

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**



P. 3346/83

CHEMIA

**Z. 107
GLIWICE
1983**



P.3346/83

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 776

WŁODZIMIERZ JASIŃSKI

**STUDIUM NAD SYNTEZĄ
1,2-PROPANODIAMINY I PROPANOLOAMIN
NA DRODZE AMONOLIZY W UKŁADZIE
JEDNO- I DWUFAZOWYM**

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Stanisław Ropuszyński
Prof. zw. dr hab. inż. Marian Taniewski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Genowefa Bieńkiewicz (redaktor
działu), Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 160+85 Ark. wyd. 8,86 Ark. druk. 7 Papier offset, kl. III 70x160, 70g
Oddano do druku 14.07.83 Podpis. do druku 5.10.83 Druk ukończ. w listop. 1983
Zam. 1108/83 Z-24 Cena zł 69,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP	5
2. PRZEDMIOT I CEL BADAŃ	9
3. RÓWNANIA RÓŻNICZKOWE NIELINIOWE OKREŚLAJĄCE KINETYKĘ POWSTAWANIA PROPANOLOAMIN W UKŁADZIE JEDNOFAZOWYM	11
4. RÓWNANIA RÓŻNICZKOWE NIELINIOWE OKREŚLAJĄCE KINETYKĘ POWSTAWANIA 1,2-PROPANOLOAMINY I PROPANOLOAMIN W UKŁADZIE DWUFAZOWYM	15
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW	22
5.1. Powstawanie 1,2-propanodiaminy w układzie jednofazowym w wyniku reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem	22
5.2. Powstawanie amin w układzie jednofazowym w wyniku reakcji 1,2-epoksyopropanu z amoniakiem i propanoloaminami	24
5.2.1. Charakterystyka jednofazowego układu reakcyjnego 1,2- epoksyopropan - amoniak, propanoloamina i dipropano- loamina	31
5.3. Powstawanie 1,2-propanodiaminy w układzie dwufazowym w wy- niku reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem	37
5.3.1. Charakterystyka dwufazowego układu reakcyjnego amo- niak - 1,2-dichloropropan	43
5.4. Powstawanie amin w układzie dwufazowym w wyniku reakcji 1,2- epoksyopropanu z amoniakiem i propanoloaminami	49
5.4.1. Charakterystyka dwufazowego układu reakcyjnego 1,2- epoksyopropan - amoniak i propanoloaminy	56
5.5. Ustalenie struktury propanoloamin	59
5.6. Równania kinetyczne określające powstawanie 1,2-propanodia- miny i propanoloamin	67
5.6.1. Modele matematyczne opisujące reakcje w układzie jed- nofazowym	76
5.6.2. Modele matematyczne opisujące reakcje w układzie dwu- fazowym	77
5.6.3. Analiza modeli matematycznych i ich porównanie	80
6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	95
6.1. Surowce	95
6.2. Opis syntezy	95
6.2.1. Proces amonolizy 1,2-dichloropropanu	95
6.2.2. Rozkład chlorków	96
6.2.3. Synteza propanoloamin w układzie jednofazowym	96
6.2.4. Synteza propanoloamin w układzie dwufazowym	96
6.3. Produkty	96

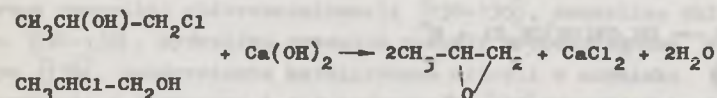
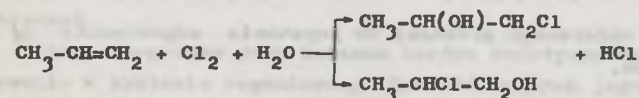
Str.

6.4. Metody analityczne	97
6.4.1. Chromatografia gazowa	97
6.4.2. Chromatografia cienkowarstwowa	97
6.4.3. Chromatografia kolumnowa	97
6.4.4. Widma w podczerwieni	98
6.4.5. Oznaczanie chloru	98
6.4.6. Miareczkowanie potencjometryczne	98
7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW	99
8. WNIOSKI	102
9. LITERATURA	103

1. WSTĘP

Procesowi otrzymywania 1,2-epoksypropanu (tlenek propylenu, metyloksiran) z propenu (propylen), metodą chlorową poprzez chloropropanole (chlorohydryny glikolu propylenowego), towarzyszy powstawanie 1,2-dichloropropanu (chlorek propylenu) w stosunku wagowym do produktu zasadniczego, jak 1:8-9.

Otrzymywanie 1,2-epoksypropanu metodą chlorową polega na chlorohydroksylowaniu propenu, a następnie odchlorowodorowaniu utworzonych chloropropanoli wg reakcji:



W pierwszym etapie powstaje mieszanina α i β chlorohydryn propenu o przeciętnym stosunku ilościowym jak 9:1 oraz jako produkty uboczne 1,2-dichloropropan i eter dichloropropylowy.

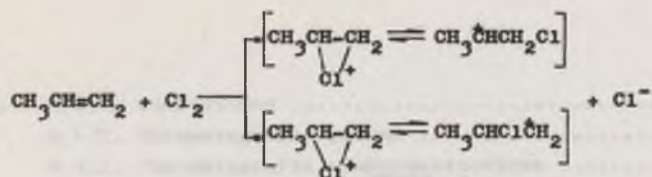
W celu wyjaśnienia mechanizmu powstawania 1,2-dichloropropanu należy przedstawić poglądy dotyczące przebiegu reakcji chlorohydroksylowania alkenów.

Dawniej zakładano, że kwas podchloryny utworzony w reakcji chloru z wodą

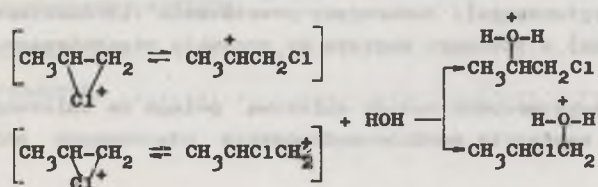


przyłącza się w postaci HO^- i Cl^+ do podwójnego wiązania propenu, tworząc chlorohydryny propenu.

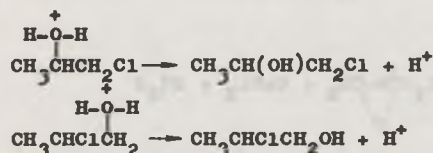
Obecnie powszechnie przyjęto pogląd, że nie zachodzi bezpośrednie przyłączenie HOCl do podwójnego wiązania, lecz następuje atak cząsteczki chloru, prowadzący do powstania cyklicznego jonu chloroniowego lub karboniowego, co w przypadku propenu można wyrazić za pomocą schematu:



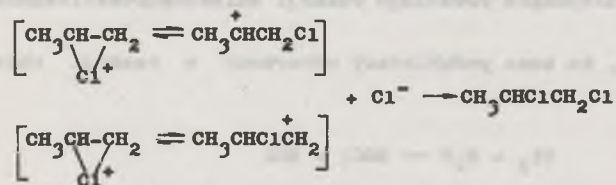
Jon ten następnie atakuje cząsteczka wody, przekazując mu jedną z wolnych par elektronowych atomu tlenu



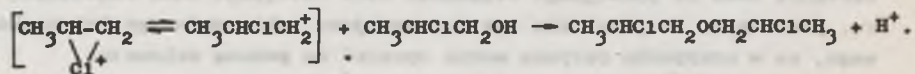
Odszosepienie jonu wodorowego prowadzi do powstania odpowiednio α i β chlorohydryn propenu.



W miarę postępu reakcji chlorohydroksylowania wzrasta stężenie jonu Cl^- w roztworze, który w reakcji z jonem chloroniowym lub karbونيowym daje 1,2-dichloropropan.



Powstawanie izomerów eteru dichloropropylowego tłumaczy się nukleofilowym przyłączeniem chlorohydryny do jonu chloroniowego lub karbونيowego:



Na przebieg procesu chlorohydroksylowania propenu i wydajność chlorohydryn propenu ma wpływ wiele czynników, a przede wszystkim: stężenie produktów reakcji w mieszaninie reakcyjnej, szybkość wprowadzania substratów, ich stosunek molowy oraz temperatura reakcji.

W związku z uruchomieniem w kraju produkcji 1,2-epoksypropanu wymienioną metodą powstał problem racjonalnego wykorzystania 1,2-dichloropropanu. Z literatury wiadomo, że 1,2-dichloropropan można zhydrolizować do 1,2-propanodiolu [1-3], stosować do syntezy związków wielkocząsteczkowych [4-5], prowadzić reakcje odszosepienia chlorowodoru [10-26], fluorowania [28-29]. Własności i niektóre zastosowania 1,2-dichloropropanu są przedstawione w pracach [30-39, 129], własności toksyczne w [40-46], zastosowanie jako środka ochrony roślin do tępienia nicieni w [47-112], owadów w [113-120], grzybów - [76, 121-125] oraz bakterii i wirusów w [126-128].

Pomimo podejmowanych prób zagospodarowania 1,2-dichloropropanu, w dalszym ciągu podstawowe ilości tego produktu spala się.

Do najważniejszych pochodnych 1,2-dichloropropanu zalicza się 1,2-propanodiaminę i do jej syntezy w niniejszej pracy zdecydowano się go zastosować.

1,2-epoksypropan jako związek bardzo reaktywny znalazł szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. Spośród znanych jego pochodnych osłowie miejsce zajmują propanoloaminy, które można otrzymać różnymi metodami, tj. przez amonolizę chloroalkanolu [130-133], amonolizę chloroepoksypropanu [134-135], hydrolizę produktu reakcji propenyloaminy z kwasem siarkowym [136], uwodornienie katalityczne nitrylu w amoniaku [137-139], uwodornienie 1,3-diazyny i jej pochodnych [140], uwodornienie propenu w amoniaku [141], uwodornienie 1,2-propanodiolu w amoniaku [142], nitroalkanolu za pomocą amalgamatu glinowego [143], redukcję aminokwasów i aminoestrów wodorkiem litowo-aluminiowym [144, 145], reakcję cyjanamidu wapniowego z 1,2-epoksypropanem [146-149], reakcję 2-propeno-1-olu z amoniakiem w obecności sodu [150] oraz amonolizę 1,2-epoksypropanu [151-157].

Jako pochodne propanoloamin syntezowano: mieszane addukty 1,2-epoksypropanu i epoksyetanu z propanoloaminami [158-164], pochodne alkilowe propanoloamin [165, 166], estry i amidy propanoloamin [167-174].

Propanoloaminy wykorzystywano do otrzymywania pochodnych azoliny, azolidyny, oksazolidyny [175-181] i aminoalkoksycyanatów [182].

Sole wanadu na V stopniu utlenienia w reakcji z propanoloaminami dają barwne kompleksy, służące do oznaczenia ilościowego w kolorymetrii [183-185].

Szereg pochodnych propanoloamin znalazło szerokie zastosowanie w przemyśle jako związki powierzchniowo czynne, stanowiące dodatki do kosmetyków [186, 187], środków piorących [188-196], szamponów [191-193], kompozycji impregnujących papier [197-199], apretury włókien poliestrowych [200], olejków smarów [201, 202], płuczek wiertniczych [203], cieczy hydraulicznych [204-206], kompozycji wiążących włókno szklane w laminatach

[207], stabilizatorów stężonych roztworów barwników [208, 209], dyspergatorów pigmentów, barwników i wosków w wodzie [210, 211], stabilizatorów emulsji [212], kompozycji bakteriobójczych i antykorozyjnych [213], inhibitorów korozji [214], kompozycji antyelektrostatycznych do tworzyw sztucznych [215], produkcji pianek poliuretanowych [216-221], roztworów charakteryzujących się selektywną absorpcją względem CO_2 i H_2S z gazu naturalnego [222-227], wywoływacza fotograficznego zwiększającego kontrast zdjęć [228, 229]. Sole propanoloamin służą do rozdzielania kationów metali [230, 231] i używane są w kąpielach galwanicznych [232].

Z dokonanego przeglądu literatury jednoznacznie wynika, że spośród pochodnych 1,2-epoksypropanu i 1,2-dichloropropanu najszersze zastosowanie znalazły odpowiednio propanoloaminy [233] i 1,2-propanodiamina.

2. PRZEDMIOT I CEL BADAŃ

Rozwój współczesnej techniki wywołał wzrost zapotrzebowania na aminy. Ponieważ również w kraju odczuwa się ich deficyt, postanowiono wykorzystać 1,2-dichloropropan i 1,2-epoksypropan do syntezy amin według metody, która miałaby realne możliwości zastosowania w skali przemysłowej.

Przedmiotem badań w niniejszej pracy jest proces amonolizy 1,2-dichloropropanu i 1,2-epoksypropanu w układzie jedno- i dwufazowym. Reakcje amonolizy prowadzono w tym samym zestawie aparaturowym w celu wyeliminowania wpływu czynników przypadkowych na jej przebieg.

Podczas reakcji w układzie jednofazowym ulegają zmianie stężenia substratów w wyniku zachodzącej reakcji i zmieniającej się objętości mieszaniny reakcyjnej. W przypadku reakcji w układzie dwufazowym zmiennymi wpływającymi na szybkość tworzenia się produktów jest więcej. W tym układzie następuje zmiana stężenia substratów znajdujących się w oddzielnych fazach, na skutek zachodzącej reakcji i zmieniających się objętości obydwu faz oraz zmiana powierzchni styku między fazami, wywołana zmianą objętości i średnicy kulek fazy rozdrobnionej.

Równania określające szybkość tworzenia się produktów, uzależnione od wyżej wymienionych zmiennych, są nieliniowe typu Riccatiego. Analiza kinetyki reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem i 1,2-epoksypropanem w powiązaniu z wielkościami fizykochemicznymi obydwu faz, ulegającymi zmianie podczas jej trwania, może pozwolić na wykazanie przyczyn innego jej przebiegu w układzie jedno- i dwufazowym.

Poza wielkościami występującymi w równaniach, szczególnie w układach dwufazowych, uwzględniano jeszcze czynniki mogące wpłynąć na ich zmianę. Czynniki te mogą być: gęstość, lepkość i napięcie międzyfazowe.

Celem pracy było:

- określenie optymalnych warunków reakcji tworzenia się 1,2-propanodiaminy i propanoloamin na drodze amonolizy z użyciem wody amoniakalnej i odpowiednio 1,2-dichloropropanu, i 1,2-epoksypropanu w układzie jedno- i dwufazowym. Opierając się na reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem i z 1,2-epoksypropanem podjęto próbę wyjaśnienia i porównania tych dwóch układów reakcji, co pozwoliłoby ustalić który z układów jest bardziej korzystny z punktu widzenia reakcji;
- określenie zależności między szybkością powstawania poszczególnych produktów reakcji a zmieniającymi się warunkami w miarę postępu reakcji. Zależności te ustalono na podstawie wyników otrzymanych z prześledzenia zmiennych czynników charakteryzujących układy reakcyjne.

W przypadku układu dwufazowego założeniem badań było stworzenie warunków reakcji ograniczających kontakt między reagentami wyłącznie do obszaru na granicy między fazami. Właściwości obydwu faz oraz zjawiska zachodzące na ich granicy powinny służyć do selektywnego kierowania reakcją. Poza tym w układzie dwufazowym występują wielkości niezależne (niezależne stężenia substratów znajdujących się w różnych fazach), pozwalające na elastyczne kierowanie reakcją.

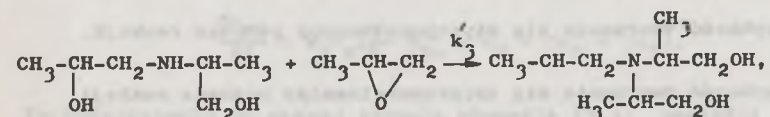
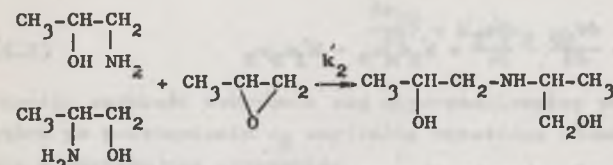
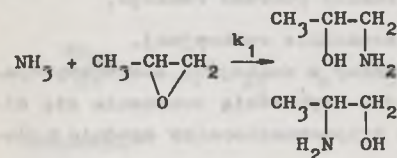
Badania amonolizy oparto na dwóch fizycznych modelach reakcyjnych, stanowiących źródło informacji o reakcjach amoniaku z 1,2-dichloropropanem i z 1,2-epoksypropanem. Proces amonolizy tych związków jest reakcją złożoną i do jego analizy konieczne jest wprowadzenie pewnych uproszczeń. W celu ułatwienia analizy układów należy dokonać podziału ich na układy częściowe, które podczas reakcji są ściśle ze sobą związane, a tylko oddzielnie analizowane. Taki sposób postępowania prowadzi do tzw. modelowania cząstkowego. Modelowanie cząstkowe jest możliwe wówczas do przeprowadzenia, gdy uda się układy częściowe wyizolować z układu kompleksowego. W złożonych reakcjach chemicznych proces powstawania jednego produktu, dającego się oddzielić od innych, stanowi układ częściowy. Gdy produkt jednego układu częściowego stanowi substrat dla drugiego układu częściowego, to wówczas łatwo można powiązać modele cząstkowe w jedną całość, stanowiącą model ogólny procesu złożonego, jak ma to miejsce w przypadku amonolizy 1,2-epoksypropanu. Reakcji amonolizy 1,2-dichloropropanu, pomimo jej złożoności, nie udało się podzielić na układy częściowe. Na ogół modelowanie układów złożonych bez możliwości ich podzielenia na układy częściowe prowadzi do modeli charakteryzujących się dużym przybliżeniem.

Wykorzystując wyprowadzone równania różniczkowe opracowano dla poszczególnych warunków przebiegu reakcji modele matematyczne. Pozwalają one wyjaśnić charakter wpływu zmiennych niezależnych na przebieg, w układach jedno- i dwufazowym, reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem i z 1,2-epoksypropanem. Korelacje między zmiennymi niezależnymi i zależnymi analizowano za pomocą opracowanych modeli matematycznych.

Przytoczone w niniejszej pracy równania różniczkowe mają znaczenie ogólne i mogą służyć do opisu kinetyki innych tego typu reakcji.

3. RÓWNANIA RÓŻNICZKOWE NIELINIOWE OKREŚLAJĄCE KINETYKĘ POWSTAWANIA PROPANOLOAMIN W UKŁADZIE JEDNOFAZOWYM

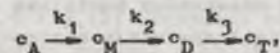
Reakcje 1,2-epoksypropanu z amoniakiem, propanoloaminą i dipropanoloaminą w roztworze wodnym, w układzie jednofazowym, można przedstawić za pomocą następujących schematów:



w których:

- k_1' - stała szybkości reakcji tworzenia się propanoloaminy,
- k_2' - stała szybkości reakcji tworzenia się dipropanoloaminy,
- k_3' - stała szybkości reakcji tworzenia się tripropanoloaminy.

Reakcje powyższe są reakcjami następczymi o schemacie ogólnym:



gdzie:

- c_A - stężenie amoniaku w mieszaninie reakcyjnej,
- c_M - stężenie propanoloaminy w mieszaninie reakcyjnej,

c_D - stężenie dipropanoloaminy w mieszaninie reakcyjnej,
 c_T - stężenie tripropanoloaminy w mieszaninie reakcyjnej.

Szybkość nagromadzania się propanoloaminy w reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem równa się różnicy między szybkością tworzenia się propanoloaminy a szybkością tworzenia się dipropanoloaminy, zgodnie z równaniem:

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{dc_{MM}}{dt} - \frac{dc_{DD}}{dt} = k'_1 c_A c_B - k'_2 c_M c_B, \quad (3.1)$$

gdzie:

$\frac{dc_M}{dt}$ - szybkość nagromadzania się propanoloaminy podczas reakcji,

$\frac{dc_{MM}}{dt}$ - szybkość tworzenia się propanoloaminy podczas reakcji,

c_B - stężenie 1,2-epoksypropanu w mieszaninie reakcyjnej.

Szybkość nagromadzania się dipropanoloaminy w reakcji 1,2-epoksypropanu z propanoloaminą równa się różnicy między szybkością tworzenia się dipropanoloaminy a szybkością tworzenia się tripropanoloaminy zgodnie z równaniem:

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{dc_{DD}}{dt} - \frac{dc_T}{dt} = k'_2 c_M c_B - k'_3 c_D c_B \quad (3.2)$$

gdzie:

$\frac{dc_D}{dt}$ - szybkość nagromadzania się dipropanoloaminy podczas reakcji,

$\frac{dc_{DD}}{dt}$ - szybkość tworzenia się dipropanoloaminy podczas reakcji,

$\frac{dc_T}{dt}$ - szybkość tworzenia się tripropanoloaminy podczas reakcji.

Szybkość tworzenia się tripropanoloaminy, stanowiącej człon ostatni szeregu reakcyjnego, jest równoznaczna z szybkością nagromadzania się jej podczas reakcji zgodnie z równaniem:

$$\frac{dc_T}{dt} = k'_3 c_D c_B. \quad (3.3)$$

Podczas reakcji objętość mieszaniny zmniejsza się, a stężenia jej składników po dowolnym czasie t spełniają następujące równania:

$$\frac{V_0}{V} c_{A_0} = c_A + c_M + c_D + c_T, \quad (3.4)$$

$$\frac{V_0}{V} c_{B_0} = c_B + c_M + 2c_D + 3c_T, \quad (3.5)$$

gdzie:

c_{A_0} - stężenie początkowe amoniaku,

c_{B_0} - stężenie początkowe 1,2-epoksypropanu,

V_0 - objętość początkowa mieszaniny reakcyjnej,

V - objętość mieszaniny reakcyjnej podczas reakcji.

Równanie

$$\frac{dc_{MM}}{dt} = k'_1 c_A c_B \quad (3.6)$$

określa szybkość tworzenia się propanoloaminy podczas reakcji amonolizy, które po podstawieniu c_A i c_B wartościami określonymi za pomocą równań (3.4 i 3.5) przyjmuje postać:

$$\frac{dc_{MM}}{dt} = k'_1 \left(\frac{V_0}{V} c_{A_0} - c_M - c_D - c_T \right) \left(\frac{V_0}{V} c_{B_0} - c_M - 2c_D - 3c_T \right). \quad (3.7)$$

Równanie

$$\frac{dc_{DD}}{dt} = k'_2 c_M c_B \quad (3.8)$$

określa szybkość tworzenia się dipropanoloaminy podczas reakcji amonolizy, które po podstawieniu c_B wartością określoną równaniem (3.5) przekształca się w następujące wyrażenie:

$$\frac{dc_{DD}}{dt} = k'_2 c_M \left(\frac{V_0}{V} c_{B_0} - c_M - 2c_D - 3c_T \right). \quad (3.9)$$

Po podstawieniu po prawej stronie równania (3.1) wartości określonych równaniami (3.7 i 3.8) otrzymano równanie na szybkość nagromadzania się propanoloaminy podczas reakcji amonolizy

$$\frac{dc_M}{dt} = \left[k'_1 \left(\frac{V_0}{V} c_{A_0} - c_M - c_D - c_T \right) - k'_2 c_M \right] \left(\frac{V_0}{V} c_{B_0} - c_M - 2c_D - 3c_T \right). \quad (3.10)$$

Natomiast po podstawieniu po prawej stronie równania (3.2) wartości określonych równaniami (3.9 i 3.12) otrzymano równanie na szybkość nagromadzania się dipropanoloaminy podczas reakcji amonolizy

$$\frac{dc_D}{dt} = (k'_2 c_M - k'_3 c_D) \left(\frac{V_0}{V} c_{B_0} - c_M - 2c_D - 3c_T \right). \quad (3.11)$$

Równanie na szybkość tworzenia się tripropanoloaminy po podstawieniu w równaniu (3.3) wartości określonej równaniem (3.5) przedstawia się następująco:

$$\frac{dc_T}{dt} = k'_3 \left(\frac{V_0}{V} c_{B_0} - c_M - 2c_D - 3c_T \right) c_D. \quad (3.12)$$

4. RÓWNANIA RÓŻNICZKOWE NIELINIOWE OKREŚLAJĄCE KINETYKĘ POWSTAWANIA 1,2-PROPANODIAMINY I PROPANOLOAMIN W UKŁADZIE DWUFAZOWYM

Reakcja amoniaku z 1,2-dichloropropanem przebiega na granicy faz. Szybkość jej zależy, jak wykazano doświadczalnie, od stężenia amoniaku w fazie zwartej. Amoniak przenika do granicy faz i reaguje z 1,2-dichloropropanem, który stanowi fazę oddzielną oraz zachowuje stałe stężenie podczas trwania reakcji. Reakcja ta uzależniona jest również od objętości faz i powierzchni granicznej, co można wyrazić następującym równaniem kinetycznym:

$$\frac{dc}{dt} = \kappa \frac{V_r}{V_{r_0}} \frac{d_{r_0}}{d_r} \left(\frac{V_{z_0}}{V_z} c_{A_0} - 2c \right)^2, \quad (4.1)$$

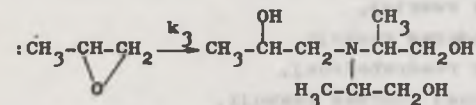
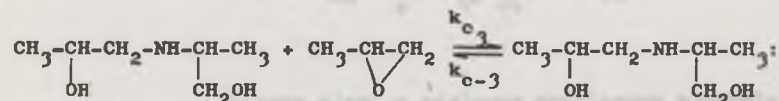
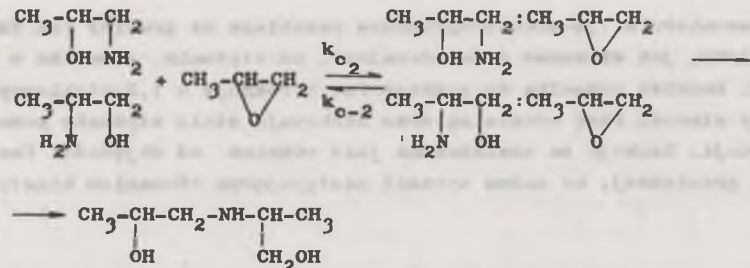
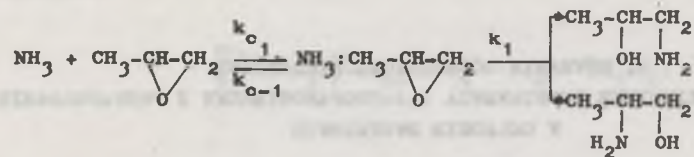
w którym:

- c_{A_0} - stężenie początkowe amoniaku w fazie zwartej,
- c - stężenie 1,2-propanodiaminy w fazie zwartej,
- V_{z_0} - objętość początkowa fazy zwartej,
- V_z - objętość fazy zwartej podczas reakcji,
- V_{r_0} - objętość początkowa fazy rozdrobnionej,
- V_r - objętość fazy rozdrobnionej podczas reakcji,
- d_{r_0} - średnica kulek fazy rozdrobnionej na początku reakcji,
- d_r - średnica kulek fazy rozdrobnionej podczas reakcji,
- t - czas reakcji,
- κ - stała szybkości reakcji.

Produkt reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem, powstający na granicy faz, przechodzi do fazy zwartej, w której stwierdzono po rozkładzie chlorków obecność 1,2-propanodiaminy. Dlatego stężenie amoniaku określono zgodnie z wyrażeniem występującym we wzorze (4.1) w nawiasie. Podczas reakcji następuje nieznaczne powiększenie objętości fazy zwartej wyrażone stosunkiem objętości V_{z_0}/V_z oraz zmniejszenie objętości fazy rozdrobnionej wskutek reakcji 1,2-dichloropropanu.

Przeprowadzono badania nad kinetyką reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem, propanoloaminą i dipropanoloaminą w układzie dwufazowym. Układ dwufazowy otrzymano przez dodatek benzenu, przez co uzyskano podział między reagentami. 1,2-Epoksypropan znajdował się w fazie benzenowej a amoniak, propanoloamina i dipropanoloamina w fazie wodnej.

Reakcje te w układzie dwufazowym można przedstawić za pomocą ogólnych schematów:

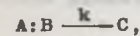
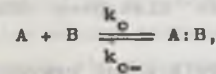


w których:

- k_1 - stała szybkości reakcji tworzenia się propanoloaminy,
- k_2 - stała szybkości reakcji tworzenia się dipropanoloaminy,
- k_3 - stała szybkości reakcji tworzenia się tripropanoloaminy,
- k_{o1} - współczynnik przenikania amoniaku i 1,2-epoksypropanu, tworzących parę na granicy faz,
- k_{o-1} - współczynnik przenikania od granicy faz amoniaku i 1,2-epoksypropanu pochodzących z rozpadu pary,
- k_{o2} - współczynnik przenikania propanoloaminy i 1,2-epoksypropanu tworzących parę na granicy faz,
- k_{o-2} - współczynnik przenikania od granicy faz propanoloaminy i 1,2-epoksypropanu pochodzących z rozpadu pary,
- k_{o3} - współczynnik przenikania dipropanoloaminy i 1,2-epoksypropanu tworzących parę na granicy faz,

k_{o-3} - współczynnik przenikania od granicy faz dipropanoloaminy i 1,2-epoksypropanu pochodzących z rozpadu pary.

Według Northa [234] reakcje w układzie dwufazowym można przedstawić schematycznie w następujący sposób:



gdzie:

- A, B - reagenty znajdujące się w dwóch fazach różnych,
- A:B - reagenty znajdujące się na granicy faz i tworzące parę,
- k_o - współczynnik przenikania reagentów do granicy faz,
- k_{o-} - współczynnik przenikania reagentów od granicy faz,
- C - produkt reakcji,
- k - stała szybkości reakcji.

Szybkość reakcji z uwzględnieniem przenikania reagentów North określili następującym równaniem:

$$\frac{dc}{dt} = k \left(\frac{k_o}{k + k_{o-}} \right) [A] [B] = \mathcal{K} [A] [B]. \quad (4.2)$$

Wyrażenie \mathcal{K} stanowi stałą szybkości reakcji oznaczoną eksperymentalnie. Określona ona jest przez współczynniki przenikania i stałą szybkości reakcji. Wyróżnić można jej dwie postacie ekstremalne uzależnione od względnych wartości współczynnika przenikania reagentów i stałej szybkości reakcji.

Jeżeli $k \gg k_{o-}$, wówczas mówimy, że reakcja zależy od szybkości przenikania reagentów. W przypadku odwrotnym - reakcja przebiega w zakresie kinetycznym.

W przeprowadzanych reakcjach w układzie dwufazowym warunki zostały tak dobrane, że reagenty znajdują się w oddzielnych fazach, a reakcja zajść może tylko na granicy faz. W związku z tym szybkość reakcji zależy nie tylko od stężenia reagentów w obydwu fazach, ale i od wielkości powierzchni granicznej między fazami, które oznaczono przez:

- S - powierzchnia graniczna między fazami podczas przebiegu reakcji,
- S_o - powierzchnia początkowa między fazami.

Gdy powierzchnia graniczna między fazami nie ulega zmianie podczas reakcji, to stosunek S/S_o równa się jedności. Zmniejszanie względnie zwiększanie się powierzchni odzwierciedla szybkość reakcji.

Fazę zwartą stanowi faza wodna, w której rozpuszczony jest amoniak, propanoloamina, dipropanoloamina i tripropanoloamina. Fazą drugą jest

50-procentowy roztwór 1,2-epoksypropanu w benzenu. Dodatek benzenu zapewnia rozdział reagujących substratów między fazy. Podczas mieszania ta druga faza ulega rozdrobnieniu, tworząc zbiór kropeł w kształcie drobnych kulek. Ze względu na intensywne mieszanie obu faz przepływ reagentów odbywa się konwekcyjnie a nie konduktywnie, a więc w sposób nietypowy dla dyfuzji.

Powierzchnia styku między fazami określona jest sumą powierzchni wszystkich kulek. Związek między powierzchnią, objętością fazy i średnią średnicą wszystkich kulek przedstawia się następująco:

$$S = \frac{6V_r}{\bar{d}_r} \quad (4.3)$$

gdzie:

V_r - objętość fazy rozdrobnionej podczas reakcji,

\bar{d}_r - średnia średnica kulek fazy rozdrobnionej.

Zależność między powierzchnią a średnicą kulek ma przebieg hiperboliczny. Popełnienie nieznacznego błędu w pomiarze średnicy kulek powoduje przy tym rozdrobnieniu, jakie ma miejsce podczas reakcji, bardzo duże odchylenia w wielkości powierzchni.

Określenie wielkości kulek metodą statystyczną, przy danym poziomie istotności, wiąże się z ryzykiem popełnienia błędu.

Zmianę powierzchni styku faz, wywołaną zmianą średnicy kulek podczas reakcji, określono w niniejszej pracy przez modelowanie jej w równaniu kinetycznym zachodzącego procesu.

Stosunek zmiany powierzchni można wyrazić równaniem:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{V_r \bar{d}_{r0}}{V_{r0} \bar{d}_r} \quad (4.4)$$

w którym:

V_{r0} - objętość początkowa fazy rozdrobnionej,

\bar{d}_{r0} - średnia średnica początkowa kulek.

Równania kinetyczne w przypadku powstawania trzech produktów tzn. propanoaloaminy, di- i tripropanoaloaminy

Szybkość nagromadzania się propanoaloaminy w fazie zwartej, w wyniku reakcji na granicy faz 1,2-epoksypropanu z amoniakiem, równa się różnicy między szybkością tworzenia się propanoaloaminy a szybkością tworzenia się dipropanoaloaminy zgodnie z równaniem:

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{dc_{DD}}{dt} - \frac{dc_{DD}}{dt} = \mathcal{K}_1 \frac{S}{S_0} c_A c_B - \mathcal{K}_2 \frac{S}{S_0} c_M c_B, \quad (4.5)$$

w którym:

\mathcal{K}_1 - stała szybkości reakcji tworzenia się propanoaloaminy,

\mathcal{K}_2 - stała szybkości reakcji tworzenia się dipropanoaloaminy.

Szybkość nagromadzania się dipropanoaloaminy w fazie zwartej, w wyniku reakcji na granicy faz 1,2-epoksypropanu z propanoaloaminą, równa się różnicy między szybkością tworzenia się dipropanoaloaminy a szybkością tworzenia się tripropanoaloaminy, zgodnie z równaniem

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{dc_{DD}}{dt} - \frac{dc_T}{dt} = \mathcal{K}_2 \frac{S}{S_0} c_D c_M - \mathcal{K}_3 \frac{S}{S_0} c_D c_B, \quad (4.6)$$

w którym:

\mathcal{K}_3 - stała szybkości reakcji tworzenia się tripropanoaloaminy.

Szybkość tworzenia się tripropanoaloaminy na granicy faz, stanowiącej ostatni człon szeregu reakcyjnego, jest równoznaczna z szybkością nagromadzania jej w fazie zwartej, zgodnie z równaniem

$$\frac{dc_T}{dt} = \mathcal{K}_3 \frac{S}{S_0} c_D c_B, \quad (4.7)$$

Objętości faz podczas reakcji ulegają zmianie, tzn. objętość fazy zwartej V_z powiększa się, natomiast rozdrobnionej V_r zmniejsza się, a stężenia w nich poszczególnych składników po dowolnym czasie t spełniają następujące równania:

$$\frac{V_{z0}}{V_z} c_{A0} = c_A + c_M + c_D + c_T, \quad (4.8)$$

$$\frac{V_{r0}}{V_r} c_{B0} = c_B + \frac{V_z}{V_r} (c_M + 2c_D + 3c_T). \quad (4.9)$$

Stężenia w układzie dwufazowym wyrażone przez c_{A0} , c_A , c_M , c_D i c_T odnoszą się do fazy zwartej. Stężenie wyrażone przez c_{B0} i c_B dotyczą fazy rozdrobnionej.

Szybkość tworzenia się propanoaloaminy na granicy faz określa równanie:

$$\frac{dc_{MM}}{dt} = \mathcal{K}_1 \frac{S}{S_0} c_A c_B, \quad (4.10)$$

które po podstawieniu S/S_0 , c_A i c_B wartościami wyrażonymi za pomocą równań (4.4), (4.8) i (4.9) przekształca się w równanie kinetyczne na szybkość tworzenia się propanoalaminy:

$$\frac{dc_{MM}}{dt} = \mathcal{K}_1 \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} \left(\frac{v_{zo}}{v_{ro}} c_{Ao} - c_M - c_D - c_T \right) \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D + 3c_T) \right]. \quad (4.11)$$

Szybkość tworzenia się dipropanoalaminy na granicy faz określa równanie:

$$\frac{dc_{DD}}{dt} = \mathcal{K}_2 \frac{S}{S_0} c_M c_B, \quad (4.12)$$

które po podstawieniu S/S_0 i c_B wartościami wyrażonymi za pomocą równań (4.4) i (4.9) przekształca się w równanie kinetyczne na szybkość tworzenia się dipropanoalaminy:

$$\frac{dc_{DD}}{dt} = \mathcal{K}_2 \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} c_M \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D + 3c_T) \right]. \quad (4.13)$$

Po podstawieniu po prawej stronie równania (4.5) wartości określonych w równaniach (4.11) i (4.13) otrzymano równanie na szybkość nagromadzenia się w fazie zwartej propanoalaminy

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{d_{ro}}{d_r} \left[\mathcal{K}_1 \left(\frac{v_{zo}}{v_z} c_{Ao} - c_M - c_D - c_T \right) - \mathcal{K}_2 c_M \right] \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D + 3c_T) \right], \quad (4.14)$$

gdzie:

V_{zo} - objętość początkowa fazy zwartej.

Natomiast po podstawieniu po prawej stronie równania (4.6) wartości określonych w równaniach (4.13) i (4.16) otrzymano równanie na szybkość nagromadzenia się w fazie zwartej dipropanoalaminy

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} (\mathcal{K}_2 c_M - \mathcal{K}_3 c_D) \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D + 3c_T) \right]. \quad (4.15)$$

Równanie (4.7) na szybkość tworzenia się tripropanoalaminy przekształcone przez podstawienie S/S_0 i c_B wartościami wyrażonymi za pomocą równań (4.4) i (4.9) i sprowadzone do postaci:

$$\frac{dc_T}{dt} = \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} \mathcal{K}_3 \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D + 3c_T) \right]. \quad (4.16)$$

Równania kinetyczne w przypadku tworzenia się dwóch produktów,
t.j. propanoalaminy i dipropanoalaminy

Równanie (4.5) obowiązuje również i w tym przypadku dla szybkości nagromadzenia się propanoalaminy w fazie zwartej.

Natomiast szybkość tworzenia się dipropanoalaminy na granicy faz, stanowiącej w tym przypadku człon ostatni szeregu reakcyjnego, jest równoznaczna z szybkością jej nagromadzenia się w fazie zwartej, zgodnie z równaniem:

$$\frac{dc_{DD}}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = \mathcal{K}_2 \frac{S}{S_0} c_M c_B. \quad (4.17)$$

Bilans składników mieszaniny reakcyjnej jest zgodny z następującymi równaniami:

$$\frac{v_{zo}}{v_z} c_{Ao} = c_A + c_M + c_D, \quad (4.18)$$

$$\frac{v_{zo}}{v_r} c_{Bo} = c_B + \frac{v_z}{v_r} (c_M + 2c_D). \quad (4.19)$$

Szybkość tworzenia się na granicy faz propanoalaminy, po podstawieniu w równaniu (4.10) S/S_0 , c_A i c_B wartościami wziętymi z równań (4.4), (4.18) i (4.19), określono następującym równaniem:

$$\frac{dc_{MM}}{dt} = \mathcal{K}_1 \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} \left(\frac{v_{zo}}{v_z} c_{Ao} - c_M - c_D \right) \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D) \right]. \quad (4.20)$$

Po podstawieniu po prawej stronie równania (4.5) wartości określonych w równaniach (4.20) i (4.22), otrzymano równanie na szybkość nagromadzenia się w fazie zwartej propanoalaminy

$$\frac{dc_M}{dt} = \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} \left[\mathcal{K}_1 \left(\frac{v_{zo}}{v_z} c_{Ao} - c_M - c_D \right) - \mathcal{K}_2 c_M \right] \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D) \right]. \quad (4.21)$$

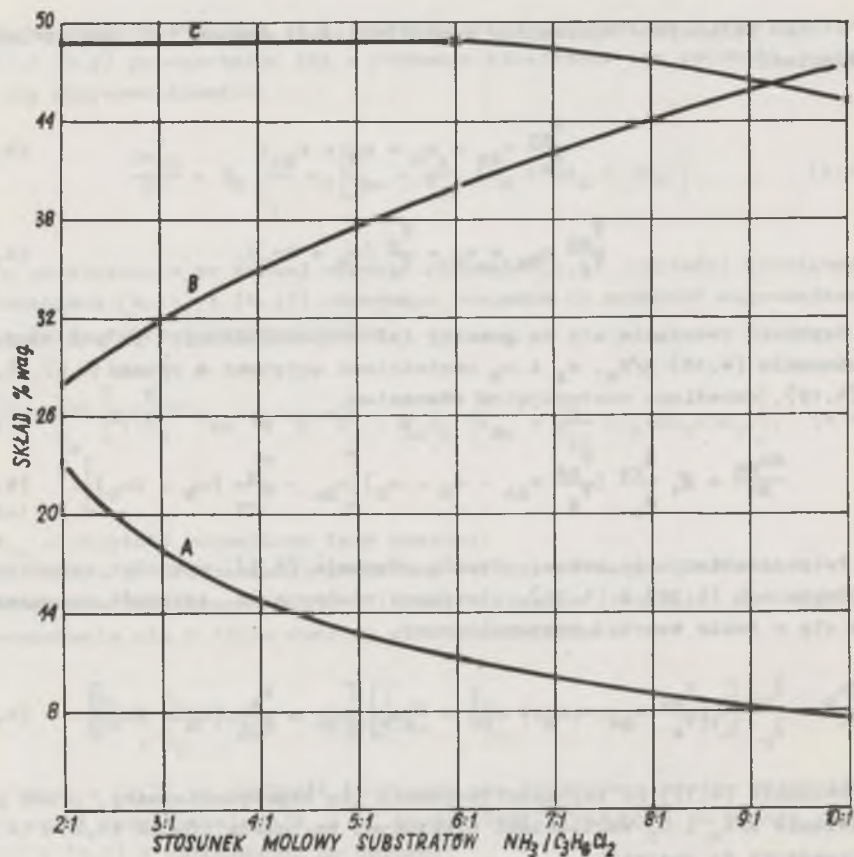
Równanie (4.17) na szybkość tworzenia się dipropanoalaminy, przez podstawienie S/S_0 i c_B wartościami wyrażonymi za pomocą równań (4.4) i (4.19), sprowadzone do postaci:

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{\bar{d}_{ro}}{d_r} \mathcal{K}_2 \left[c_{Bo} - \frac{v_z}{v_{ro}} (c_M + 2c_D) \right] c_M. \quad (4.22)$$

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

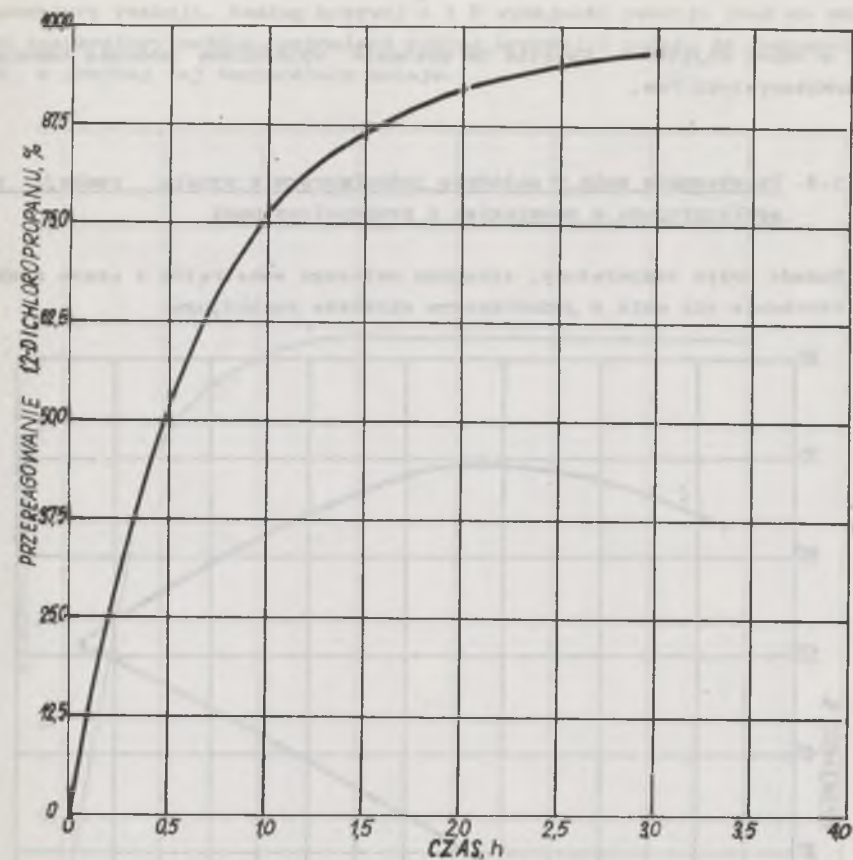
5.1. Powstawanie 1,2-propanodiaminy w układzie jednofazowym w wyniku reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem

W celu zbadania wpływu ograniczenia przebiegu reakcji do obszaru na granicy faz przeprowadzono ją najpierw w układzie jednorodnym. Jednorod-



Rys. 1. Wpływ stosunku molowego $NH_3/C_3H_6Cl_2$ na skład mieszaniny jednorodnej

A - 1,2-dichloropropan, B - 25-procentowy roztwór amoniaku, C - metanol



Rys. 2. Wpływ czasu reakcji na stopień przereagowania amoniaku z 1,2-dichloropropanem w układzie jednofazowym, w temperaturze 403 K przy stosunku molowym $NH_3/C_3H_6Cl_2 = 10:1$

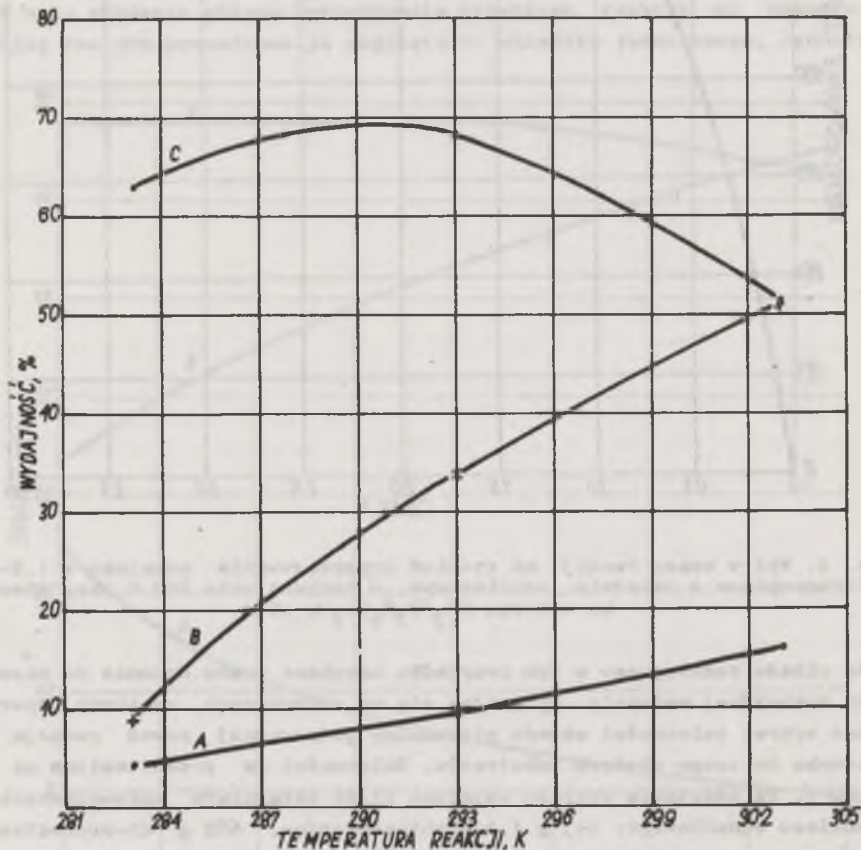
ność układu reakcyjnego w tym przypadku uzyskano przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej metanolu. Opierając się na otrzymanych wynikach sporządzono wykres zależności składu mieszaniny jednorodnej przed reakcją od stosunku molowego użytych substratów. Zależności te przedstawiono na rysunku 1. Na podstawie wykresu ustalono ilość składników wprowadzonych do autoklawu wahadłowego: 113 g 1,2-dichloropropanu, 682 g 25-procentowego roztworu amoniaku i 711 g metanolu. Wyniki reakcji przedstawiono na rysunku 2.

Porównując wyniki reakcji w układzie jednofazowym (rys. 2) z reakcją w układzie dwufazowym (rys. 19, krzywa B) stwierdzono, że reakcja w pierwszym przypadku zachodzi nieco wolniej niż w drugim. Świadczy to o bardziej sprzyjających warunkach w przypadku reakcji na granicy faz aniżeli reak-

cji w całej objętości. Kwestia ta zostanie wyjaśniona podczas omawiania charakterystyki faz.

5.2. Powstawanie amin w układzie jednofazowym w wyniku reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem i propanoloaminami

Badano wpływ temperatury, stosunku molowego substratów i czasu reakcji na tworzenie się amin w jednofazowym układzie reakcyjnym.

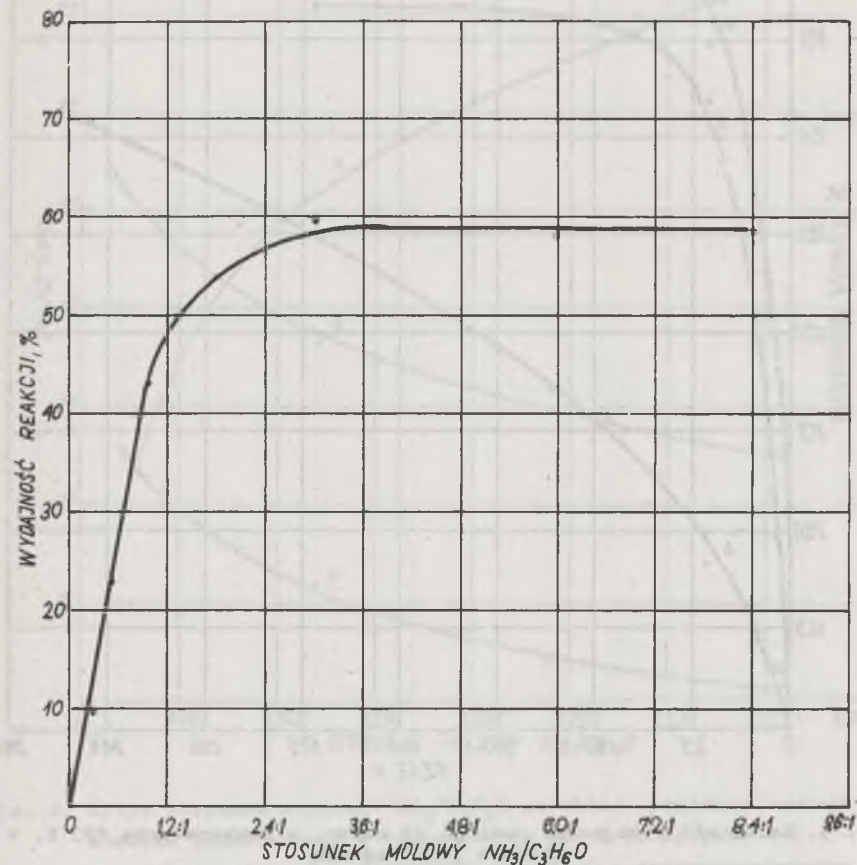


Rys. 3. Wpływ temperatury na wydajność reakcji w układzie jednofazowym, czas reakcji 1 h

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1,3$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Wpływ temperatury na wydajność reakcji zilustrowano na rysunku 3, z którego wynika, że wydajność zależy od stosunku molowego substratów i od

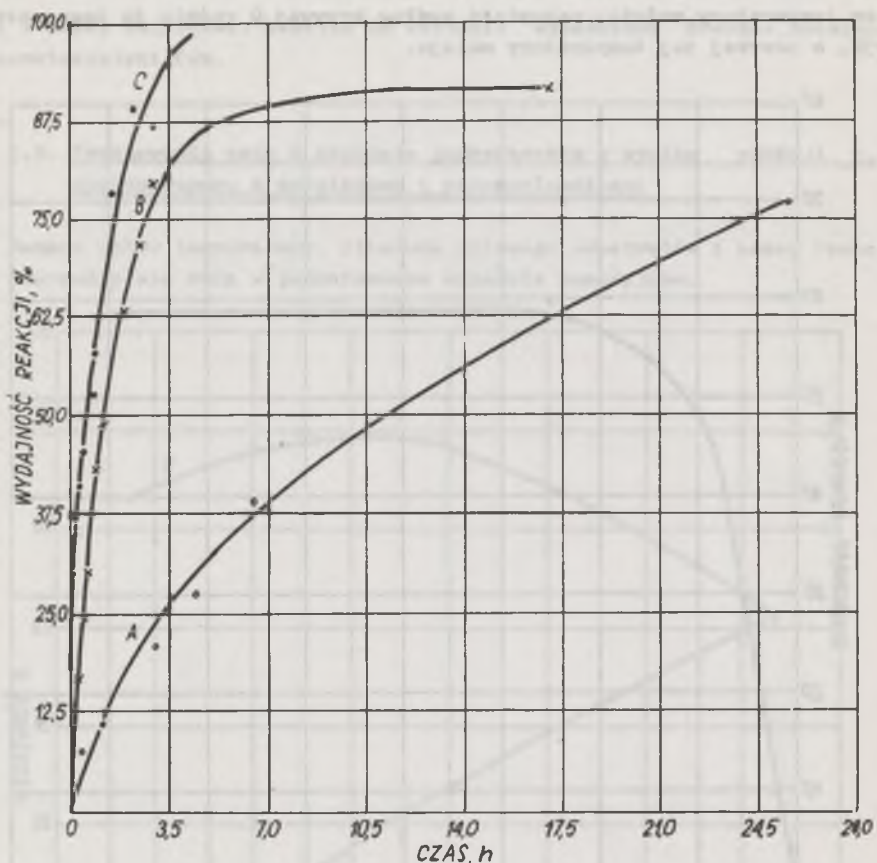
temperatury reakcji. Według krzywej A i B wydajność reakcji wraz ze wzrostem temperatury rośnie, natomiast według krzywej C rośnie do temperatury 293K, a powyżej tej temperatury maleje.



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ na wydajność reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K po czasie reakcji 1 h

Na wydajność reakcji, oprócz temperatury, wpływa stosunek molowy substratów - $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. (W dalszej treści przez pojęcie stosunek molowy substratów należy rozumieć stosunek molowy $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Z przedstawionej zależności (rys. 4) wynika, że wydajność reakcji wzrasta do stosunku molowego substratów, wynoszącego 1,7:1.

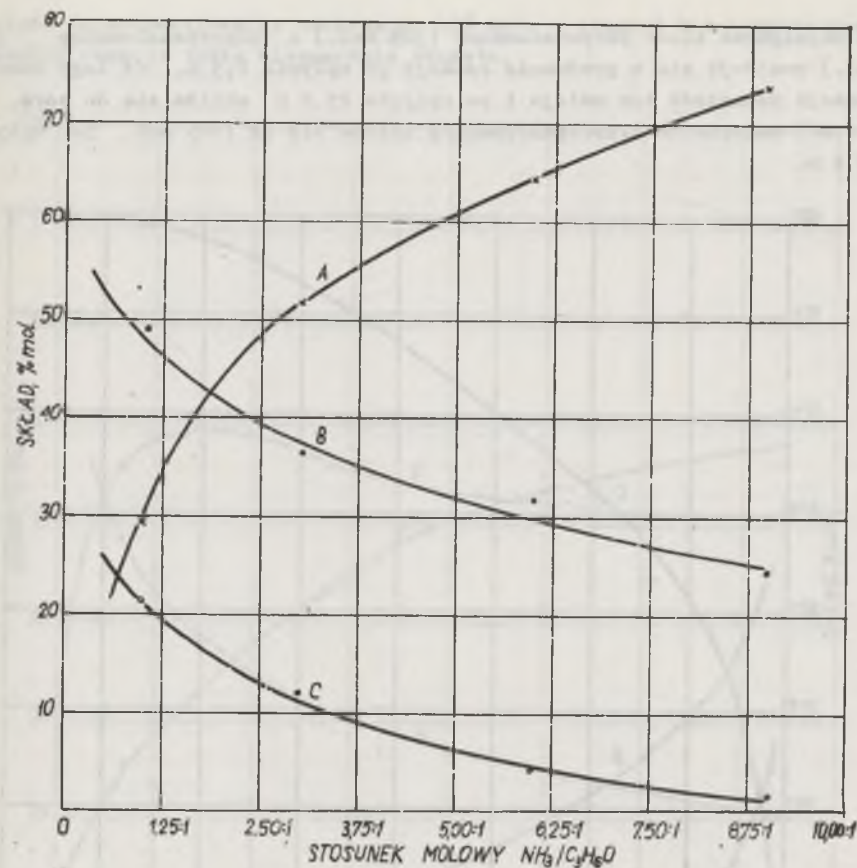
Na wydajność produktu wpływa również czas reakcji. Zależność tę przedstawiono na rysunku 5. W przypadku stosunku molowego substratów 1:3 (krzywa A) szybkość reakcji jest najmniejsza w porównaniu z szybkością reakcji przy stosunku substratów równomolowym i 6:1 (krzywa B i C). Po upływie 25,5 h uzyskano wydajność 76,8%. Przy stosunku równomolowym substratów



Rys. 5. Zależność wydajności reakcji od czasu w temperaturze 293 K, w układzie jednofazowym

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

(krzywa B) reakcja przebiega ze stałą szybkością w ciągu 1,75 h, następnie maleje i po 6,94 h reakcja prawie ustaje. Wydajność reakcji wynosi 92%. Przy stosunku molowym substratów 6:1 reakcja przebiega ze stałą szybkością aż do jej zakończenia i jest większa niż przy stosunku równomolowym. Gdyby produkt reakcji był jednorodny, wówczas na podstawie tych zależności można by wytypować optymalne parametry procesu. Jednakże w związku z tym, że w produkcie jest więcej składników, należy też dysponować większą ilością danych. Przez destylację rozdzielono produkt na trzy frakcje: propanoloaminę, dipropanoloaminę i tripropanoloaminę bez wnikania w ich strukturę. Stwierdzono przy tym, że na skład produktu wywiera wpływ stosunek molowy substratów. Zależność tę przedstawiono na rysunku 6.



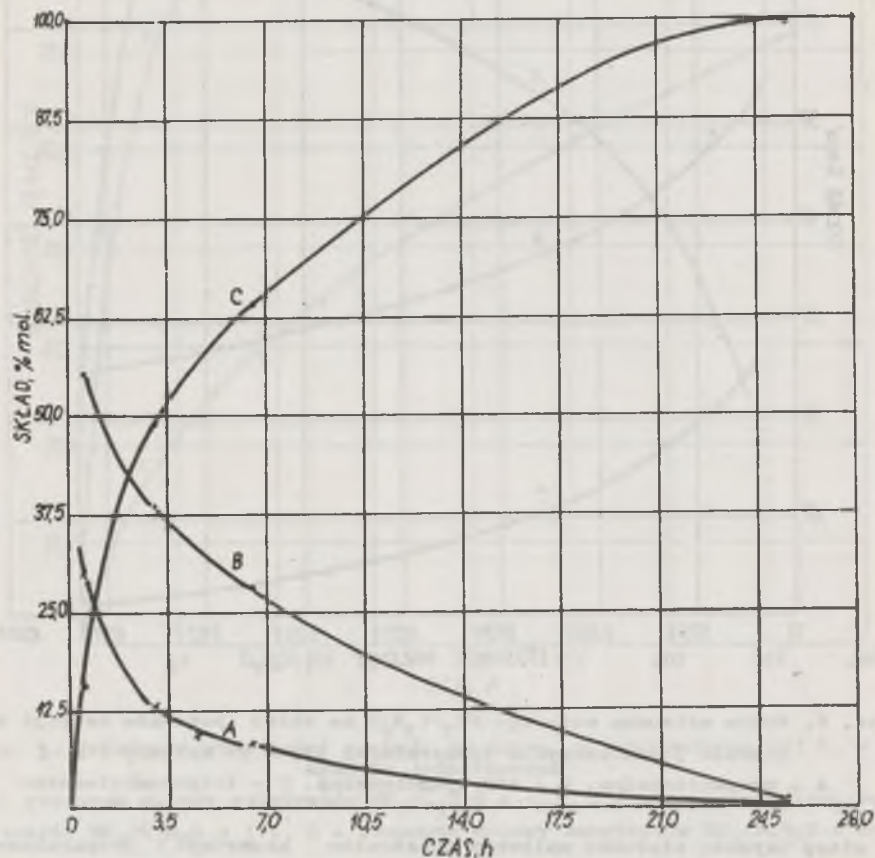
Rys. 6. Wpływ stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ na skład produktu reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K po upływie 1 h

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

W miarę wzrostu stosunku molowego substratów zawartość propanoloaminy wzrasta (krzywa A). Przy stosunku molowym substratów równym 1:1 zawartość propanoloaminy w produkcie wynosi 29% mol, a przy stosunku molowym 9:1 - 74% mol. Odwrotnie sprawa przedstawia się z di- i tripropanoloaminą. Im stosunek molowy substratów jest wyższy, tym ich zawartość w produkcie jest niższa. Produkt otrzymany w przypadku stosunku równomolowego substratów zawiera 49% mol. dipropanoloaminy, a przy stosunku molowym substratów 9:1 - 25% mol. Natomiast tripropanoloaminy te same produkty zawierają odpowiednio 21% mol. i 1% mol.

Na skład produktów reakcji wywiera duży wpływ czas reakcji. Na rysunku 7 przedstawiono zmianę składu produktu, otrzymanego przy stosunku molowym substratów równym 1:3, w zależności od czasu reakcji. Z rysunku wynika,

że największa ilość propanoloaminy (30% mol.) i dipropanoloaminy (55% mol.) znajduje się w produkcie reakcji po upływie 0,5 h. Od tego momentu reakcji zawartość ich maleje i po upływie 25,6 h zbliża się do zera. Zawartość maksymalna tripropanoloaminy zbliża się do 100% mol. po upływie 25,6 h.

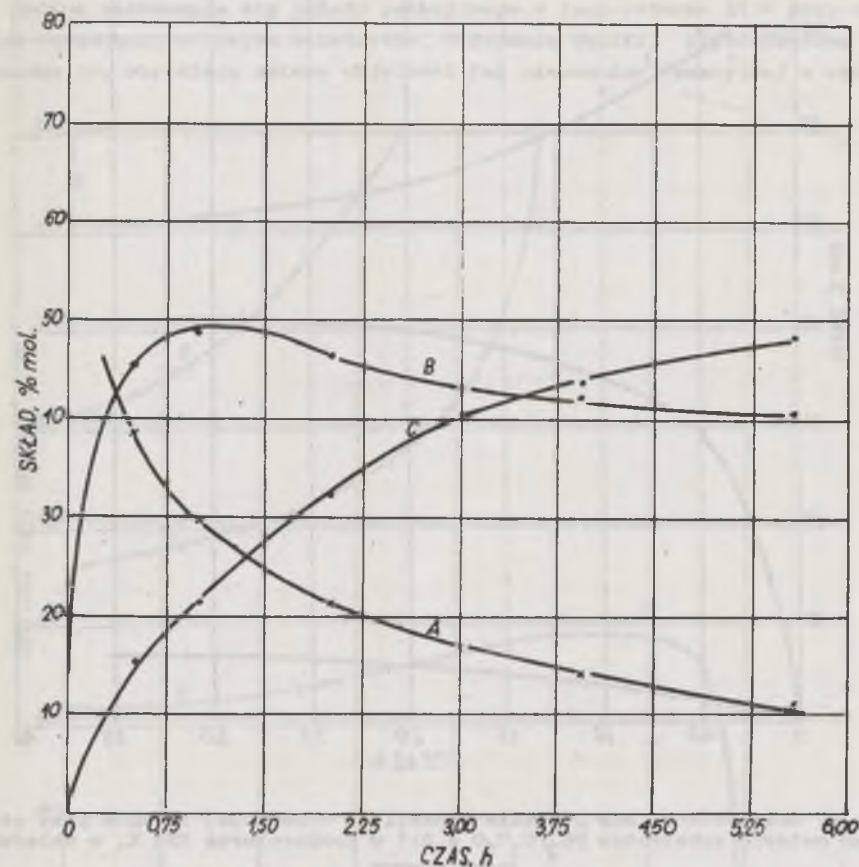


Rys. 7. Zależność składu produktu reakcji od czasu jej trwania przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$ w temperaturze 293 K w układzie jednofazowym

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

Na rysunku 8 przedstawiono zmianę w zależności od czasu reakcji składu produktu, otrzymanego przy równomolowym stosunku substratów. Najwyższa zawartość propanoloaminy w produkcie wynosi 46% mol. i w trakcie dalszej reakcji maleje. Dipropanoloamina po upływie 1,4 h osiąga zawartość maksymalną 49% mol. i następnie do zakończenia reakcji maleje do 41% mol. Za-

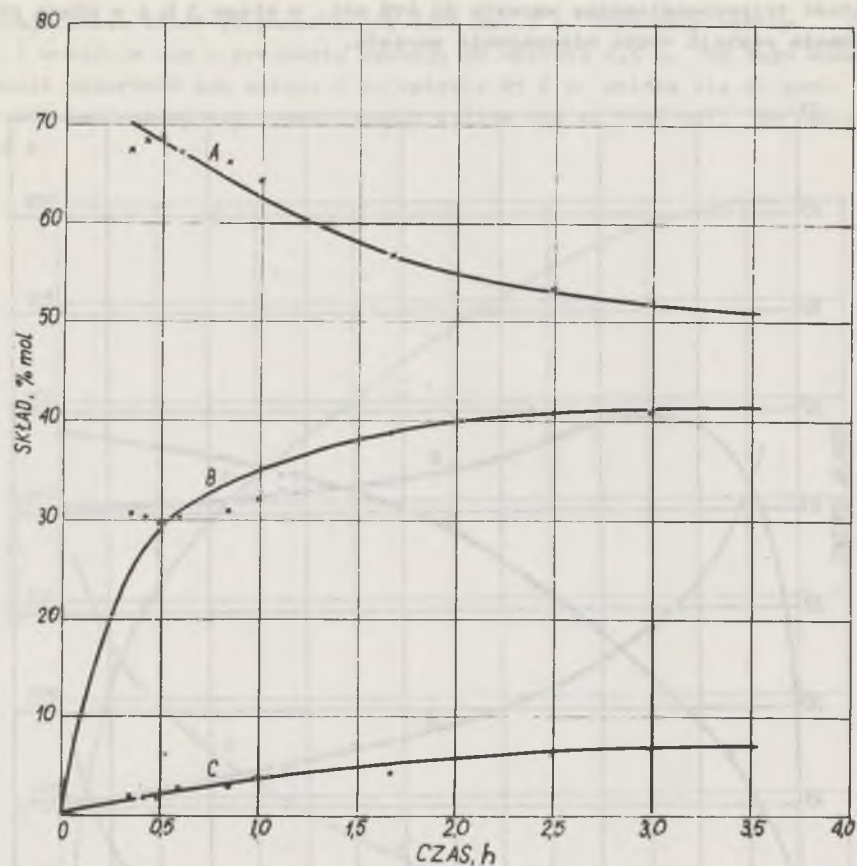
wartość tripropanoloaminy wzrasta do 40% mol. w ciągu 3 h i w miarę przedłużania reakcji tylko nieznacznie wzrasta.



Rys. 8. Zależność składu produktu reakcji od czasu jej trwania przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$ w temperaturze 293 K, w układzie jednofazowym

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

Inny skład produktu uzyskano w temperaturze 293 K, przy stosunku molowym substratów 6:1. Wyniki przedstawiono na rysunku 9. Maksymalną zawartość propanoloaminy (68% mol.) w mieszaninie reakcyjnej otrzymano po upływie 0,5 h, przedłużanie czasu reakcji do 2,5 h spowodowało spadek do wartości 53% mol. Dipropanoloamina stanowiła w produkcie reakcji 41% mol. po upływie 3 h, maksymalną ilość tripropanoloaminy (6% mol.) uzyskano po 2,5 h, w dalszym ciągu reakcji zawartość jej nie ulega zmianie.



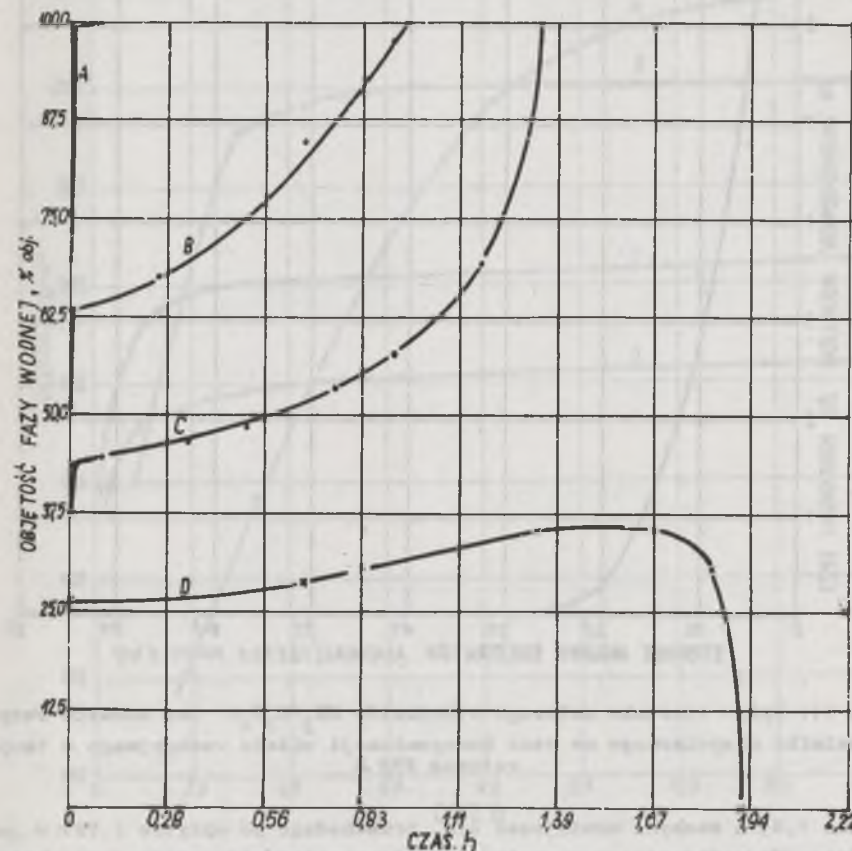
Rys. 9. Zależność składu produktu reakcji od czasu jej trwania przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$ w temperaturze 293 K, w układzie jednofazowym

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

Na podstawie przedstawionych wyników można wytypować optymalne parametry otrzymywania propanoloamin w wyniku reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem, propanoloaminą i dipropanoloaminą. Najodpowiedniejszą temperaturą reakcji jest 293 K przy stosunku molowym substratów 6:1, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury reakcji maleje zawartość propanoloaminy w produkcie. Wzrost temperatury przyspiesza tworzenie się tripropanoloaminy, która w przypadku niższego stosunku molowego substratów niż 6:1 reaguje dalej z 1,2-epoksypropanem, tworząc produkt uboczny. Czas reakcji i stosunek molowy substratów zależy od żądanego składu produktu. Te dwa parametry można ustalić z rysunków 5, 7-9, przedstawiających zależności: wydajność - czas reakcji i skład - czas reakcji.

5.2.1. Charakterystyka jednofazowego układu reakcyjnego 1,2-epoksypropan - amoniak, propanoloamina i dipropanoloamina

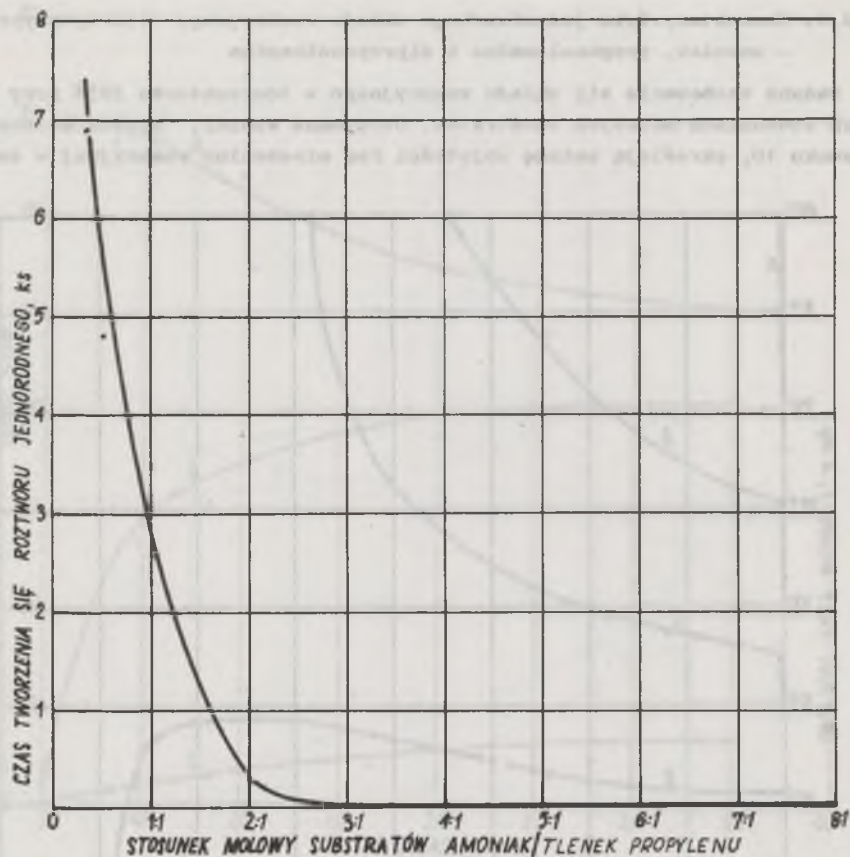
Badano zachowanie się układu reakcyjnego w temperaturze 293K przy różnych stosunkach molowych substratów. Otrzymane wyniki, przedstawione na rysunku 10, określają zmianę objętości faz mieszaniny reakcyjnej w czasie.



Rys. 10. Wpływ czasu reakcji na objętość faz w temperaturze 293 K bez dodatku rozpuszczalnika niepolarnego

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 2:1$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:2$, D - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$

Przy stosunkach molowych substratów $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 2:1, 1:1, 1:2$ mieszanina po upływie czasu reakcji odpowiednio 0,08; 0,17 i 1,33 h przechodzi w reakcyjny układ jednofazowy wskutek rozpuszczenia się fazy organicznej w fazie wodnej. Inaczej zachowuje się mieszanina reakcyjna przy stosunku molowym 1:3. Objętość fazy wodnej do czasu reakcji 1,33 h rośnie, a po

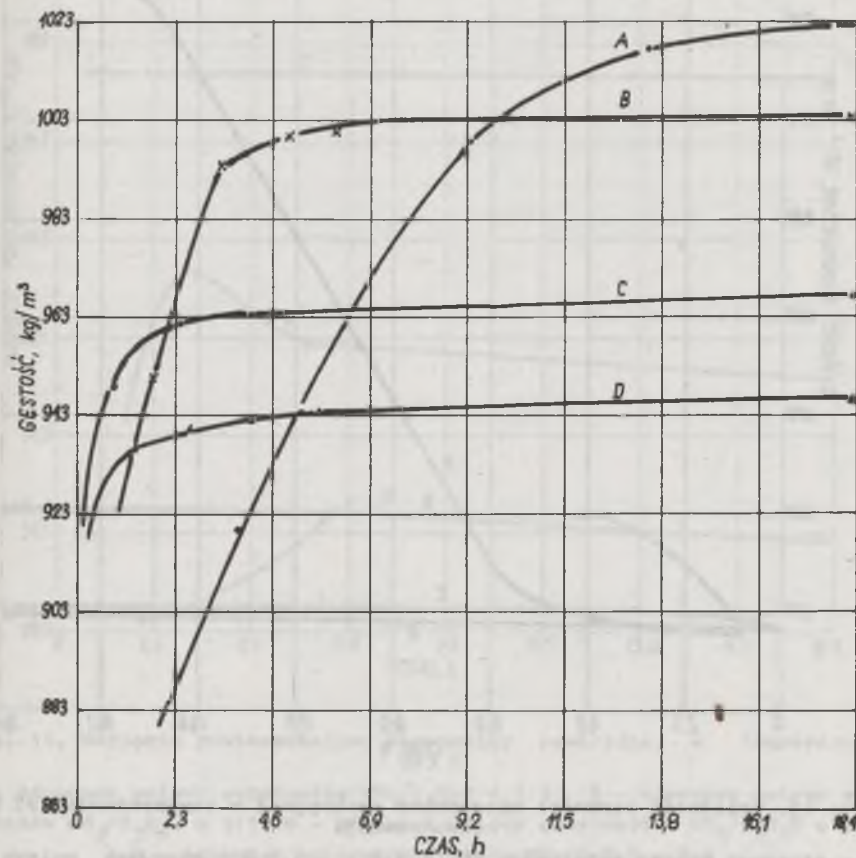


Rys. 11. Wpływ stosunku molowego substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ bez dodatku rozpuszczalnika niepolarnego na czas homogenizacji układu reakcyjnego w temperaturze 293 K

czasie 1,83 h zaczyna zmniejszać się, przechodząc po upływie 1,92 h w jedną fazę. Na podstawie tych wyników ustalono zależność czasu, po którym tworzy się układ reakcyjny jednofazowy, od stosunku molowego substratów. Im stosunek molowy amoniaku do 1,2-epoksypropanu jest wyższy, tym czas ten jest krótszy. Następnie stwierdzono, że bezpośrednio po zmieszaniu substratów w przypadku stosunku molowego niższego od 3:1 powstaje układ dwufazowy, a wyższego - jednofazowy. Istnienie dwóch faz na początku reakcji (przy stosunku molowym substratów zawartych w przedziale 1:1 do 3:1) jest zbyt krótkie, aby wpływało na jej przebieg. Wobec powyższego reakcja głównie zachodziła w układzie jednofazowym, decydującym o składzie końcowym produktów.

Mieszanka reakcyjna o stosunku molowym substratów 2:1, 1:1 i 1:2 podczas mieszania składa się ze zwartej fazy wodnej i rozdrobnionej organicznej, a przy stosunku molowym 1:3 jest odwrotnie.

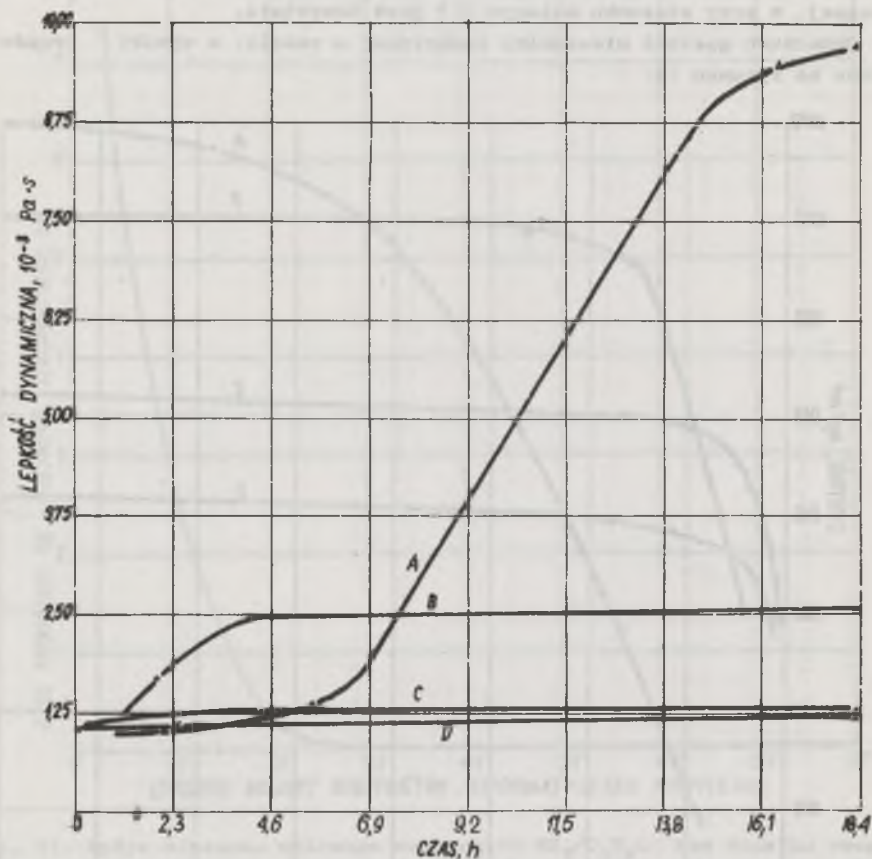
Oznaczano gęstość mieszaniny reakcyjnej w czasie, a wyniki przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Zmiana gęstości mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 293 K
 A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, D - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Przy stosunku molowym substratów 1:3 gęstość mieszaniny reakcyjnej wzrasta od 879 do 1022 kg/m^3 w przedziale czasu odpowiednio od 1,92 do 18,33 h. Przy stosunku równomolowym substratów gęstość wzrasta od 923 do 1000,3 kg/m^3 w przedziale czasu odpowiednio od 1 do 6,92 h, a przy stosunku molowym 3:1 i 6:1 gęstość wynosi odpowiednio 967 i 946 kg/m^3 i pra-

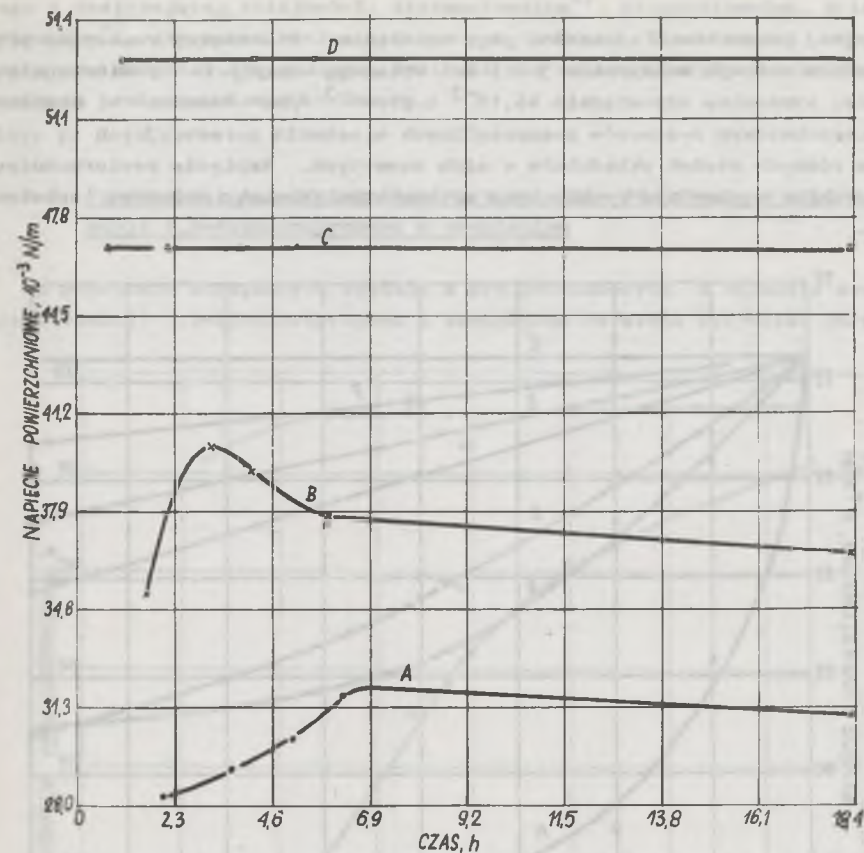
wie nie ulega zmianie po czasie reakcji 4,44 h. Im stosunek molowy substratów jest wyższy, tym gęstość mieszaniny reakcyjnej jest mniejsza.



Rys. 13. Zależność lepkości mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 293 K od czasu reakcji

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, D - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Lepkość dynamiczną mieszaniny reakcyjnej przedstawiono na rysunku 13. Lepkość badanych mieszanin reakcyjnych na początku reakcji jest w przybliżeniu jednakowa i wynosi $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Z biegiem reakcji przy stosunku molowym substratów 1:3 osiąga ona wartość $9,72 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ po upływie 18,33 h, a przy stosunku molowym substratów 1:1 - $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ po 4,44 h. Przy stosunku molowym substratów 3:1 i 6:1 lepkość mieszaniny reakcyjnej podczas reakcji nie ulega zmianie. Lepkość mieszaniny reakcyjnej jest tym mniejsza, im wyższy jest stosunek molowy substratów.



Rys. 14. Napięcie powierzchniowe mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 293 K

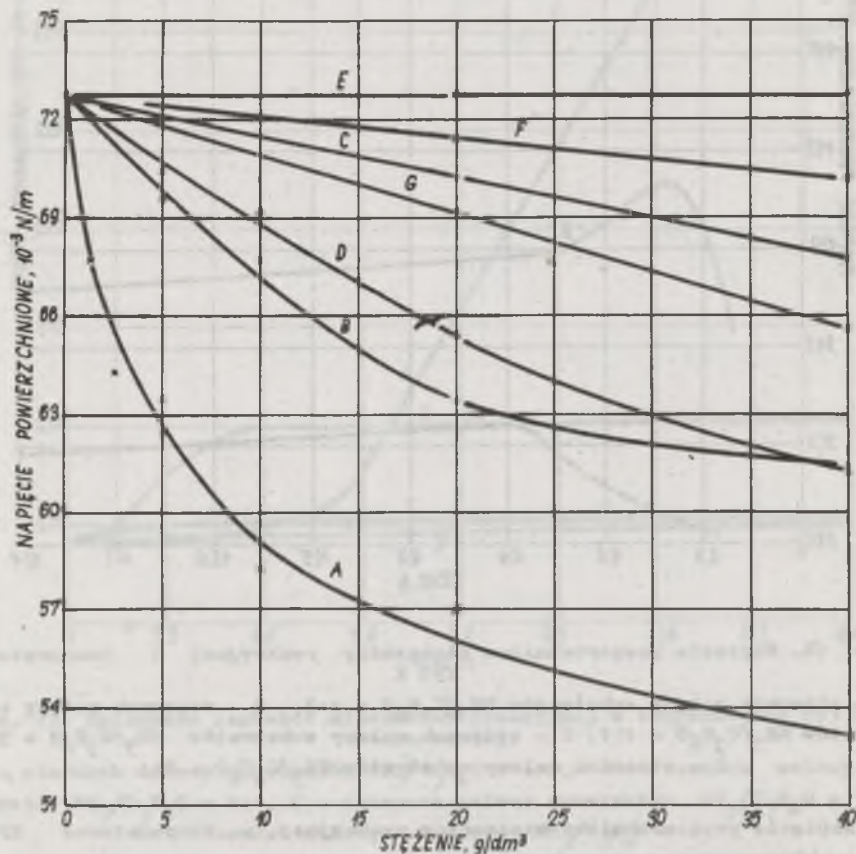
A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:3$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, D - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Napięcie powierzchniowe mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 293 K scharakteryzowano na rysunku 14.

Napięcie powierzchniowe mieszaniny poredakcyjnej przy stosunku molowym 1:3 w trakcie reakcji rośnie i po 6,39 h ustala się na poziomie $31 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, a przy stosunku molowym substratów 1:1 osiąga wartość maksymalną $40 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ po 3,33 h i następnie maleje do wartości $38 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, pozostając na tym poziomie do końca reakcji.

Wzrost napięcia na początku reakcji jest spowodowany ubytkiem ze środowiska reakcji 1,2-epoksypropanu, którego napięcie powierzchniowe wynosi $29,3 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Obniżanie się napięcia powierzchniowego przy równomolowym stosunku substratów jest spowodowane wzrostem stężenia w mieszaninie re-

akcyjnej produktów o zdolności jego obniżania. Mieszanki reakcyjne przy stosunku molowym substratów 3:1 i 6:1 wykazują napięcie powierzchniowe stałe, wynoszące odpowiednio $46,10^{-3}$ i $54,10^{-3}$ N/m. Różnice w napięciu powierzchniowym roztworów poszczególnych mieszanin poreakcyjnych są wynikiem różnych stężeń składników w nich zawartych. Napięcie powierzchniowe mieszaniny reakcyjnej rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego substratów.



Rys. 15. Wpływ stężenia na napięcie powierzchniowe

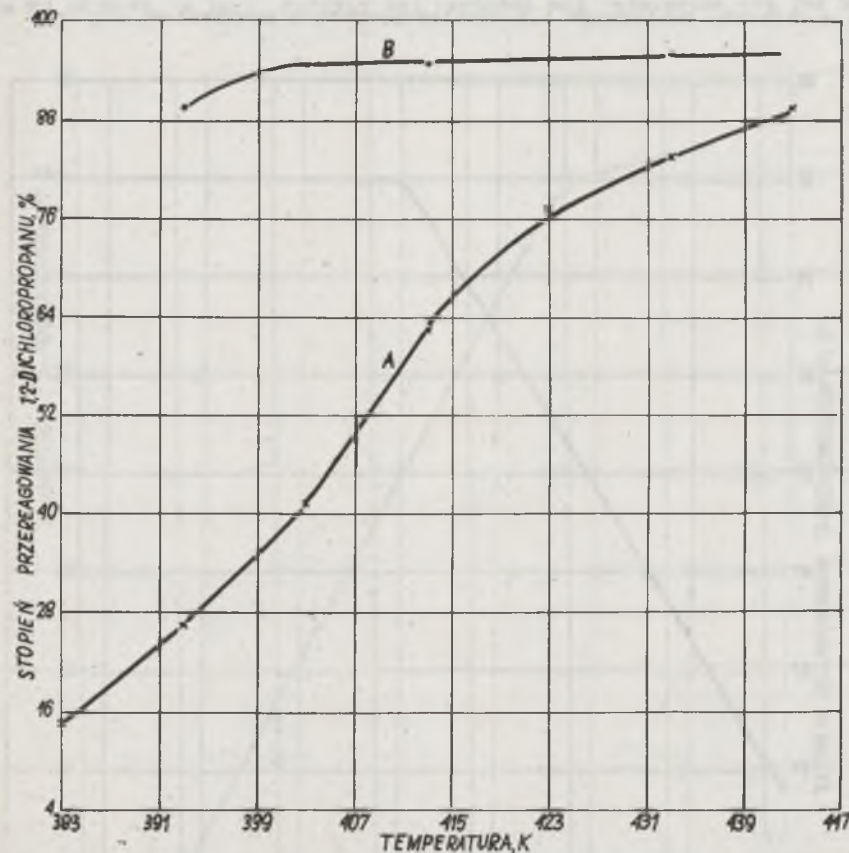
A - tripropanoamina, B - dipropanoamina, C - propanoamina, D - mieszanka o składzie: tripropanoamina - 12,1%, dipropanoamina - 46,6%, propanoamina - 41,3%, E - etanoamina, F - dietanoamina, G - tripropanoamina

Przedstawione zależności na rysunku 15 pozwoliły uszeregować wymienione związki według wzrastającej zdolności obniżania napięcia powierzchniowego.

wego w następującej kolejności: dietanoamina^{x)}, propanoamina, trietanoamina^{x)}, dipropanoamina i tripropanoamina. Etanoamina nie została wymieniona w tym szeregu, ponieważ nie wykazuje zdolności obniżania napięcia powierzchniowego roztworu.

5.3. Powstawanie 1,2-propanodiaminy w układzie dwufazowym w wyniku reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem

Na podstawie otrzymanych wyników z przeprowadzonych w układzie dwufazowym reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem ustalono optymalne parametry

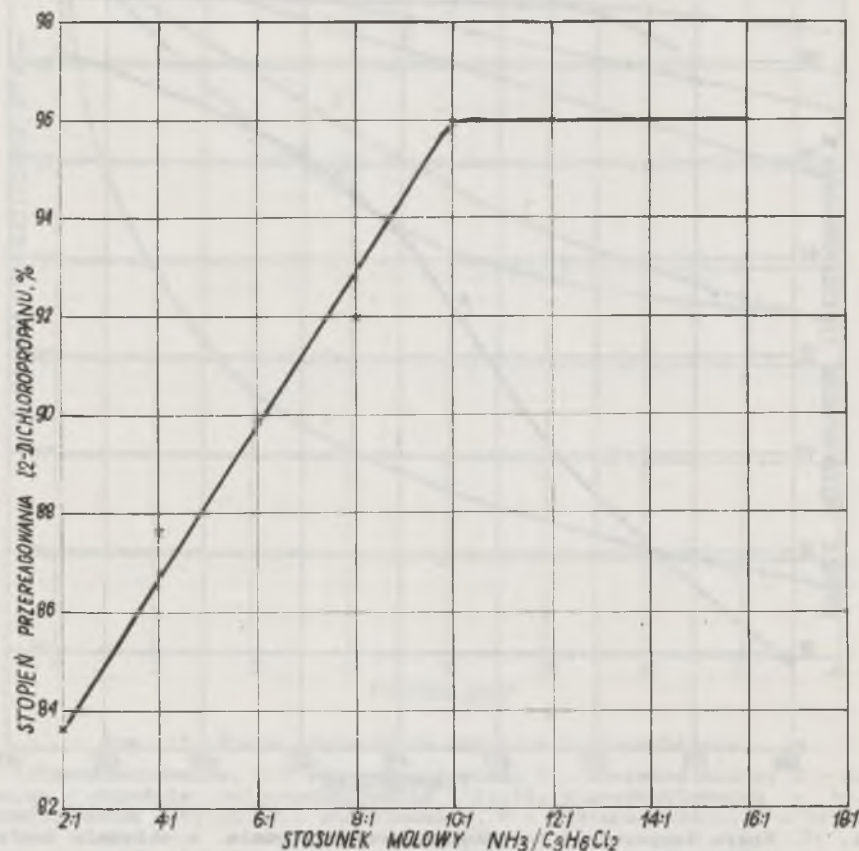


Rys. 16. Wpływ temperatury na stopień przereagowania w układzie dwufazowym 1,2-dichloropropanu z amoniakiem. Czas reakcji 5,5 h. Stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ = A - 2:1, B - 10:1

^{x)} Oznaczano dla celów porównawczych.

try reakcji. Na przebieg reakcji wywierają wpływ przede wszystkim temperatura i stosunek molowy substratów. Wraz ze wzrostem temperatury przy stałym stosunku molowym substratów szybkość reakcji rośnie. Wzrost ilości amoniaku w mieszaninie reakcyjnej powoduje szybszy przebieg zachodzących w niej procesów. Wpływ stosunku molowego i temperatury na szybkość reakcji są brane pod uwagę przy opracowywaniu optymalnych parametrów procesu. Czas reakcji nie wpływa na skład produktu, lecz wpływa na stopień przereagowania 1,2-dichloropropanu. Z 1,2-dichloropropanu przy stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$ można otrzymać 1,2-propanodiaminę z wydajnością 87%.

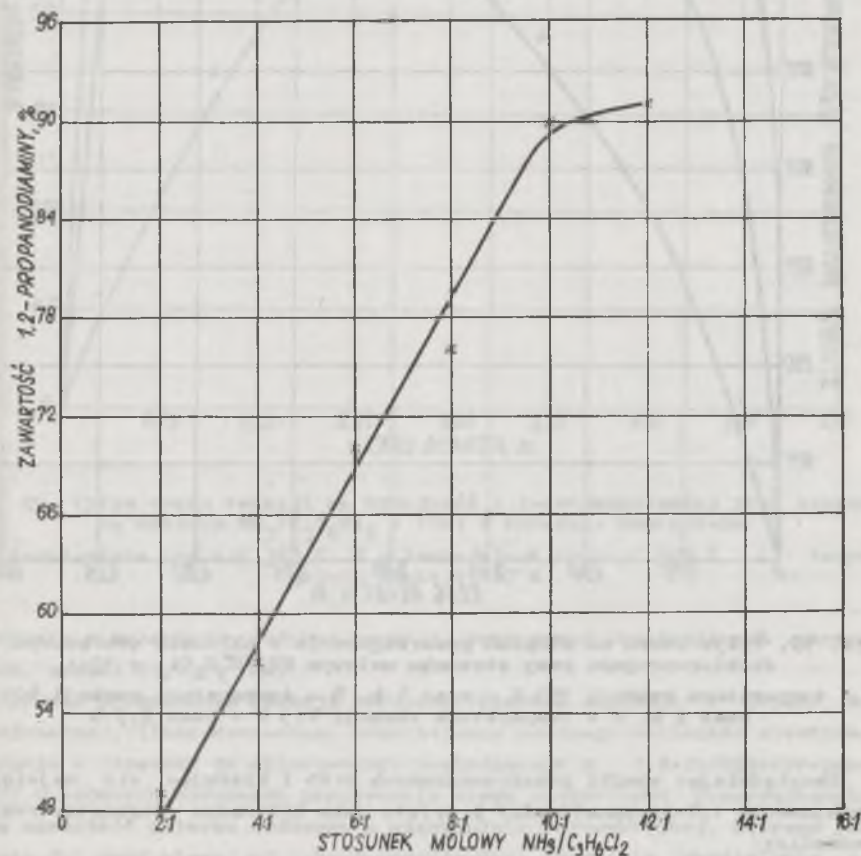
Wpływ poszczególnych parametrów na reakcję zilustrowano na rysunkach. Na rysunku 16 scharakteryzowano wpływ temperatury na stopień przereagowania w układzie dwufazowym 1,2-dichloropropanu z amoniakiem.



Rys. 17. Wpływ stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ na stopień przereagowania w układzie dwufazowym 1,2-dichloropropanu w temperaturze 433 K w ciągu 5,5 h

Reaktywność 1,2-dichloropropanu przy stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 2:1$ szybko wzrasta wraz z temperaturą do 423 K. Powyżej tej temperatury wzrost reaktywności jest już o wiele mniejszy. Przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$ w zakresie temperatur 403-433 K stopień przereagowania jest niezależny od temperatury. Stwierdzenie to dotyczy tylko tych warunków reakcji, które przedstawiono na wykresie. Ogólnie ze wzrostem stosunku molowego substratów stopień przereagowania 1,2-dichloropropanu rośnie aż do osiągnięcia stosunku $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$, po czym zachowuje wartość stałą.

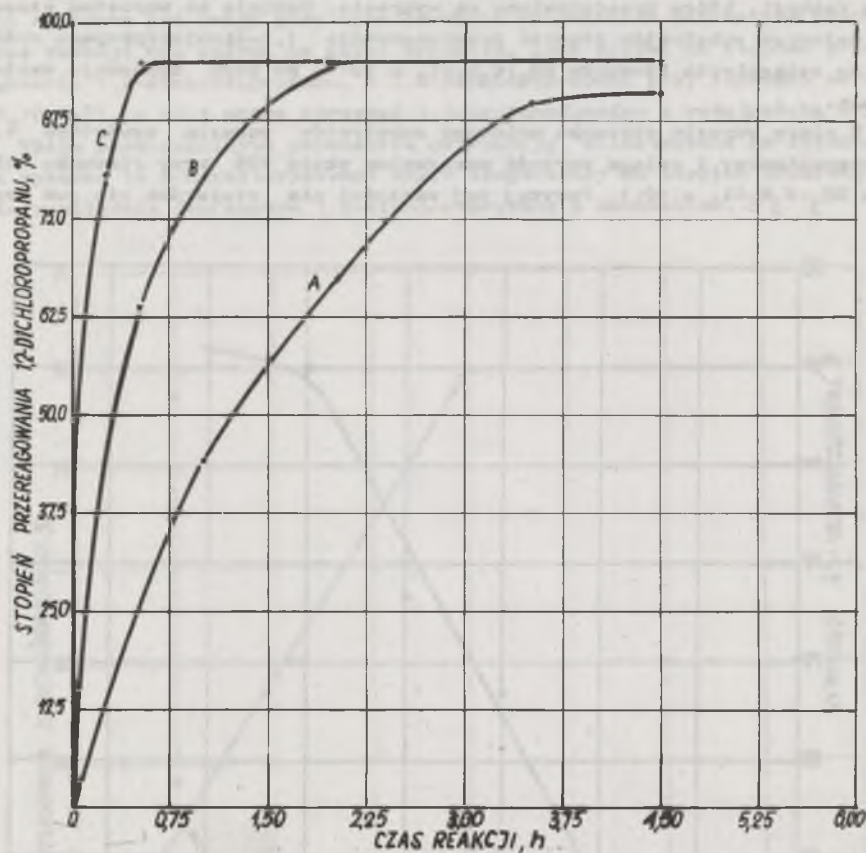
W miarę wzrostu stosunku molowego substratów wzrasta zawartość 1,2-propanodiaminy i osiąga wartość maksymalną około 90% przy stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$. Powyżej tej wartości nie stwierdza się już wzros-



Rys. 18. Wpływ stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ na zawartość 1,2-propanodiaminy w produkcie otrzymanym w układzie dwufazowym w temperaturze 433 K po upływie 5,5 h

stu zawartości aminy. W zakresie temperatur 403 do 413 K stopień przereagowania już nie zmienia się.

Czas niezbędny do osiągnięcia wydajności maksymalnej 1,2-propanodiaminy jest zgodny z czasem przereagowania 1,2-dichloropropanu (rys. 19 i 20).

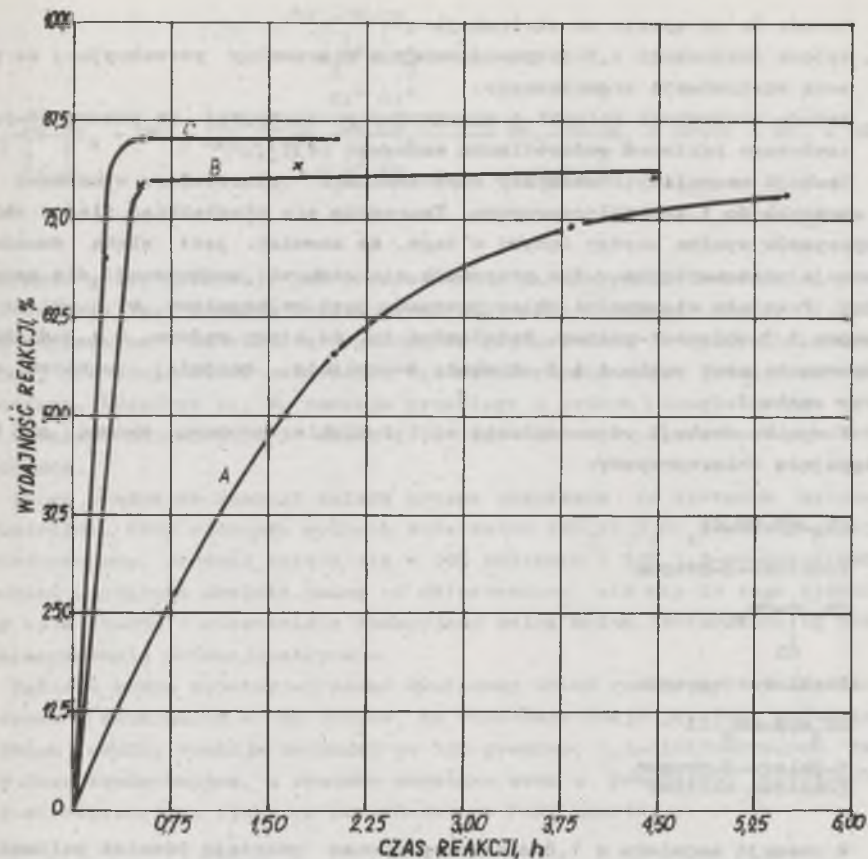


Rys. 19. Wpływ czasu na stopień przereagowania w układzie dwufazowym 1,2-dichloropropanu przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$

A - temperatura reakcji 393 K - czas 4 h, B - temperatura reakcji 403 K - czas 2 h, C - temperatura reakcji 413 K - czas 0,5 h

Uwzględniając wyniki przeprowadzonych prób i kierując się największą wydajnością 1,2-propanodiaminy przyjęto jako optymalne parametry reakcji amonolizy:

- stosunek molowy substratów $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$,
- temperatura reakcji 413 K,
- czas reakcji 0,5 h.



Rys. 20. Wpływ czasu reakcji na wydajność 1,2-propanodiaminy przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$ w układzie dwufazowym

A - temperatura reakcji 393 K, B - temperatura reakcji 403 K, C - temperatura reakcji 413 K

Ciśnienie w autoklawie podczas reakcji, przy wyżej wymienionych parametrach, wynosi $21,6 \cdot 10^5$ Pa.

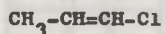
Warunki prowadzenia reakcji rozkładu chlorków omówiono w części doświadczalnej. Ilość dodawanego wodorotlenku sodowego obliczano stechiometrycznie w stosunku do chlorowodoru pochodzącego z 1,2-dichloropropanu, który w podanych warunkach praktycznie ulega całkowitemu przereagowaniu. Duża zawartość chlorku sodowego w mieszaninie poreakcyjnej, którego jest prawie dwa razy więcej od 1,2-propanodiaminy, utrudnia wydzielenie jej przez destylację bezpośrednią. W związku z tym opracowano inne metody wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej 1,2-propanodiaminy.

Metody te są oparte na ekstrakcji:

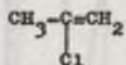
1. Metoda ekstrakcji 1,2-propanodiaminy z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą ekstrahenta organicznego.
2. Metoda ekstrakcji solanki z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą 50-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego (235).

Reakcji amonolizy towarzyszy odszczepianie chlorowodoru wynoszące 5% w stosunku do 1,2-dichloropropanu. Tworzenie się niewielkiej ilości chloropropenów wynika między innymi z tego, że amoniak jest słabą zasadą i reakcja odszczepiania w tym przypadku nie stanowi konkurencji dla amonolizy. Powstała mieszanina chloropropenów jest najbogatsza w 1-chloro-1-propen i 3-chloro-1-propen. Potwierdza to, że atomy wodoru w 1,2-dichloropropanie przy węglu 1 i 3 są około dwukrotnie bardziej ruchliwe niż przy węglu 2.

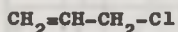
W wyniku reakcji odszczepienia od 1,2-dichloropropanu tworzą się następujące chloropropeny:



1-chloro-1-propen

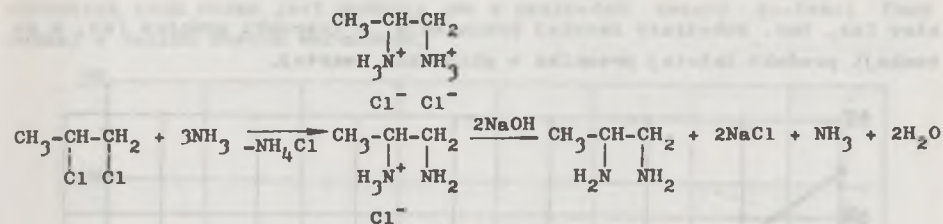


2-chloro-1-propen



1-chloro-2-propen
(chlorek alililu)

W reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem powstają również poliaminy. Przy użyciu większego nadmiaru amoniaku związków tych powstaje mniej. W przypadku małej objętości roztworu amoniaku tworzy się podczas reakcji duże stężenie aminy w fazie zwartej, gwarantujące lepszy kontakt między 1,2-dichloropropanem i tworzącą się aminą. Natomiast używając większej objętości roztworu amoniaku do reakcji, tworząca się podczas jej trwania amina przechodząc w ten sposób do tego roztworu ulega rozcieńczeniu, zmniejszając możliwość kontaktu między reagentami. W przypadku użycia do syntezy bardziej stężonego amoniaku należy zwiększyć jego nadmiar, aby nie dopuścić do zbytznego wzrostu stężenia aminy w fazie zwartej. Wyjaśnienie struktury tworzących się poliamin wymaga wykonania jeszcze wielu badań dodatkowych. Schemat reakcji:



Obecność grupy aminowej, jak przedstawiono na powyższym schemacie, prawdopodobnie jest źródłem powstających poliamin. Reakcja między 1,2-dichloropropanem i amoniakiem zachodzi na granicy faz. W mieszaninie reakcyjnej nie stwierdzono połączenia 1,2-dichloropropanu z jedną cząsteczką amoniaku. Świadczy to, że reakcja przebiega z jednym i drugim atomem chloru w bardzo małym odstępie czasu i dlatego można ją potraktować jako równoczesną.

Skład produktów reakcji zależy przede wszystkim od stosunku molowego substratów. Przy stosunku molowym substratów ($\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$) 2:1, pomijając chloropropeny, produkt składa się z 50% poliamin i 50% 1,2-propanodiaminy. Amoniak częściowo uwalnia aminę od chlorowodoru, ale nie do tego stopnia, aby była obecna w mieszaninie reakcyjnej wolna amina. Stwierdzono to przez miareczkowanie potencjometryczne.

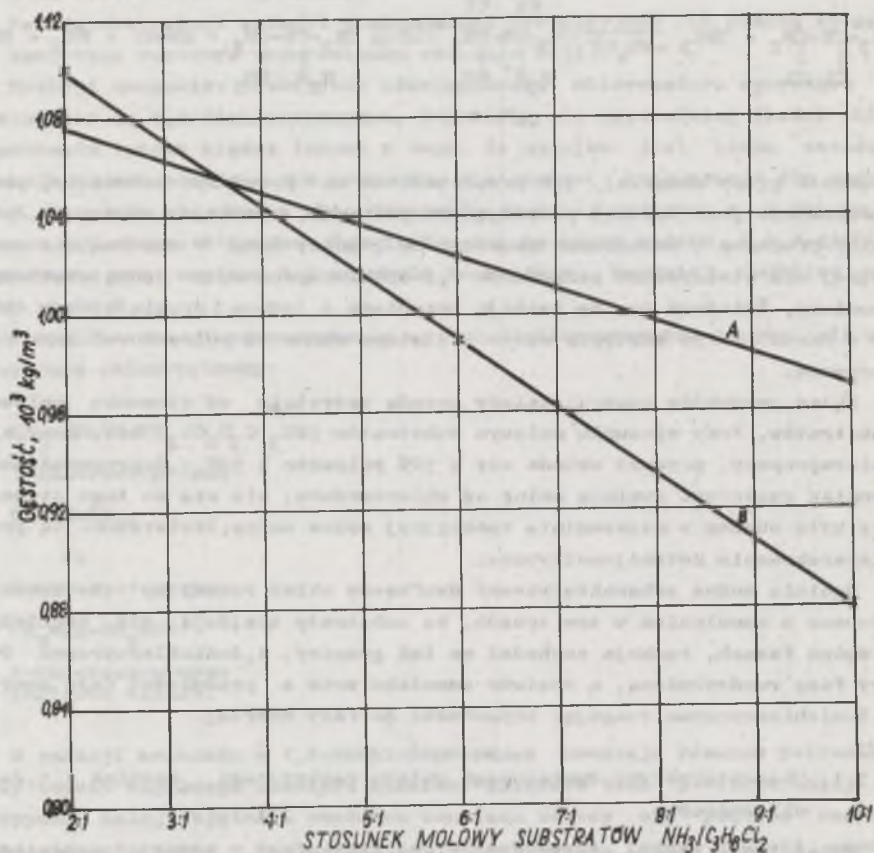
Ogólnie można scharakteryzować dwufazowy układ reakcyjny 1,2-dichloropropanu z amoniakiem w ten sposób, że substraty znajdują się oddzielnie w dwóch fazach, reakcja zachodzi na ich granicy. 1,2-dichloropropan tworzy fazę rozdrobnioną, a roztwór amoniaku wraz z produktami fazę zwartą. 1,2-dichloropropan reagując przechodzi do fazy zwartej.

5.3.1. Charakterystyka dwufazowego układu reakcyjnego amoniak - 1,2-dichloropropan

Układ ten w stanie statycznym składa się z fazy wodnej i organicznej. Na rysunku 21 przedstawiono zależność gęstości faz od stosunku molowego substratów po czasie reakcji 5,5 h w temperaturze 413 K. Gęstość mierzono w temperaturze 293 K. Z wykresu wynika, że im stosunek molowy $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ jest wyższy, tym gęstość faz jest mniejsza. Podczas reakcji następuje zmiana gęstości faz. Przykładowo zależność tę dla stosunku molowego substratów 10:1 przedstawiono na rysunku 22.

Gęstość faz przy stosunku molowym substratów 10:1 ustala się po 0,5 h. Z zależności przedstawionych na rysunku 22 wynika, że w początkowej fazie reakcji gęstość fazy organicznej maleje, a wodnej rośnie. W przypadku podwyższenia stosunku molowego substratów ($\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$) wzrost gęstości fazy wodnej jest coraz mniejszy, a zmniejszanie się gęstości fazy organicznej jest coraz większe. Ogólnie można powiedzieć, że ze wzrostem stosunku molowego substratów tworzą się lepsze warunki dla przebiegu reakcji na gra-

nicy faz, tzn. substraty łatwiej przenikają w kierunku granicy faz, a po reakcji produkt łatwiej przenika w głąb fazy zwartej.

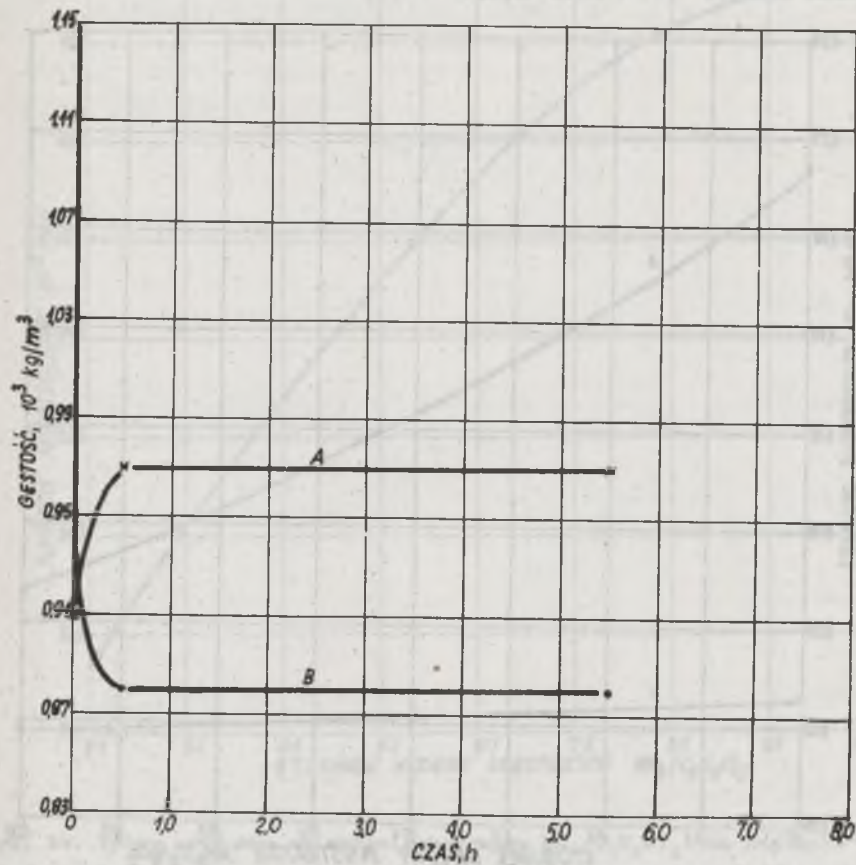


Rys. 21. Wpływ stosunku molowego substratów $NH_3/C_3H_6Cl_2$ na gęstość faz mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w temperaturze 413 K po upływie 5,5 h
A - faza wodna, B - faza organiczna

Badano równocześnie w takich samych warunkach lepkość dynamiczną fazy wodnej i organicznej w zależności od stosunku molowego substratów po czasie reakcji 5,5 h, a wyniki przedstawiono na rysunku 23. Stwierdzono, że lepkość fazy organicznej prawie nie ulega zmianie, wobec tego przyjęto ją za stałą. Natomiast lepkość fazy wodnej maleje wraz ze wzrostem stosunku molowego substratów.

W miarę wzrostu stosunku molowego substratów ($NH_3:C_3H_6Cl_2$) i przedłużania czasu reakcji zmiana lepkości fazy wodnej jest coraz mniejsza, a

charakter tych zmian jest podobny jak w przypadku zmiany gęstości fazy wodnej w takich samych warunkach.

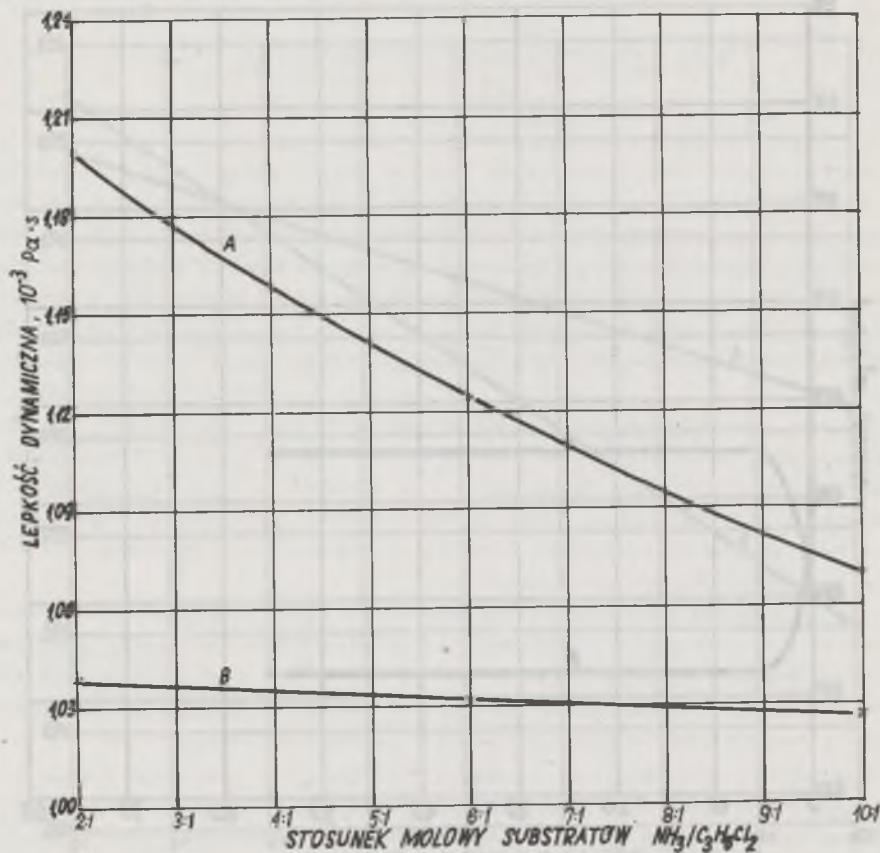


Rys. 22. Gęstość faz mieszaniny reakcyjnej, otrzymanej przy stosunku molowym substratów $NH_3/C_3H_6Cl_2 = 10:1$ w temperaturze 413 K, w zależności od czasu reakcji

A - faza wodna, B - faza organiczna

Trzecim ważnym parametrem reakcji zachodzących na granicy faz są działające siły napięcia międzyfazowego. Napięcie międzyfazowe określano według Antonowa [236] jako różnicę napięcia powierzchniowego obydwu faz względem powietrza, mierzonych w temperaturze 293 K metodą stalagmometryczną. Na rysunku 24 przedstawiono napięcie międzyfazowe mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w temperaturze 413 K w ciągu 5,5 h, w zależności od stosunku molowego substratów. Przy stosunku molowym $NH_3:C_3H_6Cl_2 = 2:1$ napięcie międzyfazowe mieszaniny poreakcyjnej wynosi $32 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Wraz ze

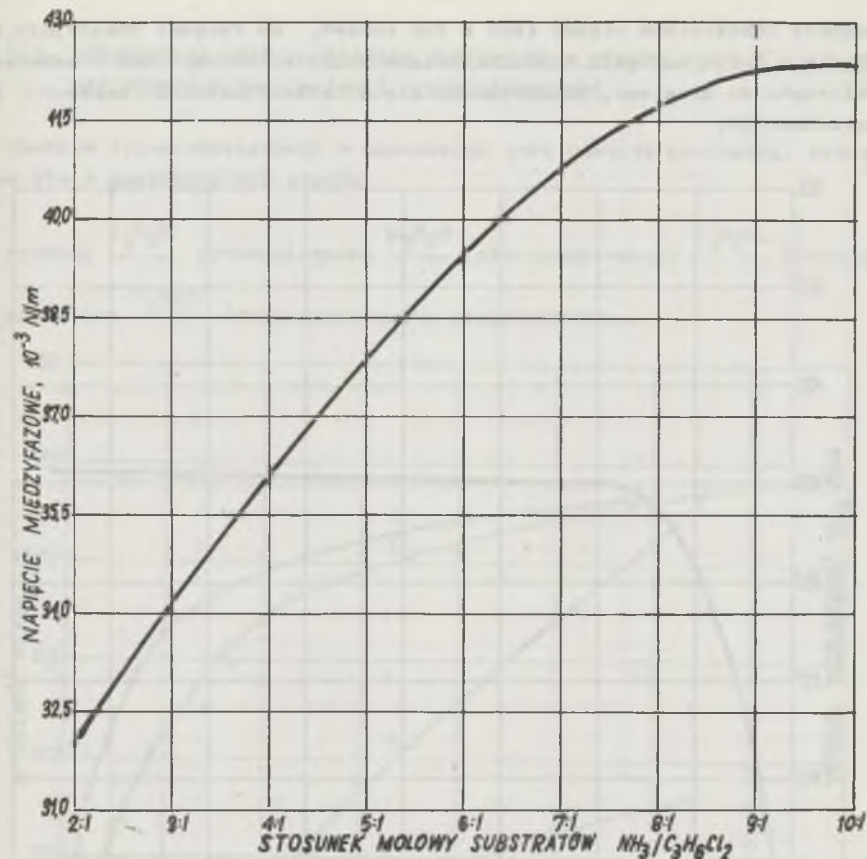
wzrostem stosunku molowego substratów napięcie międzyfazowe rośnie i przy stosunku molowym 10:1 wynosi $42,3 \cdot 10^{-3}$ N/m.



Rys. 23. Wpływ stosunku molowego substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ na lepkość dynamiczną faz mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w temperaturze 413 K po 5,5 h
A - faza wodna, B - faza organiczna

Oznaczano jeszcze zmianę napięcia międzyfazowego mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 413 K przy stosunku molowym substratów 10:1. Napięcie powierzchniowe faz mierzono w temperaturze 293 K. Napięcie międzyfazowe mieszaniny reakcyjnej rośnie od $40,8$ do $42,3 \cdot 10^{-3}$ N/m. Napięcie międzyfazowe odpowiada siłom działającym na granicy faz, skierowanym do fazy wodnej i wywołujących wciąganie produktu reakcji w głąb fazy. Gęstość, lepkość oraz napięcie międzyfazowe obydwu faz wraz ze wzrostem stosunku molowego substratów sprzyjają reakcji.

Porównując układ reakcyjny jednofazowy z dwufazowym można stwierdzić, że przez dodatek metanolu w celu otrzymania układu jednofazowego jego

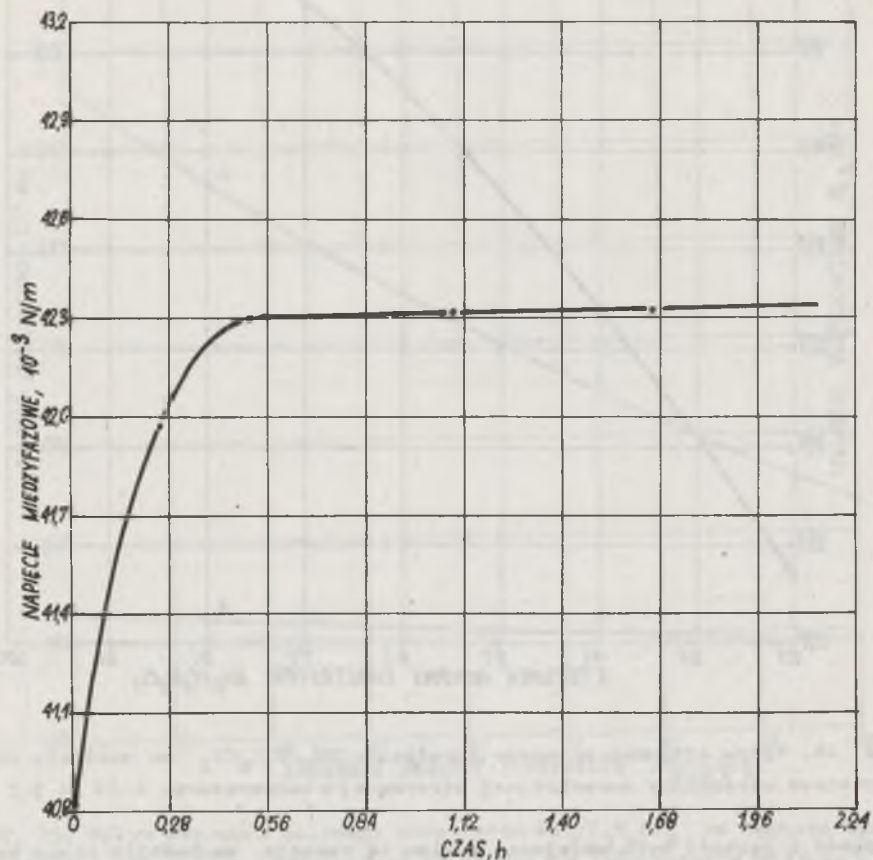


Rys. 24. Wpływ stosunku molowego substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ na napięcie międzyfazowe mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w temperaturze 413 K po 5,5 h

lepkość i gęstość była mniejsza, a mimo to reakcja zachodziła nieco wolniej niż w układzie dwufazowym. Reakcja zachodziła szybciej w układzie dwufazowym, mimo ograniczenia jej do granicy faz, dzięki wysokiemu napięciu międzyfazowemu, wynoszącemu $40,8$ do $42,3 \cdot 10^{-3}$ N/m i wyższemu stężeniu amoniaku w fazie wodnej. Napięcie międzyfazowe ułatwia odtransportowanie cząsteczek produktu ze strefy reakcyjnej i równocześnie nie utrudnia przenikanie amoniaku do granicy faz. Napięcie międzyfazowe mieszaniny reakcyjnej powyżej $40 \cdot 10^{-3}$ N/m powoduje szybkie wciąganie 1,2-dichloropropanu w strefę reakcji na granicy faz i szybkie przenikanie produktów reakcji od granicy faz do fazy zwartej, zwalniając miejsce innym, świeżo utworzonym cząsteczkom produktu.

Dla szybkiego więc przebiegu reakcji w układzie dwufazowym jest niezbędne odpowiednie napięcie międzyfazowe, niska lepkość i gęstość faz a

reagenty rozdzielone między fazy w ten sposób, że reagent znajdujący się w fazie o dużym napięciu powierzchniowym powinien zawsze być w nadmiarze w stosunku do drugiego, znajdującego się w fazie o niższym napięciu powierzchniowym.

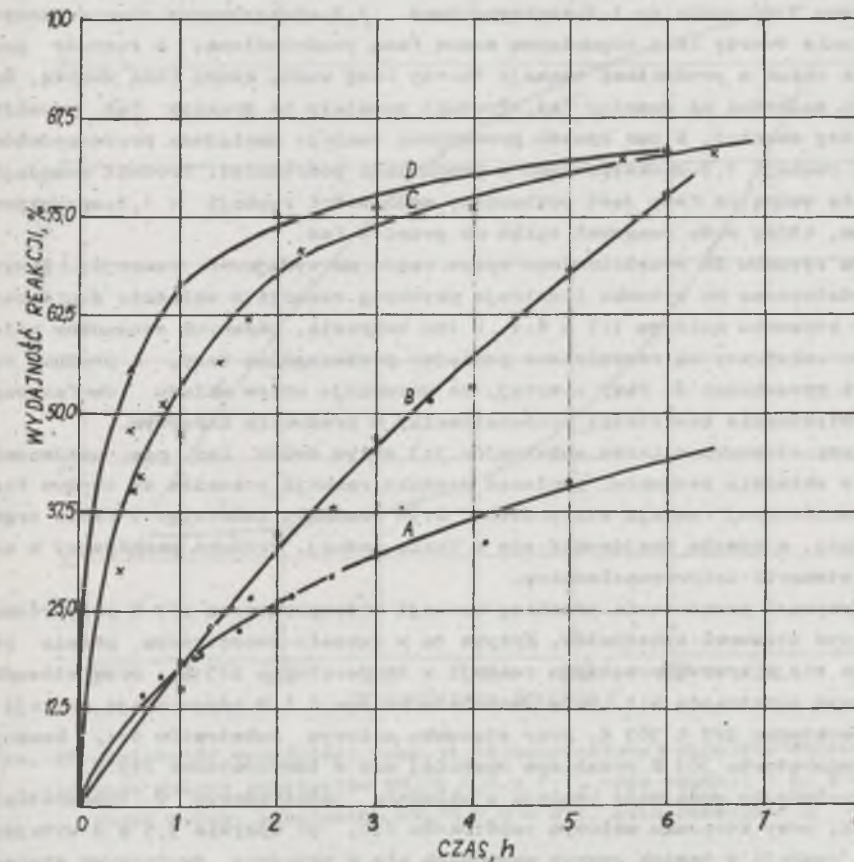
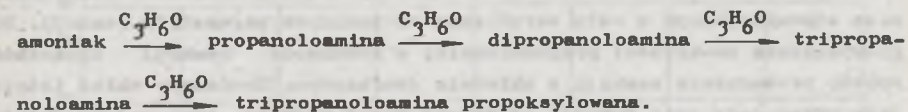


Rys. 25. Wpływ czasu reakcji na zmianę napięcia międzyfazowego mieszaniny otrzymanej w temperaturze 413 K przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2 = 10:1$

Przenikanie masy z jednej do drugiej fazy określone jest szybkością reakcji. Produkt pośredni gromadząc się na granicy faz i reagując z substratem (1,2-dichloropropanem) daje poliainy jako produkt uboczny. W celu zmniejszenia ich zawartości należy stosować nadmiar amoniaku i intensywne mieszanie.

5.4. Powstawanie amin w układzie dwufazowym w wyniku reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem i propanoloaminami

Reakcja 1,2-epoksypropanu z amoniakiem jest reakcją następczą, składającą się z następujących etapów:



Rys. 26. Zależność wydajności reakcji od czasu jej trwania w układzie dwufazowym

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, temp.reak. 293 K, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, temp.reak. 283 K, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, temp.reak. 293 K, D - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, temp.reak. 303 K

Wymienione w szeregu reakcyjnym składniki mieszaniny Berbe [155] uszeregowali pod względem wzrastającej reaktywności z 1,2-epoksypropanem w następującej kolejności: tripropanoloamina, amoniak, propanoloamina i dipropanoloamina. Stąd można wnioskować, że spośród propanoloamin najłatwiej można otrzymać tripropanoloaminę, a najtrudniej propanoloaminę.

Propanoloaminy syntezowano z 1,2-epoksypropanu i amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym w celu określenia optymalnych parametrów reakcji. Dla podwyższenia zawartości propanoloaminy w produkcie reakcji opracowano sposób prowadzenia reakcji w układzie dwufazowym. Dwufazowy układ istniejący przez cały czas reakcji otrzymano przez dodatek równowagowej ilości benzenu w stosunku do 1,2-epoksypropanu. 1,2-epoksypropan rozpuszczony w benzynie tworzy fazę organiczną zwaną fazą rozdrobnioną, a roztwór amoniaku razem z produktami reakcji tworzy fazę wodną zwaną fazą zwartą. Reakcja zachodzi na granicy faz. Produkt powstały na granicy faz przenika do fazy zwartej. W ten sposób prowadzona reakcja zmniejsza prawdopodobieństwo reakcji 1,2-epoksypropanu z produktami pośrednimi. Produkt znajdujący się wewnątrz fazy jest pozbawiony możliwości reakcji z 1,2-epoksypropanem, który może reagować tylko na granicy faz.

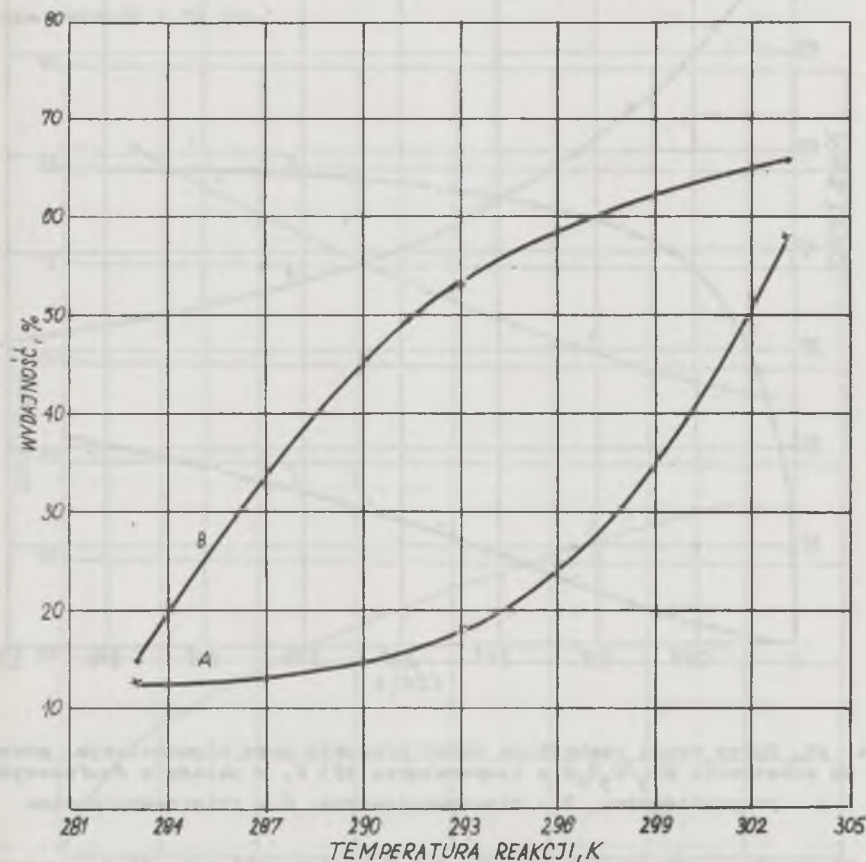
Na rysunku 26 przedstawiono wpływ czasu na wydajność reakcji. Krzywe przedstawione na rysunku ilustrują przebieg reakcji w układzie dwufazowym przy stosunku molowym 1:1 i 6:1. W tym zakresie, badanych stosunków molowych, substraty są rozdzielone pomiędzy poszczególne fazy, a produkt reakcji przechodzi do fazy zwartej, co warunkuje wpływ układu dwufazowego na zwiększenie zawartości propanoloaminy w produkcie końcowym.

Przy stosunku molowym substratów 1:3 wpływ dwóch faz nie uwiadcza się w składzie produktu, ponieważ produkt reakcji przenika do obydwu faz. Po zakończonej reakcji stwierdzono 38,9% produktu końcowego w fazie organicznej, a reszta znajdowała się w fazie wodnej. Produkt pochodzący z obu faz stanowił tripropanoloaminę.

Krzywa A przedstawia przebieg reakcji w temperaturze 293 K przy równomolowym stosunku substratów. Krzywa ta w okresie początkowym prawie pokrywa się z krzywą przebiegu reakcji w temperaturze 283 K, przy stosunku molowym substratów 6:1. Dwie pozostałe krzywe C i D odpowiadają reakcji w temperaturze 293 i 303 K, przy stosunku molowym substratów 6:1. Reakcja w temperaturze 303 K przebiega szybciej niż w temperaturze 293 K.

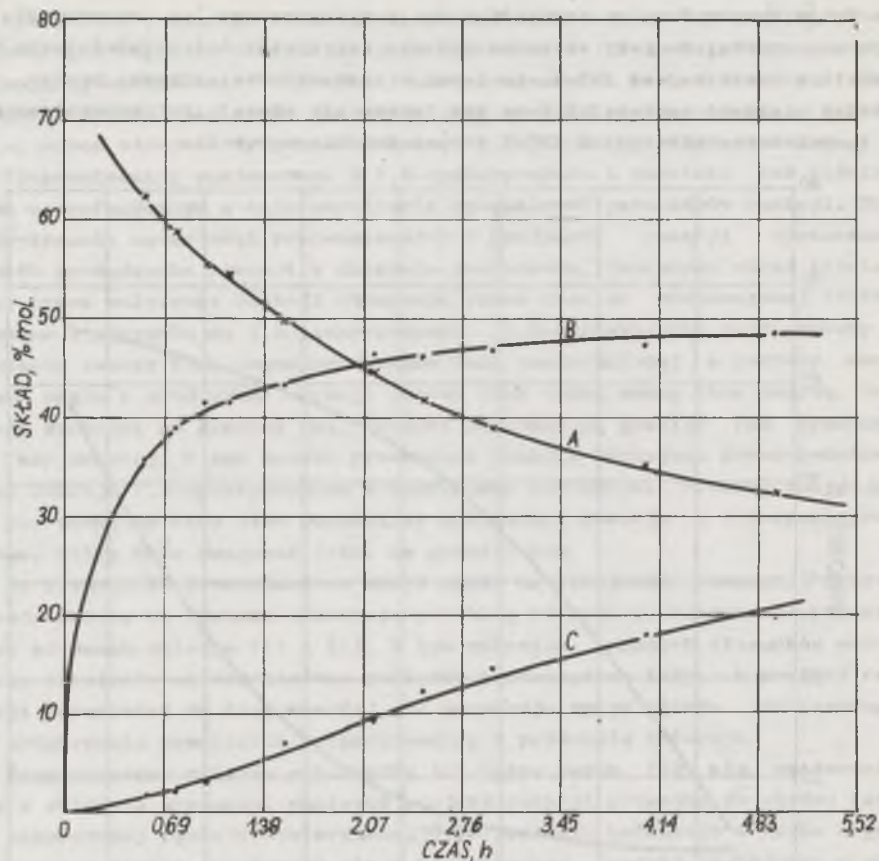
Porównując wydajność reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy stosunku molowym substratów 6:1, po upływie 3,5 h z wydajnością reakcji w takich samych warunkach ale w układzie dwufazowym stwierdzono, że wydajność reakcji w pierwszym przypadku wynosi 94%, a w drugim 76%. W temperaturze 293 K po upływie 3,5 h, przy stosunku równomolowym substratów, w układzie jednofazowym wydajność wynosi 81%, a w dwufazowym 34%. Ogólnie można powiedzieć, że szybkość reakcji w układzie jednofazowym jest nieco większa niż w dwufazowym.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji zilustrowano na rysunku 27. Z wykresu wynika, że przy stosunku molowym substratów 6:1 najwłaściwszą temperaturą reakcji jest 293 K, ponieważ w temperaturze wyższej proces zachodzi niewiele szybciej i poza tym tworzy się więcej tripropanoloaminy. W temperaturze niższej od 293 K proces przebiega powoli.



Rys. 27. Zależność wydajności reakcji od temperatury w układzie dwufazowym A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, czas reakcji 1 h, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, czas reakcji 1 h

Wpływ czasu reakcji w temperaturze 293 K, przy stosunku równomolowym substratów na skład otrzymanych produktów, przedstawiono na rysunku 28. Mieszanina reakcyjna zawiera maksymalną ilość propanoloaminy (60% mol.) po upływie 0,53 h. Przedłużanie czasu reakcji obniża jej zawartość do 30% mol.

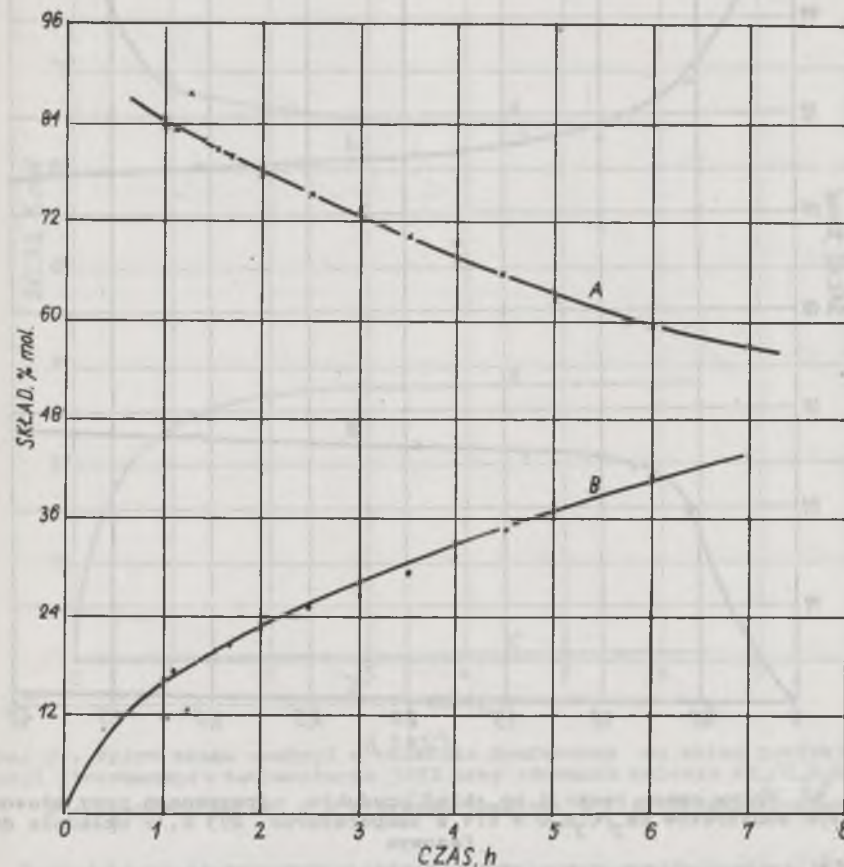


Rys. 28. Wpływ czasu reakcji na skład produktu przy równomolowym stosunku substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ w temperaturze 293 K, w układzie dwufazowym
A - propanoaminy, B - dipropanoaminy, C - tripropanoaminy

Mieszanina reakcyjna po upływie 2,8 h zawiera 47% mol. dipropanoaminy i utrzymuje się już na tym samym poziomie. Zawartość tripropanoaminy w mieszaninie reakcyjnej przez cały czas powoli wzrasta i po 4,9 h wynosi 20% mol. Skład produktu otrzymanego w temperaturze 283 K przy stosunku molowym substratów 6:1 w zależności od czasu reakcji przedstawiono na rysunku 29. Mieszanina reakcyjna składa się z dwóch składników: propanoaminy i dipropanoaminy. Po upływie 1 h mieszanina reakcyjna zawiera maksymalną ilość propanoaminy (84% mol.). W miarę przedłużania reakcji jej zawartość spada do 64% mol. po upływie 5 h. W tym czasie zawartość dipropanoaminy w mieszaninie reakcyjnej odpowiednio wzrasta.

Skład produktu otrzymanego w temperaturze 293 K, przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, w zależności od czasu reakcji przedstawiono

na rysunku 30. Najwięcej propanoaminy (87% mol.) powstaje w mieszaninie reakcyjnej po upływie 0,36 h. Podczas dalszej reakcji zawartość jej obniża się do 69% mol. po upływie 1 h, utrzymując się już na tym poziomie do końca reakcji. Zawartość dipropanoaminy rośnie, osiągając maksymalną wartość 32% mol. Po czasie reakcji 1,5 h. W początkowym stadium reakcji tripropanoamina w mieszaninie reakcyjnej jest nieobecna. Po upływie 4 h osiąga wartość 1,8% mol.

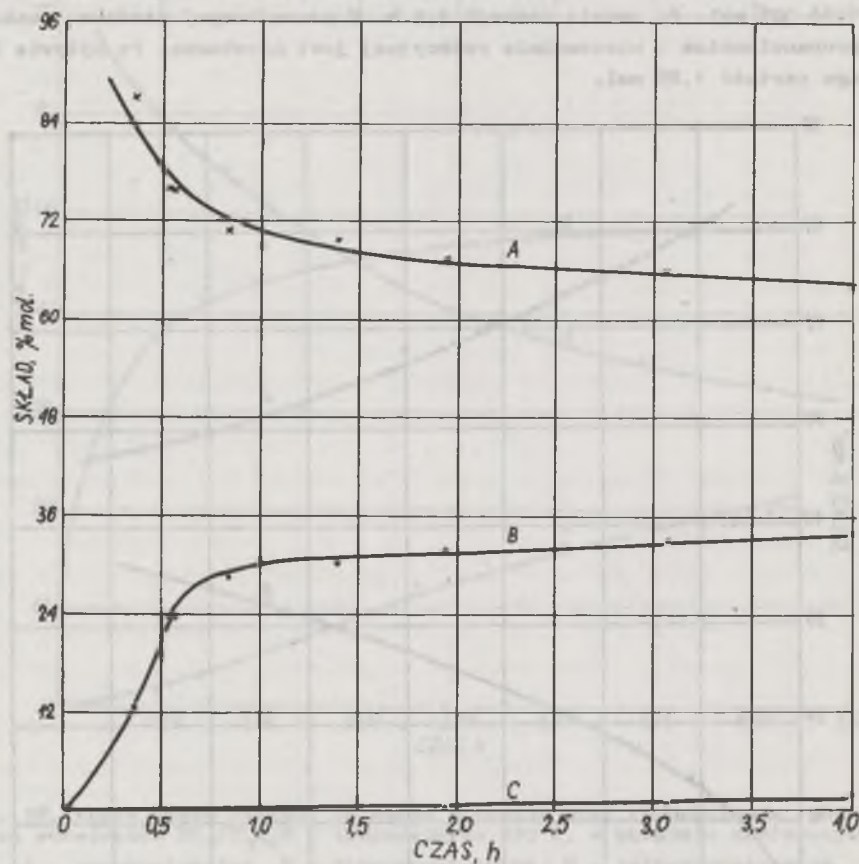


Rys. 29. Wpływ czasu reakcji w układzie dwufazowym na skład produktu otrzymanego w temperaturze 283 K przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

A - propanoaminy, B - dipropanoaminy

Wpływ czasu reakcji na skład produktu otrzymanego w temperaturze 303 K, przy stosunku molowym substratów 6:1, przedstawiono na rysunku 31. Po czasie reakcji 0,5 h zawartość propanoaminy w mieszaninie reakcyjnej osiąga wartość maksymalną 75,8% mol, a następnie zmniejsza się i po upływie

2 h spada do 67,8% mol. Ilość dipropanoloaminy po 3 h wynosi 33,6% mol. i dalej stale utrzymuje się na tym poziomie. Tripropanoloamina po czasie reakcji 6 h w mieszaninie poreakcyjnej stanowi 0,6% mol.



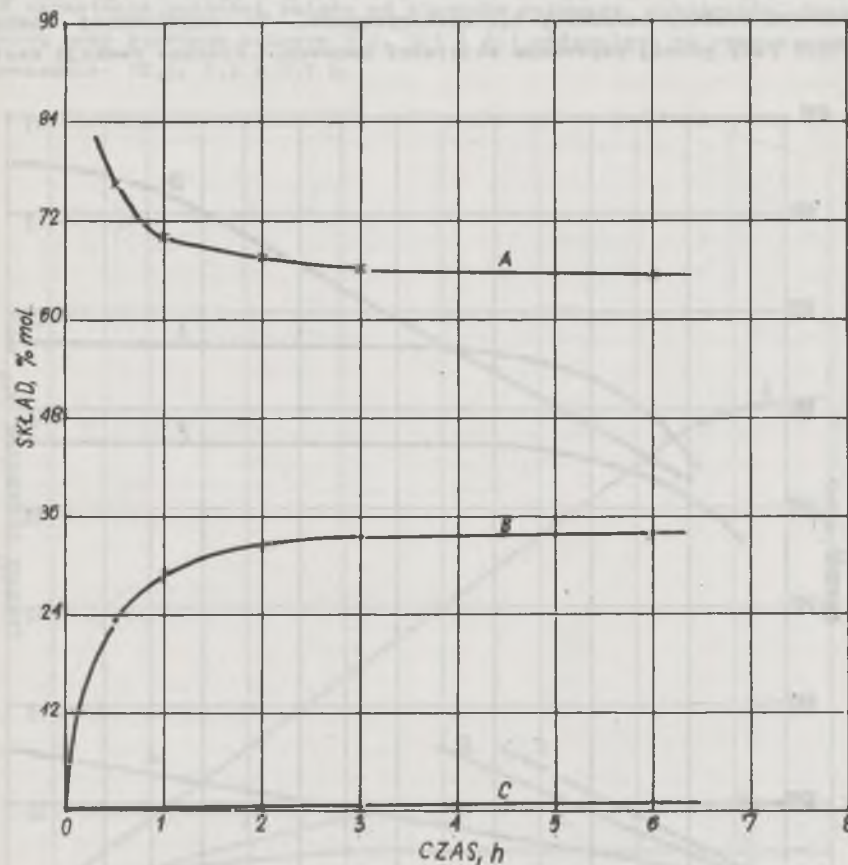
Rys. 30. Wpływ czasu reakcji na skład produktu otrzymanego przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$ w temperaturze 293 K, w układzie dwufazowym

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

Z porównania danych przedstawionych na rysunkach 28 i 30 wynika wniosek, że wzrost stosunku molowego substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ powoduje zwiększenie zawartości propanoloaminy w mieszaninie poreakcyjnej i obniżenie zawartości di- i tripropanoloaminy oraz wpływa na zwiększenie szybkości reakcji.

Wzrost temperatury reakcji wpływa nieco na obniżenie się maksymalnej zawartości propanoloaminy w mieszaninie reakcyjnej (rys. 29, 30 i 31).

Wraz ze wzrostem temperatury reakcji zaczyna reagować tripropanoloamina z 1,2-epoksypropanem (rys. 3).



Rys. 31. Wpływ czasu reakcji w układzie dwufazowym na skład produktu reakcji otrzymanego w temperaturze 303K przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

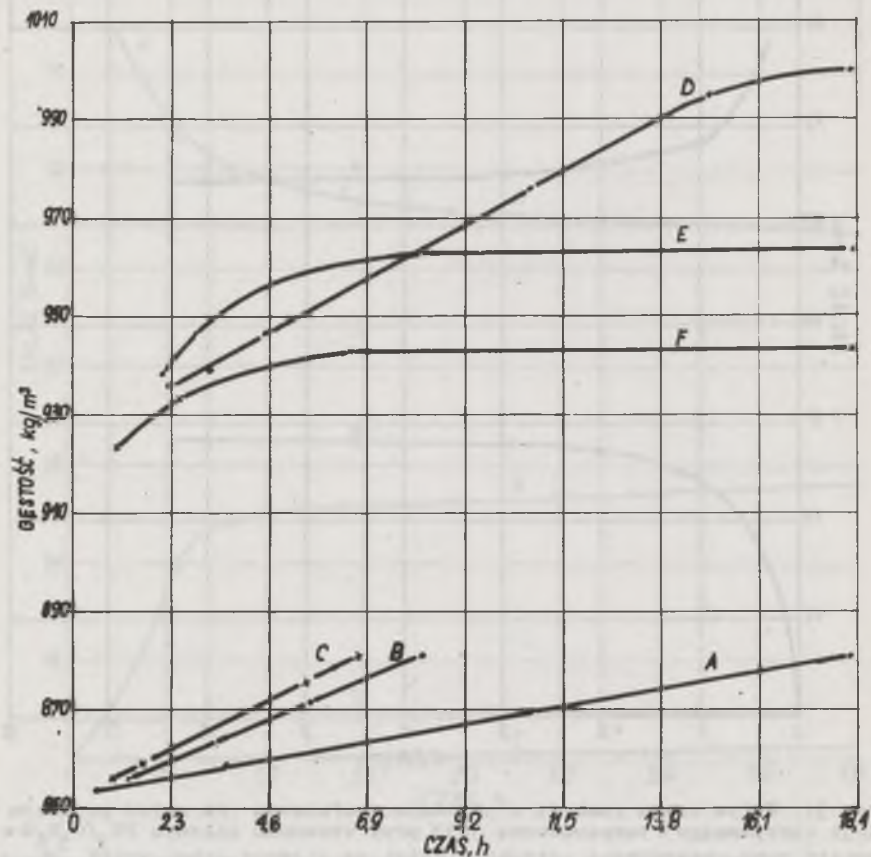
A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina

W produktach otrzymanych w układzie dwufazowym znajduje się o 14% mol. propanoloaminy więcej niż w układzie jednofazowym, kosztem di- i tripropanoloaminy (rys. 9 i 30).

Opierając się na wynikach przedstawionych na wykresach (czas - wydajność i skład, rys. 26-30) stwierdzono, że w temperaturze reakcji 293 K w układzie dwufazowym, podobnie jak w układzie jednofazowym, najodpowiedniejszym stosunkiem molowym substratów ze względu na zawartość w produkcie propanoloaminy jest 6:1. W tych warunkach układ reakcyjny ma niską lepkość i gęstość faz oraz wyższe napięcie międzyfazowe. Wpływ tych parametrów na przebieg reakcji zostanie omówiony w dalszej części pracy.

5.4.1. Charakterystyka dwufazowego układu reakcyjnego 1,2-epoksypropan - amoniak i propanoloaminy

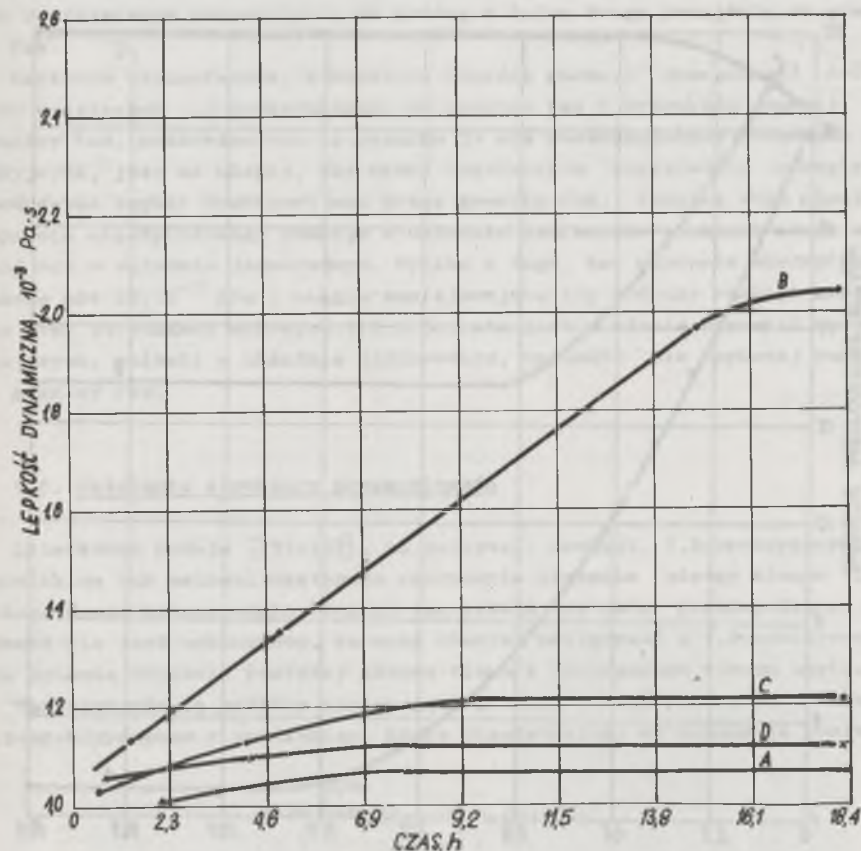
Dwufazowy układ reakcyjny składa się z fazy górnej i dolnej. Fazę górną stanowi roztwór benzenowy 1,2-epoksypropanu. Po zakończonej reakcji objętość fazy górnej odpowiada objętości benzenu. Podczas reakcji nastę-



Rys. 32. Zmiana gęstości obu faz podczas reakcji w temperaturze 293 K
 A - faza organiczna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, B - faza organiczna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, C - faza organiczna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, D - faza wodna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, E - faza wodna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, F - faza wodna przy stosunku molowym $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

puje zmiana gęstości obydwu faz. Na rysunku 32 przedstawiono zmianę gęstości faz podczas reakcji w temperaturze 293 K. Gęstość fazy organicznej

zmienia się w zakresie 854 do 881 kg/m^3 i jest to zależność liniowa. Szybkość wzrastania gęstości zależy od stosunku molowego substratów. Gęstość końcową przy stosunku molowym 1:1, 3:1 i 6:1 osiągnięto po czasie reakcji odpowiednio: 18,3; 8,2 i 6,7 h.



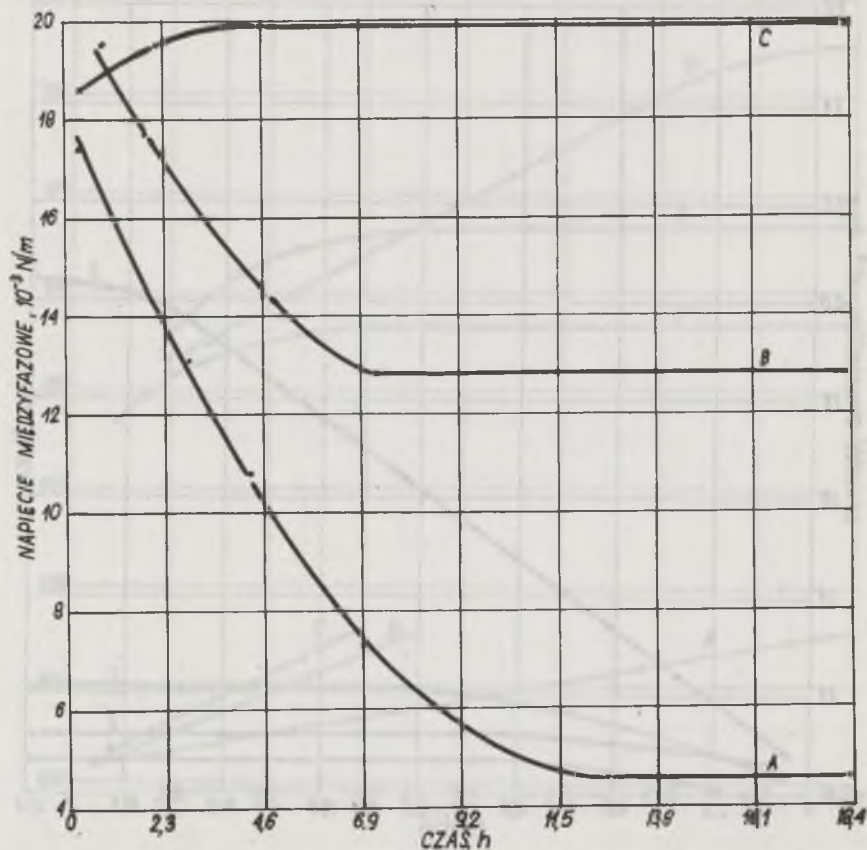
Rys. 33. Lepkość dynamiczna faz w zależności od czasu reakcji w temperaturze 293 K

A - faza organiczna, B - faza wodna przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, C - faza wodna przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, D - faza wodna przy stosunku molowym substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Równolegle rośnie gęstość fazy wodnej. Przy stosunku molowym substratów 1:1 gęstość zmienia się od 936 do 1000; 3:1 od 938 do 963 i 6:1 od 924 do 941 kg/m^3 , gęstość końcową w poszczególnych przypadkach osiągnięto odpowiednio po 16,1; 8 i 6,7 h.

Lepkość faz w zależności od czasu reakcji w temperaturze 293 K przedstawiono na rysunku 33. Lepkość fazy organicznej nieznacznie ulega zmia-

nie podczas reakcji i niezależnie od stosunku molowego substratów wynosi 1 do $1,07 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. Faza wodna przy stosunku molowym substratów 1:1 i 3:1 wykazuje wzrost lepkości odpowiednio od 1,14 do 2,04 i 1,03 do $1,21 \cdot 10^{-3}$ Pa.s po czasie reakcji 16,1 i 9,4 h. Lepkość fazy wodnej przy stosunku molowym substratów 6:1 jest stała i wynosi $1,1 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.



Rys. 34. Zmiana napięcia międzyfazowego w zależności od czasu reakcji w temperaturze 293 K

A - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$, B - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3:1$, C - stosunek molowy substratów $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$

Bardzo ważnym parametrem reakcji na granicy faz jest napięcie międzyfazowe. Na rysunku 34 przedstawiono zmiany napięcia międzyfazowego w temperaturze 293 K. Napięcie międzyfazowe przy stosunku molowym substratów 1:1 i 3:1, po czasie reakcji 12,4 i 7,2 h, maleje odpowiednio od 18,2 do 4,6 i od 20,5 do 12,8 $\cdot 10^{-3}$ N/m. Przy stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$ napięcie to rośnie od 18,4 do 19,9 $\cdot 10^{-3}$ N/m po czasie reakcji 4 h.

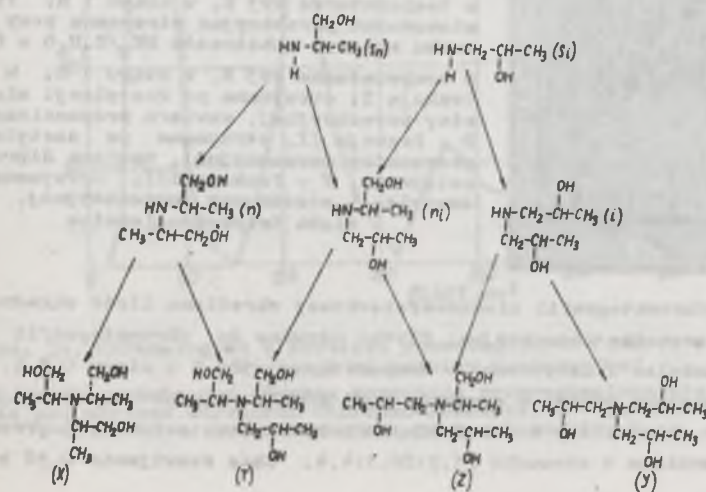
Porównując lepkość i gęstość fazy wodnej i mieszaniny reakcyjnej jednorodnej stwierdzono, że są one prawie sobie równe, a więc nie będą miały wpływu różnicującego reakcję w układzie jedno- i dwufazowym. 1,2-epoksypropan znajdujący się w fazie organicznej o małej lepkości i gęstości oraz dostatecznym rozdrobieniu ma krótką i łatwą drogę przejścia do granicy faz.

Napięcie międzyfazowe, stanowiące (oprócz reakcji chemicznej) źródło pędu cząsteczek 1,2-epoksypropanu do granicy faz i produktów reakcji od granicy faz, przedstawione na rysunku 34 dla poszczególnych mieszanin reakcyjnych, jest za niskie, aby nadać cząsteczkom odpowiednią energię i spowodować szybki transport mas przez granicę faz. Wskutek zbyt niskiego napięcia międzyfazowego reakcja w układzie dwufazowym zachodzi nieco wolniej niż w układzie jednorodnym. Wynika z tego, że napięcie międzyfazowe niższe niż $20 \cdot 10^{-3}$ N/m i ciągle zmniejszające się podczas reakcji mieszanin przy stosunkach molowych 1:1 i 3:1 nie jest w stanie zapewnić korzystniejszych, aniżeli w układzie jednorodnym, warunków dla szybszej reakcji na granicy faz.

5.5. Ustalenie struktury propanoamin

Literatura podaje [151-157], że podczas reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem lub aminami następuje rozrywanie wiązania między atomem tlenu i I-rzędowym atomem węgla. Pogląd ten wydaje się mało prawdopodobny, ponieważ nie jest wykluczone, że może również następować w 1,2-epoksypropanie pęknięcie wiązania pomiędzy atomem tlenu i II-rzędowym atomem węgla.

Teoretycznie są możliwe następujące przemiany półproduktów reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem, które przedstawiono na schemacie poniżej:



W wyniku reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem w etapie pierwszym może powstać 1-hydroksymetyloetyloamina (Sn) i 2-hydroksypropyloamina (Si). W etapie drugim reakcji otrzymane propanoloaminy mogą reagować z 1,2-epoksypropanem, tworząc 1,1'-dihydroksymetylodietyloaminę (n), 2,2'-dihydroksydipropyloaminę (i) i 1-hydroksymetyloetylo-2-hydroksypropyloaminę (n₁), a te z kolei w dalszej reakcji z 1,2-epoksypropanem tworzą 1,1',1'-trihydroksymetylotrietyloaminę (x), 2,2',2''-trihydroksytripropyloaminę (y), 2,2'-dihydroksydipropylo-1-hydroksymetyloetyloaminę (z) i 1,1'-dihydroksymetylodietylo-2-hydroksypropyloaminę (T). Wynika z tego, że teoretycznie jest możliwe powstanie 9 różnych propanoloamin. Ilość ta wynika z sumy możliwych kombinacji przyłączonych cząsteczek 1,2-epoksypropanu, wyrażonej następującym wzorem:

$$I = \sum_{k=1}^3 \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

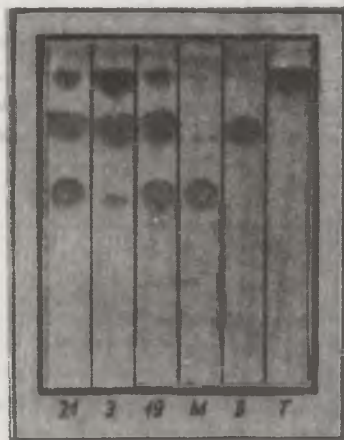
w którym:

I - ilość propanoloamin,

k - ilość przyłączonych cząsteczek 1,2-epoksypropanu,

n = k + 1.

Analizie poddawano mieszaniny poreakcyjne i poszczególne frakcje propanoloamin wydzielane na drodze destylacji (237).

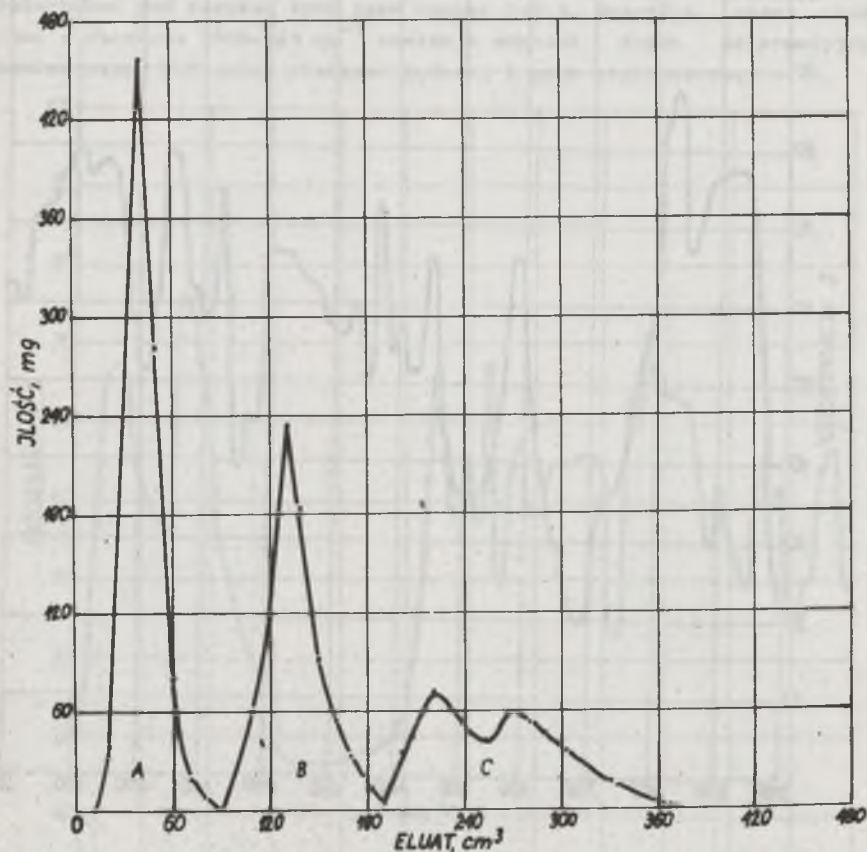


Rys. 35. Chromatogram cienkowarstwowy
21 - mieszanina poreakcyjna otrzymana przy stosunku molowym substratów NH₃/C₃H₆O = 6:1, w temperaturze 293 K w ciągu 1 h; 3 - mieszanina poreakcyjna otrzymana przy stosunku molowym substratów NH₃/C₃H₆O=1:3, w temperaturze 293 K, w ciągu 1 h; 19 - mieszanina poreakcyjna otrzymana przy stosunku molowym substratów NH₃/C₃H₆O = 6:1, w temperaturze 283 K, w ciągu 1 h; M - frakcja I; otrzymana po destylacji mieszaniny poreakcyjnej, zawiera propanoloaminy, D - frakcja II, otrzymana po destylacji mieszaniny poreakcyjnej, zawiera dipropanoloaminę, T - frakcja III; otrzymana po destylacji mieszaniny poreakcyjnej, zawiera tripropanoloaminę

Za pomocą chromatografii cienkowarstwowej określono ilość składników tworzących mieszaninę poreakcyjną. Płytki używane do chromatografii pokrywano silikażelem i aktywowano w temperaturze 383 K w ciągu 0,5 h. Na płytki te nanoszono próbki o stężeniu 0,01 g/cm³. Eluent do rozwijania chromatogramu składał się z mieszaniny trichlorometan:metanol:25-procentowy roztwór amoniaku w stosunku 75,5:20,1:4,4. Czas rozwijania 0,58 h. Na

chromatogramie (rysunek 35) przedstawiono rozdzielone składniki mieszaniny poreakcyjnej oraz frakcje otrzymane po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Plamka położona najwyżej o współczynniku przesunięcia R_f = 0,25 odpowiada propanoloaminie. Plamka średnio położona o współczynniku R_f = 0,45 odpowiada dipropanoloaminie, a położona najwyżej, R_f = 0,83, odpowiada tripropanoloaminie. Chromatogram wykazuje, że mieszanina poreakcyjna składa się tylko z trzech składników.

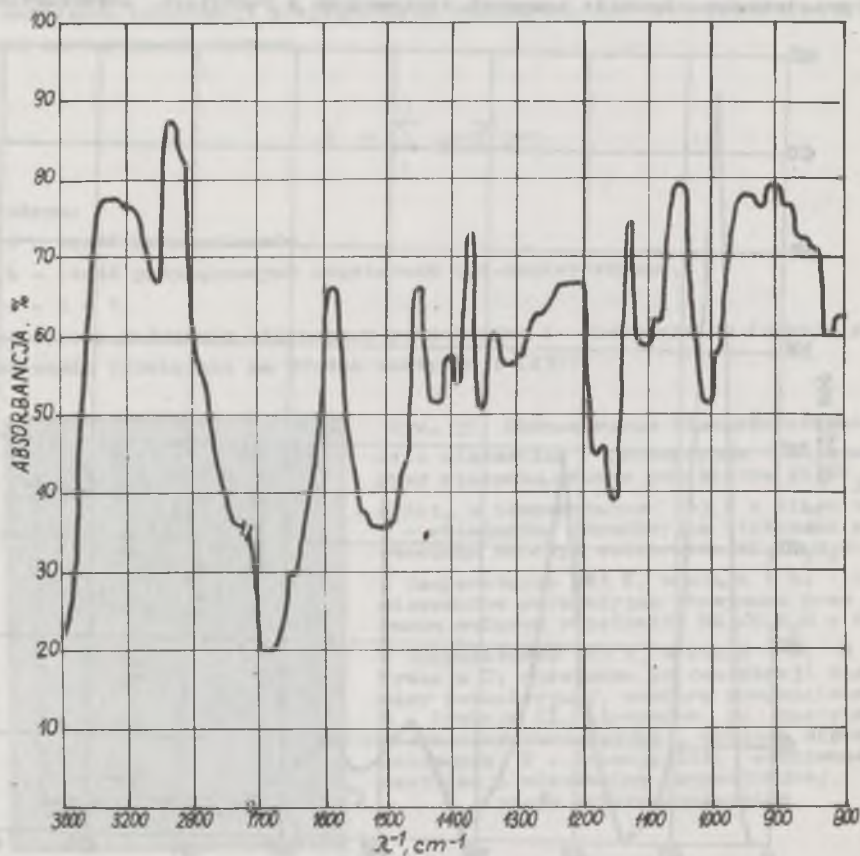
Przeprowadzono również próby rozdzielenia poszczególnych frakcji na kolumnie chromatograficznej. Kolumna o ø 0,0307/0,034 m i wysokości 0,58 m, wypełniona silikażelem o granulacji 0,254÷0,508 mm aktywowanym w temperaturze 523 K w ciągu 3 h. Do chromatografii kolumnowej używano eluent o takim samym składzie jak do chromatografii cienkowarstwowej. Na rysunku 36 przedstawiono kształt krzywych otrzymanych z rozdzielenia poszczególnych



Rys. 36. Chromatogram z podziału poszczególnych frakcji otrzymanych po destylacji mieszaniny poreakcyjnej

A - powierzchnia pod obrysem odpowiada tripropanoloaminie, B - powierzchnia pod obrysem odpowiada dipropanoloaminie, C - powierzchnia pod obrysem odpowiada propanoloaminie

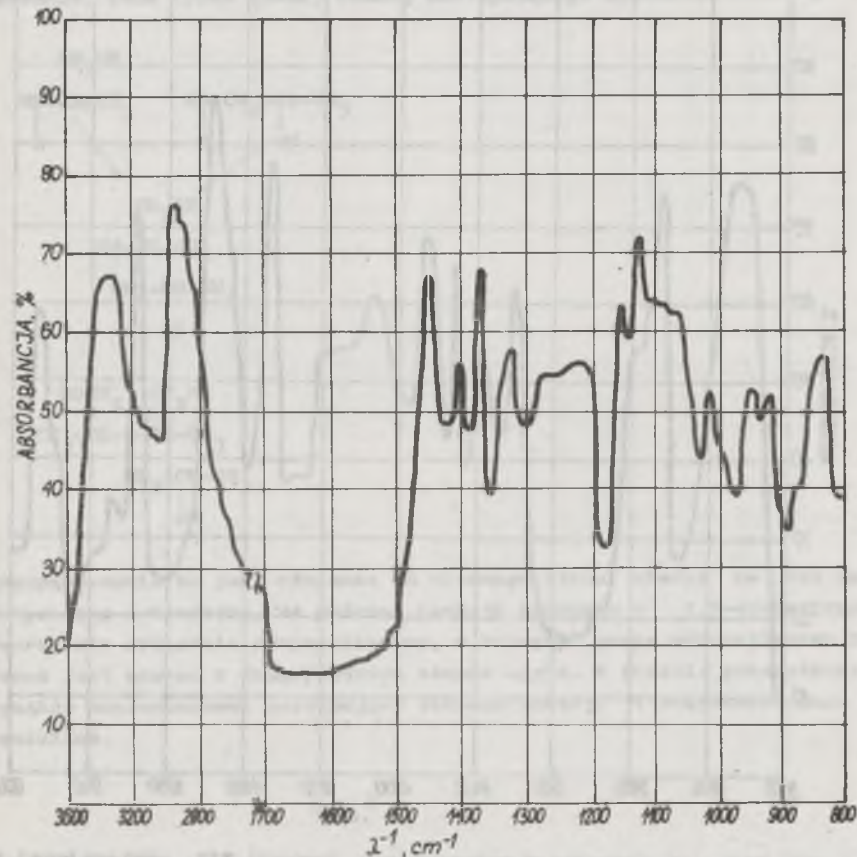
frakcji. Chromatogramy otrzymano w ten sposób, że eluat odbierano z kolumny po 10 cm³ do probówek, a następnie rozpuszczalnik odparowywano. Pozostałość po odparowaniu ważono, a wyniki nanoszono na wykres. Z chromatogramu wynika, że piki A i B odpowiadają jednemu składnikowi we frakcji. Powierzchnia C pod obrysem posiada dwa maksima świadczące, że we frakcji są dwa związki, które w tych warunkach nie ulegają rozdzielaniu. W ten sposób przepuszczano przez kolumnę mieszaniny poreakcyjne otrzymane w układzie reakcyjnym jedno- i dwufazowym. We wszystkich przypadkach otrzymano krzywe jak na rysunku 36. Na podstawie tych chromatogramów można sądzić, że frakcje II i III po destylacji składają się z pojedynczych związków, a frakcję I stanowią dwa związki.



Rys. 37. Widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji I, zawierającej propyloloaminy

W celu identyfikacji struktury tych związków otrzymano widma absorpcyjne w podczerwieni w roztworze trichlorometanu, stosując spektrofotometr

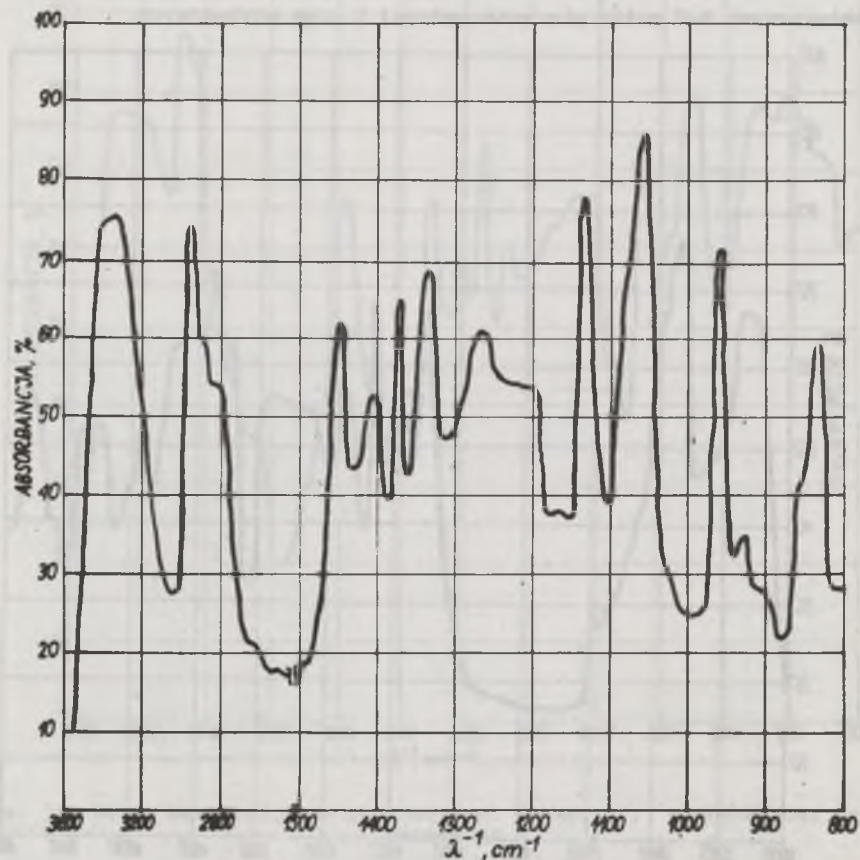
firmy Hilger typ H 800. Na rysunku 37 przedstawiono widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji I. Widmo to składa się z pasm absorpcyjnych odpowiadających drganiom grup wchodzących w skład związku. Szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 3550-3046 cm⁻¹ odpowiada drganiom walencyjnym grup O-H i N-H, uczestniczących w tworzeniu wiązania wodorowego. Wąskie pasmo o liczbie falowej 2938 cm⁻¹ jest utworzone przez drgania walencyjne grupy metylowej i metylenowej. Ostre pasmo absorpcyjne o liczbie falowej 1580 cm⁻¹ odpowiada deformacyjnym drganiom N-H amin pierwszorzędowych. Pasma absorpcyjne w zakresie 1470-1200 cm⁻¹ odpowiadają drganiom walencyjnym C-N i deformacyjnym C-H oraz CH₃. Grupy C-O na skutek drgań walencyjnych w alkoholach drugorzędowych tworzą pasmo absorpcyjne 1130 cm⁻¹, a grupy C-O w alkoholach pierwszorzędowych tworzą pasmo 1050 cm⁻¹. Stosunek powierzchni pod obrysem tych pasm wynosi 1:1,5. Szerokie pasmo absorpcyjne w obszarze 1000-663 cm⁻¹ powstaje wskutek drgań deformacyjnych, wachlarzowych N-H aminy pierwszorzędowej i grup metylenowych.



Rys. 38. Widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji II, zawierającej dipropyloloaminy

Na rysunku 38 przedstawiono widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji II, które w porównaniu z widmem frakcji I nie wykazuje pasma absorpcyjnego 1580 cm^{-1} odpowiadającego drganiom deformacyjnym N-H aminy pierwszorzędowej. W zakresie liczb $1130-1050\text{ cm}^{-1}$ pasmo szerokie z wyróżniającym się jednym pikiem 1130 cm^{-1} odpowiadają drganiom C-O w alkoholach drugorzędowych. Złanie się dwóch pasm pochodzących od C-O prawdopodobnie spowodowane jest obecnością drugorzędowej grupy aminowej. W zakresie $1000-800\text{ cm}^{-1}$ pasma są mało przydatne w identyfikacji. Tworzą się one w wyniku drgań deformacyjnych, wahadłowych grup metylenowych.

Na rysunku 39 przedstawiono widmo frakcji III. Widmo to jest zasadniczo zgodne z widmem frakcji II. Są tu bardzo dobrze ukształtowane pasma odpowiadające drganiom C-O w alkoholach drugorzędowych. Pasma 963 i 833 cm^{-1} powstałe w wyniku wahadłowych drgań deformacyjnych grup metylenowych są bardziej ostre niż na poprzednim widmie.

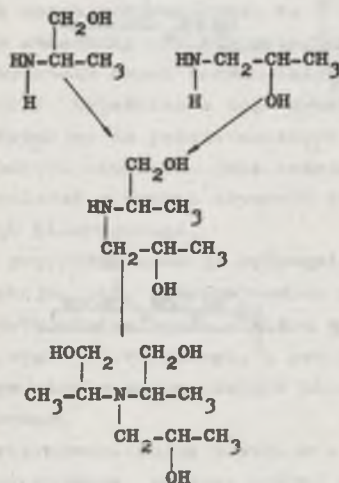


Rys. 39. Widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji III, zawierającej tripropanoloaminę

Opierając się na dotychczas przeprowadzonych analizach można jedynie wysnuć hipotezę dotyczącą składu i struktury otrzymanych propanoloamin. Upewnienie się w zakresie tego problemu będzie możliwe po przeprowadzeniu badań następnych, opartych na metodach charakteryzujących się większą czułością identyfikacyjną.

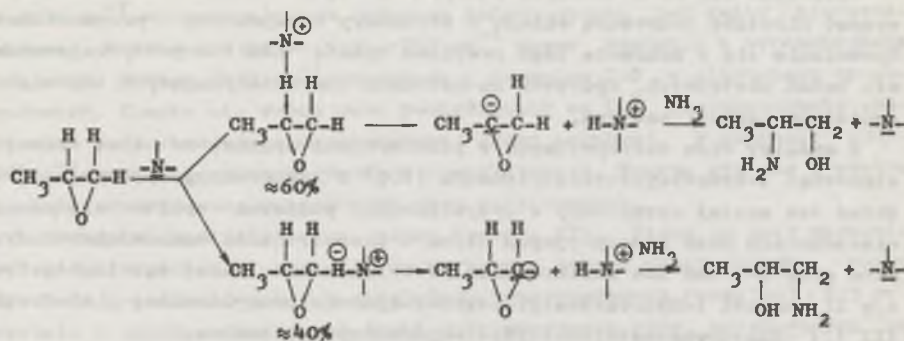
Z analizy widm absorpcyjnych w podczerwieni wynika, że skład frakcji I stanowią: 1-hydroksymetyloetyloamina (60%) i 2-hydroksypropyloamina (40%). Skład ten został oszacowany w przybliżeniu, ponieważ oparto się na powierzchniach pasm absorpcyjnych widma w podczerwieni, odpowiadających drganiom grup C-O bez ich kalibrowania. Z kolei można dalej sądzić, że frakcję II stanowi 1-hydroksymetyloetylo-2-hydroksypropyloamina, a frakcję III 1,1'-dihydroksymetylo-dietylo-2-hydroksypropyloamina.

Zgodnie z wyżej przedstawionymi wynikami badań w reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem nie tworzy się 9 różnych, teoretycznie możliwych propanoloamin, lecz tylko cztery według następującego schematu:

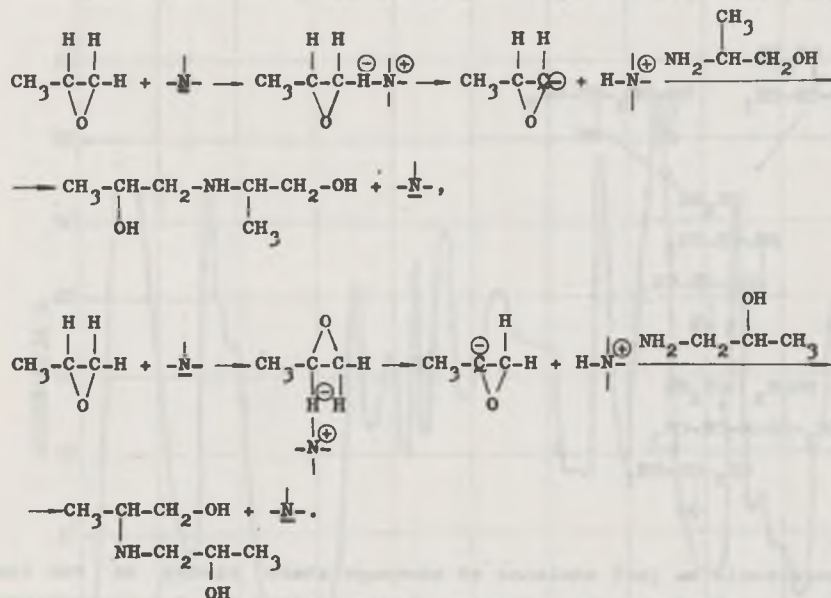


Przy założeniu to jest odmienne od obecnego stanu wiedzy na ten temat. Dotychczas twierdzono, że podczas reakcji amoniaku z 1,2-epoksypropanem tworzą się wyłącznie propanoloaminy, w których grupa wodorotlenowa połączona jest zawsze z drugorzędowym atomem węgla. W świetle przedstawionych wyników zaproponowano następujący schemat reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem.

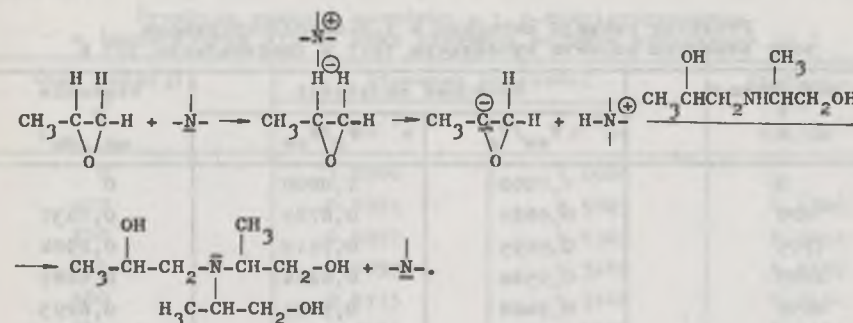
Tworzenie się propanoloaminy



Tworzenie się dipropanoloaminy



Tworzenie się tripropanoloaminy



Inicjowanie reakcji na granicy faz za pomocą grup -N- można nazwać katalizą przeniesienia międzyfazowego (phase - transfer catalysis) [238].

Zaproponowane schematy reakcji również nasuwają wątpliwość, czy faktycznie mają one taki przebieg. Według stosowanych metod identyfikacyjnych można przypuszczać, że o ile w mieszaninie poreakcyjnej znajdują się inne składniki, to ich zawartość jest poniżej progu rozdzielczego. Dlatego wykrycie nawet innych składników nie może zmienić głównego kierunku reakcji. Wyjaśnienie tego problemu wymaga jeszcze wielu badań.

Wracając do przedstawionych schematów reakcji należy podkreślić, że:

- reakcja amoniaku, jako cząsteczki najmniejszej, z 1,2-epoksypropanem zachodzi w wyniku otwarcia pierścienia między atomami tlenu i węgla I- lub II-rzędowego,
- w przypadku reakcji propanoloaminy z 1,2-epoksypropanem ujawnia się selekcja, tzn. propanoloamina posiadająca grupę aminową związaną z I-rzędowym atomem węgla otwiera pierścień oksiranowy pomiędzy atomami tlenu i węgla II-rzędowego, a posiadająca grupę aminową związaną z II-rzędowym atomem węgla otwiera pierścień pomiędzy atomami tlenu i węgla I-rzędowego,
- tripropanoloamina powstaje w wyniku reakcji dipropanoloaminy z 1,2-epoksypropanem, podczas której następuje otwarcie pierścienia oksiranowego pomiędzy atomami tlenu i węgla II-rzędowego.

Reakcje miały taki sam przebieg w układzie jedno- i dwufazowym. Wydaje się, że o przebiegu reakcji decydują głównie względy przestrzenne reagentów.

5.6. Równania kinetyczne określające powstawanie 1,2-propanodiaminy i propanoloaminy

Przebieg reakcji powstawania 1,2-propanodiaminy przy stosunku molowym amoniaku do 1,2-dichloropropanu równym 10:1 przedstawiono w poniższych tabelach.

Tabela 1

Przebieg reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem
przy stosunku molowym wynoszącym 10:1 w temperaturze 393 K

Czas reakcji t s	Stosunek objętości		Stężenie c mol/dm ³
	V _{zo} /V _z	V _r /V _{ro}	
0	1,0000	1,0000	0
878	0,9881	0,8782	0,1637
1755	0,9695	0,7513	0,2984
2893	0,9540	0,6244	0,4687
4455	0,9408	0,5025	0,6293
6480	0,9320	0,3756	0,7780
8775	0,9234	0,2487	0,9376
11745	0,9177	0,1218	1,0756

Tabela 2

Przebieg reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem
przy stosunku molowym wynoszącym 10:1 w temperaturze 403 K

Czas reakcji t s	Stosunek objętości		Stężenie c mol/dm ³
	V _{zo} /V _z	V _r /V _{ro}	
0	1,0000	1,0000	0
338	0,9796	0,8579	0,1880
540	0,9701	0,7868	0,2792
675	0,9595	0,7157	0,3683
878	0,9504	0,6447	0,4559
1148	0,9420	0,5735	0,5423
1485	0,9245	0,4365	0,7351
1823	0,9188	0,3756	0,7746
2295	0,9143	0,3148	0,8455
2980	0,9099	0,2487	0,9230
3780	0,9077	0,1878	0,9954
4978	0,9071	0,1218	1,0756

Stężenie początkowe w fazie zwartej $c_{A0} = 13,3543$ mol/dm³. Stosunek początkowej objętości fazy zwartej do objętości tej fazy podczas reakcji - V_{zo}/V_z .

Stosunek objętości fazy rozdrobnionej podczas reakcji do początkowej objętości tej fazy - V_r/V_{ro} .

W każdym przypadku początkowe stężenie amoniaku używanego w reakcji było takie samo.

Tabela 3

Przebieg reakcji amoniaku z 1,2-dichloropropanem
w temperaturze 413 K, przy stosunku molowym wynoszącym 10:1

Czas reakcji t s	Stosunek objętości		Stężenie c mol/dm ³
	V _{zo} /V _z	V _r /V _{ro}	
0	1,0000	1,0000	0
203	0,9291	0,5025	0,6240
270	0,9217	0,4365	0,7012
405	0,9093	0,3249	0,8289
540	0,9115	0,3148	0,8434
675	0,9055	0,2487	0,9185
1013	0,9066	0,1878	0,9942
1350	0,9071	0,1218	1,0756

Zmianę objętości fazy zwartej i rozdrobnionej podczas reakcji opisano za pomocą równań otrzymanych metodą aproksymacji, które przedstawiają się następująco:

Temperatura reakcji, K	V _{zo} /V _z	V _r /V _{ro}
393	$0,915 + 0,085e^{-3 \cdot 10^{-4} t}$	$e^{-1,64 \cdot 10^{-4} t}$
403	$0,906 + 0,094e^{-9,2 \cdot 10^{-4} t}$	$e^{-4,71 \cdot 10^{-4} t}$
414	$0,907 + 0,093e^{-7 \cdot 10^{-3} t}$	$e^{-2,01 \cdot 10^{-3} t}$

Po podstawieniu do wzoru (4.1) wyrażeń powyżej przedstawionych, można obliczać stałą szybkości i stosunek średnic kulek fazy rozdrobnionej \bar{d}_{ro}/\bar{d}_r .

Ze względu na to, że równania te są typu Riccati'ego, rozwiązywano je według metody numerycznej Rungego-Kutty rzędu czwartego, drogą modelowania przebiegu reakcji na elektronicznej maszynie cyfrowej (EMC) typu Wang 2200 T.

Równania określające przebieg reakcji w temperaturze 413 K rozwiązywano zgodnie z następującym programem:

```
I DIM X(20).F(10).K(4.10)
```

```
3 GOTO 100
5 REM --SUBROUTINE
10 DEFFNA(T)=EXP(-2.01E-3*T)
20 DEFFNB(T)=.907+.093*EXP(-7.0E-3*T)
30 DIFFNC(T)=.2+.8*EXP(-1.00E-3*T)
40 F(1)=2.300E-5*FNA(T)*FNC(T)*(FNB(T)*13.3543-2*X(1))^2
99 RETURN
100 DATA 1,0,0,100,15000
210 PRINT "T"
220 READ N,T
230 FOR I=1 TO N
```



```

240 READ X(I)
250 PRINT "X";I;
260 NEXT I
270 READ D,B
280 A=T
285 FOR J=A TO B STEP D
286 PRINT
288 PRINT T,
290 FOR I=1 TO N
292 PRINT X(I),
294 NEXT I
300 FOR I=1 TO N
310 X(N+I)=X(I)
320 NEXT I
330 GOSUB 5
340 FOR I=1 TO N
350 K(1,I)=F(I)
360 NEXT I
370 D1=D/2
380 T=T+D1
390 FOR L=1 TO 3
400 T=T+INT(L/3)*D1
410 FOR I=1 TO N
420 X(I)=X(N+I)+D1*K(L,I)*INT(L/3+1)
    
```

We wszystkich programach, które będą przytoczone, symbole $X(1)$ oznaczają "c" ze wzoru (4.1). Wiersze 99 i następne są w programie nie zmieniane i posiadają znaczenie ogólne. W następnych programach nie będą wydrukowane.

Model matematyczny reakcji w temperaturze 413 K otrzymano przy stałej szybkości $\kappa = 2,30 \cdot 10^{-5}$ i stosunku średnicy kulek fazy rozdrobnionej na początku reakcji do średnicy kulek fazy rozdrobnionej podczas reakcji $\bar{d}_{ro}/\bar{d}_r = 0,2 + 0,8e^{-1 \cdot 10^{-3}t}$. Równanie to wskazuje, że podczas reakcji następuje koalescencja kulek, przyspieszająca zmniejszanie się powierzchni granicznej między fazami, doprowadzając pod koniec reakcji do pięciokrotnego powiększenia średnicy kulek.

Równanie określające przebieg reakcji w temperaturze 403 K rozwiązywano zgodnie z programem

I DIM X(20),F(10),K(4,10).

```

3 GOTO 100
5 REM --SUBROUTINE
10 DEFFNA(T)=EXP(-4.71E-4*T)
20 DEFFNB(T)=.906+.094*EXP(-9.2E-4*T)
30 DEFFNC(T)=1
40 F(1)=0.425E-5*FNA(T) FNC(T)*(FNB(T)*13.3543-2*X(1))^2
99 RETURN
100 DATA 1,0,0,100,15000
210 PRINT "T
220 READ N,T
230 FOR I=1 TO N
240 READ X(I)
250 PRINT "X";I;
260 NEXT I
    
```

Model matematyczny uzyskano przez podstawienie do równania ogólnego (4.1) za wyrażenia V_{zo}/V_z i V_r/V_{ro} powyżej przedstawione równania aproksymowane,

a następnie przez modelowanie przebiegu reakcji otrzymano stałą szybkości reakcji $\kappa = 4,25 \cdot 10^{-6}$, przy stosunku średnic kulek $\bar{d}_{ro}/\bar{d}_r = 1$.

Równanie określające przebieg reakcji w temperaturze 393 K rozwiązywano zgodnie z programem

```

1 DIM X(20),F(10),K(4,10)
5 REM --SUBROUTINE
10 DEFFNA(T)=EXP(-1.64E-4 T)
20 DEFFNB(T)=.915+.085*EXP(-3E-4*T)
30 DEFFNC(T)=1
40 F(1)=1.4E-6*FNA(T)*FNC(T)*(FNB(T)*13.3543-2*X(1))^2
99 RETURN
100 DATA 1,0,0,100,15000
210 PRINT "T
220 READ N,T
230 FOR I=1 TO N
240 READ X(I)
250 PRINT "X";I;
260 NEXT I
270 READ D,B
    
```

Wiersz 10 programu zawiera równanie określające stosunek V_r/V_{ro} , wiersz 20 programu zawiera równanie określające stosunek V_{zo}/V_z , wiersz 30 programu zawiera równanie określające stosunek \bar{d}_{ro}/\bar{d}_r , wiersz 40 programu zawiera model matematyczny.

Model matematyczny uzyskano przez podstawienie do równania ogólnego (4.1) wyrażen aproksymacyjnych, a następnie przez modelowanie przebiegu reakcji otrzymano stałą szybkości reakcji $\kappa = 1,40 \cdot 10^{-6}$ przy stosunku średnic kulek $\bar{d}_{ro}/\bar{d}_r = 1$.

Stosunek średnic kulek fazy rozdrobnionej równy jedności w temperaturze reakcji 393 i 403 K wskazuje na brak koalescencji.

Przebieg reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem i propanoloaminami w układzie jedno- i dwufazowym przedstawiono w poniższych tabelach.

Tabela 4

Przebieg reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym równomolowym stosunku amoniaku do 1,2-epoksypropanu

Lp.	Czas reakcji t s	Stosunek objętości V_o/V	Stężenie		
			c_M mol/dm ³	c_D mol/dm ³	c_T mol/dm ³
1	0	1,000	0	0	0
2	1200	1,012	0,3022	0,2900	0,1022
3	1800	1,017	0,3898	0,4450	0,1520
4	2300	1,023	0,3934	0,5850	0,2053
5	3600	1,032	0,4918	0,8012	0,3526
6	4600	1,040	0,5000	0,9110	0,4326
7	7200	1,065	0,4825	1,0520	0,7327
8	9200	1,073	0,4750	1,1029	0,9254
9	10800	1,077	0,4542	1,1720	1,0954

Tabela 5

Przebieg reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu równym 6:1

Lp.	Czas reakcji t s	Stosunek objętości V_o/V	Stężenie		
			c_M mol/dm ³	c_D mol/dm ³	c_T mol/dm ³
1	0	1,000	0	0	0
2	1200	1,005	0,3000	0,1367	0,0085
3	1500	1,006	0,3723	0,1645	0,0091
4	1800	1,007	0,4324	0,1874	0,0093
5	2100	1,007	0,4567	0,2050	0,0187
6	3000	1,010	0,5192	0,2425	0,0232
7	3600	1,012	0,5447	0,2675	0,0328
8	6000	1,017	0,5950	0,4052	0,0453
9	9000	1,021	0,6325	0,4753	0,0821
10	10800	1,025	0,6370	0,5049	0,0853

Tabela 6

Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym równomolowym stosunku amoniaku i 1,2-epoksypropanu

Lp.	Czas reakcji t s	Objętość fazy zwartej V_z cm ³	Stosunek objętości		Stężenie		
			V_{zo}/V_z	V_z/V_{ro}	c_M	c_D	c_T
					mol/dm ³	mol/dm ³	mol/dm ³
1	0	149,8	1,000	0,548	0	0	0
2	2100	167,3	0,895	0,612	0,7759	0,4459	0,0210
3	2800	169,5	0,884	0,620	0,7957	0,5273	0,0310
4	3600	170,3	0,880	0,623	0,8126	0,6091	0,0445
5	4200	171,4	0,874	0,627	0,8176	0,6210	0,0610
6	5600	174,5	0,859	0,638	0,8237	0,7120	0,1150
7	7700	178,4	0,840	0,652	0,8107	0,8456	0,1687
8	9100	180,8	0,829	0,661	0,7850	0,8635	0,2300
9	10800	182,6	0,820	0,668	0,7752	0,9233	0,3012
10	14700	189,0	0,793	0,691	0,7357	0,9854	0,3752
11	18000	192,2	0,774	0,703	0,7368	1,1000	0,4516

Stężenie amoniaku i 1,2-epoksypropanu na początku reakcji wynosiła odpowiednio:

$$c_{Ao} = 7,0922 \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{Bo} = 7,0922 \text{ mol/dm}^3.$$

Stosunek objętości początkowej do objętości podczas reakcji mieszaniny reakcyjnej opisano za pomocą równania

$$\frac{V_o}{V} = 1,11 - 0,11e^{-1,10 \cdot 10^{-4} t}$$

Stężenie amoniaku i 1,2-epoksypropanu na początku reakcji wynosiło odpowiednio:

$$c_{Ao} = 11,6127 \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{Bo} = 2,0129 \text{ mol/dm}^3.$$

Stosunek objętości początkowej do objętości podczas reakcji mieszaniny reakcyjnej opisano za pomocą równania:

$$\frac{V_o}{V} = 1,036 - 0,036e^{-1,10 \cdot 10^{-4} t}$$

Objętość początkowa fazy rozdrobnionej $V_{ro} = 273,4 \text{ cm}^3$, stężenie amoniaku i 1,2-epoksypropanu na początku reakcji wynosiło odpowiednio:

$$c_{Ao} = 13,3601 \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{Bo} = 7,3384 \text{ mol/dm}^3,$$

stosunek objętości początkowej fazy zwartej do objętości podczas reakcji wyrażono za pomocą równania:

$$\frac{V_{zo}}{V_z} = 0,745 + 0,255e^{-1,50 \cdot 10^{-4} t}$$

stosunek objętości fazy zwartej podczas reakcji do objętości początkowej fazy rozdrobnionej wyrażono za pomocą równania:

$$\frac{V_z}{V_{ro}} = 0,72 - 0,172e^{-1,25 \cdot 10^{-4} t}$$

Objętość początkowa fazy rozdrobnionej $V_{ro} = 99 \text{ cm}^3$, stosunek objętości początkowej do objętości podczas reakcji wyrażono za pomocą równania:

$$\frac{V_{zo}}{V_z} = 0,908 + 0,092e^{-3 \cdot 10^{-4} t}$$

stosunek objętości fazy zwartej podczas reakcji do objętości początkowej fazy rozdrobnionej wyrażono za pomocą równania

$$\frac{V_z}{V_{ro}} = 3,667 - 0,495e^{-7 \cdot 10^{-4} t}$$

Tabela 7

Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu równym 6:1

Lp.	Czas reakcji t s	Objętość fazy zwartej V_z cm^3	Stosunek objętości		Stężenie		
			V_z/V_{ro}	V_{zo}/V_z	c_M	c_D	c_T
					mol/dm^3	mol/dm^3	mol/dm^3
1	0	323,9	3,274	1,000	0	0	0
2	1800	336,7	3,401	0,962	0,6004	0,1637	0
3	1900	337,8	3,408	0,960	0,5350	0,1675	0
4	2000	338,1	3,416	0,598	0,5450	0,1720	0
5	3000	342,8	3,484	0,945	0,5950	0,2410	0
6	3600	344,5	3,486	0,940	0,5614	0,2504	0
7	5000	350,5	3,541	0,924	0,6230	0,2698	0
8	7000	352,1	3,558	0,920	0,6520	0,3080	0,0030
9	11000	355,2	3,589	0,912	0,7050	0,3530	0,0110
10	14400	355,9	3,595	0,910	0,7265	0,3844	0,0219
11	20000	359,9	3,635	0,900	0,7710	0,4130	0,0200
12	27000	359,9	3,635	0,900	0,8150	0,4561	0,0190
13	81000	359,9	3,635	0,900	0,9563	0,5104	0,0195

Tabela 8

Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 283 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu równym 6:1

Lp.	Czas reakcji t s	Objętość fazy zwartej V_z cm^3	Stosunek objętości		Stężenie	
			V_z/V_{ro}	V_{zo}/V_z	c_M	c_D
					mol/dm^3	mol/dm^3
1	0	323,9	3,172	1,000	0	0
2	3600	331,1	3,243	0,993	0,2410	0,0460
3	4000	328,9	3,221	0,985	0,3075	0,0635
4	4500	332,2	3,254	0,984	0,3323	0,0470
5	5000	330,0	3,232	0,982	0,3570	0,0800
6	5500	330,5	3,237	0,977	0,3850	0,0922
7	6000	331,2	3,244	0,978	0,4100	0,1035
8	7200	333,2	3,263	0,972	0,4964	0,1417
9	9000	334,9	3,280	0,968	0,5120	0,1690
10	10800	336,1	3,292	0,964	0,6117	0,2166
11	12600	336,7	3,298	0,962	0,6210	0,2630
12	14400	338,8	3,318	0,956	0,6257	0,2786
13	16000	339,5	3,325	0,954	0,6720	0,3521
14	18000	340,0	3,330	0,953	0,6850	0,4110
15	21600	340,7	3,337	0,951	0,7240	0,4940

stężenie amoniaku i 1,2-epoksypropanu na początku reakcji odpowiednio wynosiło:

$$c_{Ao} = 13,3601 \text{ mol}/\text{dm}^3$$

$$c_{Bo} = 7,3384 \text{ mol}/\text{dm}^3$$

Objętość początkowa fazy rozdrobnionej $V_{ro} = 102,1 \text{ cm}^2$, stężenie amoniaku i 1,2-epoksypropanu na początku reakcji odpowiednio wynosiło:

$$c_{Ao} = 13,3587 \text{ mol}/\text{dm}^3,$$

$$c_{Bo} = 7,3457 \text{ mol}/\text{dm}^2,$$

stosunek objętości początkowej fazy zwartej do objętości podczas reakcji wyrażono za pomocą równania:

$$\frac{V_{zo}}{V_z} = 0,912 + 0,088e^{-5,34 \cdot 10^{-5} t},$$

stosunek objętości fazy zwartej podczas reakcji do objętości początkowej fazy rozdrobnionej wyrażono za pomocą równania

$$\frac{V_z}{V_{ro}} = 3,3185 - 0,1462e^{-2 \cdot 10^{-4} t}.$$

Równania różniczkowe opisujące przebieg reakcji tworzą układ trzech lub dwóch równań nie dających się rozwiązać w sposób analityczny. Rozwiązywano je numerycznie, stosując krok całkowania o długości zmiennej. Obliczenia rozpoczynano od długości kroku 10 s, który następnie wydłużono do 200 s. Długość kroku całkowania dobierano podczas obliczania w ten sposób, aby nie wpływał on na zmianę wyniku obliczania na czwartym miejscu po przecinku dziesiętnym. Obliczanie wartości zmiennej zależnej dla całego przedziału czasu reakcji otrzymano za pomocą schematu wielokrokowego; możliwe to jest dzięki znajomości jej wartości w poszczególnych punktach. Wartości te są podane w tabelach 4-8. Najczęściej w badaniach naukowych wykonywano obliczenia przyjmując 200 i więcej kroków, bez obawy popełnienia większego błędu. Oczywiście zależy to od charakteru zmieniającej się funkcji.

Oszacowanie błędu przybliżonego rozwiązania równań różniczkowych jest zagadnieniem bardzo złożonym. Na błąd ten składa się użyta do obliczeń metoda numeryczna i zaokrąglanie liczb tworzących skończoną ilość cyfr rozwinięcia. Najczęściej do obliczeń używa się metod czwartego rzędu, gwarantujących dostateczną dokładność przy odpowiednio dobranej długości kroku całkowania.

Podczas opracowywania modeli matematycznych posługiwano się równaniami różniczkowymi (3.7), (3.9), (3.10), (3.11), (3.12), (4.11), (4.13), (4.14), (4.15), (4.16), (4.20), (4.21) i (4.22). Równania te rozwiązywano posługując się EMC.

5.6.1. Modele matematyczne opisujące reakcje w układzie jednofazowym

Kinetykę reakcji w temperaturze 293 K, w układzie jednofazowym przy początkowym równomolowym stosunku amoniaku do 1,2-epoksypropanu opisuje układ trzech równań (3.10), (3.11), (3.12), który rozwiązywano według następującego programu:

```

10 DIM X(20),F(10),K(4,10)
15SELECT PRINT 015(150)
16PRINT "OBLCZENIA CMM,CDD,CTT - CM,CD   UKLAD NR4"
17 PRINT
20 GOTO 100
30 REM
42DEFFND(T)=1.11-.11*EXP(-1.10E-4*T)
50DEFFNC(T)=7.0922*FND(T)-(X(1)+X(2)+X(3))
60F(1)=(7.0922*FND(T)-X(1))*FNC(T)*1.1652E-5
70F(2)=(X(1)-X(2))*FNC(T)*1.282E-4
80F(3)=(X(2)-X(3))*FNC(T)*0.420E-4
90 RETURN
100DATA 3
110DATA 0000,0000,0,0
120DATA 010,1000000
130 PRINT "T",
140 READ N,T
150 FOR I=1 TO N:READ X(I):PRINT "X";I;,:NEXT I
190 READ D,B
200 A=T
210 FOR J=A TO B STEP D
220 PRINT
230 PRINT T,
260PRINT X(1),X(2),X(3),X(1)-X(2),X(2)-X(3),
280 FOR I=1 TO N:X(N+I)=X(I):NEXT I
310 GOSUB 30
320 FOR I=1 TO N:K(1,I)=F(I):NEXT I
350 D1=D/2
360 T=T+D1
370 FOR L=1 TO 3
380 T=T+INT(L/3)*D1
400FOR I=1TO N:X(I)=X(N+I)+D1*K(L,I)*INT(L/3+1):K(L+1,I)=F(I):NEXT I
420 GOSUB 30
440 K(L+1,I)=F(I)
460 NEXT L
470 FOR I=1 TO N
480 X(I)=X(N+I)+D/6*(K(1,I)+2*K(2,I)+2*K(3,I)+K(4,I))
490 NEXT I
500 NEXT J
510 END
    
```

wiersz 42 programu zawiera równanie opisujące stosunek V_{z0}/V_z , wiersz 50 programu zawiera fragment równania (3.10), (3.11) i (3.12) równy wyrażeniu c_D , wiersz 60 programu zawiera równanie (3.7), wiersz 70 programu zawiera równanie (3.9), wiersz 80 programu zawiera równanie (3.12).

We wszystkich programach dalej przytaczanych symbole $X(1)$, $X(2)$ i $X(3)$ są równe odpowiednio $c_M + c_D + c_T$, $c_D + c_T$ i c_T . Wyżej wymienione wiersze programu są zmienne i wiążą się z danym układem równań, natomiast pozostałe mają charakter ogólny i nie ulegają zmianie. Rozwiązanie tego układu równań polegało na dobraniu takich wartości stałych szybkości reakcji k'_1 , k'_2 i k'_3 , aby obliczone wartości c_M , c_D i c_T były zgodne z danymi do-

świadczałnymi w tabeli 4. Podczas obliczeń wykonano 141 kroków całkowania o długościach 10, 20, 50, 100 i 200 s.

Reakcja w układzie jednorodnym w temperaturze 293 K przy początkowym stosunku molowym substratów 6:1, opisana jest - jak poprzednia - przez układ równań, który rozwiązywano według następującego programu

```

10 DIM X(20),F(10),K(4,10)
15SELECT PRINT 015(140)
16PRINT "OBLCZENIA CMM,CDD,CTT - CM,CD   UKLAD NR5"
17PRINT
20 GOTO 100
30 REM
42DEFFND(T)=1.036-.036*EXP(-1.00E-4*T)
50DEFFNC(T)=2.0129*FND(T)-(X(1)+X(2)+X(3))
60F(1)=(11.6127*FND(T)-X(1))*FNC(T)*1.49E-5
70F(2)=(X(1)-X(2))*FNC(T)*1.96E-4
80F(3)=(X(2)-X(3))*FNC(T)*0.63E-4
    
```

Wiersze 42 do 80 programu obliczeń odnoszą się do niniejszego przypadku i oznaczają równania kinetyczne. Rozwiązanie tego układu równań polegało na dobraniu wartości stałych szybkości reakcji k_1 , k_2 i k_3 , aby obliczone wartości c_M , c_D i c_T były zgodne z danymi doświadczalnymi w tabeli 5. Podczas obliczeń wykonano 153 kroki całkowania o długościach jak w poprzednim przykładzie.

5.6.2. Modele matematyczne opisujące reakcje w układzie dwufazowym

Kinetykę reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku równomolowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu, opisuje układ trzech równań (4.11), (4.13) i (4.16), który rozwiązywano według następującego programu:

```

10 DIM X(20),F(10),K(4,10)
15SELECT PRINT 015(150)
16PRINT "OBLCZENIA CMM,CDD,CTT - CM,CD   UKLAD NR1"
17PRINT
20 GOTO 100
30 REM
42 DEFFND(T)=.72-.172*EXP(-1.25E-4*T)
45DEFFNT(T)=.745+.255*EXP(-1.50E-4*T)
50DEFFNC(T)=(7.3384-FND(T)*(X(1)+X(2)+X(3)))*(.05+.95*EXP(-2.00E-3*T))*4.0
60F(1)=(13.3601*FNT(T)-X(1))*FNC(T)*0.65E-5
70F(2)=(X(1)-X(2))*FNC(T)*0.76E-4
80F(3)=(X(2)-X(3))*FNC(T)*0.25E-4
    
```

Program ten i następne są identyczne z poprzednimi, dlatego nie powtarzono całego programu, lecz ograniczono się do wierszy dotyczących danego przykładu.

Wiersz 42 programu obliczeń zawiera równanie opisujące stosunek V_z/V_{z0} . Wiersz 45 programu obliczeń zawiera równanie opisujące stosunek V_{z0}/V_z . Wiersz 50 programu obliczeń zawiera fragment równań (4.11), (4.13) i (4.16) odpowiadający wyrażeniu $\frac{d_{ro} c_B}{d_r}$.

Wiersz 60 programu obliczeń zawiera równanie (4.11).

Wiersz 70 programu obliczeń zawiera równanie (4.13).

Wiersz 80 programu obliczeń zawiera równanie (4.16).

Rozwiązanie tego układu równań polegało na dobraniu stałych szybkości reakcji k_1 , k_2 i k_3 oraz dobraniu funkcji określającej zmianę stosunku \bar{d}_{ro}/\bar{d}_r podczas reakcji, aby obliczone wartości c_M , c_D i c_T były zgodne z danymi doświadczalnymi w tabeli 6. Podczas obliczeń wykonano 161 kroków całkowania o długościach jak w przykładach poprzednich.

Kinetykę reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym 6:1 amoniaku do 1,2-epoksypropanu, opisano przez układ równań, który rozwiązywano według następującego programu:

```
10 DIMX(20),F(10),K(4,10)
15 SELECT PRINT 005(140)
16 PRINT "OBLICZENIA CMM,CDD,CTT - CM,CD UKLAD NR2"
17 PRINT
20 GOTO 100
30 REM
42 DEFFND(T)=3.667-.4950*EXP(-7.00E-4*T)
45 DEFFNT(T)=908+.0920*EXP(-3.00E-4*T)
50 DEFFNC(T)=(7.3384-FND(T)*(X(1)+X(2)+X(3)))*(.85*EXP(-5.00E-4*T)+.15)
60 F(1)=(13.3601*FNT(T)-X(1))*FNC(T)*6.43E-6
70 F(2)=(X(1)-X(2))*FNC(T)*6.00E-5
80 F(3)=(X(1)-X(3))*FNC(T)*1.95E-6
```

Wiersze od 42 do 80 programu obliczeń odnoszą się do danego przypadku i oznaczają takie same wielkości jak w przykładzie poprzednim. Rozwiązanie tego układu równań polegało również na dobraniu stałych szybkości reakcji k_1 , k_2 i k_3 oraz dobraniu funkcji określającej zmianę stosunku \bar{d}_{ro}/\bar{d}_r podczas reakcji, aby obliczone wartości c_M , c_D i c_T były zgodne z danymi doświadczalnymi w tabeli 7. Podczas obliczeń wykonano 184 kroki całkowania o długościach 10, 20, 50, 100 i 500 s.

Kinetykę reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 283 K przy początkowym stosunku molowym 6:1 amoniaku do 1,2-epoksypropanu opisano za pomocą układu równań (4.20) i (4.22), który rozwiązywano według następującego programu:

```
10 DIMX(20),F(10),K(4,10)
15 SELECT PRINT 005(66)
16 PRINT "OBLICZENIA CMM,CDD,CTT - CM,CD UKLAD NR3"
17 PRINT
20 GOTO 100
30 REM
42 DEFFND(T)=3.3185-.1462*EXP(-2.00E-4*T)
45 DEFFNT(T)=.912+.0880*EXP(-5.34E-5*T)
50 DEFFNC(T)=7.3457-FND(T)*(X(1)+X(2))
60 F(1)=(13.3587*FNT(T)-X(1))*FNC(T)*1.05E-6
70 F(2)=(X(1)-X(2))*FNC(T)*1.20E-5
90 RETURN
100 DATA 2
110 DATA 0000,0000,0
120 DATA 001,1000000
130 PRINT "T"
140 READ N,T
150 FOR I=1 TO N:READ X(I):PRINT "X":I,:NEXT I
190 READ D,B
```

```
200 A=T
210 FOR J=A TO B STEP D
220 PRINT
230 PRINT T,
250 X3=X(1)-X(2)
260 PRINT X(1),X(2),X3,
280 FOR I=1 TO N:X(N+I)=X(I):NEXT I
310 GOSUB 30
320 FOR I=1 TO N:K(1,I)=F(I):NEXT I
350 D1=D/2
360 T=T+D1
```

wiersz 42 programu obliczeń zawiera równanie opisujące V_z/V_{ro} ,
wiersz 45 programu obliczeń zawiera równanie opisujące V_{zo}/V_z ,
wiersz 50 programu obliczeń zawiera fragment równań (4.20) i (4.22), odpowiadający wyrażeniu c_D ,

wiersz 60 programu obliczeń zawiera równanie (4.20),
wiersz 70 programu obliczeń zawiera równanie (4.22).

W tym programie użyte symbole $X(1)$ i $X(2)$ oznaczają odpowiednio $c_M + c_D$ i c_D . W warunkach przebiegu tej reakcji stosunek \bar{d}_{ro}/\bar{d}_r zachowuje wielkość stałą równą jedności. Rozwiązanie tego układu równań polega tylko na dobraniu stałych szybkości reakcji k_1 i k_2 , aby obliczone wartości c_M i c_D były zgodne z danymi doświadczalnymi podanymi w tabeli 8. Podczas obliczeń wykonano 214 kroków całkowania o długościach 10, 20, 50, 100 i 200 s.

Tabela 9

Stale szybkości reakcji w układzie jedno- i dwufazowym amoniaku, propanoloaminy i dipropanoloaminy z 1,2-epoksypropanem

Lp.	Temp. reakcji (K)	Początkowy stosunek molowy NH ₃ : C ₃ H ₆ O	Układ jednofazowy			Układ dwufazowy		
			k ₁ dm ³ /s.mol	k ₂ dm ³ /s.mol	k ₃ dm ³ /s.mol	k ₁ dm ³ /s.mol	k ₂ dm ³ /s.mol	k ₃ dm ³ /s.mol
1	283	6:1	-	-	-	1,05 · 10 ⁻⁶	1,20 · 10 ⁻⁵	-
2	293	1:1	1,17 · 10 ⁻⁵	1,28 · 10 ⁻⁴	4,20 · 10 ⁻⁵	2,60 · 10 ⁻⁵	3,04 · 10 ⁻⁴	1,00 · 10 ⁻⁴
3	293	6:1	1,49 · 10 ⁻⁵	1,96 · 10 ⁻⁴	6,40 · 10 ⁻⁵	6,43 · 10 ⁻⁶	6,00 · 10 ⁻⁵	1,95 · 10 ⁻⁶

W przytoczonych obliczeniach wydłużanie kroku całkowania odbywało się po stwierdzeniu, że przy wymaganej dokładności nie ma ono wpływu na wynik obliczenia. W trakcie rozwiązywania układów równań kinetycznych modelowano zmiany średnic kulek fazy rozdrobnionej podczas reakcji w układzie dwufazowym. Przedstawiają to następujące równania:

$$1. \quad \frac{\bar{d}_{ro}}{\bar{d}_r} = 0,05 + 0,95e^{-2 \cdot 10^{-3}t}$$

2.
$$\frac{d_i}{d_r} = 0,15 + 0,85e^{-5 \cdot 10^{-4} t}$$

3.
$$\frac{d_i}{d_r} = 1.$$

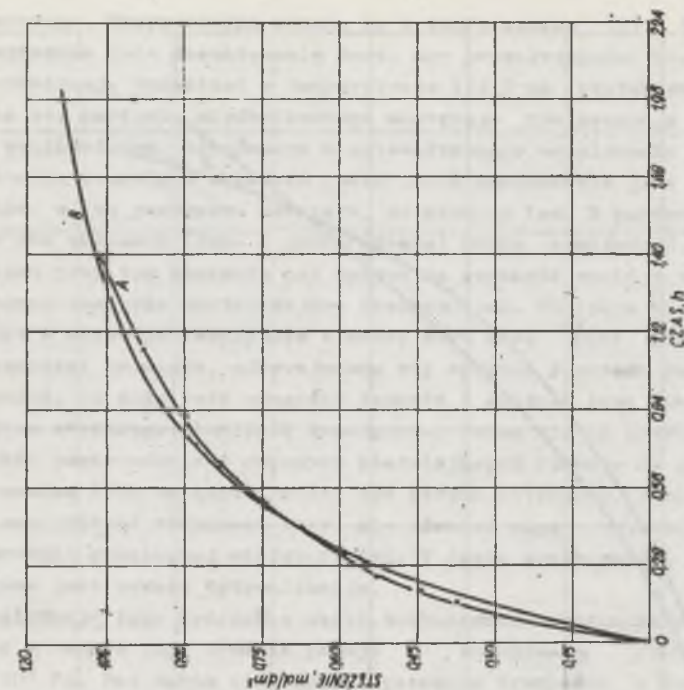
Równanie pierwsze opisuje układ dwufazowy, reagujący w temperaturze 293 K przy początkowym równomolowym stosunku amoniaku do 1,2-epoksypropanu. Równanie drugie opisuje układ dwufazowy, reagujący w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1. Równania trzecie opisuje układ dwufazowy, reagujący w temperaturze 283 K, przy stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1.

Stałe szybkości reakcji, obliczone według wyżej przedstawionych programów, w układzie jedno- i dwufazowym zestawiono w tabeli 9.

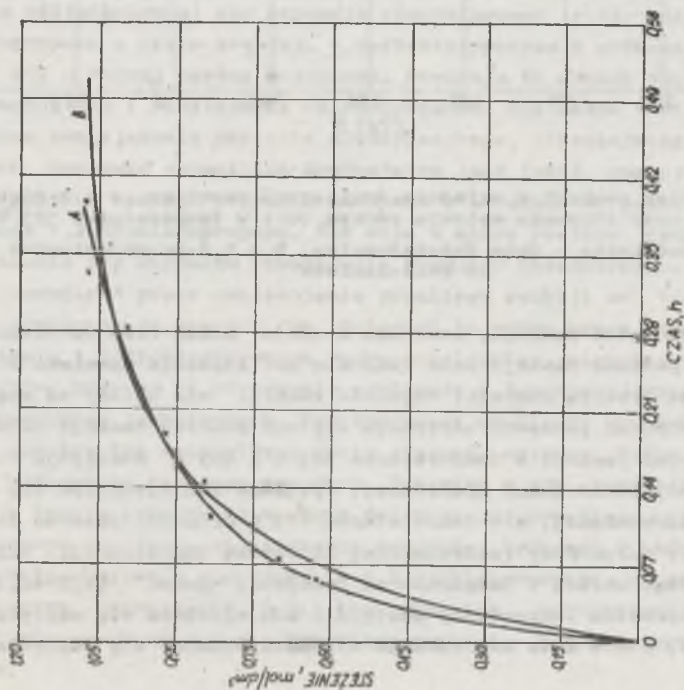
5.6.3. Analiza modeli matematycznych i ich porównanie

Reakcja między amoniakiem i 1,2-dichloropropanem przebiega w zasadzie w sposób następczy, pomimo że nie stwierdzono występowania półproduktu z jednym podstawionym atomem chloru, lecz tylko produkt końcowy - 1,2-propanodiaminę. Świadczy to o tym, że podstawienie drugiego atomu chloru następuje z nieznacznym opóźnieniem w stosunku do podstawienia pierwszego atomu chloru. Szybkość reakcji amonolizy zależy wyraźnie od stężenia amoniaku w fazie zwartej i od wielkości powierzchni granicznej, międzyfazowej, na której zachodzi reakcja. W warunkach prowadzonych reakcji stwierdzono, że powyżej stosunku molowego amoniaku do 1,2-dichloropropanu, równego 10:1, nie następuje już przyspieszenie reakcji. Dzięki prowadzeniu reakcji w autoklawie wahadłowym rozdrobnienie fazy organicznej, stanowiącej 1,2-dichloropropan, jest równomierne w całej objętości. Uzyskuje się przez to warunki, w których zaangażowana jest w reakcji cała objętość fazy zwartej w jednakowym stopniu i dlatego podczas reakcji w całej objętości stężenie amoniaku jest takie samo. Przedstawione wielkości, tj. stężenie amoniaku i wielkość powierzchni granicznej limitują szybkość reakcji. Przytoczone przykłady reakcji amoniaku i 1,2-dichloropropanu dotyczą początkowego stosunku molowego substratów jak 10:1. Na rysunkach 40, 41 i 42 porównano krzywe przebiegu reakcji otrzymane na drodze doświadczalnej w temperaturze odpowiednio 413, 403 i 393 K z krzywymi obliczonymi na podstawie modeli matematycznych, na elektronicznej maszynie matematycznej (EMC). Zgodność krzywych doświadczalnych i wykreślonych na podstawie obliczeń stanowi potwierdzenie poprawnego opracowania modeli matematycznych. Z zależności $\lg k$ od $1/T$ obliczono energię aktywacji wynoszącą 193 kJ/mol.

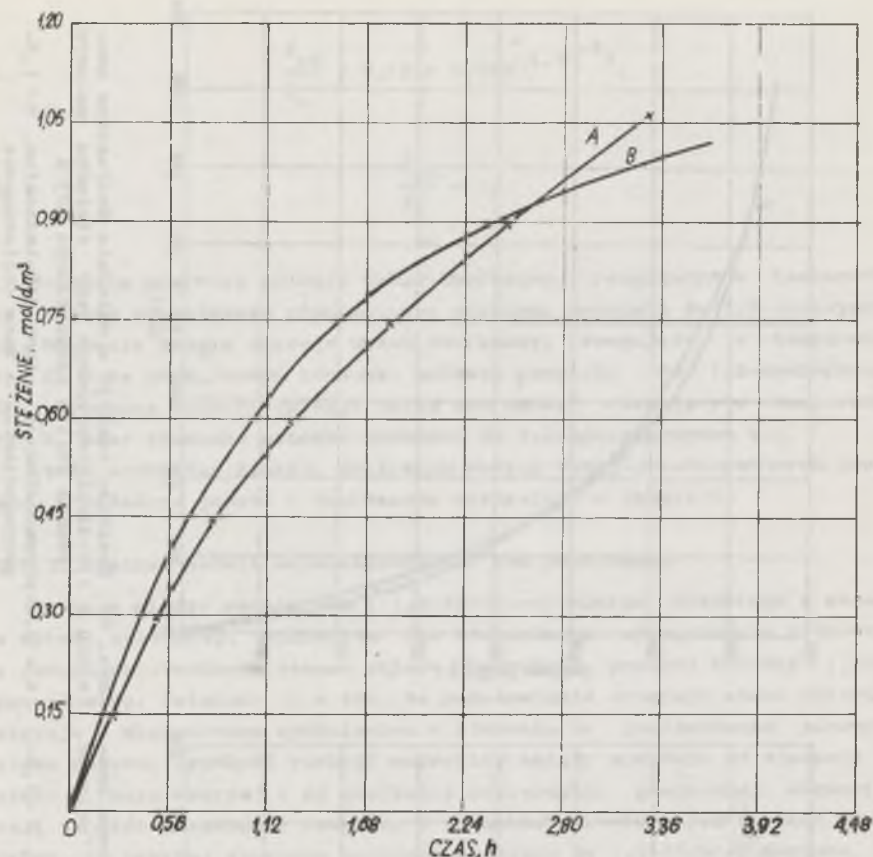
Z ogólnego równania kinetycznego wynika, że szybkość reakcji zależy od iloczynu stałej szybkości reakcji, stosunku objętości fazy rozdrobnionej



Rys. 41. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym amoniaku z 1,2-dichloropropanem przy stosunku molowym równym 10:1 w temperaturze 403 K
A - 1,2-propanodiamina - dane doświadczalne, B - 1,2-propanodiamina - dane obliczeniowe



Rys. 40. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym amoniaku z 1,2-dichloropropanem przy stosunku molowym równym 10:1 w temperaturze 413 K
A - 1,2-propanodiamina - dane doświadczalne, B - 1,2-propanodiamina - dane obliczeniowe



Rys. 42. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym amoniaku z 1,2-dichloropropanem przy stosunku molowym równym 10:1 w temperaturze 393 K

A - 1,2-propanodiamina - dane doświadczalne, B - 1,2-propanodiamina - dane obliczeniowe

podczas i na początku reakcji, stosunku średnic kulek fazy rozdrobnionej na początku i podczas reakcji oraz kwadratu ze stężenia amoniaku w fazie zwartej podczas trwania reakcji. Szybkość reakcji nie zależy od stężenia 1,2-dichloropropanu, ponieważ utrzymuje się ono podczas reakcji na stałym poziomie. Podczas reakcji w temperaturze 393 K i 403 K następuje ciągle zmniejszanie się powierzchni granicznej, wywołane zmniejszaniem się objętości fazy rozdrobnionej, a w temperaturze 413 K dochodzi jeszcze do tego wzrost średnicy kulek fazy rozdrobnionej na skutek koalescencji. Napięcie międzyfazowe tego układu w temperaturze pokojowej wynosi $40,8-42,3 \cdot 10^{-3}$ N/m. Wraz ze wzrostem temperatury następuje zmniejszenie się napięcia powierzchniowego, które może doprowadzić do zmniejszania się napięcia międzyfazowego.

Przyjmując można, że w temperaturze 393 i 403 K napięcie międzyfazowe było dostatecznie duże, aby przeciwdziałać koalescencji fazy rozdrobnionej. Natomiast w temperaturze 413 K na skutek dalszego zmniejszania się napięcia międzyfazowego następuje koalescencja opisana równaniem wykładniczym, otrzymanym z matematycznego modelowania procesu.

Istotną kwestią w układach reakcyjnych dwufazowych jest transport substratów, w tym przypadku amoniaku, do granicy faz. Z porównania tej reakcji w obu układach (dwu- i jednofazowym) można stwierdzić, że transport amoniaku przy tym stężeniu nie wpływa na szybkość reakcji oraz to, że faza organiczna była wystarczająco rozdrobniona. Napięcie międzyfazowe istniejące w układzie reakcyjnym stanowi zbyt małą siłę przeciwdziałającą transportowi amoniaku, odbywającemu się zgodnie z zasadą ruchu. Tu trzeba wspomnieć, że dużą rolę odegrały lepkość i gęstość fazy zwartej, nie wywołujące zbytniego tłumienia transportu. Zatem nie ma potrzeby stosowania związków powierzchniowo czynnych ułatwiających reakcję na granicy faz. Ze stosowaniem tych związków należy być bardzo ostrożnym, ponieważ wprawdzie mogą one ułatwić transport masy, ale również mogą wywołać zmniejszenie powierzchni granicznej między fazami. W razie konieczności ich stosowania wymagana jest zawsze optymalizacja.

Realizacja tego procesu w skali technicznej następuje z trudnościami, ponieważ w czasie jego trwania panuje w autoklawie ciśnienie powyżej $10,6 \cdot 10^5$ Pa. Pod takim ciśnieniem występują trudności z dokładnym wymieszaniem faz. Na przykład, reaktor zaopatrzony w mieszadło o 50 obr./min (skala półtechniczna) nie zapewnia równomiernego rozdrobnienia 1,2-dichloropropanu w fazie zwartej. 1,2-dichloropropan o większej gęstości gromadzi się w dolnej części autoklawu. Powoduje to spadek stężenia amoniaku na granicy faz i powstawanie chloropropenów. Nie można temu zapobiec tylko przez zmniejszenie napięcia międzyfazowego, ułatwiającego transport amoniaku, ponieważ czynnikiem dominującym jest tutaj zmniejszanie się w miarę postępu reakcji stężenia amoniaku w stosunku do zachowującego stałe stężenie 1,2-dichloropropanu. Tak więc w miarę postępu reakcji następuje pogarszanie się warunków powstawania produktu zasadniczego. Problem ten można rozwiązać przez uzależnienie przebiegu reakcji od transportu 1,2-dichloropropanu do granicy faz. Osiągnąć to można przez odpowiednie rozcieńczenie 1,2-dichloropropanu rozpuszczalnikiem niepolarnym, np. benzolem, które pozwoli na otrzymanie wyłącznie 1,2-propanodiaminy w określonych warunkach technicznych. Rozcieńczenie umożliwia wyregulowanie dopływu do granicy faz reagentów w takim stosunku molowym, który jest niezbędny do otrzymaniażądanego produktu. Tak więc w tym przypadku postępująca reakcja będzie polepszała warunki dalszego jej przebiegu, ponieważ przy niezbyt dużym obniżeniu się stężenia amoniaku, będącego w nadmiarze, nastąpi szybko obniżenie się stężenia 1,2-dichloropropanu w rozpuszczalniku niepolarnym. Zwiększanie ilości amoniaku, bez równoczesnego obniżania 1,2-dichloropropanu podczas przebiegu reakcji, nie dało spodziewanych efektów.

Reakcje 1,2-epoksypropanu z amoniakiem i propanoloaminami przebiegają w sposób następczy. W przypadku tego typu reakcji nie można zatrzymać jej na dowolnym etapie, można jedynie wzbogacić mieszaninę poreakcyjną w produkt pośredni przez doświadczalne dobranie odpowiedniego w danej temperaturze stosunku molowego amoniaku do 1,2-epoksypropanu.

Najtrudniej wzbogacić mieszaninę poreakcyjną w propanoloaminę, ponieważ reakcja propanoloaminy z 1,2-epoksypropanem szybko przebiega w kierunku tworzenia się dipropanoloaminy. Zwiększanie stosunku molowego amoniaku do 1,2-epoksypropanu w mieszaninie reakcyjnej zwiększa zawartość propanoloaminy po pewnym czasie reakcji, co oczywiście jest zgodne z równaniem kinetycznym, ale równocześnie pociąga za sobą wzrost szybkości tworzenia się dipropanoloaminy. Użycie do reakcji w układzie jednofazowym mieszaniny zawierającej więcej amoniaku wpływa równocześnie na zwiększenie szybkości tworzenia się wszystkich trzech produktów, tj. propanoloaminy, dipropanoloaminy i tripropanoloaminy. Amoniak bierze udział w tworzeniu się tylko propanoloaminy i wyraźnie przewyższa stężenia pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej. Wynika stąd, że bezpośrednio wpływa na szybkość tworzenia się propanoloaminy i pośrednio di- i tripropanoloaminy.

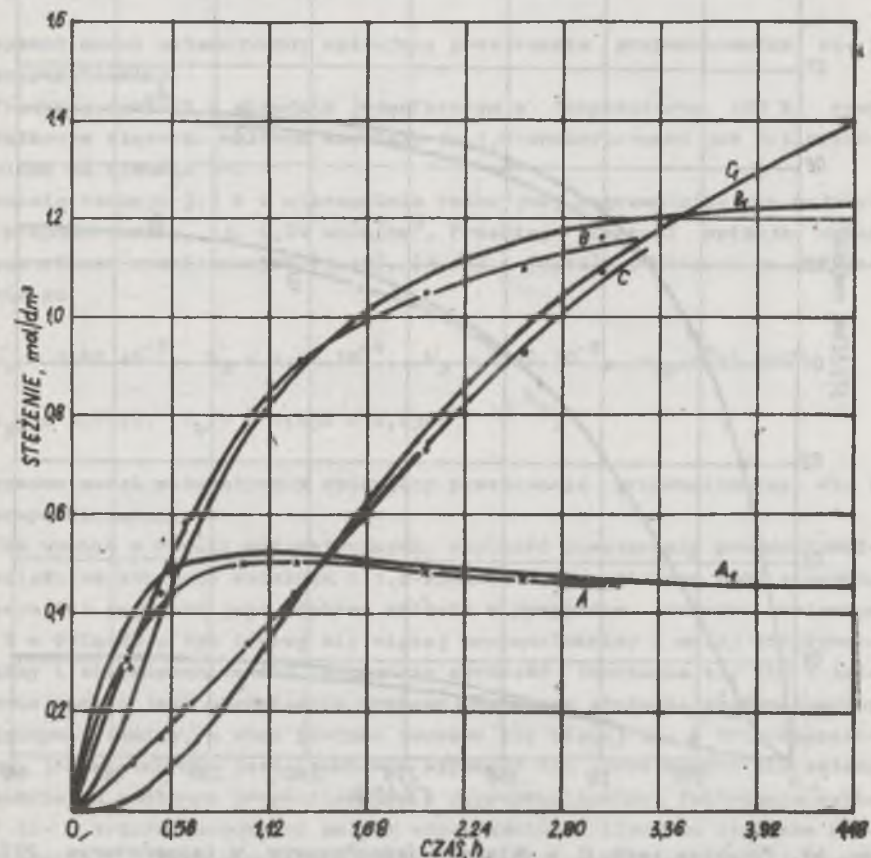
Reagentem drugim, od którego zależy szybkość reakcji, jest 1,2-epoksypropan. Zużywa się on podczas reakcji tworzenia propanoloaminy, di- i tripropanoloaminy i jest w niedomiarze w stosunku do amoniaku, dzięki czemu w mieszaninie reakcyjnej można otrzymać większą zawartość propanoloaminy. Jak wynika z tego, można zwiększać w mieszaninie reakcyjnej ilość propanoloaminy w zależności od stosunku molowego obydwóch substratów. Ze względu na szerokie zastosowanie propanoloaminy w syntezie postanowiono przebadać jeszcze inne parametry reakcji, wpływające na zwiększenie jej zawartości w mieszaninie reakcyjnej.

W układzie jednofazowym reagenty są wymieszane ze sobą w sposób nieograniczony. Obserwacja ta nasunęła przypuszczenie, że korzystniejsze warunki dla tego typu reakcji powinien stworzyć układ dwufazowy.

Oprócz stężenia reagentów w obydwóch fazach również na szybkość tworzenia się produktów wpływa wielkość powierzchni międzyfazowej, która jest do niej wprost proporcjonalna. Wielkość powierzchni jest uzależniona od objętości roztworu benzenowego 1,2-epoksypropanu, stanowiącego fazę rozdrobnioną oraz średnicy kulek fazy rozdrobnionej. W celu zredukowania do minimum wpływu na reakcję elementów przypadkowości proces prowadzono w tym samym zestawie aparaturowym, tj. w tej samej kolbie, mieszano tym samym mieszadłem o stałej liczbie obrotów, które głównie wpływa na rozdrobnienie fazy.

Wymienione czynniki wpływające na szybkość reakcji w układzie dwufazowym nie są jedynymi, ponieważ na szybkość reakcji wpływa jeszcze ruch masy do i od granicy faz. Przedstawić to można w sposób następujący: amoniak i 1,2-epoksypropan będąc w ciągłym ruchu wewnątrz swoich faz spoty-

kają się na granicy faz, reagując ze sobą tworzą propanoloaminę, która następnie przenika do fazy zwartej, zwalniając powierzchnię styku dla innych reagentów. Propanoloamina, kiedy znajdzie się na granicy faz i natrafi na 1,2-epoksypropan, reaguje do dipropanoloaminy, która tak samo jak propanoloamina przenika do fazy zwartej. W przypadku znalezienia się dipropanoloaminy na granicy faz i natrafienia na cząsteczkę 1,2-epoksypropanu reaguje do tripropanoloaminy, która przenika do fazy zwartej jako produkt końcowy. Z opisu tego wyniku, że reagenty mają ograniczoną możliwość reagowania ze sobą, bo zależy ona od szybkości przenikania ich do granicy faz i od granicy faz produktów reakcji. Reakcję na granicy faz poprzedza utworzenie się pary dwóch reagentów pochodzących z różnych faz. Powstawanie par reagentów zależy od ich stężenia w fazach tworzących układ reakcyjny.

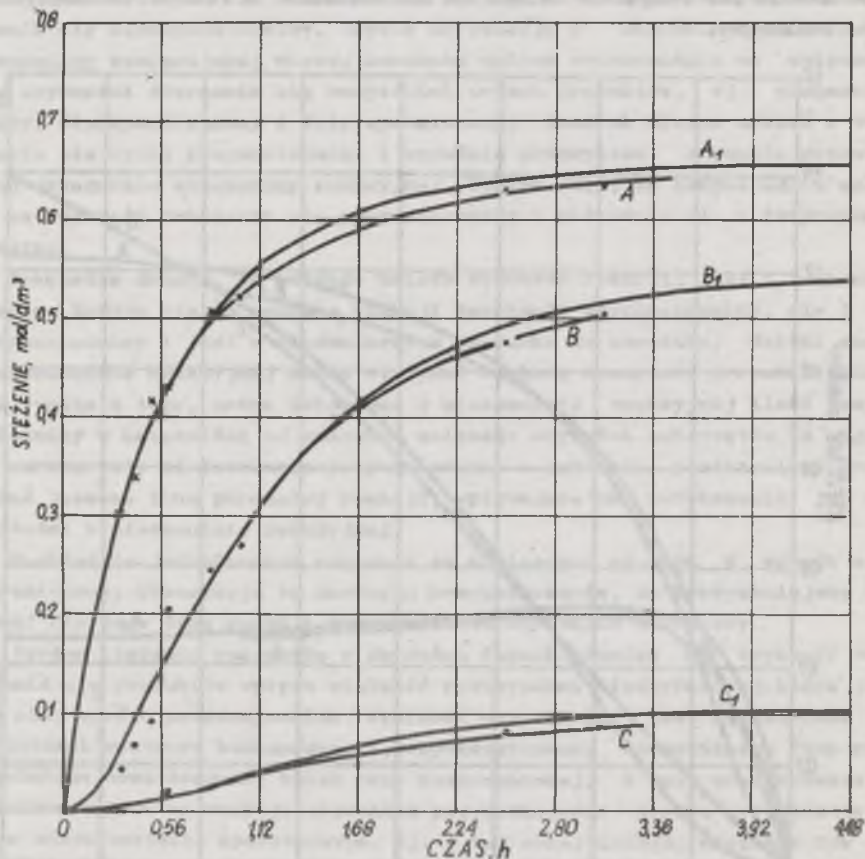


Rys. 53. Przebieg reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku równomolowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu
 A - propanoloamina, B - dipropanoloamina, C - tripropanoloamina (dane doświadczalne); A₁ - propanoloamina, B₁ - dipropanoloamina, C₁ - tripropanoloamina (dane obliczeniowe)

Wielkością kluczową, kierującą tworzeniem się poszczególnych produktów, jest szybkość przenikania substratów do granicy faz. Jeżeli szybkość przenikania substratów wielokrotnie przewyższa szybkość reakcji chemicznej, to mówimy o reakcji, że przebiega w zakresie kinetycznym. W przypadku odwrotnym, przebieg reakcji ogranicza przenikanie reagentów do granicy faz.

Przebieg reakcji w układach jedno- i dwufazowym porównano na przykładach.

Przeprowadzone reakcje w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowych stosunkach amoniaku do 1,2-epoksypropanu równomolowym i 6:1 scharakteryzowano na rysunkach 43 i 44.



Rys. 44. Przebieg reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu jak 6:1 A - propanoaminy, B - dipropanoaminy, C - tripropanoaminy (dane doświadczalne); A₁ - propanoaminy, B₁ - dipropanoaminy, C₁ - tripropanoaminy (dane obliczeniowe)

Na rysunku 43 przedstawiono krzywe przebiegu reakcji, wykreślone na podstawie danych otrzymanych na drodze doświadczalnej (początkowy równomolowy stosunek amoniaku do 1,2-epoksypropanu, temperatura 293 K) i krzywe będące wynikiem obliczeń modelu matematycznego reakcji. Po czasie reakcji wynoszącym 1,1 h w mieszaninie reakcyjnej znajduje się najwięcej propanoaminy, tj. 0,53 mola/dm³.

Przedstawiony przebieg reakcji opisuje układ trzech równań (3.10), (3.11) i (3.12), z których po podstawieniu za:

$$k'_1 = 1,17 \cdot 10^{-5}, \quad k'_2 = 1,28 \cdot 10^{-4}, \quad k'_3 = 4,20 \cdot 10^{-5}, \quad c_{A_0} = 7,0922, \\ c_{B_0} = 7,0922, \quad V_0/V = 1,11 - 0,11e^{-1,1 \cdot 10^{-4}t},$$

otrzymano model matematyczny opisujący powstawanie propanoaminy, di- i tripropanoaminy.

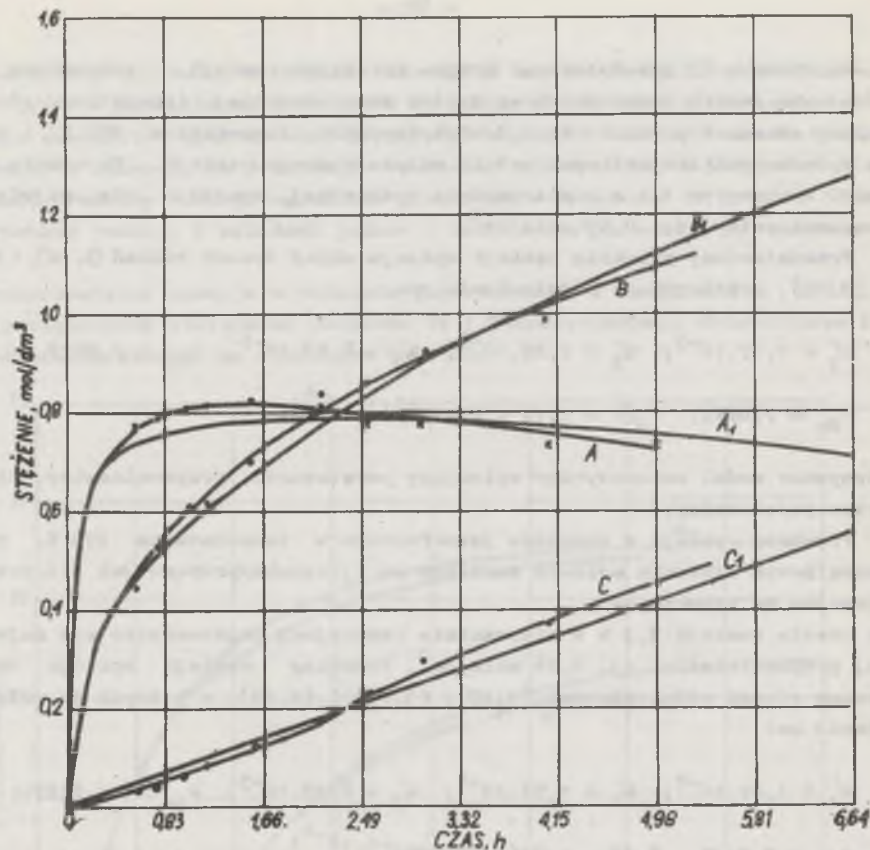
Przebieg reakcji w układzie jednofazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu jak 6:1, przedstawiono na rysunku 44.

Po czasie reakcji 3,3 h w mieszaninie reakcyjnej nagromadziło się najwięcej propanoaminy, tj. 0,64 mola/cm³. Przebieg reakcji opisuje układ trzech równań różniczkowych (3.10), (3.11) i (3.12), z których po podstawieniu za:

$$k'_1 = 1,49 \cdot 10^{-5}, \quad k'_2 = 1,96 \cdot 10^{-4}, \quad k'_3 = 6,30 \cdot 10^{-5}, \quad c_{A_0} = 11,6127, \\ c_{B_0} = 2,0129, \quad V_0/V = 1,036 - 0,036e^{-1 \cdot 10^{-4}t},$$

otrzymano model matematyczny opisujący powstawanie propanoaminy, di- i tripropanoaminy.

Jak wynika z modeli matematycznych, szybkość powstawania propanoaminy zależy od stężenia amoniaku i 1,2-epoksypropanu, dlatego przy stosunku molowym 6:1 szybkość jest większa aniżeli w przypadku stosunku molowego 1:1 i w związku z tym tworzy się więcej propanoaminy i mniej dipropanoaminy i tripropanoaminy. Wprawdzie szybkość tworzenia się di- i tripropanoaminy jest odpowiednio proporcjonalna do stężenia propanoaminy i dipropanoaminy, a więc powinno tworzyć się więcej di- i tripropanoaminy, jednak tak nie jest, ponieważ szybkość ich powstawania nie zależy wyłącznie od stężenia propanoaminy i dipropanoaminy. Faktycznie, szybkość di- i tripropanoaminy zależy odpowiednio od iloczynu stężenia propanoaminy i 1,2-epoksypropanu oraz iloczynu dipropanoaminy i 1,2-epoksypropanu. Fakt, że w pierwszej kolejności tworzy się propanoaminy i zużywa 1,2-epoksypropan, wpływa ograniczająco na tworzenie di- i tripropanoaminy. Dzięki temu właśnie zwiększenie ilości amoniaku w mieszaninie reakcyjnej wywołuje zwiększenie wydajności propanoaminy.



Rys. 45. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K, przy początkowym równomolowym stosunku amoniaku do 1,2-epoksypropanu

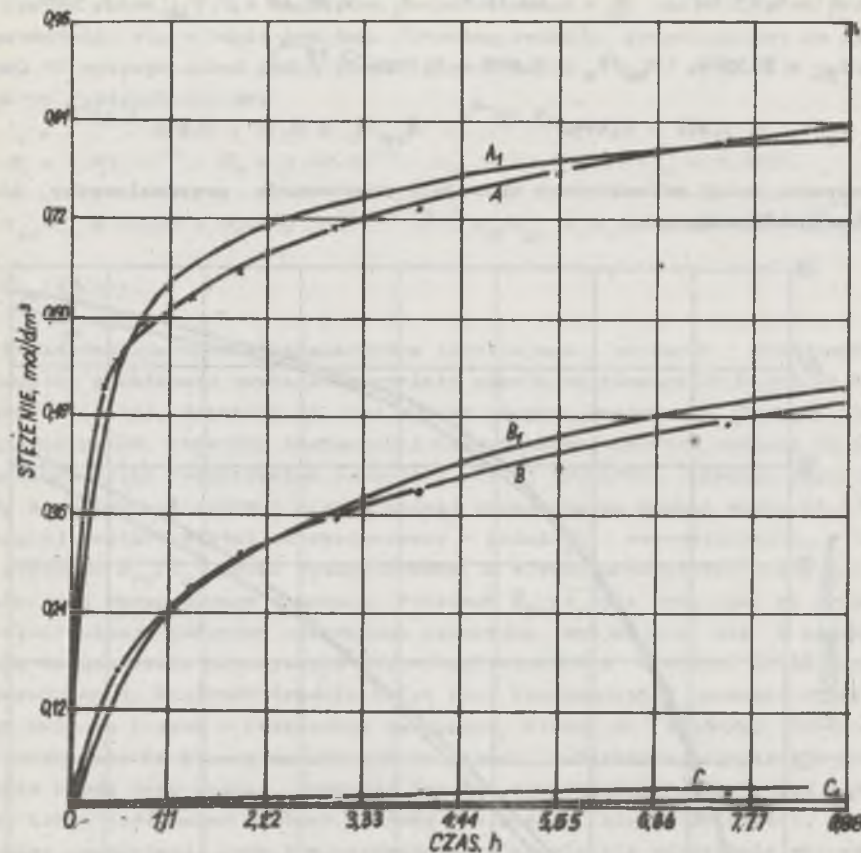
A - propanoaminy, B - dipropanoaminy, C - tripropanoaminy (dane doświadczalne); A₁ - propanoaminy, B₁ - dipropanoaminy, C₁ - tripropanoaminy (dane obliczeniowe)

Celem scharakteryzowania układu dwufazowego na rysunku 45 przedstawiono graficznie przebieg wybranych reakcji w tym układzie, które następnie posłużą do porównania ich z przebiegiem reakcji w układzie jednofazowym. Po czasie reakcji 1,25 h najwięcej propanoaminy, tj. 0,81 mola/dm³, nagromadziło się w fazie zwartej. Przebieg reakcji przedstawiony na rysunku 45 opisuje układ trzech równań kinetycznych (4.14), (4.15) i (4.16), z których po podstawieniu za:

$$x_1 = 2,60 \cdot 10^{-5}, \quad x_2 = 3,04 \cdot 10^{-4}, \quad x_3 = 1,00 \cdot 10^{-4}, \quad c_{A0} = 13,3601,$$

$$c_{B0} = 7,3384, \quad v_{z0}/v_z = 0,745 + 0,255e^{-1,50 \cdot 10^{-4}t},$$

$$v_z/v_{z0} = 0,72 - 0,172e^{-1,25 \cdot 10^{-4}t}, \quad \bar{a}_{r0}/\bar{a}_r = 0,05 + 0,95e^{-1 \cdot 10^{-3}t},$$



Rys. 46. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1

A - propanoaminy, B - dipropanoaminy, C - tripropanoaminy (dane doświadczalne); A₁ - propanoaminy, B₁ - dipropanoaminy, C₁ - tripropanoaminy (dane obliczeniowe)

otrzymano model matematyczny opisujący powstawanie propanoaminy, di- i tripropanoaminy.

Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 293 K przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1 przedstawiono na rysunku 46.

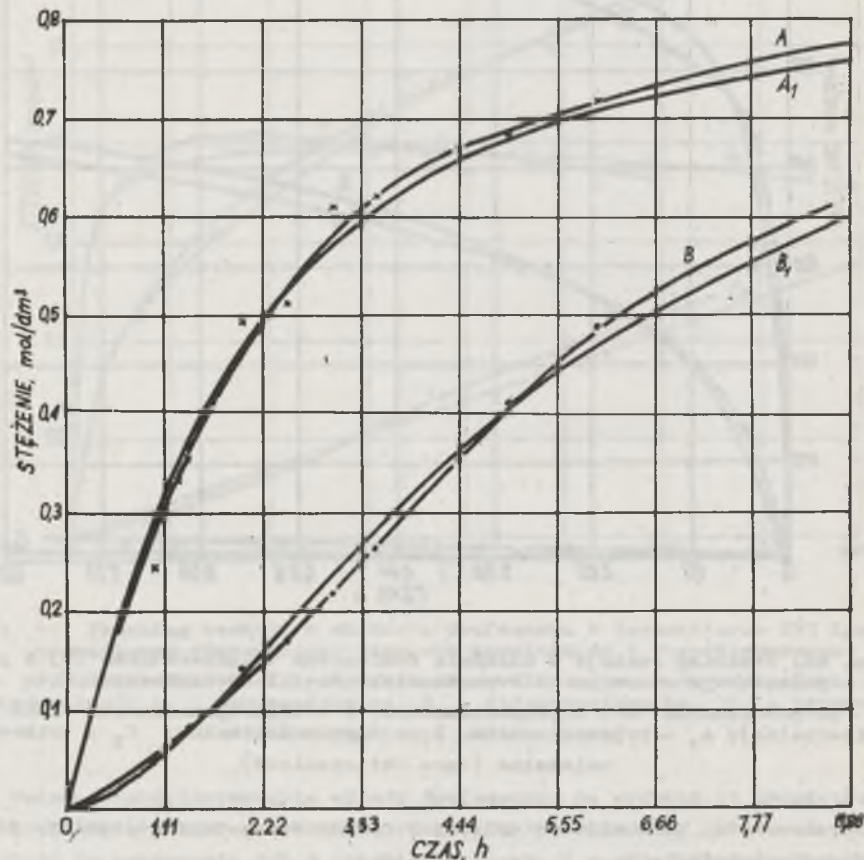
Po czasie reakcji 7,5 h najwięcej propanoaminy, tj. 0,82 mola/dm³, nagromadziło się w fazie zwartej. Przebieg reakcji przedstawiony na rysunku 46 opisuje układ trzech równań kinetycznych (jak poprzednio), z których po podstawieniu za:

$$\alpha_1 = 6,43 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_2 = 6,00 \cdot 10^{-5}, \quad \alpha_3 = 1,95 \cdot 10^{-6}, \quad c_{A0} = 13,3601,$$

$$c_{B0} = 7,3384, \quad v_{z0}/v_z = 0,908 + 0,092e^{-3 \cdot 10^{-4}t},$$

$$v_z/v_{r0} = 3,667 - 0,495e^{-7 \cdot 10^{-4}t}, \quad \bar{d}_{r0}/\bar{d}_r = 0,15 + 0,85e^{-5 \cdot 10^{-4}t},$$

otrzymano model matematyczny opisujący powstawanie propanoloaminy, di- i tripropanoloaminy.



Rys. 47. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 283 K przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1

A - propanoloamina, B - dipropanoloamina (dane doświadczalne); A₁ - propanoloamina, B₁ - dipropanoloamina (dane obliczeniowe)

Przykładem ostatnim jest przedstawiony na rysunku 47 przebieg reakcji w układzie dwufazowym w temperaturze 283 K, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1.

Po czasie reakcji 7,8 h najwięcej propanoloaminy, tj. około 0,75 mola/dm³, nagromadziło się w fazie zwartej. Przebieg reakcji przedstawiony na rysunku 47 opisuje układ dwóch równań kinetycznych (4.21) i (4.22), z których po podstawieniu za:

$$\alpha_1 = 1,05 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_2 = 1,20 \cdot 10^{-5}, \quad c_{A0} = 13,3587, \quad c_{B0} = 7,3457,$$

$$v_{z0}/v_z = 0,912 + 0,088e^{-5,34 \cdot 10^{-5}t}, \quad v_z/v_{r0} = 3,3185 - 0,1462e^{-1,20 \cdot 10^{-4}t},$$

$$\bar{d}_{r0}/\bar{d}_r = 1.$$

Przedstawione modele matematyczne określające szybkość powstawania produktów w układzie dwufazowym zostały oparte na równaniach (4.11), (4.13), (4.20) i (4.22). Szybkość ta jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów, stosunku powierzchni międzyfazowej podczas reakcji do powierzchni przed rozpoczęciem reakcji i stałej szybkości reakcji chemicznej. Stosunek powierzchni międzyfazowej określono za pomocą wzoru (4.4) i w takiej postaci został on zastosowany w modelach matematycznych, z tym że stosunek \bar{d}_{r0}/\bar{d}_r został wyeksponowany, a stosunek objętości fazy rozdrobnionej wkomponowano w modele. Stosunek \bar{d}_{r0}/\bar{d}_r nie oznaczano na drodze doświadczalnej, ponieważ mieszanina reakcyjna znajdująca się w ciągłym ruchu uniemożliwia dokonywanie obserwacji wielkości średnic kulek fazy rozdrobnionej. Wielkość średnic kulek fazy rozdrobnionej podczas reakcji jest zmienną losową o rozkładzie normalnym, którą do średniej średnicy sprowadza się za pomocą metody statystycznej, obciążonej ryzykiem popełnienia błędu przy ocenie. Trudność istotną stwarza rozkład zmiennej losowej, który jest nader złożony i różny dla każdej strefy objętości mieszaniny reakcyjnej. Przy tym rozdrobnieniu niewielkie odchylenie w ocenie średnicy rzeczywistej wywołuje duże zmiany w wielkości powierzchni. W związku z tym dysponując danymi przebiegu reakcji określonymi doświadczalnie obliczono stosunek \bar{d}_{r0}/\bar{d}_r , który informuje, jak zachowują się kulki fazy rozdrobnionej podczas przebiegu poszczególnych reakcji. Z obliczeń wynika, że koalescencja wystąpiła podczas reakcji w temperaturze 293 K przy początkowych stosunkach molowych 1:1 i 6:1, natomiast w temperaturze 283 K, przy stosunku 6:1 wielkość średnic kulek nie ulega zmianie. W przypadku równomolowego stosunku substratów po czasie reakcji wynoszącym 0,83 h następuje dwudziestokrotne powiększenie średnicy kulek, a przy stosunku molowym 6:1, po czasie reakcji 3,9 h, powiększenie to jest prawie siedmiokrotne. W pracy (237) podano właściwości fizyczne fazy rozdrobnionej i zwartej, ulegające zmianie podczas reakcji. Z danych tych wynika, że gęstość i lepkość obu faz nieznacznie wzrasta.

Napięcie międzyfazowe mieszanin reakcyjnych, wynoszące na początku reakcji około $20 \cdot 10^{-3}$ N/m, ulega odpowiedniemu zmniejszeniu lub wzrasta względnie zachowuje wartość stałą w trakcie zachodzącej reakcji, w zależ-

ności od stosunku molowego substratów. W temperaturze 293 K przy stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 1:1$ pod koniec reakcji napięcie międzyfazowe maleje do wartości $4 \cdot 10^{-3}$ N/m, a przy $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$ nie ulega zmianie. Zwiększenie się stężenia tripropanoloaminy w fazie zwartej wywołuje zmniejszenie się napięcia międzyfazowego. W reakcji, w temperaturze 283 K, przy początkowym stosunku molowym $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6:1$, nie stwierdzono powstawania tripropanoloaminy i dlatego napięcie międzyfazowe w miarę zachodzącej reakcji wzrasta. Zmierzone napięcie międzyfazowe tej mieszaniny w temperaturze 283 K wynosi $27,6 \cdot 10^{-3}$ N/m. Z danych tych wynika, że niskie napięcie międzyfazowe, przy zmniejszającej się objętości fazy rozdrobnionej, sprzyja koalescencji kulek, a wysokie przeciwdziała temu zjawisku.

Szybkość reakcji w układzie dwufazowym, w odróżnieniu od układu jednofazowego, jest warunkowana nie tylko wielkością powierzchni międzyfazowej, ale i szybkością transportu reagentów do granicy faz. Fakt ten można zilustrować za pomocą obliczonych zgodnie z równaniami (4.2) stałych szybkości reakcji w układzie jedno- i dwufazowym (tabela 10).

Tabela 10

Stosunek wartości stałych szybkości reakcji w układzie dwufazowym do stałych szybkości reakcji w układzie jednofazowym: amoniaku, propanoloaminy i dipropanoloaminy z 1,2-epoksypropanem, w temperaturze 293 K

Lp.	Początkowy stosunek molowy $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\frac{k_1 k_{c1}}{(k_1 + k_{o-1}) k_1'} = \frac{\alpha_1}{k_1'}$	$\frac{k_2 k_{c2}}{(k_2 + k_{o-2}) k_2'} = \frac{\alpha_2}{k_2'}$	$\frac{k_3 k_{c3}}{(k_3 + k_{o-3}) k_3'} = \frac{\alpha_3}{k_3'}$
1	1:1	2,222	2,375	2,381
2	6:1	0,432	0,306	0,031

Z przedstawionych wartości w tabeli 10, określających stosunek wartości stałych szybkości reakcji w obydwóch układach, wynika, że w układzie dwufazowym przy użyciu początkowych stosunków równomolowych amoniaku do 1,2-epoksypropanu, szybkości powstawania propanoloaminy, dipropanoloaminy i tripropanoloaminy są odpowiednio: 2,222; 2,375 i 2,381 razy większe niż w układzie jednofazowym. Spowodowane jest to prawdopodobnie obecnością napięcia międzyfazowego, stanowiącego źródło napędu 1,2-epoksypropanu do granicy faz, przy nieznacznym przeciwstawieniu się przenikaniu do granicy faz reagentów z fazy zwartej. Z porównania tych szybkości widać, że przy stosunku równomolowym reakcja nie idzie w kierunku powstawania propanoloaminy (rys. 45).

Z przedstawionych w tabeli 10 wartości wynika, że w układzie dwufazowym przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1, szybkości powstawania propanoloaminy, di- i tripropanoloaminy są odpowiednio 2,3; 3,3 i 32,3 (są to odwrotności wartości 0,432; 0,306 i 0,031 z tabeli 10) razy mniejsze niż w układzie jednofazowym. Powolniejsza re-

akcja jest spowodowana hamowaniem szybkości transportu poszczególnych reagentów i to w różnym stopniu. Dzięki temu właśnie wzrasta zawartość propanoloaminy w mieszaninie reakcyjnej, przy równoczesnym ograniczeniu powstawania dipropanoloaminy, a szczególnie tripropanoloaminy (rys. 46).

Wpływ początkowego stosunku molowego substratów na szybkość powstawania w układzie dwufazowym propanoloaminy, di- i tripropanoloaminy ulega zmianie wraz ze zmieniającym się napięciem międzyfazowym, przybierającym podczas reakcji różne wartości. Przy równomolowym stosunku $\text{NH}_3:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ napięcie międzyfazowe osiąga wartość $4 \cdot 10^{-4}$ N/m; jest to siła działająca między fazami, skierowana ku fazie zwartej, zwiększająca szybkość transportu 1,2-epoksypropanu do granicy faz i nie dokonująca selekcji wśród zachodzących reakcji.

Podczas reakcji, przy początkowym stosunku molowym amoniaku do 1,2-epoksypropanu 6:1, napięcie międzyfazowe osiąga wartość $20 \cdot 10^{-3}$ N/m. Ta 5 razy większa siła niż w przypadku poprzednim, skierowana ku fazie zwartej, hamuje przenikanie cząsteczek reagentów z fazy zwartej do granicy faz w sposób wybiórczy, w wyniku czego następuje wyhamowanie powstawania di-, a szczególnie tripropanoloaminy.

Observacje dokonane w trakcie badania układów modelowych reprezentowanych przez przebiegające w sposób złożony reakcje amonolizy 1,2-dichloropropanu i 1,2-epoksypropanu (tj. następczy i zależny od stężenia reagujących ze sobą reagentów oraz właściwości obydwóch faz tworzących układ reakcyjny) dostarczają również informacji o innych reakcjach chemicznych. Dlatego wydaje się, że mogą one stanowić dostateczną podstawę do wysunięcia ogólnych, o charakterze jakościowym poglądów co do przebiegu reakcji innego typu ale o podobnych cechach.

Na zakończenie rozważań przytoczono czynniki mające wpływ na przebieg reakcji w układzie dwufazowym:

- współdziałanie między dwiema fazami na ich granicy,
- własności fizykochemiczne faz,
- stężenia reagentów znajdujących się w oddzielnych fazach,
- równomierne wymieszanie fazy rozdrobnionej w fazie zwartej,
- odwrócenie faz, tzn. zamiana fazy zwartej na rozdrobnioną i odwrotnie przez użycie odpowiednio dobranego związku powierzchniowo czynnego.

Napięcie międzyfazowe skierowane ku fazie zwartej działa hamująco na ruch cząsteczek reagentów i produktów skierowany przeciwnie do działania tego napięcia i przyspieszają przy ich ruchu zgodnym. Cząsteczki większe w fazie zwartej mimo większej swej masy są skuteczniej hamowane przy udziale napięcia międzyfazowego. Dlatego wzrost napięcia międzyfazowego działa korzystnie na powstanie produktów o mniejszej masie cząsteczkowej. Jego selektywne działanie na reagenty pochodzące z fazy zwartej i przeciwdziałanie koalescencji kulek fazy rozdrobnionej zapewnia większą powierzchnię styku między fazami, gwarantując przez to szybszą reakcję. Natomiast jako wadę należy wymienić to, że swalnia ono szybkość reakcji wskutek wy-

hamowania szybkości transportu reagentów w fazie zwartej. Dzięki prowadzeniu reakcji w układzie dwufazowym i poznaniu zjawisk powierzchniowych między fazami można uzyskać większą sposobność do ingerencji w jej przebieg. Układ dwufazowy dostarcza dodatkowych zmiennych niezależnych, służących do kierowania reakcją. Reagent znajdujący się w fazie zwartej, aby ulec reakcji na granicy faz, musi pokonać dodatkową barierę wytworzoną przez napięcie międzyfazowe. W przypadku większej ilości cząsteczek reagujących, znajdujących się w fazie zwartej, pokonanie oporu napotkanego na granicy faz stawia im różny stopień trudności, odzwierciedlający się w szybkości reakcji. Transport reagentów z fazy zwartej do granicy faz można ułatwić przez dodatek związku powierzchniowo czynnego, zmniejszającego napięcie międzyfazowe. Niewłaściwie dobrany związek powierzchniowo czynny może spowodować zmniejszenie zamiast oczekiwanego przyspieszenia szybkości reakcji. Następuje tak na skutek zbyt niskiego napięcia międzyfazowego, wywołującego koalescencję kulek fazy rozdrobnionej i w konsekwencji zmniejszającego powierzchnię graniczną.

Cząsteczkom wykonującym ruch, zgodnie z zasadami hydrodynamiki, towarzyszą głównie siły bezwładności, siły tłumiące (wywołane przez gęstość i lepkość) oraz siły wynikające ze zmiany stężenia roztworu na ich drodze. W reakcji siły te mogą ze sobą współdziałać lub przeciwdziałać.

Transport reagentów do granicy faz można regulować również przez dobranie odpowiedniego stężenia ich w obydwóch fazach.

Reakcja prowadzona w układzie dwufazowym wymaga odpowiedniego mieszania, zapewniającego równomierne rozproszczenie fazy rozdrobnionej, gwarantującego jednakowe stężenie reagentów w fazie zwartej.

Czasem przebieg reakcji może wymagać inwersji faz, tzn. odwrócenie fazy zwartej na rozdrobnioną. Inwersji polegającej na zmianie emulsji typu O/W na W/O można dokonać przez dodatek odpowiednio dobranego związku powierzchniowo czynnego. Jeżeli od wzrostu ilości transportowanego reagentu z fazy rozdrobnionej zależy pożądany kierunek przebiegu reakcji, to wówczas należy dokonać inwersji faz.

Można zasugerować koncepcję, że szybkość reakcji w układzie dwufazowym zależy od wielkości powierzchni granicznej, stężeń reagentów znajdujących się w obu fazach oraz może zależeć od szybkości transportu reagentów. Wielkość powierzchni granicznej jest wprost proporcjonalna do objętości fazy rozdrobnionej i odwrotnie proporcjonalna do wielkości kulek fazy rozdrobnionej. Nie stwierdzono wpływu na szybkość reakcji innych czynników oprócz tych ujętych w równaniach kinetycznych.

Jak widać z przedstawionego materiału, układ dwufazowy dostarcza więcej czynników pozwalających kierować reakcją od układu jednofazowego.

6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

6.1. Surowce

1. 1,2-dichloropropan z importu i produkcji NZPO "Rokita". W analizie chromatograficznej stwierdzono zawartość składnika podstawowego 97-100%.
2. 1,2-epoksypropan - import z Wielkiej Brytanii ICI - Billingham Co Durham.
3. Roztwór wodny amoniaku czysta - DN-70/6191-55.
4. Wodorotlenek sodowy czysta - BN-71/6591-07.

6.2. Opis syntezy

Aparatura używana w laboratorium do syntezy i wydzielania 1,2-propanodiaminy jest omówiona kolejno w odniesieniu do każdego procesu i operacji.

6.2.1. Proces amonolizy 1,2-dichloropropanu

W autoklawie wahadłowym zaopatrzonej w termometr i manometr umieszczono 226 g (2 mole) 1,2-dichloropropanu i odpowiednią ilość 25-procentowego roztworu amoniaku. Po zamknięciu autoklawu mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą 52 wahnięć autoklawu w ciągu 60 s i ogrzewano do wymaganej temperatury. Badano wpływ temperatury, stosunku molowego substratów i czasu reakcji na przebieg procesu amonolizy. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ochładzano do temperatury pokojowej. Mieszanina poreakcyjna rozdzieliła się na dwie fazy:

- fazę organiczną w skład której wchodzi chloropropeny i ewentualnie nie przereagowany 1,2-dichloropropan,
- fazę wodną będącą roztworem wodnym chlorków amoniowych.

W zależności od stopnia przereagowania 1,2-dichloropropanu, faza organiczna tworzy warstwę dolną lub górną, przy nieznacznym przereagowaniu 1,2-dichloropropanu znajduje się ona na dole, a przy wyższym lub całkowitym przereagowaniu - na górze. Po zakończeniu reakcji zawsze pozostaje warstwa górna, w skład której wchodzi chloropropeny w ilości 5% w stosunku do 1,2-dichloropropanu użytego do syntezy.

6.2.2. Rozkład chlorków

Mieszaninę poreakcyjną przenoszono do kolby okrągłodennej o pojemności 2,5 dm³, zaopatrzonej w 0,3 dm³ wkrapłacz, termometr i mieszadło. Podczas mieszania i ochłodzenia mieszaniny poreakcyjnej wkrapłano w ciągu 0,5 h 50-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego w ilości stechiometrycznej, w stosunku do przereagowanego 1,2-dichloropropanu, utrzymując temperaturę 293 K.

Wkraplanie roztworu NaOH do mieszaniny poreakcyjnej, otrzymanej przy stosunku molowym NH₃/C₃H₆Cl₂ = 2:1 w temperaturze 413-443 K w ciągu 5,5 h reakcji, powoduje wytrącanie się chlorku sodowego z roztworu. Z mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej przy stosunku molowym NH₃/C₃H₆Cl₂ wyższym niż 2:1, po dodaniu 50-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego nie następuje już wytrącanie się chlorku sodowego. Po rozkładzie chlorków amoniowych otrzymano dość złożoną mieszaninę produktów w postaci roztworu wodnego. Wydzielenie z tej mieszaniny 1,2-propanodiaminy związane jest z dużymi trudnościami i dlatego tej części pracy poświęcono wiele uwagi. Przeprowadzono próby wydzielania amin na drodze destylacji, ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników organicznych i ekstrakcji solanki za pomocą 50-procentowego roztworu NaOH.

6.2.3. Synteza propanoloamin w układzie jednofazowym

W trójfazowej kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkrapłacz umieszczano 25-procentowy roztwór wodny amoniaku i ochładzano do żądanej temperatury. W czasie mieszania roztworu amoniaku wkrapłano 1,2-epoksypropan w ciągu 0,05 h. Proces prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Zawartość kolby chłodzono, ponieważ temperatura podczas reakcji lekko wzrasta. Po określonym czasie (czas reakcji liczono od momentu wkroplenia, 1,2-epoksypropanu) reakcję przerywano. Z mieszaniny poreakcyjnej szybko oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowany 1,2-epoksypropan i amoniak. 1,2-epoksypropan odparowuje bardzo szybko. Po oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów i wody pozostaje w kolbie produkt przeznaczony do destylacji frakcjonowanej.

6.2.4. Synteza propanoloamin w układzie dwufazowym

Dla wytworzenia dwóch faz używano równowagową ilość benzenu w stosunku do 1,2-epoksypropanu. Następnie postępowano analogicznie do syntezy w układzie jednofazowym.

6.3. Produkty

Produktem addycji w reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem jest dichlorek, 1,2-propylenodiaminowy, który sadany wodorotlenkiem sodowym

przekształca się w 1,2-propanodiaminę. Jako produkty uboczne powstają poliaininy i chloropropeny.

Produktami reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem są:

- 1-hydroksymetyloetyloamina i 2-hydroksypropyloamina,
- 1-hydroksymetyloetylo-2-hydroksypropyloamina,
- 1,1'-dihydroksymetylodietylo-2-hydroksypropyloamina.

6.4. Metody analityczne

6.4.1. Chromatografia gazowa

Analizę składu chloropropenów wykonano za pomocą chromatografu gazowego firmy Perkin Elmer model 116 E, wyposażonego w detektor przewodnictwa cieplnego. Kolumna o długości sumarycznej 3,5 m i średnicy wewnętrznej 6 mm. Kolumnę o długości 2 m wypełniono 25-procentowym β,β'-oksydpropiononitrylem na celicie, a część pozostałą wypełniono 10-procentowym fosforanem trikrezylowym również na celicie. Gaz nośny - wodór o ciśnieniu 0,9·10⁵ Pa i temperaturze 313 K. Prąd mostka detektora 375 mA. Warunki te spełniły postawione wymagania. Czas retencji t_r związków występujących w produkcie analizowanym:

	t _r
- 1,2-dichloropropan	1,43 h
- 2-chloro-1-propen	0,06 h
- 1-chloro-1-propen	0,08 h
- 2-chloro-1-propen	0,10 h

Chromatograficznie oznaczano tylko produkty lotne reakcji.

6.4.2. Chromatografia cienkowarstewkowa

Za pomocą chromatografii cienkowarstewkowej określano ilość składników mieszaniny poreakcyjnej syntezy propanoloamin. Płytki pokryte silikażelem aktywowano w temperaturze 383 K w ciągu 0,5 h. Na płytki te nanoszono próbki o stężeniu 0,01 g/cm². Eluent do rozwijania chromatogramu składa się z mieszaniny trichlorometanu:metanolu:25-procentowego roztworu amoniaku w stosunku 75,5:20,1:4,4. Czas rozwijania chromatogramu 0,58 h.

6.4.3. Chromatografia kolumnowa

Frakcje po destylacji mieszaniny poreakcyjnej syntezy propanoloamin rozdzielono na kolumnie chromatograficznej. Kolumna o wymiarach φ 0,0307/0,034, wysokości 0,58 m, wypełniona silikażelem o granulacji 0,254-0,508 mm, aktywowanym w temperaturze 523 K w ciągu 3 h. Do chromatografii kolumnowej używano eluent o takim samym składzie jak do chromatografii cienkowarstewkowej, Chromatogramy otrzymano w ten sposób, że

eluat odbierano z kolumny po 10 cm³ do probówek, a następnie odparowywano rozpuszczalnik. Pozostałość po odparowaniu ważono, a wyniki nanoszono na wykres.

6.4.4. Widma w podczerwieni

W celu identyfikacji struktury propanoloamin wykonano ich widma w podczerwieni w roztworze trichlorometanu w spektrofotometrze firmy Hilger typ H 800.

6.4.5. Oznaczanie chloru

Jon chlorkowy oznaczano metodą Volharda.

6.4.6. Miareczkowanie potencjometryczne

Mieszaninę poreakcyjną 1,2-dichloropropanu z amoniakiem miareczkowano potencjometrycznie roztworem 0,2/NaOH. Każdorazowo z mieszaniny oddestylowano amoniak.

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

1. Reakcja 1,2-dichloropropanu z amoniakiem w układzie dwufazowym przebiega szybciej niż w jednofazowym.
2. W warunkach prowadzonej reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem stwierdzono, że jej szybkość zależy w sposób nieliniowy od stężenia amoniaku w mieszaninie reakcyjnej.
3. 1,2-dichloropropan w reakcji z amoniakiem daje 1,2-propanodiaminę, poliainy i chloropropeny. Poliainy tworzą się w mniejszej ilości, gdy produkt reakcji powstałe na granicy faz przechodzą do fazy zapewniającej im duże rozcieńczenie.
4. Szybkość powstawania 1,2-propanodiaminy jest wprost proporcjonalna do iloczynu stałej szybkości reakcji, powierzchni granicznej i kwadratu stężenia amoniaku. Powierzchnia graniczna jest proporcjonalna do objętości 1,2-dichloropropanu i odwrotnie proporcjonalna do średnicy kulek fazy rozdrobnionej. Powierzchnię graniczną można powiększyć przez rozcieńczenie 1,2-dichloropropanu. Rozcieńczenie należy dobrać tak, aby uwydatnił się jego wpływ na szybkość reakcji. Rozcieńczenie w miarę postępu reakcji wzrasta i przez to jeszcze bardziej sprzyja reakcji amonolizy a nie odszczepiania.
5. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem postępuje koalescencja fazy rozdrobnionej, wywołana przez zmniejszenie napięcia międzyfazowego. Napięcie międzyfazowe w temperaturze pokojowej wynosi 40,8-42,3 · 10⁻³ N/m, które w temperaturze 393 i 403 K przeciwdziała skutecznie koalescencji fazy rozdrobnionej, natomiast w temperaturze 413 K przeciwdziałanie jest już nieskuteczne.
6. W układzie jednofazowym i dwufazowym parametry optymalne reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem wynoszą: temperatura 413 K i stosunek molarowy substratów NH₃/C₃H₆Cl₂ = 10:1, a 1,2-epoksyopropanu z amoniakiem wynoszą: temperatura 293 K i stosunek molarowy substratów NH₃/C₃H₆O=6:1.
7. Na podstawie otrzymanych wyników wysunięto hipotezę, że podczas reakcji 1,2-epoksyopropanu z amoniakiem powstają w kolejności następujące związki: 1-hydroksymetyloetyloamina i 2-hydroksypropyloamina, 1-hydroksymetyloetylo-2-hydroksypropyloamina i 1,1'-dihydroksymetylo-dietylo-2-hydroksypropyloamina.
8. Rodzaj reagującej aminy wpływa na sposób rozrywania pierścienia oksiranowego. Reakcja amoniaku i 1,2-epoksyopropanu wywołuje rozrywanie pierścienia pomiędzy atomem tlenu i atomami węgla I- i II-rzędowym.

Reakcja 1-hydroksymetyloetyloaminy z 1,2-epoksypropanem wywołuje rozrywanie pierścienia pomiędzy atomem węgla I-rzędowym i tlenem, a z 2-hydroksypropyloaminą następuje rozrywanie wiązania pomiędzy atomem węgla II-rzędowym i tlenem. Reakcja 1-hydroksymetyloetylo-2-hydroksypropyloaminy z 1,2-epoksypropanem zachodzi z rozrywaniem wiązania pomiędzy atomem węgla II-rzędowym i atomem tlenu.

9. Szybkość reakcji powstawania propanoloamin w układzie dwufazowym jest proporcjonalna do iloczynu stałej szybkości reakcji, stężenia obydwu substratów i powierzchni granicznej. Wielkość powierzchni granicznej jest zależna od tych samych wielkości, jak w reakcji 1,2-dichloropropanu z amoniakiem.
10. Reakcja 1,2-epoksypropanu z amoniakiem w temperaturze 293 K przy stosunku molowym 1:1 i 6:1 $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ przebiega przy koalescencji fazy rozdrobnionej, a w temperaturze 283 K przy stosunku molowym 6:1 koalescencja nie zachodzi.
11. W przypadku reakcji amoniaku z 1,2-epoksypropanem początkowe napięcie międzyfazowe wynosi $20 \cdot 10^{-3}$ N/m, które przy stosunku molowym wynoszącym 1:1 obniża się do wartości $4 \cdot 10^{-3}$ N/m, a przy stosunku molowym 6:1 zachowuje tę samą wartość. W temperaturze 283 K napięcie to osiąga wartość $27,6 \cdot 10^{-3}$ N/m.
Niskie napięcie międzyfazowe wraz ze zmniejszającą się objętością fazy rozdrobnionej sprzyja koalescencji.
Napięcie międzyfazowe nie jest ujęte w modelach matematycznych, ponieważ kiedy wywierało ono wpływ na szybkość reakcji, wówczas zachowywało wartość stałą, a kiedy nie wpływało - ulegało zmianie podczas trwania reakcji.
12. W reakcji 1,2-epoksypropanu z amoniakiem w układzie dwufazowym napięcie międzyfazowe wynoszące $20 \cdot 10^{-3}$ N/m wpływa selektywnie na powstanie propanoloamin, w wyniku czego mieszanina poreakcyjna zawiera więcej propanoloaminy i mniej di- a szczególnie tripropanoloaminy w porównaniu z układem jednofazowym.
13. Analiza procesów amonolizy, poprzedzająca opracowanie przyczynowych modeli matematycznych, pozwoliła określić czynniki wpływające na szybkość reakcji. Na tej podstawie opracowano modele matematyczne opisujące przebieg reakcji amonolizy.
14. Ograniczenie reakcji do granicy faz w układzie dwufazowym pozwala niezależnie wpływać na reagenty znajdujące się w oddzielnych fazach przez dobór ich stężeń, stosunku objętości obydwu faz, napięcia międzyfazowego, gęstości, lepkości, a nawet w razie potrzeby można dokonać inwersji faz. Dobór tych wielkości zależy od wymagań stawianych dla przeprowadzanych reakcji.
15. Układ dwufazowy posiada zdecydowaną przewagę nad jednofazowym, ponieważ zawiera wiele elementów hydrodynamicznych, które można wykorzystać do ingerencji w przebieg reakcji. Zawsze należy pamiętać o ich optymalizacji stosowanej dla danej reakcji.

16. Źródłem ruchu mas między fazami, oprócz reakcji chemicznej, jest napięcie międzyfazowe nadające zasadniczo kierunek ruchu. Napięcie międzyfazowe jest wielkością wektorową, skierowaną w stronę fazy zwartej i przeciwdziałającą ruchowi cząsteczek z fazy zwartej, natomiast w fazie rozdrobnionej dzieje się odwrotnie. Cząsteczki o większej masie są skuteczniej hamowane i dzięki temu można w reakcji następczej otrzymać większą zawartość produktów posiadających mniejszą masę cząsteczkową.
17. Celem mieszania reakcyjnych układów dwufazowych jest wywołanie największego ruchu względnego faz. Oprócz sposobu mieszania na względny ruch faz wywierają również wpływ ich własności. Mieszanie reakcyjnych układów dwufazowych może odgrywać ważną rolę w kierowaniu reakcjami.
18. Przebieg reakcji w układzie dwufazowym uszczelniony od hydrodynamiki molekularnej, która w miarę możliwości dogłębnie poznana na innych układach reakcyjnych odsłoni kryjące w sobie niuanse przydatne w kierowaniu reakcjami.

8. WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych reakcji amonolizy 1,2-dichloropropanu i 1,2-epoksypropanu stwierdzono, że układ dwufazowy pozwala wpływać na przebieg reakcji złożonych (reakcje następcze i konkurencyjne) w większym stopniu niż układ jednofazowy. Reakcją w układzie dwufazowym można kierować w wyniku podziału substratów między obydwie fazy. W takich warunkach reakcja może zachodzić tylko na granicy faz, której towarzyszy transport do i od tej granicy. Przez to na reakcję wpływają odpowiednio dobrane stężenia substratów niezależnie od siebie, względnie, o ile wymagać będzie reakcja, uzależnić można ją od jednego substratu.
2. Zjawiska występujące na granicy międzyfazowej wpływają na reakcję selektywnie. Znaczenie szczególne wykazuje o określonej wartości napięcia międzyfazowe, skierowane ku fazie zwartej. Napięcie międzyfazowe przeciwdziała transportowi masy z fazy zwartej do granicy faz, ułatwia transport masy do granicy faz z fazy rozdrobnionej oraz od granicy faz do fazy zwartej. Skutek działania napięcia międzyfazowego jest uzależniony od wielkości cząsteczek reagujących, tzn. cząsteczki większe są bardziej hamowane. Ogólnie można powiedzieć, że właściwości faz (gęstość, lepkość) oraz działanie napięcia międzyfazowego wpływają na transport masy. Pod wpływem panujących czynników w układzie dwufazowym następuje preferencja jednej spośród wielu zachodzących reakcji. Reakcja przebiega w zakresie kinetycznym wtedy, kiedy transport nie wpływa na szybkość reakcji. W przypadku odwrotnym - reakcja zależy od szybkości przenikania masy.
3. Do stworzenia dogodnych warunków do przeprowadzenia reakcji stężenia substratów znajdujących się w oddzielnych fazach (zmieniać można je niezależnie od siebie), należy tak dobrać, aby zapewniały utworzenie względnych stosunków ilościowych między reagentami na granicy faz pozwalających na powstanie żądanego produktu. Jeżeli reakcji nie udałoby się pokierować przez dobór stężenia substratów, wówczas należy dokonać zamiany faz (inwersji faz).
4. Procesy amonolizy w układzie dwufazowym, przedstawione w niniejszej pracy, pozwoliły wyjaśnić wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji oraz przeanalizować na podstawie modeli matematycznych zachowanie się powierzchni międzyfazowej podczas reakcji. Powierzchnia ta ulega zmniejszaniu się - po pierwsze - na skutek malejącej objętości fazy rozdrobnionej a - po drugie - postępującej koalescencji kulek fazy rozdrobnionej uzależnionej od napięcia międzyfazowego. Przeciwdziałanie koalescencji wywołującej zmniejszanie się powierzchni granicznej podczas reakcji może zapewnić określone napięcie międzyfazowe.

9. LITERATURA

1. Klebański A.L., Dolgopolski I.M.: J. Applied Chem., 7, 1181-91, 1934.
2. Klebański A.L., Wolkenstein A.S.: J. Applied Chem., 8, 106-16, 1935.
3. Pat. RFN Offen. 2 633 228 (1977); Chem.Abstr., 86, 139395, 1977.
4. Pat. USA 2 084 927; Chem.Abstr., 31, 5900, 1937.
5. Derek L., Ransley J.: J.Org.Chem., 31(11), 3595-9, 1966.
6. Darzens G.: Compt.rend., 208, 1503, 1939.
7. Zagidulin R.N., Tuchvatulin A.M., Tolstikov G.A., Nagimov G.N., Rafimov S.R.: Otkrytia Izobret. Prom. Obrazcy Towarnyje Znaki, 53(13), 85, 1976.
8. Mugno M., Bornengo M.: Chim.Ind. (Mediolan), 46(9), 1037-41, 1964.
9. Pat. USA 2 078 555, 1934; Chem.Abstr., 31, 4341, 1937.
10. Pat. USA 2 378 859, 1945; Chem.Abstr., 39, 4079, 1945.
11. Barton D.H.R., Head A.J.: Trans. Faraday Soc., 46, 114-24, 1950.
12. Galitzenstein E., Woolf C.: J.Soc.Chem.Ind. (Londyn), 69, 298-304, 1950.
13. Valitov R.B., Prusenko B.E., Alechin M.I., Panozenkov G.M., Garifzyanov G.G.: Chim.Prom. 5, 342-4, 1975.
14. Czarny Z., Malinowska B., Stec E., Gajewski F.: Roczn. Chem., 49(4), 807-11, 1975.
15. Mochida Isao, Anju Yasuhide, Kato Akio, Seiyama Tetsuro: J.Org.Chem., 39(25), 3785-7, 1974.
16. Yamagata Nobutsugu, Okazaki Susumu, Nippon Kagaku Kaishi, 4, 636-40, 1974.
17. Anju Yasuhide, Mochida Isao, Yamamoto Hiroko, Kato Akio, Seiyama Tetsuro: Bull.Chem.Soc.Jap., 45(8), 2319-23, 1972.
18. Harrod J.F., Summers W.R.: Oxid Metals, 6(2), 117-21, 1973.
19. Pat. RFN Offen. 2 164 074; Chem.Abstr., 79, 78079, 1973.
20. Lacher J.R., Amador A., Park J.D.: Trans. Faraday Soc., 63(7), 1608-11, 1967.
21. Pat. USA 2 588 867, 1952; Chem.Abstr., 46, 9575, 1952.
22. Pat. fr. 971 242, 1951; Chem.Abstr., 47, 6973, 1953.
23. Shimpei Gomi, Jiro Farukawa, Takashi Kobayashi, Masaaki Kambayashi, Tokuji Hosoi, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 1384-8, 1962.
24. Pat. belg. 623 813, 1963; Chem.Abstr., 59, 11249, 1963.
25. Iwao Takashima, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 1983-7, 1962.
26. Saburo Inokawa, Hidemi Arimoto, Yuichi Ueda, Ryoza Goto, Kogyo Kagaku Zasshi, 68(5), 943-5, 1965.
27. Schmeisser M., Ehlers K.P., Sartori P.: Angew.Chem., Int.Ed.Eng., 6(7), 627, 1967.
28. Roštein Ja.I., Sokolovska N.G.; Žur.Org.Chim., 4(10), 1067-9, 1968.
29. Ismailov R.G., Mamedov D.V., Mugański F.F., Guseinov M.M., Achmedov F.Š.: Sb.Tr.Azerb.Inst.Nefti Chim., 17-21, 1971.

30. Kenneth Bates O., Hazzard G., Palmer G.: *Ind.Eng.Chem.*, 33, 375-6, 1941.
31. Dreisbach R.E., Shrader S.A.: *Ind.Eng.Chem.*, 41, 2879-80, 1949.
32. Pat. jap. 7347 633, 1974; *Chem.Abstr.*, 82, 124705, 1975.
33. Pat. jap. 7437 632, 1974; *Chem.Abstr.*, 82, 124704, 1975.
34. Yonoso Morino, Ichiro Miyagawa, Toshio Haga: *J.Chem.Phys.*, 19, 791-2, 1951.
35. Dempster A.B., Uslu H.: *J.Mol.Struct.*, 21(2), 197-219, 1974.
36. Dempster A.B.: *J.Mol.Struct.*, 23(2), 193 202, 1974.
37. Kim K.C., Beynon J.H., Cooks R.G.: *J.Chem.Phys.*, 61(4), 1305, 1974.
38. Schreiner G.D.L., Kamball C.: *Trans.Faraday Soc.*, 49, 292-9, 1953.
39. Šaronov K.G., Rožnov A.M., Čerkasova R.I.: *Izv.Vyz.Účeb.Zavod. Chim. Technol.*, 15(3), 375-7, 1972.
40. Heppel L.A., Neal P.A., Highman B., Porter V.T.: *J.Ind.Hyg.Toxicol.*, 28, 1-8, 1946.
41. Highman B., Heppel L.A.: *Arch.Path.*, 42, 525-34, 1946.
42. Heppel L.A., Highman B., Peake E.G.: *J.Ind.Hyg.Toxicol.*, 30, 189-91, 1948.
43. Hutson D.H., Moss J.A., Pickering B.A.: *Food Cosmet.Toxicol.*, 9(5), 677-80, 1971.
44. Strusevič E.A., Ekštat B. Ja.: *Gig.Sanit.*, 1, 94-6, 1974.
45. Ekštat B.Ja., Kuryševa N.G., Fedianina S.P., Tarannikova S.P., Janužina S.F.: *Gig.Sanit.*, 9, 11-14, 1974.
46. Hine C.H., Anderson H.H., Moon H.D., Kedama J.K., Morse M.: *Arch.Ind. Hyg.Occupational Med.*, 7, 118-136, 1953.
47. Carter V.: *Science*, 97, 383-4, 1943.
48. Smith V.P., Harvey H.L.: *J.Dept.Agr.V. Australia*, 25, 283-90, 1948.
49. Edwards E.E.: *J.Helminthol*, 24, 123-26, 1950.
50. Heeley W.: *Chemistry Industry*, 995-8, 1952.
51. Aycock R.: *Plant Disease Repr.*, 39, 607-10, 1955.
52. Winstead N.N., Wells J.C., Sasser J.N.: *Plant Disease Repr.*, 42, 180-3, 1958.
53. Scotto la Massese C.: *Meded.Fac.Landbouwwetensch, Rijksuniv. Gont*, 36(1), 174-84, 1971.
54. Mukhopadhyaya M.C.: *J.Res.Punjab.Agr.Univ.* 7(4), 659-62, 1970.
55. Nirula K.K., Bassi K.K.: *Plant Dis.Probl., Proc.Int.Symp.*, 1, 1966-1967, 597-601, 1970.
56. Brodie B.B., Good J.M., *J.Nematol.*, 5(1), 14-18, 1973.
57. Christie J.R.: *Proc.Helminthol Soc.Wash.D.C.*, 12, 14-19, 1945.
58. Steele A.E., Thompson J., Wheatley G.: *Plant Dis.Rep.*, 55(12), 1101-5, 1971.
59. Radevald J.D., Hall B.J., Shibuya F., Nelson J.: *Plant Dis.Rep.*, 55(9), 841-5, 1971.
60. Vinduska L.: *Rostl.Vyroba*, 18(8), 875-81, 1972.
61. Rhoades H.L.: *Proc.Fla State Hort.Soc.*, 1971, 84, 139-42, 1972.
62. Mukhopadhyaya M.C., Dalal M.R., Kharub S.S.: *Haryana Agr.Univ.J.Res.*, 1(3), 36-8, 1971.
63. Whitehead A.G., Tite D.I., Fraser J.E., French E.M.: *Ann.Appl.Biol.*, 72(3), 307-12, 1972.

64. Whitehead A.G., Tite D.I., Fraser J.E., French E.M.: *Ann.Appl.Biol.*, 74(1), 105-11, 1973.
65. Whitehead A.G., Tite D.I., Fraser J.E., French E.M.: *Ann.Appl.Biol.*, 73(2), 203-10, 1973.
66. Suit R.F.: Troy L.Brooks, *Proc. Florida State Hort.Soc.*, 68, 50-3, 1955.
67. Collins R.J., Feldman A.W.: *Phytopathology*, 55(10), 1103-7, 1965.
68. O'Bannon J.H., Tarjan A.C.: *J.Nematol.*, 5(2), 88-95, 1973.
69. Chhabra H.K.: *Pesticides*, 6(12), 88-8, 1972.
70. Yadav B.S., Naik S.M.: *Plant Dis.Probl.Proc.Int.Symp.*, 1, 1966-1977, 607-10, 1970.
71. Haney T.G.: *J.Australian Inst.Agr.Sci.*, 16, 109, 1950.
72. Lamberti F., Carlo F., Zacheo G.: *Tabacco*, 75(740), 7-8, 1971.
73. Cooper I.J., Thomas P.R.: *Ann.Appl.Biol.*, 69(1), 23-34, 1971.
74. Edmunds J.E., Boothroyd C.W., Mai W.F.: *Plant.Dis.Rep.*, 51(1), 15-19, 1967.
75. Ferris J.M.: *Plant Dis.Rep.*, 52(7), 519-21, 1968.
76. Farley J.D., Riedel R.M.: *Plant Dis.Rep.*, 55(8), 673-5, 1971.
77. Elliot J.M., Marks C.F., Tu C.M.: *Can.J.Plant Sci.*, 52(1), 1-11, 1972.
78. Miller P.M.: *Plant Disease Repr.*, 50(7), 506-9, 1966.
79. Swarup G., Sethi C.L., Gill J.S., Pramila G.: *Plant Dis.Probl., Proc. Int.Symp.*, 1, 1966-1967, 602-6, 1970.
80. Good J.M., Steele A.E.: *Plant Disease Repr.*, 42, 1364-7, 1958.
81. Birchfield Wray, *Plant Dis.Rep.*, 52(10), 786-9, 1968.
82. Harrison B.O., Peachey J.E., Winslow R.O.: *Ann.Appl.Biol.*, 52, 243-55, 1963.
83. Kios E.J., Fronck F., Knierim J.A., Cation D.: *Mich.State Univ., Agr. Exp.Sta., Quart.Bull.*, 49(3), 287-93, 1967.
84. Rhoades H.L.: *Proc.Fla.State Hort.Soc.*, 79, 175-80, 1966.
85. Gonzalez R.H., Munoz H.I., Valenzuela B.J.: *Agr.Tec.(Santiago de Chile)*, 32(4), 201-5, 1972.
86. Van den Brande J., Hemigens A.: *Neth.J.Plant Pathol.*, 75(1/2), 40-4, 1969.
87. Tam R.K.: *Soil Sci.*, 59, 191-205, 1945.
88. Carter V.: *J.Econ.Entomol.*, 38, 35-44, 1945.
89. Tillet E.R.: *Rhodesian J.Agr.Res.*, 2(1), 13-16, 1964.
90. Kaempfe K.: *Arch.Acker-Pflanzenbau Bodenk*, 17(10), 827-35, 1973.
91. Pat. hol. 65 501, 1950, *Chem.Abstr.*, 44, 6076, 1950.
92. Tu C.M.: *Appl.Microbiol.*, 23(2), 398-400, 1972.
93. Bunik G.C., Kort J., Luesnik B.: *Neth.J.Plant Pathol.* 70(5), 117-35, 1964.
94. Sturhan D.: *Mitt.Biol.Bundesanstalt Land-Forstwirtsch., Berlin-Dahlem*, 111, 106-12, 1964.
95. Joubert J., Datnasso A., Munck M.C.: *C.R.Seances Acad.Agr.Fr.*, 57(17), 1433-44, 1971.
96. Seinhorst J.W.: *Den Ouden H., Nematologica*, 19(3), 394-8, 1973.
97. Seinhorst J.W.: *Neth.J.Plant Pathol.*, 79(5), 194-206, 1973.
98. Blackmon C.W., Musan H.L.: *Plant Dis.Rep.*, 58(7), 641-5, 1970.
99. Pat. jap. Kokai 7339.628, 1973; *Chem.Abstr.*, 81, 73435, 1974.

100. Singh Kishan, Misra S.R.: *Int.Sugar J.*, 75(899), 1973.
101. Tu C.C., Cheng Y.H., Kuo F.L.: *Nung-Yen Chin*, 22(3), 221-9, 1973.
102. Farkas K., Koronczy I.: *Acta Agrom.Acad.Sci.Hung.*, 23(3-4), 341-53, 1974.
103. Kostadinow A.: *Lozar.Vinar.*, 23(3), 13-15, 1974.
104. Schmitt D.P., Norton D.C., Hinz P.: *Plant Dis.Rep.*, 58(9), 860-4, 1974.
105. Stirling G.R., Wicks T.J.: *Plant Dis.Rep.*, 59(1), 43-5, 1975.
106. Thomason J.I., McKenry M.V.: *Hilgardia*, 42(11), 422-38, 1974.
107. Ngundo B.W., Taylor D.P.: *Plant Dis.Rep.*, 58(11), 1020-3, 1974.
108. Rodriguez-Kabana R., King Peggy S.: *Highlights Agric. Res.*, 21(3), 14, 1974.
109. Zambelli N., De Leonardis A.: *Inf.Fitopatol.*, 24(5), 13-18, 1974.
110. Szczygiel A., Danek J.: *Zesz.Probl.Postępów Nauk Roln.*, 154, 151-7, 1974.
111. Johnson A.W., Harmon S.A., Chalfant R.B.: *Plant Dis.Rep.*, 58(3), 239-43, 1974.
112. Gindrat D., Vallotton R., Neury G.: *Rev.Suisse Viticult., Arboricult Hort.*, 5(5), 149-56, 1973.
113. Snapp O.I.: *J.Econ.Entomol.*, 36, 765-8, 1963.
114. Stefanow D.: *Bulg.Tyutyum.*, 5, 14-20, 1967.
115. Stone M.W.: *J.Econ.Entomol.*, 37, 297-9, 1944.
116. Lange W.H.Jr.: *J.Econ.Entomol.*, 38, 643-5, 1945.
117. Carter W.: *J.Econ.Entomol.*, 37, 117-18, 1944.
118. Jaćyna L.T., Kirušev A.G.: *Zaščita Rastenij ot Vreditel' i Boleznej*, 2(4), 46, 1957.
119. Anwar M.S.: *Agr.Pakistan*, 8, 171-82, 1957.
120. Johnson A.W., Chalfant R.B.: *J.Nematol.*, 5(3), 177-80, 1973.
121. Matta A., Garibaldi A.: *Notiz.Mal.Piante*, 72-73, 33-9, 1965.
122. Ebbels D.L.: *Ann.Appl.Biol.*, 60(3), 391-8, 1967.
123. Jones J.P., Overman A.I.: *Phytopathology*, 61(12), 1415-17, 1971.
124. Miller P.M., Taylor G.S.: *Plant Dis.Rep.*, 57(3), 267-9, 1973.
125. Jones J.P., Overman A.J., Geraldson C.M.: *Phytopathology*, 56(8), 929-32, 1966.
126. Dickey R.S.: *Plant Disease Reptr.*, 46, 73-6, 1962.
127. *Rev.Applied.Mycol.*, 26, 232-3, 1947.
128. Iliesou A.: *Stud.Prot.Epurarea Apelor*, 15, 249-66, 1971.
129. Jasiński W., Ropuszyński S.: *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, 23, 1-17, 1976.
130. Craig J.: *Sci.* 82, 17, 1935.
131. Craig J.: *Sci.* 82, 16, 1935.
132. *Pat. fr.* 808 024, 1937; *Chem.Abstr.*, 31, 6253, 1937.
133. *Pat. USA* 2 065 113; *Chem.Abstr.*, 31, 700, 1937.
134. *Pat. USA* 1 790 042, 1931; *Chem.Abstr.*, 25, 1259, 1931.
135. *Pat. USA* 1 985885, 1935; *Chem.Abstr.*, 29, 1104, 1935.
136. *Pat. austr.* 135 351, 1933; *Chem.Abstr.*, 28, 1355, 1934.
137. *Pat. szwaj.* 244 837, 1947; *Chem.Abstr.*, 43, 6652, 1949.

138. Šarmin G.P., Mojsak I.E.: *Trudy Kazan.Chim.-Techn.Inst. im. S.M. Kirova*, 26, 93, 1959.
139. Berlin A.Ja., Syčeva T.P.: *Žur.Obšč.Chim.*, 20, 577, 1950.
140. *Pat. USA* 2 497 548, 1950; *Chem.Abstr.*, 44, 4494, 1950.
141. *Pat. USA* 2 513 132, 1950; *Chem.Abstr.*, 44, 10732, 1950.
142. *Pat. jap.* Kokai 75 116.408, 1975; *Chem.Abstr.*, 84, 58611, 1976.
143. Shuika Sasaki, Shunnei Ri.: *J.Agr.Chem.Soc.Japan*, 19, 805, 1943.
144. Karrer P., Portmann P., Suter M.: *Helv.Chim.Acta*, 31, 1617, 1948.
145. Vogl O., Pöhm M.: *Monatsh.*, 83, 541, 1952.
146. *Pat. ZSRR* 1 33891, 1960; *Chem.Abstr.*, 55, 14314, 1961.
147. Kretev A.E., Matviejev I.S.: *Žur.Obšč.Chim.*, 30, 3024, 1960.
148. *Pat. ZSRR* 135 494, 1961; *Chem.Abstr.*, 55, 15354, 1960.
149. *Pat. ZSRR* 144 490, 1962; *Chem.Abstr.*, 57, 12320, 1962.
150. Tozaburo Kurihara, Hiroshi Nowa, Katsiuchi Chiba: *J.Pharm.Soc.Japan*, 74, 763, 1954.
151. *Pat. USA* 1 988 225, 1935; *Chem.Abstr.*, 29, 1439, 1935.
152. *Pat. kanad.* 346 165, 1934; *Chem.Abstr.*, 29, 2175, 1935.
153. *Pat. bryt.* 760 215, 1956; *Chem.Abstr.*, 51, 10564, 1957.
154. *Pat. fr.* 1 565 775, 1969; *Chem.Abstr.*, 72, 100013, 1970.
155. Berbe Fr.: *Chimie E industrie*, 63(3), 492, 1950.
156. *Pat. USA* 2 602 819, 1952; *Chem.Abstr.*, 46, 10193, 1952.
157. *Pat. bryt.* 704 226, 1954; *Chem.Abstr.*, 49, 1782, 1955.
158. Berlin A.Ja., Syčeva T.P.: *Žur.Obšč.Chim.*, 20, 640, 1950.
159. *Pat. USA* 2 649483, 1953; *Chem.Abstr.*, 48, 7627, 1954.
160. *Pat. fr.* 1 372 910, 1964; *Chem.Abstr.*, 62, 10631, 1965.
161. *Pat. RFN* 1 081 226, 1960; *Chem.Abstr.*, 55, 22873, 1961.
162. *Pat. fr.* 1 461 540, 1966; *Chem.Abstr.*, 67, 118939, 1967.
163. *Pat. USA* 3 110 732, 1963; *Chem.Abstr.*, 60, 3122, 1964.
164. *Pat. jap.* 19713, 1961; *Chem.Abstr.*, 66, 76569, 1967.
165. *Pat. USA* 2 541 088, 1951; *Chem.Abstr.*, 45, 6215, 1951.
166. *Pat. bryt.* 680 688, 1952; *Chem.Abstr.*, 49, 2486, 1955.
167. Masumi Saite, Minoru Imoto: *J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect.*, 55, 22, 1952.
168. *Pat. RFN* 9677, 1955; *Chem.Abstr.*, 52, 15930, 1958.
169. Demaroq M.Ch.: *Rev.Franç.Corps.Gras.*, 8, 140, 1961.
170. *Pat. USA* 3 040 075, 1962; *Chem.Abstr.*, 57, 7408, 1962.
171. *Pat. RFN* 1 806 010, 1970; *Chem.Abstr.*, 73, 16643, 1970.
172. *Pat. USA* 2 991 296, 1961; *Chem.Abstr.*, 55, 24060, 1961.
173. *Pat. USA* 2 748 085, 1955; *Chem.Abstr.*, 50, 12371, 1956.
174. *Pat. RFN* 1 961 552, 1960; *Chem.Abstr.*, 73, 76652, 1970.
175. *Pat. jap.* 7134.031, 1971; *Chem.Abstr.*, 76, 3565, 1972.
176. *Pat. jap.* Kokai 7343.791, 1973; *Chem.Abstr.*, 80, 37747, 1974.
177. *Pat. RFN Offen.* 2 220 413, 1973; *Chem.Abstr.*, 80, 27235, 1974.
178. Wifle H., Seelinger W.: *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 6, 996-1009, 1974.
179. *Pat. RFN Offen.* 2 158 061, 1973; *Chem.Abstr.*, 80, 47970, 1974.

180. Le Rouzic A., Kerfanto M.: C.R.Acad.Sci., Ser.C, 276(6), 531-3, 1973.
181. Gonzales A.; Cortez Manuel Suarez Lopez E.: J.Chem.Soc., Chem.Comm., 11, 425-6, 1974.
182. Lukewiĉ E., Simĉenko L.I., Dzintara M.: Źur.Obšč.Chim., 44(7), 1489-92, 1974.
183. Schreyer R.C.: J.Am.Chem.Soc., 73, 4404, 1951.
184. Hartkomp H.: Z.Anal.Chem., 202(1), 13, 1964.
185. Borecky J.: Makrochim.Acta, 1-2, 279, 1966.
186. Fiero G.W.: J.Am.Pharm.Assoc., 28, 1036, 1939.
187. Fiero G.W.: J.Am.Pharm.Assoc., 28, 1038, 1939.
188. Pat. USA 2 586 496, 1952; Chem.Abstr., 46, 4824, 1952.
189. Pat. USA 2 758 093, 1956; Chem.Abstr., 50, 16142, 1956.
190. Pat. USA 2 757 143, 1956; Chem.Abstr., 50, 14246, 1956.
191. Pat. bryt. 843 379, 1960; Chem.Abstr., 55, 2151, 1961.
192. Pat. fr. 1 605 229, 1973; Chem.Abstr., 81, 65565, 1974.
193. Pat. RFN 1 921 440, 1969; Chem.Abstr., 72, 33551, 1970.
194. Pat. fr. 1 193 821, 1959; Chem.Abstr., 55, 2131, 1961.
195. Pat. bryt. 1 252 728, 1971; Chem.Abstr., 76, 61294, 1972.
196. Pat. RFN 1 172 791, 1964; Chem.Abstr., 61, 6855, 1964.
197. Kubat J.: Svensk Papperstidn., 56, 739, 1953.
198. Pat. fr. 1 524 265, 1968; Chem.Abstr., 71, 31589, 1969.
199. Pat. USA 2 824 114, 1958; Chem.Abstr., 52, 7743, 1958.
200. Pat. jap. Kokai 7382.195, 1973; Chem.Abstr. 81, 92956, 1974.
201. Pat. wl. 513 091, 1955; Chem.Abstr., 51, 15389, 1957.
202. Pat. USA 2 805 998, 1957; Chem.Abstr., 52, 716, 1958.
203. Pat. USA 3 014 862, 1961; Chem.Abstr., 56, 14533, 1962.
204. Pat. fr. Demande 2 132 617, 1972; Chem.Abstr., 79, 55706, 1973.
205. Pat. fr. 1 448 210, 1966; Chem.Abstr., 66, 67683, 1967.
206. Pat. fr. 1 543 378, 1968; Chem.Abstr., 71, 72695, 1969.
207. Pat. USA 3 118 921, 1964; Chem.Abstr., 60, 10715, 1964.
208. Pat. RFN Offen. 2 021 520, 1971; Chem.Abstr., 76, 114732, 1972.
209. Pat. RFN Offen. 2 061 760, 1972; Chem.Abstr., 77, 128034, 1972.
210. Pat. USA 2 824 114, 1958; Chem.Abstr., 52, 7743, 1958.
211. Pat. RFN 1 287 085, 1969; Chem.Abstr., 70, 79064, 1969.
212. Maurer E.W., Stirton A.J., Well J.K.: J.Am.Oil.Chemists Soc., 37, 34, 1960.
213. Pat. fr. 1 553 048, 1969; Chem.Abstr., 71, 126325, 1969.
214. Pat. fr. 1 557 789, 1969; Chem.Abstr., 72, 23917, 1970.
215. Pat. bryt. 867 176, 1961; Chem.Abstr., 55, 20512, 1961.
216. Pat. bryt. 1 248919, 1971; Chem.Abstr., 76, 25981, 1972.
217. Pat. RFN 1 802 503, 1969; Chem.Abstr., 71, 31035, 1969.
218. Pat. RFN 1802 500, 1969; Chem.Abstr., 71, 31036, 1969.
219. Lyon C.K., Garrett V.H., Goldblatt L.A.: J.Am.Oil Chemists Soc., 39, 6971, 1962.
220. Neth.Appl. 6 603 549, 1966; Chem.Abstr., 66, 38619, 1967.

221. Sturtz G., Clement J.C.: C.R.Hebd.Seances Acad.Sci., Ser.C., 279(9), 339-42, 1974.
222. Pat. RFN Offen. 2 134942, 1972; Chem.Abstr., 76, 87993, 1972.
223. Sebastianka S.: Nafta, 30(8), 357-62, 1974.
224. Pat. USA 3 630 666, 1971; Chem.Abstr., 76, 61596, 1972.
225. Molenda J.: Gaz, Woda, Tech.Sanit., 46(11), 363-8, 1972.
226. Pat. USA 3 658 462, 1972; Chem.Abstr., 77, 50801, 1972.
227. Pat. RFN 1 544 123, 1973; Chem.Abstr., 79, 81346, 1973.
228. Pat. USA 3 576 633, 1971; Chem.Abstr., 77, 133174, 1972.
229. Pat. RFN Offen. 2 261 478, 1973; Chem.Abstr., 79, 85678, 1973.
230. Pat. USA 3 708 526, 1973; Chem.Abstr., 78, 71434, 1973.
231. Pat. USA 3 843 722, 1974; Chem.Abstr., 82, 72531, 1975.
232. Pat. USA 2 687 362, 1954; Chem.Abstr., 48, 13612, 1954.
233. Jasiński W., Ropuszyński S.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, 14, 45-59, 1973.
234. North A.M.: Quaterly Reviews, 20, 421, 1966.
235. Ropuszyński S., Jasiński W.: Pat. tymczasowy PRL 95916, 1978.
236. Praca zbiorowa: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1963.
237. Jasiński W., Ropuszyński S.: Przem.Chem., 57, 639, 1978.
238. Mąkosza M.: Naked Anions-Phase Transfer, Conference Paper of the International Workshop on Modern Synthetic Methods 1976, Interlaken, September, 23-24, 1976, s. 7-101.

STUDIUM NAD SYNTEZĄ 1,2-PROPANODIAMINY I PROPANOLOAMINY
W WYNIKU AMONOLIZY W UKŁADZIE JEDNO- I DWUFAZOWYM

Streszczenie

Przebadano syntezę 1,2-propanodiaminy i propanoloamin na drodze amonolizy, odpowiednio 1,2-dichloropropanu i 1,2-epoksyopropanu. Reakcje te modelowano w układzie jedno- i dwufazowym. Otrzymane dane doświadczalne wykazały wpływ parametrów niezależnych na przebieg reakcji, które następnie stanowiły podstawę do wyprowadzenia równań różniczkowych nieliniowych, opisujących przebieg reakcji w układzie jedno- i dwufazowym. Wykorzystując wyprowadzone równania różniczkowe nieliniowe i otrzymane dane doświadczalne, opracowano przyczynowe modele matematyczne na podstawie modelowania cząstkowego opisującego częściowe reakcje amonolizy w przypadku powstawania propanoloamin i modelowania całkowitego w przypadku powstawania 1,2-propanodiaminy w danych warunkach. Z analizy otrzymanych modeli wnioskowano o wpływie poszczególnych parametrów na przebieg reakcji amonolizy w układzie jedno- i dwufazowym.

ОБСУЖДЕНИЕ СИНТЕЗА 1,2-ПРОПАНОДИАМИНА И АМИНОПРОПАНОЛА
В РЕЗУЛЬТАТЕ АММОЛИЗА В ОДНО- И ДВУФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

Резюме

Обследовано синтез 1,2-пропандиамина и аминопропанола методом аммолиза, соответственно 1,2-дихлорпропана и 1,2-эпоксипропана. Реакции моделированы в одно- и двухфазной системе. Полученные экспериментальные результаты показали влияние независимых параметров на протекание реакций, на основании которых выведены затем дифференциальные нелинейные уравнения, описывающие протекание реакций в одно- и двухфазной системе.

Используя полученные дифференциальные уравнения и экспериментальные данные, разработаны причинные математические модели на основании частичного моделирования, описывающие частичные реакции аммолиза а также полного моделирования в случае получения 1,2-пропандиамина в рассматриваемых условиях. В результате анализа полученных моделей суждено о влиянии отдельных параметров на протекание реакции аммолиза в одно- и двухфазной системе.

STUDY ON 1,2-PROPANEDIAMINE AND PROPANOLAMINES SYNTHESIS IN THE RESULT
OF AMMONOLYSIS IN ONE- AND TWO-PHASE SYSTEM

S u m m a r y

Synthesis of 1,2-propanediamine and propanolamines in the way of ammonolysis of 1,2-dichloropropane and 1,2-epoxypropane respectively has been investigated.

The reactions have been modelled in one- and two-phase system. Obtained experimental data indicated the effect of independent parameters on the course of reactions which consequently formed the basis of introducing nonlinear differential equations describing the reaction course in one - and two-phase system.

Using the developed nonlinear differential equations and obtained experimental data causal mathematical models have been elaborated on the basis of partial modelling describing partial ammonolysis reactions in the case of propanolamines formation and on the basis of total modelling in the case of 1,2-propanediamine formation in given conditions.

The conclusion concerning the effect of particular parameters on the course of ammonolysis reaction in one- and two-phase system have been drawn from the analysis of obtained models.



P 3346/83/107

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
- 44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
- 40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
- 40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
- 41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
- 41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
- 41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
- 47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
- 44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
- 41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
- 41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
- 00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —
Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.