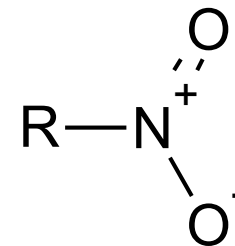


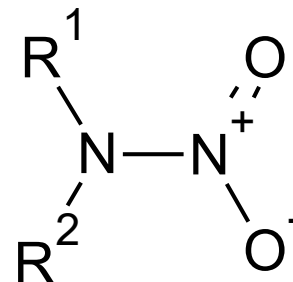
# NITROWANIE

Proces wprowadzenia do cząsteczki związku organicznego jednej lub kilku grup nitrowych (-NO<sub>2</sub>).

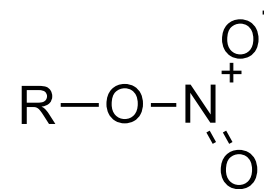
**Nitrozwiązki** – grupa  $\text{NO}_2$  połączona jest za pomocą azotu z atomem węgla – nitrozwiązki alifatyczne lub aromatyczne.



**Nitroaminy** – związki, w których grupa  $\text{NO}_2$  jest połączona z azotem grupy aminowej.



**Azotany** – estry kwasu azotowego, w których grupa nitrowa łączy się z węglem poprzez tlen.



## Czynniki nitrujące:

- kwaz azotowy**, stęż. 65%  $\text{HNO}_3$  albo 98%  $\text{HNO}_3$
- mieszanina  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$** , tzw. mieszanina nitrująca lub nitroza (stosowana najczęściej),
- mieszanina azotanów i  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  (rzadko stosowana),
- tetratlenek diazotu ( $\text{N}_2\text{O}_4$ )** lub **pentatlenek diazotu ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )** (b. rzadko)

# Nitrowanie związków aromatycznych

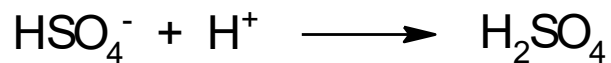
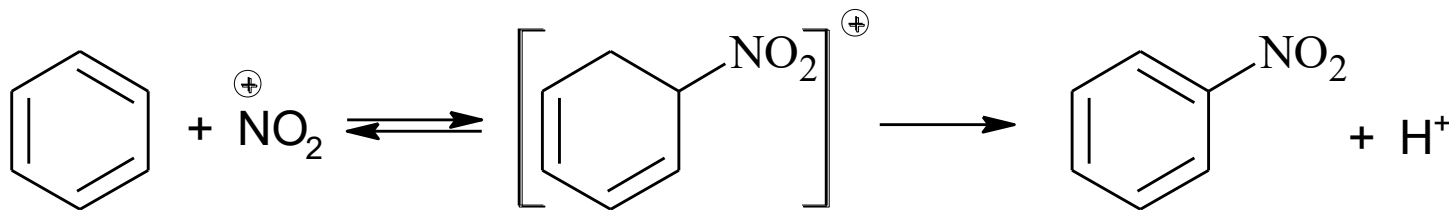
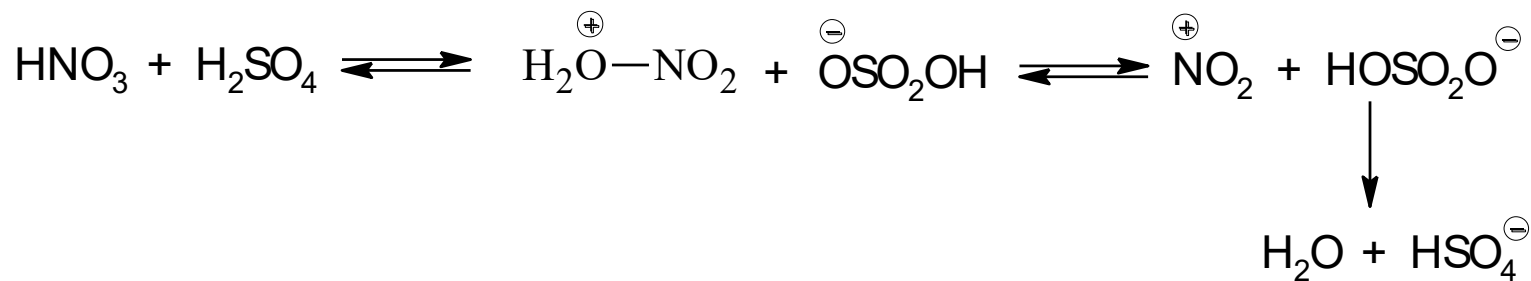
Najczęściej za pomocą mieszaniny  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Rola kwasu siarkowego:

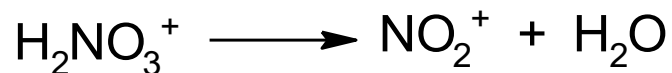
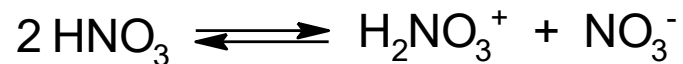
- katalizator,
- czynnik osuszający,
- substancja sprzyjająca pełniejszemu wykorzystaniu  $\text{HNO}_3$
- zapobiega procesom utleniającym

# Mechanizm nitrowania węglowodorów aromatycznych

□ mieszaniną nitrującą



□ kwasem azotowym



Szybkość reakcji nitrowania uzależniona jest od szybkości przyłączenia się kationu nitroniowego do węgla nitrowanego związku.

## Parametry procesu nitrowania:

- ❑ temperatura 40-120°C (zależnie od nitrowanego związku oraz ilości wprowadzanych grup nitrowych).
- ❑ reakcja na granicy faz – kwasowej i nitrowanego związku, **konieczne intensywne mieszanie układu reakcyjnego**
- ❑ reakcja nieodwracalna, dość silnie egzotermiczna.
  - efekt cieplny wzrasta wskutek rozcieńczenia mieszaniny nitrującej wodą i zmienia się on w zależność od stężenia kwasu siarkowego;
  - konieczność intensywnego mieszania i odbioru ciepła.
- ❑ zwykle stosuje się nieznaczny nadmiar kwasu azotowego w stosunku do ilości stechiometrycznej.
- ❑ ilość i stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zależy od rodzaju nitrowanego związku i od ilości wprowadzanych grup nitrowych.
- ❑ **wprowadzenie pierwszej grupy nitrowej zmniejsza podatność połączenia na podstawienie następnej.**

**Siła nitrująca mieszaniny** - określona jest stężeniem  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$ .

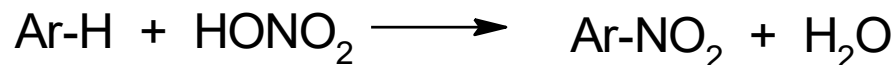
**Współczynnik aktywności nitrującej (*NAF, nitrating activity factor*):**

$$NAF = C_{H_2SO_4} \frac{140}{140 - C_{HNO_3}} = C_{H_2SO_4} \frac{100}{100 - 0,714 C_{HNO_3}}$$

*NAF* równa jest stężeniu użytego  $H_2SO_4$  w mieszaninie poreakcyjnej w przypadku całkowitego zużycia  $HNO_3$ .

Dla każdego procesu istnieje graniczny *NAF*, poniżej którego nitrowanie praktycznie nie zachodzi.

# Nitrowanie benzenu



- Mieszanina nitrująca - 27-32% HNO<sub>3</sub>, 56-60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 8-17% wody,
  - Układ dwufazowy,
  - Konieczne intensywne chłodzenie;
  - Produkt przemywany roztworem węgla sodu i wodą.
  - Nadmiarowy kwas poddaje się regeneracji.
- 
- W procesie ciągłym, np. kaskada trzech reaktorów z mieszadłami;
  - Pierwszy reaktor 35-45°C, drugi reaktor 50°C i 55-60°C w ostatni reaktorze;
  - Wydajność nitrobenzenu – 95-96%.
- 
- W procesie okresowym (stosowany dawniej)
  - pojedynczy reaktor z mieszaniem z intensywnym chłodzeniem;
  - Mieszanina nitrująca 32-39% HNO<sub>3</sub>, 53-60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 8 %-wag. wody, temperatura 50-55°C,
  - Czas reakcji kilka godzin,
  - 98-99%

Możliwy wariant adiabatyczny procesu;

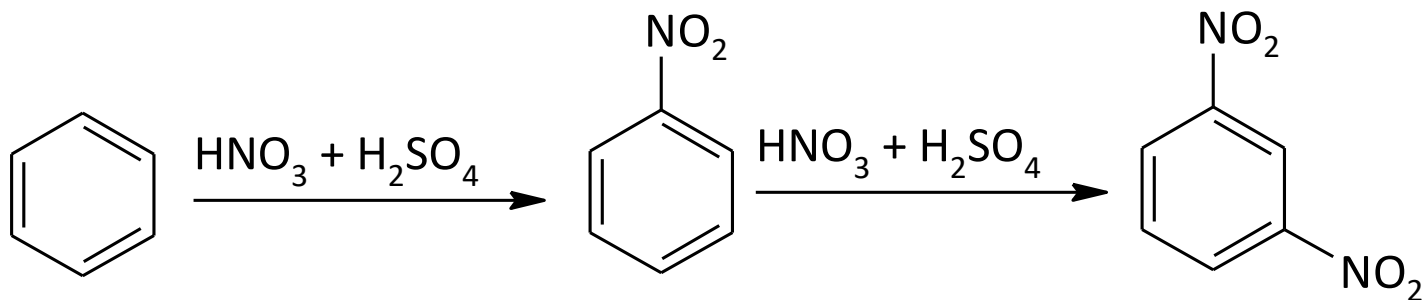
- ❑ absorpcja ciepła przez wodę z 65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eliminuje potrzebę zewnętrznego chłodzenia.
- ❑ w rozwiązaniu firmy *DuPont* ciepło reakcji nitrowania odprowadza się na drodze azeotropowego odparowania mieszaniny benzenu i wody.
- ❑ *American Cyanamid* i ICI Canada stosuje duży nadmiar kwasu azotowego w stosunku do benzenu; pochłania on wydzielające się ciepło reakcji nitrowania i pozwala utrzymywać temperaturę poniżej  $145^\circ\text{C}$ . Instalacje nawet 227 tys. ton/rocznie.

## Zastosowanie nitrobenzenu:

- ❑ jako surowiec do otrzymywania aniliny,
- ❑ Surowiec do *m*-dinitrobenzenu,
- ❑ selektywny rozpuszczalnik przy oczyszczaniu naturalnych olejów smarowych,
- ❑ w przemyśle kosmetycznym jako namiastka olejku migdałowego,
- ❑ składnik past do obuwia,
- ❑ materiał wyjściowy do produkcji benzylidyny, chinoliny i in.

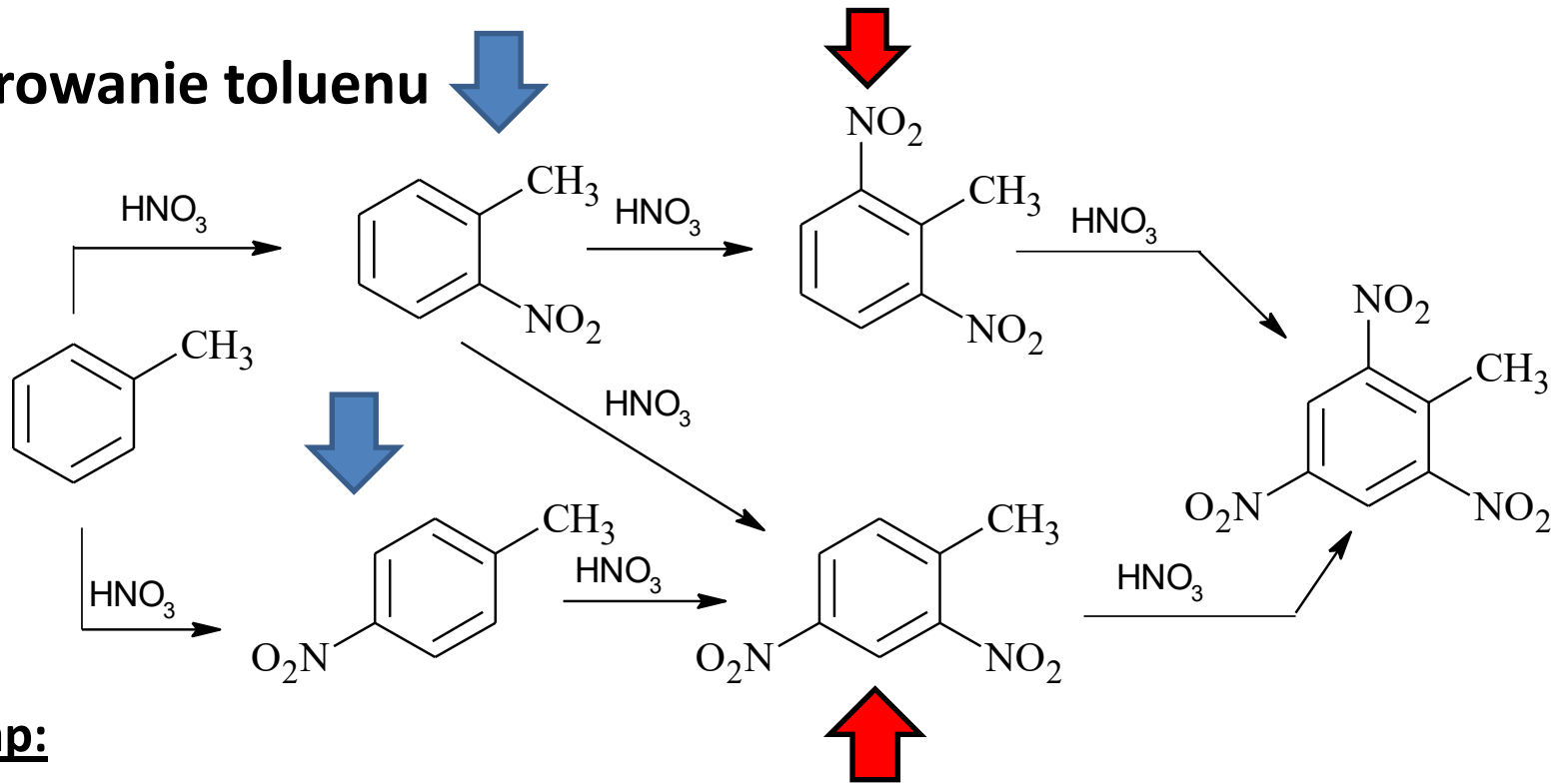
In 2024, the global aniline market size was valued at 10.4 million tonnes, and it is projected to reach 16.1 million tonnes by 2033.

# Nitrowanie benzenu do dinitrobenzenów



Surowiec do m-fenylenodiaminy

# Nitrowanie toluenu



## I etap:

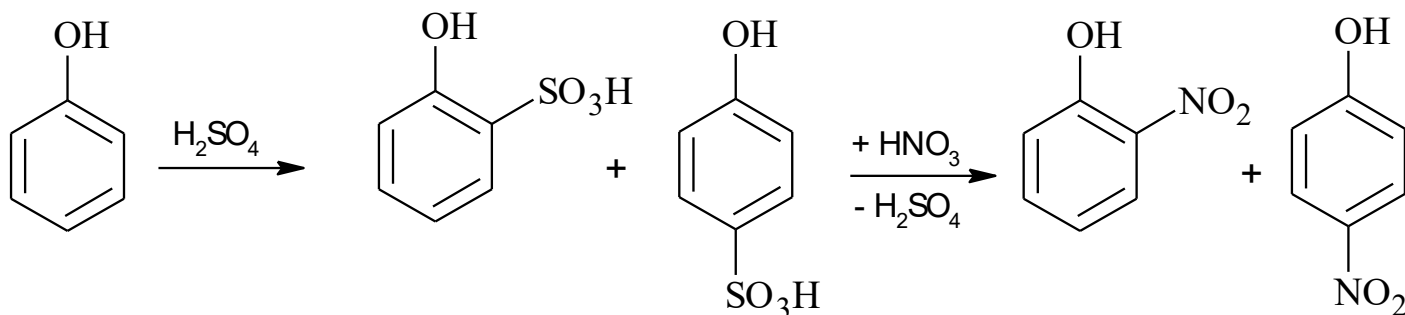
- Proces ciągły, temperatura ok. 40-50°C,
- Produkt - mieszanina 59-63% orto-, 4-5% meta- i 33-37% para-nitrotoluenów,

## II etap:

- Temperatura 70-80°C,
- Produkt - 2,4- (ok. 80%) i 2,6-dinitrotolueny (ok. 20%); w zależności od warunków procesu tworzą się też pozostałe izomery w ilości do 4%.

**III etap – nitrowanie do trinitrotolueny.**

## Nitrowanie fenolu



**Fenol łatwo utlenia się kwasem azotowym i wydajność bezpośredniego procesu nitrowania jest niewielka.**

Nitrofenole używa się do wielu syntez, a przede wszystkim do otrzymywania środków ochrony roślin, które charakteryzują się wysoką aktywnością (przeciw insektydom).

# Nitrowanie parafin (znane już w końcu XIX w.)

## Metody nitrowania parafin

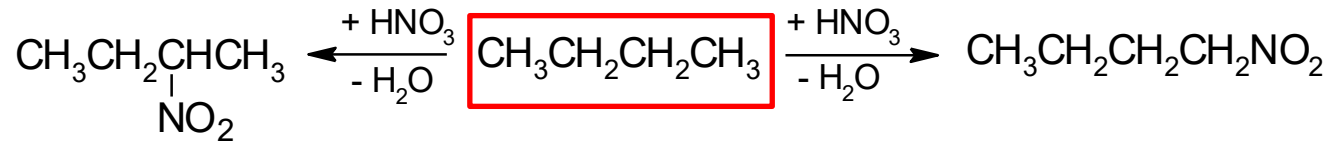
- w fazie gazowej w 350-500°C, przy udziale 40-70% HNO<sub>3</sub>,
- w fazie ciekłej w 100-200°C z użyciem 50-70% HNO<sub>3</sub>,
- dwutlenkiem azotu (NO<sub>2</sub>) w fazie ciekłej lub gazowej.

## Zdolność reakcyjna parafin:

trzeciorzędowe > drugorzędowe > pierwszorzędowe

Podwyższenie temperatury zrównuje reaktywność.

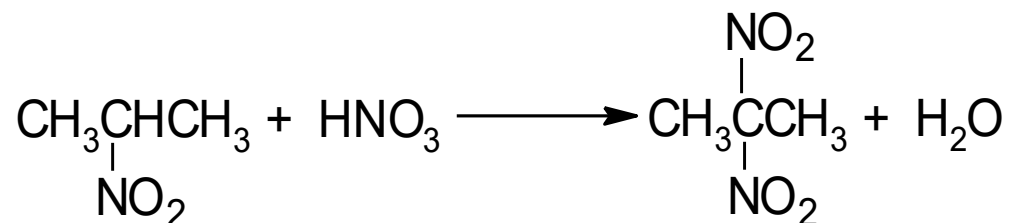
## Nitrowanie butanu w fazie gazowej



- ❑ **powstają regioizomery,**
- ❑ nadmiar węgłowodoru od 3:1 do 10:1 zapobiega powstawaniu dinitropochodnych (destabilizujący wpływ grupy NO<sub>2</sub>)

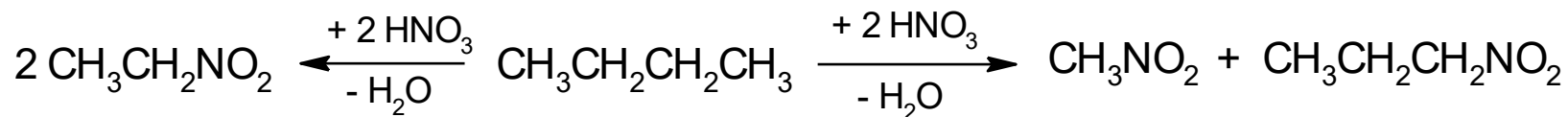
## W fazie ciekłej

Mononitrozwiązki rozpuszczają się w  $\text{HNO}_3$  lepiej niż wyjściowy węglowodór i obserwuje się tworzenie dinitropochodnych.



Druga grupa  $\text{NO}_2$  podstawia się albo w położenie odległe od pierwszej lub do tego samego atomu węgla, przy którym jest już grupa  $\text{NO}_2$  (**dezaktywują się atomy wodoru przy sąsiednich atomach węgla**).

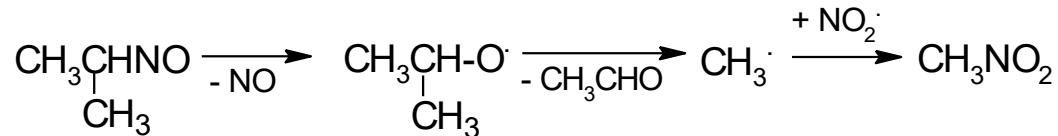
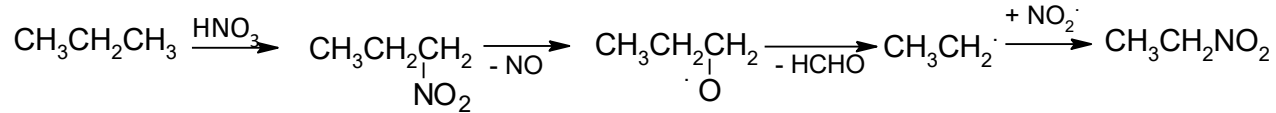
## Wysokotemperaturowe nitrowania w fazie gazowej



- ❑ Wydajność procesu względem  $\text{HNO}_3$  tylko 50-80%
- ❑ Obniżenie temperatury prowadzi do zmniejszenia nitrowania destrukcyjnego.

Dla rozgałęzionych węglowodorów destrukcyjne nitrowanie obserwuje się w znacząco mniejszym stopniu niż dla parafin z prostym łańcuchem.

## Destrukcyjne nitrowanie propanu



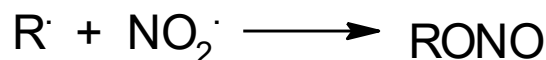
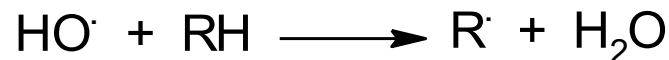
### Warunki nitrowania propanu:

- faza gazowa,
- 40-70% HNO<sub>3</sub>.
- stosunek molowy propan:HNO<sub>3</sub> – 5:1.
- temperatura - 400-450°C,
- ciśnienie - 0,5-1 MPa,
- czas kontaktu - 0,5-2 s,
- Powstaje **mieszanina nitrometanu (25%), nitroetanu (10%), 1-nitropropanu (25%), 2-nitropropanu (40%)** (rozdziela się przez rektyfikację).

## Produkty uboczne:

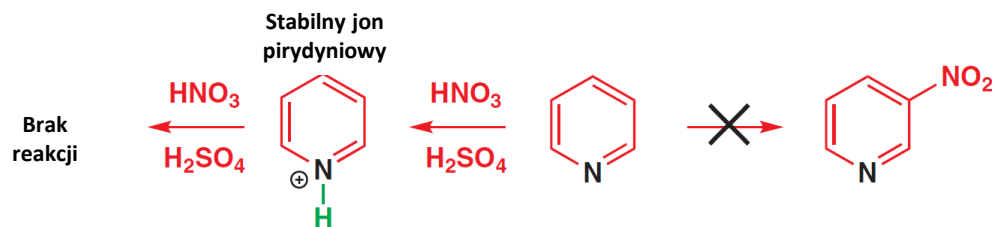
- ❑ produkty utleniania parafin  $\text{HNO}_3$  lub  $\text{NO}_2$  - aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe,  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ .
- ❑ wskutek redukcji czynnika nitrującego powstają niższe tlenki azotu, a nawet wolny azot.
- ❑ **przy nitrowaniu cykloparafin (np. cykloheksanu) wskutek utleniającej destrukcji cyklu tworzą się kwasy dikarboksylowe (np. adypinowy, glutarowy, winowy).**

## Mechanizm nitrowania parafin:

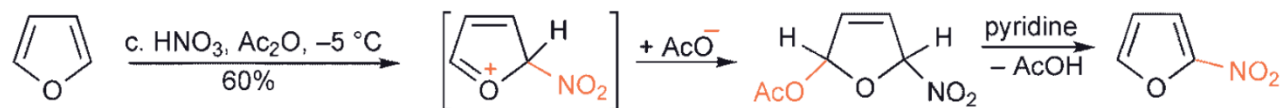


## Nitrowanie pirydyny

- traktowanie pirydyny mieszaniną  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jedynie protonuje atom azotu. Niepodstawiona pirydyna nie jest zbyt reaktywna w stosunku do elektrofili, a jon pirydyniowy jest całkowicie niereaktywny.

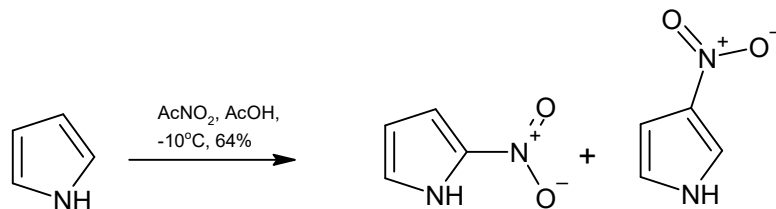


## □ Nitrowanie furanu

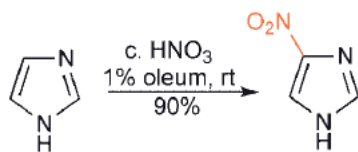


- Reakcja furanu lub podstawionych furanów z azotanem acetylu w niskiej temperaturze prowadzi do utworzenia niearomatycznego adduktu zawierającego przyłączoną grupę octanową. Aromatyzację z odszczepieniem kwasu octowego przeprowadza się zwykle przez obróbkę słabą zasadą, taką jak pirydyna.
- **Wrażliwość na stężone kwasy uniemożliwia stosowanie stężonych mieszanin nitrujących.**

## □ Nitrowanie pirolu



## Nitrowanie imidazoli



Zachodzi w pozycjach 4 i 5 i wymaga zwykle bardziej rygorystycznych warunków, niż te wymagane w przypadku benzenu, ponieważ atak elektrofilowy następuje na jon imidazoliowy.

## Wybrane zastosowania związków nitrowych:

- rozpuszczalniki, np. nitrometan
- Produkcja barwników,
- leki,
- materiały wybuchowe,
- półprodukty do otrzymywania innych związków, szczególnie amin aromatycznych.

**Przy produkcjach niebezpiecznych stosowane są tzw. wanny spustowe; mieszanina reakcyjna spuszczana jest do basenów z wodą w wypadku nadmiarowego wzrostu temperatury i/lub ciśnienia.**

# **SULFONOWANIE i SIARCZANOWANIE**

**Sulfonowanie** - wprowadzenie do związku organicznego grupy sulfonowej ( $-\text{SO}_2\text{OH}$  lub odpowiadającej jej soli) lub grupy chlorosulfonowej ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ).

**Siarczanowanie** - przyłączenie do atomu węgla grupy  $-\text{OSO}_2\text{OH}$  w wyniku czego otrzymuje się kwaśne ( $\text{ROSO}_2\text{OH}$ ) lub obojętne ( $\text{ROSO}_2\text{OR}$ ) siarczany.

**Alkilosiarczanowanie** - wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego grupy alkilosiarczanowej.

Rodzaje reakcji sulfonowania:

- ❑ **sulfochlorowanie** - wprowadzanie grupy  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  w reakcji alkanu z mieszaniną dwutlenku siarki i chloru,
- ❑ **chlorowcosulfonowanie** - działanie na związek aromatyczny lub heteroaromatyczny kwasem chlorowcosulfonowym, np.  $\text{HOSO}_2\text{Cl}$  lub  $\text{HOSO}_2\text{F}$ , w celu wprowadzenia grupy  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  lub  $-\text{SO}_2\text{F}$ ,
- ❑ **sulfoutlenianie** - sulfonowanie alkanów przy pomocy mieszaniny dwutlenku siarki i tlenu,
- ❑ **sulfoalkilowanie, sulfoacylowanie i sulfoarylowanie** - wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego grupy sulfoalkilowej, sulfoacylowej lub sulfoarylowej.

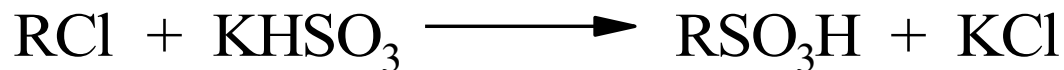
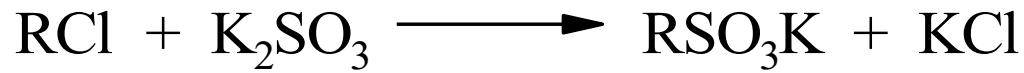
## Podział sulfonianów:

- alifatyczne i alicykliczne,
- aromatyczne,
- heterocykliczne,
- N-sulfoniany (amidossulfoniany).

## CZYNNIKI SULFONUJĄCE

- SO<sub>3</sub>, kwas siarkowy stęż.** lub tzw. **monohydrat SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, oleum**  
- stosowane do sulfonowania związków aromatycznych,
- kwas chlorosulfonowy** - stosowany do sulfonowania związków aromatycznych i alifatycznych, zwłaszcza wtedy, gdy pragnie się uniknąć izomeryzacji produktów.

- **siarczyny lub wodorosiarczyny metali alkalicznych** (np.  $K_2SO_3$  i  $KHSO_3$ ), stosowane do sulfonowania połączeń z ruchliwym atomem chlorowca, np. halogenków alkilowych, o-chloronitrobenzenu



- **mieszanina chloru i dwutlenku siarki** (reakcja Reeda), stosowana do sulfonowania związków alifatycznych, z wyjątkiem metanu, przy napromieniowaniu promieniami UV,
- **mieszanina tlenu i dwutlenku siarki**, stosowana do sulfonowania związków alifatycznych.

# Czynniki określające szybkość i przebieg reakcji sulfonowania lub siarczanowania:

## stężenie $\text{SO}_3$ w czynniku sulfonującym

Dla każdego związku w określonej temperaturze przy określonym czynniku sulfonującym istnieje wielkość charakterystyczna zwana  $\pi$ -sulfonowaniem.

$\pi$ -sulfonowanie - graniczna wartość stężenia  $\text{SO}_3$  poniżej którego reakcja nie zachodzi;

Przykład:  $\pi$ -sulfonowanie dla benzenu wynosi 66,4%  $\text{SO}_3$  co odpowiada stężeniu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 81,4% (tj. stężenie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po zakończeniu reakcji musi wynosić co najmniej 81,4%).

Dla wielu substancji  $\pi$ -sulfonowanie jest większe od zawartości  $\text{SO}_3$  w kwasie siarkowym. W takim wypadku należy stosować oleum.

Aby doprowadzić sulfonowanie do końca należy:

- stosować nadmiar kwasu,
- usuwać wodę z układu, np. metodami fizycznym (destylacja azeotropowa)

## ☐ Budowa chemiczna substancji organicznej

- Węglowodory aromatyczne łatwo ulegają sulfonowaniu; stosunkowo trudno sulfonuje się benzen, łatwiej naftalen, jeszcze łatwiej antracen.
- W obecności grup OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> sulfonowanie przebiega bardzo łatwo.
- Obecność np. Cl, NO<sub>2</sub> utrudnia sulfonowanie.

## ☐ czas trwania procesu - zależy od temperatury i mocy reagenta sulfonującego

- Nie można stosować zbyt wysokiej temperatury, gdyż rosną wówczas właściwości utleniające  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i pojawiają się produkty smoliste.
- W wyższych temperaturach może zachodzić izomeryzacja grupy  $-\text{SO}_3\text{H}$  (np. w naftalenie w niższej temperaturze grupa sulfonowa podstawia się w położenie 1, w wyższej zaś w położenie 2).

## ☐ rodzaj rozpuszczalnika

- Najczęściej jest to nadmiar kwasu siarkowego, czasami rozpuszczalnik organiczny.

## Sposoby wyodrębniania produktów sulfonowania:

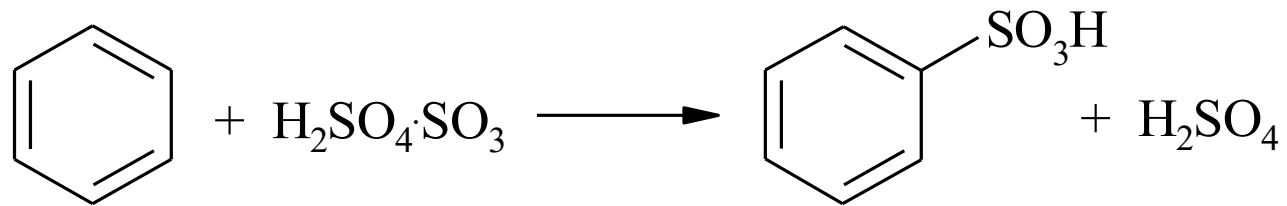
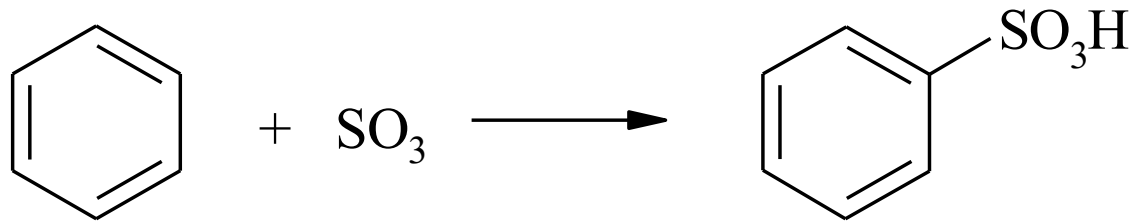
jeśli obecność  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nie przeszkadza; np. przy produkcji alkiloarylosulfonianów

- ❑ nadmiar kwasu siarkowego(VI) zobojętnia się NaOH. Otrzymuje się wówczas mieszaninę soli sodowych kwasów sulfonowych i siarczanu sodu.

## Jeśli chcemy otrzymać czyste związki

- ❑ **rozcieńczenie wodą** – stosowane, gdy kwas sulfonowy trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym,
- ❑ **wysalanie** - wydzielenie soli sodowych kwasu sulfonowego przez dodanie do mieszaniny poreakcyjnej wodnego roztworu soli kuchennej albo siarczynu sodowego. Sole sodowe kwasów sulfonowych są trudno rozpuszczalne w niskich temperaturach i wydzielają się z rozcieńczonego kwasu siarkowego z dość dobrą wydajnością,
- ❑ **zobojętnianie za pomocą wapna** - nadmiar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  strąca się jako trudno rozpuszczalny  $\text{CaSO}_4$ , który się odsącza. Natomiast w przesączu znajduje się kwas sulfonowy w postaci soli wapniowej (dobrze rozpuszczalnej), którą strąca się sodą.

# Sulfonowanie związków aromatycznych



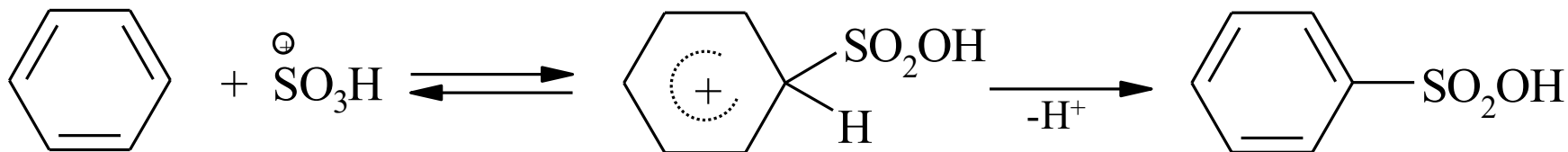
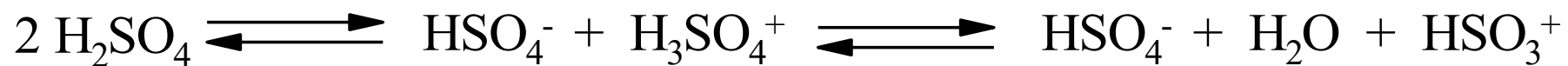
## Sulfonowanie $\text{H}_2\text{SO}_4$

Produkty uboczne - związane prawie wyłącznie z właściwościami utleniającymi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (jest ich bardzo mało).

### Wpływ podstawników:

- analogiczny do innych reakcji elektrofilowego podstawienia;
- elektroakceptorowa grupa sulfonowa dezaktywuje jądro aromatyczne, wskutek czego nie udaje się wprowadzić drugiej grupy sulfonowej przy działaniu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

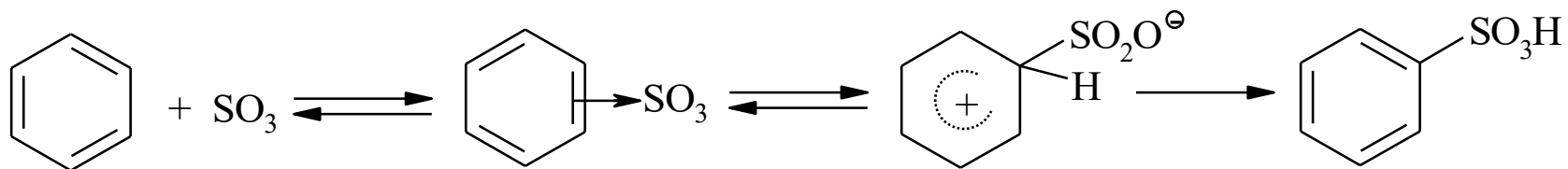
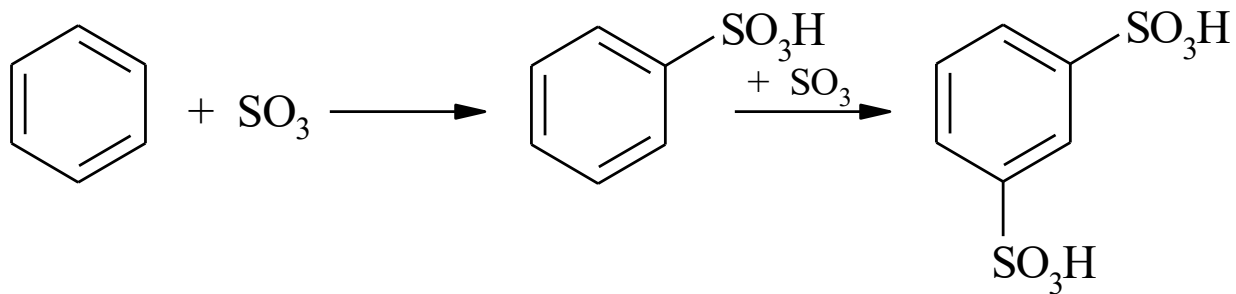
## Mechanizm sulfonowania



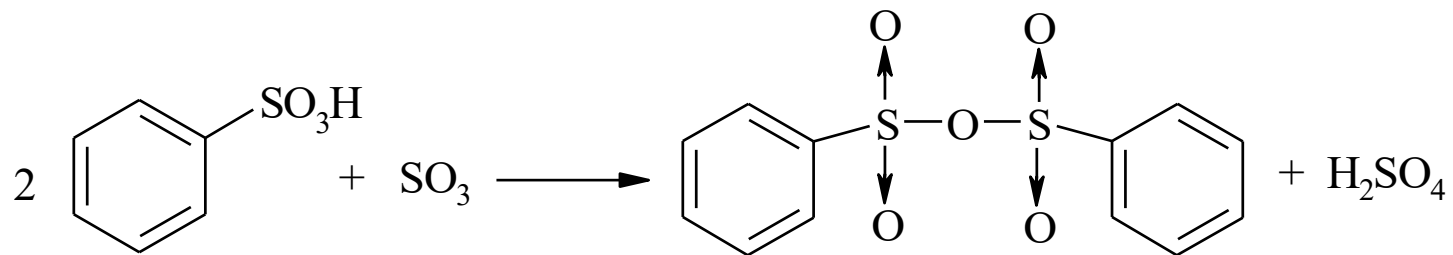
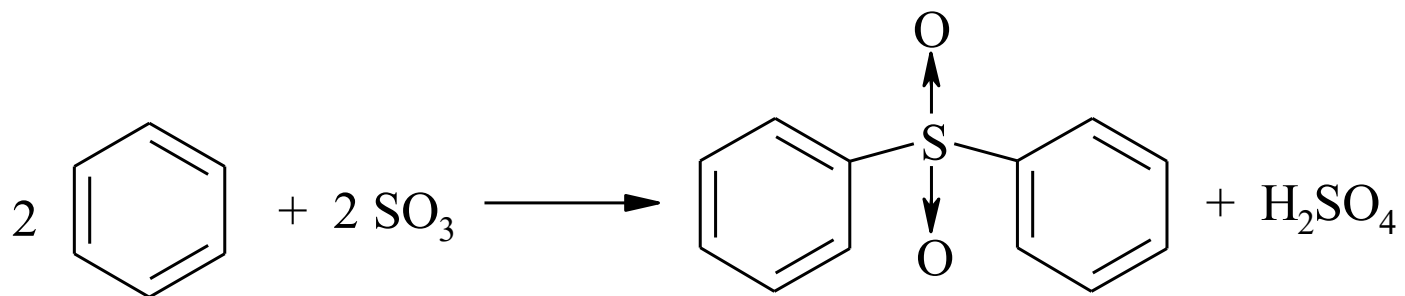
## Warunki reakcji:

- Temperatura -  $>80-100^{\circ}\text{C}$ .
- Układ dwufazowy, przy czym sama reakcja sulfonowania przebiega w fazie kwasowej,
- Tworzącą się wodę można oddestylować w postaci mieszaniny azeotropowej z nadmiarem węglowodoru (np. sulfonowanie benzenu i toluenu).
- Przy sulfonowaniu wysokowrzących związków woda może być odprowadzana z dodatkowym czynnikiem azeotropującym.
- Niekiedy wodę odprowadza się bez tego czynnika, jeśli proces prowadzi się przy wystarczająco wysokiej temperaturze lub pod próżnią.

## Sulfonowanie przy użyciu $\text{SO}_3$ i oleum



## Reakcje uboczne:



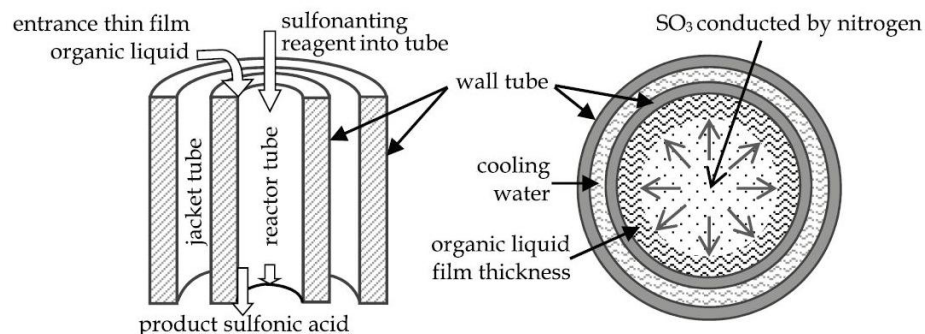
Warunki procesu:

- ❑ Temperatura od  $-10^{\circ}\text{C}$  do  $40-60^{\circ}\text{C}$ .
- ❑  $\text{SO}_3$  do sulfonowania wykorzystuje się w postaci ciała stałego lub w postaci gazowej. Mieszanki związków organicznych z  $\text{SO}_3$  są bardzo lepkie, dlatego też proces sulfonowania nie można prowadzić w zwykłych reaktorach z mieszadłami.
- ❑ Sulfonowanie bez użycia rozpuszczalnika w młynach kulowych, do których ładuje się substrat organiczny, a następnie dawkuje się  $\text{SO}_3$  w postaci stałej lub gazowej, przy nieustannym rozcieraniu masy organicznej z  $\text{SO}_3$ .
- ❑ Jako rozpuszczalniki sulfonowania nadają się pirydyna lub  $\text{SO}_2$ .

**Stosowanie  $\text{SO}_3$  w postaci roztworu zapewnia bezpieczny przebieg sulfonowania;**

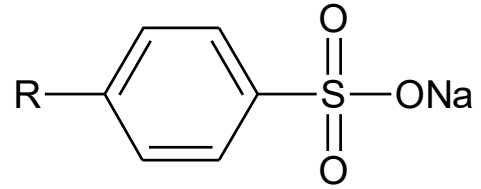
**Przykład: sulfonowanie na zimno w temp. ok.  $-10^{\circ}\text{C}$   $\text{SO}_3$  rozpuszczonym w ciekłym  $\text{SO}_2$  stosuje się powszechnie na bardzo dużą skalę do otrzymywania syntetycznych sulfonatów na bazie produktów naftowych. Stężenie reagentów dobiera się tak, by ciepło reakcji powodowało odparowanie  $\text{SO}_2$  pozostawiając stop kwasu sulfonowego.**

## Sulfonowanie gazowym $\text{SO}_3$ w spływającym filmie cieczy (technologia dominująca)



- ❑ Sulfonatory w postaci wymienników ciepła.
- ❑ Roztwór  $\text{SO}_3$  w powietrzu (zwykle 3–10%) płynie równocześnie z filmem substratu organicznego spływającego w dół powierzchniowo obojętnej rury, a sulfonowanie zachodzi na ścianie rury.
- ❑ Gazowy  $\text{SO}_3$  i odpowiedni odbiór ciepła reakcji zapewnia uzyskanie produktu dobrej jakości pod względem koloru, stopnia konwersji substratów organicznych i poziomu zanieczyszczeń.
- ❑ Otrzymywane kwasy sulfonowe mają zwykle postać lepkiej cieczy, nawet przy 96% stężeniu.
- ❑ Stabilność wiązania C-S umożliwia przechowywanie produktu przez dłuższy czas. Produkt zawiera zwykle 0,5-1% wody.

## Alkilobenzenosulfoniany



- **Liniowe alkilobenzeny (LAB) - jedna z najważniejszych klas substratów do anionowych surfaktantów.**

**W większości krajów stosowane jako podstawowe surfaktanty w formulacji detergentów.**

Światowa produkcja – ok. 3 mln t/r.,

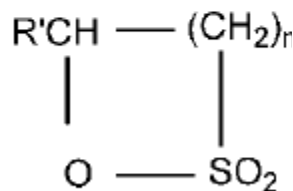
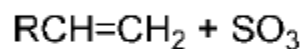
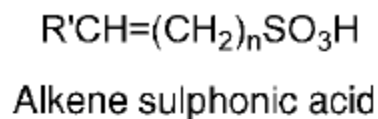
Produkowane, magazynowane i sprzedawane w formie wysoce stężonej (96% aktywnych kwasów sulfonowych).

## Sulfonowane olefiny (rozpowszechnione w Azji)

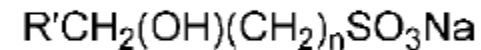
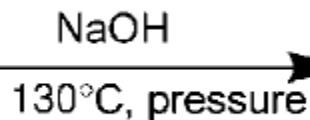
Etapy produkcji:

- sulfonowanie  $\alpha$ -olefin,
- neutralizacja
- hydroliza.

**Produkt główny: mieszanina 1-, 2-, 3- i 4-alkenosulfonianów.**



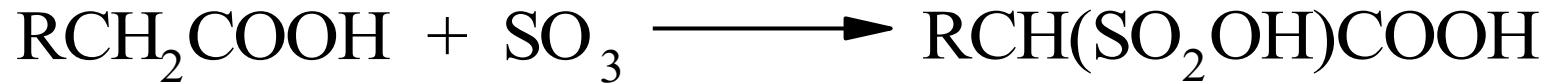
Alkyl sultone



**Ubocznie powstają hydroksyalkilosulfoniany z grupami OH w pozycji C3 lub C4.**

Proces bardziej egzotermiczny niż sulfonowanie LAB i wymaga dokładniejszej kontroli temperatury i użycia rozcieńczonego  $\text{SO}_3$ , co skutkuje mniejszą niższą produktywnością w porównaniu z LAB. Uzyskanie produktu o słabym zabarwieniu wymaga dobrej kontroli parametrów sulfonowania, neutralizacji i hydrolizy.

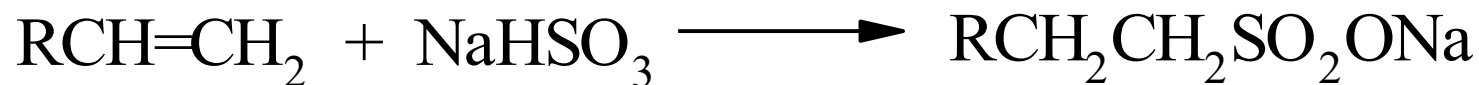
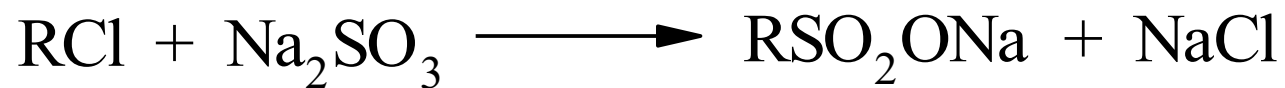
## Kwasy $\alpha$ -sulfonowe



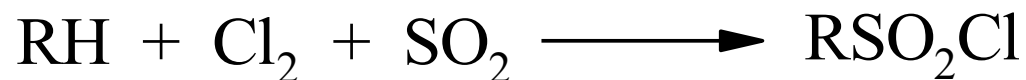
- ❑ temperatura - 25-60°C,
- ❑ rozpuszczalnik -  $\text{CCl}_4$ .

**Na skalę przemysłową otrzymuje się mieszaninę sulfonowych pochodnych kwasów palmitynowego i stearynowego**

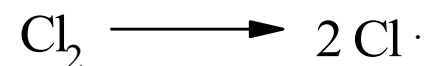
## Inne przykłady reakcji sulfonowania



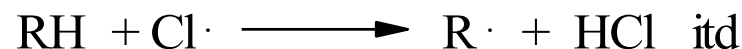
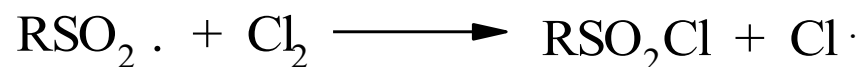
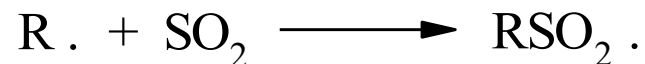
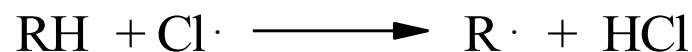
## Sulfochlorowanie alkanów (opatentowane przez Reeda i Horna w 1933 r.)



proces w fazie ciekłej.



Mechanizm rodnikowy



Inicjowanie światłem ultrafioletowym.

Reakcja uboczna - podstawienie atomu wodoru atomem chloru.

**Przy naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi lub w obecności związków tworzących rodniki (np. nadtlenków, tetraetylołowiu, czy diazometanu) selektywnie zachodzi sulfochlorowanie a proces chlorowania łańcuchowego zostaje silnie zahamowany.**

**Podczas sulfochlorowania w świetle rozproszonym zachodzi równocześnie reakcja sulfochlorowania i chlorowania łańcuchowego (praktycznie z tą samą szybkością).**

Sulfochlorowanie ma charakter następczo-równoległy. Tworzenie disulfochloropochodne  $C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2$  ogranicza się przez ograniczenie konwersji surowca.

**Surowiec - dokładnie oczyszczone alkany.**

Obecność w substratach zanieczyszczeń typu związków nienasyconych lub innych łatwo przyłączających chlor powoduje przerwanie łańcucha.

Procesowi chlorowania łańcuchowego sprzyja wyższa temperatura, przy czym nie zwiększa się praktycznie szybkość procesu sulfochlorowania.

## Inne cechy sulfochlorowania:

- ❑ Sulfochlorowaniu można poddawać gazowe i ciekłe alkanany. Sulfochlorowanie gazowych alkanów prowadzi się w roztworze obojętnego rozpuszczalnika (np. tetrachlorku węgla).
- ❑ Węglowodory aromatyczne nie ulegają sulfochlorowaniu. Węglowodory aromatyczne z łańcuchami bocznymi ulegają w małym stopniu sulfochlorowaniu w tych łańcuchach.
- ❑ Sulfochlorowaniu ulegają również cykloalkany. Cykloalkany mające boczne łańcuchy zachowują się analogicznie jak rozgałęzione alkanany.
- ❑ Wskutek sulfochlorowania n-alkanów powstaje mieszanina izomerów z przeważającą ilością sulfochlorków II-rzędowych.
- ❑ Atomy wodoru przy III-rzędowych atomach węgla są łatwo podstawiane przez chlor.

# Sulfochlorowanie w celu otrzymania środków myjących

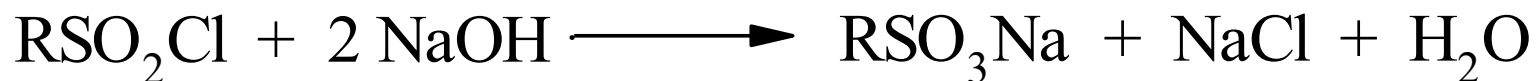
Surowiec - węglowodory  $C_{12}$ - $C_{18}$  (t.wrz. 230-340°C).

Można stosować odpowiednią frakcję parafinową lub syntinę. Syntina, z uwagi na obecność pewnej ilości alkenów oraz związków tlenowych, musi być poddana wstępnej hydrorafinacji.

W produktach reakcji sulfochlorowania, oprócz sulfochlorków, występują nieprzereagowane węglowodory, disulfochlorki, chlorosulfochlorki i chlorki alkilowe. Tego rodzaju mieszanina nosi nazwę **mersolu**.

Mersole otrzymane z alkanów o większej masie cząsteczkowej mają zastosowanie do produkcji zmiękczaczy, emulgatorów, garbników itp.

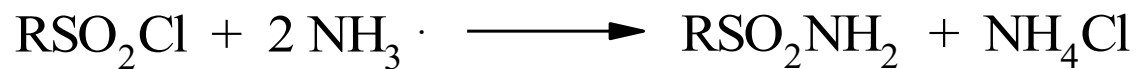
**Mersole** jako surowiec do otrzymywania środków piorących zwanych **mersolanami**



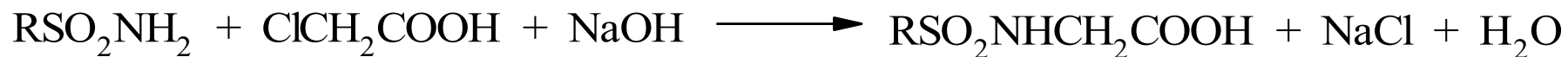
**Sposób prowadzenia procesu:**

- Produkt sulfochlorowania traktuje się 50% wodnym r-rem NaOH w temp. 80-90°C.
- Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się alkoholem metylowym, odsącza wytrącony chlorek sodu, a z przesączu po odstaniu oddziela się nieprzereagowane węglowodory (górną warstwę), którą zawraca się do sulfochlorowania.
- Wodno-alkoholowy roztwór alkilosulfonianów poddaje się odparowaniu i otrzymuje gotowy roztwór, zawierający 65-70% alkilosulfonianów oraz 30-35% wody.
- Odwodniona mieszanina sulfonianów sodu C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> jest higroskopijnym ciałem stałym dobrze rozpuszczalnym w wodzie.

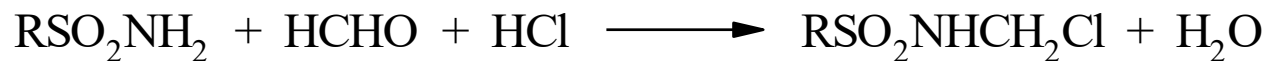
## Reakcja mersoli z amoniakiem



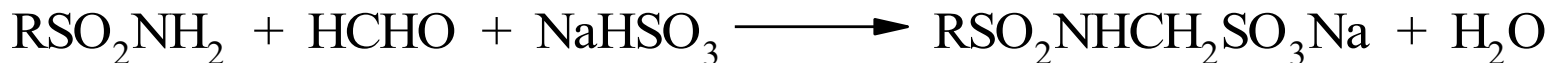
## Zastosowanie sulfoamidów



Kwasy sulfamidoalkanokarboksyłowe są emulgatorami olejów smarowych i mają właściwości antykorozyjne, np., kwas sulfoamidooctowy, który jest składnikiem oleju wiertniczego.



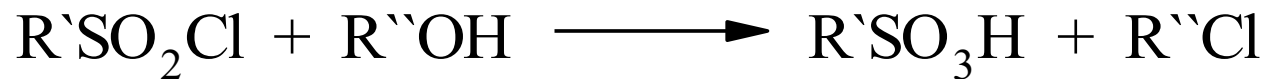
Produkt wskutek dużej reaktywności chloru, może reagować z tiomocznikiem, pirydyną, w wyniku czego otrzymuje się związki powierzchniowo-czynne, mające zastosowanie jako środki pomocnicze w przemyśle włókienniczym, papierniczym i skórzanym.



Rozpuszczalne w wodzie sole kwasów sulfonowych, mające zastosowanie jako emulgatory oraz jako środki zwilżające i pianotwórcze.

W wyniku oksyetylowania sulfamidów otrzymuje się niejonowe związki powierzchniowo-czynne, stosowane jako środki piorące.

## Reakcja mersoli z alkoholami



Źródło odpowiednich kwasów sulfonowych w czystej postaci.

**Sulfochlorki podczas ogrzewania przechodzą w chlorki alkilowe z równoczesnym wydzieleniem  $SO_2$ ; reakcja desulfochlorowania przebiega łatwo zwłaszcza z alkilosulfochlorkami o większej masie cząsteczkowej i dlatego nie można ich destylować.**

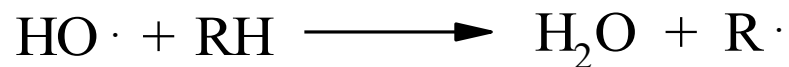
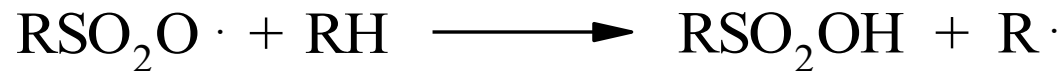
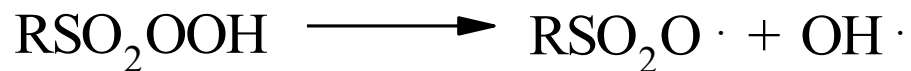
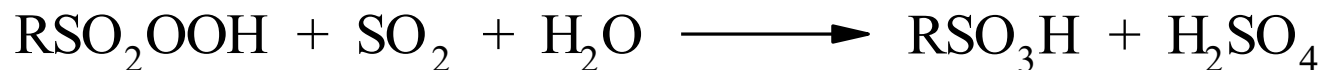
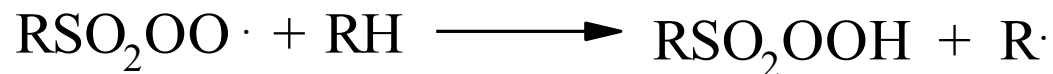
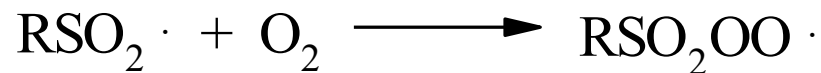
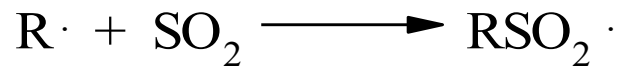
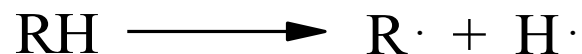
# Sulfoutlenianie alkanów



Sposoby inicjowania procesu:

- Fotochemicznie (promieniowanie UV, gamma, beta lub rentgenowskie)
- Katalitycznie, np. wobec nadtlenowych kwasów organicznych, nadtlenków organicznych)

## Mechanism

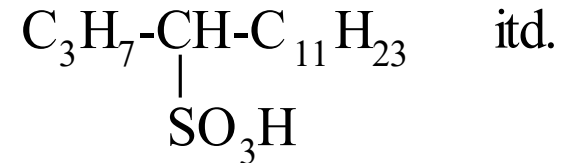
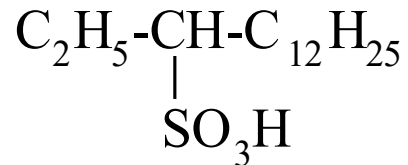
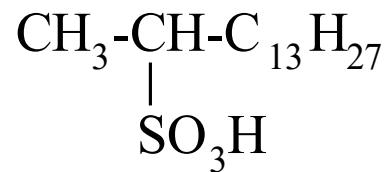


Zdolność do sulfoutleniania:

- Dla n-alkanów rośnie od metanu do n-heksanu i n-heptanu, a następnie maleje ze wzrostem ich mas cząsteczkowych.
- Bardzo łatwo reaguje cykloheksan.
- Przy sulfoutlenianiu węglowodorów o większej masie cząsteczkowej, konieczne jest stałe naświetlanie.

**Sulfoutlenianiu najczęściej poddaje się n-alkany C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> ze względu na dobre właściwości powierzchniowo-czynne otrzymywanych alkilosulfonianów (przeważnie sodowych)**

**Produkt sulfoutlenienia - mieszanina II-rzędowych alkilosulfokwasów**



# Warunki sulfoutleniania

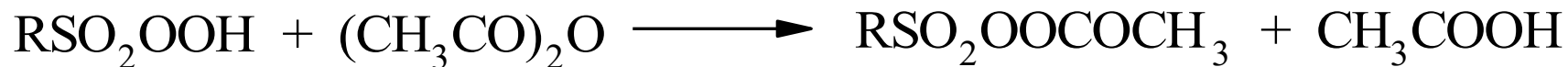
## Metoda „światło-woda”

- Aparatura jak przy sulfochlorowaniu,
- Naświetlanie promieniami UV,
- przeciwprąd materiałowy - od dołu reaktora strumienie  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$  (w stosunku molowym 2-3: 1) w sposób ciągły; od góry - węglowodory i woda,
- temperatura - 25-30°C.
- Warstwa węglowodorowa po rozdziale emulsji z produktem jest zawracana do reaktora,
- Kwasy sulfonowe  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{20}$  są oddzielane od roztworu wodnego kwasu siarkowego przez odstanie, a wodny roztwór soli otrzymany po neutralizacji kwasu jest zatężany do stężenia ok. 50%.

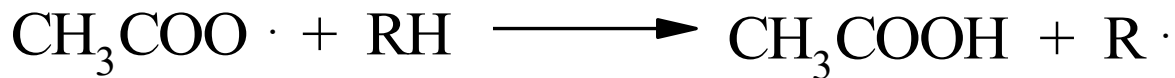
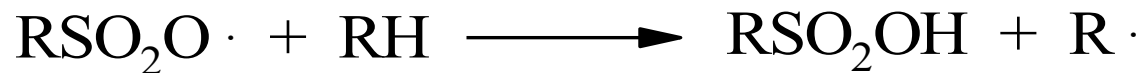
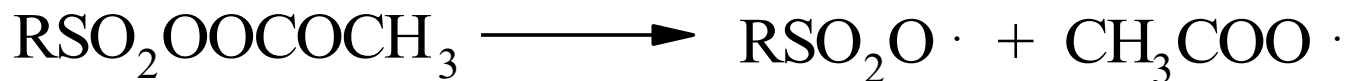
## Metoda wykorzystująca bezwodnik octowy

- dwa reaktory
- pierwszy reaktor - naświetlanie promieniami UV w temp. 40°C,
- drugi reaktor - bez naświetlania w temp. 60°C.

**I Etap** - naświetlanie mieszaniny reakcyjnej w środowisku bezwodnym



**II etap** - bez naświetlania i w podwyższonej temperaturze

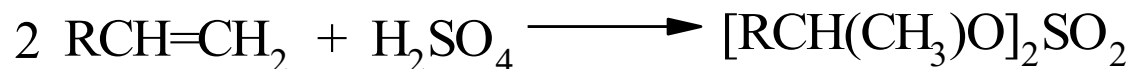
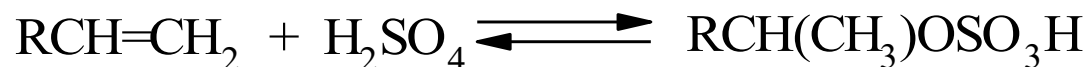
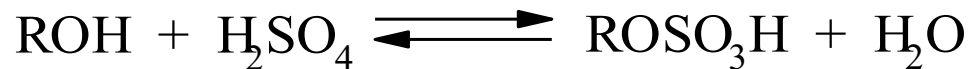


## Reakcje uboczne



**Utlenianie w małym stopniu zachodzi w wypadku alkanów prostołańcuchowych, intensywniej z alkanami rozgałęzionymi, alkenami i łańcuchami bocznymi węglowodorów aromatycznych.**

## Siarczanowanie alkoholi i alkenów



**Siarczanowanie, podobnie jak sulfonowanie nie zajdzie całkowicie w obecności wody.**

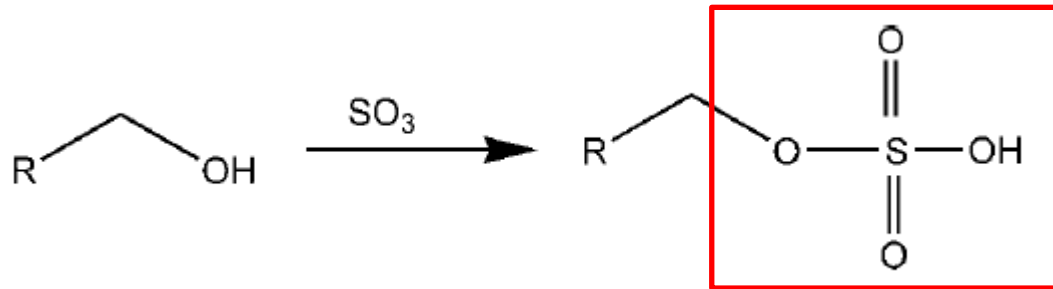
# Siarczany (sulphates)

(druga co do ważności klasa anionowych surfaktantów)

## Siarczany alkilowe (Alkyl sulphates)

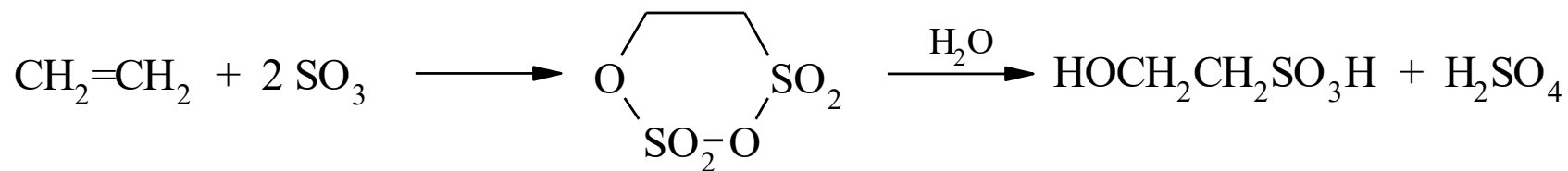
Surfaktanty o wszechstronnym zastosowaniu - od polimeryzacji do pasty do zębów.

### Otrzymywane



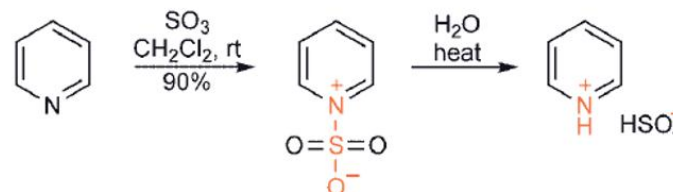
- Reakcja w łagodniejszych warunkach niż w przypadku sulfonowania LAS; mniejsze stężenie  $SO_3$  w mieszaninie z powietrzem (zwykle 5%, przy 10% dla LAS), co ogranicza produktywność reaktora.
- Proces w reaktorach ze spływającym filmem,
- Produkty wrażliwe na hydrolizę. Szybkość hydrolizy zależy od stężenia kwasu. Nadmiarowy kwas musi być natychmiast neutralizowany po reakcji.**
- Konieczność zmniejszenia odległości pomiędzy reaktorem a neutralizatorem.

**Do siarczanowania alkenów nie może być użyte ani oleum, ani  $\text{SO}_3$ , gdyż:**

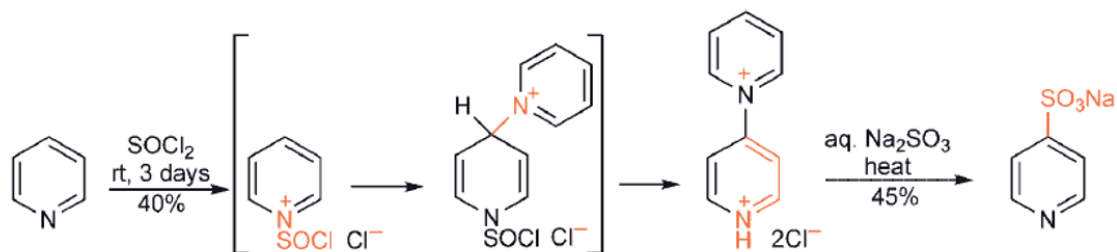


## ☐ Sulfonowanie pirydyny

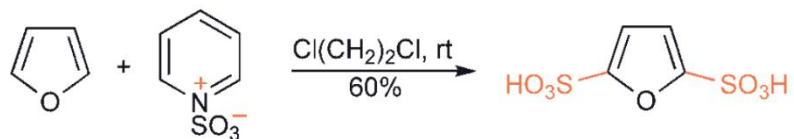
- Pirydyna reaguje z tritlenkiem siarki, tworząc krystaliczny, zwitterjonowy sulfonian pirydyny jako kompleks trójtlenku siarki pirydyny. Związek ten może służyć jako łagodny środek sulfonujący lub jako środek aktywujący dimetylosulfotlenek w **utlenieniach Moffata**.



- W reakcji pirydyny z chlorkiem tionylu, powstaje syntetycznie użyteczna sól dichlorkowa, którą można przekształcić w kwas pirydyno-4-sulfonowy.

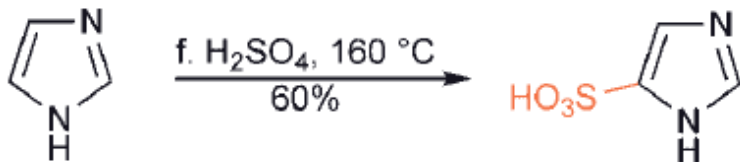


## ☐ Sulfonowanie furanu



- Furan i jego proste pochodne alkilowe rozkładają się pod wpływem klasycznych czynników sulfonujących, ale **można stosować kompleks pirydyna-trójtlenek siarki**, przy czym nawet w temperaturze pokojowej zachodzi wówczas podwójne podstawienie.

## ☐ Sulfonowanie imidazolu



## ZASTOSOWANIE SULFONIANÓW I SIARCZANÓW

- detergenty, emulgatory, demulgatory, zwilżacze, rozcieracze, a także dodatki do smarów i środki antykorozyjne,
- dyspergatory, elastomery, rozpuszczalne w wodzie żywice syntetyczne i zagęszczacze, żywice jonowymienne, które zachowują się jak mocne kwasy będąc całkowicie nierozpuszczalnymi w wodzie,
- chlorki aromatycznych kwasów sulfonowych ( $\text{ArSO}_2\text{Cl}$ ) – w produkcji sulfonamidów, w tym leków, barwników, garbników, plastyfikatorów i substancji słodzących (sacharyna) oraz insektycydów (estry kwasu sulfonowego).
- związki sulfonowe i siarczany - jako półprodukty do otrzymywania bezsiarkowych związków organicznych - fenoli (rezorcyna, naftol, antrahydrochinon i 8-hydroksychinolina) oraz alkoholi (etanol i alkohol izopropylowy).
- Kwasy metano- i toluenosulfonowe - jako katalizatory, kwas fenylosulfonowy - jako dodatek do cynkowania.
- Jako związki hydrotopowe, barwniki, garbniki antymolarne i antystatyczne.

## Sulfoniany jako substancje hydrotropowe używane ciekłych detergentach

---

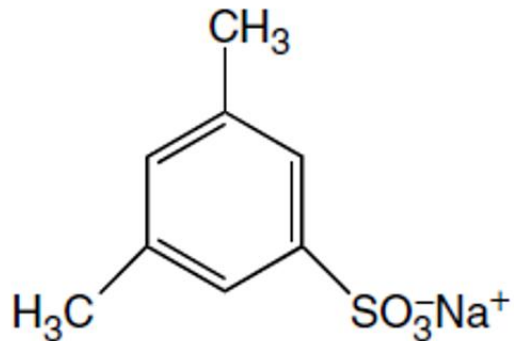
Hydrotrope

---

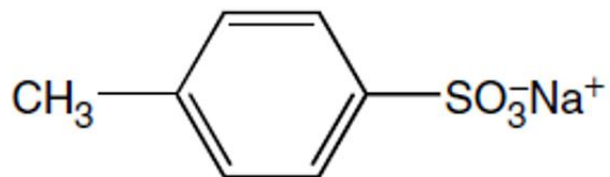
Chemical structure

---

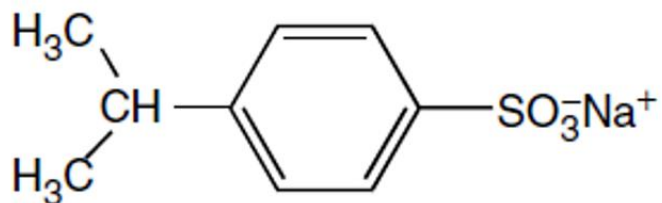
Sodium xylene sulfonate (SXS)



Sodium toluene sulfonate (STS)



Sodium cumene sulfonate (SCS)



# **ESTRYFIKACJA**

## Przykłady estrów wytwarzanych na skalę wielkoprzemysłową

- **Octany**
- **Akrylany**
- **Metakrylany**
- **Ftalany**
- **Poliestry**

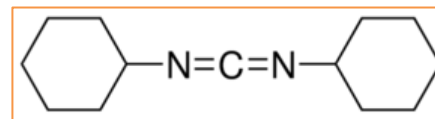
## Typy reakcji estryfikacji:

- **procesy odwracalne:**

- reakcje alkoholi z kwasami (najczęściej wykorzystywane),
- reakcje transestryfikacji, czyli wymiana grupy kwasowej lub alkoholowej odpowiednio w reakcji estru z kwasem lub alkoholem.

- **procesy praktycznie nieodwracalne:**

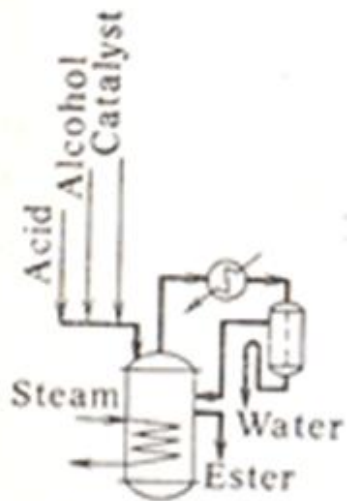
- reakcje kwasów z węglowodorami nienasyconymi,
- reakcje alkoholi z chlorkami kwasowymi, bezwodnikami kwasowymi i ketenami.
- **Reakcje estryfikacji z udziałem dodatkowych reagentów, np. DCC lub DIC.**



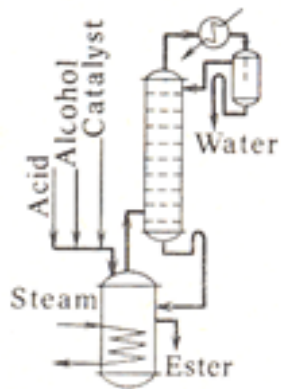
## Ograniczenia nierównowagowych procesów estryfikacji:

- Estryfikacja alkoholi bezwodnikami kwasowymi - tylko połowa grup acylowych bierze udział bezpośredni w tworzeniu estru, a druga połowa służy do wiązania wytwarzającej się wody; proces ten jest więc surowcowo nieoszczędny, gdyż bezwodniki są droższe od odpowiednich kwasów, a zbyt na pozostałe po reakcji kwasy jest ograniczony.
- Koszt chlorków kwasowych jest na ogół wyższy niż koszt odpowiednich kwasów, wydzielający się chlorowodór działa silnie korodująco na aparaturę, a ponadto może reagować z alkoholami wytwarzając chlorki alkilowe.
- Estryfikacja olefin tylko w wypadku etylenu daje ester pierwszorzędowy, w pozostałych przypadkach zgodnie z regułą Miarkownikowa grupa estrowa łączy się z mniej uwodornionym atomem węgla.
- Estryfikacja alkoholi ketenami dotyczy praktycznie jedynie estrów kwasu octowego, albo w przypadku dwuketenu estrów kwasu acetylooctowego.
- Reakcje estryfikacji z udziałem dodatkowych reagentów, takich jak np. DCC lub DIC, wykorzystuje się jedynie w syntezach prowadzonych w małej skali, głównie przy otrzymywaniu estrów o tak zwanej dużej wartości dodanej i/lub ich półproduktów do innych specjalistycznych chemikaliów (fine chemicals)

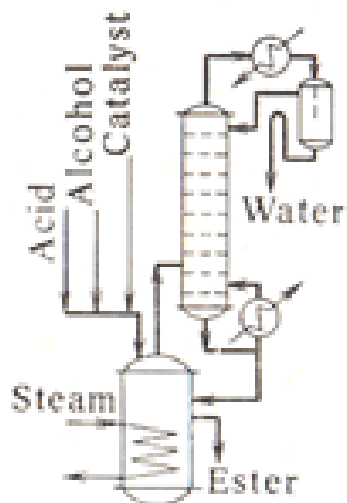
## Jednostki reakcyjne dla estryfikacji w fazie ciekłej połączonej z destylacją azeotropową



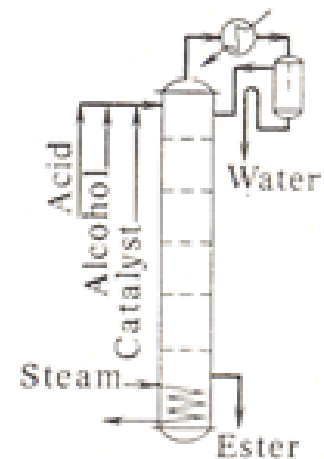
Reaktor  
zbiornikowy z  
kondensatorem



Reaktor zbiornikowy z  
kolumną deflegmacyjną

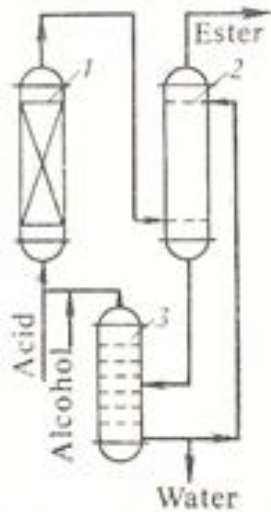


Reaktor zbiornikowy z  
kolumną frakcjonującą



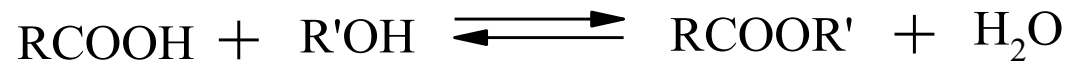
Reaktor typu kolumny  
półkowej

## Węzeł reakcyjny do estryfikacji na kationicie sulfonowym



- 1 – reaktor,
- 2 – kolumna ekstrakcyjna,
- 3 – kolumna odzysku alkoholu

## Estryfikacja alkoholi kwasami karboksylowymi



- zazwyczaj w obecności katalizatorów kwasowych,
- ze względu na niewielki efekt energetyczny estryfikacji, temperatura reakcji praktycznie nie wpływa na graniczny stan równowagi, a jedynie wywiera wyraźny wpływ na szybkość reakcji.

## Sposoby zwiększenia stopnia konwersji w fazie ciekłej:

- ❑ oddestylowanie wody, przy wysokowrzących substratach i estrze; np. estry kwasów monokarboksylowych od C<sub>4+</sub> i alkoholi tłuszczowych,
- ❑ oddestylowanie wody i nadmiaru jednego z niskowrzących substratów, przy wysokowrzącym drugim substracie i estrze; np. octany glikoli i gliceryny,
- ❑ oddestylowanie estru o średniej temperaturze wrzenia dającego z wodą lub z wodą i alkoholem; mieszaniny azeotropowe o przeważającej ilości wody, np. octany butylowe i pentyłowe,
- ❑ oddestylowanie niskowrzącego estru dającego potrójną mieszaninę azeotropową z alkoholem i wodą o przeważającej ilości estru, np. octan etylu,
- ❑ w przypadku zbliżonych temperatur wrzenia składników mieszaniny reakcyjnej lub przy estryfikacji w fazie parowej, zwiększenie stopnia konwersji osiąga się przez stosowanie nadmiaru jednego ze składników (przeważnie tańszego alkoholu).

# Najważniejsze estry otrzymywane w reakcji kwasu z alkoholem

□ **octan etylu** (rozpuszczalnik stosowany m.in. do produkcji lakierów).

## Proces okresowy:

- Kwas octowy i nadmiar etanolu wraz z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ok. 1%)
- Reakcja w temperaturze wrzenia mieszaniny.
- Destylat odbierany ze szczytu kolumny stanowi mieszaninę azeotropową złożoną z 82,6% octanu etylu, 8,4% etanolu i 9% wody.
- Wydajność procesu - 95%.

## Proces ciągły:

- Reagenty i katalizator reagują w kolumnie destylacyjnej, w której zachodzi równocześnie estryfikacja i oddzielanie produktu.
- Ze szczytu kolumny odbiera się mieszaninę estru, wody i alkoholu, zaś wodę z jej części dolnej.
- Wydajność estru - 99%.

## ❑ Octan butylu

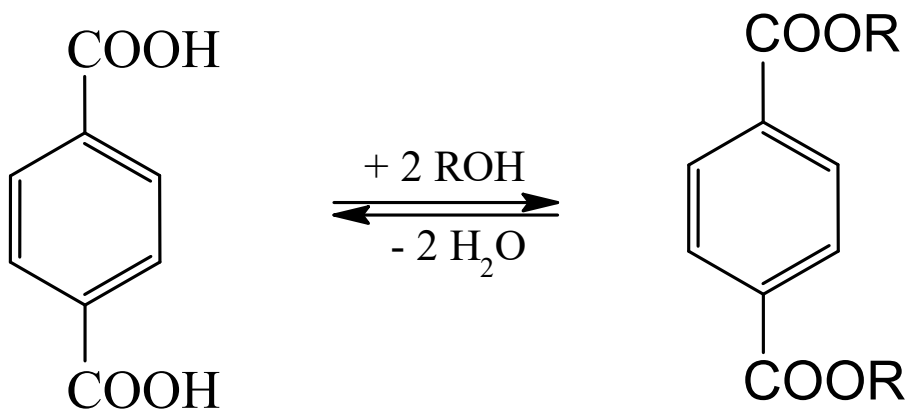
- proces okresowy
- woda usuwana w postaci azeotropu trójskładnikowego, zawierającego 35,3% octanu n-butylu i 47% n-butanolu.
- Po estryfikacji nadmiar n-butanolu wydziela się jako frakcję złożoną z 53% octanu n-butylu i 47% n-butanolu. Na końcu destyluje octan n-butylu. Z pierwszych dwóch frakcji wydziela się ester i n-butanol.
- Sumaryczna wydajność octanu n-butylu wynosi ok. 95%.

❑ Octan izobutylu wytwarza się w podobny sposób.

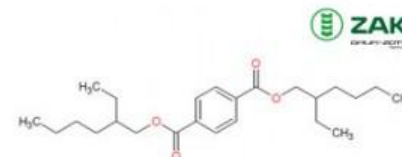
❑ Alkoholu t-butylu nie można w sposób zadowalający estryfikować tą metodą, gdyż reakcja zachodzi bardzo wolno.

Octany butylowe stosowane są prawie wyłącznie jako rozpuszczalniki do produkcji farb i lakierów. Łączna produkcja tych estrów jest mniej więcej taka sama jak produkcja octanu etylu.

## Synteza tereftalanów alkoholi C8-C10



Np. tereftalanu bis(2-etyloheksylu)



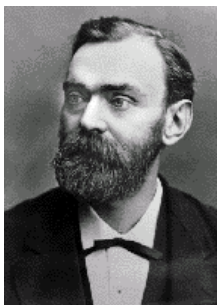
Związek ten w Polsce produkowany jest od października 2011 roku przez Zakłady Azotowe Kędzierzyn-Koźle, jako alternatywa dla plastyfikatorów ftalowych (tych na bazie bezwodnika ftalowego).

<https://oxoplast.com/tereftalan-bis2-etyloheksylu-nowy-nieftalanowy-plastyfikator-w-ofercie-zak-s-a/>

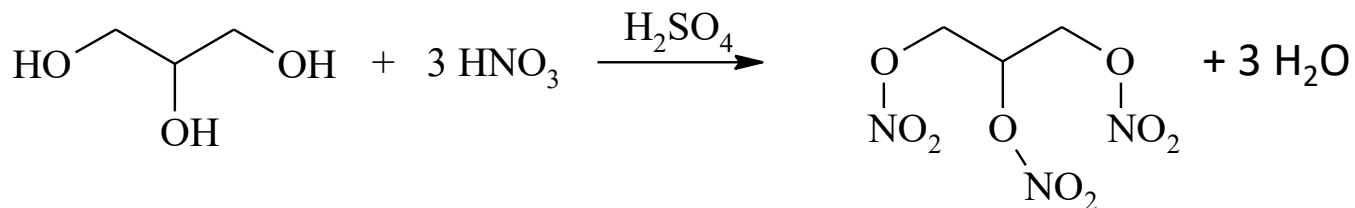
Substratem obok 2-etyloheksanolu mogą być też inne alkohole wytwarzane np. w procesach oksosyntezy.

## Azotan gliceryny

Po raz pierwszy zsyntezowany przez włoskiego chemika Ascanio Sombbrero w 1846 r.



**Alfred Nobel**  
1867 r. – odkrycie dynamitu

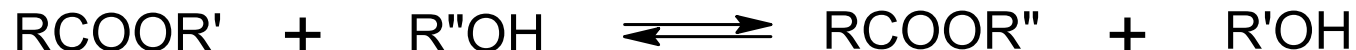


### Warunki reakcji:

- ❑ mieszanina nitrująca – 45% $\text{HNO}_3$  + 55% $\text{H}_2\text{SO}_4$
- ❑ temperatura – 10-20°C,

Nobel odkrył, że wybuchowa nitrogliceryna po zaadsorbowaniu na ziemi okrzemkowej, zwanej także krzemionką diatomitową, wydobywanej ówczśnie w Niemczech, staje się stabilna chemicznie, umożliwiając znacznie bezpieczniejszy transport i przechowywanie, niż nitrogliceryna w jej surowej postaci. Opatentował tę mieszaninę jako „dynamit”, który do dziś jest bardzo ważnym produktem komercyjnym

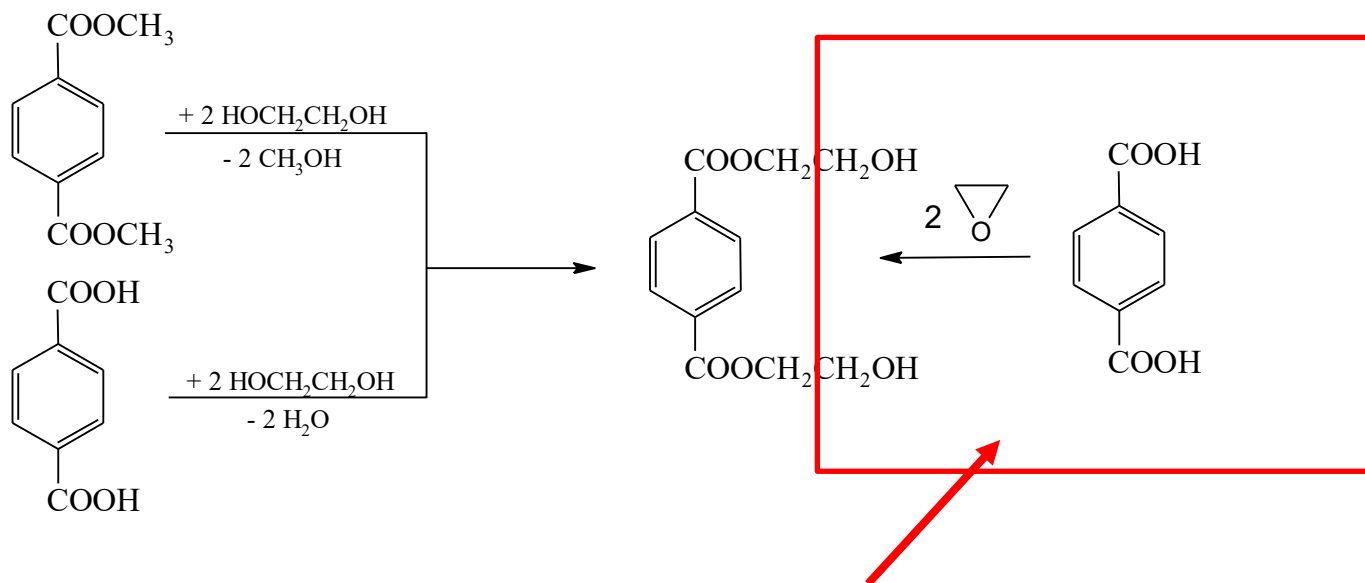
## Transestryfikacja estru alkoholem



- **zwykle w obecności katalizatorów zasadowych (lub nukleofilowych), np. alkoholanu sodu;**
- **Najważniejsze procesy przemysłowe to wytwarzanie politereftalanu glikolu etylenowego z tereftalanu dimetylu oraz produkcja biodiesla.**

Transestryfikacja estru kwasem w obecności jonów wodorowych.

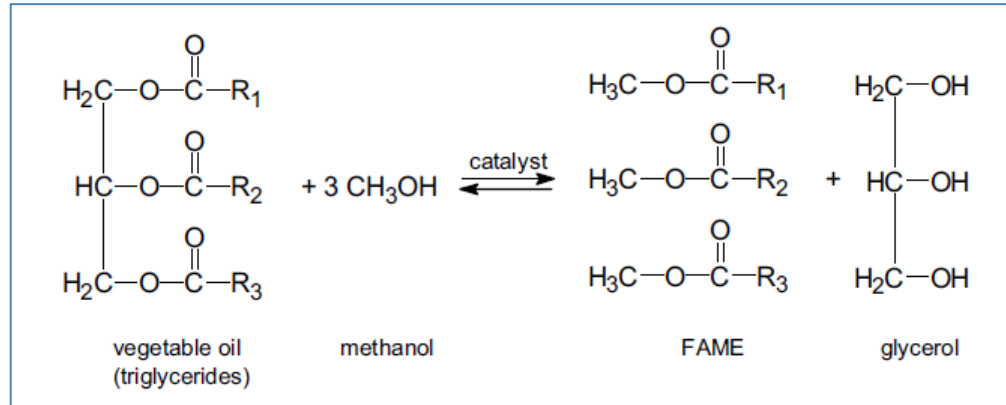
## Możliwości otrzymywania tereftalanu etylenu



### Etoksyłowanie kwasu tereftalowego

- faza ciekła bez rozpuszczalnika,
- temperatura - 90-130°C,
- ciśnienie - 2-3 MPa,
- katalizatory zasadowe – aminy lub czwartorzędowe sole alkiloamoniowe.

## Transestryfikacja glicerydów metanolem lub etanolem (produkt FAME lub FAEE)



❑ Preferowane katalizatory NaOH i NaOCH<sub>3</sub> (homogeniczne)

❑ Reakcję katalizują też kwasy – mniejsza aktywność

Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) powinna być mniejsza niż 0,5 %-wag., zwykle mniej niż 0.2 %-wag.



FAMEs and FAEEs - methyl or ethyl esters of fatty acids

## Metoda bezciśnieniowa

- proces okresowy, czas reakcji 1-8 i więcej godzin,
- temperatura – ok. 20-70°C, ciśnienie 0,14 MPa,
- katalizator alkaliczny (NaOH lub KOH rozpuszczone w metanolu)
- nadmiar metanolu w stosunku do oleju,
- produkt bursztynowo-żółta ciecz; czystość estrów ok. 98%.

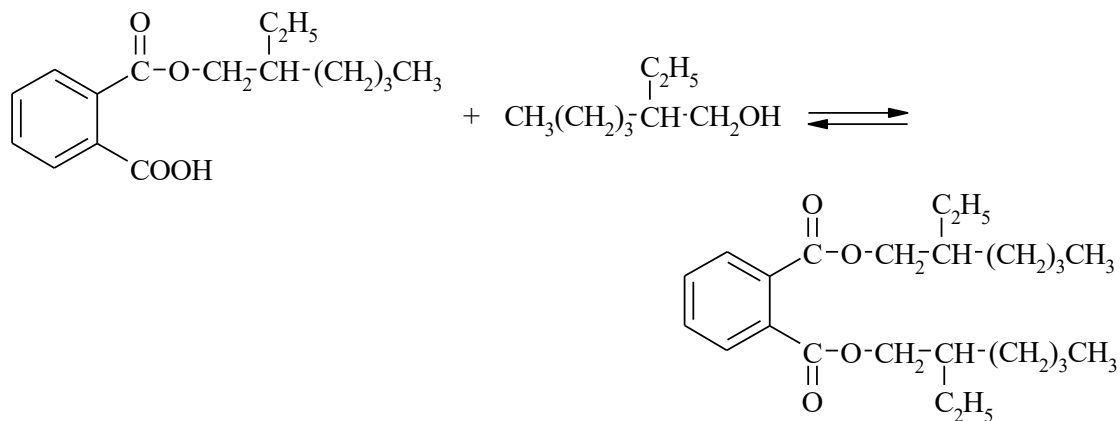
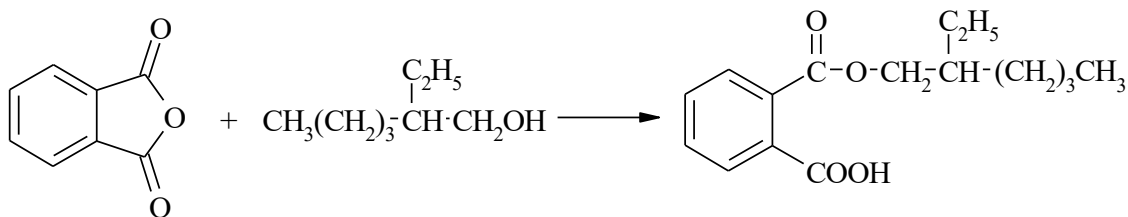
## Metoda ciśnieniowa

- proces ciągły,
- Dwa reaktory z nieruchomym złożem katalizatora,
- temperatura – ok. 240°C, ciśnienie ok. 9 MPa,
- duży nadmiar metanolu w stosunku do oleju,
- Katalizator – tlenki cynku i glinu

**Biodiesel via Axens  
Heterogeneous Catalysis  
Esterfip-H Process**

## Estryfikacja bezwodnikami

Ftalan bis(2-etyloheksylowy) (firma *BASF*)



**Plastyfikatory ftalowe – estry kwasu ftalowego z alkoholami C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>**

### I etap

- ❑ reakcja bez dodatku katalizatora w temperaturze ok. 100°C.

### II etap - proces katalityczny

- ❑ Katalizator - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kwas *p*-tolenosulfonowy albo  $\alpha$ -naftaleno-sulfonowy,
- ❑ Temperatura - nie wyższa od 160°C,
- ❑ Stosowanie katalizatora narzuca konieczność:
  - przeprowadzania procesu pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu azeotropowego usunięcia wody z nadmiarem 2-etylo-1-heksanolu w niższych temperaturach,
  - oddzielenia katalizatora,
  - zwiększenie nakładów na oczyszczenie surowego produktu.

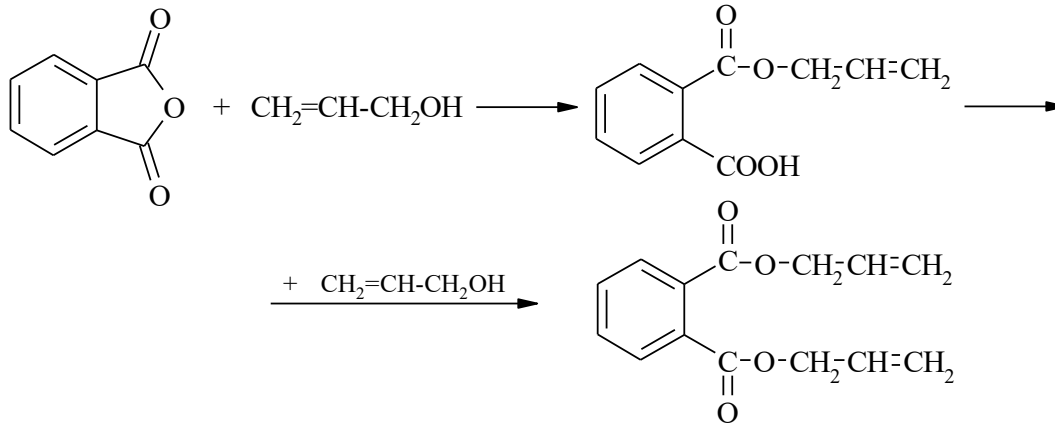
## II etap - proces bezkatalityczny (autokatalityczny)

- reakcja w wielostopniowej kaskadzie reaktorów zbiornikowych,
- w temperaturze 185-205°C
- pod ciśnieniem atmosferycznym,
- woda usuwana w sposób ciągły metodą destylacji azeotropowej z nadmiarem 2-etylo-1-heksanolu,
- konwersja monoestru do diestru - 97%,
- selektywność - 98%;
- produkt nie wymaga dodatkowego oczyszczania.

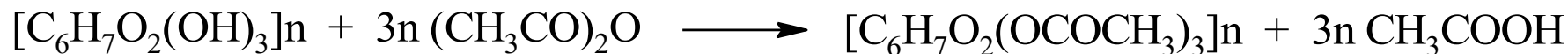
## Wybrane zastosowania ftalanów jako plastyfikatorów

Ftalan	Zastosowanie
di(2-etyloheksylu)	Przyrządy medyczne, opakowania żywności, produkty dziecięce, materiały budowlane
diizononylu	węże ogrodowe, buty, zabawki, materiały konstrukcyjne
diizodecyłu	podkłady samochodowe, druty, kable, buty, dywany (tylnie strony), liny na basenach
di-n-butylu	spoiwo lateksowe, barwniki rozpuszczalników, tworzywa celulozowe
butylowo-benzylowy	płytki (pustaki, dachówki) winylowe, przenośniki taśmowe do żywności, sztuczna skóra
di-n-oktylu	płytki podłogowe i dywanowe, brezenty, pokrowce na notebooki
di-n-heksylu	części samochodowe, ręczne narzędzia, koszyki do zmywarek do naczyń, obroże przeciwpchelne

## Ftalan diallilu - monomer



## Acylowanie celulozy do octanu celulozy



### Warunki reakcji:

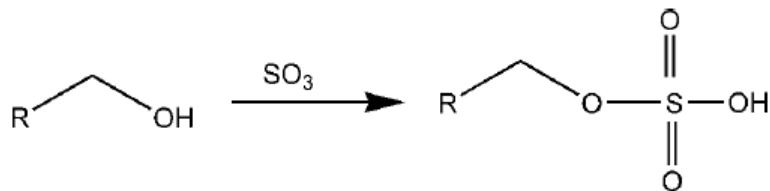
- Temperatura – 10-40°C,
- Rozpuszczalnik – lodowaty kwas octowy, będący rozpuszczalnikiem tworzącej się acetylocelulozy,
- Katalizator – kwas siarkowy

### Zastosowanie acetylocelulozy:

- Membrany do dializy, nanofiltracji, odwróconej osmozy,
- matryce do kontrolowanego uwalniania leków,
- włókna dla przemysłu tekstylnego,
- opakowania,
- filmy fotograficzne,
- filtry do papierosów.

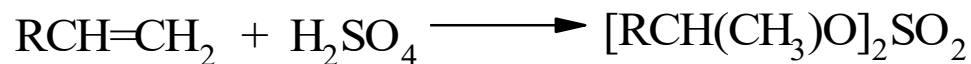
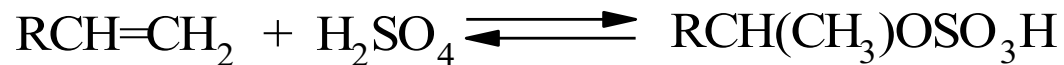
**Siarczany alkilowe** (druga co do ważności klasę anionowych surfaktantów)

**Grupa surfaktantów o wszechstronnym zastosowaniu - od polimeryzacji do pasty do zębów.**



- stężenie  $\text{SO}_3$  w mieszaninie z powietrzem zwykle ok. 5%,
- Proces w reaktorach ze spadającym filmem,
- **Nadmiarowy kwas musi być natychmiast neutralizowany po reakcji.**

## Estryfikacja olefin

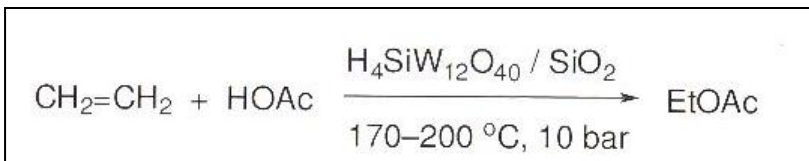


W reakcji stężonego kwasu siarkowego z olefinami powstają kwasy alkilosiarkowe.

Estryfikacja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest pierwszym etapem pośredniej hydratacji olefin do odpowiednich alkoholi.

Alkilosiarczany stosowane są jako substancje powierzchniowo-czynne.

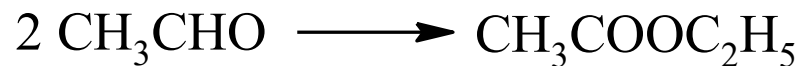
## Proces Avada



- 20% niższe koszty energetyczne w stosunku do klasycznych instalacji
- 30% mniejsze zużycie surowców

**Proces skomercjalizowano w 2001 r. w instalacji o zdolności produkcyjnej 220000 ton rocznie w Hull w UK.**

## Reakcja Tischczenki



- Reakcja w środowisku mieszaniny etanolu i octanu etylu, w której rozpuszczony jest homogeniczny katalizator  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .
- Aldehyd przepuszcza się przez roztwór katalizatora w 0-5°C.
- Selektywność reakcji wynosi 96%.

Proces wykorzystywany w Japonii

## PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIE WYBRANYCH ESTRÓW

Estry	Zastosowanie
Estry niższych alkoholi i niższych kwasów karboksylowych	rozpuszczalniki, substancje zapachowe, smakowe, lecznicze, półprodukty organiczne
Ftalan dioktylowy i dibutyłowy	plastyfikator dla PVC
Tereftalan dimetyłowy	półprodukt do wytwarzania politereftalanu etylenu
Fosforan trikrezyłowy	plastyfikator
Fosforan tributylowy	ekstrahent
Politereftalan etylenu	polimer do wytwarzania włókna poliestrowego (elana)
Octan winylu	do produkcji polioctanu winylu
Triazotan gliceryny	materiały wybuchowe

## PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIE WYBRANYCH ESTRÓW – c.d.

Estry	Zastosowanie
Estry celulozy: azotan, octan, maślan, propionian, ksantogeanian	polimery do wytwarzania włókien i tworzyw sztucznych
Żywice gliptalowe i alkidowe	żywice lakiernicze
Metakrylan metylu	polimetakrylan metylu (szkło organiczne)
Estry gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych (nasyconych i nienasyconych)	oleje i tłuszcze jadalne i techniczne
Estry wyższych alkoholi monowodorotlenowych i wyższych kwasów tłuszczowych i woskowych	woski naturalne i syntetyczne
Estry wyższych alkoholi i $H_2SO_4$	syntetyczne środki powierzchniowo- czynne
Estry niższych alkoholi i $H_2SO_4$ (siarczan dimetylu i dietylu)	środki alkilujące w syntezie organicznej

## Estry jako środki zapachowe

Ester	Zapach
mrówczan anizylu	kwiat groszku
mrówczan benzylu	jaśmin
mrówczan dodecyłu	pomarańcza
mrówczan etylu	rum
mrówczan geranylu	róże
mrówczan izobutyłu	malina
cynamonian etylu	poziomka
octan amylu	banan
octan geranylu	róże
octan izobutyłu	gruszkowo-agrestowy
octan p-krezolu	narcyz
maślan etylu	ananas
pelargonian etylu	pigwa

# PROCESY ADDYCYJNE I KONDENSACJI

**Produkty ważne technicznie, otrzymywane w wyniku reakcji addycji i kondensacji:**

- Cyjanohydryna acetonu,**
- Bisfenol A (dian),**
- 4,4'-Diaminodifenylometan** (do 4,4'-Diizocyjanianodifenylometanu, MDI),
- synteza oksymu cykloheksanonu** (do kaprolaktamu),
- pentaerytryt** i inne alkohole wielowodorotlenowe,
- izopren,
- produkty pośrednie w syntezie organicznej (np. wyższe alkohole, aldehydy, ketony), rozpuszczalniki - np. oksolany, izobutylometyloketon
- Wytwarzanie amino- i fenoplastów, synteza żywic epoksydowych, i inne.

## Cechy reakcji kondensacji:

- odwracalne reakcje tworzenia acetalu, reakcje kondensacji aldolowej i reakcje ze związkami azotu

$$\Delta H = -(21 \div 63) \text{ kJ/ mol}$$

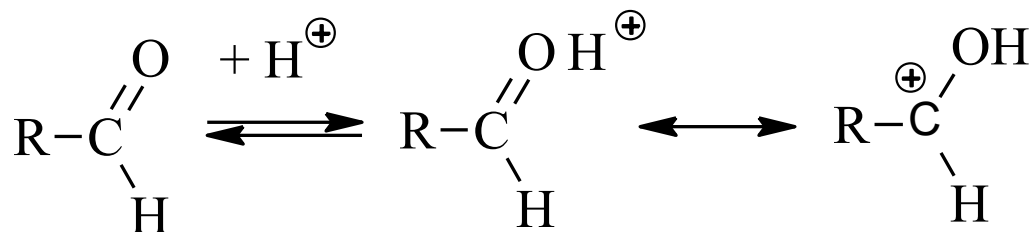
- praktycznie nieodwracalne reakcje kondensacji związków karbonylowych ze związkami aromatycznymi lub olefinami

$$\Delta H = -(104 \div 106) \text{ kJ/ mol}$$

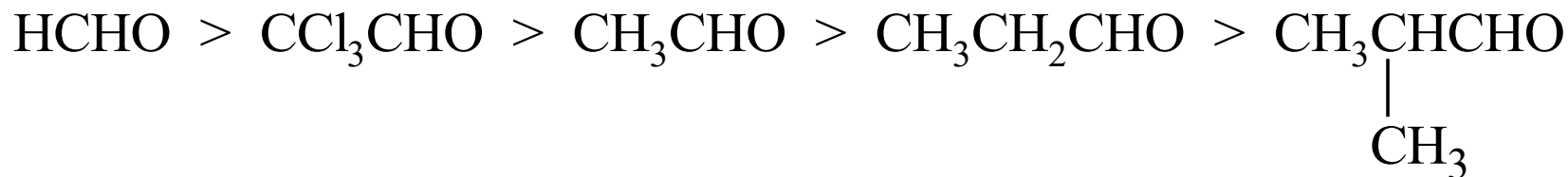
## Reakcje aldehydów i ketonów ze związkami o charakterze zasadowym:

- ❑ związki z wolną parą elektronową na heteroatomie (związki azotu, alkohole)
- ❑ związki zawierające  $\pi$ -elektrony (olefiny, związki aromatyczne).

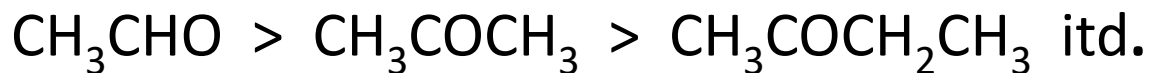
Aktywowanie grupy karbonylowej możliwe przy pomocy kwasów protonowych (siarkowego, solnego)



## Reaktywność związków z grupami karbonylowymi

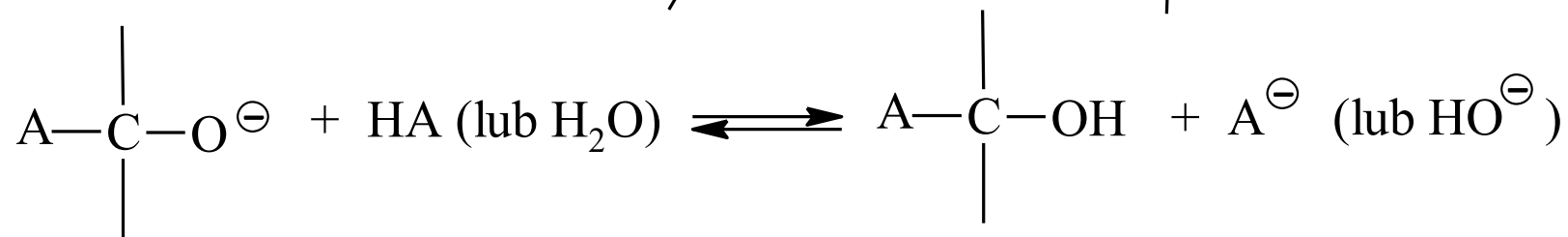
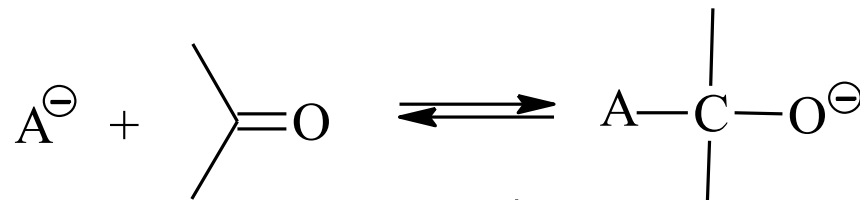
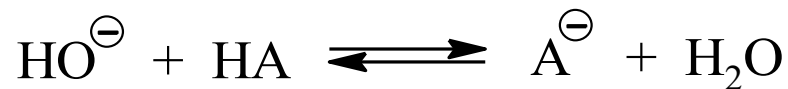


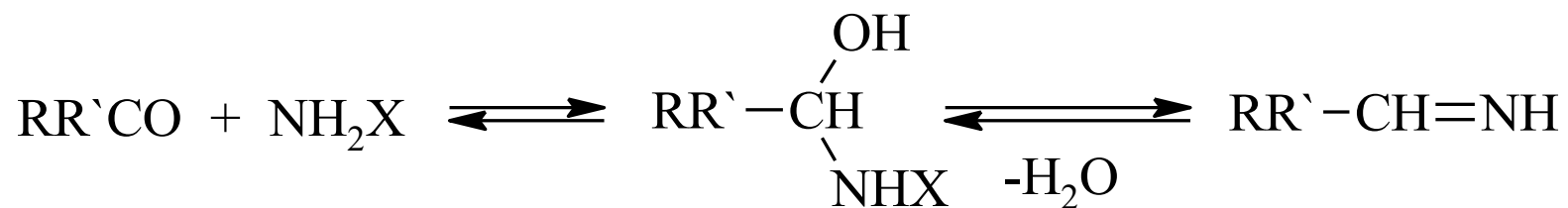
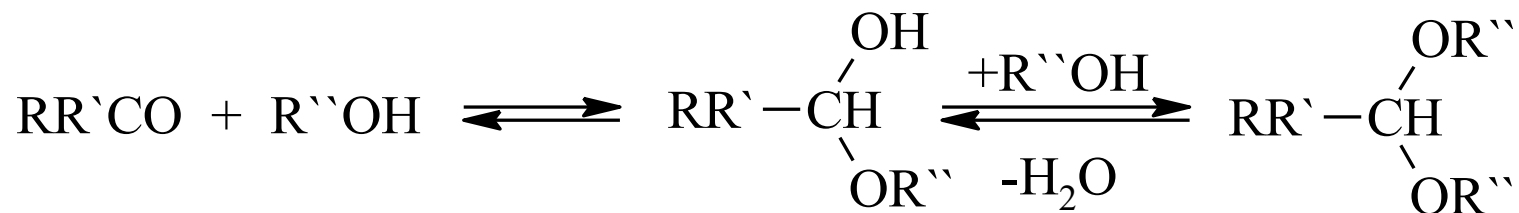
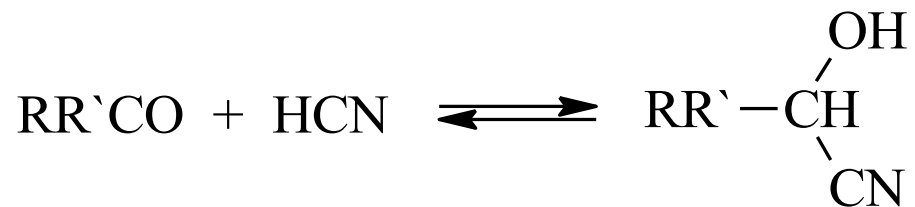
Mniejsza reaktywność ketonów:



## Reakcje typu kondensacji aldolowej

Reakcje aldehydów i ketonów ze słabymi kwasami (HCN) i pseudokwasami (związki karbonylowe, nitrozwiązki i inne substancje z aktywnym atomem wodoru).

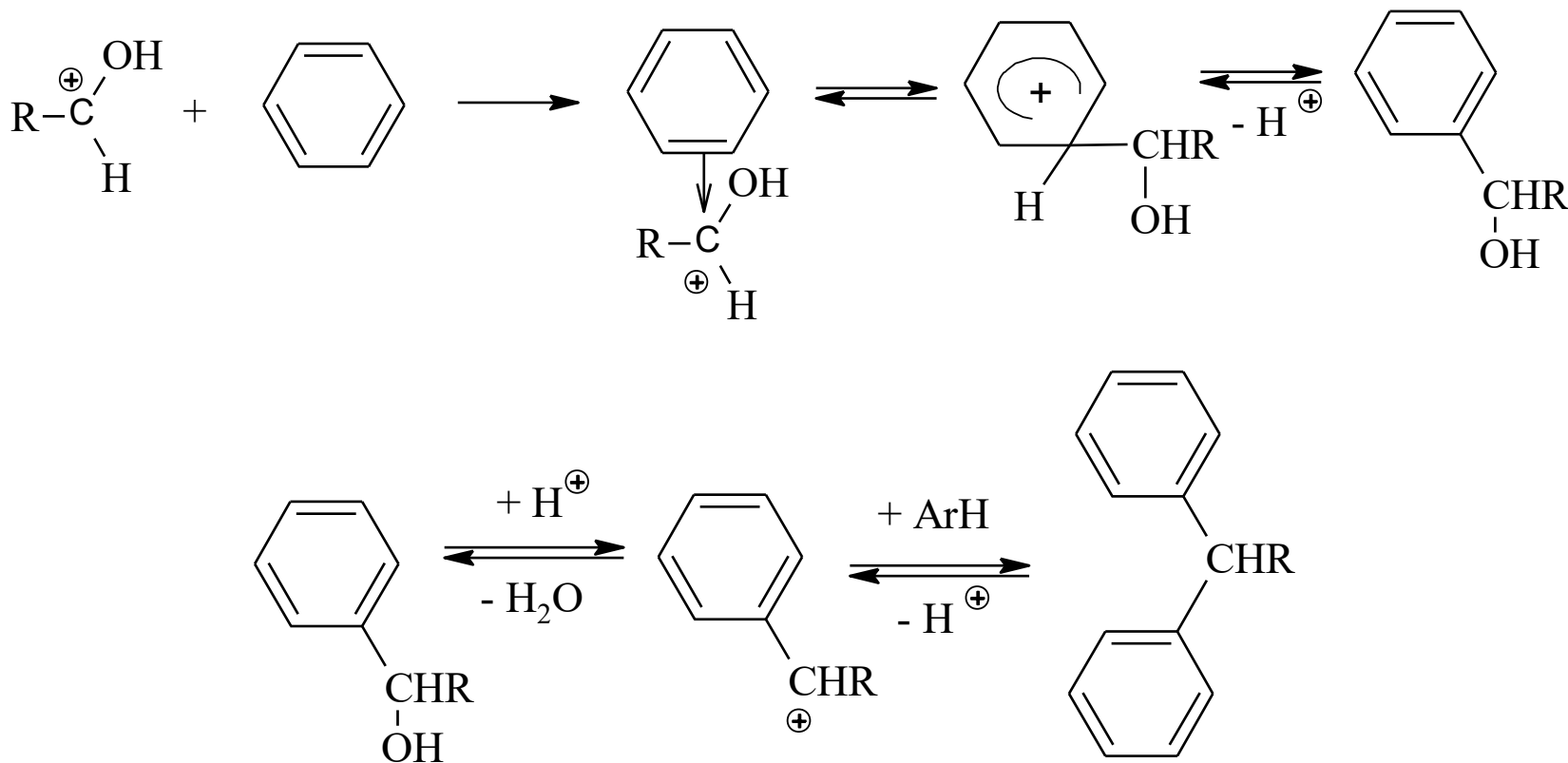




# Reakcje kondensacji aldehydów i ketonów ze związkami aromatycznymi

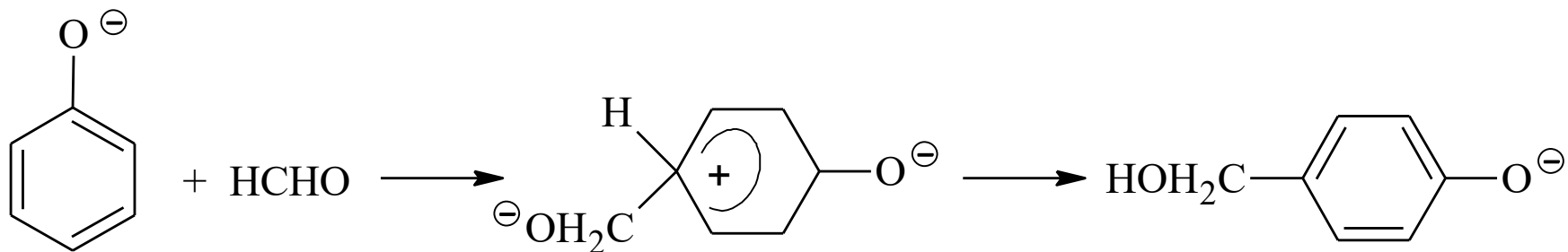
Katalizatory:

- ☐ kwasy protonowe (kwas siarkowy, kwasy sulfonowe, chlorowódz, żywice jonowymiennie)



## Kondensacja grupy $\text{-C=O}$ ze związkami aromatycznymi

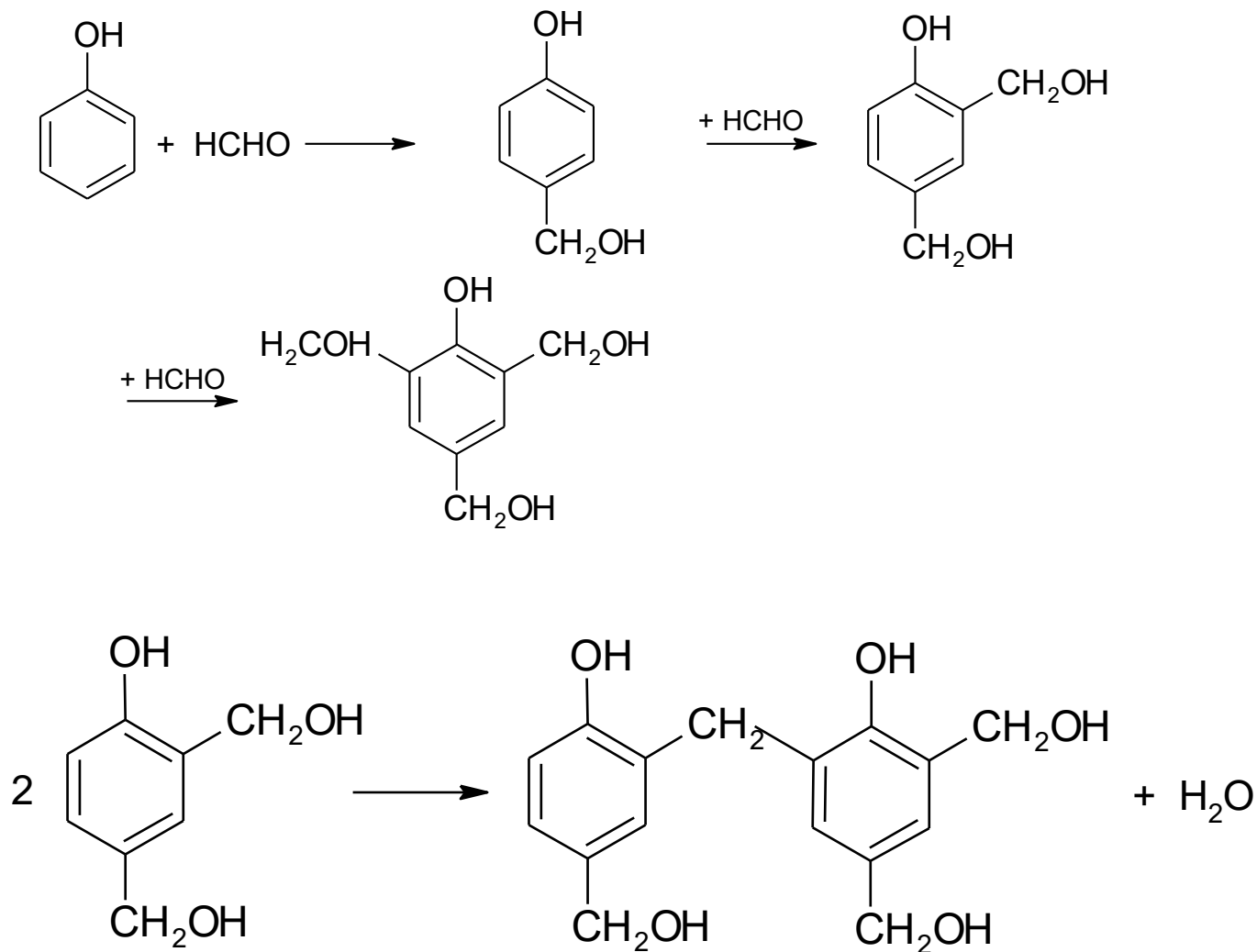
### ☐ żywice fenolowo-formaldehydowe



produkty uboczne:

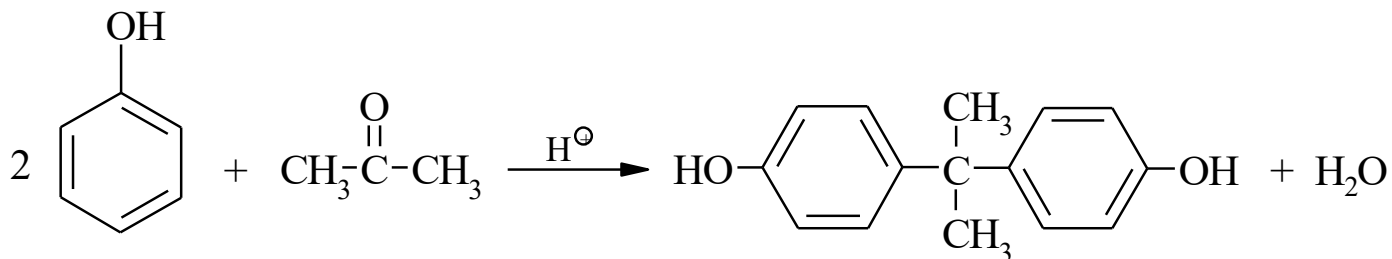
- ☐ niewielkie ilości izomerów orto,
- ☐ di- i polipodstawione pochodne.

**Rezole – hydroksymetylolofenole z niewielką zawartością produktów dalszej reakcji o małym ciężarze cząsteczkowym**





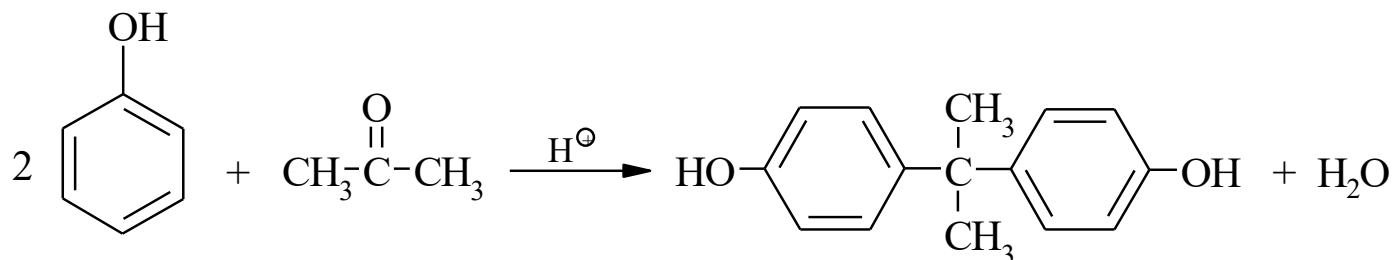
## OTRZYMYWANIE DIANU



Metody przemysłowe:

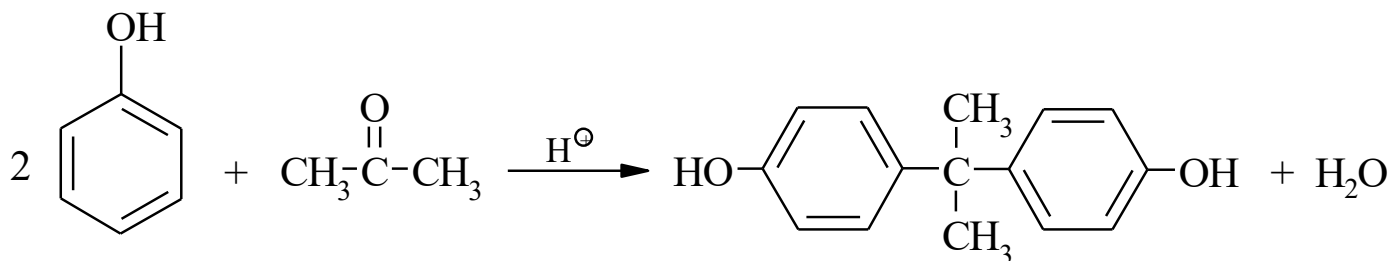
- ❑ z kwasem siarkowym jako katalizatorem reakcji i równocześnie środkiem odwadniającym (wykorzystywano kwas siarkowy o stężeniu ok. 74%) i kwasem tioglikolowy (ok. 1% wag. w stosunku do kwasu) jako promotorem.
- ❑ Do początku lat 80-tych XX wieku większość światowych wytwórni bisfenolu A wykorzystywało jako katalizator kwas solny.
- ❑ **w obecności żywic jonowymiennych (obecnie dominująca)**

Technologię wytwarzania dianu z użyciem kationitu jako katalizatora pierwsza w świecie opracowała firma *Union Carbide*.



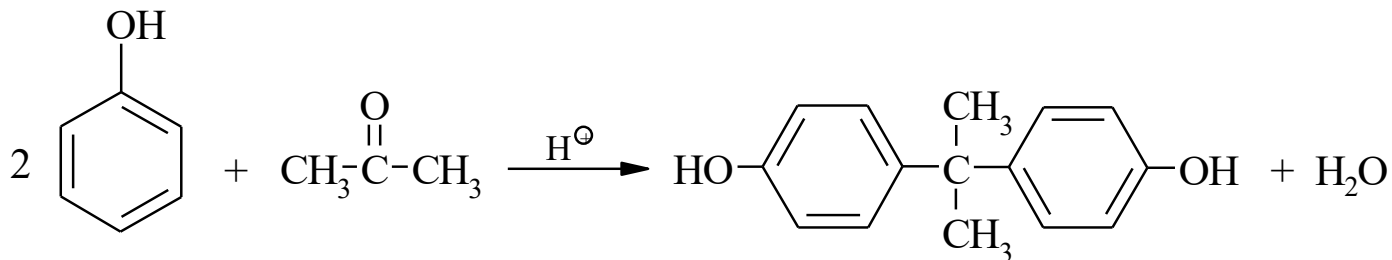
- 74% kwas siarkowy (pierwsze instalacje),
- promotor kwas tioglikolowy (ok. 1% wag. w stosunku do kwasu).
- kwas siarkowy, ochłodzony do temperatury pokojowej, miesza się z fenolem w stosunku wagowym ok. 3:1.
- Aceton dozuje się do ciekłej mieszaniny kwasu i fenolu utrzymując temperaturę reakcji poniżej 38°C.
- Po dodaniu toluenu zwiększa się temperaturę do ok. 40°C.
- Dian dian krystalizuje po ochłodzeniu z roztworu toluenowego rekrytalizuje z chlorobenzenu po azeotropowym osuszeniu.
- Wydajność surowego produktu ok. 94%, po krystalizacji ok. 70%.

## OTRZYMYWANIE DIANU



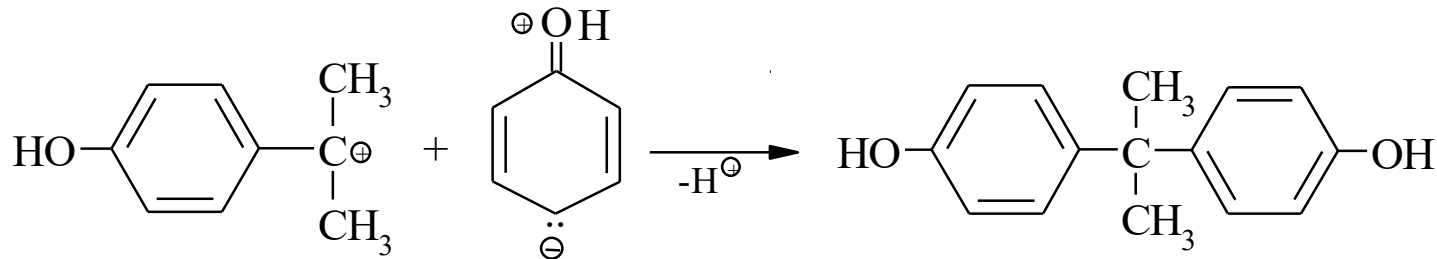
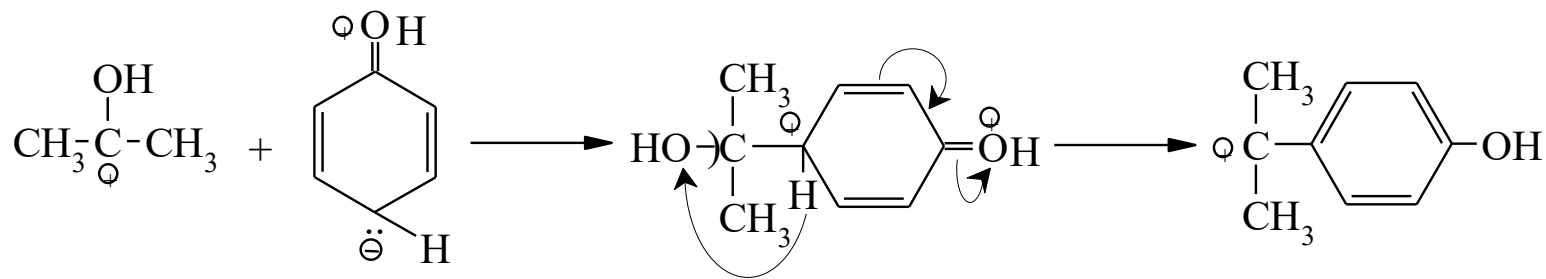
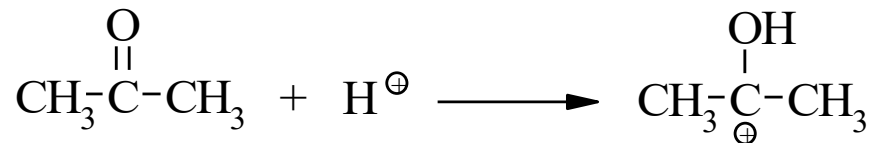
- Reakcja w nasyconym roztworze HCl w kaskadzie reaktorów z mieszadłami,
- Temperatura od 50-70°C.
- 3-6-krotny nadmiar molowy fenolu w stosunku do acetonu
- kilkuprocentowy dodatek merkaptanu metylowego.
- dian wytrąca się z roztworu poreakcyjnego w postaci kompleksu z fenolem.
- Roztwór poreakcyjny z nieprzereagowanym fenolem i acetonem oraz HCl, zawraca się do obiegu.
- Kompleks dianu z fenolem rozkłada się przez frakcyjną destylację próżniową.
- Wydajność ok. 96% (w przeliczeniu na fenol), a produkt nie wymaga tak żmudnego oczyszczania jak przy użyciu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Wada technologii - silnie agresywny roztwór reakcyjny, powodujący korozję aparatury, powstawanie znacznych ilości uciążliwych ścieków oraz złożoność procesu oczyszczania produktu.

## OTRZYMYWANIE DIANU



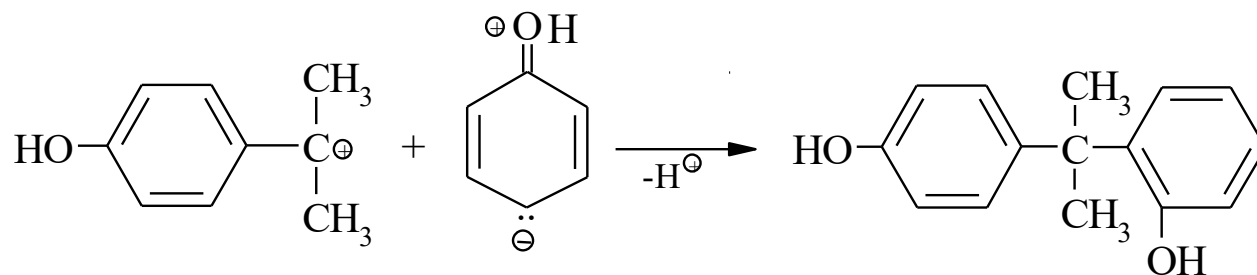
- silnie kwaśne żywice jonowymiennie
- reaktor z nieruchomym złożem katalizatora
- mieszanina fenolu i aceton w stosunku molowym 5:1 z dodatkiem merkaptanu, ogrzana do 75°C, przepływa przez złożę katalizatora ok. 1 godz.
- nieprzereagowany fenol i aceton zawracane są do procesu.
- wydajność dianu dochodzi do 90%.

## Mechanizm reakcji:

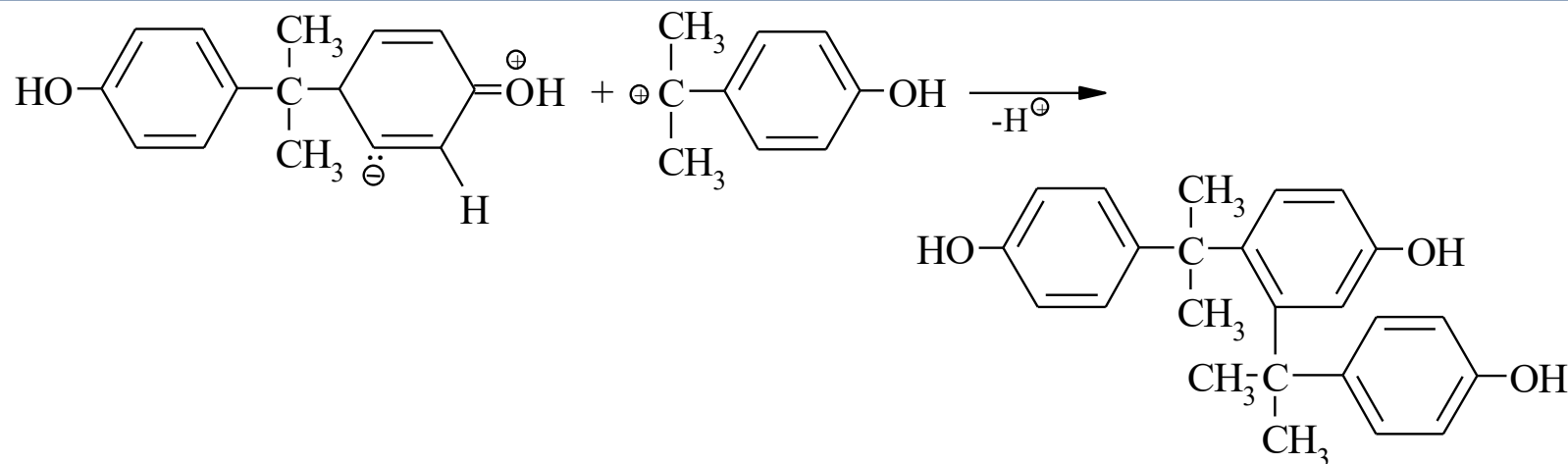


## Reakcje uboczne:

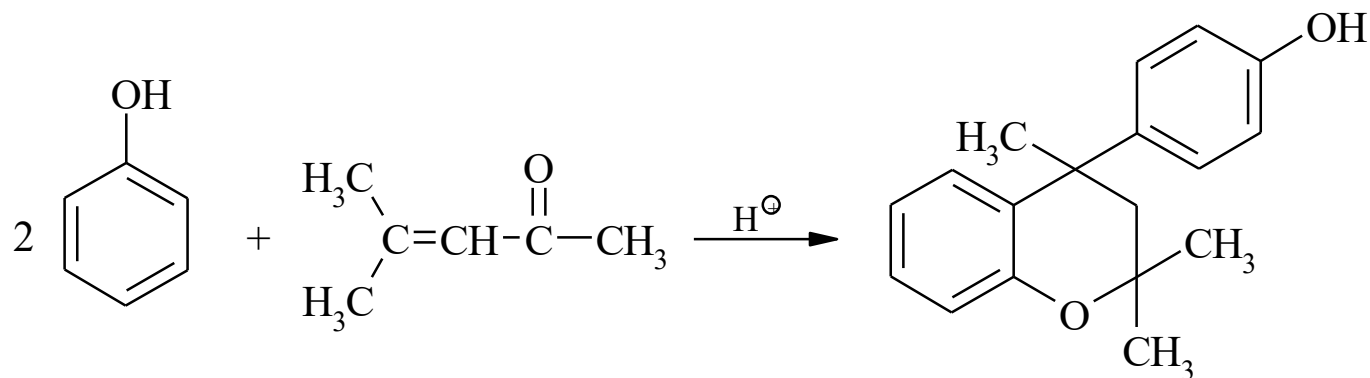
- ❑ tworzenie produktów kondensacji w pozycji *orto-para*:

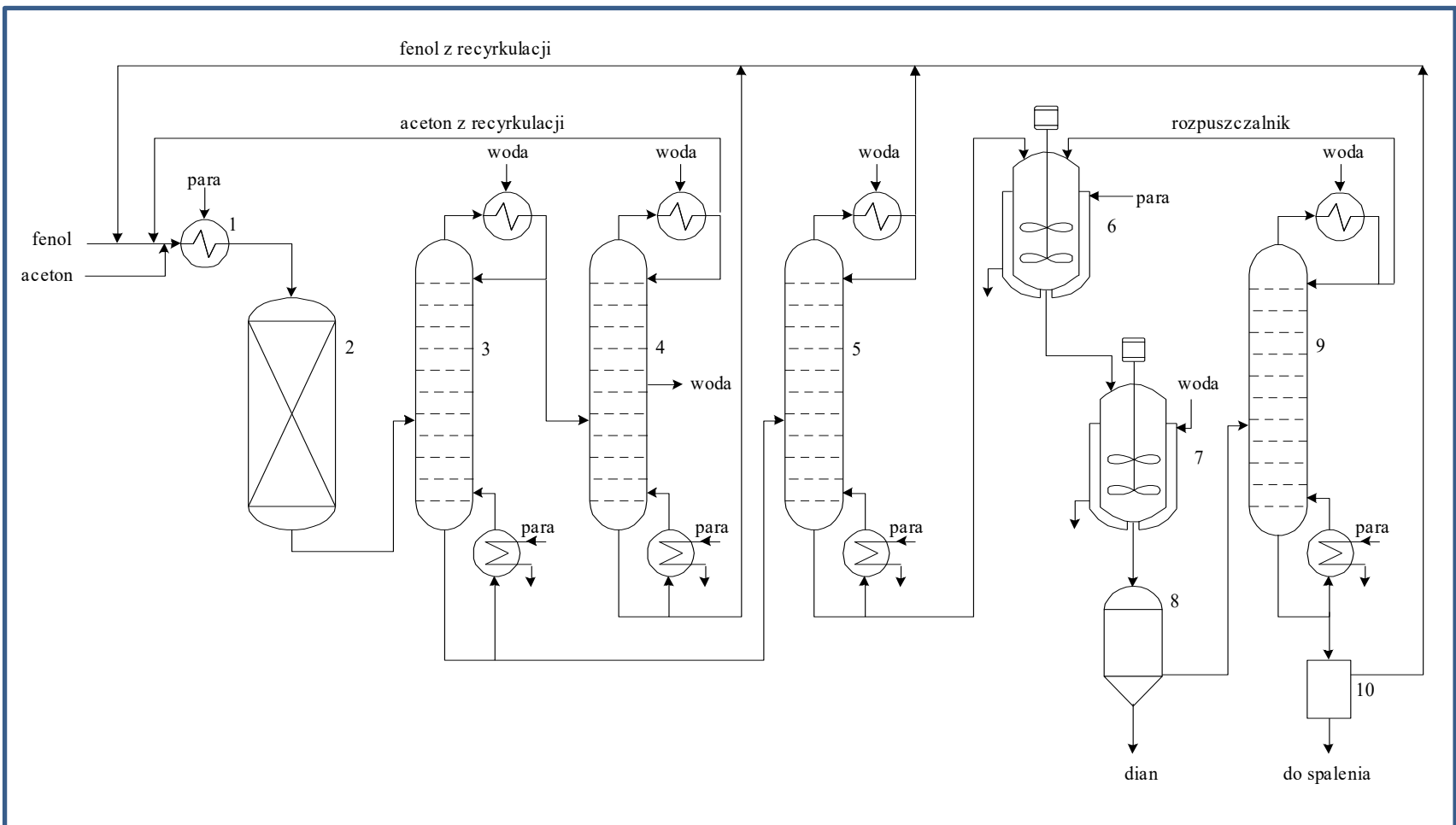


- ❑ trisfenoli:



□ produkt reakcji fenolu z tlenkiem mezytylu - związek *Dianina*.





**Rys. Schemat instalacji produkującej dian metodą jonitową.**

**1 – podgrzewacz parowy, 2 – reaktor, 3-5, 9 – kolumny rektyfikacyjne, 6 – aparat do rozpuszczenia, 7 – krystalizator, 8 – wirówka, 10 – blok obróbki pozostałości**

**Na podstawie: Lebediev N.N., Chimija i tehnologija osnovnogo, organičeskogo i neftechimičeskogo sinteza, Moskva Chimija, 1988.**

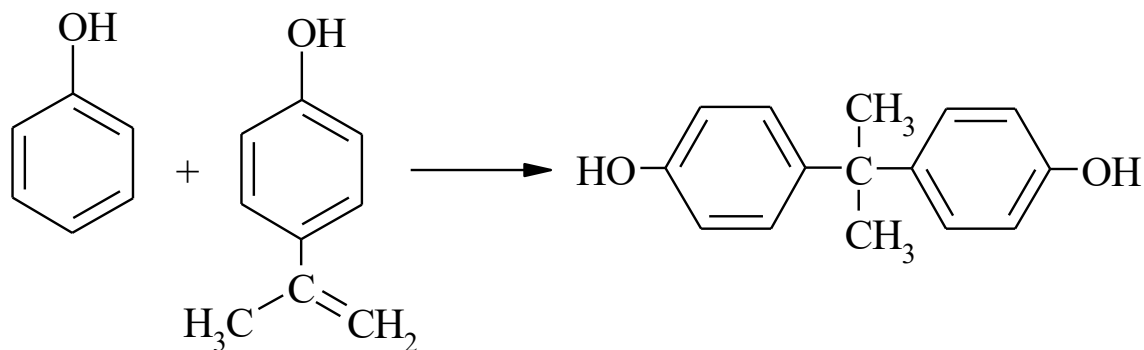
## **PRODUKCJA DIANU W POLSCE (od 1978 r. w Zakładach Chemicznych "Blachownia,,)**

**Proces według technologii ICSO (Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej) obejmuje:**

- syntezę bisfenolu A przy zastosowaniu kationitów jako katalizatorów,**
- krystalizację adduktu bisfenolu A z fenolem z mieszaniny poreakcyjnej i odwirowanie kryształów surowego adduktu,**
- rekrytalizację adduktu z roztworu fenolowego i odwirowanie otrzymanych kryształów,**
- wydzielenie bisfenolu A w wyniku termicznego rozkładu adduktu i usuwanie resztek fenolu z destylacji strippingowej,**
- osuszanie ługów fenolowych i regenerację acetonu,**
- katalityczny rozkład produktów ubocznych,**
- usuwanie fenolu ze ścieków wodnych metodą sorpcji,**
- oczyszczanie gazów odlotowych powstających w procesie.**

Węzeł syntezy składa się z reaktora wstępnego, wypełnionego makroporowatym kationitem. W reaktorze wstępnym zachodzą m.in.:

- ☐ reakcja fenolu z *p*-izopropenylofenolem, w wyniku której tworzy się bisfenol A,



- ☐ przemiana izomeru *orto-para* bisfenolu A i innych produktów ubocznych w produkt główny,
- ☐ adsorpcja barwnych związków na powierzchni makroporowatego kationitu.

# PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE BISFENOLU A

The global Bisphenol A market stood around 5500 thousand tonnes in 2021 and is expected to grow at a CAGR of 3.48% in the forecast period until 2032.

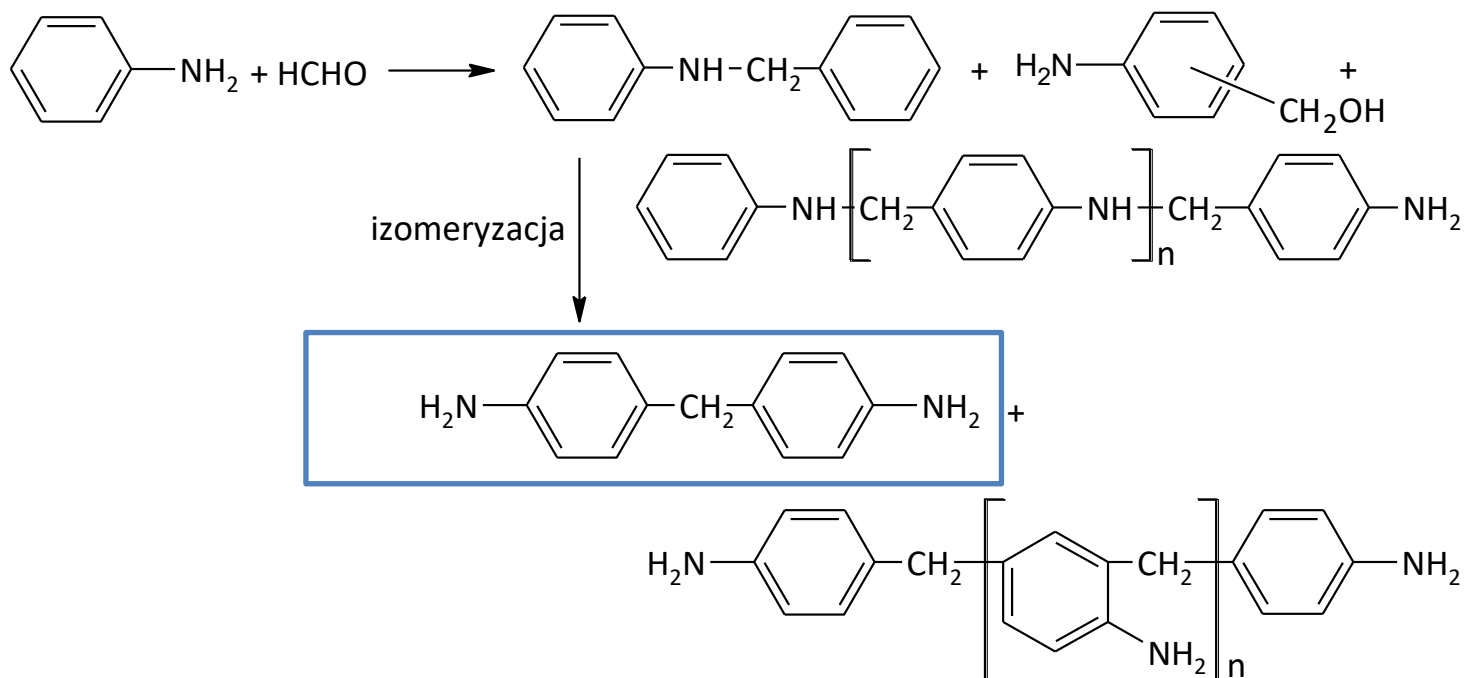
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/bisphenol-a-market-57>

## Główne kierunki wykorzystania

- produkcja żywic poliwęglanowych
- produkcja żywic epoksydowych.

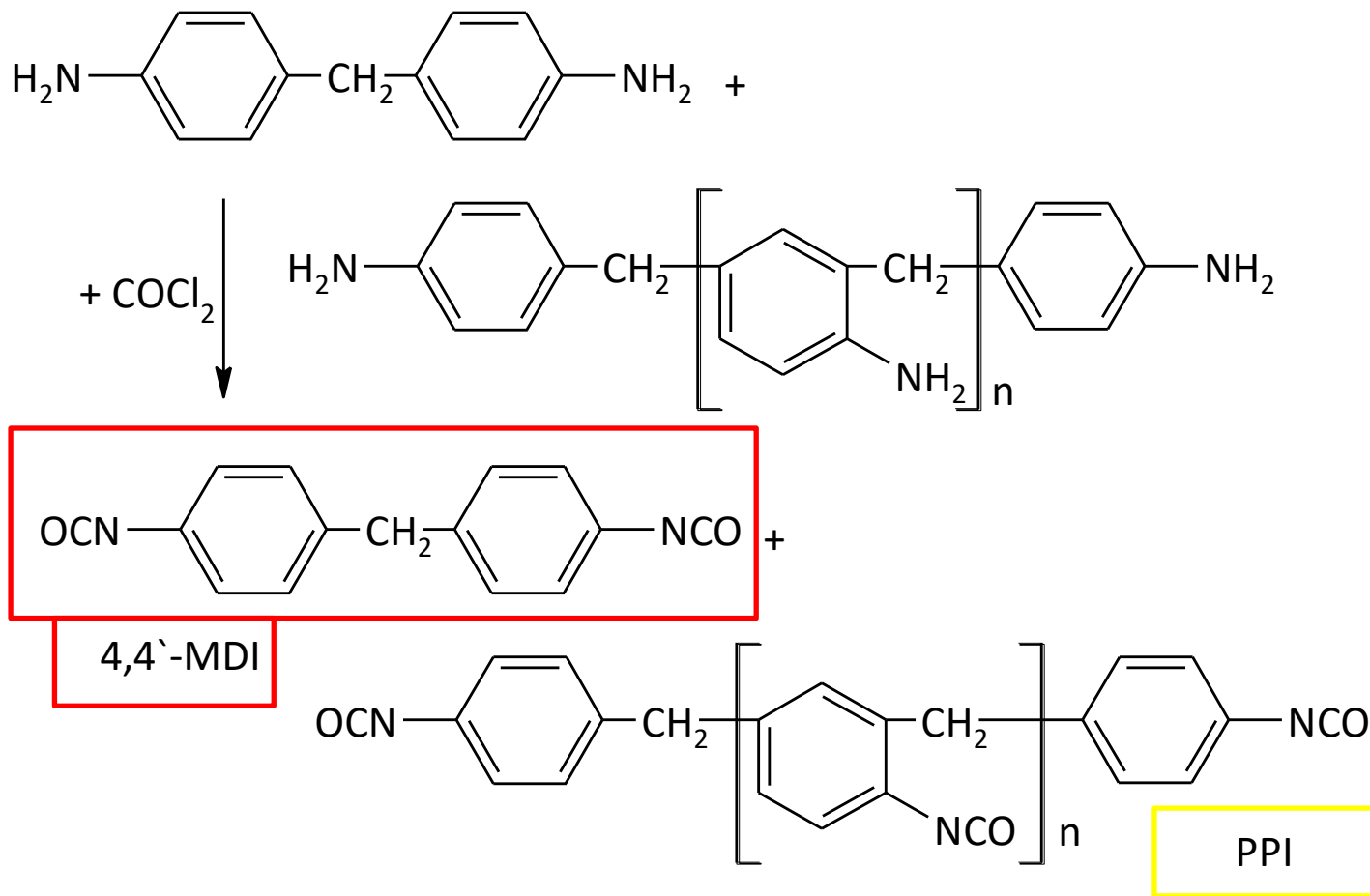
**W Polsce żywice epoksydowe produkowane są pod nazwą handlową *epidian* w Zakładach Chemicznych "*Organika-Sarzyna*" w Nowej Sarzynie.**

## Otrzymywanie 4,4'-diaminodifenylometanu



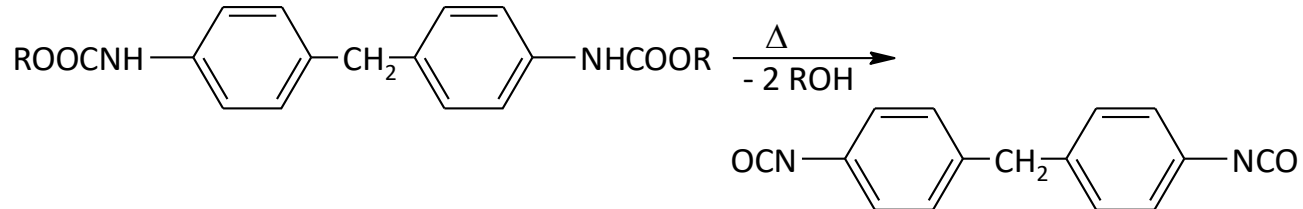
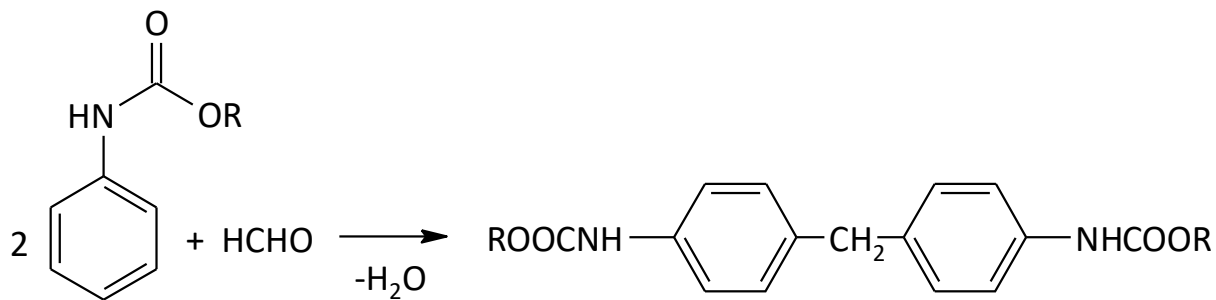
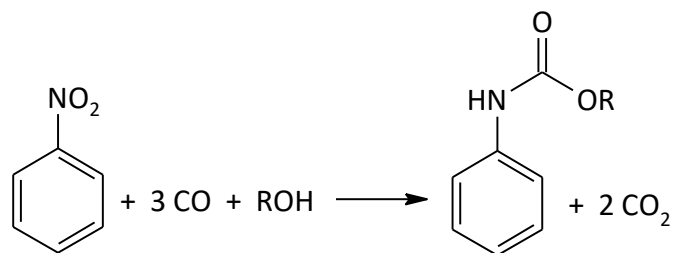
- ❑ Surowce: anilina w postaci chlorowodorku oraz 37% roztwór aldehydu mrówkowego,
- ❑ temperatura 50-70°C, czas kilku minut.

## Zastosowanie do 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu

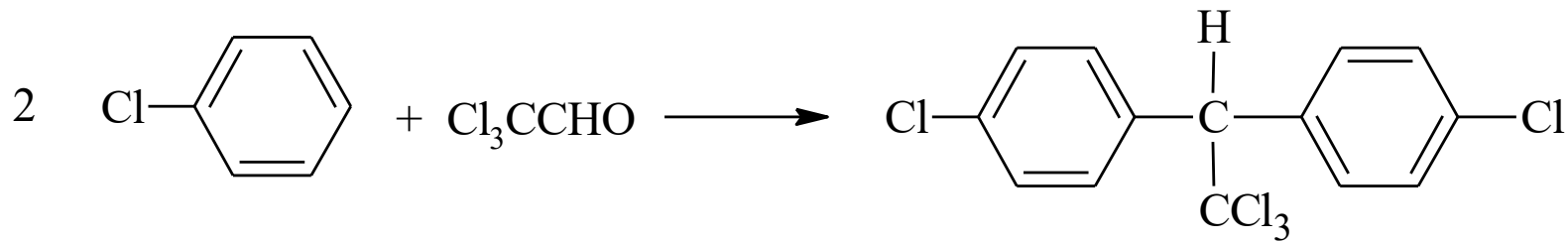


□ temperatura 100-160°C, czas 1-4 h.

## Proces Arco (Atlantic Richfield Co.)

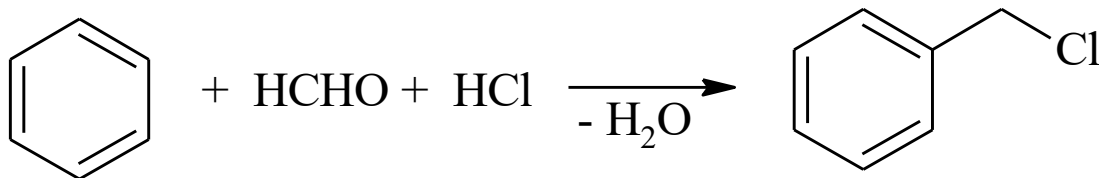


## Wytwarzanie DDT

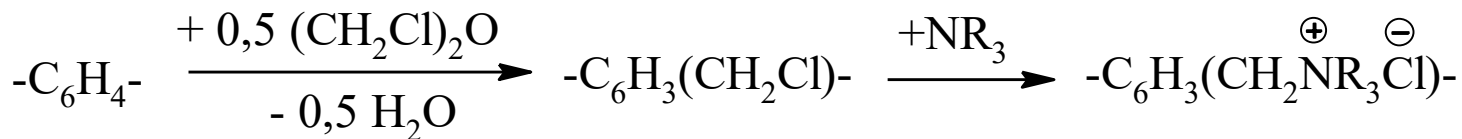


## Chlorometylowe pochodne węglowodorów aromatycznych

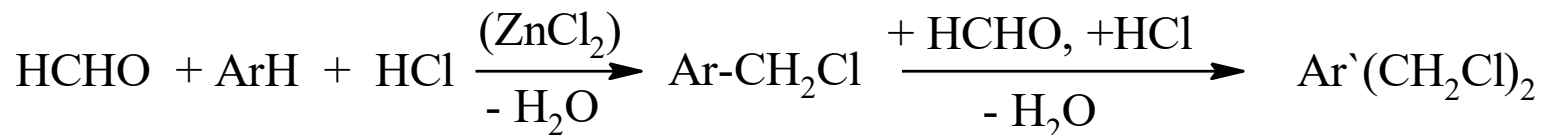
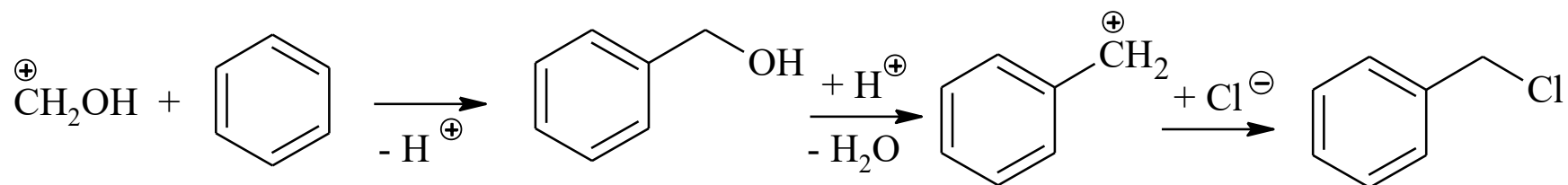
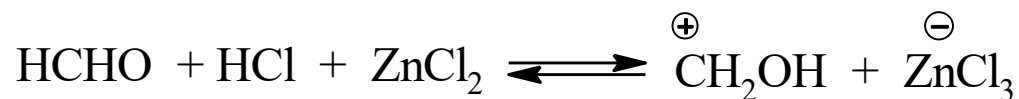
☐ chlorek benzylu



☐ żywice jonowymienne

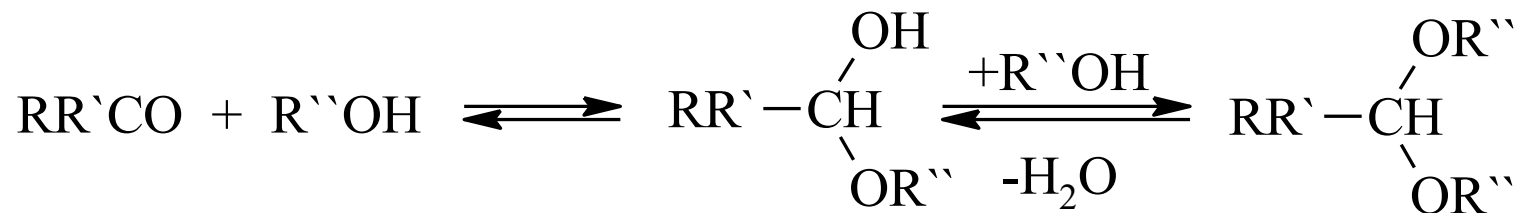


- Katalizatory aprotonowe (mniej efektywne, gdyż ulegają rozkładowi pod wpływem wody, powstającej w trakcie procesu)



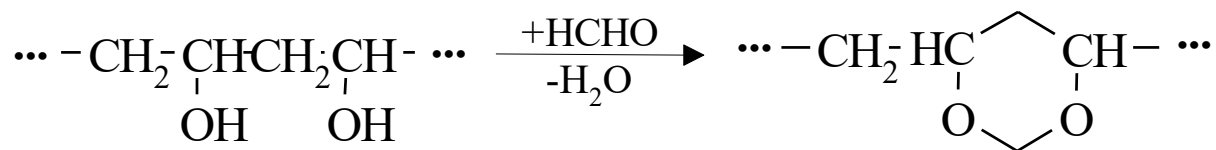
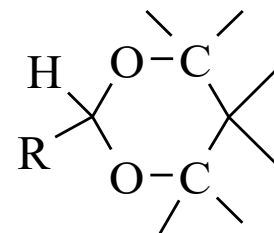
## Synteza acetalu i reakcja Prins'a

Półacetal  $RCH(OH)OR'$  i acetal  $RCH(OR')_2$

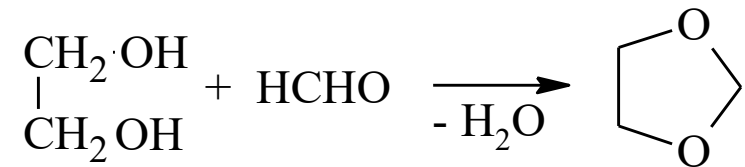


Katalizatory: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub kwaśne sole

**Cykliczne acetale 1,3-glikoli stanowią pochodne 1,3-dioksanu:**

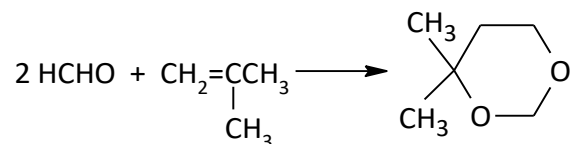


## Cykliczne acetale 1,2-glikoli - np. 1,3-dioksolany:



Są wykorzystywane jako rozpuszczalniki estrów celulozy.

# Kondensacja aldehydów z olefinami

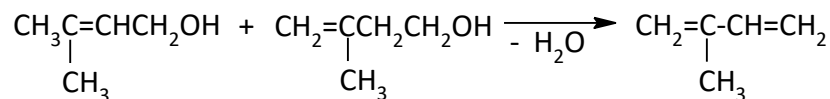
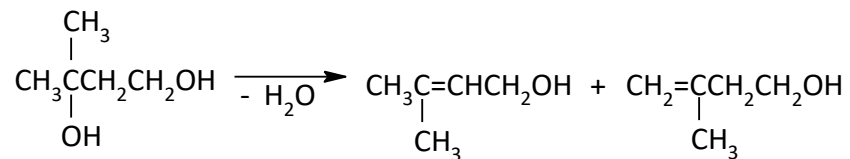
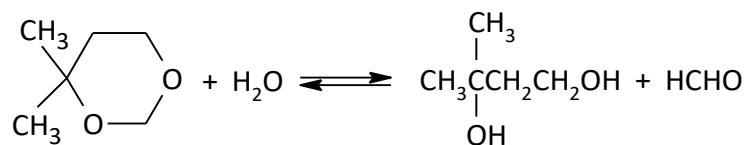


## Produkty kondensacji:

1,3-Dioksany - głównie

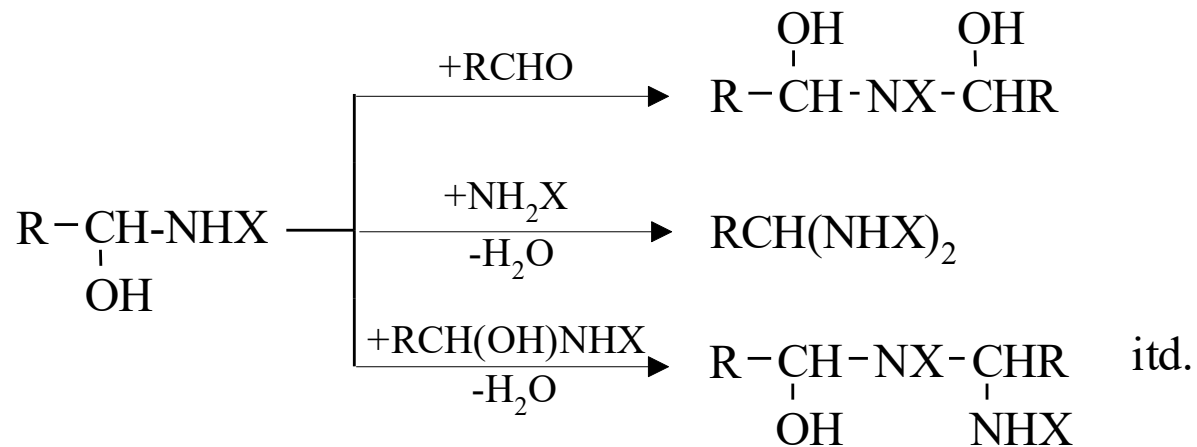
☐ temperatura do 90-100°C,

☐ nadmiar aldehydu w stosunku do olefiny.

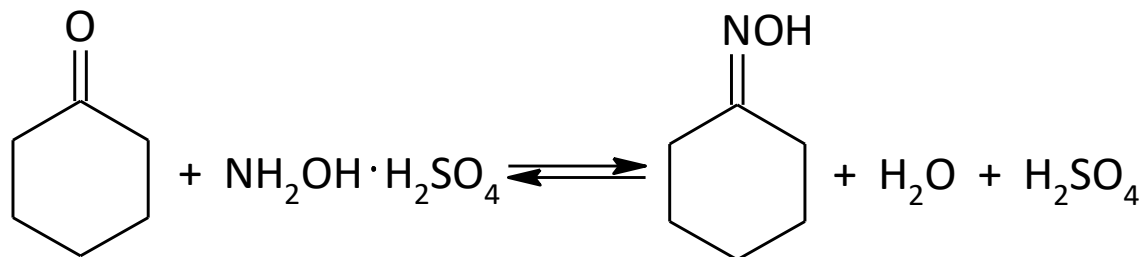




Przemiany uboczne:

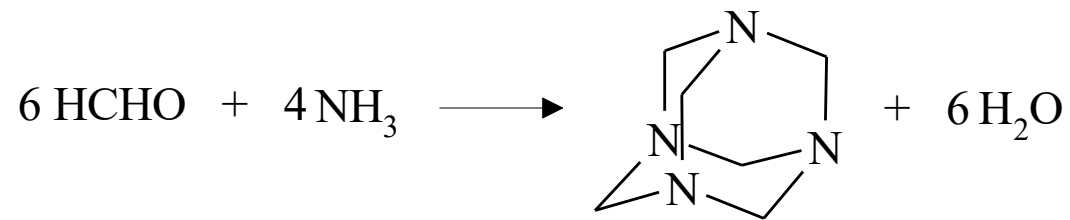


Przykład procesu wielkotonazowego:

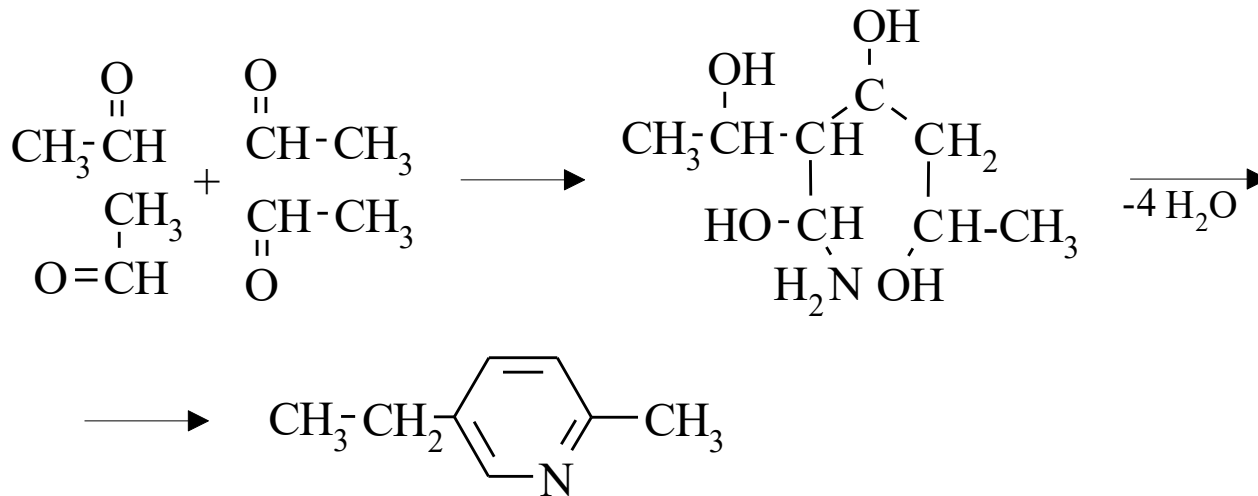


☐ polikondensacja

☐ urotropina z formaldehydu i amoniaku



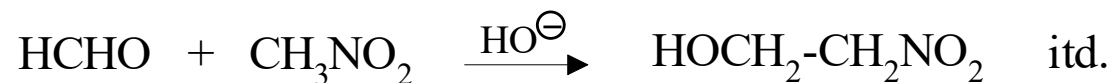
□ alkilopirydyna (np. 2-metylo-5-etylopirydyna),



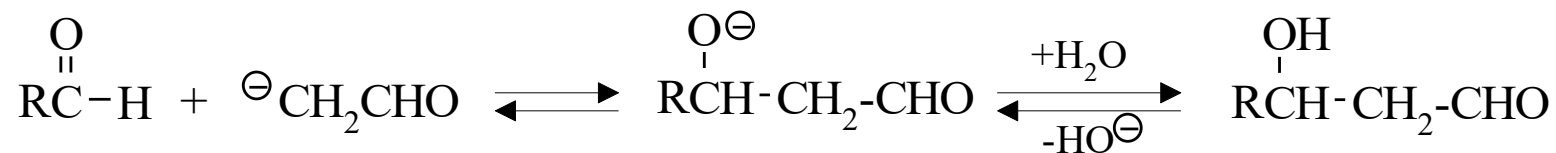
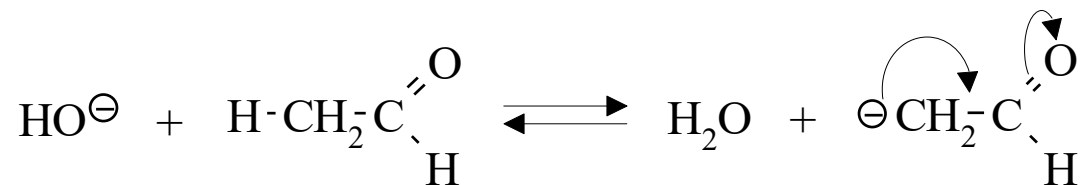
2-Metylo-5-etylopirydyna wykorzystywana jest do produkcji kwasu nikotynowego, ten ostatni zaś do produkcji witaminy **PP**.

## Reakcje kondensacji aldolowej i podobne

- kondensacja aldehydów i ketonów między sobą lub ze związkami, zawierającymi wystarczająco ruchliwy atom wodoru związany z atomem węgla (z tzw. pseudokwasami):



## Katalizatory zasadowe



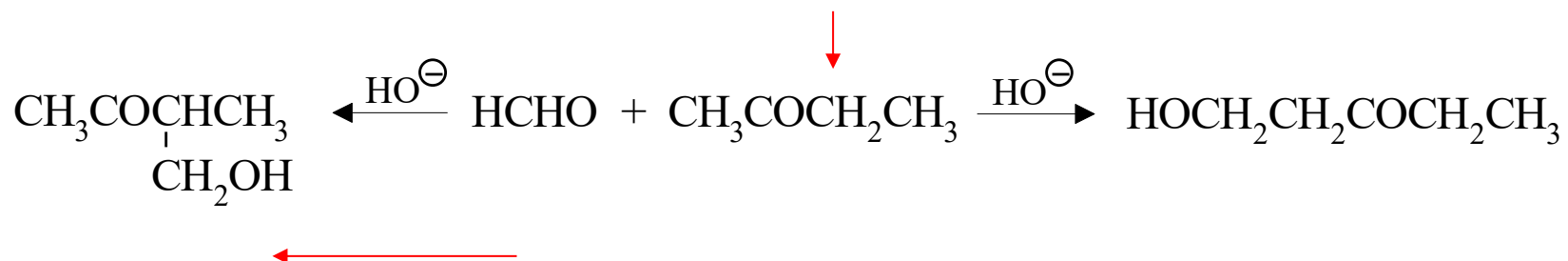
Wszystkie etapy tej reakcji są odwracalne.

## Reakcje kondensacji aldolowej pomiędzy dwoma różnymi związkami karbonylowymi, zawierającymi aktywne atomy wodoru



- Możliwe tworzenie mieszaniny produktów. O przewadze danego produktu decyduje ruchliwość atomu wodoru w grupie alkilowej, a także reaktywność grupy karbonylowej.**
- W układzie aldehyd-keton rolę składnika karbonylowego spełnia aldehyd, posiadający bardziej aktywną grupę karbonylową**

## Niesymetryczne ketony:



- ❑ Pierwszeństwo mają reakcje z udziałem atomów wodoru od strony dłuższego łańcucha węglowego.

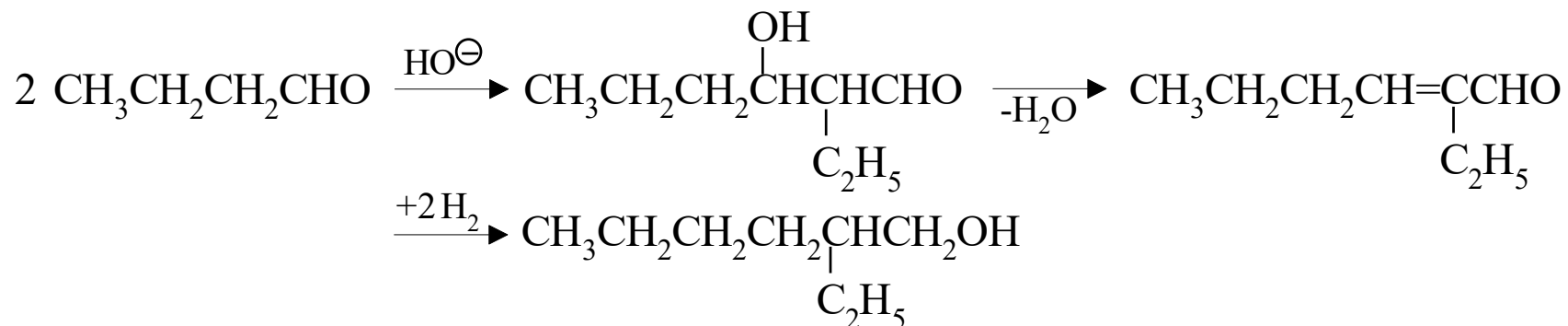
## Kondensacja aldolowa dwóch aldehydów



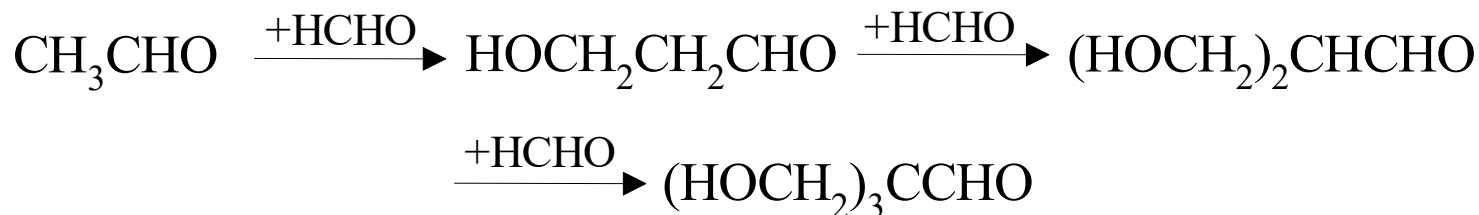
- ❑ Źródłem karboanionów bywa zwykle ten, który posiada dłuższy i bardziej rozgałęziony łańcuch węglowodorowy.

## Przykłady kondensacji aldolowej:

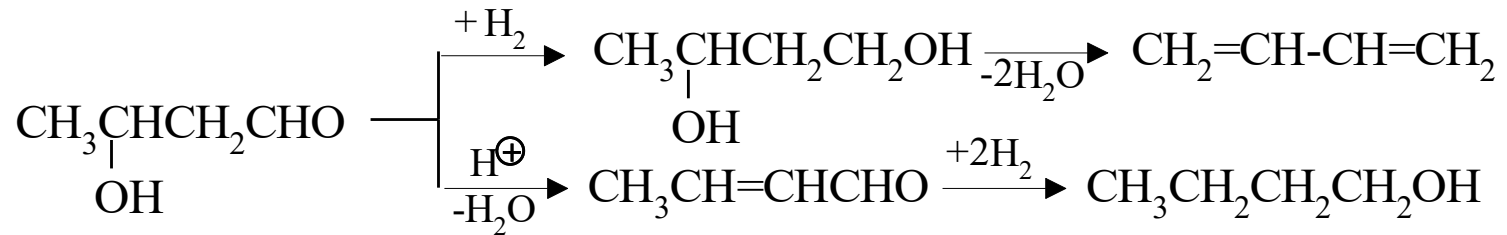
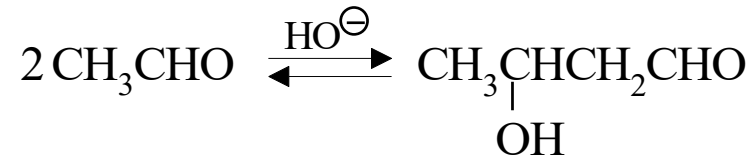
### □ 2-etyloheksanol



### □ pentaerytryt



□ n-butanol (lub 1,3-butadien)

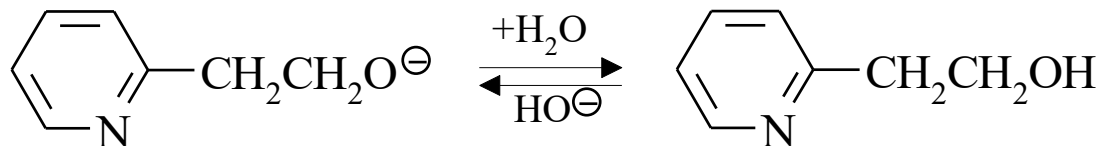
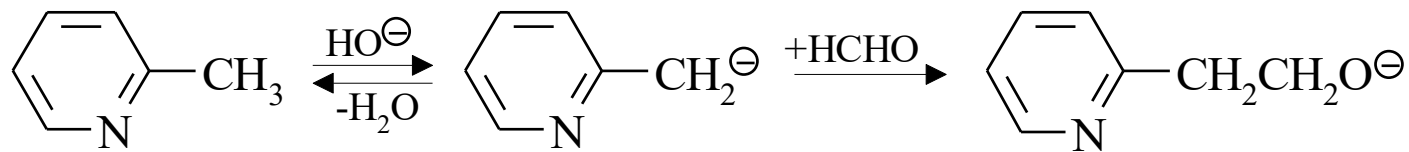
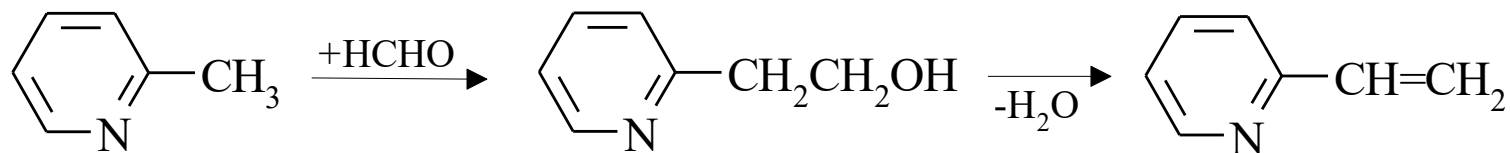


## □ Kondensacja formaldehydu z alifatycznymi nitrozwiazkami

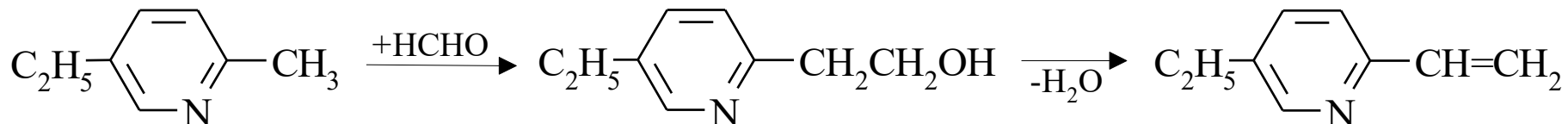
- synteza tris(hydroksymetylo)nitrometanu – półprodukt do tri(nitroksymetylo)nitrometanu, materiału wybuchowego przewyższającego siłą wybuchu nitroglicerynę.



□ Synteza winylopirydyny i jej alkilowych pochodnych (2- i 4-alkilopirydyny)

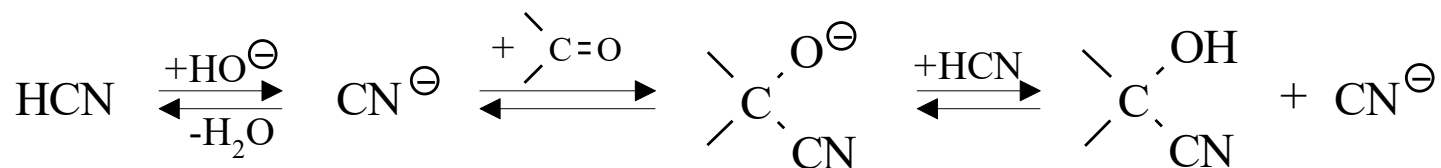


## □ Synteza 2-winylo-5-etylopirydyny



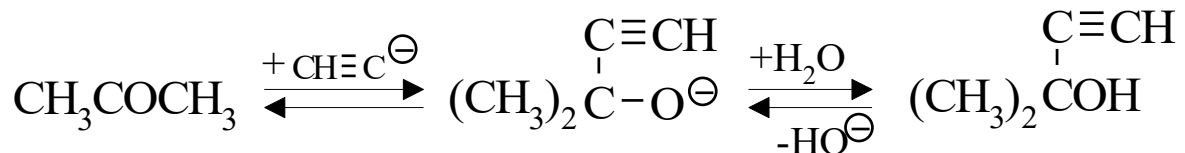
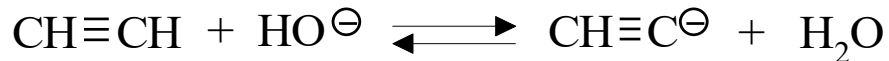
Winylopirydyny i ich pochodne alkilowe stanowią cenne monomery do otrzymywania kauczuków syntetycznych i innych substancji polimerowych.

## Produkcja cyjanohydryn z aldehydów lub ketonów i HCN



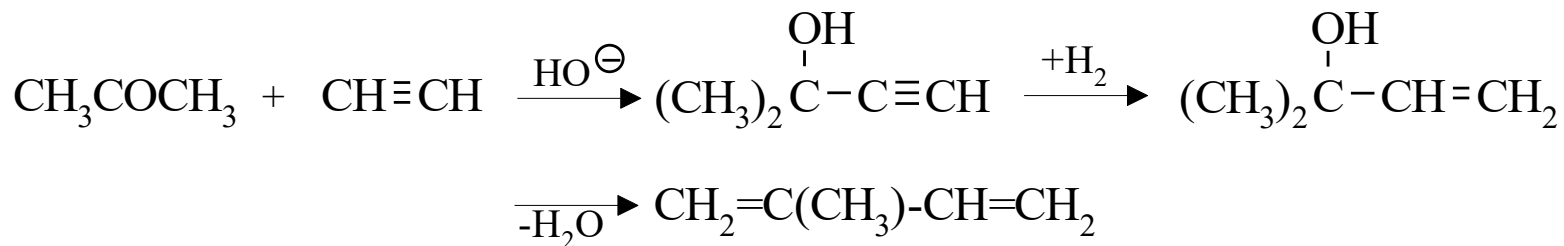
- ❑ Wszystkie etapy są odwracalne i przebiegają w wydzieleniu ciepła.
- ❑ Katalizator - niewielkie ilości stężonych roztworów wodorotlenku sodu lub sody. Temperatura - od 0 do 40-50°C.
- ❑ Cyjanohydryny są produktami pośrednimi w syntezie hydroksykwasów, kwasów nienasyconych i ich estrów.
- ❑ **Metoda cyjanohydrynowa wykorzystywana jest w przemyśle do produkcji metakrylanu metylu z acetonu oraz kwasu mlekowego z aldehydu octowego.**

## Reakcje związków karbonylowych z acetylenem (*reakcja Faworskiego*)

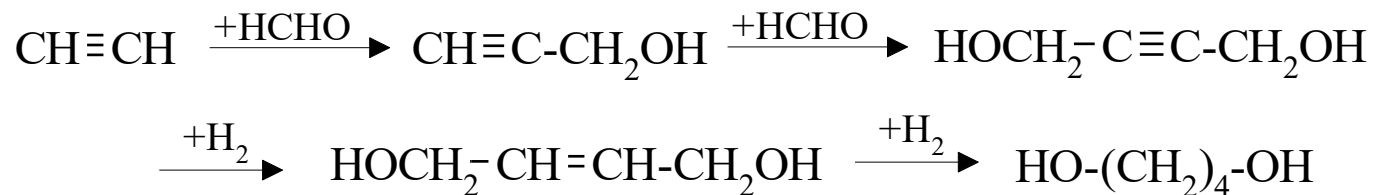


**Przykład zastosowania:**

□ **synteza izoprenu z acetylenu i acetonu**



## Kondensacja acetylenu z aldehydami w obecności katalizatora na bazie acetylenku miedzi



Przykłady zastosowań przemysłowych:

- alkohol propargilowy,
- 1,4-butynodiol, który następnie poddawany uwodornieniu przekształca się odpowiednio w 1,4-butenodiol i 1,4-butanodiol.