22	-	27	40	30
17.	rezistivitate de volum pe lichid	ohm.cm	1,59.10 ⁹	3,45.10 ⁹	1,12.10 ¹⁰	3,45.10 ⁹	1,68.10 ¹⁰	1,88.10 ¹⁰	6,5.10 ¹⁰	3,45.10 ¹⁰	6,5.10 ¹⁰	-	9,9.10 ¹⁰	-	3,45.10 ¹⁰
18.	rezistivitatea de volum pe placă	ohm.cm	2,3.10 ¹⁰	2,3.10 ¹⁰	1,12.10 ¹⁰	1,12.10 ¹⁰	1,68.10 ¹⁰	1,68.10 ¹⁰	3,45.10 ¹⁰	3,45.10 ¹⁰	7,14.10 ¹⁴	-	4,8.10 ¹³	-	1,9.10 ¹⁴
		ohm.cm	3,9.10 ¹⁴	2,3.10 ¹⁴	3,1.10 ¹⁵	2,61.10 ¹⁴	1,3.10 ¹⁴	7,56.10 ¹³	6,54.10 ¹⁴	7,14.10 ¹⁴	22,0	-	22,0	-	22,5
19.	Ripiditate dielectrică	KV/mm	20,4	25,4	20,9	23,6	20,4	19,2	21,0	21,9	23,8	-	5,50	-	4,70
20.	Constanta dielectrică	-	4,82	3,10	5,20	3,80	4,95	4,90	4,60	4,40	4,43	-	0,160	-	0,154
21.	Tangenta unghiului de pierdere	-	0,165	0,084	0,182	0,146	0,162	0,149	0,130	0,148	0,155	-	-	-	-

premise teoretice, permit unele concluzii. Se poate afirma că esterii acidului piromelitic cu alcooli alifatici primari din seria $C_4 \dots C_8$ normali și ramificați, se comportă efectiv ca plastifianți primari pentru PVC, proprietățile lor fiind în unele privințe comparabile cu ale ftalaților și trimelitaților având și domenii superioare. Piromelitații prezintă în recepturi o permanență mult mai bună și tendință de migrare foarte redusă, fiind indicați pentru utilizări care necesită în mod special aceste proprietăți, respectiv exploatarea în contact cu solvenți la temperaturi mai ridicate sau în contact cu alte materiale plastice. Au deasemenea proprietăți electrice remarcabile și, cu excepția a 2 termeni din seria superioară, conferă recepturilor cu PVC o stabilitate termică mai bună decât esterii ftalici și trimelitici.

Eficiența piromelitaților din seria normală este mai slabă decât a esterilor ftalici, comparabilă însă cu a trimelitaților alifatici acceptați în prezent ca plastifianți de uz comercial. Este însă unanim recunoscut în tehnologia prelucrării materialelor plastice că atingerea unor valori maxime ale proprietăților polimerului plastifiat într-un anumit domeniu se face în detrimentul unor proprietăți aparținând altui domeniu, cele mai bune performanțe neputând fi realizate cu o singură rețetă. În numeroase cazuri valorile nedorite pot fi diminuate prin utilizarea unui buchet de plastifianți, practică prin care aplicarea piromelitaților poate conduce la rezultate valoroase.

Cauza care poate frâna pentru moment introducerea și utilizarea curentă a esterilor piromelitici ca plastifianți este fabricarea limitată și prețul de cost relativ ridicat al materiei prime, respectiv al DAPM. În tab.51 este redat calculul estimativ al prețului de cost pentru tetra(butil)- și tetra(2-etil-hexil)piromelitat, unele articole de calculație fiind asimilate cu cele practicate la "Solventul" Timișoara. La nivelul anului 1974 prețurile piromelitatului butilic și 2-etil-hexilic sînt cu oca. 80% și respectiv 50% mai mari decât ale ftalaților corespunzători. Ținînd însă cont de prețurile plastifianților practicate pe piața internațională, prețurile estimative ale esterilor piromelitici

Tab.51 Calculul estimativ al prețului de cost pentru tetra(butil)- și tetra(2-etil-hexil)piromelitat.

Articole de calculație	Tetra(butil)piromelitat		Tetra(2-etil-hexil)pirom.	
	Cons. specif. t/t	Preț unitar lei/t	Cons. specif. t/t	Preț unitar lei/t
<u>Materii prime și auxiliare</u>				
Dianhidridă piromelitică	0,488	8710,8	0,328	17850
Alcool	0,697	9130,7	0,780	13100
Hidroxid de sodiu (tip C)	0,007	9,1	0,007	1300
Carbune activ (tip III)	0,002	36,6	0,002	18300
Acid benzen-sulfonic (66%)	0,0039	17,6	0,0026	4515
TOTAL		17904,8		15194,2
Cheltuieli transport-aprovizionare (6,5%)		1163,8		987,6
Energie electrică (kWh/t)	0,105	372,6	0,107	372,6
Abur	3,541	34,7	2,673	34,7
Salarii directe		71,4		71,8
Cheltuieli funcționare-intreținere utilaje		131,7		114,4
Cheltuieli generale de secție		167,9		144,8
Cheltuieli generale de întreprindere		440,4		385,5
Preț de cost de uzină		20042,0		17031,0
Cheltuieli cu tehnica nouă (1,3%)		264,0		224,3
Preț de cost complet comercial		20306,0		17255,3

sînt aproximativ egale cu ale azelaților și inferioare prețurilor sebacaților.

Pentru a minimaliza posibilitatea recomandării unor plastifianți necorespunzători, Harrington a propus funcția de "dezirabilitate" (31e) aceasta fiind exprimată printr-un număr calculat pe baza unor aprecieri calitative și cantitative a unor proprietăți individuale ale plastifiantului ca atare cît și ale polimerului plastifiat conform tab.52.

Tab.52. Aprecierea dezirabilității plastifiantilor (după Harrington).

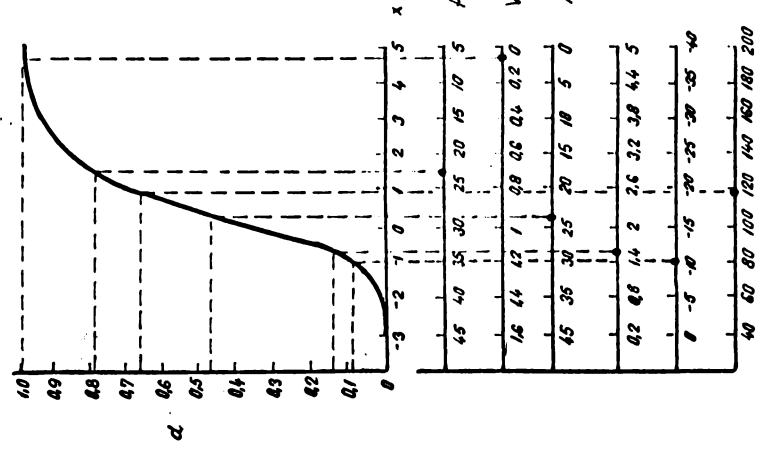
d	Interpretare
1,00	Maximum dorit
0,80 - 1,00	Acceptabil și excelent
0,63 - 0,80	Acceptabil și bun
0,40 - 0,63	Acceptabil dar slab
0,30 - 0,40	La limită
0,0 - 0,30	Inacceptabil
0,0	Complet inacceptabil

Funcția de dezirabilitate: $D = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4 \cdot \dots \cdot d_n}$

Aprecieri cantitative se pot face pe baza curbei de dezirabilitate în care d reprezintă pe ordonată valoarea unei proprietăți variind de la 0,0 complet inacceptabilă pînă la 1,00 maximum dorit. În fig.47 sînt redată astfel de curbe precizînd cîte 6 proprietăți ale tetra(butil)- și tetra(2-etilhexil)piromelitatului. Valorile măsurate pentru fiecare proprietate sînt astfel amplasate încît pe scala abscisei la $x = 0$ să fie trecute valorile minime (sau maxime) acceptabile. O valoare considerată ca fiind foarte bună și a cărei depășire nu este uzuală se situează la $x = 5$. Valorile intermediare și limita corespunzătoare valorilor slabe rezultă în consecință. Valorile d determinate grafic pe abscisă s-au introdus în formula din tab.52 conducînd final la obținerea dezirabilității totale D .

În urma aprecierii a 31 valori pentru fiecare din plastifiantii menționați a rezultat, conform metodologiei specificate o dezirabilitate totală $D = 0,73$ pentru tetra (butil)piro-

Tetra (2-etil-hexil) piromelitat



Preț de cost, lei/kg

Volatilitate, %

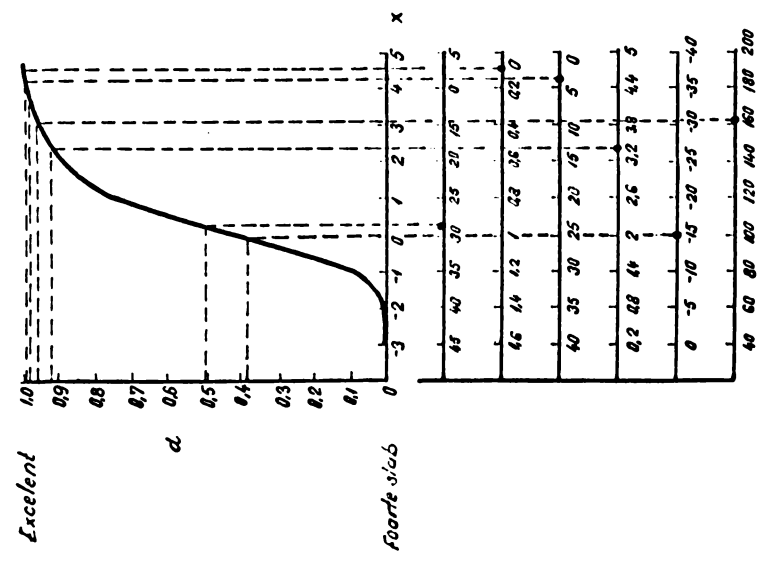
Pierderi în benzină, %

Cuplu forfecare max, Kg. m.

Temp. de coșonță, °C

Rezistență la rupere, Kg/cm²

Tetra (butil) piromelitat



Excelent

d

foarte slab

Fig. 47 CURBE DE DEZVIZIUNTE PENTRU TETRA(BUTIL)PIROMELITAT SI TETRA(2ETIL-HEXIL)PIROMELITAT.

melitat și $D = 0,79$ pentru tetra(2-etil-hexil)piromelitat.

Evaluările nu pot fi considerate ca exhaustive, nedispunându-se de posibilități de apreciere a unor proprietăți ca: rezistența la fungii a plastifiantului și a recepturii, comportarea la prelucrarea pentru expandate, degradarea latentă a plastifiantului și amestecurilor sub influența mediului extern, interacțiunea cu diverși pigmenți, rezistența la pătare a foliilor plastificate, etc. - proprietăți față de care piromelitații nu pot avea notații sensibil inferioare față de alți esteri aromatici unanim acceptați ca plastifianți. Se consideră însă (5) că valori ale lui D cuprinse între 0,65 - 0,9 caracterizează un plastifiant de calitate care va putea fi asimilat de către consumatori. Ca urmare esterii acidului piromelitic cu alcooli alifatici primari pot fi considerați ca virtuali plastifianți cu potențiale posibilități de utilizare în prelucrarea PVC.

7. Concluzii.

Teza cuprinde contribuții la studiul sintezei acidului și dianhidridei piromelitice precum și a piromelitaților cu alcooli alifatici superiori, utilizabili la plastifierea PVC. Rezultatele originale au fost prezentate în 5 comunicări științifice, 2 articole de specialitate (unul în curs de publicare) și protejate prin 2 brevete de invenție.

Principalele rezultate obținute pot fi rezumate astfel:

I. Utilizându-se materii prime din țară (pseudocumen separat din fracțiunile aromatice grele rezultate din instalații de reformare catalitică) s-au elaborat tehnologiile de laborator pentru sinteza DAPM prin 2 metode prezentând elemente de originalitate și anume:

- clorometilarea pseudocumenului urmată de metoxilare și oxidare cu acid azotic la acid piromelitic care final se anhidrizează la DAPM;

- alchilarea cu propenă a pseudocumenului la un concentrat de min. 80% izomer 1,2,4,5-tetraalchilat care se oxidează cu aer la DAPM, în mediu eterogen, utilizându-se un catalizator selectiv.

Rezultatele de laborator au fost reproduse, în cazul ultimului procedeu, într-o instalație pilot monotubulară, având elemente constructive ale unui reactor industrial.

Atât la prepararea intermediarilor cât și la oxidarea acestora la acid sau dianhidridă piromelitică au fost determinați parametrii optimi de sinteză, pentru etapa de oxidare folosindu-se modelarea statistică prin metoda celor mai mici pătrate, datele de calcul fiind confirmate experimental.

Metoda de purificare a DAPM brute obținută prin metoda de oxidare catalitică prezintă deasemenea elemente de originalitate și permite realizarea unui produs de înaltă puritate utilizabil și la sinteza poliimidelor cu greutate moleculară ridicată.

Pentru fiecare sinteză s-au elaborat metode rapide și precise de control analitic care asigură determinarea purității atât a intermediarilor cât și a produșilor finali de reacție.

Rezultatele obținute au permis unele considerații tehnico-economice comparative între metodele proprii de sinteză și cele descrise în literatură, evidențiindu-se, în condițiile țării noastre, avantajele procedurii de oxidare catalitică a izopropil-pseudocumenului, acesta conducând la realizarea DAPM la un curs de revenire deosebit de favorabil.

II. Utilizându-se DAPM de fabricație proprie și alcooli alifatici primari din seria $C_4...C_9$, s-au sintetizat 10 tetraalcohol-piromelitați, obținându-se, prin caracterizarea acestora, constante fizice noi care permit o imagine de ansamblu asupra relației constituție-proprietăți din această serie.

S-a studiat cinetica esterificării DAPM cu alcooli alifatici primari în condiții care pot fi asimilate cu cele utilizate industrial, ecuațiile cinetice verificându-se experimental.

Precizându-se unele proprietăți ale componentelor implicați, cu ajutorul mecanismului de reacție s-a căutat să se explice unele particularități ale esterificării DAPM legate în special de creșterea constantei de viteză cu mărirea greutății moleculare a alcoolului.

III. Piromelitații alifatici sintetizați au fost evaluați ca plastifianți pentru PVC printr-o metodologie care a precizat compatibilitatea, eficiența, permanența, stabilitatea,

termică și proprietățile electrice ale acestora comparativ cu plastifianți etalon din clasa ftalaților și trimelitaților. Aceasta a permis evidențierea influenței componentei alcoolice și a raportului dintre grupele polare și nepolare din moleculă asupra proprietății de plastifiant, confirmându-se unele premise teoretice.

Esterii piromelitici se comportă efectiv ca plastifianți primari pentru PVC, proprietățile lor fiind comparabile cu ale ftalaților și trimelitaților, având și domenii superioare (permanența și unele proprietăți electrice). O serie de aprecieri cantitative privind aplicarea piromelitaților ca plastifianți s-au făcut pe baza estimării prețului de cost și a dezirabilității după metoda propusă de Harrington, evidențiindu-se posibilitatea de utilizare economică a acestora în prelucrarea PVC.-

BIBLIOGRAFIE

1. Semon W.L. (de la Goodrich Co.) - brev.SUA 1929453, 1933.
2. Mark H. ș.a. "Modern Plastics Encyclopedia", Mc Graw-Hill Publ., 44 nr.1A, New-York 1967, p.418-40.
3. Nicolaescu A. "Plastifianții" (lucrare de sinteză), Centrul de documentare al M.I.Ch., București 1970.
4. Rosato D.V. - Plastic World 24, 8, 1966, p.38-47.
5. Darby J.R., Sears K.J. - "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Interscience Publ. 10, 1969, p.228-306.
6. Chem.Eng., 20 apr.1970, p.136.
7. Inst.Central de Cercetări Chimice - Prognoza dezvoltării ramurilor ind. chimice în perioada 1975-1990, fasc.3, București 1973.
8. Blatt A.H. "Organic Synthese" Ed.J.Willey, 2, N.York 1955, p.551-3.
9. Hausigk D. - Appl. Tech. Minière Base Nouv. Prod., Journées Inform., publ. 1971, p.47-51.
10. Smith I., Cass O. - J.Am.Chem.Soc. 54, 1932, p.1609-14.
11. Brev.SUA 2839411 - CA 52, 13338g.
12. Brev.Belgia 628099 - CA 60, 11937f.
13. Brev.SUA 2913503 - CA 54, 5066a.
14. Brev.SUA 2776328 - CA 51, 6687g.
15. Brev.SUA 2823341 - CA 52, 6865b.
16. Brev.SUA 2848519 - CA 52, 21059h.
17. Brev.SUA 2913503 - CA 54, 5066a.
18. Brev.SUA 3103541 - CA 60, 7857.
19. Brev.SUA 3113982 - CA 60, 6689.
20. Earhardt H.W. - J.Chem.News 39, 35, 1961, p.128.
21. Brev.SUA 2815392 - CA 52, 9203e.
22. Brev.SUA 2766310 - CA 51, 9685h.
23. Brev.SUA 2914582 - CA 54, 7136i.
24. Brev.SUA 2914583 - CA 54, 7137a.
25. Brev.SUA 2914586 - CA 54, 7137c.
26. Brev.SUA 3150197 - CA 62, 4826.
27. Brev.SUA 2874200 - CA 54, 14187b.
28. Brev.SUA 2808103 - CA 52, 13a,b.

29. Brev.SUA 2809884 - CA 51, 13482a.
30. Brev.Germ. 1947607 - CA 73, 14424.
31. Brev.SUA 2945899 - CA 55, 454g.
32. Brev.SUA 3031513 - CA 57, 11099.
33. Brev.SUA 2896001 - CA 54, 466i.
34. Brev.SUA 3398207 - CA 69, 76866.
35. Rozousov Yu.I., Novozhilova T.S. - Neftehimia 9, 6, 1969, p.837-41.
36. Brev. Germ. 1812782 - CA 73, 45087.
37. Brev. Brit. 1116950 - CA 69, 86579.
38. Brev. SUA 3132189 - Cl.260.671, 1964.
39. Brev. Germ. 1808141 - CA 71, 70277.
40. Germ. Appl. 92282 - CA 71, 80896.
41. Mamediev Yu.G. s.a. - Azerb. Him. Journ. nr.2, 1962, p.3-9.
42. Brev. Fr. 1531633 - CA 74, 112593.
43. Vetrova V.V. s.a. - Neftehimia 7, 1, 1967, p.37-43.
44. Olah I. s.a. - J.Am.Chem.Soc. 86, 1964, p.1046.
45. Koliandr Ly - Koks Him. nr.1, 1970, p.33-40.
46. Brev. SUA 2784242 - CA 51, 12138f.
47. Brev. SUA 2803682 - CA 52, 5462.
48. Brev. SUA 2848511 - CA 53, 3146c
49. Brev. Jap. 48-20537 - RJ 13/II, 13N154P, 1974.
50. Mamedoliev G.M. - Izvest.Akad.Nauk SSSR Otdel.Him.Nauk. 1961, p.637-45.
51. Brev. SUA 2910514 - CA 54, 394of.
52. Brev. Fr. 1388698 - CA 62, 13085d.
53. Brev. SUA 3233002 - CA 64, 11125.
54. Brev. Pol. 52711 - CA 68, 104747.
55. Ind.Eng.Chem. 50, 1958, p.877-8.
56. Akmetov I.G. s.a. - Tr.Naucinfi Isled.Inst.Neftehim. Proizvodstv. nr.1, 1969, p.109-13.
57. Brev. Olanda 96232 - CA 57, 13671h.
58. Brev. SUA 2906785 - CA 54, 2251g.
59. Brev. SUA 2897245 - CA 54, 410g.
60. Brev. SUA 2848509 - CA 53, 3145g.
61. Kwai Tadashi, Jamasaki Jinsno - J.Jap.Petrol.Inst. 16, 9, 1973, p.749-54 - in RJ 6/I, 6Blolo, 1974.

62. Mironov G.S. - Kinet. i Kataliz 2, 4, 1968, p.742-50.
63. Brev. SUA 2906786 - CA 54, 2251e.
64. Farberov M.I. s.a. - Doklady Akad. Nauk. SSSR 178, 6, 1968, p. 1348-51.
65. Brev. Germ. 865896 - CA 53, 290c.
66. Brev. Brit. 786382 - CA 52, 11933e.
67. Brev. Brit. 771086 - CA 51, 16549e.
68. Brev. Jap. 3719 - CA 47, 3342.
69. Brev. Germ.(Est) 25585 - CA 60, 6786.
70. Muzdhoian A.L. - Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSR 1953, p.125.
71. Wakae M. - Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 14, 1957, p.615.
72. Kosolapoff G.M. - J. Am. Chem. Soc. 68, 1946, p.1670.
73. Novakov P., Mihailov M., Kabaivanov V. - J. Prikl. Him. 43, 3, 1970, p.645-50.
74. Brev. Jap. 1145 - CA 53, 9521.
75. Handrick K. - Erdoel Kohle 19, 3, 1966, p.172-7.
76. Vavon G. - Comp. rend. 204, 1937, p.1826.
77. Derzens G. - Compt. rend. 208, 1939, p.818.
78. Brown H.C., Nelson K.L. - J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, p.6292.
79. Shacklett T., Smith J. - J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, p.766.
80. Mironov M.I. - J. Org. Him. nr.9, 1966, p.1639.
81. Condon F.E. - J. Am. Chem. Soc. 70, 1948, p.1963.
82. Mironov G.S. - Kinetika i Kataliz 2, 4, 1968, p.142.
83. Wichterle O. - Chem. Listy 49, 1955, p.1038.
84. Nazarov I.N. - Izv. Akad. Nauk. SSSR 1957, p.972.
85. Muja I. - Teza de doctorat, Univ. Iasi, Fac. Chimie 1973.
86. Goliveț G.I. - J. Prikl. Him. 41, 1, 1968, p.148-53.
87. Suvorov B.V. s.a. - Neftehimia 11, 4, 1971, p.563-7.
88. Brev. Fr. 1472737 - CA 68, 12729.
89. Farberov M.I., Mironov M.I. - Him. Prom. nr.8, 1968, p.563.
90. Pavelko N.V. s.a. - Ish. Zap. Iaroslav Tehnol. Inst. nr.27, 1971, p.70-7 - in CA 78, 3896.
91. Brev. SUA 3506689 Cl.252-464.
92. Brev. Fr. 1409396 - CA 64, 3431.
93. Brev. SUA 2988576 - CA 55, 23442d.
94. Brev. SUA 3137707 - CA 61, 5571g.
95. Gluzman L.D. s.a. - J. Prikl. Him. 44, 6, 1971, p.1396-9.
96. Razumovskaja M.T. s.a. - Metodi Polucenia Him. Reactirov Prep. nr.18, 1969, p.154-6.

97. Ichiro Hirao s.a. - Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 23, 3, 1965, p.248-53 - in CA 63, 5316.
98. Brev. URSS 230127 - CA 71, 3152.
99. Brev. Germ. 1183068 - CA 62, 6436.
100. Brev. Fr. 1426897 - CA 65, 13616.
101. Arnold R. - J.Am.Chem.Soc. 70, 1948, p.2791-3.
102. Brev. Jap. 7000656 - CA 72, 111071.
103. Casellato F., Girelli A. - Chim. Ind. 55, 10, 1973, p.778.
104. Chem. Eng. 72, 12, 1965, p.77.
105. Brev. Jap. 7349739 - CA 79, 136821.
106. Brev. Germ. 1224728 Cl 12 o - 14, 1966.
107. Brev. SUA 3344176 Cl 26o-523, 1967.
108. Brev. Jap. 7316499 - CA 79, 78406.
109. Brev. SUA 3271445 Cl 26o-524, 1966.
110. Brev. SUA 3165548 Cl 26o-524, 1965.
111. Brev. SUA 3173947 Cl 26o-524, 1965.
112. Brev. SUA 3278592 Cl 26o-524, 1966.
113. Brev. SUA 3105091 Cl 26o-524, 1963.
114. Bixel J.C., Drayer D.E. - IEC Proc.Design Develop. 5, 1966, p. 376-9.
115. Drayer D.E. - Hydrocarbon Proces. 50, 6, 1971, p.143-6.
116. Brev. SUA 3106568 - CA 60, 2858.
117. Brev. Jap. 7313336 - CA 78, 124298.
118. Mazitov M.F. s.a. - Zavod. Laborat. nr.5, 1970, p.580-2.
119. Brev. Jap. 7127454 - CA 75, 129546.
120. Yoshika Masayoshi s.a. - Eiji Sekiyn Gakkai Shi 8, 14, 1971, p.589-93 - in CA 76, 24870.
121. Razumovskaja M.T. - Met. polucenia him. reaktivov i prep. nr. 12, 1965, p.61-3.
122. Hydrocarbon Proces. 44, 12, 1965, p.41.
123. Chem. Eng. 20 apr. 1970, p.136.
124. Suvorov B.V. s.a. - Vest.Akad.Nauk.Kaz.SSR 22, 6, 1966, p. 65-8.
125. Boršcenko V.P. s.a. - Neftehimia 6, 3, 1966, p.450-4.
126. Boršcenko V.P. s.a. - Neftehimia 7, 3, 1967, p.427-35.
127. Indiukov M.M. s.a. - Azerb.Him.J. nr.3, 1972, p.75-9.
128. Brev. URSS 185888 - CA 67, 64069.
129. Brev. URSS 185893 - CA 67, 21697.

130. Şapiro A.H. ş.a. - Neftepererobotka i Neftehim. nr.8, 1966, p.33.
131. Suvorov B.V. ş.a. - Neftehimia 11, 4, 1971, p.563.
132. Roiter V.A. ş.a. - Kataliticeskna okislenia neftelina, Kiev 1963, p.19.
133. Roiter V.A. ş.a. - Kataliticeskie svoistva vescestv., Kiev 1968, p.539.
134. Brev. Brit. 1317064 - CA 79, 65981.
135. Brev. SUA 2576625 - CA 46, 5087.
136. Brev. SUA 2625555 - CA 47, 11251.
137. Brev. SUA 2509855 - CA 45, 3873.
138. Brev. Germ. 2032339 Cl Bolj, 1971.
139. Brev. Fr. 1456632 - CA 65, 7110.
140. Brev. Jap. 48-35251 - RJ 14/II, 14H195P, 1974.
141. Brev. Fr. 1520180 - CA 71, 3160.
142. Brev. Fr. 1519989 - CA 70, 106211.
143. Brev. Jap. 3623(58) - CA 53, 11316.
144. Brev. Jap. 7015252 - CA 73, 45176.
145. Brev. Germ. 1931334 - CA 74, 64095.
146. Brev. SUA 3721683 - RJ 4/II, 4H122P, 1974.
147. Brev. Fr. 1415551 şi Belgia 655686 - CA 63, 14757.
148. Tolan M., Negură E. şi Barbu Gh. - "Valorificarea poli-metilbenzenilor la acizi benzen carboxilici şi anhidridele acestora", Simpozion Petrochimie, Ploiesti oct.1972.
149. Brev. Jap. 7015018 Cl 16c 61, 1970.
150. Brev. Germ. 2032339 Cl Co7c, Bolj, 1971.
151. Brev. SUA 3523135 Cl 260-524, 1970.
152. Brev. Jap. 7238431 - CA 78, 16752.
153. Brev. SUA 3565829 Cl 252-464, 1971.
154. Brev. Cehoslovacia 148803 - CA 79, 136831.
155. Brev. Belgia 655686 Cl Co7c, 1965.
156. Brev. Jap. 7231892 - CA 79, 44669.
157. Erdöl u. Kohle 13, 5, 1960, p.331.
158. Chemie Eng. Technik 32, 12, 1960, p.782.
159. Stecher P. "Trimellitic and Pyromellitic Anhydride, Ed. Noyes, New Jersey 1971, p.174.
160. Brev. URSS 189419 - CA 67, 64068.
161. Babin E.P. ş.a. - Izv.Uceb.Zav.Him. i Him.Tehnol. 16, 6, 1973, p.899-903.

162. Brev. Fr. 1555135 Cl Co7c, 1968.
163. Brev. Fr. 1472737 Cl Co7c, 1966.
164. Brev. Germ. 1234202 Cl Co7c, 1967.
165. Brev. Brit. 1112817 - CA 69, 76962.
166. Brev. Olanda 6601922 - CA 68, 49312.
167. Brev. Britanic 1235343 Cl Bold, 1971.
168. Brev. SUA 3693707 - CA 78, 5823.
169. Brev. SUA 3609943 Cl.55-82, 1971.
170. Sapirov A.Kh. ș.a. - Neft'erab. Neft'ehim. nr.6, 1973, p.30.
171. Brev. SUA 3615256 Cl.23-288, 1971.
172. Brev. Germ. 2151238 - CA 78, 58077.
173. Brev. Elveția 540217 - RJ 9/II, 9H118P, 1974.
174. Brev. Germ. 2112009 Cl.Co7c, 1971.
175. Brev. SUA 3487108 Cl.260-524, 1969.
176. Brev. URSS 301061 - CA 75, 98328.
177. Brev. Germ. 2258503 - CA 79, 53031.
178. Brev. SUA 3299125 Cl.260-524, 1967.
179. J.Org.Chem. nr.26, 1960, p.616.
180. Brev. Jap. 7237619 - CA 78, 3963.
181. Brev. SUA 3532746 - CA 74, 22559.
182. Akmetov A.G. ș.a. - Neft'ehimia 10, 6, 1970, p.879.
183. Brev. Fr. 1343839 - CA 60, 11952.
184. Zugrăvescu I., Crivetz L. "Polimeri heterociclici" Ed. Tehnică, București 1971, p.36.
185. Brev. SUA 2937189 - CA 54, 19602f.
186. Brev. SUA 3236885 Cl.260-525, 1966.
187. Brev. SUA 3439027 Cl.260-525, 1969.
188. Brev. Jap. 7221982 - CA 77, 101205.
189. Brev. Germ. 1923845 Cl.Co7c, Co8g, 1969.
190. Brev. Jap. 7241893 - CA 78, 29457.
191. Brev. Jap. 7233335 - CA 78, 3972.
192. Brev. Jap. 6920092 - CA 71, 112650.
193. Brev. SUA 3592827 Cl.260-246, 1971.
194. Brev. SUA 2576625 Cl.260-246, 1952.
195. Brev. Germ. 1923845 - CA 72, 32453.
196. Brev. Jap. 7004050 - CA 73, 14517.
197. Brev. Germ. 1930011 - CA 74, 64094.
198. Zugrăvescu I., Chiriac C., Mandric Gh., ș.a. "Sinteza poliimidelor - proces tehnologic de laborator"(lucrare nepublicată), Inst."P.Poni" Iași 1972.

199. Brev. Jap. 7011133 - CA 73, 25148.
200. Soka R., Sedlatschek I. - Monatsk 47, 1926, p.615.
201. Ferstading I.L., Toland W.G. și Heaton C.D. - J.Am.Chem. Soc. 83, 1961, p.1151.
202. Naletova G.P. ș.a. - Tr.Naucinfi Isled.Inst.Neftehim. Proizd. nr.1, 1969, p.157.
203. Naletova G.P. ș.a. - Tr.Naucinfi Isled.Inst.Neftehim. Proizd. nr.1, 1969, p.165.
204. Brev. SUA 3344152 - CA 68, 21715.
205. Brev. Germ. 1274107 Cl.Co7c, 1968.
206. Brev. Olanda 6601382 - CA 66, 2391.
207. Brev. Jap. 6912134 - CA 71, 80976.
208. Brev. SUA 3096343 - CA 60, 2850.
209. Brev. SUA 2900428 Cl.Co7c, 1959.
210. Brev. SUA 2962535 Cl.Co7c, 1960.
211. Siggia I., Gordon Hanna J. și Culmo R. - Anal. Chem. 33, 1961, p.900.
212. Cassellato F., Casu B. și Gisselli A. - Chim.Ind.(Milan) 53, 1971, p.909.
213. Brev. SUA 3328428 - CA 67, 73388.
214. Brev. Olanda 6516841 - CA 65, 15282.
215. Brev. Jap. 48-35253 - RJ 14/II, 14H196P, 1974.
216. Brev. Jap. 7004052 - CA 72, 121207.
217. Brev. Cehoslovacia 144723 Cl.Co7c, 1972.
218. Brev. SUA 3542814 Cl.260-346.3, 1970.
219. Brev. Germ. 1924821 - CA 72, 90101.
220. Mazitov M.F. ș.a. - Him. Prom. 45, 2, 1969, p.98.
221. Brev. SUA 1984283 - CA 29, 814¹.
222. Brunner W.M. - Ind.Eng.Chem. 41, 12, 1949, p.2860-4.
223. Brev. Brit. 904340 - CA 58, 5578h.
224. Brev. SUA 2975210 - CA 56, 3430i.
225. Brev. Brit. 927489 - CA 52, 5323g.
226. Brev. Germ. 1195946 Cl.Co8f, 1965.
227. Brev. SUA 3296298 Cl.260-475, 1967.
228. Brev. SUA 3296065 Cl.162-158, 1967.
229. Brev. Fr. 1467612 Cl.Co8f, 1967.
230. Brev. Brit. 1132513 Cl.Co8f, 1968.
231. Brev. SUA 3069459 Cl.260-475, 1962.
232. Valentine L., Brett R.A. și O'Neill L.A. - Farbe u. Lack 72, 9, 1966, p.835-42.

233. Brev. SUA 3175989 Cl.260-31.8, 1965.
234. Brev. SUA 3280063 Cl.260-28.5, 1966.
235. Brev. Jap. 7026984 Cl.25H-351.1, 1970.
236. Kuțenko A.I. și Bolotina L.M. - Plast.massf nr.7, 1971, p. 23-5.
237. Stojkova G.A., Bodnarenko A.V., Faiberov M.I. și Priboret V.M. - Uch.Zap.Iaroslav.Technol.Inst. nr.11, 1969, p.185.
238. Sanchez F.G. - Tetrahedron nr.1, 1957, p.231-7.
239. Brev. Germ. 1103334 - CA 56, 12808.
240. Brev. Belgia 611044 - CA 57, 5854.
241. Osipova M.I., Kodzeev G.K. - Uzb.Him.Jurn. 11, 4, 1967, p. 23-4.
242. Groggins P.H. "Unit processes in Organic Synthesis", Mc.Graw-Hill Book, New York 1952.
243. Drimug I., Spiliadis A. și Stoica R. "Procese fundamentale în ind. organică de sinteză" 3, cap.X, Ed.Tehnică, București 1964.
244. Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" ed.2, Interscience Publ., 8, N.York 1969, p.313.
245. Imperial Chemical Ind. - Documentație privind esterificarea anhidridei ftalice cu alcooli alifatici primari, Kynoch Press, Birmingham 1964.
246. Diaconeasa V., Muja I. și Tolan Mircea - Lucrările celui de al 39-lea Congres Int. de Chim. Ind. 2, București 1970, p.58-61.
247. Lake R.D., Corson B.B. - J.Am.Chem.Soc. 24, 1959, p.1823.
248. Benson S.W. "Thermochemical Kinetics" Ed.J.Willey, New York 1968, p.78 și anexe.
249. Earhardt H.W. "Polymethylbenzenes" Ed.Noyes, New Jersey 1969, p.58.
250. Martin R.L. și Winters I.I. - Anal.Chem. 35, 1963, p.130.
251. Diaconeasa V., Muja I. și Tolan M. - Analisis 1, 4, 1972, p. 294-6.
252. Olah G. "Friedel Crafts and Related Reactions" Interscience Publ. 1, N.York 1963.
253. Zugrăvescu I., Muja I. și Tolan M. - Brev.RSR 67718 (1973).
254. Kreșkov A.P., Bîkov L.N. și Kazarian N.A. "Titarea în mediu neapos" Ed.Tehnică, București 1969.
255. Vasiutinski A.I. Jurnal.Anal.Him. 24, 6, 1969, p.911-6.

256. Bennet C.A., Franklin N.L. "Statistical Analysis in Chem. and in Chem. Ind." Ed.J.Willey, N.York 1954, cap.6.3 p.245.
257. Rancu M. și Tövissi "Statistica matematică cu aplicații în industrie" Ed.Academiei, București 1963, p.807.
258. Janz G.J. "Thermodynamic Properties of Organic Compounds" Academic Press 1967, p.70.
259. Verma K.K. și Doriaswamy L.K. - IEC (Fundamentals) 4, 1965, p. 389.
260. Anașkina N.P., Golikova M.T. și Tokarskaia I.I. - J.Priklad.Spektrosc. 9, 2, 1968, p.203-5.
261. Anașkina N.P. și Golikova M.T. - J.Anal.Him. 21, 1966, p.114.
262. Avram M., Mateescu Gh.D. "Spectroscopia în infraroșu cu aplicații în chimia organică" Ed.Tehnică, București 1966, p. 492-5.
263. Panovici I. și Tolan M. "Dozarea spectrofotometrică a unor anhidride" - Simpozion "Metode moderne de analiză în prelucrarea țigăiului și petrochimie" Ploiești sept. 1973.
264. Glințberg E.M., Kovarskaia M. și Pileeva F. - Plast. massi nr.7, 1968, p.56-8.
265. Knappe E., Werdehaus A. - Z.Analyt.Chem. 208, 1965, p.204.
266. Mănoiu M. și Tolan M. "Determinarea polarografică a unui amestec de acizi piromelic, maleic și trimelic" - Simpozion "Met. moderne de analiză în prelucrarea țigăiului și petrochimie" Ploiești sept. 1973.
267. Activated and Catalytic Aluminas - prospect al firmei Alcoa (SUA) ed.1969, p.14-19.
268. Tolan M., Muscalu E., Barbu Gh. și Labă M. - dosar OSIM nr.72741 (1974).
269. Ioffe I.I. și Pismen L.M. "Cataliza eterogenă în ingineria chimică" Ed.Tehnică, București 1967, cap.VII, p.274.
270. Merrifield R.H. și Phillips W.D. - J.Am.Chem.Soc. 80, 1958, p. 2778.
271. Sorenson W. "Preparative methods of polymer chemistry" New York 1961, p.41.
272. Tolan M., Barbu Gh., Pop Gr. și Corceovei M. - Brevet RSR nr.71541 (1972).
273. Procese petrochimice moderne - Inst. de Documentare Tehnică (cașet selectiv), București 1968, partea I-a, p.22.

274. Pogany I. și Banciu M. "Metode fizice în chimia organică"
Ed. Tehnică, București 1972, p.19-31.
275. Annual Book of ASTM Standards - Part 47, Philadelphia 1970.
276. Leyes C.E. și Othmer D.F. - Ind.Eng.Chem. 37, 10, 1943,
p. 968.
277. Goldschmidt H. și Melbye R. - Z.physik.Chem. 143, 1929, p.139.
278. van der Zeew A.J. - Chem. and Ind. 19 iulie 1969, p.978-82.
279. Hoodgmann C.D. "Handbook of Chemistry and Physics" ed.44,
Cleveland 1962.
280. Timmermans J. "The Physico-Chemical Constants of Binary
Systems in Concentrated Solutions, 4, New York 1960.
281. Berman S., Melniciuș A. și Othmer D. - Ind.Eng.Chem. 40,
7, 1948, p.1312-19.
282. Ingold C.K. "Structure and mechanism in organic chemistry"
Cornel Univ. Press, New York 1953, p.752.
283. Nenișescu C.D. "Chimie organică" ed.4, Ed.Tehnică 1, Bu-
curești 1956, p.657-60.
284. Euranto Erkki "The chemistry of carboxylic acids and es-
ters"(Ed.S.Patai), Interscience Publ., N.York 1969, cap.XI.
285. Bender M.L. - Chem.Rew. 60, 1960, p.53.
286. Laidler K.J. - "Kinetika organiceskih reacții"(trad.
din l.engleză), Moscova 1966.
287. Pollet R. - Ind.Chim.Belge 32, 1967, p.32.
288. Gerrard W. și Macklen E.D. - Chem.Rews. 59, 1959, p.1105.
289. Soloway S., Rosen D. - Science 121, 1955, p.832.
290. Beachell H.C. și Meecker T.R. - J.Am.Chem.Soc. 78, 1956,
p. 1796.
291. Beachell H.C. și Schar W.C. - J.Am.Chem.Soc. 80, 1958,
p. 2943.
292. Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" ed.2,
Ed.Chichester Interscience 8, 1965, p.312.
293. Huyskens P. - Ind.Chim.Belge 30, 1965, p.801.
294. Tolan M. și Dincă I. "Cinetica și mecanismul reacției de
esterificare a DAPM cu alcooli alifatici superiori" - A
4-a Conferință republicană de chimie fizică, București
1974, p. 65.
295. Tolan M. și Dincă I. - Rev. de Chimie 1975 (în curs de
apariție).
296. Barstein R.C. și Kotliarevski G.A. - Plast. masei 7,
1965, p. 13-4.

297. Jurkov S.N. - Compt.Rend.Acad.Sci,USSR 47, 1945, p.475.
298. Barstein R.C. și Kotliarevski G.A. - Plast. massf 2, 1961, p. 57-60.
299. Simonetta M. și Carra S. "The chemistry of carboxylic acids and esters"(E.S.Patai), Interscience Publ., N.York 1969, cap.I.
300. Horun S. "Auxiliari pt. materiale plastice" Ed.Tehnică, București 1968, cap.II "Plastifiante".
301. van Veersen G.L. și Meuleberg A.Z. - Kunststoffe 56, 1, 1966, p. 23-9.
302. Davis B.I. - Rubber and Plast. Age 45, 3, 1964, p.284-5.
303. Pegoraro M. - Mat.Plast. ed Elast. 31, 8, 1965, p.803-9.
304. Mellan I. "Plasticizer Evaluation and Performance" Ed. Noyes, New Jersey 1967.
305. Thinius K. "Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher" ed.2-a, C.Marhold Verlag, Halle 1963.
306. Biazzi F. și Kornbaum S. - Rev. Chimie nr.10, 1962, p.584.
307. Selegianu D. și Ludmila I. - Lucrările simpozionului "Sinteza și prelucrarea PVC" București 1966, p.144-55.
308. Rysavy K. - Kunststoffe 12, 12, 1957, p.686.
309. Pugh D.M. - Plastics 29, 320, 1964, p.63-6.
310. Harrington E.C. - Ind. Quality Control 21, 1965, p.494-8.

Lista tabelelor.

1. Proporția dintre principalele tipuri de plastifianți și prețul acestora	4
2. Dezvoltarea producției de PVC, plastifianți și unele anhidride aromatice în RSR în perioada 1965 - 85	5
3. Performanțele unor catalizatori de oxidare a tetraalchil-benzenilor la DAFM	24
4. Proprietățile mecanice comparative ale unor recepturi de PVC plastificate, înainte și după îmbătrânire	32
5. Hidrocarburi aromatice $C_9 - C_{10}$ prezente în fracțiunile aromatice grele rezultate în rafinările din țară	43
6. Calculul datelor termochimice pentru produsele de clormetilare a pseudocumenului	49
7. Bilanț de materiale pentru reacția de clormetilare a pseudocumenului la trimetil-benzil-clorură	53
8. Idem - pentru reacția de metoxilare a trimetilbenzil-clorurii la trimetil-benzil-eter	54
9. Dependența compoziției produsului de izopropilare a pseudocumenului de cantitatea de catalizator, la diferite temperaturi	59
10. Variația compoziției amestecului de reacție cu durata alchilării pseudocumenului	60
11. Intervalul de variație al parametrilor studiului de optimizare al procesului de oxidare a trimetil-benzil-eterului cu acid azotic	72
12. Programul experimental pentru optimizarea reacției de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic	75
13. Calculul coeficienților modelului de optimizare a reacției de oxidare a trimetil-benzil-eterului la acid piromelitic	76
14. Puritatea produsului și randamentul de recuperare la separarea acidului piromelitic din soluții de concentrații diferite	79
15. Stabilirea efectului termic la 680°K pentru reacții care intervin la oxidarea izopropil-pseudocumenului la dianhidridă piromelitică	85

16. Influența compoziției catalizatorului de oxidare asupra randamentului maxim de DAPM	102
17. Intervalul de variație al parametrilor și programul experimental pentru optimizarea reacției de oxidare a izopropil-pseudocumenului	113
18. Calculul coeficienților modelului de optimizare a reacției de oxidare catalitică a izopropil-pseudocumen.	114
19. Valorile calculate și experimentale pentru randamentul și productivitatea catalizatorului	115
20. Calitatea DAPM obținută prin diferite metode de purificare	122
21. Calculul estimativ al prețului de cost al DAPM - procedee de oxidare în fază lichidă	127
22. Idem - procedee de oxidare în fază gazoasă	128
23. Caracteristicile tetra(alchil)piromelitaților	134
24. Date experimentale pentru determinarea raportului dintre H_2SO_4 adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru	138
25. Transformarea di(butil)piromelitatului la tetra(butil)piromelitat în absența catalizatorului	141
26. Date experimentale pentru ecuația vitezei de reacție la diferite temperaturi	145
27. Idem - la diferite concentrații de catalizator	146
28. Idem - la diferite rapoarte molare ale reactanților ..	147
29. Variația densității di- și tetra(butil)piromelitatului cu temperatura	153
30. Calculul constantei vitezei de reacție	156
31. Date pentru calculul energiei de activare a reacției de sinteză a tetra(butil)piromelitatului	155
32. Calculul ecuației $k = f(C)$ la $140^{\circ}C$	160
33. Compararea valorilor calculate și experimentale ale constantei de viteză	162
34. Constantele de echilibru ale reacției de sinteză a tetra(butil)piromelitatului	163
35. Date cinetice pentru calculul vitezei de reacție la alcooli alifatici superiori normali și ramificați în cazul esterificării cu DAPM	166
36. Calculul densității la diferite temperaturi pentru amestecurile de reacție conținând alcooli alifatici primari $C_5...C_8$	172

Lista tabelelor (continuare).

37. Calculul constantei de viteză pentru reacția de esterificare a DAPM cu alcooli superiori	173
38. Calculul energiilor de activare ale reacțiilor de esterificare a DAPM cu alcooli alifatici superiori	175
39. Valoarea energiei de activare pentru reacția de esterificare a anhidridei ftalice cu alcooli alifatici primari	176
40. Bazicitatea alcoolilor alifatici primari	181
41. Cantitățile teoretice de piromelitați alifatici necesare pentru plastifierea completă a PVC	184
42. Influența raportului de polaritate asupra proprietăților de utilizare a piromelitaților alifatici ca plastifianți pentru PVC	185
43. Valorile temperaturilor critice de solvire, a cuplurilor maxime de forfecare și a temperaturilor de gelificare relativă a amestecurilor conținând PVC	188
44. Date experimentale pentru aprecierea eficienței piromelitaților alifatici și a unor substanțe martor ca plastifianți pentru PVC	192
45. Valorile modulului de torsiune la diferite temperaturi pentru PVC plastifiată cu piromelitați alifatici și di(2-etil-hexil)ftalat	195
46. Temperatura la care modulul de torsiune după metoda Clash-Berg are valoarea 9500 kg/cm^2	196
47. Date experimentale pentru aprecierea permanenței piromelitaților alifatici și a plastifianților de referință	198
48. Stabilitatea termică a amestecurilor PVC - piromelitați alifatici sau plastifianți de referință	200
49. Proprietățile electrice ale esterilor piromelitici și plastifianților de referință și ale receptorilor acestora cu PVC	202
50. Tablou comparativ cu principalele proprietăți de plastifiant ale piromelitaților alifatici	204
51. Calculul estimativ al prețului de cost pentru tetra-(butil)- și tetra(2-etil-hexil)piromelitat	206
52. Aprecierea dezirabilității plastifianților	207

Lista figurilor.

1. Creșterea numărului de plastifianți	2
2. Producția de plastifianți în SUA	2
3. Posibilități de sinteză a DAPM din alchil-benzeni ...	7
4. Cromatograma unui amestec de tetraalchil-benzeni ...	44
5. Separarea durenului din fracțiuni aromatice grele (flux tehnologic pe operații)	46
6. Cromatograma amestecului de reacție rezultat la clo- rometilarea pseudocumenului	49
7. Variația conversiei în timp la reacția de clorometi- lare a pseudocumenului	52
8. Cromatograma unui amestec de reacție obținut la al- chilarea pseudocumenului cu propenă	58
9. Spectrograma IR a izopropil-pseudocumenului rectifi- cat	61
10. Spectrograma IR a durenului purificat prin recrista- lizare din toluen	62
11. Curba de titrare potențiometrică a acidului pirome- litic	67
12. Dependența randamentelor în acid piromelitic cu tim- pul de oxidare la diferite temperaturi	68
13. Dependența randamentelor în acid piromelitic cu ra- portul molar trimetil-benzil-eter/acid azotic	69
14. Variația acidității organice cu presiunea și timpul de reacție	70
15. Influența concentrației acidului azotic asupra ran- damentului în acid piromelitic	71
16. Succesiunea reacțiilor de oxidare a izopropil-pseu- documenului	89
17. Instalația de laborator pentru oxidarea tetraalchil- benzenilor la DAPM	91
18. Spectrul UV în dioxan a DAPM și influența impurită- ților asupra spectrului acestuia	94
19. Influența vechimii probelor de DAPM solvite în dioxan asupra aspectului spectrului UV	94
20. Spectrele IR a DAPM brută și purificată	96
21. Spectrele RMN a DAPM impurificată cu acid piromelitic și a DAPM proespăt sublimată	96

Lista figurilor (continuare)

22. Polarograma rezultată la analiza unei soluții apoase conținând produși de oxidare ai izopropil-pseudocumen.	98
23. Influența raportului atomic dintre componenții activi ai catalizatorului și randamentul în DAPM	103
24. Variația randamentului în DAPM cu viteza volumetrică la diferite temperaturi	106
25. Variația randamentului în DAPM cu temperatura la di- verse rapoarte între reactanți	107
26. Variația randamentului în DAPM și a productivității catalizatorului cu raportul dintre reactanți	108
27. Instalație pilot pentru sinteza DAPM prin oxidare ca- talică cu aer	110
28. Curbe de echi-randament și echi-productivitate a cata- lizatorului la 420°C (a) și 415°C (b)	118-9
29. Spectrograma DAPM complexate și DAPM necomplexate în CCl ₄	119
30. Termograma DAPM purificate - analiză termică gravi- metrică și diferențială	123
31. Variația randamentului și purității DAPM cu tempera- tura de cristalizare	124
32. Variația viscozității tetra(alchil)piromelitaților cu temperatura	136
33. Raportul dintre H ₂ SO ₄ adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru	138
34. Viteza de conversie a DAPM la diverse rapoarte mola- re ale reactanților	139
35. Idem - la diverse concentrații de catalizator	139
36. Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție pentru diferite temperaturi	149
37. Idem - pentru diferite concentrații de catalizator ..	150
38. Idem - la diferite rapoarte molare butanol/dibutil- piromelitat	150
39. Variația densității cu temperatura a componenților reacției catalitice DAPM + butanol	154
40. Influența temperaturii asupra constantei de viteză ..	157
41. Variația constantei de viteză cu concentrația catali- zatorului	158
42. Date experimentale pentru calculul constantei de echilibru	164

Lista figurilor (continuare)

- 43. Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție la temperaturi de 120° și 140° pentru alcooli superiori 170
- 44. Elemente pentru calculul coeficientului de echivalență din formula Barstein - Kotliarevski 183
- 45. Diagrame Brabender 189-90
- 46. Stabilitatea termică a amestecurilor conținând PVC și piromelitați alifatici sau plastifianți de referință 200
- 47. Curbe de dezirabilitate pentru tetra(butil)- și tetra(2-etil-hexil)piromelitat 208