

Wojciech Krasodomski, Michał Krasodomski, Leszek Ziemiański

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Reakcja alkoholizy diizocyjanianów w otrzymywaniu detergentowych substancji aktywnych do uszlachetniania paliw silnikowych

Zbadano możliwości prowadzenia alkoholizy jednej z grup izocyjanianowych toluenediizocyjanianu. Zaproponowana reakcja może być prowadzona zarówno w procesie periodycznym, jak i ciągłym. Pozwala ona na otrzymanie produktu zawierającego strukturę karbaminianoizocyjanianu, z niewielką domieszką dikarbaminianu. Produkt może być wykorzystany do dalszych reakcji alkoholizy lub amonolizy prowadzących do produktów zawierających nierównocennie podstawione dikarbaminiany lub karbaminianomoczniki.

Słowa kluczowe: toluenediizocyjanian, karbaminiany, dodatki do paliw.

Alcoholysis of diisocyanates in the synthesis of detergent fuel additives

The possibility of carrying out the alcoholysis reaction of one of the isocyanate groups of toluenediisocyanate was examined. Proposed reaction can be carried out either in a batch or a continuous process. It allows to obtain a product containing isocyanate-carbamate structure, with a small amount of dicarbamate moiety. This product can be used for subsequent alcoholysis or ammonolysis reactions leading to products containing nonequivalent substituted dicarbamates or urethanes.

Key words: toluenediisocyanate, carbamate, fuel additives.

Wprowadzenie

Rosnące wymagania techniczne i ekologiczne powodują istotne zmiany oczekiwań dotyczących własności szeroko stosowanych produktów naftowych, zwłaszcza w obszarze środków transportu.

Dążenie do wzrostu wydajności energetycznej paliw przy jednoczesnym zwiększaniu dbałości o coraz mniejszą emisję substancji szkodliwych oraz ditlenku węgla – związku uznawanego za antropogenny czynnik wpływający na efekt cieplarniany – prowadzi do zmian kompozycji paliwowych. Modyfikacje polegają głównie na wprowadzaniu do paliw składników pochodzących z surowców odnawialnych (biokomponenty i biopaliwa), które jako związki zawierające tlen zwykle wykazują niższe ciepło spalania, a zatem niższą wydajność energetyczną. Stanowi to impuls do podejmowania

odpowiednich prac konstrukcyjnych, w tym optymalizacji warunków spalania w silniku, co z kolei wiąże się z potrzebą coraz dokładniejszego dopasowania części ruchomych (np. tłoki w komorze spalania) – *downsizing*. Tego rodzaju działania wymagają zmian jakości stosowanych olejów smarowych oraz paliw, ich uszlachetnienia, czyli wprowadzenia substancji, które poprawią ich pożądane właściwości eksploatacyjne [13].

W przypadku nowoczesnych paliw jest to stosunkowo trudne, ponieważ biokomponenty, jako produkty pochodzenia biogenego, wykazują znaczną zmienność, związaną nie tylko z rodzajem surowca, ale również z warunkami klimatycznymi w trakcie uprawy, a także sposobem pozyskiwania surowca [4].

Znaczne obniżenie zawartości i częściowa eliminacja z paliw silnikowych związków siarki – które co prawda powodowały skażenie atmosfery ditlenkiem siarki, składnikiem powodującym kwaśne deszcze degradujące środowisko naturalne, jednak zapewniały odpowiednie smarowanie ruchomych elementów układu dolotowego – stało się przyczyną wprowadzenia do paliw dodatków smarnościowych. Poszerzenie puli składników paliwowych o komponenty krakingowe, zawierające m.in. struktury olefinowe, skutkowało pogorszeniem stabilności oksydacyjnej i powstawaniem żywicznych substancji polimerycznych, jak również skłonnością do tworzenia się sadzy i stałych produktów spalania.

Zjawiska te wymusiły poszukiwanie aktywnych inhibitorów utleniania oraz substancji utrzymujących czystość elementów silnika i układu dolotowego paliwa, czyli dodatków detergentowo-dyspergujących. Współczesne paliwa składają się zatem z komponentu węglowodorowego oraz biokomponentów, takich jak alkohole (metylowy i/lub etylowy) i etery (MTBE) w przypadku benzyn, czy estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) w przypadku oleju napędowego. Ponieważ FAME, zależnie od wykorzystywanego do produkcji surowca, może powodować problemy związane z pogorszeniem właściwości niskotemperaturowych paliwa, w skład kompozycji zwykle wchodzi depresatory, zwłaszcza z grupy modyfikatorów krystalizacji. Obecność struktur nienasyconych wymaga zastosowania aktywnych inhibitorów utleniania, a zwiększone powinowactwo paliwa do wody powoduje zarówno podwyższenie niebezpieczeństwa korodowania elementów stalowych, jak i zwiększenie podatności na skażenie biologiczne paliwa.

Reasumując, w celu zapewnienia prawidłowej pracy silnika spalinowego oraz utrzymania w dobrym stanie technicznym jego elementów konstrukcyjnych szczególnie ważny jest dobór składników kompozycji paliwowej oraz pakietu dodatków zapewniających odpowiednie cechy jakościowe paliwa, odpowiadający sposobowi tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej wprowadzanej do silnika.

Powstawanie osadów w komorze silnika stanowi przede wszystkim wynik spalania mieszanki paliwowo-powietrznej, a w przypadku nowoczesnych silników z zapłonem samoczynnym – z pewną ilością gazów spalinowych [np. 5, 7, 14].

W trakcie spalania, obok łatwo usuwalnych substancji, powstaje niewielka ilość produktów niepełnego spalania osadzających się na ściankach cylindra, skąd są zmywane przez olej silnikowy, zawierający odpowiedni pakiet dodatków uszlachetniających. Należy jednak zauważyć, że w układzie dolotowym, którym paliwo dostarczane jest do komory spalania, mogą zachodzić niepożądane reakcje

chemiczne, powodujące tworzenie się trudno lotnych produktów przed wtryskiem paliwa do komory spalania i jego zapłonem, a nawet osadzenie się depozytów we wnętrzu wtryskiwaczy czy też na powierzchniach zaworów. Najczęściej są to produkty degradacji termicznej, utleniania i polimeryzacji komponentów paliwa. Z tego względu paliwa, benzyny silnikowe czy oleje napędowe, są uszlachetniane dodatkami mającymi na celu utrzymanie czystości całego układu dolotowego i zapewnienie stabilności jego geometrii podczas eksploatacji silnika.

Wprowadzenie dodatków detergentowo-dyspergujących w połączeniu z substancjami wyośnikowymi w pewnym stopniu umożliwiło rozwiązanie problemu oczyszczania układu dolotowego. Substancja detergentowa ma za zadanie utrudnienie lub uniemożliwienie osadzenia się depozytów na elementach wtryskiwacza i zaworów, czyli zapobieganie adhezji produktów degradacji termicznej paliwa do powierzchni metalicznych. Wymyte podczas wtrysku paliwa depozyty wraz z detergentem i substancją wyośnikową zostają wprowadzone do komory silnika, gdzie ulegają spalaniu wraz z paliwem.

Problemem jest uzyskanie termicznie stabilnego dyspergatora, który nie będzie powodował tworzenia się dodatkowych depozytów, oraz odpowiedniej jego kompozycji z substancją wyośnikową.

Substancje aktywne stosowane jako dodatki dyspergująco-detergentowe charakteryzuje długi, niepolarny łańcuch węglowodorowy oraz jedna lub więcej grup polarnych, zwykle zawierających atom azotu (aminowy, imidowy lub amidowy). Typowymi dodatkami dyspergująco-detergentowymi są polibutenobursztynoamidy/imidy, polialkiloaminy, polieteroaminy, karbaminiany i moczniki, sole amin i kwasów karboksylowych, polialkiloaminofenole.

Jedną z mniej znanych grup dodatków dyspergująco-detergentowych są pochodne karbaminianów i moczników. Należy jednak podkreślić, że związki tego rodzaju są przedmiotem wielu patentów należących do znaczących firm branżowych, takich jak: Chevron, Octel, Shell, BP, Mobil, Texaco i BASF [17]. Instytut Technologii Nafty w Krakowie prowadził prace dotyczące takich dodatków w latach 80. i 90. XX wieku. Opracowano technologię otrzymywania dikarbaminianów pochodnych TDI w procesie wykorzystującym alkoholizę TDI, dzięki której powstaje m.in. tolueno-2,4-dikarbaminian-bis(2-etyloheksyloxy) [8] oraz inne dodatki do benzyn zawierające dikarbaminiany [8, 9, 10, 11, 12]. W INiG – PIB prowadzone były badania w ramach projektu NR05-0054-10 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, dotyczącego przygotowania nowych substancji aktywnych zawierających nierównocenne grupy karbaminianowe.

Wykorzystanie reakcji alkoholizy izocyjanianów w syntezie karbaminianowych i mocznikowych detergentowo-dyspergujących substancji aktywnych

Sposoby pozyskiwania substancji aktywnych o charakterze dikarbaminianów opisane w literaturze patentowej dotyczącej dodatków detergentowo-dyspergujących do paliw można podzielić na kilka grup [6].

Pierwszą z nich jest reakcja pochodnych chloromrówcza-nów z aminami, jednak należy zauważyć, że niedogodnością tego rozwiązania jest konieczność stosowania w procesie syntezy silnie toksycznego fosgenu (COCl₂).

Kolejnym sposobem utworzenia struktur karbaminianowych jest wykorzystanie reakcji węglanów alkilowych z aminami. W procesie stosowane są zarówno węglany łańcuchowe, jak i węglany cykliczne, pochodne dioli wicynalnych.

Najpowszechniejszą metodą syntezy dodatków karbaminianowych jest reakcja alkoholizy diizocyjanianów aromatycznych. Chociaż diizocyjaniany są również substancjami silnie toksycznymi, opracowano i wdrożono procedury bezpiecznego postępowania z nimi ze względu na ich stosunkowo szerokie wykorzystanie technologiczne w przemyśle polimerów.

Reakcje alkoholizy i amonolizy izocyjanianów znajdują rozległe zastosowanie w technologii tworzenia polimerów z grupy poliuretanów. Studia nad mechanizmem i kinetyką tej reakcji prowadzone są od lat 60. XX wieku [1, 2, 3].

W przypadku monoizocyjanianów, przy braku katalizatorów, reakcja przebiega pomiędzy wiązaniem -C=N grupy izocyjanianowej i wiązaniem -O-H grupy hydroksylowej alkoholu (rysunek 1).

Atom wodoru grupy hydroksylowej ulega przyłączeniu do nukleofilowego atomu azotu, natomiast atom tlenu atakuje silnie elektrofilowy atom węgla grupy -NCO. Reakcja prowadzi do utworzenia struktury karbaminianu.

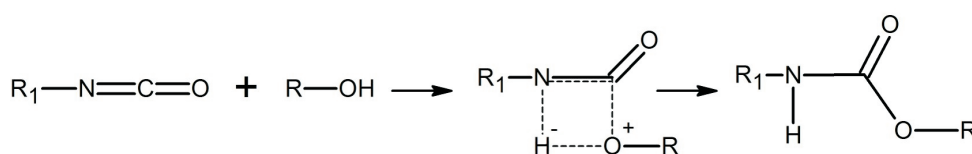
Jeśli chodzi o diizocyjaniany, sytuacja jest bardziej złożona. W przypadku tolueno-2,4-diizocyjanianu mamy do czynienia z konkurencją pomiędzy reakcjami grup -NCO w pozycjach 2- i 4-TDI (rysunek 2).

Z danych literaturowych [1, 2] wynika, że stała szybkości reakcji tworzenia karbaminianu (2) podstawionego w pozycji para (rysunek 2), *k*₁ jest ponadtrzykrotnie [3] większa niż tworzenia pochodnej (3) podstawionej w pozycji orto, *k*₂. Związane jest to z zawadą przestrzenną i utrudnieniem dostępu grupy hydroksylowej alkoholu do grupy -NCO w pozycji 2 przez grupę metylową TDI.

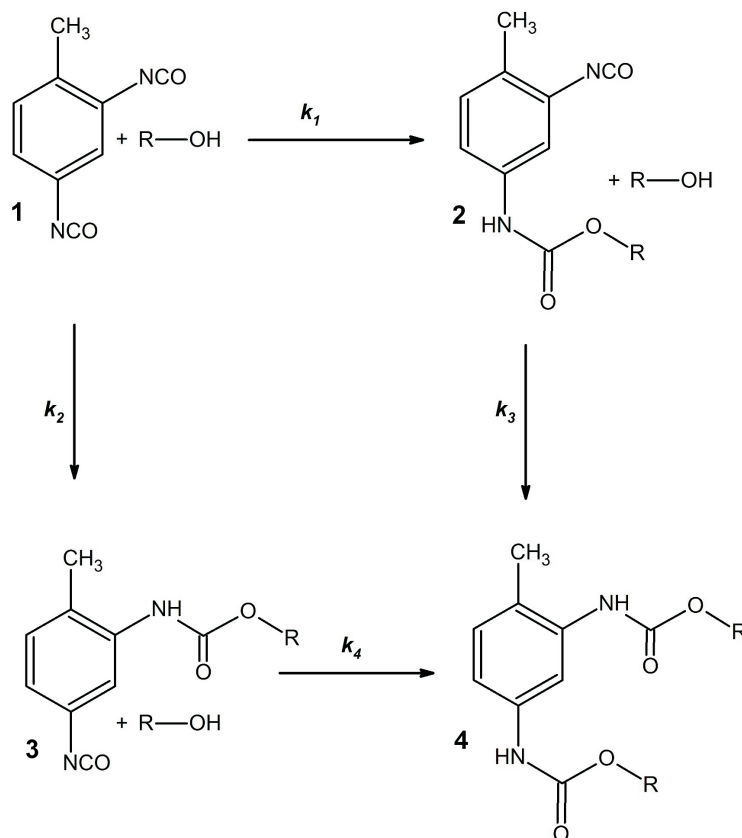
Natomiast wypadkowa stała szybkości tworzenia monopodstawnych karbaminianów o strukturach (2) i (3) jest ośmiokrotnie większa niż tworzenia dikarbaminianu (4). Dzieje się tak w wyniku zmiany rozkładu ładunków w pierścieniu, powodowanej przez powstanie grupy karbaminianowej. Podobna zależność obserwowana jest dla alkoholizy 2,6-TDI. Z powyższych danych kinetycznych wynika, że:

- reakcja grupy izocyjanianowej w 2,4-TDI w pozycji para toluenodiizocyjanianu jest uprzywilejowana;
- reakcja tworzenia monokarbaminianu przebiega łatwiej niż tworzenia dikarbaminianu.

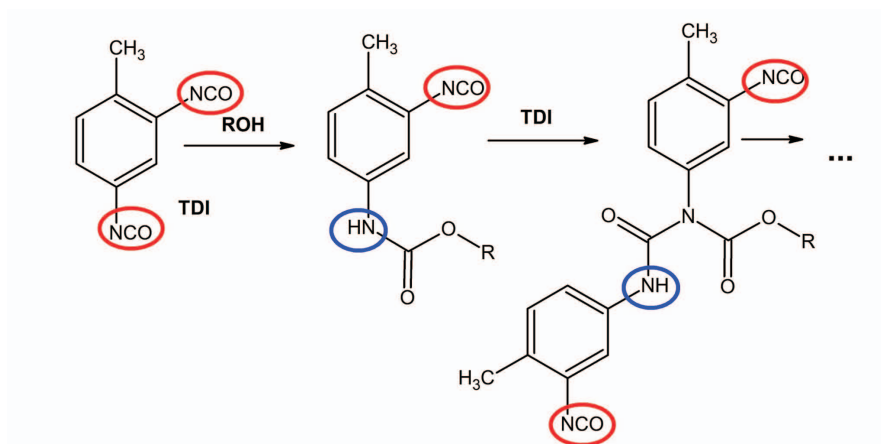
Dodatkowym problemem w omawianym procesie są reakcje następcze. Powstające monokarbaminiany mogą reagować z nieprzereagowanym TDI (rysunek 3) lub same ze sobą, tworząc produkty wysokocząsteczkowe, lecz jest to proces około 10 razy wolniejszy niż otrzymywanie dikarbaminianu.



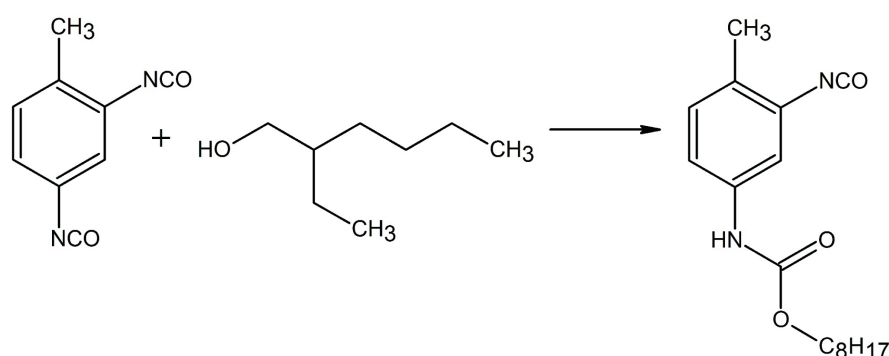
Rys. 1. Mechanizm reakcji izocyjanianu z alkoholem



Rys. 2. Tworzenie mono- i dikarbaminianów



Rys. 3. Tworzenie produktów ubocznych w reakcji TDI z alkoholem



Rys. 4. Schemat selektywnej alkoholizy TDI

Metoda oceny stopnia przereagowania TDI w reakcji alkoholizy

Celem prowadzonych badań było opracowanie metody pozwalającej w prosty sposób otrzymać półprodukt o charakterze karbaminianoizocyjanianu (produkty 2 i 3, rysunek 2), który mógłby zostać wykorzystany do dalszych reakcji alkoholizy lub amonolizy prowadzących do odpowiednich nierównocennie podstawionych dikarbaminianów lub karbaminianomoczników. Istotne było, aby produkt ten nie zawierał struktury diizocyjanianu (produkt 1, rysunek 1), mogącej generować na dalszych etapach reakcji, zwłaszcza ze związkami polifunkcyjnymi, produkty oligomeryczne, natomiast pewna ilość podstawowego, równocennie podstawionego dikarbaminianu (produkt 4, rysunek 2) nie wpływa niekorzystnie na dalsze przemiany. W celu realizacji tego zadania niezbędne było opracowanie metody oceny stopnia przereagowania 2,4-TDI, rozróżnienia produktów podstawionych w różnym położeniu i zaniku grupy izocyjanianowej w mieszaninie reakcyjnej. Należało więc przedstawić dogodną metodę kontroli obecności poszczególnych produktów reakcji.

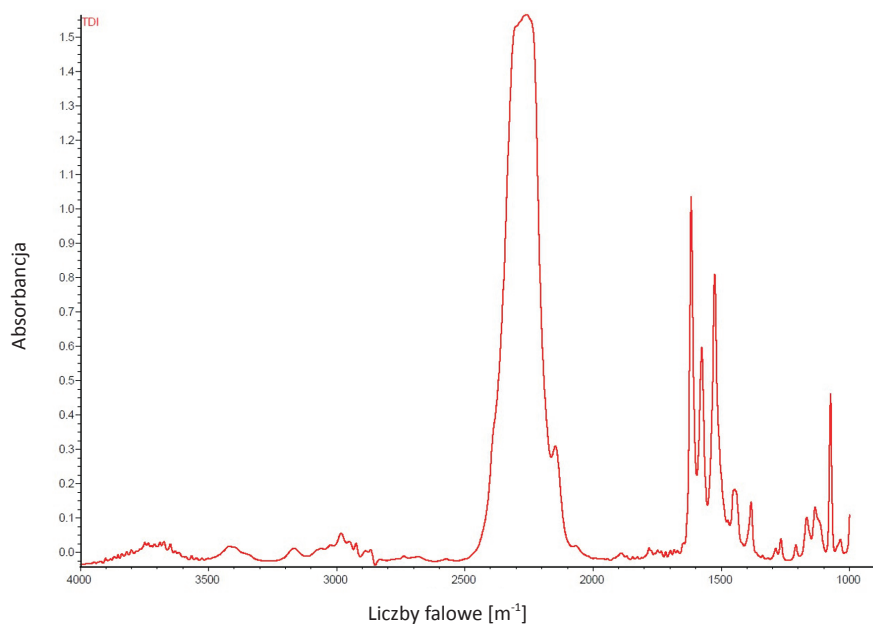
W dotychczas wykonywanych badaniach oceniano jedynie szybkość zanikania grup izocyjanianowych, za pomocą pomiaru zmian absorbancji mieszaniny reakcyjnej w paśmie 2310 cm^{-1} do 2135 cm^{-1} , i pojawiania się grup

karbaminianowych – metodą spektroskopii w podczerwieni (pasmo 1760 cm^{-1} do 1710 cm^{-1}).

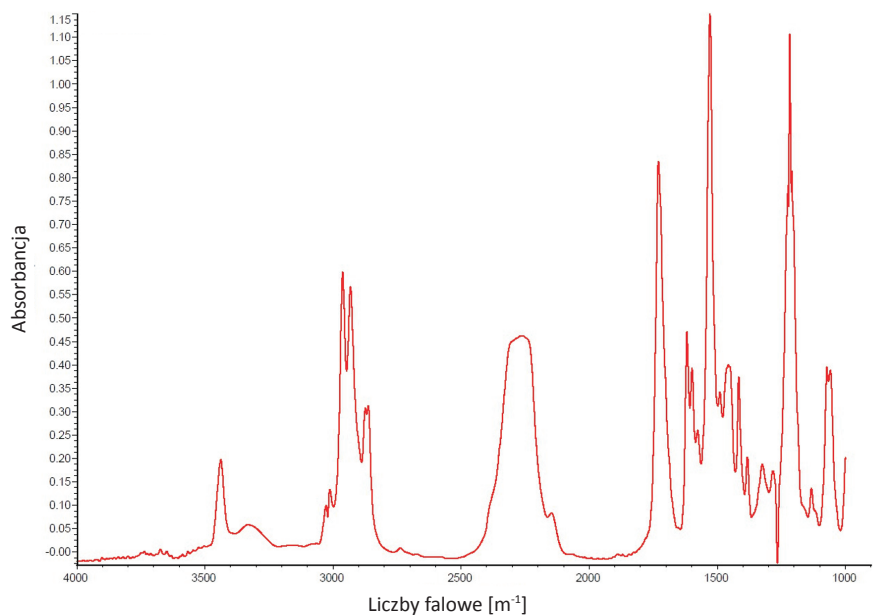
Niestety, położenia pasm grup izocyjanianowych, podobnie jak i karbaminianowych w TDI oraz w produktach jego częściowej i całkowitej alkoholizy, niezależnie od ich położenia w pierścieniu (pozycje 2, 4 lub 6 pierścienia TDI), są zbliżone (rysunki 6, 7) i nie można ich wykorzystać do obserwacji zmian ilości różnie podstawionych produktów alkoholizy, a jedynie do oceny sumarycznego przereagowania grupy -NCO (pasmo około 2200 cm^{-1}) lub tworzenia się grupy karbaminianowej (pasmo około 1740 cm^{-1}).

W związku z powyższym, do kontroli stopnia tworzenia się mono- i dikarbaminianów opracowano metodę wykorzystującą technikę chromatografii cienkowarstwowej. Dla zabezpieczenia się przed reakcjami zachodzącymi w analizie po pobraniu próbki do analizy – założono zamrożenie reakcji przez szybką alkoholizę obecnych w próbce grup izocyjanianowych metanolem, co prowadzi do utworzenia stabilnych mieszanych karbaminianów o strukturach przedstawionych na rysunku 8.

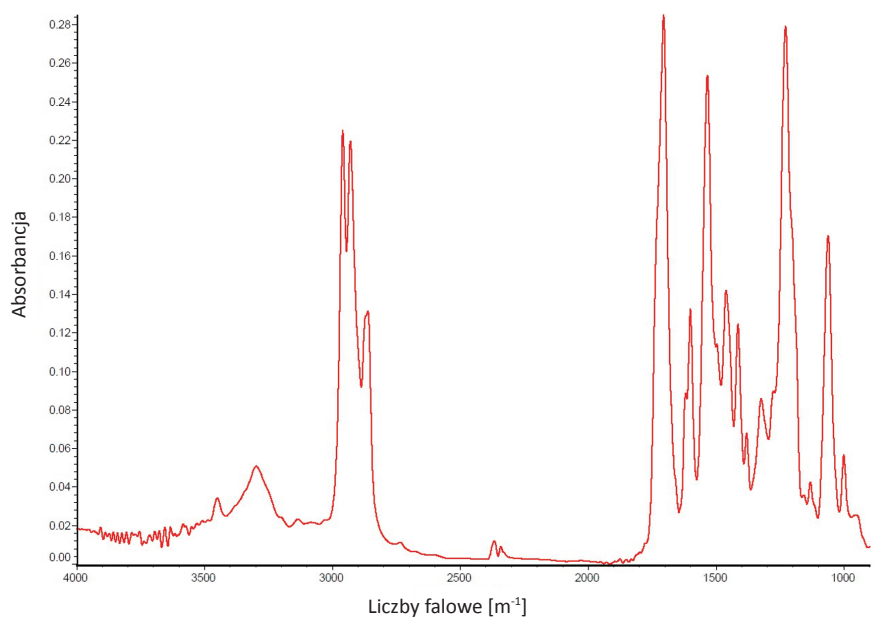
Kolejny związek A powstaje z metanolizy nieprzereagowanego TDI, związki B i C z adduktów TDI z 2-etyloheksanolem (1:1), przyłączonym odpowiednio w pozycjach para



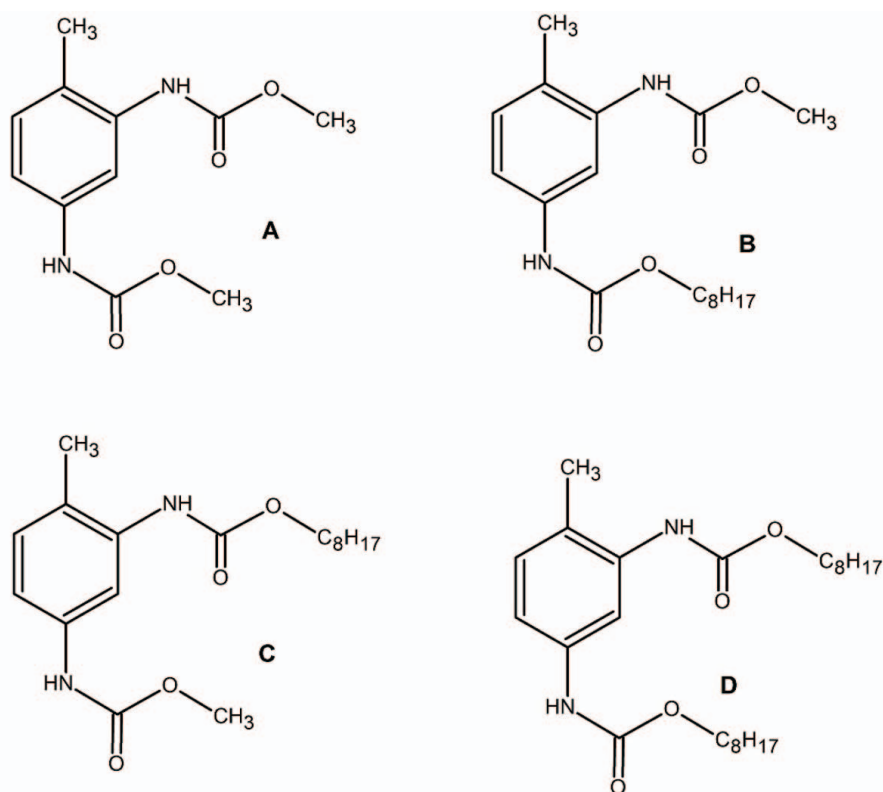
Rys. 5. Widmo w podczerwieni TDI



Rys. 6. Widmo w podczerwieni mieszaniny TDI z 2-EH (1:1) po ogrzewaniu 4-godzinnym



Rys. 7. Widmo w podczerwieni mieszaniny TDI z 2-EH (1:2) po ogrzewaniu 4-godzinnym



Rys. 8. Związki powstające w czasie metanolizy produktów reakcji TDI z 2-EH

elucji w odległości 15 cm, nanoszono 2 μ l roztworu produktu syntezy w dichlorometanie.

Plamki rozdzielonych substancji obserwowano w świetle nadfioletowym i charakteryzowano, wyznaczając współczynniki retencji R_f – jako stosunek drogi elucji komponentu mieszaniny do drogi rozpuszczalnika (15 cm), mierzonych od linii startu.

Współczynniki R_f dla powyżej przedstawionych warunków rozdzielania zaprezentowano w tabelicy 1.

Powyżej zaproponowany sposób analizy nadaje się do jakościowej oceny przereagowania TDI. Widma w podczerwieni pochodnych zawierających różne grupy alkilowe nie wykazują różnic i z tego względu nie można było tej techniki zastosować do ilościowej oceny przereagowania substratów reakcji.

i orto, a dipodstawny addukt TDI z EH (1:2) nie posiada grup izocyjanianowych i nie reaguje z metanolem.

Metoda chromatografii cienkowarstwowej (TLC) pozwala na rozróżnienie nieprzereagowanego TDI, sumy jego nierozdzielonych monopodstawnych (z przereagowaną jedną z grup izocyjanianowych) oraz produktu z przereagowanymi dwiema grupami –NCO.

Około 1 cm^3 mieszaniny reakcyjnej wprowadzano do kolbki zawierającej 5 cm^3 metanolu. Po około 1 godzinie metanol odparowywano na wyparce. Sporządzano 1-proc. roztwór stabilnego produktu w dichlorometanie, który badano techniką chromatografii cienkowarstwowej. Jako fazę stacjonarną wykorzystywano żel krzemionkowy z czynnikiem fluorescencyjnym (stosowano płytki Macherey-Nagel SIL G-25 UV₂₅₄), aktywowany w temperaturze 110°C przez 2 godziny. Fazą ruchomą był chlorek metylenu. Na fabryczną płytkę do chromatografii cienkowarstwowej z warstwą żelu o grubości 0,1 mm, z oznaczonymi liniami startu i końca

Tabela 1. Współczynniki R_f dla związków powstających w czasie metanolizy produktów reakcji TDI z 2-EH

Związek	R_f
A	0,03
B	0,17
C	0,17
D	0,50

Reakcję można również zamrozić, stosując aminy (np. cykloheksyloaminę i morfolinę), jednakże podobnie jak w przypadku alkoholizy metanolem powstające produkty nie są wystarczająco zróżnicowane spektralnie, aby wykorzystać je do dalszej analizy techniką spektrometrii w podczerwieni. Ze względu na większą szkodliwość amin i zadowalające wyniki oceny metodą TLC opisanych powyżej pochodnych metylowych – pochodnych amin nie stosowano w dalszych badaniach.

Dobór warunków syntezy pochodnych 2,4-TDI zawierających pojedynczą grupę izocyjanianową

Próby syntezy pochodnych 2,4-TDI zawierających pojedynczą grupę izocyjanianową były prowadzone w skali laboratoryjnej metodami periodyczną oraz ciągłą. W pracach zastosowano odczynnikowy 2,4-toluenodiiizocyjanian firmy Aldrich.

W celu uniknięcia chwilowego dużego nadmiaru alkoholu, który występuje w czasie wprowadzania TDI w syntezach

opisanych w patentach PL 165946 [10], PL 170272 [11], PL 175758 [12], zmieniono kolejność dodawania reagentów.

We wszystkich syntezach, w których zastosowano metodę periodyczną, do około 0,1 mola 2,4-TDI wkraplano stopniowo odpowiednią ilość alkoholu 2-etyloheksylowego. Proces prowadzono w kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę

Tablica 2. Wpływ stosunku TDI:2-EH na przebieg reakcji (T = 70°C)

Stosunek TDI:2-EH	Czas	Addukt 1:2	Addukt 1:1	Nieprzereagowany TDI
1:1,05	5 min	–	++	++
	2 h	+	++	++
	4 h	++	++	+
	8 h	++	++	+
1:1,2	5 min	–	++	++
	1,0 h	+	++	+
	1,5 h	+	++	–
	2 h	++	++	–
	4 h	++	+	–
1:1,5	5 min	–	++	++
	1,5 h	++	++	–
	4 h	++	++	–
1:2	5 min	–	++	++
	1,5 h	++	++	–
	4 h	++	+	–
	8 h*	++	–	–

– Brak (nieobserwowana plamka na płytce TLC)

+ Ślad (słabo widoczna plamka na płytce TLC)

++ Obecny (wyraźna plamka na płytce TLC)

* Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do 120°C

zwrotną, termometr i wkraplacz. Układ ogrzewano w łaźni olejowej stosując mieszadło magnetyczne. Próbkę do oceny stopnia przereagowania (po 2÷3 cm³) pobierano po zakończeniu dodawania alkoholu (ok. 5 min), a następnie w czasie określonym w tablicy 2. Próbkę wprowadzano natychmiast do około 5 cm³ metanolu i pozostawiano na 1 godzinę. Następnie, po usunięciu nadmiaru metanolu i rozpuszczeniu w chlorku metylenu, badano je opisaną wyżej metodą TLC.

W przypadku prowadzenia syntezy w ksylenie do TDI dodawano odpowiednią ilość rozpuszczalnika.

W pierwszej serii reakcji zbadano wpływ, jaki na przebieg reakcji ma stosunek ilości toluenu diizocyjanianu do 2-etyloheksanolu. Założono temperaturę procesu 70°C. Próbkę pobierano w dwugodzinnych odstępach. W tablicy 2 przedstawiono wyniki przeprowadzonych prób.

Stwierdzono, że pięcioprocentowy nadmiar 2-EH prowadzi do uzyskania monoodstawnych TDI, przy czym w mieszaninie pozostaje znaczna ilość ditoluenoizocyjanianu, który po wydłużeniu czasu reakcji tworzy pochodne dipodstawione. Pozostałość TDI obserwuje się nawet po 8 godzinach reakcji.

Zwiększenie stosunku molowego alkoholu do TDI obniża ilość pozostałego izocyjanianu, przy czym już stosunek EH:TDI = 1,2 prowadzi do zaniku sygnału TDI po 4 godzinach, a przy stosunku równym 2 – dopiero po 8 godzinach

i podniesieniu temperatury do 120°C obserwuje się zanik sygnałów zarówno pochodnej monopodstawnej, jak i wolnego TDI. Odpowiedzialne za to są konkurencyjność i nierównocенność reakcji hydrolizy grup izocyjanianowych TDI w pozycjach 2 i 4 oraz obniżenie reaktywności grupy NCO połączonej z pierścieniem podstawionym grupą karbaminianową. Jest to zgodne z danymi dotyczącymi mechanizmu reakcji przedstawionymi w części teoretycznej, wskazującymi na łatwość przemiany pierwszej grupy izocyjanianowej w karbaminianową (–NH–CO–OR).

Kolejnym etapem badań była ocena wpływu temperatury na tworzenie się monokarbaminianu (adduktu 1:1). Jako że w reakcji bez udziału rozpuszczalnika, prowadzonej przez 4 godziny w temperaturze 70°C przy stosunku TDI do 2-etyloheksanolu 1:1,2, stwierdzono całkowite przereagowanie diizocyjanianu, do badań nad wpływem temperatury na przebieg reakcji oraz do oceny możliwości zastosowania mniejszego nadmiaru TDI przyjęto

stosunek reagentów 1:1,05. Przeprowadzono próby w temperaturach od 40°C do 120°C. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Wpływ temperatury na przebieg reakcji TDI z 2-EH (TDI:2-EH = 1:1,05)

Temperatura [°C]	Addukt 1:2	Addukt 1:1	Nieprzereagowany TDI
50	++	++	++
70	++	++	+
100	++	++	+
120	++	++	–*

– Brak (nieobserwowana plamka na TLC)

+ Ślad (słabo widoczna plamka na TLC)

++ Obecny (wyraźna plamka na TLC)

* Pojawia się duża pozostałość na starcie (prawdopodobne produkty reakcji TDI z utworzonymi wcześniej grupami karbaminianowymi)

Reakcja tworzenia się dikarbaminianu (adduktu 1:2) w wyniku alkoholizy TDI biegnie na tyle szybko, że nie jest możliwe otrzymanie produktu pozbawionego całkowicie pochodnej dipodstawionej. Addukt 1:2 powstaje nawet w temperaturze 40°C, która nie pozwala na całkowite przereagowanie TDI w czasie krótszym niż 8 godzin. Prowadzenie reakcji w wyższych temperaturach prowadzi do rozpoczęcia reakcji następczych TDI z adduktami 1:1 i powstania niepożądanych produktów ubocznych. Są to opisane wcześniej

Tablica 4. Wpływ rozcieńczenia TDI na przebieg reakcji (TDI:2-EH = 1:1,05)

Rozcieńczenie reagentów ksylenem	Temperatura [°C]	Addukt 1:2	Addukt 1:1	Nieprzereagowany TDI
1:1	40	++	++	++
1:1	70	++	++	+
1:1	120	++	++	-*
1:10	70	++	++	+
1:10	120	++	++	-*

- Brak (nieobserwowana plamka na TLC)

+ Ślad (słabo widoczna plamka na TLC)

++ Obecny (wyraźna plamka na TLC)

* Na starcie można zaobserwować dużą pozostałość (prawdopodobne produkty reakcji TDI z adduktami)

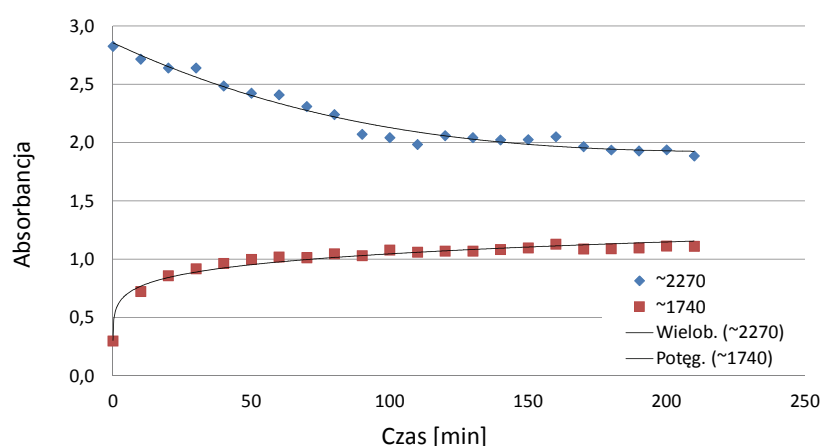
produkty o dużych masach cząsteczkowych, silnie sorbujące się na żelu krzemionkowym. Proces ten obserwowany jest zwłaszcza w temperaturze 120°C.

Zbadano również wpływ stężenia substratów na przebieg reakcji, oceniając rezultat wprowadzenia rozpuszczalnika węglowodorowego (ksylenu) do środowiska reakcji. Podobnie jak w przypadku oceny wpływu temperatury reakcje prowadzono 4 godziny, zachowując stosunek TDI:2-EH = 1:1,05 oraz stosunek TDI:2-EH = 1:1,2. W tablicach 4 i 5 przedstawiono wyniki przeprowadzonych prób. Stwierdzono, że rozcieńczenie nie wpływa istotnie na polepszenie selektywności reakcji. Natomiast podniesienie temperatury procesu, podobnie jak w badaniach opisanych wcześniej, prowadzi do powstania silnie sorbujących się na żelu krzemionkowym produktów ubocznych.

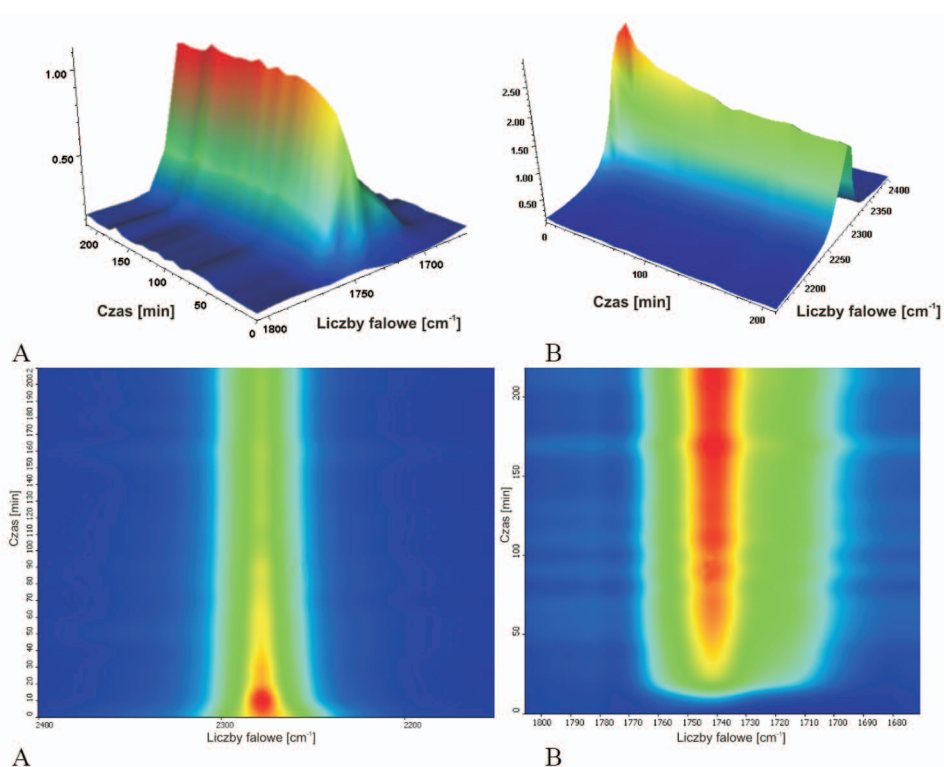
W celu weryfikacji uzyskanych wyników oraz oceny zaproponowanej metody syntezy wykonano eksperyment, w czasie którego przeprowadzono monitoring reakcji TDH z 2-EH w stosunku 1:1,2 w temperaturze 70°C. Widma zebrane w wyniku tego eksperymentu potwierdzają, że proces tworzenia się grup karbaminianowych w założonych warunkach przebiega szybko i już po około 80÷100 min stabilizuje się, o czym świadczy intensywność pasma ok. 1740 cm⁻¹. Podobnie zanik pasm pochodzących od

grup izocyjanianowych (około 2200 cm⁻¹) w mieszaninie reakcyjnej stabilizuje się po czasie około 90÷110 min (rysunek 9).

Jednakże analiza zmian kształtu widm w zależności od czasu (rysunek 10), a zwłaszcza niewielkie poszerzenie pasm karbaminianowych przy równoczesnym powolnym spadku intensywności pasm izocyjanianowych, pozwala na wysunięcie



Rys. 9. Zmiany intensywności pasm grupy karbaminianowej (około 1740 cm⁻¹) i izocyjanianowej (około 2200 cm⁻¹) w czasie reakcji TDI z 2-EH



Rys. 10. Zmiany kształtu pasm grup: A – karbaminianowej (pasma około 1740 cm⁻¹) i B – izocyjanianowej (pasma około 2200 cm⁻¹) w czasie reakcji TDI z 2-EH

Tablica 5. Badanie przebiegu reakcji TDI:2-EH (1:1,2) w reaktorze mikroprzepływowym

Stosunek TDI:2-EH	Prędkość przepływu [cm ³ /min]	Czas reakcji [min]	Addukt 1:2	Addukt 1:1	Nieprzereagowany TDI
1:1,2	1,60	20	+	++	++
	0,80	40	+	++	+
	0,53	60	+	++	–
	0,36	90	+	++	–
	0,27	120	++	++	–

– Brak (nieobserwowana plamka na TLC)

+ Ślad (słabo widoczna plamka na TLC)

++ Obecny (wyraźna plamka na TLC)

hipotezy o dalszych, niekorzystnych reakcjach pomiędzy karbaminianoizocyjanianami (adduktami 1:1), a dikarbaminianami (adduktami 1:2). Można stąd wnioskować, że optymalnymi warunkami do reakcji TDI z 2-EH, mającej prowadzić do powstania produktów o charakterze karbaminianoizocyjanianu, które mogłyby być wykorzystane do dalszych reakcji alkoholizy lub amonolizy prowadzących do odpowiednich nierównocennie podstawionych dikarbaminianów lub karbaminianomoczników, będzie temperatura około 70°C i czas reakcji od 80 min do 120 min.

Opracowano również warunki syntezy karbaminianoizocyjanianu metodą ciągłą. Wykorzystując wyniki badań metody periodycznej, wykonano serię syntez w mikroreaktorze przepływowym (system reaktorowy firmy Syrris), wyposażonym w mikroreaktory o sumarycznej pojemności 32 ml.

Mikroreaktory umieszczone były na stacjach grzewczych, podgrzewanych elektrycznie przy pomocy płyt grzejnych w zakresie temperatur 20÷250°C, wyposażonych w próbnik temperatury PT 100 i cyfrowy wyświetlacz. W celu zapewnienia właściwego poziomu ciśnienia w przepływowym systemie mikroreaktorowym aparat wyposażony jest w kontroler ciśnienia wstecznego. Ze względu na duży wzrost ciśnienia w mikroreaktorze przepływowym w czasie reakcji prowadzonej bez udziału rozpuszczalnika, w badaniach wykorzystano 20-proc. roztwory ksyłenu, przy zachowaniu najkorzystniejszego stosunku reagentów TDI:2-EH – 1:1,2. Stwierdzono, że w temperaturze 70°C, w czasie około 1-godzinnego kontaktowania substratów następuje całkowite przereagowanie TDI. Oznacza to, że reakcja w warunkach przepływu zachodzi nieco szybciej niż prowadzona metodą periodyczną.

Podsumowanie

Zbadano możliwości prowadzenia selektywnej alkoholizy jednej z grup izocyjanianowych TDI zarówno metodą periodyczną, jak i w procesie ciągłym. Stwierdzono, że efektywny jest proces alkoholizy przebiegający przy zastosowaniu około 20-proc. nadmiaru 2-etyloheksanolu. Reakcja może być prowadzona zarówno bez rozpuszczalnika, jak i w rozpuszczalniku węglowodorowym w temperaturze 70°C. Pozwala ona na otrzymanie produktu zawierającego strukturę karbaminianoizocyjanianu, wykorzystywanego do dalszych reakcji alkoholizy lub amonolizy, w wyniku których uzyskiwane są związki z nierównocennie podstawionymi dikarbaminianami lub karbaminianomocznikami. Dla uniknięcia reakcji ubocznych, zwłaszcza ze związkami polifunkcyjnymi, istotne jest, aby

produkt ten nie zawierał struktury diizocyjanianu, natomiast pewna ilość równocennie podstawionego dikarbaminianu nie wpływa niekorzystnie na dalsze przemiany.

Istotnym czynnikiem jest również zapewnienie nadmiaru TDI w czasie dodawania alkoholu. W celu uniknięcia chwilowego nadmiaru alkoholu, który występuje w czasie wprowadzania TDI w syntezach opisanych w patentach PL 165946 [10], PL 170272 [11], PL 175758 [12], zmieniono kolejność wprowadzania reagentów.

Przedstawione w pracy wyniki badań oraz wykorzystanie opracowanej metody wytwarzania nierównocennie podstawionych dikarbaminianów i/lub karbaminianomoczników są przedmiotem zgłoszeń patentowych [16, 17].

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 10, s. 690–699

Publikacja opracowana na podstawie badań realizowanych w ramach projektu NR05-0054-10 pt. *Zastosowanie w benzynach substancji aktywnej o działaniu detergentowym, pochodnej karbaminianów* – finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- [1] Belgacem M. N., Quillerou J., Gandini A.: *Urethanes and polyurethanes bearing furan moieties-3. Synthesis, characterization and comparative kinetics of the formation of diurethanes*. European Polymer Journal 1993, vol. 29, pp. 1125–1130.
- [2] Cordeiro N., Belgacem M. N., Gandini A., Neto C. P.: *Urethanes and polyurethanes from suberin: 1. Kinetic study*. Industrial Crops and Products 1997, vol. 6, pp. 163–167.
- [3] Entelis S. G., Nesterov O. V.: *Kinetics and mechanism of the reaction of isocyanates with compounds containing "active" hydrogen*. Russian Chemical Reviews 1966, vol. 35, no. 12, pp. 917–929.
- [4] Gaca J., Sulewski M.: *Biopaliwa i biokomponenty – fakty i mity*. www.biodiesel.ugu.pl/publikacje/1.pdf (dostęp: grudzień 2013).
- [5] Jaskulski J., Mikoda P., Lasocha J.: *System EGR a zmniejszenie emisji substancji szkodliwych*. Czasopismo Techniczne M, Wyd. Politechniki Krakowskiej, z. 7-M/2008, <http://suw.biblos.pk.edu.pl/downloadResource&mId=139864> (dostęp: grudzień 2013).
- [6] Krasodomski W., Krasodomski M., Ziemiński L.: *Karbaminiany i pochodne mocznika jako dodatki uszlachetniające do paliw*. Przemysł Chemiczny 2013, nr 1, s. 90–95.
- [7] [Mojeauto.pl](http://www.mojeauto.pl): *Słownik motoryzacyjny. EGR. Exhaust Gas Recirculation, system recyrkulacji spalin*, <http://www.mojeauto.pl/Technika/EGR,d,86053.html> (dostęp: grudzień 2013).
- [8] Patent PL 153996 (29.07.1994) ITN: *Sposob wytwarzania dikarbaminianowych dodatków detergentyjnych do benzyn silnikowych*.
- [9] Patent PL 164413 (29.07.1994) ITN: *Sposob wytwarzania wielofunkcyjnego dodatku detergentowego do benzyn silnikowych*.
- [10] Patent PL 165946 (31.05.1995) ITN: *Sposob otrzymywania substancji aktywnej dodatku detergentowego do paliw węglowodorowych*.
- [11] Patent PL 170272 (29.11.1996) ITN: *Uniwersalny dodatek detergentowy do benzyn silnikowych*.
- [12] Patent PL 175758 (26.02.1999) ITN: *Wielofunkcyjny dodatek do benzyn silnikowych*.
- [13] Sarin A.: *Biodiesel: Production and Properties*. The Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 140–167.
- [14] Stepień Z.: *Przyczyny i skutki tworzenia wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach silnikowych układów wysokociśnieniowego wtrysku paliw*. Nafta-Gaz 2013, nr 3, s. 256–262.
- [15] Zak G., Lenyk M.: *Badanie właściwości powierzchniowych nowych dodatków detergentowo-dyspergujących i demulgujących*. Nafta-Gaz 2010, nr 9, s. 825–834.
- [16] Zgłoszenie patentowe pol. (2013) P-406549.
- [17] Zgłoszenie patentowe pol. (2013) P-406672.



Dr Wojciech KRASODOMSKI
 Adiunkt, kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



Prof. nzw. dr Michał KRASODOMSKI
 Główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: michal.krasodomski@inig.pl



Dr Leszek ZIEMIŃSKI
 Adiunkt, kierownik Zakładu Dodatków i Nowych
 Technologii Chemicznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: ziemianski@inig.pl