

## TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

### Procesy addycji i kondensacji z udziałem grupy karbonylowej

Procesy addycji (przyłączenia) i kondensacji z udziałem grupy karbonylowej zajmują bardzo ważne miejsce w przemyśle podstawowej syntezy organicznej. Dzięki dostępności wielu aldehydów i ketonów oraz ich wysokiej reaktywności można tą drogą syntezować substancje wyjściowe do otrzymywania materiałów polimerowych (np. dian, pentaerytrytol i inne wielowodorotlenowe alkohole, izopren, kaprolaktam), produkty pośrednie dla syntezy organicznej (np. wyższe alkohole, aldehydy, ketony), rozpuszczalniki (np. oksolany, izobutylometyloketon) i wiele innych cennych produktów.

Reakcję aldehydów lub ketonów z różnymi substancjami można zatrzymać na etapie przyłączenia tych związków do grupy karbonylowej, poddawać dalszej kondensacji z drugą cząsteczką reagenta lub zakończyć wewnątrzcząsteczkową dehydratacją, co jest charakterystyczne dla reakcji ze związkami o charakterze zasadowym zawierającymi azot.

Reakcje aldehydów i ketonów ze związkami o charakterze zasadowym, takimi jak związki z wolną parą elektronową na heteroatomie (związki azotu, alkohole) oraz związki zawierające  $\pi$ -elektrony (olefiny, związki aromatyczne), przeprowadza się na ogół w obecności kwasów protonowych (siarkowego, solnego, sulfonowego, kwaśnych żywic jonowymiennych).

Reakcje aldehydów i ketonów ze słabymi kwasami (HCN) i pseudokwasami (związki karbonylowe, nitrozwiązki i inne substancje z aktywnym atomem wodoru), tj. reakcje typu kondensacji aldolowej, katalizowane są mocnymi zasadami.

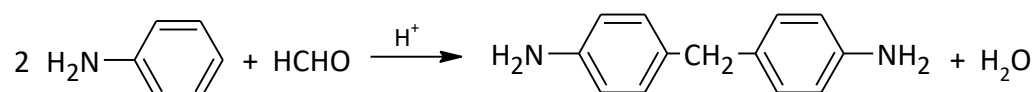
Do procesów kondensacji z udziałem związków zawierających grupę karbonylową zalicza się również fosgenowanie amin alifatycznych i aromatycznych, prowadzące do odpowiednich izocyjanianów wykorzystywanych głównie jako surowce do produkcji pestycydów oraz poliuretanów.

Wszystkie reakcje kondensacji są reakcjami egzotermicznymi, jednak pod względem efektu cieplnego można je podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą, między innymi, silnie egzotermiczne i praktycznie nieodwracalne reakcje kondensacji związków karbonylowych ze związkami aromatycznymi lub olefinami ( $\Delta H = -(104 \div 106)$  kJ/mol), do drugiej zaś, odwracalne reakcje tworzenia acetalu, szczególnie reakcje kondensacji aldolowej i reakcji ze związkami azotu ( $\Delta H = -(21 \div 63)$  kJ/mol).

## Ważniejsze przemysłowe procesy addycji i kondensacji

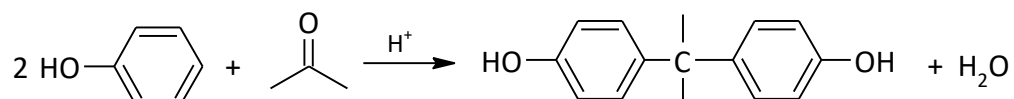
Do największych tonażowo przemysłowych procesów kondensacji należą reakcje kondensacji aldehydów i ketonów ze związkami aromatycznymi. Mają one wiele wspólnego z reakcjami alkilowania i należą do reakcji podstawienia elektrofilowego. W zależności od rodzaju substratów procesy te katalizowane są przez związki o charakterze kwaśnym (kwasy protonowe i aprotonowe) lub zasadowym.

Kwasy protonowe katalizują m.in. reakcję kondensacji aniliny z formaldehydem:



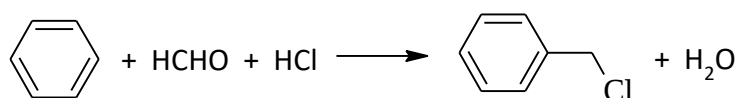
Synteza 4,4'-diaminodifenylometanu stanowi pierwszy etap produkcji MDI (4,4'-diizocyjanianodifenylometanu). Kondensację aldehydu mrówkowego z nadmiarem aniliny, w obecności HCl, prowadzi się w temperaturze 50-70°C.

W podobny sposób przebiega kondensacja fenolu z acetonem:

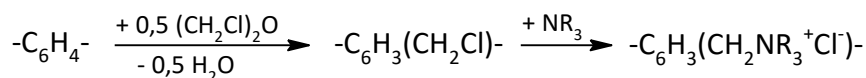


W przemyśle proces kondensacji fenolu z acetonem najczęściej jest prowadzony w obecności kwaśnych żywic jonowymiennych, w temperaturze 60-90°C.

Kwasy aprotonowe znalazły zastosowanie w procesie chlorometylowania, gdzie wykorzystuje się je łącznie z kwasami protonowymi (układ  $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$ ). Procesy tego typu wykorzystuje się w przemyśle do otrzymywania chlorku benzylu

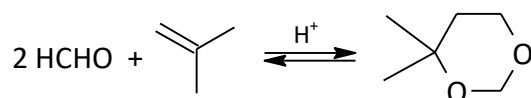


a także półproduktu do żywic jonowymiennych

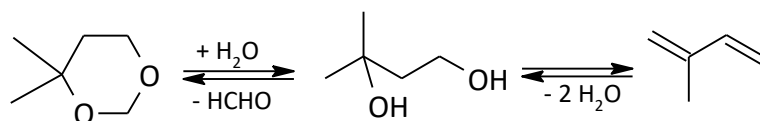


Katalizatory zasadowe mają zastosowanie w reakcjach polikondensacji fenoli z aldehydami (szczególnie z formaldehydem).

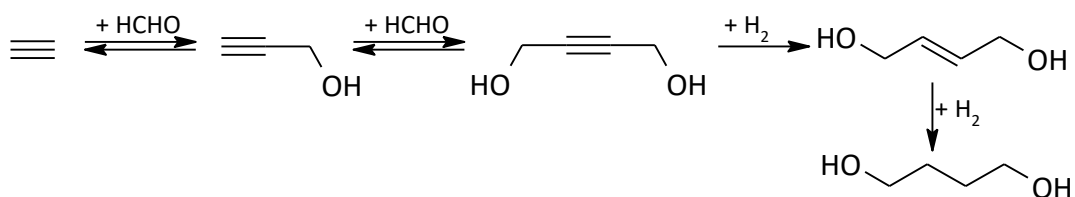
Kondensacja aldehydów z olefinami, zachodząca w obecności katalizatorów kwaśnych (tzw. *reakcja Prince'a*), znalazła praktyczne zastosowanie w syntezie pochodnych 1,3-dioksanu lub 1,3-glikoli. Najważniejszym przykładem przemysłowym tego typu procesów jest reakcja izobutenu z formaldehydem, stanowiąca pierwszy etap syntezy izoprenu. Wymaga ona obecności mocnych kwasów mineralnych (kwasu siarkowego lub kwaśnych żywic jonowymiennych), temperatury 70-95°C oraz ciśnienia rzędu 2 MPa.



Powstający w reakcji 4,4-dimetylo-1,3-dioksan poddaje się następnie hydrolizie i dehydratacji.



Znaczenie przemysłowe ma również kondensacja acetylenu ze związkami karbonyłowymi przebiegająca z zachowaniem wiązania potrójnego. Proces prowadzi się na ogół w obecności katalizatorów na bazie acetylenku miedzi. W ten sposób z acetylenu i formaldehydu otrzymuje się w przemyśle alkohol propargilowy i butyn-1,4-diol, który następnie poddawany uwodornieniu do buten-1,4-diolu i butan-1,4-diolu.

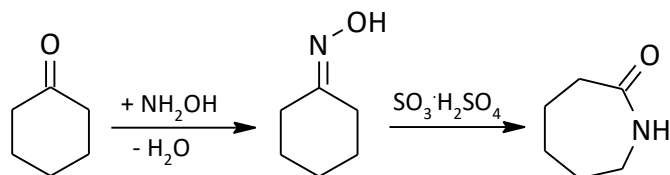


Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 0,1-0,15 MPa.

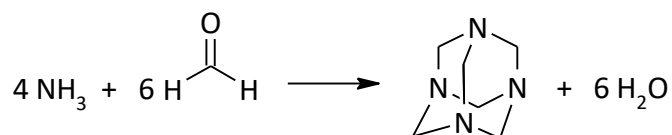
Reakcje aldehydów lub ketonów ze związkami azotu typu  $\text{NH}_2\text{X}$  (amoniak, aminy, hydroksyloaminy) na ogół nie wymagają stosowania katalizatorów, i w większości przypadków przebiegają w dwóch etapach. W pierwszym etapie następuje przyłączenie czynnika nukleofilowego do grupy karbonylowej, po czym następuje odszczepienie cząsteczki wody.

Przykładem tego typu procesów realizowanych na dużą skalę przemysłowa są:

- oksymowanie cykloheksanonu do oksymu cykloheksanonu, półproduktu do otrzymywania  $\epsilon$ -kaprolaktamu, prowadzone w temperaturze 40-80°C,

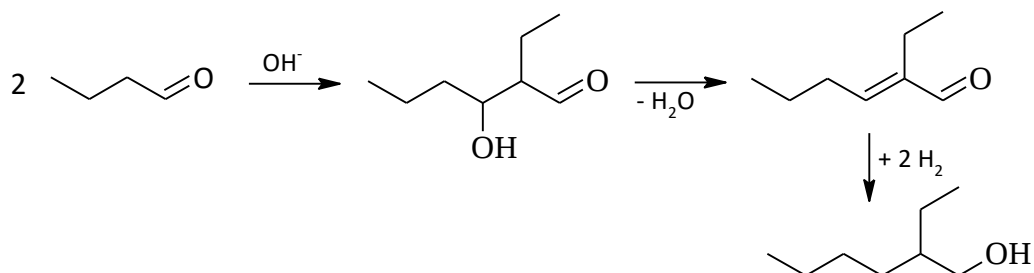


- kondensacja formaldehydu z amoniakiem w kierunku wytworzenia urotropiny, przebiegająca w temperaturze 50°C.

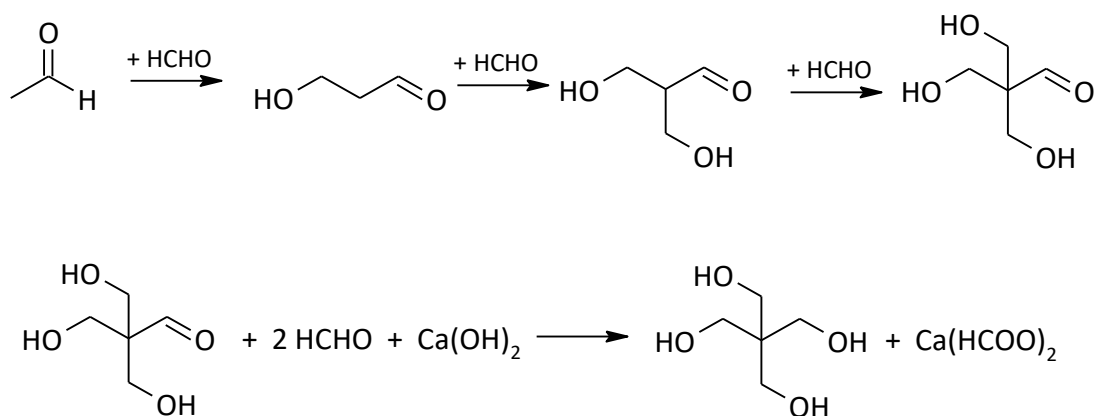


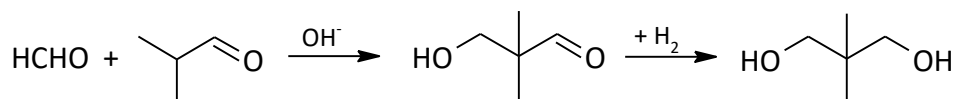
Reakcje kondensacji aldehydów i ketonów między sobą lub ze związkami, zawierającymi wystarczająco ruchliwy atom wodoru związany z atomem węgla (z tzw. pseudokwasami) określa się mianem wspólnym mianem kondensacji aldolowej. Reakcje tego typu katalizowane są zasadami, których rola polega na przeprowadzeniu aktywnej grupy alkilowej w karboanion, znajdujący się w równowadze kwasowo-zasadowej z wyjściowym związkiem karbonylowym.

Największym tonażowo procesem kondensacji aldolowej realizowanym w przemyśle jest kondensacja aldehydu masłowego, stanowiąca pierwszy etap produkcji 2-etyloheksanolu:



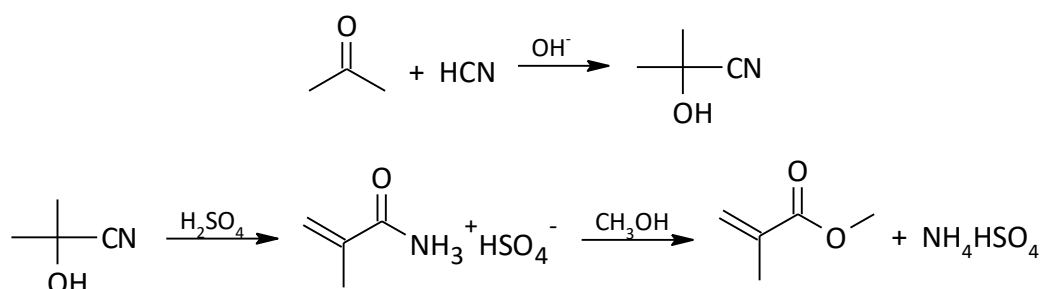
W wyniku kondensacji aldolowej otrzymuje się także, m.in., pentaerytrytol i glikol neopentylowy:





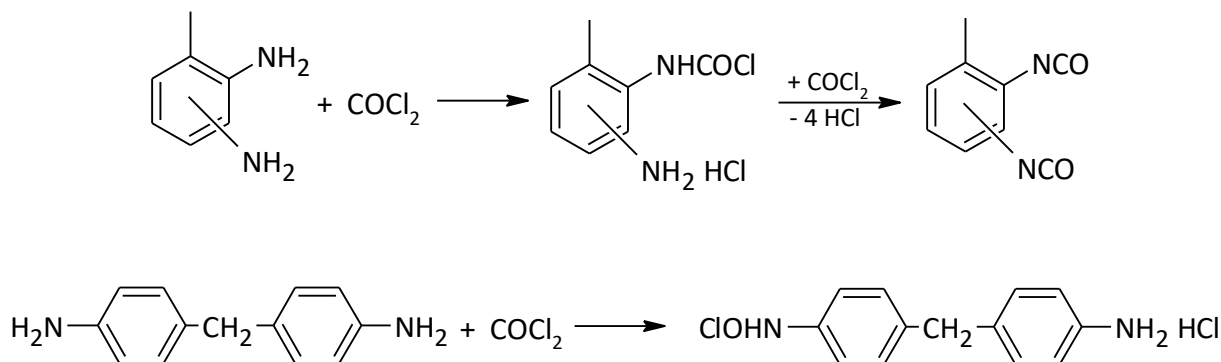
Wymienione procesy kondensacji aldolowej prowadzi się w temperaturze 20-130°C.

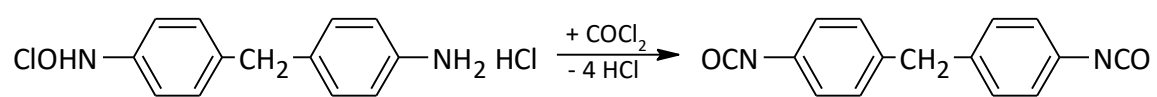
Duże podobieństwo do procesów kondensacji aldolowej wykazuje synteza cyjanohydrin (hydroksynitryli) z aldehydów lub ketonów i HCN. Odpowiednie reakcje są katalizowane zasadami. Reakcje zachodzą w temperaturze od 0 do 40-50°C. Cyjanohydryny są produktami pośrednimi w syntezie  $\alpha$ -hydroksykwasów, kwasów nienasyconych i ich estrów. Reakcja acetonu z cyjanowodorem wykorzystywana jest przede wszystkim w przemyśle do produkcji metakrylanu metylu.



Reakcja amin z fosgenem wykorzystywana jest głównie do produkcji diizocyjanianów. Proces prowadzi się najczęściej bez udziału katalizatora, przy nadmiarze fosgeny, w roztworze toluenu, chlorobenzenu lub o-dichlorobenzenu. Fosgenowanie zachodzi zazwyczaj w dwóch etapach. W pierwszym, przebiegającym w temperaturze 0-30°C, w reakcji fosgeny z aminą powstają chlorki kwasów karbaminowych i chlorowodorki amin, które następnie, w temperaturze 150-200°C, ulegają przemianie pod wpływem fosgeny w izocyjaniany.

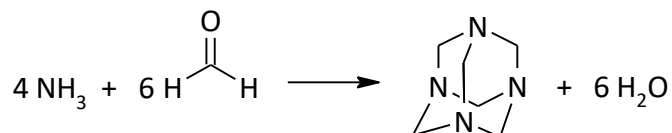
Najważniejszymi procesami fosgenowania stosowanymi w przemyśle są synteza toluendiizocyjanianów (TDI) (mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-diizocyjanianotoluenu) oraz synteza 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu (MDI):





## Ćwiczenie 18

### Otrzymywanie urotropiny



#### Odczynniki:

- formalina 40% r-r, 50 ml
- amoniak 25%-r-r, 43 ml
- alkohol etylowy 96%, 60 ml

#### Aparatura:

- kolba trójszyjna okrągłodenna – 250 ml – 1 szt.,
- kolba okrągłodenna – 250 ml – 1 szt.,
- magnetyczny element mieszający – 1 szt.
- termometr 0-50°C – 1 szt.,
- krystalizator 900 ml – 1 szt.,
- cylinder 100 ml – 1 szt.,
- cylinder 50 ml – 1 szt.,
- wkraplacz – 100 ml – 1 szt.,
- zlewka 100 ml – 1 szt.,
- zlewka 250 ml – 1 szt.,
- lejek Buchnera – 1 szt.,
- kolba ssawkowa – 1 szt.,
- łopatką – 1 szt.,
- bagietka szklana – 1 szt.,

#### Wykonanie:

Do kolby dwuszyjnej, umieszczonej w łaźni chłodzącej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 50 ml roztworu formaliny. Po oziębieniu układu do temperatury około 10°C, wkrapla się roztwór amoniaku, z taką szybkością, aby temperatura mieściła się w zakresie 10-15°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną przenosi się do kolby okrągłodennej (**Uwaga 1**) i oddestylowuje wodę w wyparce próżniowej (**Uwaga 2**). Otrzymany produkt, w celu przekrystalizowania, rozpuszcza się w 80 ml alkoholu etylowego, po czym otrzymany roztwór zatęża się w wyparce próżniowej do momentu wypadania pierwszych kryształków urotropiny. Następnie zawartość kolby przelewa się do zlewki o poj. 100 ml, umieszczonej w łaźni z lodem (**Uwaga 3**). Po wykrystalizowaniu

urotropinę sący się na lejku ze spiekim szklanym, a przesącz ponownie zatęża w wyparce próżniowej do pojawienia się kryształów produktu. Operację powtarza się. Otrzymany produkt suszy się, oznacza jego temperaturę topnienia. Obliczyć wydajność urotropiny oraz sporządzić bilans materiałowy procesu.

***Uwagi:***

- 1. Kolbę dwuszyjną można, w celu dokładniejszego przeniesienia mieszaniny reakcyjnej, przepłukać 2-3 ml wody destylowanej.*
- 2. Układ reakcyjny zatęża się w takim stopniu, aby w kolbie pozostało około 10 % objętości wyjściowej mieszaniny reakcyjnej.*
- 3. W celu lepszego „formowania” kryształów urotropiny roztwór z pierwszymi kryształami produktu chłodzi się w łaźni z lodem.*

***Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje dotyczące:***

- 1. Podstaw teoretycznych reakcji addycji i kondensacji.*
- 2. Technicznie ważnych procesów addycji i kondensacji i zastosowania produktów.*
- 3. Krystalizacji.*
- 4. Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*