

6. Procesi proizvodnje sirovinskih komponenti za organsku sintezu

Sirovinske komponente za organsku sintezu su sljedeće skupine kemijskih spojeva:

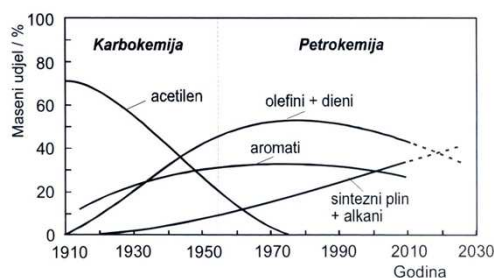
- ✓ **alkani** (parafini)
- ✓ **alkeni** (olefini)
- ✓ **aromatski ugljikovodici**
- ✓ **etin** (acetilen)
- ✓ **sintezni plin** ($\text{CO} + \text{H}_2$)

- dobivaju iz: **petrokemijskih** sirovina (nafta i prirodni plin) - **petrokemija**
- nepetrokemijskih sirovina (ugljen, drvo) - **karbokemija**

Petrokemija je grana kemije i kemijskog inženjerstva koja proučava reakcije i procese dobivanja i svojstva proizvoda na temelju naftnih prerađevina i prirodnog plina, a *koji ne služe kao goriva i maziva*.

Nazivi **petrokemija** i **petrokemikalije** označavaju procese i proizvode s obzirom na podrijetlo sirovine a ne homologni niz ili povezanu skupinu kemijskih spojeva.

Temeljne sirovine organske kemijske industrije - razvitak i uporaba



Više od 98 % temeljnih sirovinskih komponenti za organsku sintezu danas se dobiva iz **nafte** i **prirodnog plina**, stoga je **petrokemijska proizvodnja** postala istoznačnicom za **temeljnu organsku kemijsku proizvodnju**.

Petrokemiji pripadaju i neki **anorganski** spojevi - amonijak i urea jer se njihova proizvodnja temelji na prirodnom plinu kao osnovnoj sirovini, kao i tehnički ugljik (čaga) i sumpor.

Podjela temeljnih sirovina, međuproizvoda i proizvoda petrokemijske industrije

Početni proizvodi	Međuproizvodi	Proizvodi
Zemni plin: metan (C_1)	sintezni plin, ugljikov monoksid, vodik, metanol, amonijak, urea, formaldehid, octena kiselina, klorirani metan	a) <i>polimerni materijali</i> - plastomeri - elastomeri (kaučuk i guma) - sintetička vlakna
α-Olefini: etilen (C_2)	acetaldehid, vinil-klorid, vinil-acetat, etilen-oksidi, etilen-glikol, etanol, etil-benzen	b) <i>sintetička goriva</i> - proizvodi Fischer-Tropschove sinteze
propilen (C_3)	akrilonitril, izopropanol, propilen-oksidi, izopropil-benzen	c) <i>lijekovi</i>
butan (C_4) [*]	anhidrid maleinske kiseline, buten, metil- <i>terc</i> -butil eter, <i>terc</i> . butanol	d) <i>mineralna gnojiva</i>
buteni (C_4)	kloropren, diaminobutan, butandiol, ciklododekatrien	e) <i>detergenti i kozmetika</i>
butadien (C_4)		f) <i>ljepila i veziva</i>
Aromati: benzen (C_6)	cikloheksan, stiren, fenol, anilin, anhidrid maleinske kiseline	g) <i>bojila</i>
toluen (C_7)	izocijanati, trinitrotoluen	h) <i>pesticidi i insekticidi</i>
ksileni (C_8)	tereftalna kiselina, izoftalna kiselina, anhidrid ftalne kiseline	i) <i>eksplozivi</i>
		j) <i>sintetička maziva</i>
		k) <i>otapala</i>
		l) <i>dodatci (aditivi)</i>

* Butan ne pripada skupini α -olefina, ali se pri njihovom dobivanju uvijek nalazi u smjesi

6.1. Proizvodnja alkana

Niži alkani (parafini) C_1 - C_5

Zasićeni C_1 - C_5 ugljikovodici proizvode se iz:

- prirodnoga plina
- rafinerijskih plinova

Glavni sastojak prirodnoga plina je metan. Od nižih alkana tu su još plinovi etan, propan i butan. Oznaka C_{5+} odnosi se na pentan i alkane više od pentana, koji spadaju u red benzinskih ugljikovodika.

Sastav prirodnoga plina iz različitih izvora

Sastav/mol %	Slochteren (suhi)	Leman Bank (suhi)	Libyan (kondezirani)
CH_4	81,76	95,05	66,8
C_2H_6	2,73	2,86	19,4
C_3H_8	0,38	0,49	9,1
C_4H_{10}	0,13	0,17	3,5
C_{5+}	0,17	0,11	1,2
CO_2	0,87	0,04	/
N_2	13,96	1,26	/
He	<0,01	0,02	/

Sastav tipičnih rafinerijskih plinova

Sastav/ mas. %	Atmosferska destilacija	Katalitičko reformiranje	FCC	Hidrokreiranje	Parno kreiranje	
					Laki benzin	Plinsko ulje
H ₂	/	1,5	0,6	1,4	1,2	1,3
C ₁	8,5	6,0	7,9	21,8	17,4	19,6
C ₂	15,4	17,5	11,5	4,4	7,0	3,5
C ₂₌	/	/	3,6	/	33,3	38,01
C ₃	30,2	31,5	14,0	15,3	0,7	19,7
C ₃₌	/	/	16,4	/	27,0	/
C ₄	45,9	43,5	21,8	57,1	/	/
iC ₄₌	/	/	24,2	/	13,4	16,9
C ₄₌	/	/	/	/	/	/
iskorištenje/ %mas.	9,2	20,0	16,5	14,5	72,8	59,6

U svim gore navedenim procesima dobiva se rafinerijski plin kao plinska smjesa. Ako se iz smjese žele dobiti pojedinačne komponente, smjesu treba prevesti u kapljevinu (tlačenjem i ekspanziranjem), nakon čega slijedi rastavljanje ukapljene smjese frakcijskom destilacijom.

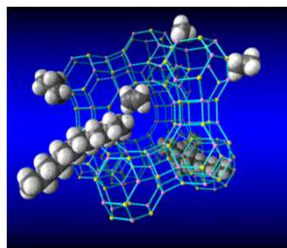
Viši alkani (C₁₀-C₁₃, C₁₄-C₁₈, C₂₅-C₃₀)

n- alkani su jedini kemijski intermedijari koji se mogu izolirati iz primarnih frakcija sirove nafte (naftnih derivata) jednostavnim fizikalnim postupcima. Dva postupka se koriste komercijalno:

- ✓ **Selektivna adsorpcija na sintetičkim zeolitima** (molekularna sita) za dobivanje: C₁₀-C₁₃ parafina iz petroleja
C₁₄-C₁₈ parafina iz plinskog ulja.
- ✓ **Deparafinacija baznih ulja** za dobivanje C₂₅-C₃₀ *n*-parafina (voskova).

Obje su metode fizikalni procesi i zasnovane su na razlici promjera n -parafina ($4,9 \cdot 10^{-10}$ m) te izo -parafina, naftena i aromata (svi promjeri veći od $5,6 \cdot 10^{-10}$ m). U procesu «sijanja» adsorbent je kristalni alumosilikat koji se u Na/Ca obliku sastoji od velikih unutrašnjih šupljina koje zaustavljaju samo molekule promjera do $5 \cdot 10^{-10}$ m, pa samo n -parafini iz odgovarajuće frakcije mogu ući u unutrašnje šupljine sita dok se ostali ugljikovodici neće adsorbirati.

Sirovina (**petrolej** ili **plinsko ulje**) propušta se pod konstantnim tlakom kroz molekularno sito. Kada se završi adsorpcija n -parafina, u sustav se ubaci inertni plin, kojim se s površine sita uklone svi spojevi koji nisu n -parafini.



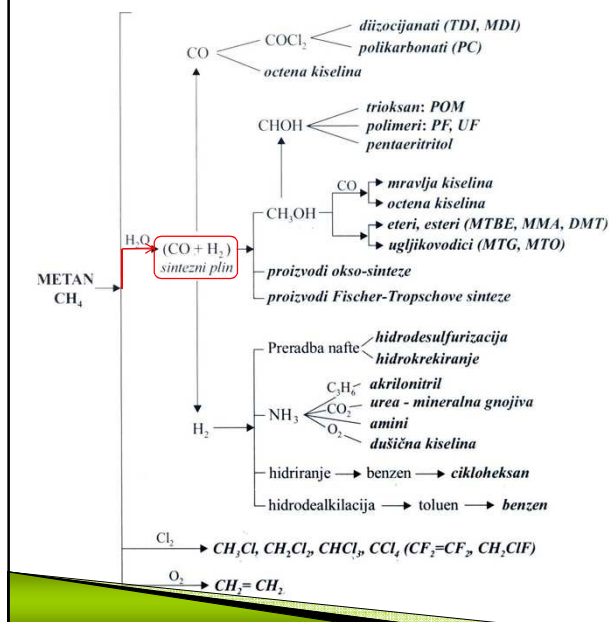
Sito sada sadrži samo n -parafine koji će se pomoću n -pentana izbaciti iz sita.

n -parafini i rafinatna struja šalju se na konvencionalne destilacijske kolone radi uklanjanja pentana i dobivanja čistog n -parafinskog produkta.

Parafini dobiveni iz petroleja služe za proizvodnju detergenata (npr. linearni alkilbenzen sulfonat).

Parafini iz plinskog ulja se:

- polikloriraju da se proizvedu sekundarna omekšavala za PVC
- monokloriraju nakon čega slijedi dehidrokloriranje da se dobiju n -olefini koji se također upotrebljavaju u proizvodnji detergenata

Najvažniji proizvodi na temelju metana:**6.1.1. Sintezni plin**

Sintezni plin je smjesa ugljikova monoksida i vodika ($\text{CO} + \text{H}_2$), različitih omjera. Naziv mu potječe od njegove uporabe u brojnim sintezama kemijskih proizvoda.

Dobiva se iz metana iz prirodnog plina (u SAD i u većini Europe), a zemlje koje nemaju prirodnog plina proizvode ga iz lakog benzina.

Sintezni plin se može zapravo proizvoditi iz:

- ✓ svakog **ugljikovodika** (i iz destilacijskog ostatka nafte)
- ✓ iz gotovo svakog **ugljičnog materijala** koji uključuje ugljen, treset, drvo, biomasu, poljoprivredne ostatke te iz gradskog čvrstog otpada.

Ugljen je bio važna sirovina za njegovu proizvodnju do 1960. Za vrijeme II. svjetskog rata upotrebljavao se u Njemačkoj da osigura sintezni plin za proizvodnju goriva i kemikalija pomoću Fischer-Tropschovog procesa. Danas se ista tehnologija koristi u Južnoj Africi, a također se ugljen plinificira u Kini.

Izravno se sintezni plin najviše upotrebljava:

- ✓ za sintezu **metanola**
- ✓ u procesima **hidroformilacije** (okso-alkoholi)
- ✓ za dobivanje **smjese ugljikovodika** Fischer-Tropschovim sintezama.

Sintezni plin se može rastaviti na komponente:

- ✓ **ugljikov monoksid** - najviše se upotrebljava u procesima **karbonilacije**
- ✓ **vodik** - za sintezu **amonijaka**.

6.1.1.1. Procesi dobivanja sinteznog plina

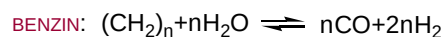
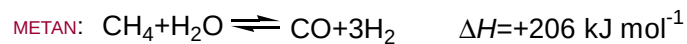
- ovise o dostupnosti sirovine i razvitku tehnološkog procesa

I. PARNO REFORMIRANJE

Najvažniji postupak dobivanja sinteznog plina:

- od nižih ugljikovodika (metana, benzina) uz dodatak vodene pare
- endotermnom reakcijom
- uz katalizatore, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
- pri visokoj temperaturi 700-800°C i tlaku oko 20 bara

Temeljne reakcije



PROCES:

Ukupni proces parnog reformiranja sastoji se od dvije cjeline:

A) uklanjanje sumporovih spojeva iz metana $S < 1 \text{ mg kg}^{-1}$

- najdjelotvorniji je postupak hidrosulfurizacije prirodnog plina

S-spojevi + H_2 (katalizator: $CoO + MoO_3 / Al_2O_3$) $\rightarrow H_2S$

- uklanjanje H_2S sa ZnO ili Fe-kelatom $\rightarrow S^0$

B) Pretvorba metana

Procesni parametri

sirovina $CH_4/H_2O/CO_2 = 1/3,3/0,24$

$T = 800-900^\circ C$

$p = 20 \text{ bara}$

prostorna brzina = 1000 h^{-1}

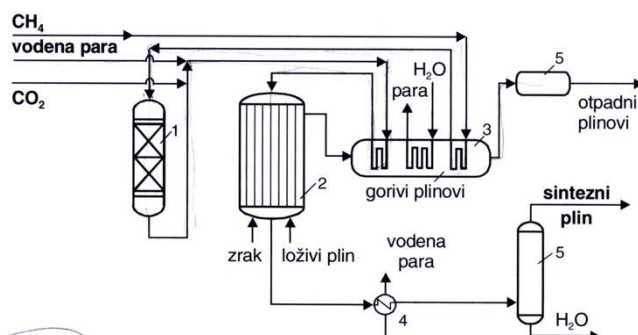
iskoristivost > 99 %

Procesna shema:

A) uklanjanje sumporovih spojeva

- prirodni plin tlači se na radni tlak (10-30 bara)
- predgrijava u koloni s izlaznim plinovima ($350-400^\circ C$)
- uklanjaju sumporovi spojevi (hidrosulfurizacija).

- 1 - reaktor za hidrosulfurizaciju
- 2 - cijevni reaktor (reformator)
- 3 - predgrijač
- 4 - izmjenjivač topline
- 5 - kondenzator

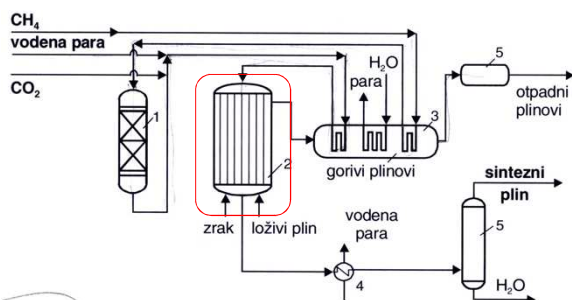


Shema procesa dobivanja sinteznog plina od metana

Procesna shema:**B) pretvorba metana**

Proces pretvorbe (reformiranja) odvija se u cijevnom reaktoru uz katalizator Ni (Ni-Mo) na nosačima MgO ili Al₂O₃. Reaktorske cijevi ispunjene su granulama katalizatora. Reakcijska smjesa se zagrijava, prvo neizravno izmjenjivačima topline, a zatim izravno plinovima izgaranja smjese zraka i gorivog plina. Postiže se temperatura oko 800°C.

U reakcijsku smjesu dodaje se vodena para u stehiometrijskom suvišku čime se gotovo potpuno sprječava taloženje koksa na česticama katalizatora.



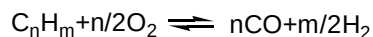
Dobiveni sintezni plin hladi se vodom u izmjenjivačima topline uz nastajanje vodene pare.

Shema procesa dobivanja sinteznog plina od metana

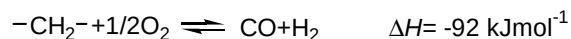
II. PROCES DJELOMIČNE OKSIDACIJE

- proces nepotpunog izgaranja
- sirovina: metan, plinsko ulje, čak i sirova nafta

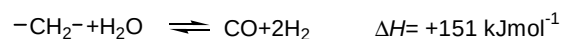
Budući da teže frakcije sadrže veće udjele sumporovih spojeva njihovo uklanjanje nije ekonomično, stoga su prihvatljivi samo nekatalitički procesi.

Temeljne reakcije:**- djelomična oksidacija**

odnosno

**- reakcija hidratacije**

odnosno



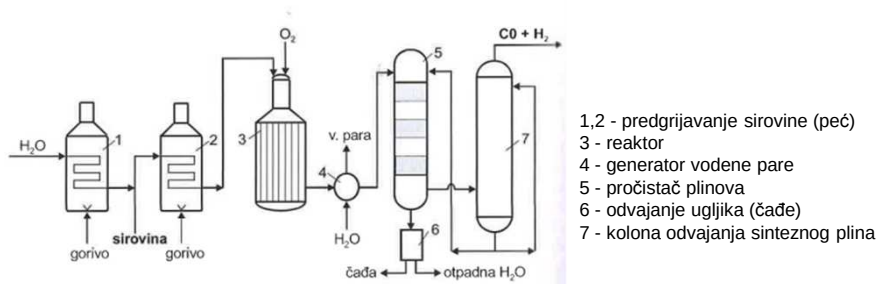
Proces teče uz samozagrijavanje reakcijskom toplinom

$T = 1200-1500^\circ\text{C}$

$p = 30-80 \text{ bara}$

Procesna shema:

Najpoznatiji su procesi *Shell* i *Texaco*. Ostatak destilacije nafte, loživo ulje, tlačí se na 40-100 bara, zagrijava izravno s gorivim plinom u cijevnoj peći i raspršuje u smjesi vodene pare (predgrijane na oko 400°C). Smjesa se uvodi u reaktor u kojeg se dozira kisik. Temperatura u reaktoru je oko **1500°C**. Nastali reakcijski plinovi hlade se u izmjenjivačima topline (parni kotao), a zatim prolaze kroz grijač pojne vode gdje se hlade do rosišta, ispiru vodom (odvaja čađa), i plin pročišćava filtriranjem. Naknadno se provodi potpuno čišćenje dobivenog sinteznog plina, posebno od kiselih plinova (H_2S , CO_2 , COS), na isti način kao čišćenje prirodnog plina.

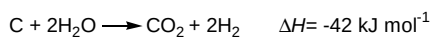
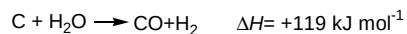


Shema procesa parcijalne oksidacije loživog ulja

III. UPLINJAVANJE UGLJENA

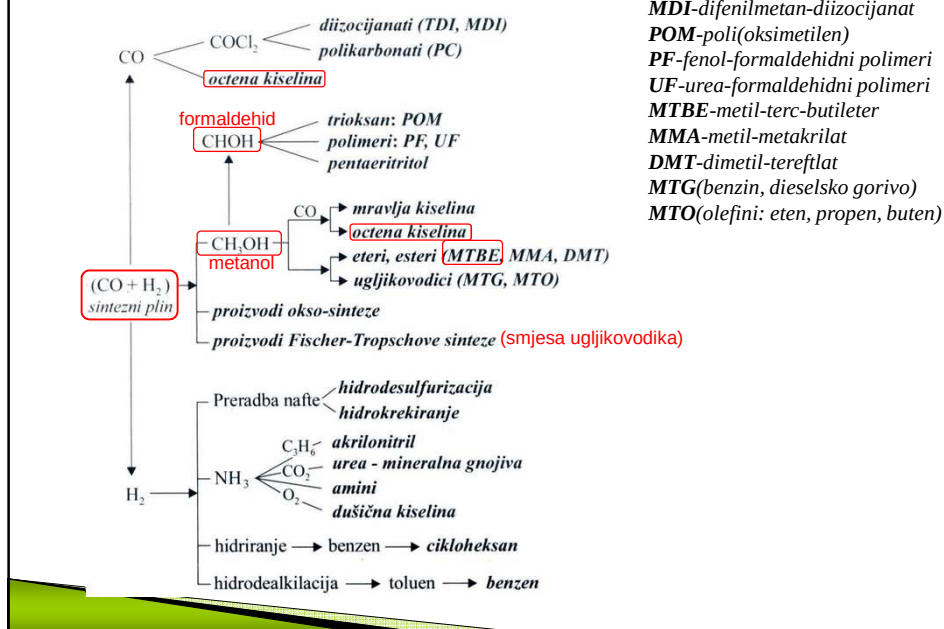
Uplinjavanje (rasplinjavanje, plinifikacija) ugljena bio je najzastupljeniji proces dobivanja gorivog, tzv. **vodenog plina** do 1960. godine, a danas služi za dobivanje sinteznog plina.

Nastaje djelovanjem vodene pare na čvrsto gorivo pri temperaturi oko 1000°C. Dio ugljena u potpunosti izgara (zato se postupak provodi uz smjesu $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=1/1$) što osigurava toplinu za endotermnu reakciju nastajanja smjese CO/H_2 .

Temeljne su reakcije:

Potrebna je vrlo visoka temperatura procesa (900 – 1000°C) za odgovarajuću ukupnu brzinu reakcije. Premda je cijena ugljena niska prema drugim sirovinama proces je ekonomski isplativ samo uz vrlo velike proizvodne kapacitet i daljnju pretvorbu sinteznog plina npr. Fischer-Tropschovom sintezom.

6.1.1.2. Primjena sinteznog plina



Odvajanje čistih komponenti iz sinteznog plina

Osim izravne primjene, prirodni plin je preko sinteznog plina također i najzastupljeniji izvor dobivanja **vodika** i **ugljikova monoksida**.

Vodik se sve više upotrebljava u velikom broju kemijskih procesa:

- **preradi nafte** (hidrodesulfuracija i hidrokreiranje)
- **petrokemijskim procesima** (proizvodnji amonijaka, dobivanju cikloheksanona hidrogenacijom benzena, dobivanju benzena hidrodealkilacijom toluena)
- **gorivnim člancima** (gorivo budućnosti).

Vodik se proizvodi ili dobiva kao sporedni produkt u procesima:

- parnog reformiranja ili parcijale oksidacije prirodnog plina (metana) i nižih ugljikovodika (benzina) i odvajanja vodika iz sinteznog plina
- katalitičkog reformiranja benzina
- elektrokemijskom ili toplinskom razgradnjom vode

Vodik se iz sinteznog plina može odvojiti:

- niskotemperaturnim, kriogenim odvajanjem

Proces se temelji na hlađenju sinteznog plina do niskih temperatura i zatim odvajanju plinovitog, nekondenziranog vodika ($T_v = -252^\circ\text{C}$) od ukapljenog ugljikova monoksida ($T_v = -191,5^\circ\text{C}$).

- membranskim odvajanjem

Princip rada separatora polupropusnom membranom osniva se na razlici u "relativnim propusnim brzinama" komponenti. Ta je brzina znatno veća za vodik nego za ugljikov monoksid.

- adsorpcijskim odvajanjem uz promjenu tlaka

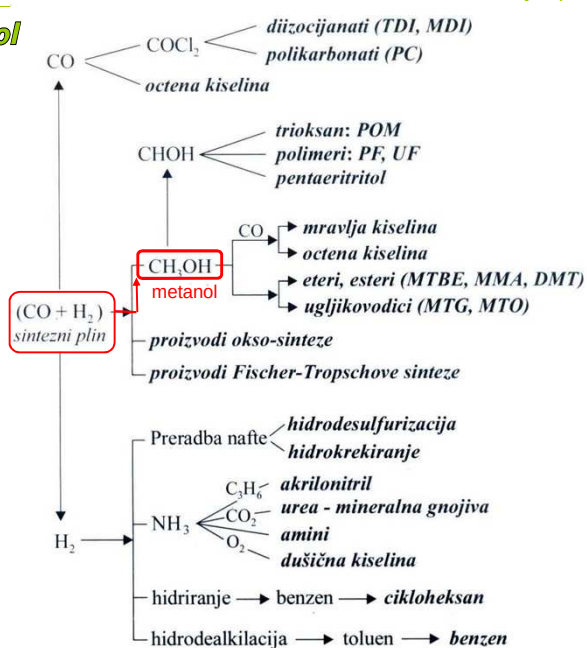
Postupak je odvajanja plinova naizmjeničnom adsorpcijom i desorpcijom na čvrstom adsorbentu (zeolitna molekularna sita, aktivni ugljen,...). Temelji se na razlici jakosti adhezije plinskih komponentata, koja je u skladu s njihovom molekulnom strukturom. Veću sklonost adsorpciji imaju polarne molekule i molekule manje hlapljivosti od nepolarnog i lako hlapljivog vodika.

Pri ovim procesima, uz vodik se odvajaju i **ugljikov monoksid**, ali najzastupljeniji proces dobivanja CO iz sinteznog plina je proces povratnog kompleksiranja, koji se provodi dvama procesima:

- u vodenoj otopini s Cu-solima

- u otopini toluena s $\text{CuCl} \cdot \text{AlCl}_3$

6.1.2. Metanol



Metanol, CH_3OH , $T_v = 65^\circ\text{C}$

- jedan od najvažnijih alifatskih proizvoda organske kemijske industrije

Primjena metanola:

- 85 % u **kemijskoj industriji** za dobivanje velikog broja proizvoda
 - formaldehid (36 %)
 - MTBE (28 %)
 - octena kiselina (10 %)
 - kao otapalo (4 %)
 - metil-metkriat, MMA (28 %)
 - dimetil-tereftalt (2,3 %)
- 25 % **kao gorivo** (energent)

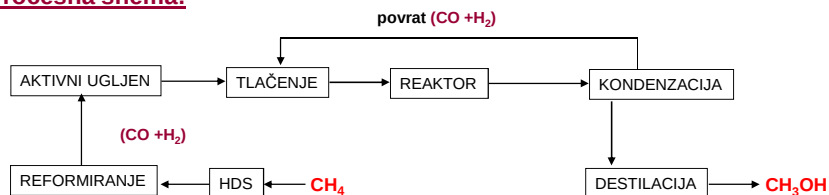
Proizvodnja metanola:

- do 1920. suhom destilacijom drveta
- od 1923. od vodenog plina (iz sinteznog plina)
- danas isključivo od sinteznog plina

Temeljne reakcije:



- reakcijskoj smjesi dodaje se CO_2 jer se time smanjuje ukupna reakcijska toplina i tako olakšava održavanje izotermnih uvjeta

Procesna shema:

Shematski prikaz dobivanja metanola od sinteznog plina, uz prethodno uklanjanje sumporovih spojeva procesom hidrodesulfurizacije (HDS) i nečistoća adsorpcijom na aktivnom ugljenu.

Dva su temeljna postupka sinteze metanola:

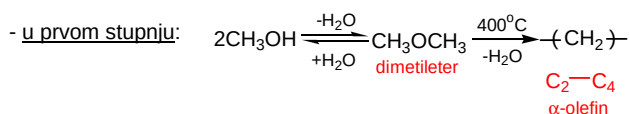
- **visokotlačni**: katalizator $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, $p=250\text{-}350$ bara, $T=340\text{-}390^\circ\text{C}$
(BASF, Njemačka, Foster-Weeler, SAD)
- **niskotlačni**: katalizator $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $p=20\text{-}100$ bara, $T=230\text{-}270^\circ\text{C}$
(ICI, Engleska; Lurgi, Njemačka), moderniji i ekonomičniji postupak

Tvrtke ICI i Lurgi razvile su najznačajnije niskotlačne postupke koji se međusobno razlikuju izvedbom reaktora kojima se osigurava potpuna izmjena topline vrlo egzotermne reakcije, odnosno osiguravaju izotermni uvjeti procesa.

Primjena metanola za proizvodnju goriva i α -olefina

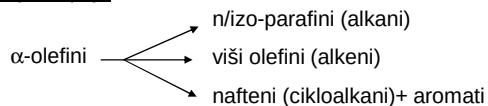
Novija primjena metanola:

- izravna pretvorba u smjesu ugljikovodika, koji su komponente benzinskog goriva, i to procesima
 - ✓ **MTG**, engl. *methanol to gasoline*
 - ✓ **MTO**, engl. *methanol to olefine*, uz zeolitne katalizatore.



Ravnotežna smjesa metanola, etera i vode prevodi se u α -olefine.

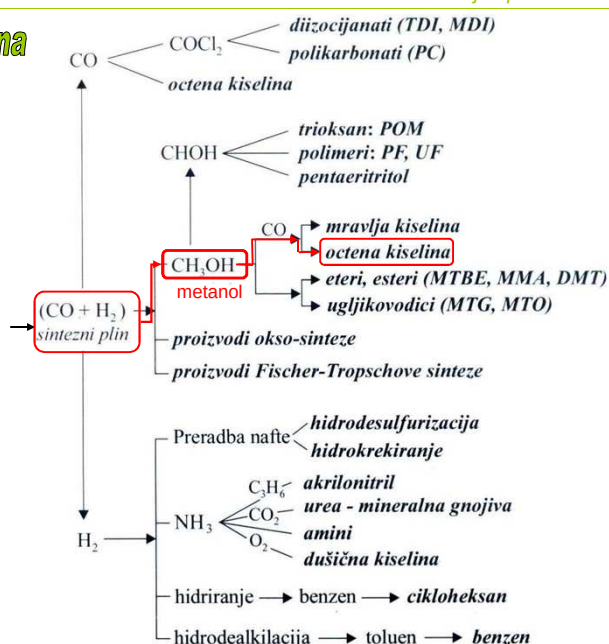
- u drugom stupnju stupnju:



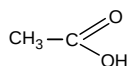
Reakcija je vrlo egzotermna $\Delta H = -1740 \text{ kJ kg}^{-1}$ reagiranog metanola

- komercijalna proizvodnja benzina MTG procesom u cijevnom reaktoru započela je 1986. g., američka tvrtka Mobil Oil Co. u Novom Zelandu
- MTO proces usavršila je tvrtka Union Carbide Co.
- sastav proizvoda ovisi o upotrebljenom katalizatoru

6.1.4. Octena kiselina



Octena kiselina, CH_3COOH , $T_v=118^\circ\text{C}$



- najvažnija karboksilna kiselina, pri $16,6^\circ\text{C}$ očvršne u kristalnu masu sličnu ledu, pa odatle i naziv za bezvodnu octenu kiselinu ledena octena kiselina

Najvažnija primjena octene kiseline je za proizvodnju:

- vinil-acetata (40 %)
- celuloznog-acetata (15 %)
- otapalo (proizvodnja tereftalne kiseline) (12 %)
- pentaeritritola (8 %)
- estera: izopropil, butil i dr. (15 %)
- anhidrid octene kiseline (13 %)

- dobiva se:

- ✓ sintetičkim metodama
- ✓ fermentacijom voćnog etanola (za prehrambene potrebe; 6-9%-tna vodena otopina octene kiseline=ocat)

Sintetičke metode dobivanja octene kiseline temelje se na sljedećim procesima:

I. Acetaldehidni postupak

- najvažniji do 1980. godine
- temelji se na oksidaciji etilena u acetaldehid, a zatim na oksidaciji acetaldehida u octenu kiselinu

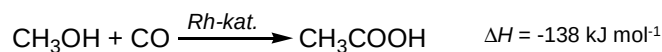
II. Oksidacija ugljikovodika

- sirovina su jeftini α -olefini, osobito buteni
- reakcija se odvija u dva stupnja : prvo acetiliranje ugljikovodika, a zatim oksidacija u octenu kiselinu
- proces nije ekonomičan

III. Karbonilacija metanola

- najvažniji proces dobivanja octene kiseline (80 % svjetske proizvodnje)

Temeljne reakcije:



- proces se odvija u kapljevitoj fazi, u uvjetima homogene katalize, uz blage uvjete (niski tlak), velika je selektivnost reakcije

Procesna shema:

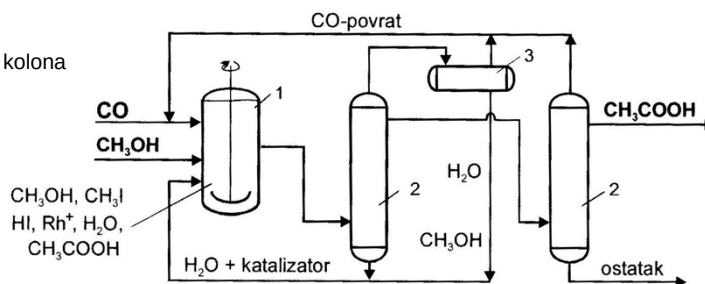
Proces karbonilacije metanola razvila je tvrtka Monsanto Chem. Co., SAD.

Preduvjet ekonomičnosti procesa je sprječavanje gubitka vrlo skupog Rh-katalizatora tijekom procesnih operacija.

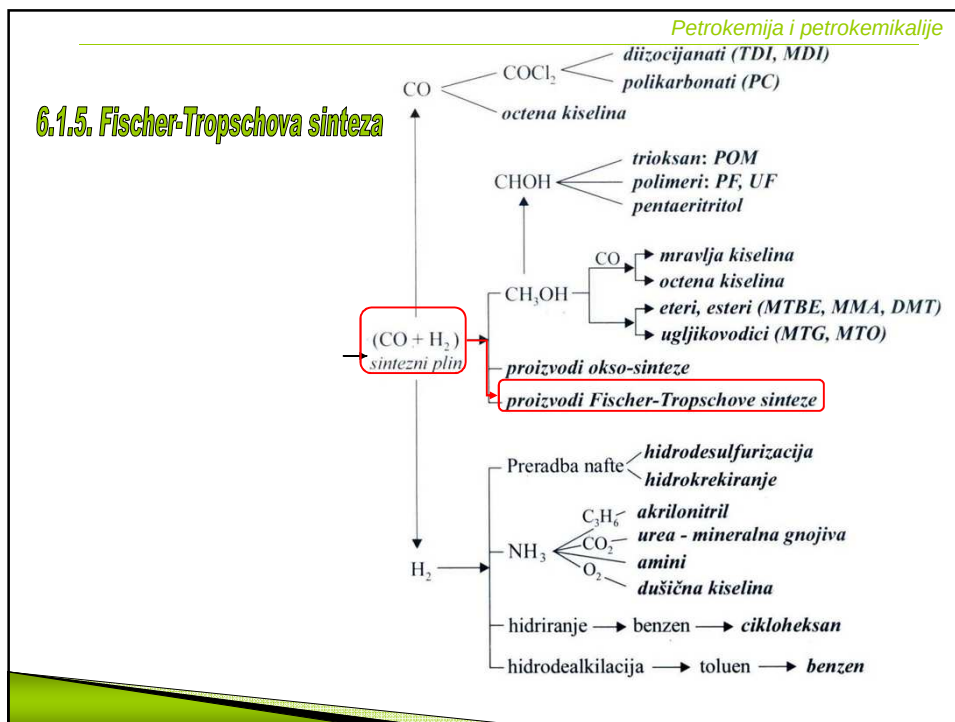
Metanol i stehiometrijski višak ugljikova monoksida stalno se doziraju u reaktor u kapljevitoj fazi pri temperaturi 150 °C i tlaku 30 bara. Destilacijom reakcijske smjese prvo se s dna kolone odvaja koncentrirana vodena otopina katalizatora, a s vrha kolone preko odjelivača odvajaju se CO i smjesa voda/metanol i vraćaju u reaktor. Daljnjom destilacijom u nekoliko serijskih kolona dobiva se 99,8 %-tna octena kiselina.

Nedostatak postupka je vrlo korozivna otopina joda, pa svi uređaji moraju biti od vrlo skupog nekorodirajućeg čelika legiranog Mo i Ni.

- 1 - reaktor
- 2 - destilacijska kolona
- 3 - odjeljivač



Shematski prikaz procesa proizvodnje octene kiseline



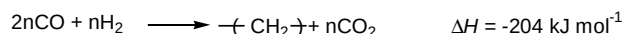
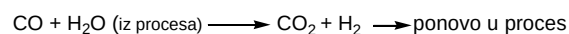
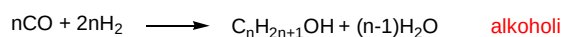
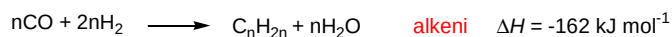
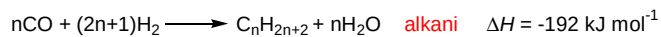
Petrokemija i petrokemikalije

Fischer-Tropschova sinteza

- naziv za postupak dobivanja smjese alifatskih ugljikovodika katalitičkom reakcijom sinteznog plina ($\text{CO} + \text{H}_2$), odnosno postupak dobivanja sintetskog benzina i dieselskog goriva iz sinteznog plina

Franz Fischer (1887-1947) - profesor na Berlinskom sveučilištu i ravnatelj Instituta za istraživanje ugljena
 Hans Tropsch (1889-1935) - suradnik

Proces se intenzivno razvijao između dva rata i radio je uspješno na velikoj skali u Njemačkoj tijekom II. svjetskog rata.

Temeljne reakcije:

- sve su reakcije egzotermne
- primarni produkti su ravnolančani ugljikovodici, manji udjel granatih nastaje izomerizacijskim reakcijama
- nastaje također i nešto oksid-spojeva, alkohola i kiselina

Rezultat sinteze je smjesa nalik nafti koja se može upotrijebiti kao gorivo i kemijska sirovina.

Prednosti FTS procesa:

- ✓ Dobivena goriva ne sadrže aromatske ugljikovodike
- ✓ teški metali se izdvajaju u procesu uplinjavanja
- ✓ mogućnost proizvodnje goriva (čisti vodik) za gorivne članke (elektrokemijske motore)
- ✓ prema izračunima, ukoliko se sintezni plin proizvodi od ugljena, tada su sadašnje rezerve ugljena (procjena $985 \cdot 10^9 \text{ t}$) dostatne za proizvodnju kapljevih ugljikovodika, po sadašnjoj potrošnji, za nekoliko stotina godina

Usprkos prednostima FTS proces je skup.

Koks je čvrst, stoga su reaktori veliki, mehanički složeni i skupi, cijena održavanja je visoka.

Proizvodnja alkena

Alkeni (olefini) kao ishodne sirovinske komponente za organsku kemijsku industriju proizvode se iz sljedećih izvora:

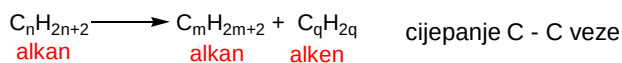
1. **Rafinerijskih plinova** katalitičkoga i toplinskog kreiranja, plinova koksiranja i loma viskoznosti (razdvajanjem plinske smjese).
2. **Pirolizom ugljikovodika (parnim kreiranjem):**
 - ✓ **lakog benzina** - provodi se prvenstveno u svrhu proizvodnje etilena, ali nastaju i drugi olefini. Ako se želi proizvesti propilen, butadien itd. kreira se «teža» sirovina.
 - ✓ **nižih alkana** (C_2-C_4) iz LNG ili LPG prvenstveno radi dobivanja etilena, ali mogu se proizvesti i propilen, n- i izo - butileni, butadien.
 - ✓ **n- $C_{25}-C_{30}$ voskova** radi proizvodnje linearnih C_6-C_{20} α -olefina
3. **Dehidriranjem parafina**
4. **Oligomerizacijom** nižih alkena (etilena, propilena, butena, izobutena)

Piroliza ugljikovodika (parno kreiranje)

- najznačajniji proces petrokemijske proizvodnje
- izvor većine temeljnih organskih industrijskih sirovina:
 - ✓ α -olefina (etilena, propilena, izobutilena)
 - ✓ butadiena
 - ✓ aromatskih ugljikovodika (benzena, toluena, ksilena)
- pripada skupini visokotemperaturnih kemijskih procesa nekatalizirane toplinske razgradnje ugljikovodika i provodi se pri visokim temperaturama (750-900°C), uz približno normalan tlak

Pri navedenim uvjetima uglavnom se odvijaju endotermne reakcije:

- ✓ **cijepanja** (engl. *cracking*) jedne ili više kovalentnih veza C-C u molekulama ugljikovodika, mehanizmom slobodnih radikala, uz nastajanje većeg broja manjih molekula
- ✓ **dehidrogenacije**, cijepanje veze C-H u molekulama ugljikovodika.



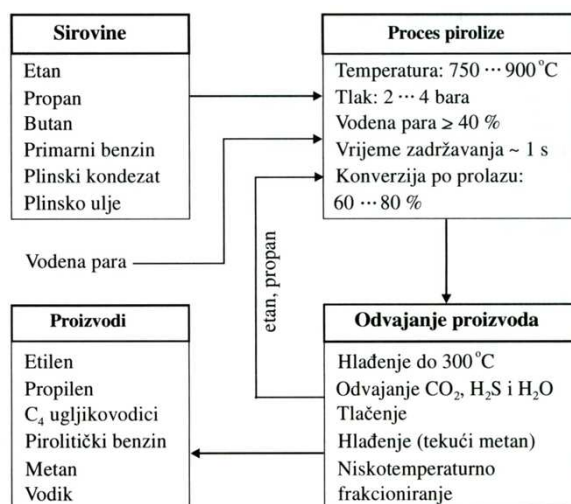
Pored temeljnih reakcija nastajanja olefina odvijaju se i sporedne reakcije izomerizacije, ciklizacije, polimerizacije i niz reakcija ciklodehidrogenacije, koje dovode do nastajanja koksa.

Sirovini (etanu ili smjesi ugljikovodika) dodaje se **vodena para** kojom se smanjuje njihov parcijalni tlak i nastajanje sporednih proizvoda, stoga se i proces naziva *parno krekiranje* ili *parna piroliza*.

Postupkom pirolize nastaju sljedeći **proizvodi**:

etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	butadien	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
propilen	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	vodik	H_2
1-buten	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	metan	CH_4
2-buten	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	pirolitički benzin	C_{5+}
izobuten	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(pretežno aromati)	

- najveću primjenu imaju etilen i propilen
- metan i vodik se odvajaju i služe kao sirovine u drugim procesima
- etan i propan se vraćaju u proces



Schema procesa pirolize ugljikovodika uz vodenu paru

Vrsta sirovine i iskoristivost na etilenu u procesu parnog krekiranja ugljikovodika

Sirovina		Iskoristivost (masasirovine/ masa etilena)
Vrsta	Izvor	
1. Etan	prirodni plin, rafinerijski plinovi	1,25
2. Propan	prirodni plin, rafinerijski plinovi	2,4
3. <i>n</i> -Butan	prirodni plin, rafinerijski plinovi	2,5 - 3,0
4. Propan/butan(UNP)	prirodni plin, rafinerijski plinovi	2,4 - 3,0
5. Plinski kondenzat	nalazišta prirodnog plina	3,0 - 3,5
6. Rafinat	sporedni proizvodi pri izdvajanju aromata iz reformat benzina	3,0 - 3,5
7. Primarni benzin	frakcija prerade nafte ($T_v=20-200^{\circ}\text{C}$)	3,0 - 4,0
8. Plinsko ulje	frakcija prerade nafte ($T_v=260-370^{\circ}\text{C}$)	4,0 - 5,0

Najveći prinos na etilenu nastaje dehidrogenacijom (pirolizom) etana, ali zbog njegova nedovoljnog izvora upotrebljavaju se i druge sirovine, najčešće primarni benzin.

*prije razvitka procesa pirolize etilen se dobivao:

- parcijalnom hidrogenacijom acetilena
- dehidracijom etanola
- odvajanjem iz koksnog plina

Toplinska postojanost ugljikovodika ovisi o njihovoj strukturi, vrsti i zastupljenosti određenih kemijskih veza, a raste u nizu:

alkani < cikloalkani < aromati < višeciklički aromati

Ukupni proces pirolize ugljikovodika, ovisno o vrsti sirovine, reaktorskoj izvedbi i postupcima odvajanja proizvoda dijele se u dvije cjeline:

1. procesi pirolize

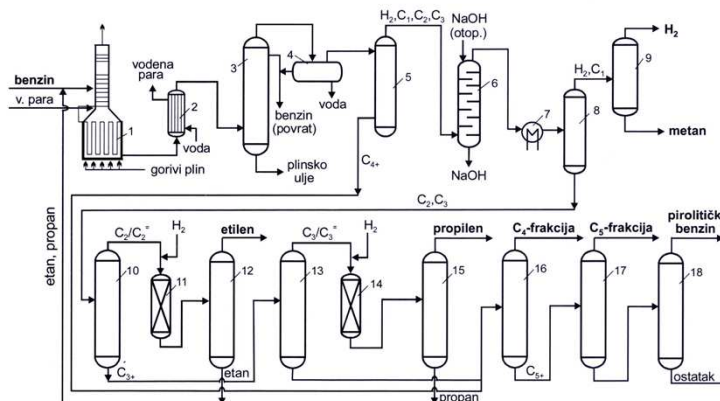
- ✓ proces u cijevnom reaktoru
- ✓ proces u vrtložnom reaktoru

2. proces odvajanja proizvoda

- uglavnom se provode niskotemperaturnom frakcijskom destilacijom

Procesi odvajanja proizvoda

- procesi odvajanja i čišćenja proizvoda pirolize vrlo su složeni i sastoje se od većeg broja procesa
- ovise o vrsti proizvoda i njihovoj krajnjoj namjeni



SLIKA 4.8. Shematski prikaz pirolize primarnog benzina i odvajanja proizvoda: 1 – pirolitički reaktor (peć), 2 – rashladni cijevni izmjenjivač topline, 3 – primarni frakcionator, 4 – odvajatelj, 5 – destilacijska kolona, 6 – čišćenje plinova, 7 – niskotemperaturno hlađenje, 8 – destilacijsko odvajanje plinova, 9 – odvajanje metana i vodika, 10 – kolona za deetanaciju, 11 – hidrogenacija acetilena, 12 – odvajanje etilena, 13 – kolona za depropanaciju, 14 – hidrogenacija metilacetilena, 15 – odvajanje propilena, 16 – kolona za debutanaciju, 17 – kolona za depentanaciju, 18 – odvajanje pirolitičkog benzina

Kemikalije iz C₄-struje

C₄ struja služi za proizvodnju sljedećih kemikalija: butadiena, izobutena i metil terc-butil etera (MTBE).

Šest glavnih komponenti sadržanih u C₄-struji su: n-butan, izobutan, 1-buten, 2-buten, izobuten i 1,3-butadien.

Tipičan sastav C₄ frakcije dobivene parnim kreiranjem lakog benzina.

Komponenta	Udio/%
C ₃	0,5
n-butan	3
izobutan	1
izobuten	23
1-buten	14
2-buten	11
butadien	47
C ₅ , ostalo	0,5

Razdvajanje C₄-frakcije vrlo je složeno.

Kemikalije iz C₅-struje

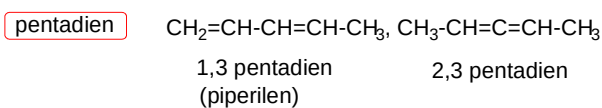
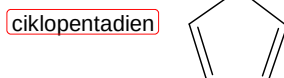
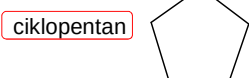
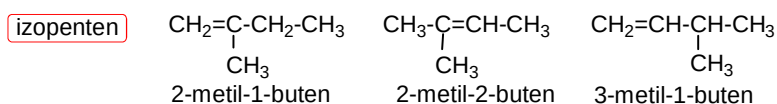
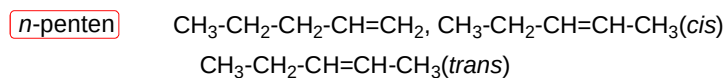
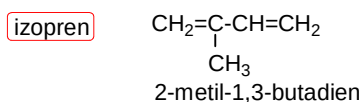
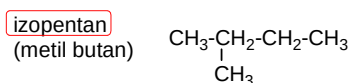
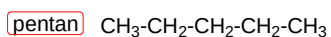
C₅ frakcija također nastaje u procesu katalitičkoga i parnoga kreiranja. Sastav proizvoda ovisi o sirovini.

Katalitičkim kreiranjem proizvodi se **penten** i praktički ništa diolefina tj. izoprena i ciklopentadiena.

Parnim kreiranjem benzina ili plinskog ulja, s druge strane, dobije se značajna količina **izoprena** (izopren → sinteza cis-1,4-poliizoprena (sintetski kaučuk)).

C₅ - frakcija dobivena parnim kreiranjem plinskog ulja, kao i oštrijim kreiranjem benzina, sadrži više **ciklopentadiena** (15-25 %) nego **izoprena** (10-15 %).

Kreiranjem benzina pri blažim uvjetima nastaje više izoprena nego ciklopentadiena.



OLIGOMERIZACIJA («polimerizacija»)

Važni oligomeri za kemijsku upotrebu jesu:

- ✓ razgranati dodecen (propilen tetramer)
- ✓ razgranati nonen (propilen trimer)
- ✓ okten (butenski dimer)
- ✓ hepten (dimer propilena i butena)
- ✓ diizobuten (dimerizobutena)
- ✓ heksen (propilendimer).

Fenol alkiliran s propilentrimerom ili tetramerom daje nonilfenol i dodecilfenol. Oba se koriste kao aditivi u mazivim uljima. Oni s etilen oksidom daju neionske detergente, ali nisu biorazgradljivi pa im potrošnja opada.

Propilentrimer i tetramer i butenski dimeri podliježu oksoreakciji kojom nastaju aldehidi koji se mogu hidrirati do izodekanola, tridekanola i nonanola. Njihova glavna upotreba je za sintezu **ftalata**, koji su **omekšavala za PVC**.

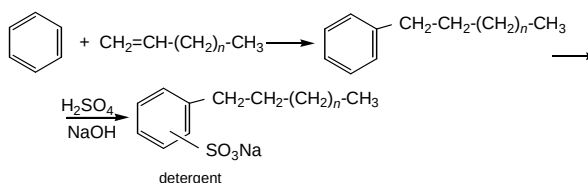
Oligomerizacija etilena

Procesi oligomerizacije etilena danas su najznačajniji postupci dobivanja linearnih α -olefina, od kojih su najvažniji 1-buten i olefini sa 6-12 ugljikovih atoma.

1-buten pretežno služi kao komonomer za proizvodnju linearnog polietilena niske gustoće (PE-LLD)

Postupkom oligomerizacije etilena, a zatim hidrogenacijom nastaje smjesa zasićenih ravnolančanih i granatih parfinskih ugljikovodika (od dimera do heksamera) i služe kao **sintetička maziva ulja**.

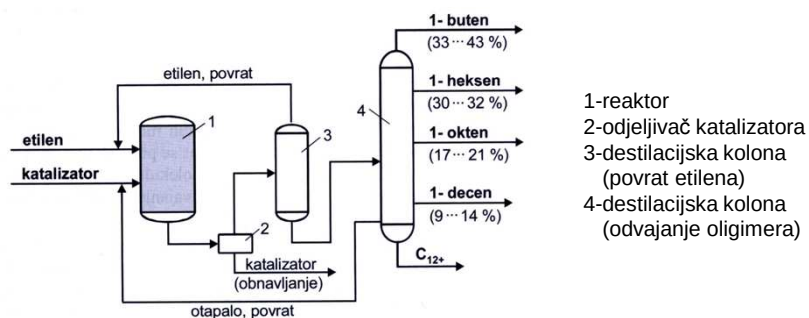
Viši linerni α -olefini najviše služe za dobivanje alkiliranih benzena, koji zatim sulfoniranjem daju najvažnije ionogene **površinski aktivne tvari** (detergente)



Oligomerizacijom etilena proizvode se linearni (C_4 - C_{10}) α -olefini koji su podesni kao komonomeri za proizvodnju LDPE i prekursori za sintezu poli- α -olefina i alkohola (za sintezu omekšavača za polimere)

Postupak nazvan *Alphaselect* uveden je 90-tih godina kada je otkriven novi homogeni Zieglerov katalizator.

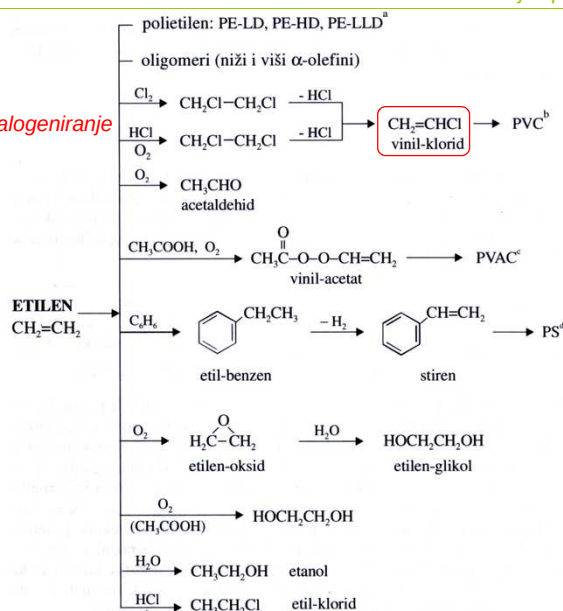
Proces je jednostavan, radi pri blagim temperaturama i tlakovima. Koristi se katalizator/otapalo sustav koji je visoko aktivan i selektivan (homogena kataliza).



Oligomerizacija etilena *Alphaselect* postupkom

Primjena etilena

halogeniranje



^a PE-LD, polietilen niske gustoće; PE-HD, polietilen visoke gustoće; PE-LLD, linearni polietilen niske gustoće; ^b PVC, poli(vinil-klorid); ^c PVAC, poli(vinil-acetat); PS, polistiren

Vinil-klorid $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$, $T_v = -13,9^\circ\text{C}$

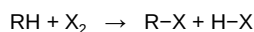
- treći najvažniji monomer za proizvodnju polimera
- procesi dobivanja VCM-a primjer je procesa halogeniranja

Halogeniranje je proces u organsko-kemijskoj sintezi kojim se halogeni element uvodi u molekulu organskog spoja. Prisutnost halogena daje organskim molekulama specifična fizička i kemijska svojstva pa stoga halogenirani spojevi imaju veliko značenje u industriji, poljoprivredi, medicini i drugim djelatnostima.

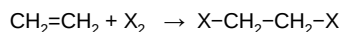
Proces halogeniranja provodi se npr. u proizvodnji plastičnih masa, umjetnih vlakana, insekticida, herbicida i pesticida, otapala i dr.

Reakcije halogeniranja mogu se razvrstati u nekoliko tipova, ali su najvažnije:

- uvođenje halogena (X) u molekulu supstitucijom vodika, heteroatoma ili funkcionalne skupine. Halogenirajući agens može biti elementarni halogen ili drugi pogodni spoj koji sadrži halogen:

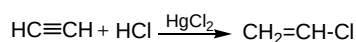


- adicija elementarnog halogena ili halogenih spojeva na organske molekule s višestrukim vezama:



Procesi dobivanja VCM-a:

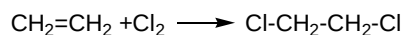
1. **Acetilenski postupak** (hidrokloriranje acetilena) - stariji postupak, rijetko se upotrebljava



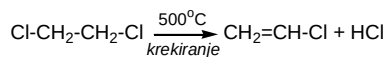
2. **Etilenski postupak**

A) Kloriranje/dehidrokloriranje etilena, u dva stupnja:

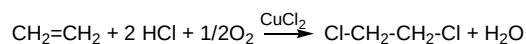
- kloriranje etilena u 1,2-dikloretan (DKE)



- dehidrokloriranje (pirolitička razgradnja) DKE



B) Kloriranje/dehidrokloriranje i oksikloriranje etilena



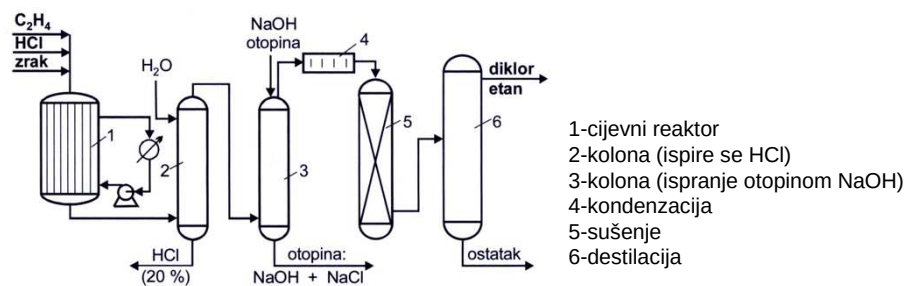
Ovaj postupak kombinacija je triju procesa uz potpunu iskoristivost klora: kloriranje etilena/dehidrokloriranje DKE. Nastali HCl, sporedni proizvod, procesom oksikloriranja etilena daje dodatne količine DKE. Danas je to najzastupljeniji i najekonomičniji postupak proizvodnje VCM.

Naičešći postupak oksikloriranja je u plinovitoj fazi u cijevnom reaktoru sa stalnim ili u reaktoru s vrtložnim katalitičkim slojem.

Sirovine (etilen, HCl, zrak) u stehiometrijskom omjeru uvode se u reaktor.

Procesni parametri: $T = 200 - 300^{\circ}\text{C}$, $p = 12-14$ bara, konverzija 45 %/prolazu, iskoristivost > 95%

Proizvodi se ispiru u kolonama protustrujno, prvo s vodom, zatim s NaOH, kondenziraju hlađenjem, suše, a destilacijom se odvaja vrlo čisti DKE.



Procesna shema dobivanja DKE oksikloriranjem etilena

Primjena vinil-klorida:

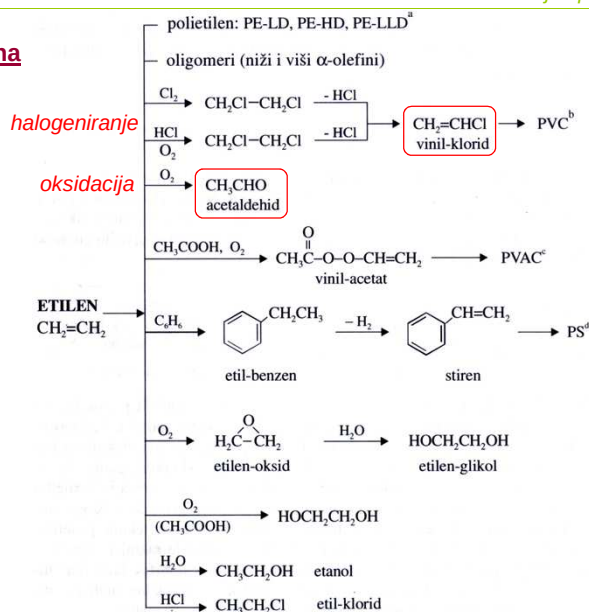
Uglavnom kao monomer i komonomer za polimerizaciju u poli(vinil-klorid), vinil-klorid co-vinil-acetat i sl.

Neznatna količina koristi se kao polazna baza za proizvodnju brojnih kloriranih derivata etana i etilena koji su se ranije proizvodili samo iz acetilena a upotrebljavaju se kao otapala i ekstrakcijska sredstva.

1,2-dikloretan služi kao otapalo za smole, asfalt, bitumen i kaučuk, a također i kao ekstrakcijsko sredstvo za masti i ulja.

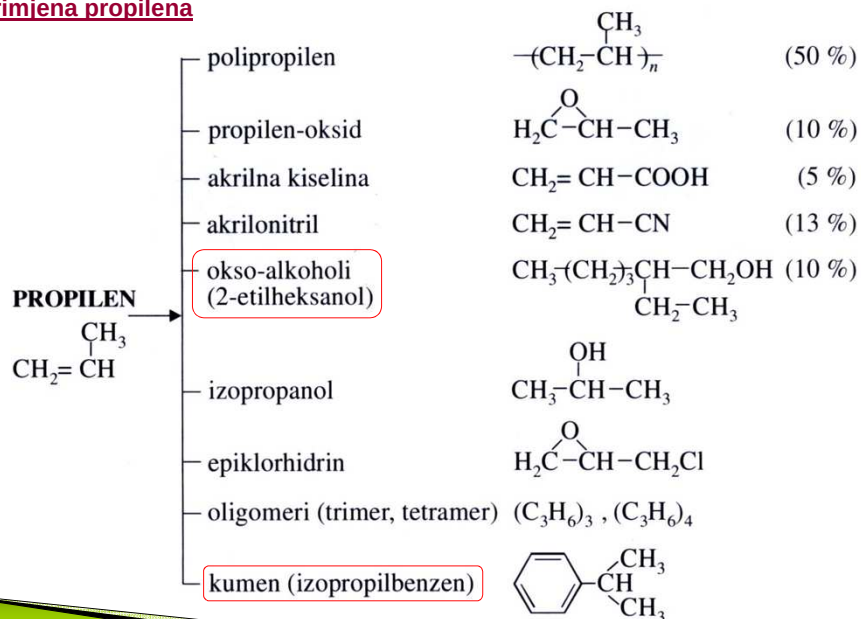
Vinil-klorid i 1,2-dikloretan su daljnji polazni produkti za proizvodnju viniliden-klorida kao i tri- i tetraklor etilena.

Primjena etilena



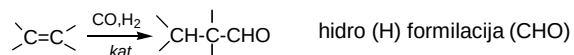
^a PE-LD, polietilen niske gustoće; PE-HD, polietilen visoke gustoće;
^b PVC, poli(vinil-klorid);
^c PVAC, poli(vinil-acetat); PS, polistiren

Primjena propilena



Oksosinteza (Aldehidna sinteza, Hidroformilacija)

Oksosinteza je reakcija adicije smjese ugljikova monoksida i vodika (sintezni plin) na olefinsku molekulu. Rezultat je povećanje olefinske molekule za jedan C atom i ugradnja kisika (CHO):



Procesni parametri: $T = 100\text{--}200^\circ\text{C}$
 $p = 200\text{--}400$ bara
 homogeni katalitički sustav, (Co- i Rh-karbonili)

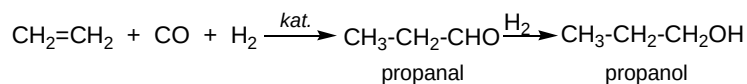
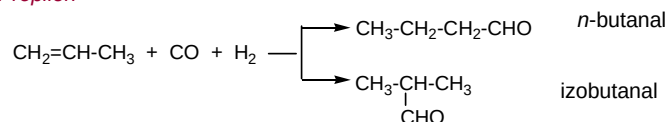
Oksosintezom dobivaju se:

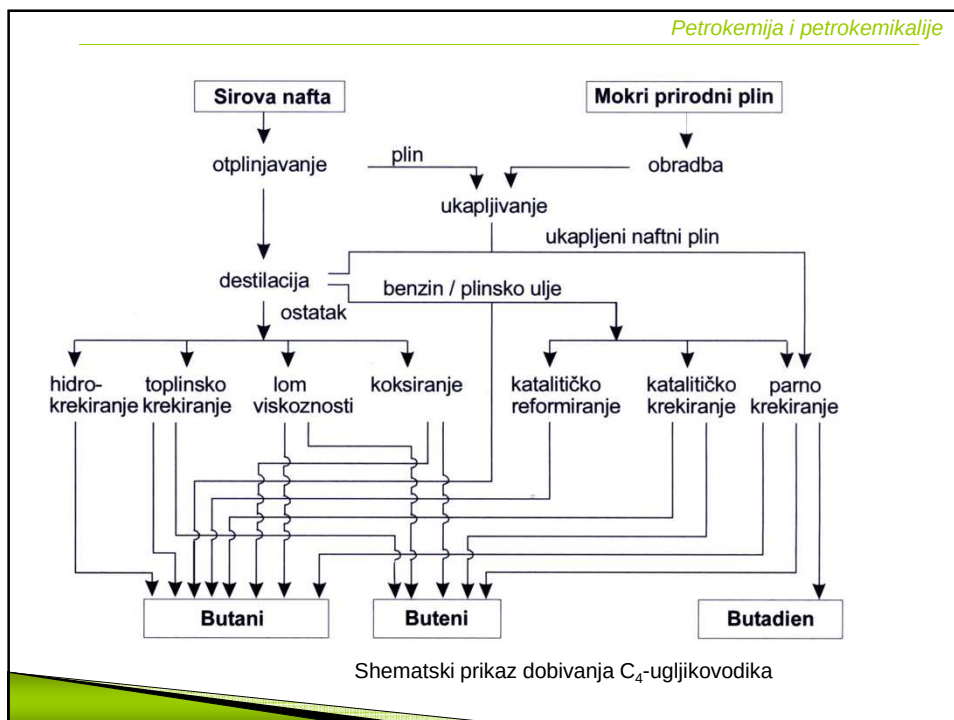
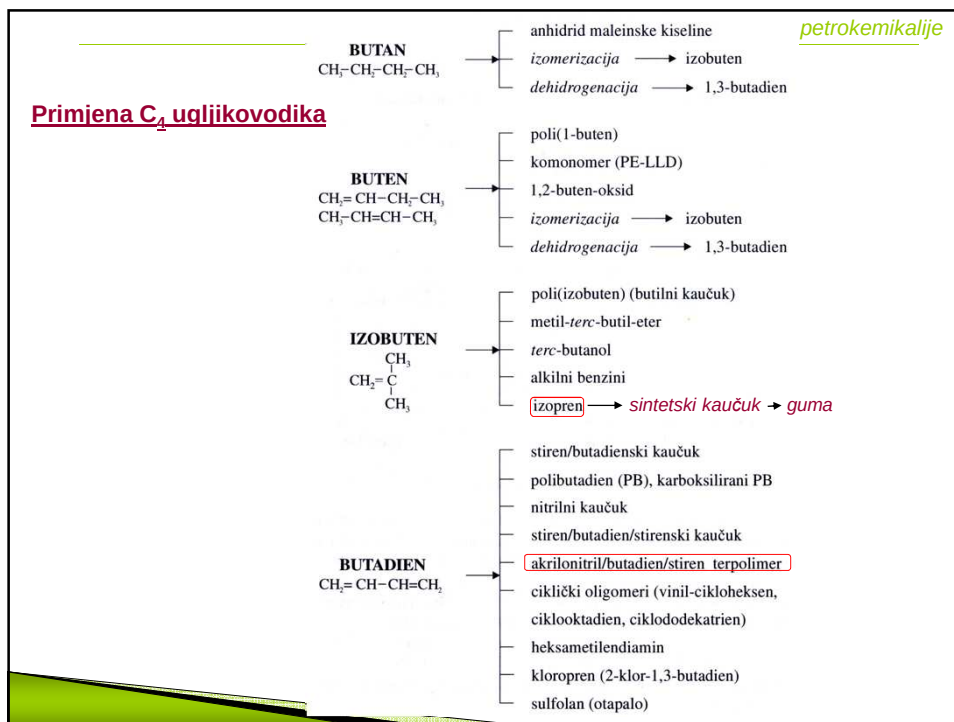
- ✓ aldehidi
- ✓ niži alkoholi (propanol, butanol)
- ✓ viši alkoholi, $\text{C}_8 - \text{C}_{13}$, za proizvodnju polimernih omekšavala
- ✓ viši alkoholi, $\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$, detergentni alkoholi

Najvažnije **sirovine** za oksosintezu su:

- ✓ **etilen** - proizvod: propionaldehid i propionska kiselina
- ✓ **propilen** - proizvod: n-butanol i 2-etil-heksanol
- ✓ **oligomeri propilena** (trimer, tetramer) za dobivanje viših alkohola

Reakcija aldehida često se nastavlja *aldolnom kondenzacijom* uz nastajanje nezasićenih aldehida dvostruke molekulske mase, a zatim hidrogenacijom nastaju odgovarajući alkoholi. Aldehidi se mogu oksidirati u odgovarajuće kiseline, pa se tim postupcima značajno širi broj mogućih proizvoda.

Najzastupljenije reakcije oksosinteze**Etilen****Propilen**



Proizvodnja aromatskih ugljikovodika

- aromatski ugljikovodici posebna su skupina cikličkih spojeva
- osnovu im čine šesteročlani ugljikovi prstenovi s rezonantnom strukturom koja se prikazuje naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama
- najvažniji su **benzen**, **toluen** i **ksilen** (BTK) ili engl. *Benzene*, *Toluene*, *Xylene*, (BTX)
- najzastupljenije reakcije aromatskih ugljikovodika su:
 - ✓ reakcije supstitucije (uglavnom elektrofilne) - **halogeniranje**, **nitriranje**, **sulfoniranje**, Friedel-Craftsove reakcije **alkiliranja** i **aciliranja**
 - zamjenjuju se jedan ili veći broj vodikovih atoma s funkcijskim skupinama
 - reakcijama hidrogenacije nastaju cikloalkani (nafteni)
 - oksidacijom nastaju odgovarajuće kiseline

Dobivanje aromatskih ugljikovodika

Temeljne sirovine

- ✓ katran kamenog ugljena (benzol), > 80 % BTK; ~ 2 %
 - ✓ pirolitički benzin, > 60 % BTK
 - ✓ reformat benzin, > 50 % BTK
- } 98 %
- do 1940. aromatski ugljikovodici dobivani su isključivo iz katrana i kokerijskog plina kamenog ugljena, a služili su kao otapalo, sirovina kemijske industrije i kao dodatak motornom benzinu
 - nakon 40-tih benzen se upotrebljava kao sirovina za dobivanje anilina, fenola, stirena i drugih kemijskih međuproizvoda

Sastav temeljnih sirovina za dobivanje aromatskih ugljikovodika

Sirovina					
Reformat-benzin / %		Pirolitički benzin / %		Katranska frakcija / %	
benzen	5	benzen	32	benzen	67
toluen	24	toluen	14	toluen	16
etilbenzen	4	ksileni i (C ₈)	11	ksileni (C ₈)	7
<i>o</i> -ksilen	4	C ₉ ,-aromati	24	C ₉ ,-aromati	7
<i>m</i> -ksilen	9				
<i>p</i> -ksilen	5				
C ₉ - i C ₁₀ -aromati	4				
aromati	55	aromati	81	aromati	97
nearomati*	45	nearomati	19	nearomati	3

* Nearomati = parafini (alkani) + nafteni (cikloalkani)

Katalitičko reformiranje

- prvi put komercijalizirano 1950. godine (Universal Oil Products - UOP), kao proces koji pretvara alifatske ili cikloalifatske ugljikovodike u aromatske
- sirovina je primarni benzin, a glavni produkt je benzin povećanog oktanskog broja (tzv. reformat)
- originalna namjena procesa bila je povećati oktanski broj benzinske frakcije, ali je proces također postao glavni izvor aromata koji se nalaze u reformat benzinu

Katalitički reforming obuhvaća tri osnovne reakcije:

- ✓ dehidrogenaciju
- ✓ izomerizaciju
- ✓ hidrogenolizu

(obrađeno u sekundarnim procesima prerade nafte)

Proces reformiranja izvodi se pri 400-500 °C i 25-35 bara.

Iskorištenje na plinu i vodik je oko 15 %, preostalih 85 % su aromati i neproreagirana sirovina.

Tipični katalitički reformat sadrži najviše toluena, ali potrebe tržišta su veće za benzenom nego za toluenom. Taj problem se rješava dehidroalkiliranjem toluena u benzen.

Parno kreiranje lakog benzina

Parnim kreiranjem lakog benzina ($T_v = 70-120^\circ\text{C}$) dobije se smjesa **benzina** i **aromata** (uglavnom benzena i toluena tzv. BT frakcija, jer se ksileni tijekom kreiranja dealkiliraju).

Benzin se od BT frakcije odjeljuje **ekstrakcijom otapalom**.

- prije ekstrakcije treba hidrirati eventualno nastale diolefine u olefine, a ove u parafine jer su otapala za aromate dobra otapala i za ove spojeve
- Lurgijev postupak upotrebljava smjesu 12 % vode u N-metilpirolidonu kao ekstrakcijsko otapalo

Postupak parnog kreiranja benzina može se izvoditi i tako da se dobije benzinska frakcija obogaćena samo benzenom.

Kreiranje se provodi pri 600 °C uz vodik, dolazi do hidrodealkiliranja aromata pa nastaju benzen i niži alkani (metan ili etan).

Čisti benzen uklanja se iz benzina frakcijskom destilacijom.

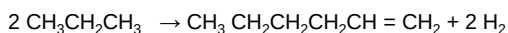
Dobivanje aromata iz UNP-a (LPG-a)

Postupak je nazvan **CYCLAR** (BP-UOP).

Parafini iz UNP-a se katalitički dehidrogeniraju, a nastali olefini oligomeriziraju u C₆, C₇ i C₈ olefine. Ovi se spojevi dalje dehidrocikliziraju u BTX aromate.

Nastali produkt sadrži dominantno benzen, toluen, etilbenzen i ksilene zajedno sa značajnom količinom vodika.

Na sljedećem primjeru prikazano je stvaranje benzena iz dvije molekule propana:



propan

heksen



cikloheksan benzen

Premda su olefini u ovom procesu intermedijari, produkt sadržava vrlo nisku koncentraciju olefina. Sumarna reakcija je endotermna jer su dominantne reakcije dehidrogenacija i kreiranje.

Prvo Cyclar postrojenje sagradio je u Škotskoj British Petroleum (BP) 1999. Proces se sastoji od reaktorske sekcije, jedinice za kontinuiranu regeneraciju katalizatora (CCR) i dijela za uklanjanje produkta.

Odvajanje BTK ugljikovodika iz odgovarajućih sirovina i procesi njihove pretvorbe su:**Izdvajanje otapalima (kapljevinska ekstrakcija)**

Aromatski ugljikovodici (BTK) izdvajaju se iz temeljne sirovine.

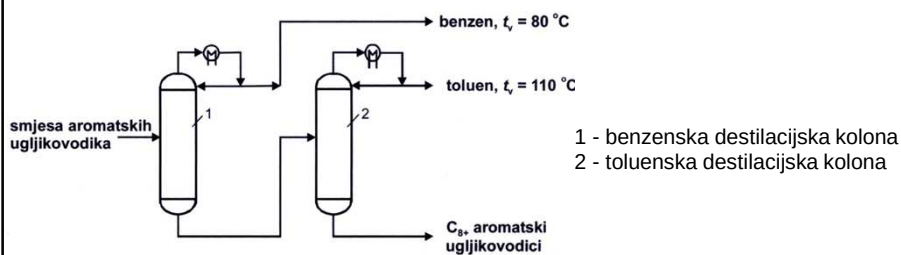
Razdvajanje aromatskih od parafinskih i naftenskih ugljikovodika iz njihove smjese nije moguće frakcijskom destilacijom zbog bliskih vrelišta i stvaranja azeotropnih smjesa.

Destilacija BTK ugljikovodika

-odvajaju se: **benzen** ($T_v=80^\circ\text{C}$)

toluen ($T_v=110,8^\circ\text{C}$)

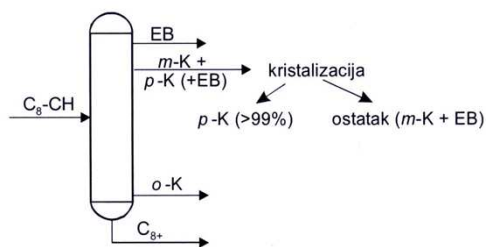
smjesa C₈-aromata (***o***-, ***m***- i ***p***-ksilen i **etilbenzen**) ($T_v=136-144^\circ\text{C}$)



Odvajanje benzena i toluena iz BTK-smjese frakcijskom destilacijom

Odvajanje C₈-aromata

- destilacijom se dobivaju o-ksilen, etilbenzen i smjesa *m*- i *p*-ksilena



Shematski prikaz odvajanja C₈-ugljikovodika

Odvajanje izomera ksilena

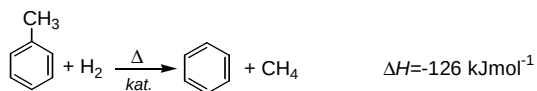
- odvajanje *m*- i *p*-ksilena provodi se

- selektivnom kristalizacijom
- adsorpcijom
- kompleksiranjem

	$T_v / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$
etilbenzen	136	-95
<i>p</i> -ksilen	138	13
<i>m</i> -ksilen	139	-48
<i>o</i> -ksilen	144	-25

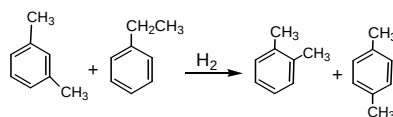
Dealkilacija toluena

- procesima toplinske i katalitičke dealkilacije dobiva se benzen



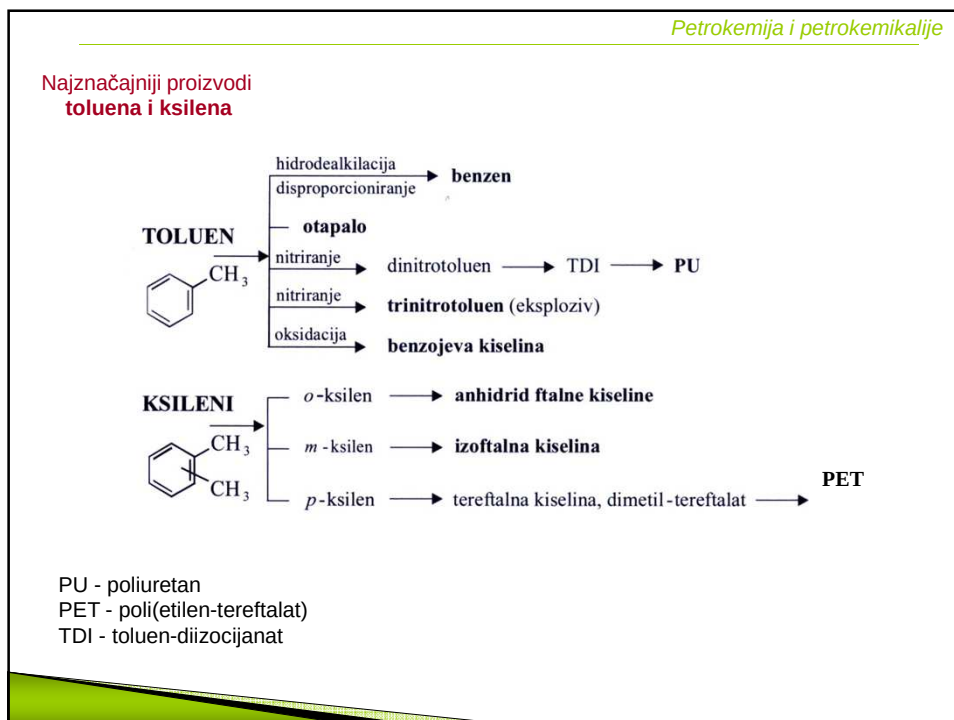
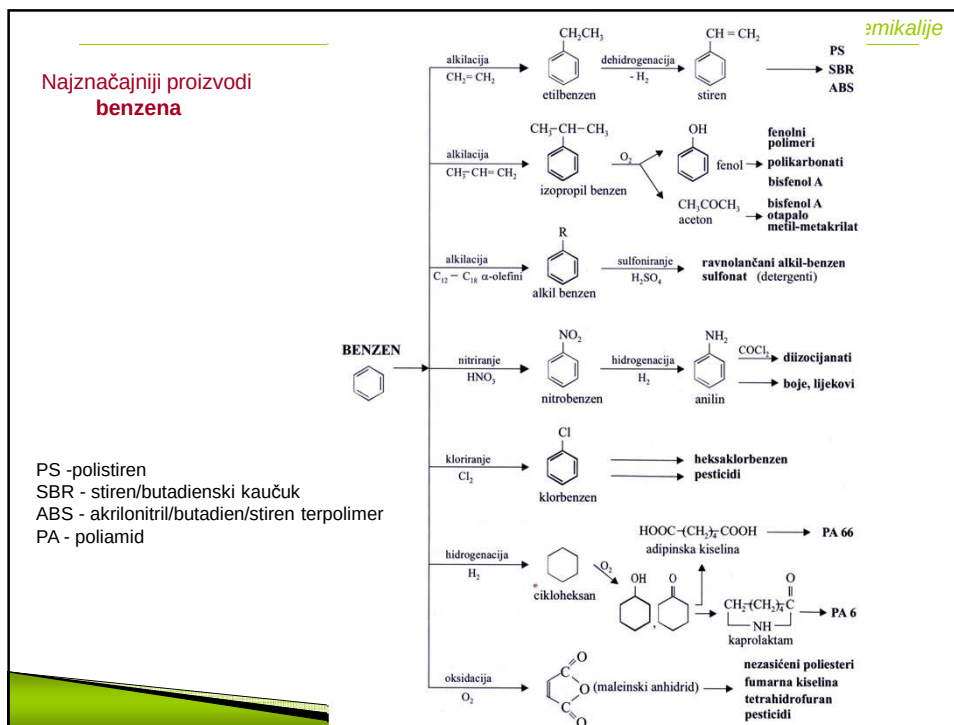
Izomerizacija C₈-ugljikovodika

- najčešći je proces izomerizacije *m*-ksilena i etilbenzena u smjesu *o*- i *p*-ksilena

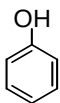


Proizvodi navedenih procesa su čisti aromatski ugljikovodici :

- ✓benzen
- ✓toluen
- ✓o-ksilen
- ✓m-ksilen
- ✓p-ksilen
- ✓etilbenzen

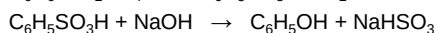
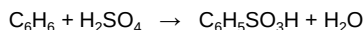


Fenol


 $T_t = 40,9^\circ\text{C}$

Fenol je bio izoliran iz katrana kamenog ugljena dosta rano (1834. godine).

Prvi komercijalni postupak proizvodnje bilo je sulfoniranje benzena i potom taljenje benzen sulfonske kiseline s kaustičnom sodom:



Dominantna sirovina za proizvodnju fenola danas je **kumen** (izopropil benzen). Kao vrijedni nusproizvod u ovom tehnološkom procesu nastaje **aceton**. (Na 10 tona fenola dobije se oko 6 tona acetona ali je problem što tržište ne treba toliku količinu acetona.)

Manje zastupljeni proces dobivanja fenola je oksidacija toluena u benzojevu kiselinu i njezina oksidekarbonilizacija.

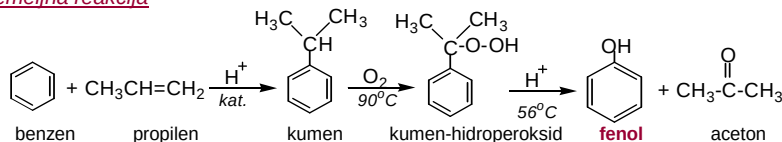
Procesi u razvitku temelje se na izravnoj katalitičkoj oksidaciji benzena u fenol ili oksidaciji uz octenu kiselinu, a nastali fenil-acetat hidrolizira u fenol.

Postupak proizvodnje fenola peroksidacijom kumena (kumenski postupak)

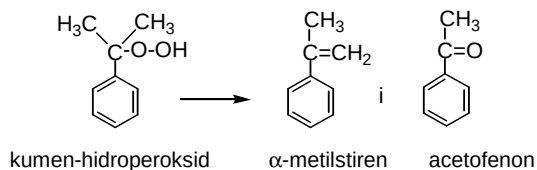
Više od 90 % svjetske proizvodnje fenola temelji se na ovom postupku.

Kumen (izopropil benzen) se proizvodi alkilacijom benzena s propilenom (250-350°C, 30-45 bara, katalizator H_3PO_4). Oksidacijom se kumen prevodi u kumen-hidroperoksid (KHP) koji razlaganjem daje fenol i aceton.

Temeljna reakcija



Sporedna reakcija



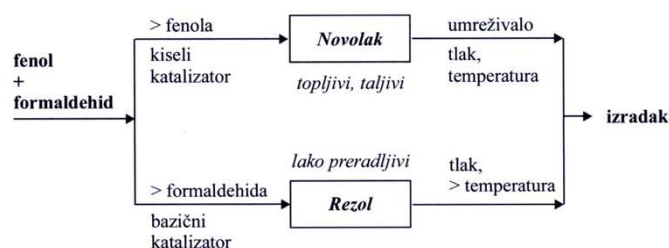
Primjena fenola

- u proizvodnji sljedećih kemikalija i proizvoda: polimera (novolak, rezol, epoksidne smole, polikarbonati), bisfenola A, ε-kaprolaktama, adipinske kiseline, alkiliranih fenola za detergente, anilina, bojila, insekticida, antioksidansa i dr.

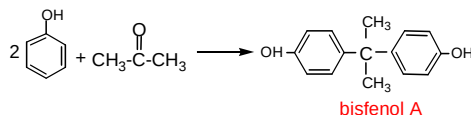
Najvažniji polimeri na temelju fenola su:

- ✓ **fenol-formaldehidni polimeri**
- ✓ **epoksidne smole**
- ✓ **polikarbonati**

Fenol-formaldehidni polimeri, prvi potpuno sintetički polimerni materijal - **bakelit** (1907.)



Bisfenol A, koji se upotrebljava za proizvodnju **polikarbonata** i **epoksidnih smola**, dobiva se iz fenola i acetona:



Reakcijom **bisfenola A** i **fosgena** nastaje **polikarbonat**, poliester ugljične kiseline i bisfenola A. Prvi put je komercijalno proizveden 1965. god. pod imenom *Lexan*. Odličan je konstrukcijski materijal i upotrebljava se u građevinarstvu (ploče za ostakljivanje), u automobilske industriji, elektrotehnici (izrada konektora, za telefonsku elektroniku), za dijelove aparata i opreme, kompakt diskove (CD), za sportsku opremu, u sigurnosnoj tehnici.

Reakcijom **epiklorhidrina** i **bisfenola A** nastaje epoksidna smola (tzv. prepolimer). Umreženjem prepolimera (dodatkom umrežavala) nastaje dimenzijski stabilna smola. Upotrebljava se za izradu zaštitnih premaza za metalne kontejnere, brodove i općenito tamo gdje se zahtijeva otpornost na oštru koroziju, za izradu vlaknom ojačanih kompozitnih materijala, kao adheziv (ljepilo za keramiku, staklo, drvo...), za električnu izolaciju itd.

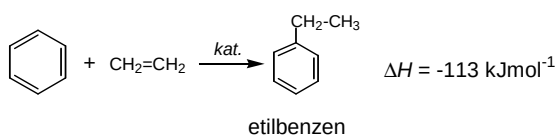
Stiren

$$T_t = 145^{\circ}\text{C}$$

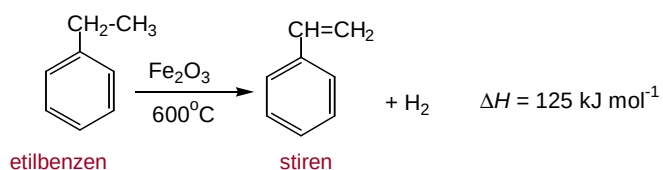
Stiren je najvažniji aromatski monomer i služi za proizvodnju polistirena i drugih kopolimera i terpolimera.

Stiren se može dobiti na nekoliko načina, a danas se uglavnom proizvodi dehidrogenacijom etilbenzena.

Etilbenzen dobiva se isključivo alkilacijom benzena s etilenom.

Temeljna reakcija

99 % etilbenzena dehidrogenira se u stiren pri 600-700 °C, a ovaj se polimerizira u polistiren.

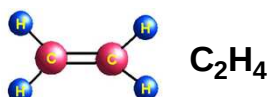


Ostala upotreba etilbenzena je u industriji premaza i proizvodnji bojila kao otapalo te kao sirovina za proizvodnju dietilbenzena i acetofenona.

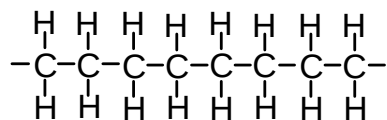
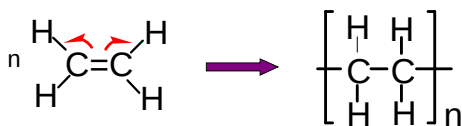
Polimerizacija i polimeri

monomer $\xrightarrow{\text{polimerizacija}}$ polimer
 etilen (eten) $\rightarrow$ polietilen, PE

OSNOVNI POJMOVI



MONOMER - **etilen**



POLIMER - **polietilen**

Polimeri se sastoje od makromolekula građenih od velikog broja malih, jednostavnih kemijskih jedinica (**mera**, ponavljanih jedinica) međusobno povezanih kovalentnim vezama.

- prema **podrijetlu**

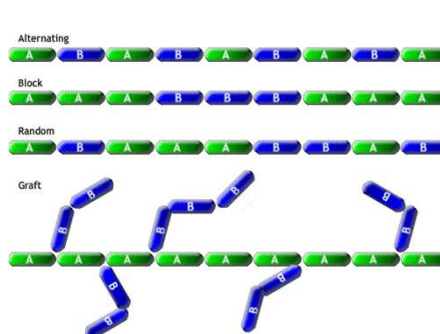
prirodni (kaučuk, prirodne smole, celuloza, škrob.....)

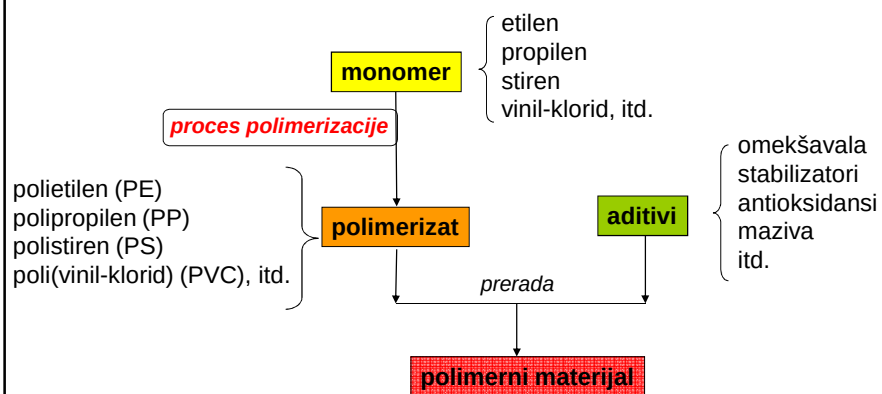
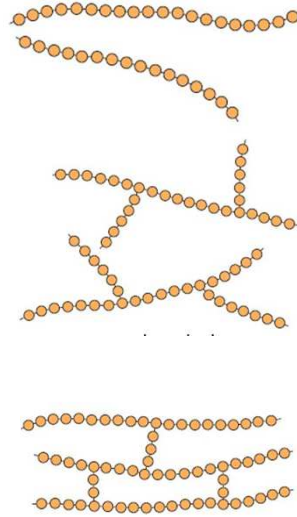
sintetski (polietilen, polistiren,.....)

- prema **vrsti ponavljanih jedinica**

HOMOPOLIMERI- istovrsne ponavljane jedinice

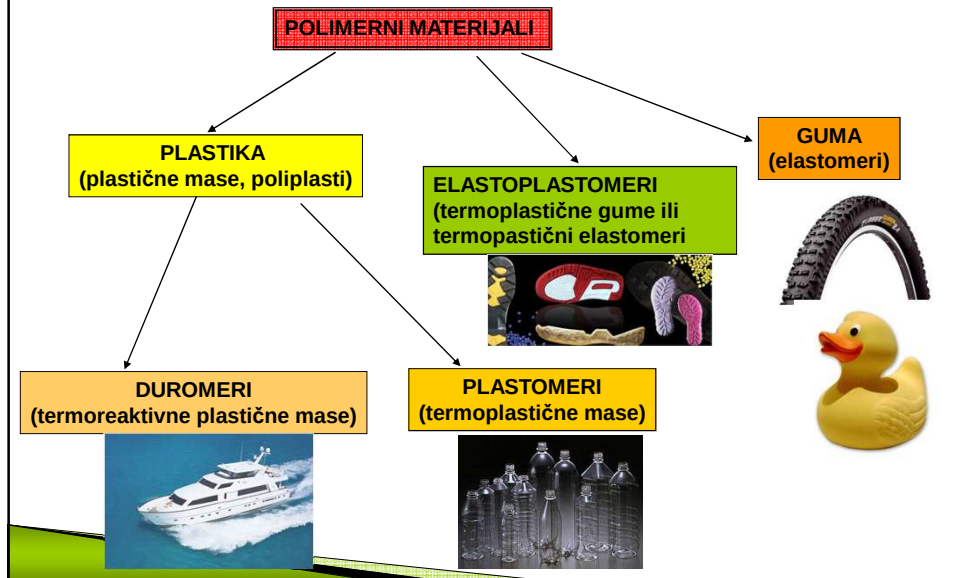
KOPOLIMERI - sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica



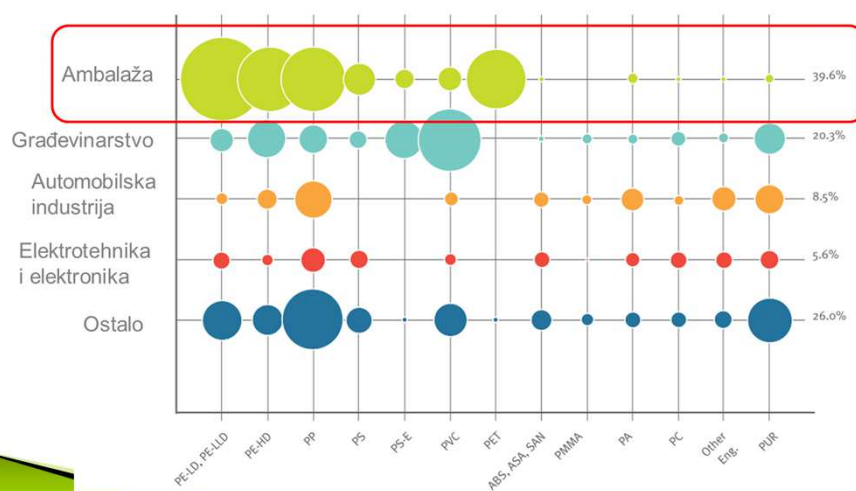
struktura**linearni** polimer**razgranati** polimer**umreženi** polimer

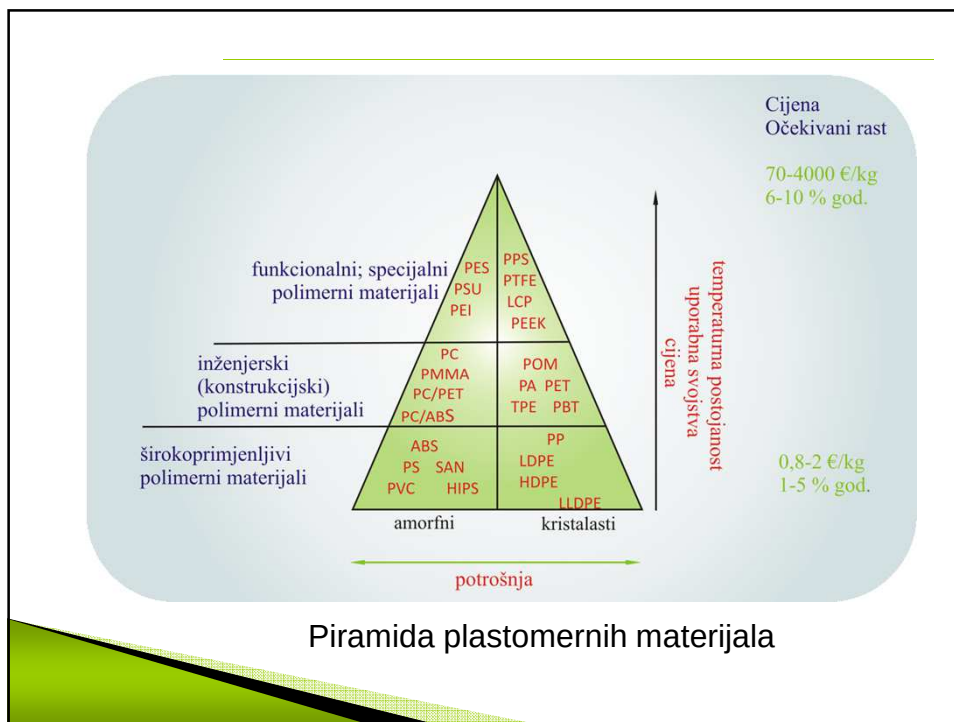
Schema dobivanja sintetskih polimernih materijala

Podjela polimernih materijala prema ponašanju pri povišenoj temperaturi i primjenskim svojstvima



Najvažnija područja primjene polimernih materijala



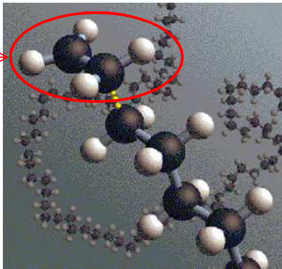


Polimerizacija

Polimerizacija je kemijska reakcija kojom iz malih molekula, monomera, nastaju polimeri, tvari velike molekulne mase.

Polimerne molekule sastavljene su od velikog broja ponavljanih jedinice (mera), međusobno povezanih kovalentnim vezama.

ponavljana jedinica, **mer**

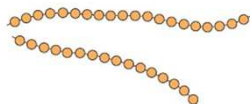


Reakcije polimerizacije se dijele prema mehanizmu reakcije u dvije skupine:

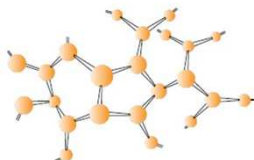
- ✓ **postupne** ili **stupnjevite** polimerizacije (engl. *step reactions*)
- ✓ **lančane** polimerizacije (engl. *chain reactions*)

Postupne polimerizacije su one u kojima se rast lanca odvija na polagan, stupnjeviti način (kako napreduje reakcija).

- da bi u reakciji između monomera nastao polimer, oni moraju biti barem difunkcionalni
- ako su oba monomera difunkcionalna nastat će termoplastični polimer (lanci su linearni)



- ako barem jedan monomer ima više od dvije funkcionalne skupine nastat će termoreaktivni polimer (umrežena struktura - lanci su međusobno povezani primarnim kemijskim vezama)



Mehanizam postupne polimerizacije

monomer + monomer → dimer

dimer + monomer → trimer

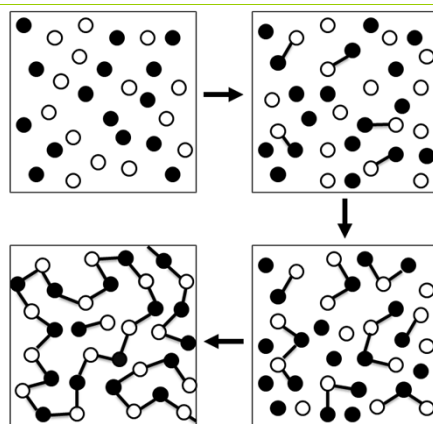
trimer + monomer → tetramer

dimer + dimer → tertamer

trimer + dimer → pentamer

tetramer + dimer → pentamer

itd.



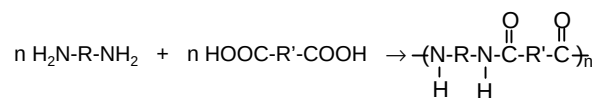
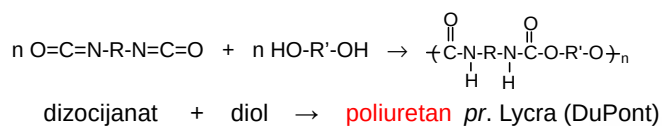
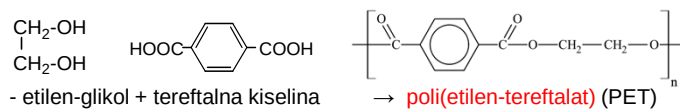
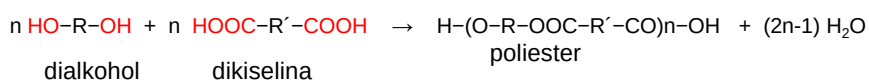
Općenito: $n\text{-mer} + m\text{-mer} \rightarrow (n+m)\text{-mer}$

U postupnoj polimerizaciji bilo koje dvije vrste u reakcijskoj smjesi mogu reagirati jedna s drugom i dati stabilni dimer, trimer, tetramer,...

Primjer postupne polimerizacije (polikondenzacijska reakcija)

Tipična polikondenzacijska reakcija je ona koja uključuje eliminaciju molekule vode u svakom kondenzacijskom stupnju.

- kondenzacijom dvaju različitih polifunkcionalnih monomera:



diamin + dikiselina → **poliamid** pr. Nylon

<https://www.youtube.com/watch?v=4GxeSO7DyaE>

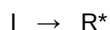


Karakteristike postupnih polimerizacija:

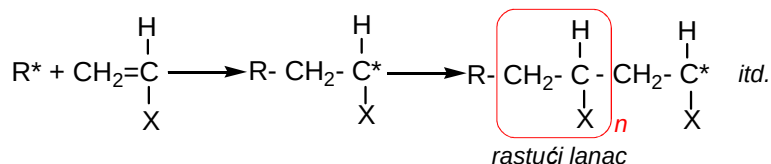
- ✓ monomer se potroši veoma brzo, na početku reakcije (1% konverzija), dok je povećanje molekulske mase veoma sporo
- ✓ rast polimernih lanaca odvija se reakcijom između monomera, oligomera i polimera
- ✓ nema terminacijskog stupnja a krajnje skupine polimera reaktivne su tijekom cijelog procesa polimerizacije
- ✓ isti reakcijski mehanizam funkcionira kroz cijeli polimerizacijski proces.

Lančane polimerizacije

- kod lančanih polimerizacija monomeri moraju biti nezasićeni spojevi
- polimerizacija je inicirana reaktivnim vrstama R^* koje nastaju iz nekog spoja I nazvanog *inicijator*



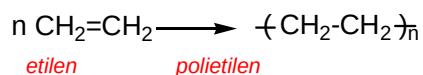
- reaktivna vrsta, R^* , koja može biti **slobodni radikal** ili **ion** (anion ili kation), adira se na monomernu molekulu otvaranjem π -veze tako da nastane novi radikalni ili ionski centar (**inicijacija**)
- proces se ponavlja i mnogo monomernih molekula se adira da se nastavi rast reaktivnog centra (**propagacija**).



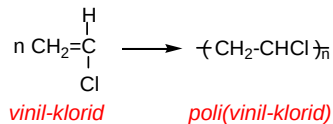
- rastući lanac završava rast kada se potroši monomer ili se uništi reaktivni centar odgovarajućom reakcijom (**terminacija**), ovisno o tipu reaktivnog centra i posebno uvjetima reakcije

Najpoznatiji polimeri koji se dobivaju lančanim polimerizacijskim reakcijama su:

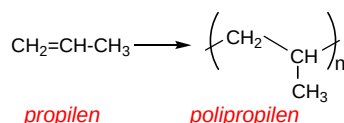
POLIETILEN (PE, PE-LD, PE-LLD, PE-HD)



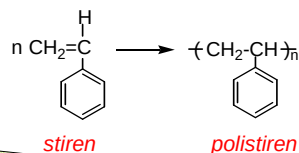
POLI(VINIL-KLORID) (PVC)



POLIPROPILEN (PP)



POLISTIREN (PS)



LANČANA POLIMERIZACIJA

Reakcija se odvija adicijom monomera na rastući lanac

Reakcijska smjesa sadrži samo polimernu makromolekulu, monomer i samo nekoliko rastućih lanaca

Koncentracija monomera smanjuje se tijekom reakcije polimerizacije, kako broj polimernih molekula raste

Tijekom propagacije odmah nastane polimer velike molekulske mase koja se ne mijenja tijekom procesa

POSTUPNA POLIMERIZACIJA

Reakcija se može odvijati između bilo koje dvije molekulske vrste

Reakcijska smjesa se sastoji od oligomera različitih veličina

Monomer se potroši odmah na početku reakcije

Veličina oligomera raste, molekulska masa se povećava tijekom procesa

