Ivka Klarić

TEHNOLOŠKI PROCESI ORGANSKE KEMIJSKE INDUSTRIJE

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki- fakultet

TEHNOLOŠKI PROCESI ORGANSKE KEMIJSKE INDUSTRIJE

Ivka Klarić

Split, 2018.

Recenzenti

Prof. dr. sc. Ante Jukić
Prof. dr. sc..Nataša Stipanelov Vrandečić

Uredila

Prof. dr .sc. Ivka Klarić

Predgovor

Skripta su namijenjena studentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta (KTF) Sveučilišta u Splitu koji na preddiplomskim sveučilišnim studijima kemijske tehnologije i kemije slušaju predmete „Tehnološki procesi organske industrije“ i „Odabrani procesi kemijske industrije“. Izdanje skripata pod naslovom Tehnološki procesi organske industrije I. dio (2008.) bilo je pripremljeno za dio predmeta koji se prema tadašnjem nastavnom programu izvodio kao dvosemestralni. Ovo izdanje nadopunjeno je gradivom II. dijela.

Prikazano gradivo uz prvo, uvodno poglavlje, sadrži još tri poglavlja. U drugom poglavlju obrađuju se bazne sirovine (prirodni plin i nafta) kao energenti i izvori petrokemikalija, u trećem proizvodnja ishodnih sirovinskih komponenti i u četvrtom tehnološki procesi u organskoj sintezi temeljem sličnosti reakcija. Okvirni plan predmeta „Tehnološki procesi organske industrije“ izradio je njegov dugogodišnji predavač prof. dr. sc. Urban Roje. Nakon umirovljenja profesora Roje bila sam zadužena za izvođenje nastave iz ovog predmeta tako da sam izradila program prema usvojenom okvirnom planu. Predmetno gradivo prate eksperimentalne vježbe objavljene u skriptima grupe autora Zavoda za organsku tehnologiju KTF-a u Splitu (Nafta; Intermedijeri; Bojila i bojanje; Ulja, masti i površinski aktivni preparati; Plastične mase).

Pri pisanju skripata smatrala sam da je student tijekom studiranja usvojio znanja iz prethodno odslušanih i položenih temeljnih predmeta (Organske kemije, Termodinamike, Fizikalne kemije, Tehnoloških operacija, Katalize, Reaktora, Sigurnosti pri radu itd.) na odgovarajućem studijskom programu, a koja su potrebna za razumijevanje i usvajanje ovog gradiva. Skripta stoga ne sadrže elemente gradiva iz navedenih predmeta na koje se „naslanja“ gradivo „Tehnoloških procesa organske industrije“.

U skriptima sam za mnoge spojeve umjesto naziva propisanih Ženevskom nomenklaturom (IUPAC) koristila trivijalne nazive budući da je u tehnologiji iz praktičnih razloga njihova upotreba uobičajena. Studenti će se također susresti s različitim nazivima koji se odnose na isti uređaj, postupak ili sl., a upotrebljavaju se ravnopravno. Tehnološki procesi prikazani su: procesnim shemama (engl. *Piping and Instruments Diagram*, P&ID) iz kojih su vidljivi tokovi materijala i energije i jedinice glavne opreme (uređaji) u procesu, dijagramima toka (engl. *Process flow diagram*, PFD) koji pokazuju opći tok procesa i opreme ili još jednostavnijim blok dijagramima (prikazom glavnog procesa). Pomoćni uređaji koji su dijelovi cjevovoda (ventili, mjerni uređaji, izmjenjivači topline, crpke i sl.) uglavnom su izostavljeni zbog jednostavnijeg prikaza shema.

Skripta su prvenstveno namijenjena studentima KTF-a u Splitu, ali mislim da mogu koristiti svima koji su zainteresirani za prikazani sadržaj.

Autorica

Sadržaj

1. UVOD..... 1

1.1. DEFINICIJA, KLASIFIKACIJA I RAZVOJ TEHNOLOŠKIH PROCESA U ORGANSKOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI…… 3

1.1.1. Podjela tehnoloških procesa u organskoj kemijskoj industriji……. 6

1.1.2. Razvoj organske sintetske industrije…… 8

2. PRIRODNI PLIN I NAFTA, ENERGENTI I IZVORI PETROKEMIKALIJA……... 12

2.1. PRIRODNI PLIN……... 12

2.1.1. Sastav prirodnoga plina i dobivanje…… 14

2.1.2. Prerada prirodnoga plina…….. 16

2.2. NAFTA……... 22

2.2.1. Povijesni razvoj industrije nafte…….. 22

2.2.2. Postanak nafte……. 26

2.2.3. Istraživanje nafte……. 29

2.2.3.1. Bušenje u istraživanju i eksploataciji ležišta…….. 30

2.2.3.2. Crpljenje nafte……. 36

2.2.3.3. Transport nafte…… 38

2.2.4. Kemija nafte i naftnih derivata…… 38

2.2.4.1. Ugljikovodični spojevi…… 39

2.2.4.2. Neugljikovodični spojevi…… 47

2.2.5. Proizvodi prerade nafte……... 50

2.2.6. Tipovi rafinerija……... 52

2.2.7. Procesi prerade nafte…… 55

2.2.7.1. Primarni procesi prerade nafte…… 56

2.2.7.1.1. Destilacije u industriji nafte……... 57

2.2.7.1.1.1. Atmosferska destilacija…… 58

2.2.7.1.1.2. Vakuumska destilacija…….. 62

2.2.7.1.1.3. Tlačna destilacija…….. 65

2.2.7.1.1.4. Destilacija ponovljenim vrenjem…….. 67

2.2.7.1.1.5. Ekstrakcijska i azeotropna destilacija……... 68

2.2.7.1.2. Ostali fizikalni procesi odvajanja…….. 70

2.2.7.1.2.1. Apsorpcija……. 70

2.2.7.1.2.2. Adsorpcija…….	72
2.2.7.1.2.3. Ekstrakcija……	73
2.2.7.2. Sekundarni procesi prerade nafte……	74
2.2.7.2.1. Toplinski procesi……	74
2.2.7.2.1.1. Toplinsko krekiranje…….	75
2.2.7.2.1.2. Lom viskoznosti……	79
2.2.7.2.1.3. Koksiranje…….	80
2.2.7.2.1.4. Toplinsko reformiranje…….	82
2.2.7.2.1.5. Postrojenja toplinske prerade……	82
2.2.7.2.2. Katalitički procesi……..	84
2.2.7.2.2.1. Katalitičko krekiranje……...	85
2.2.7.2.2.1.1. Postrojenja za katalitičko krekiranje……..	93
2.2.7.2.2.1.2. Unaprijeđeni procesi katalitičkog krekiranja…….	96
2.2.7.2.2.2. Hidrokrekiranje……	98
2.2.7.2.2.2.1. Postrojenja za hidrokrekiranje……	101
2.2.7.2.2.3. Katalitičko reformiranje……	103
2.2.7.2.2.3.1. Postrojenja za katalitičko reformiranje……...	107
2.2.7.2.2.4. Procesi izomerizacije……	110
2.2.7.2.2.5. Procesi oligomerizacije……	113
2.2.7.2.2.6. Procesi alkilacije……...	115
2.2.7.2.2.7. Motorna goriva…….	119
2.2.7.2.2.7.1. Motorni benzin……...	123
2.2.7.2.2.7.1.1. Namješavanje motornog benzina……	125
2.2.7.2.2.7.1.2. Aditivi za motorni benzin……...	126
2.2.7.3. Procesi dorade (rafinacije)……..	130
2.2.7.3.1. Kemijske metode rafinacije……...	132
2.2.7.3.1.1. Rafinacija kiselinom…….	132
2.2.7.3.1.2. Slađenje……	133
2.2.7.3.1.3. Uklanjanje sumporovodika oksidacijom u sumpor……..	135
2.2.7.3.1.4. Hidroobrada……..	136
2.2.7.3.2. Fizikalne metode rafinacije……	140
2.2.7.3.3. Rafinacijski postupci u proizvodnji mineralnih mazivih ulja……	141
2.2.7.3.3.1. Dearomatizacija……	146

2.2.7.3.3.2. Deparafinacija……...	147
2.2.7.3.3.3. Deasfaltacija…….	150
2.2.7.3.3.4. Hidrorafinacija……..	154
2.2.7.3.3.5. Aditivi za maziva ulja……...	154
2.2.7.3.4. Mineralna maziva ulja……...	158
2.2.7.3.4.1. Motorna ulja……..	160
2.2.7.3.4.2. Industrijska maziva ulja……	163
2.2.7.3.4.3. Mazive masti…….	164
2.2.7.3.4.4. Maziva za avijaciju……...	165
2.2.7.3.5. Sintetička bazna ulja……..	166
3. PROCESI PROIZVODNJE SIROVINSKIH KOMPONENATA ZA ORGANSKU SINTEZU……..	168
3.1. PROIZVODNJA ALKANA……	169
3.1.1. Niži alkani……	169
3.1.2. Viši alkani……	172
3.1.3. Primjena alkana……	173
3.1.3.1. Primjena metana…….	173
3.1.3.2. Primjena $C_2 \cdots C_4$ alkana……..	176
3.2. PROIZVODNJA ALKENA……	179
3.2.1. Parno krekiranje……...	180
3.2.1.1. Parno krekiranje lakog benzina……...	180
3.2.1.1.1. Odvajanje olefina iz smjese proizvoda……..	183
3.2.1.1.1.1. Odvajanje C_4-olefinske frakcije……	184
3.2.1.2. Parno krekiranje nižih alkana…….	187
3.2.1.3. Parno krekiranje $C_{25} \cdots C_{30}$ *n*-parafina…….	190
3.2.1.4. Parno krekiranje 2-metil pentena-2……	191
3.2.2. Oligomerizacija olefina……	191
3.2.2.1. Dimerizacija etilena u 1-buten……	192
3.2.2.2. Dimerizacija butena u oktene…….	193
3.2.2.3. Oligomerizacija etilena u linearne $C_4 \cdots C_{10}$ α-olefine…….	194
3.2.2.4. Shellov proces proizvodnje viših olefina……	195
3.2.3. Metateza (interkonverzija)……...	196
3.2.4. Primjena olefina……...	199

3.2.4.1. Primjena etilena……..	200
3.2.4.2. Primjena propilena……..	202
3.3. PROIZVODNJA ACETILENA.....	203
3.3.1. Nepetrokemijski acetilen (iz kalcijevog karbida)……	204
3.3.2. Petrokemijski acetilen…….	204
3.3.2.1. Iz ugljikovodika elektrolučnim postupkom……	205
3.3.2.2. Iz prirodnoga plina kontroliranom oksidacijom ……	206
3.3.3. Primjena acetilena……	207
3.4. PROIZVODNJA AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA……	210
3.4.1. Katalitičko reformiranje……...	210
3.4.1.1. Odvajanje aromata od reformat-benzina…….	211
3.4.1.1.1. Odvajanje izomera ksilena iz C_8-frakcije……..	213
3.4.2. Parno krekiranje lakog benzina……	214
3.4.3. Aromatizacija propana i butana……...	214
3.4.4. Dobivanje aromata iz aromata…….	216
3.4.4.1. Izomerizacija……...	216
3.4.4.2. Hidrodealkilacija……	218
3.4.4.3. Disproporcionacija…….	219
3.4.4.4. Transalkilacija…….	219
3.4.5. Dobivanje aromata iz nepetrokemijskih sirovina……	221
3.4.5.1. Destilacija katrana iz koksne peći……..	221
3.4.5.2. Hidrogenoliza ugljena…….	224
3.4.6. Primjena aromatskih ugljikovodika…….	226
3.5. PROIZVODNJA SINTEZNOG PLINA.....	229
3.5.1. Parno reformiranje metana……...	229
3.5.2. Djelomična oksidacija ugljikovodika……..	231
3.5.3. Uplinjavanje (plinofikacija) čvrste sirovine……	233
3.5.4. Odvajanje sastavnica sinteznog plina……..	235
3.5.5. Primjena sinteznog plina……..	236
3.5.5.1. Kemija ugljičnog monoksida……..	237
4. PROCESI U ORGANSKOJ SINTEZI TEMELJEM SLIČNOSTI KEMIJSKIH REAKCIJA I NJIHOVI PROIZVODI……..	240
4.1. PROCESI HIDROGENACIJE……	246

4.1.1. Sinteza metanola……..	249
4.1.2. Fischer-Tropschova sinteza…….	254
4.1.3. Shellova sinteza srednjeg destilata……..	256
4.1.4. Mobilov MTG proces……..	257
4.2. PROCESI OKSIDACIJE…….	259
4.2.1. Proizvodnja formaldehida……	262
4.2.2. Proizvodnja acetaldehida…….	266
4.2.3. Proizvodnja octene kiseline…….	269
4.2.4. Proizvodnja etilen-oksida……	274
4.2.4.1. Etilen-glikol……	277
4.2.5. Proizvodnja fenola……...	280
4.2.6. Proizvodnja acetona…….	286
4.2.7. Proizvodnja anhidrida ftalne kiseline……..	290
4.2.7.1. Esteri ftalne kiseline……	292
4.2.8. Proizvodnja adipinske kiseline……	293
4.3. OKSOSINTEZA……	296
4.3.1. Sinteza butanala……...	298
4.4. PROCESI ALKILACIJE……..	300
4.4.1. Proizvodnja etilbenzena……...	301
4.4.2. Dodecilbenzen sulfonat i dimetilanilin……	304
4.5. PROCESI HALOGENIRANJA……..	304
4.5.1. Halogeniranje metana……..	306
4.5.1.1. Proizvodnja metil-klorida……...	306
4.5.1.2. Metilen-diklorid……..	309
4.5.1.3. Triklormetan……...	310
4.5.1.4. Tetraklormetan……	310
4.5.2. Proizvodnja vinil-klorida…….	311
4.6. PROCESI NITRIRANJA…….	315
4.6.1. Proizvodnja nitrobenzena……	316
4.6.2. Proizvodnja nitrotoluena……..	317
4.7. AMONOLIZA……	319
4.7.1. Proizvodnja anilina……..	319
4.8. SULFONIRANJE I SULFATIRANJE……..	323

4.9. HIDROLIZA I HIDROLITIČKA RAZGRADNJA MASTI I ULJA……	327
4.9.1. Masne kiseline…….	329
4.9.1.1. Dušikovi masni spojevi……..	333
4.9.1.2. „Dimerne“ kiseline…….	334
4.9.1.3. Aminoamidi i imidozolini……..	335
4.9.1.4. Azelainska, pelargonska i petroselinska kiselina……	336
4.9.2. Glicerol……	337
4.9.3. Masni alkoholi…….	337
4.9.4. Epoksidirana ulja…….	339
4.9.5. Goriva i maziva na bazi masnih kiselina…….	340
4.10. PROCESI POLIMERIZACIJE……	340
4.10.1. Postupne polimerizacije……...	342
4.10.1.1. Linearni (termoplastični) polimeri…….	345
4.10.1.1.1. Proizvodnja poli(etilen-tereftalata)……	347
4.10.1.2. Umreženi (termorektivni) polimeri……	350
4.10.1.2.1. Proizvodnja epoksidne smole……	351
4.10.2. Lančane polimerizacije……	352
4.10.2.1. Radikalne lančane polimerizacije……...	354
4.10.2.2. Ionske lančane polimerizacije……	355
4.10.2.2.1. Anionske lančane polimerizacije……...	356
4.10.2.2.2. Kationske lančane polimerizacije……..	357
4.10.2.2.3. Stereospecifične (koordinacijske) polimerizacije……..	358
4.10.3. Tehnička provedba procesa polimerizacije……..	363
4.10.4. Proizvodnja lančanih polimera……	370
4.10.4.1. Proizvodnja polietilena……..	370
4.10.4.1.1. Polietilen niske gustoće…….	371
4.10.4.1.2. Polietilen visoke gustoće i linearni polietilen niske gustoće…….	374
4.10.4.2. Proizvodnja polipropilena……..	378
4.10.4.3. Proizvodnja poli(vinil-klorida)……...	382
4.10.4.4. Proizvodnja polistirena……...	384
Literatura	

1. UVOD

Kemijska industrija dio je nacionalne ekonomije svake zemlje. Riječ ekonomija grčkog je podrijetla koja doslovno znači upravljanje kućom, a inače je:

1. *gospodarstvo*, imanje, privreda
2. razumno iskorištavanje dobara i znanja

Različiti dijelovi gospodarstva (ekonomije) povezani su međusobno na složen način. Njihova međuovisnost može se jasnije vidjeti iz klasifikacije djelatnosti. U Hrvatskoj je od 1. 1. 2008. godine na snazi Odluka o Nacionalnoj klasifikaciji djelatnosti 2007.-NKD 2007 (NN 58/2007), kojom se uređuje klasifikacija s nazivima područja, odjeljaka, skupina i razreda gospodarskih i drugih djelatnosti (Dodatak 1). Područja djelatnosti imaju jednoslovnu oznaku, odjeljci dvoznamenkasti broj, skupine troznamenkasti broj i razredi četveroznamenkasti broj.

Područja djelatnosti su sljedeća: A Poljoprivreda, šumarstvo i ribarstvo; B Rudarstvo i vađenje; C Prerađivačka industrija; D Opskrba električnom energijom, plinom, parom i klimatizacija; E Opskrba vodom, uklanjanje otpadnih voda, gospodarenje otpadom te djelatnosti sanacije okoliša; F Građevinarstvo; G Trgovina na veliko i na malo; popravak motornih vozila i motocikla; H Prijevoz i skladišta; I Djelatnosti pružanja smještaja te pripreme i usluživanja hrane; J Informacije i komunikacije; K Financijske djelatnosti i djelatnosti osiguranja; L Poslovanje nekretninama; M Stručne, znanstvene i tehničke djelatnosti; N Administrativne i pomoćne uslužne djelatnosti; O Javna uprava i obrana; obvezno socijalno osiguranje; P Obrazovanje; Q Djelatnosti zdravstvene zaštite i socijalne skrbi; R Umjetnost, zabava i rekreacija; S Ostale uslužne djelatnosti; T Djelatnosti kućanstva kao poslodavca; djelatnosti kućanstva koja proizvode različitu robu i obavljaju različite usluge za vlastite potrebe; U Djelatnosti izvan teritorijalnih organizacija i tijela.
Kemijska industrija i industrija srodnih proizvoda razvrstane su u odjeljcima područja C Prerađivačke industrije: 20 *Proizvodnja kemikalija i kemijskih proizvoda*; 21 Proizvodnja osnovnih farmaceutskih proizvoda i farmaceutskih pripravaka, 22 Proizvodnja proizvoda od gume i plastike; 23 Proizvodnja ostalih nemetalnih mineralnih proizvoda, 24 Proizvodnja metala; 25 Proizvodnja gotovih metalnih proizvoda, osim strojeva i opreme itd.

Skupine i pripadajući razredi odjeljka C20 povezani s organskom kemijskom industrijom su: 20.1 *Proizvodnja osnovnih kemikalija, gnojiva i dušičnih spojeva, plastike i sintetičkog*

kaučuka u primarnim oblicima (razredi: 20.14 Proizvodnja ostalih organskih kemikalija; 20.16 Proizvodnja plastike u primarnim oblicima; 20.17 Proizvodnja sintetičkog kaučuka u primarnim oblicima); 20.2 *Proizvodnja pesticida i drugih agrokemijskih proizvoda*; 20.3 *Proizvodnja boja, lakova i sličnih premaza, grafičkih boja i kitova*; 20.4 *Proizvodnja sapuna i deterdženata, sredstava za čišćenje i poliranje, parfema i toaletno-kozmetičkih preparata*; 20.5 *Proizvodnja ostalih kemijskih proizvoda* (razredi: 20.51 Proizvodnja eksploziva, 20.52 Proizvodnja ljepila, 20.53 Proizvodnja eteričnih ulja, 20.54 Proizvodnja ostalih kemijskih proizvoda, d.n.); 20.6 *Proizvodnja umjetnih vlakana*.

Različite države svoje su nacionalne klasifikacije djelatnosti manje ili više detaljno razradile, ovisno o gospodarskoj razvijenosti zemlje. Primjerice, proizvodnja kemijskih i srodnih proizvoda u SAD-u, koja je obuhvaćala industrijske anorganske kemikalije; plastične i sintetičke materijale; lijekove; sapune, sredstva za čišćenje i osobnu higijenu; industrijske organske kemikalije, poljoprivredne kemikalije i miješane kemijske proizvode, imala je 1991. godine najveću ostvarenu dodanu vrijednost u milijardama dolara (154,8) i to ispred proizvodnje transportnih sredstava (152,0) i proizvodnje hrane (145,3). Sljedećih 10 godina proizvodnja kemijskih i srodnih proizvoda u ovoj industrijski najrazvijenijoj zemlji svijeta povećala se oko 31 %. *Industrijske organske kemikalije* imale su najveću ostvarenu vrijednost isporučenih proizvoda u milijunima dolara (65 695,5) i to ispred lijekova (53 719,7), plastičnih i sintetičkih materijala (48 419,8) te sapuna, sredstava za čišćenje i osobnu higijenu (41 437,9). Na listi 50 najviše proizvedenih kemikalija 1993. godine u SAD-u na prvom mjestu nalazila se sumporna kiselina koja se upotrebljavala za proizvodnju umjetnih gnojiva i u rafinerijama kao rafinacijsko sredstvo. Prva organska kemikalija na toj listi bio je etilen (4. mjesto) iz kojega se proizvodi polietilen, a druga metil-*terc*-butil eter (MTBE) (9. mjesto) koji se dodaje motornim benzinima za povećanje oktanskog broja. Slijedili su propilen (11. mjesto), etilen-diklorid (13.), vinil-klorid (17.), benzen (18.) itd. U 2004. godini u SAD-u se također najviše proizvelo sumporne kiseline (36,0 Mt), zatim dušika, etilena (25,7 Mt), kisika, propilena (15,3 Mt), itd. i na listi od 29 najviše proizvedenih kemikalija trinaest je bilo organskih. Na listi top 10 kemikalija za 2014. i dalje su sumporna kiselina, dušik, etilen, kisik i propilen prvih pet kemikalija. Šesti je klor, a sedmi etilen-diklorid. Podatci o proizvedenim kemikalijama pokazuju značenje kemijske industrije za gospodarstvo neke zemlje.

2009. godine u svijetu je proizvedeno kemikalija u vrijednosti $3{,}7 \cdot 10^{12}$ \$, od čega najviše u SAD-u, $689 \cdot 10^{9}$ \$. Inače, od cjelokupne kemijske industrije oko 70% proizvodnje mjereno financijskim pokazateljima otpada na organsku kemijsku industriju, od koje se 50% odnosi na proizvodnju polimera. Danas se u svijetu proizvodi oko 90 vrsta generičkih polimera, od čega oko 80% otpada na četiri tzv. široko primjenjiva polimera: polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC) i polistiren (PS) te danas peti poli(etilen-tereftalat) (PET).

Kemijska industrija u Hrvatskoj imala je značajan razvojni zamah u drugoj polovini 20. stoljeća, ali nažalost tijekom Domovinskog rata 1991.-1995. ili nakon rata zatvorene su mnoge tvornice i pogoni bazne i prerađivačke industrije. To naravno nije umanjilo značaj kemijskih proizvoda u gospodarstvu zemlje i njihovu upotrebu.

1.1. DEFINICIJA, KLASIFIKACIJA I RAZVOJ TEHNOLOŠKIH PROCESA U ORGANSKOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI

Industrija (lat. *industria*, radinost) je gospodarska djelatnost koja primjenom strojeva i mehaniziranog radnog procesa ostvaruje masovnu i standardiziranu proizvodnju. Dijeli se na ekstraktivnu i prerađivačku industriju i tercijarni sektor.

Prerađivačka industrija (engl. *manufacturing*) oblik je proizvodnje koji obradbom i doradbom sirovina i poluproizvoda ekstraktivne industrije (primarnih djelatnosti) (vađenje ugljena, nafte, prirodnoga plina, ostalih ruda te kamena), poljoprivrede, šumarstva te sintetičnih sirovina stvara finalne proizvode.

Kemijska industrija dio je prerađivačke industrije koja u širem smislu riječi izolira i sintetizira kemikalije dok industrija srodnih proizvoda te kemikalije modificira, formulira i pakira u proizvode dobivene iz ovih kemikalija. Proizvodnja u kemijskoj industriji temelji se na kemijskoj tehnologiji tj. na postupcima koji u nekoj od faza uključuju kemijsku pretvorbu. Kemijska industrija uobičajeno se dijeli na anorgansku i organsku. Anorgansku kemijsku industriju odlikuju relativno jednostavni procesi, ograničena je mogućnost primjene alternativnih sirovina, a broj proizvoda razmjerno je malen. Suprotno anorganskoj, organska kemijska industrija složenim tehnološkim procesima daje velik broj proizvoda uz veliku mogućnost varijacija s obzirom na polazne sirovine.

Prema ekonomsko-tehnološkim značajkama proizvodnje u procesu reprodukcije razlikuju se bazna (velika) i prerađivačka kemijska industrija. Bazna obuhvaća proizvodnju sirovinskih komponenata i intermedijera u organskoj kemijskoj industriji, odnosno industrijskih kemikalija i plinova (solne, sumporne i dušične kiseline, natrijeve lužine, kalcijeva oksida i karbida, sode, amonijaka, klora, vodika itd.) u anorganskoj kemijskoj industriji. Proizvodi bazne kemijske industrije najvećim dijelom služe za proizvodnju drugih vrsta proizvoda unutar kemijske industrije, ali granice između bazne i prerađivačke kemijske industrije nisu čvrste.

Osim ovih podjela, kemijska industrija razvrstava se i prema klasifikaciji gospodarskih djelatnosti, u Hrvatskoj prema Odluci o Nacionalnoj klasifikaciji djelatnosti NKD 2007. kako je navedeno u Uvodu.

Kemijske proizvode, kao repromaterijale (sirovine, poluprerađevine, poluproizvode), troše svi proizvodni sektori. Tako se i mnogi proizvodi organske kemijske industrije upotrebljavaju u različitim gospodarskim granama te utječu na stupanj razvoja privrednih djelatnosti, na životni i društveni standard. Primjerice, u *poljoprivredi* (pesticidi, fungicidi, PE folije za plastenike, umjetna gnojiva i dr.); *građevinarstvu* (ukrasni i zaštitni premazi, bitumeni, aditivi za cement, PVC stolarija, PE cijevi za vodu, hidroizolacijske smole, ljepila, PS i poliuretani, PUR, kao toplinska izolacija i dr.); *elektroprivredi* (za oblaganje kabela, transformatorska ulja i dr.); *saobraćaju* (goriva, maziva, gume, lakovi, razni dijelovi vozila izrađeni od polimera, itd.); *prehrambenoj industriji* (ambalažni materijali, octena kiselina, aditivi, itd.); *kao sredstva široke potrošnje* (sapuni, deterdženti, predmeti za kućanstvo i dr.), *u tekstilnoj industriji* (sintetička vlakna, bojila, pomoćna sredstva i dr.).

<u>Organska kemijska industrija</u> industrijska je grana složene strukture s obzirom na:

- broj proizvoda (90 % kemijskih proizvoda u industrijski razvijenim zemljama pripada organskim kemijskim proizvodima)
- specifičnost primjene i reprodukcije proizvoda unutar drugih industrijskih grana
- mogućnost komparativnog iskorištavanja osnovnih sirovina (nafte, plina, ugljena, drva) za proizvodnju istih ili različitih kemikalija povećane složenosti.

Proizvodnja kemijske industrije temelji se na kemijskoj tehnologiji.

Tehnologija je nauka ili skup znanja i vještina o fizikalnim, kemijskim ili drugim postupcima obradbe ili preradbe sirovina, poluprerađevina i prerađevina u proizvodnji, također skup samih tih procesa. Tehnologija (tehno + logija) obuhvaća razvoj i primjenu alata, strojeva, materijala i postupaka za izradbu nekoga proizvoda ili obavljanje neke aktivnosti; također i znanost koja proučava primjenu znanja, vještine i organizacije u provedbi nekoga procesa. Postoje različite tehnologije: mehanička, kemijska, tekstilna, prehrambena, biotehnologija, informacijska i komunikacijska tehnologija.

Kemijska tehnologija je skup načina ili postupaka pretvorbe sirovina u proizvode, pri čemu u slijedu pojedinih osnovnih tehnoloških operacija barem jedna od njih uključuje kemijsku reakciju; također i primijenjena znanost koja sjedinjuje znanje, vještinu i organizaciju u provedbi procesa od sirovina do proizvoda ili kemijska tehnologija je primijenjena znanost koja ispituje i poboljšava industrijske postupke za dobivanje proizvoda i međuproizvoda iz sirovina uz primjenu kemijskih reakcija.

Kemijska tehnologija dijeli se na:

- Opću kemijsku tehnologiju (kemijsko inženjerstvo) koja metodama fizike, fizikalne kemije, matematike i drugih nauka izučava tehničke postupke kemijske industrije. Dakle, kemijsko inženjerstvo je tehnička znanost koja se bavi proučavanjem i razvojem postupaka pretvorbe tvari i energije radi razvoja kemijske tehnologije i proizvodnje.
- Specijalne kemijske tehnologije vezane za procese dobivanja pojedinih proizvoda.

Jedna od specijalnih tehnologija je organska kemijska tehnologija kao nauka koja se bavi izučavanjem i usavršavanjem tehnoloških procesa industrijske proizvodnje i primjene organskih proizvoda u svrhu racionalne primjene organskih materijala po ekonomski opravdanim uvjetima.

Klasična podjela organske kemijske tehnologije temeljila se na preradi i primjeni organskih materijala, primjerice: tehnologija prerade nafte (tehnologija goriva i maziva), tehnologija drva (tehnologija produkata suhe destilacije drva), tehnologija ulja i masti, tehnologija ugljikohidrata (celuloze i papira, šećera, škroba), tehnologija kože i kožarskih proizvoda, tehnologija tekstila i bojanja tekstilnih vlakana (prirodnih i sintetičkih), tehnologija eksploziva, kemikalija za pirotehniku i ratne svrhe, tehnologija vrenja (tehnologija prehrambenih proizvoda).

Nakon II. svjetskog rata dolazi do naglog razvoja tehnoloških procesa i od tada se kemijska industrija počinje izučavati kroz tehnološke procese. U tehnološkom procesu polazni materijal mijenja se kroz fizikalne i kemijske promjene pod utjecajem pogonskog režima (tlaka, temperature, katalizatora) tako da tehnološki proces predstavlja zbir fizikalnih operacija i kemijskih procesa. Tehnološki proces može sadržavati samo fizikalnu(e) operaciju(e), ali ne može imati samo kemijski proces.

Fizikalne operacije koje mogu biti sastavni dio tehnološkog procesa su: prijenos tvari i topline, prijenos plinova i tekućina; dezintegracija, mljevenje (usitnjavanje), klasiranje i separacija; vlaženje i kondicioniranje; isparavanje i kondenzacija; otapanje i miješanje; apsorpcija i desorpcija, ekstrakcija i adsorpcija; taloženje i dekantiranje; destilacija i sublimacija, sušenje, kristalizacija; filtriranje i centrifugiranje i dr.

Kemijski procesi koji mogu biti sastavni dio tehnološkog procesa su: hidrogenacija i dehidrogenacija, oksidacija, esterifikacija, alkilacija, polimerizacija, hidracija, nitriranje, aminacija, halogeniranje, sulfoniranje i sulfatiranje i dr.

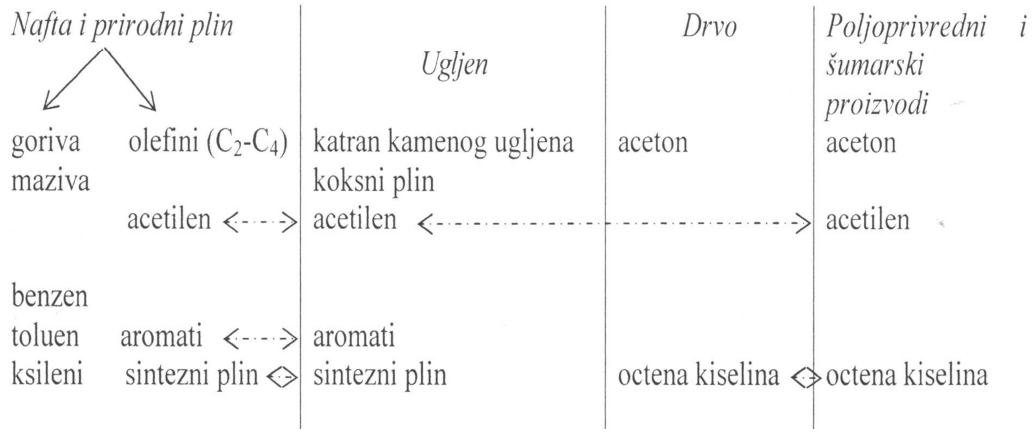
Svrha izučavanja tehnoloških procesa je upoznati:

1. mogućnosti korištenja sirovinske baze radi proizvodnje industrijskih kemikalija iz raznih izvora,
2. kinetiku i termodinamiku tehnološkog procesa,
3. mogućnosti primjene tlaka, temperature i katalizatora,
4. opremu za tehnološki proces i njene specifičnosti.

1.1.1. Podjela tehnoloških procesa u organskoj kemijskoj industriji

Tehnološki procesi u organskoj kemijskoj industriji mogu se podijeliti u tri sektora:

A. Tehnološki procesi prerade baznih sirovina (sektor sirovinske baze)



U ovom sektoru iz baznih sirovina proizvode se alifatske i aromatske kemikalije, tj. ishodne sirovinske komponente. Ugljen je bio povijesno važna sirovina za njihovu proizvodnju do II. svjetskog rata od kada gubi na značaju. Prvenstvo preuzimaju petrokemijske sirovine, nafta i prirodni plin, tako da se danas u svijetu 98% organskih industrijskih kemikalija proizvodi iz tih sirovina. Međutim, ugljen kao bazna sirovina danas ponovno dobiva na značaju jer su svjetske zalihe ugljena mnogo veće od zaliha nafti. U posljednje vrijeme mnogo se govori također o iskorištavanju obnovljivih sirovina koje se nalaze u prirodi u sastavu biljaka ili životinja (biomase), pa slijedom toga ugljikohidrati i trigliceridi počinju dobivati sve veći značaj kao sirovinska baza za proizvodnju organskih kemikalija. Traže se novi sintezni putevi i novi katalizatori različiti od konvencionalnih koji će omogućiti proizvodnju baznih kemikalija kao dio „zelene“ kemije.

B. Tehnološki procesi u organskoj sintezi (sektor finalne proizvodnje)

U ovom sektoru iz alifatskih i aromatskih kemikalija, dobivenih u sektoru A, proizvode se finalni proizvodi organske kemijske industrije. Najvažniji proizvodi su: plastični materijali (plastomeri: termoplasti i duroplasti, sintetička vlakna i elastomeri: kaučuk i guma), deterdženti i kozmetika, organski međuproizvodi, sirovine za farmaceutske proizvode, agrokemikalije (insekticidi, pesticidi), premazna sredstva i ljepila. Prema financijskim pokazateljima najvažnija skupina proizvoda kemijske industrije su: organski kemijski međuproizvodi (22%), farmaceutski proizvodi (22%), sintetički polimeri (20%), deterdženti i kozmetika (13%), anorganski kemijski proizvodi (10%), poljoprivredne kemikalije (7%) i ostalo (6%).

Primjer sinteze finalnog proizvoda, poli(vinil-klorida), iz ishodne sirovinske komponente etilena:
ishodna sirovinska komponenta, etilen C_2H_4, → međuproizvod, monomer vinil-klorid CH_2=CHCl → finalni proizvod, poli(vinil-klorid) PVC.

C. Tehnološki procesi prerade

Ovaj sektor nastavlja se na sektor **B** i obuhvaća proizvodnju prerađevina.
Primjer proizvodnje prerađevine (igračke iz PVC-a) preko sektora **A**, **B** i **C**:
bazna sirovina (nafta, prirodni plin ili CaC_2) → ishodna sirovinska komponenta (etilen ili acetilen) → međuproizvod (vinil-klorid) → finalni proizvod (PVC prah) → prerađevina

1.1.2. Razvoj organske sintetske industrije

Početkom razvoja organske sintetske industrije smatra se 1828. godina kada je zaslugom Friedricha Wöhlera sintetizirana urea, H_2NCONH_2, bez utjecaja više sile (*vis vitalis*). U narednim godinama sintetizirani su ili su se počeli proizvoditi različiti organski spojevi i proizvodi: 1845. sintetizirana je octena kiselina iz elemenata C, H_2 i O_2; 1856. sintetiziran je CH_4 iz H_2S i CO_2 (Bertholet); 1857. objašnjena je struktura aromatskih spojeva; 1860. uočena je vrijednost katrana kamenog ugljena dobivenog suhom destilacijom ugljena; 1862. proizveden je acetilen iz CaC_2.

U organskoj sintetskoj industriji prva se počela razvijati industrija bojila**.** Prvo organsko bojilo *Movein* sintetizirao je 1856. godine Perkin. Doduše, sinteza je bila slučajna jer je on želio sintetizirati kinin, ali dodao je anilinu kalijev bikromat i dobio *Movein*. U narednim godinama sintetizirani su: fuksin i anilinsko modrilo (1859.), indigo (Bayer, Emerling; 1870.), ftaleini (1874.), azo bojila (1876.), kinolin i kinolinska bojila (1880.), redukcijska bojila (1900.). Na svjetskom tržištu 1913. godine bilo je oko 150 t tehničkih bojila, od čega je 90% proizvodila Njemačka koja je inače prednjačila u razvoju organske kemijske industrije. Usporedo s razvojem proizvodnje bojila razvijali su se procesi nitriranja, sulfoniranja, diazotacije, kopulacije i halogeniranja, osobito kloriranja. Od 1957. do 1958. došlo je do depresije na svjetskom tržištu tekstila i posljedično do pada proizvodnje organskih sintetičkih

bojila.

Prvi polimerni materijal, celuloid (nitroceluloza omekšana kamforom), proizveden je 1869. godine, 1881. sintetizirani su polipeptidi, 1887. Knorr je sintetizirao piramidon (antipirin), 1910. sintetiziran je kamfor, izolirani su hormoni i vitamini iz prirodnih izvora, 1940. sintetizirani su prvi antibiotici.

U razdoblju od 1930. do 1935. glavna i jedina ishodna sirovinska komponenta u organskoj sintezi bio je acetilen proizveden iz kalcijevog karbida. Kada je takva proizvodnja acetilena postala neekonomična zamijenjena je petrokemijskom proizvodnjom acetilena. Razvoj petrokemije počinje između dva svjetska rata jer se u to vrijeme u rafinerijama razvijaju i uvode tehnološki procesi krekiranja, „polimerizacije“, alkilacije i izomerizacije. Rafinerijski plinovi, koji su bili sporedni proizvodi rafinerijske proizvodnje i do tada se spaljivali kao bezvrijedni, počinju se upotrebljavati za dobivanje olefina (alkena), odnosno za petrokemijsku proizvodnju kemikalija.

Petrokemija je grana kemije i kemijske tehnologije koja se bavi reakcijama i procesima dobivanja te svojstvima petrokemijskih proizvoda (petrokemikalija). *Petrokemikalije* su industrijski čisti kemijski elementi i spojevi koji se proizvode iz naftnih prerađevina ili prirodnoga plina, a ne rabe se kao goriva i maziva. Mogu biti organske i anorganske.
Prva petrokemikalija, proizvedena 1872. godine iz prirodnoga plina, bila je čađa. 1916. god. proizvedeni su izopropanol, glikol i aceton iz propilena dobivenog iz rafinerijskoga plina; 1927. proizveden je sintezni plin iz prirodnoga plina; 1930. sintetiziran je amonijak (iz dušika dobivenog iz zraka i vodika iz metana) i proizveden etilen; 1933. proizveden je polietilen niske gustoće; 1936. glicerin i sintetički kaučuk; 1937. proizvedeni su tetraetilolovo (TEO), acetaldehid i anhidrid octene kiseline; 1938. adipinska kiselina i heksametilendiamin; 1935. – 1940. proizvedeni su etilbenzen, stiren, vinil-klorid i urea. Glavni razvoj petrokemijske proizvodnje, posebno dobivanje sintetičkog kaučuka i aromatskih ugljikovodika, dogodio se tijekom II. svjetskog rata. Do tada je petrokemijska proizvodnja bila razvijena samo u SAD-u (pet proizvođača), a nakon rata započela je proizvodnja u Kanadi, Europi i Japanu. Razdoblje od 1950. do 1970. godine smatra se „zlatnim dobom“ razvoja petrokemijske industrije. Brzom razvoju petrokemijske proizvodnje doprinijela je relativno niska cijena nafte i prirodnoga

plina te razvoj rafinerijskih procesa, posebno procesa toplinskog i katalitičkog krekiranja i reformiranja u kojima nastaju velike količine sporednih proizvoda (rafinerijskih plinova) koji sadrže petrokemikalije, prvenstveno olefine.

Usporedo s razvojem proizvodnje olefina razvija se i proizvodnja polimera pri čemu posebno treba istaknuti 1950. godinu kada je otkrivena stereospecifična polimerizacija za koju su Karl Ziegler i Giuliano Natta 1963. godine dobili Nobelovu nagradu. Ziegler je razvio stereospecifične katalizatore, a Natta ih je primijenio u procesu polimerizacije propilena. Nakon toga uslijedio je nagli razvoj proizvodnje polimera tako da se 21. stoljeće smatra zlatnom erom plastike. Polimeri će se osim za široku potrošnju, građevinarstvo, saobraćaj i svemirsku tehnologiju sve više upotrebljavati u informatičkoj tehnologiji i to kao kapljeviti kristali (engl. *liquid crystal display*, LCD) i vodiči električne struje.

Danas se u industrijski razvijenim zemljama od cjelokupno prerađenih količina nafte svega 10···15% troši za petrokemijsku industriju. Mjereno financijskim pokazateljima 90% kemijskih proizvoda pripada proizvodima organske kemijske industrije, a više od 98% proizvodi se iz petrokemijskih sirovina. Zbog energetske krize petrokemijska proizvodnja sve više se usmjerava na prirodni plin i ukapljene naftne plinove (engl. *liquid petroleum gas*, LPG). 2010. god. u svijetu je proizvedeno preko $750 \cdot 10^6$ t petrokemijskih proizvoda: osnovnih petrokemikalija, međuproizvoda (intermedijera) i finalnih proizvoda.

Osnovne petrokemikalije su ishodni materijali za proizvodnju cijelog niza međuproizvoda i finalnih proizvoda kemijske industrije. Dijele se na anorganske i organske.
Osnovne anorganske petrokemikalije su tehnički ugljik (čađa), sumpor i vodik, a prema nekim autorima čađa i amonijak, dok su osnovne organske petrokemikalije *alkani* (C_1···C_4 i viši), *monoolefini* (etilen, propilen, butileni), *diolefini* (butadien, izopren), *acetilen* (predstavnik alkina), *aromati* (benzen, toluen, ksileni) i *sintezni plin* ($CO + H_2$). U tablici 1.1 navedeni su najvažniji međuproizvodi i proizvodi izvedeni iz organskih petrokemikalija (početnih proizvoda).

Tablica 1.1. Najvažniji međuproizvodi i proizvodi izvedeni iz organskih petrokemikalija

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

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

Brzi razvoj petrokemijske industrije bio je uvjetovan:

1. naglim porastom svjetske proizvodnje nafte iz koje su se proizvodili komercijalna energija i rafinerijski plinovi
2. malim udjelom nafte koji troši petrokemijska industrija prema količini koja se troši za proizvodnju energije
3. naglim razvojem tehnoloških procesa pirolize sirovine
4. malim udjelom cijene osnovnih sirovinskih komponenti dobivenih iz rafinerijskih plinova u strukturi troškova proizvodnje finalnih proizvoda.

Primjerice, ishodne sirovinske komponente (etilen, propilen) imaju nekoliko puta veću vrijednost od polazne sirovine, nafte, dok je vrijednost polimerizata (npr. PE) oko 12 puta veća. Vrijednosti izrađevina od sintetskih vlakana, plastike i sintetskih kaučuka veće su više od 100 puta, a lijekova i do 2 000 puta od polazne sirovine.

Iz nafte i prirodnoga plina mogu se proizvesti gotovo sve ishodne sirovinske komponente za organsku kemijsku industriju pa je prerada nafte i plina po ekonomičnim kapacitetima postala praktički najjeftiniji i univerzalni izvor sirovina za organsku sintezu.

2. PRIRODNI PLIN I NAFTA, ENERGENTI I IZVORI PETROKEMIKALIJA

2.1. PRIRODNI PLIN

Prirodni plin je, uz ugljen i ostala čvrsta goriva, jedini primarni izvor energije koji se može izravno upotrijebiti. Svi ostali izvori energije (nafta, vodena snaga, nuklearno gorivo i nekonvencionalni izvori energije) moraju se transformirati u pogodnije oblike (naftne derivate, električnu energiju, vodenu paru ili vrelu vodu). Za energetske transformacije potrebno je sagraditi postrojenja što zahtijeva velike investicije, a pritom su neminovni i veći ili manji gubitci energije.

Prirodni plin može se neposredno upotrijebiti u širokoj potrošnji za zagrijavanje prostorija i pripremu tople vode, u industriji (metalurškoj, kemijskoj, prehrambenoj, staklarskoj, keramičarskoj i drugim) kao izvor topline za postizanje visokih temperatura i kao gorivo u termoelektranama. Plin je ekološki najpovoljnije gorivo i prema ostalim fosilnim gorivima pri izgaranju ima izrazite prednosti. Za istu količinu proizvedene energije potrebna je tri puta manja masa plina od mase ugljena i 50% manje plina nego mazuta. Količine CO_2 nastale pri izgaranju različitih goriva u sličnim su omjerima. Jedini štetni polutanti koji nastaju izgaranjem plina su dušikovi oksidi, ali nastaju još uvijek u manjim količinama nego pri izgaranju ugljena i mazuta. Zanemariva je i količina SO_2 te čvrstih čestica nastalih izgaranjem plina prema količini nastaloj izgaranjem čvrstih goriva. Uporaba plina u svijetu će se radi navedenih prednosti povećavati, tako da se plin smatra energentom 21. stoljeća.

U Hrvatskoj je prirodni plin otkriven 1917. u Bujavici, počeo se iskorištavati 1918., a u industriji 1926. godine. Organizirano istraživanje prirodnoga plina započinje nakon II. svjetskog rata, a otkrivena ležišta uvjetuju izgradnju prvog magistralnog plinovoda Janja Lipa – Zagreb 1954. god. Daljnje otkrivanje plinskih polja pratila je izgradnja mreže magistralnih plinovoda ukupne duljine 1874 km na cijelom sjeveroistočnom teritoriju Hrvatske. Hrvatska ima prirodnoga plina iz vlastitih izvora više nego drugih energenata iako u nedostatnim količinama. Na tržištu prirodnoga plina 2003. godine u RH udio domaćega plina iznosio je 59%. U Hrvatskoj se 2010. godine trošilo oko $3{,}2 \cdot 10^9$ m^3 plina. Za 2030. godinu predviđa se 13% potrošnje plina iz domaće proizvodnje i 87% iz uvoza. U ukupnoj potrošnji energije u Hrvatskoj prirodni plin sudjeluje oko 27%, dok dugoročna strategija predviđa daljnji porast na

30 do 32%. Struktura potrošnje plina u Hrvatskoj je sljedeća: toplane i termoelektrane 41%, široka potrošnja-gradski plin i industrija 37,6%, proizvodnja mineralnih gnojiva i ostalih petrokemijskih proizvoda 21,4%.

Plinski sustav Hrvatske sastoji se iz:

- 30 plinskih polja na kopnu (Kalinovac, Bokšić, Ferdinandovac, Legrad, Molve, Gola plitka, Gola duboka, Okoli, Žutica, Zebanec, Stari Gradac, Beničanci, Vezišće i dr.) i pet plinskih polja u podmorju Jadranu.
- 200 proizvodnih plinskih bušotina
- 9 kompresorskih stanica
- 20 plinskih stanica
- jednog postrojenja za izdvajanje etana, te proizvodnju ukapljenog naftnoga plina (UNP-a) i primarnoga benzina
- jednog podzemnog skladišta plina ("Okoli") kapaciteta 500 milijuna m^3 plina. Gradnja još jednog podzemnog skladišta bila je planirana nakon 2007. godine, ali nije relizirana. U tijeku je, međutim, dogradnja postojećeg skladišta.
- 2694 km magistralnih i regionalnih plinovoda (stanje 31. 12. 2015.). Prema Planu razvoja, izgradnje i modernizacije plinskog transportnog sustava u RH za razdoblje 2002. – 2011. u završnoj fazi je izgradnja magistralnog plinovoda Bosiljevo – Split (293 km) s pripadajućim regionalnim plinovodima Benkovac – Zadar, Šibenik – Drniš – Knin, Josipdol – Gospić, Gospić − Benkovac i Benkovac – Dugopolje. Također se novim desetogodišnjim planom razvoja plinskog transportnog sustava od 2017. do 2026. planira izgraditi magistralne plinovode Donji Miholjac – Belišće, Lepoglava – Krapina i Kneginec – Varaždin, regionalni plinovod Omanovac – Daruvar te rekonstruirati plinovode Donji Miholjac – Osijek, Rogatac – Zabok i Zabok – Kumrovec.

Najveće plinsko polje u Sjevernom Jadranu, Ivana, otkriveno je 1985. godine, a nakon toga otkrivena su polja Ika, Ida, Anamarija, Marica, Andrina i Irina. INA i talijanski ENI u zajedničkom poslu nazvanom projekt "Sjeverni Jadran" započeli su 3. studenoga 1999. prvu proizvodnju prirodnoga plina (420 000 m^3) s polja Ivana u hrvatskom dijelu jadranskog podmorja. Ovo polje, udaljeno 40 km od Pule i 90 km od Ravenne, razrađivalo se nizom platformi od kojih je Ivana A bila prva, ujedno i središnja proizvodna platforma. Godišnja

proizvodnja plina s polja Ivana, u punoj proizvodnji, odgovarat će trećini godišnjih potreba Hrvatske. Platforma Ivana A u početku je bila povezana podmorskim kabelom s talijanskom platformom Garibaldi K gdje se proizvedeni plin komprimirao i slao do središnje plinske stanice u Casalborsettiju (Italija) na sušenje i daljnje komprimiranje. Hrvatski dio plina transportirao se preko Gorizije i Slovenije mrežom talijanskih i slovenskih plinovoda u sjeverozapadnu Hrvatsku i odatle u distribucijska središta. 2006. godine puštena su u proizvodnju i ostala plinska polja (Ika, Ida, Irina, Katarina i Anamarija), a predviđena dnevna proizvodnja bila je optimalnih 1,8 milijuna m^3 plina. Iste je godine izgrađen i pušten u rad podmorski plinovod od plinskih polja u podmorju Sjevernog Jadrana do Pule te kopneni plinovod Pula − Karlovac tako da se plin iz podmorja izravno doprema na hrvatsko tržište. Ovaj projekt s Italijom važan je stoga jer je obilježio prvu offshore proizvodnju s hrvatskog dijela Jadrana. U ovom razradnom području dokazane pričuve plina su 8 milijardi m^3, dok su geološke pričuve 2007. godine u RH procijenjene na 44 milijarde m^3, a dostupne na 17,5 milijardi m^3.

Očekuje se daljnji porast potrošnje plina i širenje plinske mreže na neplinoficirane dijelove Hrvatske. Odnos prema plinu, kao energentu budućnosti na svjetskoj energijskoj pozornici, vezuje se podjednako za ekološke i gospodarske interese. Bogate zemlje nastoje smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima, ugljenu i mazutu, težeći sve većoj uporabi ekološki podobnijeg i čistijeg goriva, prirodnoga plina.

2.1.1. Sastav prirodnoga plina i dobivanje

Prirodni plin predstavlja smjesu ugljikovodika koji su pri atmosferskom tlaku i okolnoj temperaturi u plinovitom stanju. Najveći udjel u smjesi ima metan (> 70%), slijede etan (< 15 %), propan (< 9%), butan (< 4%) i pentan i viši ugljikovodici, C_{5+} (< 2%). U prirodnom plinu ima i neugljikovodičnih sastojaka CO_2, H_2S, COS, N_2, H_2O, N_2, He, Ar, Ne, H_2 i žive, u različitim udjelima do nekoliko postotaka, a ponekad i više. (Primjerice, kiseli plin iz polja duboke Podravine sadrži 23% CO_2 i H_2S). Sastav plina ovisi o tipu ležišta (podrijetlu) s kojega se plin pridobiva, a u vezi s tim rabe se različiti nazivi za vrste prirodnoga plina:

- Prirodni plin iz plinskih ležišta je slobodni plin (suhi plin) (engl. *non-associated gas*) koji se nalazi u vlastitim izvorištima s oko 95% plina.

- Kondenzatni plin (plinski kondenzat) iz plinsko-kondenznih ležišta je plin koji sadrži kapljevite ugljikovodike (C_{5+}) koji se iz prirodnoga plina u površinskim uvjetima izdvajaju kao laki benzin (gazolin).
- Naftni (kaptažni, vezani plin, engl. *associated gas*) plin iz naftnih ležišta (mokri plin) je prirodni plin otopljen u ležišnim uvjetima u nafti (oko 5%) ili izdvojen u ležištu iznad nafte u plinskoj kapi.

Primjer sastava prirodnoga plina iz različitih ležišta naveden je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Primjer sastava prirodnoga plina u ležištima ugljikovodika

Sastav plina / mas. %	Suhi plin	Mokri plin	Plinski kondenzat
metan	94,41	78,87	70,95
etan	1,44	6,61	8,21
propan	0,34	3,32	3,37
i-butan	0,04	0,71	0,76
n-butan	0,10	1,32	1,61
i-pentan	0,04	0,57	0,77
n-pentan	0,64	0,60	0,54
heksan	0,04	0,92	1,47
heptan i viši ugljikovodici	0,44	3,34	10,88
dušik	0,30	1,79	0,88
ugljikov dioksid	2,78	1,94	0,53
sumporovodik	0,00	0,11	0,02

Prirodni plin pojavljuje se u stijenama nastalim u svim geološkim razdobljima. Podzemne akumulacije prirodnoga plina utvrđene su na dubinama od nekoliko metara do više tisuća metara. Da bi se prirodni plin iz podzemnih ležišta mogao pridobivati potrebno je izraditi bušotinu iz koje će se plin priključnim plinovodom odvesti do postrojenja za pripremu plina, tzv. plinske stanice. U plinskoj stanici mogu se nalaziti: postrojenje za degazolinažu (odvajanje kapljevitih ugljikovodika), postrojenje za dehidraciju (uklanjanje vode) i

kompresorska stanica. Prema potrebi tu je još postrojenje za čišćenje plina što ovisi o kvaliteti plina i njegovoj daljnjoj upotrebi.

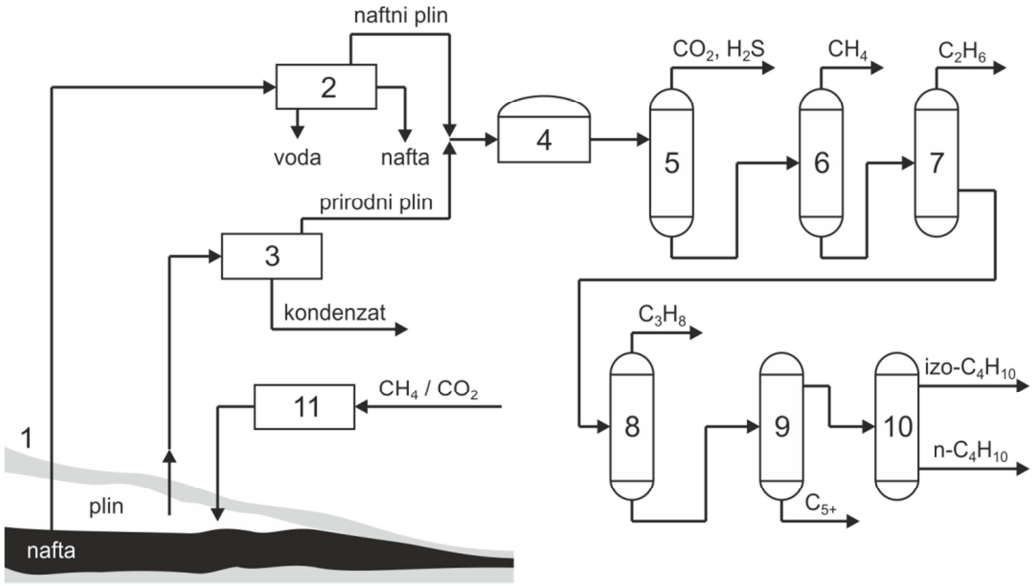
Prirodni plin s obzirom na namjenu treba zadovoljiti:

1. specifikaciju za komercijalnu distribuciju, odnosno mora imati određenu ogrjevnu vrijednost i čistoću obzirom na sadržaj čvrstih čestica, inertnih plinova, smola ili spojeva koji tvore smolu, CO_2, N_2, S, H_2S, COS, RSH itd.
2. ako se plin prebacuje na daljnju preradu (ukapljivanje, odvajanje etana, frakcioniranje) potrebno je sniziti rosište ugljikovodika i vode tako da se spriječe problemi vezani uz koroziju i nastajanje hidrata u transportnim cjevovodima. (Pri tlaku od 70 bara rosište vode treba biti minimalno -8 °C, a rosište ugljkovodika maksimalno -2 °C).
3. ako se prerađuje plin iz plinsko-kondenznih ležišta obično se u cjelosti (do oko 20%) iz njega uklanjaju teži ugljikovodici.

Prirodni plin upotrebljava se dakle kao gorivo (energent) u kućanstvu i u industriji, kao pogonsko gorivo za motore (metan) i turbine te kao ishodna sirovina za proizvodnju petrokemikalija.

2.1.2. Prerada prirodnog plina

Proizvodnja i prerada prirodnog plina prikazana je na slici 2.1. Plin koji izađe iz bušotine (1) odvaja se od nafte i vode u odvajačima (2) i (3) i odlazi u plinsku stanicu (4). Prerada plina započinje njegovim čišćenjem od kiselih plinova, ugljičnog dioksida i sumporovodika (5), nakon čega slijedi frakcioniranje tj. odvajanje sastojaka plina prema njihovim vrelištima u kolonama od (6) do (10).



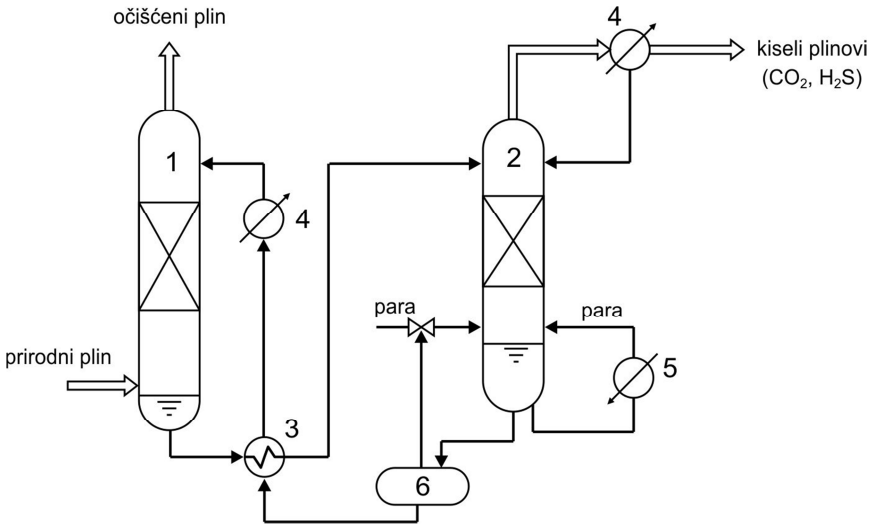
Slika 2.1. Shema proizvodnje i prerade prirodnog plina: 1 – naftna i plinska bušotina, 2 – odvajač nafte, naftnog plina i vode, 3 – odvajač prirodnoga plina i kondenzata, 4 – plinska stanica, 5 – odvajanje kiselih plinova, 6 – odvajanje metana, 7 – odvajanje etana, 8 – odvajanje propana, 9 – odvajanje benzina (C_{5+} gazolin), 10 – odvajanje butana, 11 – utiskivanje plinova u bušotinu (sekundarni iscrpak)

Čišćenje prirodnog plina

U industriji postoji čitav niz tehnoloških postupaka čišćenja plina koji vode računa o utrošku energije i zaštiti čovjekove okoline, posebno zraka. Oni mogu biti:

1. kemijski procesi (mono-etanolamin, MEA; dietanol-amin, DEA; Ucarsol; Benfield)
2. fizikalni procesi (Selexol, Purisol, Rectisol, Cynara membranska tehnologija)
3. fizikalno-kemijski procesi (Sulfinol-D, Amisol)
4. procesi izravne konverzije (Stretford, Perox)
5. adsorpcijski suhi procesi u kojima su adsorbensi ZnO, molekulna sita, aktivni ugljen.

Iz skupine kemijskih procesa za uklanjanje kiselih plinova (CO_2, H_2S) iz prirodnoga plina najčešće se primijenjuju *Benfieldov* i aminski postupak. Kod *Benfieldovog* postupka apsorbens kiselih plinova je kemijski aktivno otapalo, Benfieldova otopina (30% vodena otopina K_2CO_3 s 3% dietanolamina koji pospješuje apsorpciju i 0,7% V_2O_5 inhibitora korozije). Postupak je prikazan na slici 2.2.



Slika 2.2. Benfieldov postupak čišćenja prirodnoga plina: 1 – apsorber, 2 – desorber (regenerator), 3 – izmjenjivač topline, 4 – hladnjak (kondenzator), 5 – rebojler, 6 – rezervni spremnik

Kiseli prirodni plin ulazi u apsorber (1) pri dnu, a protustrujno plinu sa vrha apsorbera dolazi otapalo (apsorbens), Benfieldova otopina. Apsorpcija kiselih plinova iz prirodnoga plina odvija se pri 52 bara i 20 °C prema egzotermnim reakcijama:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2\ KHCO_3 + Q$$

$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHS + KHCO_3 + Q$$

Očišćeni prirodni plin izlazi sa vrha apsorbera, a Benfieldova otopina odvodi se sa dna apsorbera preko izmjenjivača topline (3) u desorpcijsku kolonu (2) na obnavljanje (regeneraciju). Proces obnavljanja Benfieldove otopine endoterman je i odvija se pri 105 °C i tlaku od 1 bara:

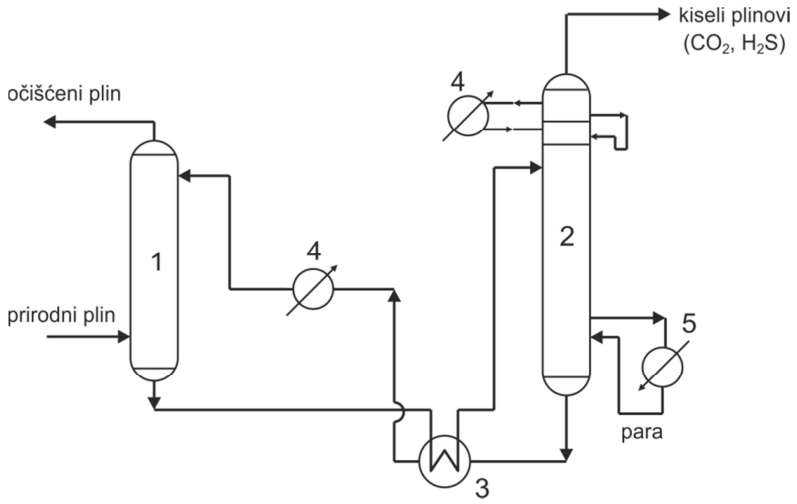
$$2KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O - Q$$

$$KHS + KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + H_2S - Q$$

Kiseli plinovi sa vrha desorbera (2) prolaze kroz kondenzator (4), odvajaju se od kapljevine koja se vraća u kolonu i izlaze vani. Sa dna desorbera izlazi obnovljena Benfieldova otopina, prolazi kroz spremnik (6), pumpu radi ponovnog tlačenja, izmjenjivač topline (3) i hladnjak (4) te se vraća u apsorber. Dno desorbera zagrijava se pomoću rebojlera (5) da se iz kapljevine uklone preostali apsorbirani plinovi. (Rebojler je izmjenjivač topline koji se upotrebljava za zagrijavanje kapljevine koja izlazi sa dna destilacijske kolone. Kapljevina se zagrijava

vodenom parom te se isparena ili djelomično isparena vraća u kolonu, dok se vodena para pritom kondenzira. Toplinu koju rebojler na dnu kolone osigurava, kondenzator na vrhu kolone uklanja). Ovaj postupak čišćenja prirodnoga plina primjenjuje se, primjerice, u centralnim plinskim stanicama CPS Molve I i Molve II u Podravini. Na plinskom polju Molve inače rade tri stanice: CPS Molve I (1980.), CPS Molve II (1984.) i CPS Molve III (1992.) s kapacitetima 10^6 m^3/dan, $3 \cdot 10^6$ m^3/dan i $5 \cdot 10^6$ m^3/dan.

Aminski postupak čišćenja plina primjenjuje aminske otopine kao apsorpcijska otapala. Primjerice, u CPS Molve III upotrebljava se metil-dietanolamin (MDEA) i to 45% vodena otopina aktivirana piperazinom što spada u red novijih kemijskih procesa za odvajanje kiselih plinova. Postupak je prikazan na slici 2.3.



Slika 2.3. Uklanjanje kiselih plinova iz prirodnoga plina aminskim postupkom: 1 – apsorber, 2 – regenerator, 3 – izmjenjivač topline, 4 − hladnjak, 5 – rebojler

Apsorpcija kiselih plinova iz prirodnoga plina zbiva se pri 20 °C i povišenom tlaku u apsorberu (1) napunjenom aminskom otopinom, uz nastajanje slabih soli. Regeneracija aminske otopine provodi se razgradnjom soli pri 86 °C i padom tlaka na 1,7 bara u niskotlačnom otplinjaču (regeneratoru) (2). Na dnu kolone (2) nalazi se rebojler (5) koji pospješuje uklanjanje preostalih plinova iz aminske otopine. Obnovljena aminska otopina sa dna regeneratora prolazi kroz izmjenjivač topline (3), pumpu i hladnjak (4) i vraća se u apsorber (1).

Kiseli plinovi (CO_2 i H_2S) odvojeni od apsorpcijske otopine odvode se u LO-CAT jedinicu za

odsumporavanje (komercijalni naziv, ARI Technologies Inc., SAD) u kojoj se proizvodi elementarni sumpor oksidacijom H_2S u vodenom mediju pri 5···60 °C uz katalizator Fe^{3+}-kelat. Istrošeni katalizator obnavlja se oksidacijom zrakom. Opisani postupci uklanjanja kiselih plinova primjenjuju se, osim za čišćenje prirodnoga plina, također za čišćenje ukapljenog naftnog plina i kiselih rafinerijskih plinova.

Osim MDEA kao otapalo mogu se upotrijebiti vodene otopine (15···50%) mono-etanolamina i dietanol-amina. Apsorpcija se odvija prema jednadžbama:

$2\ RNH_2 + H_2S \rightarrow (RNH_3)_2S$

u kojoj je R = mono-, di- ili tri-etanol

$2\ R_2NH + H_2S \rightarrow (R_2NH_2)_2S$

$(R_2NH_2)_2S + H_2S \rightarrow 2\ R_2NH_2HS$

$2\ R_2NH + CO_2 + H_2O \rightarrow (R_2NH_2)_2CO_3$

$(R_2NH_2)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\ R_2NH_2HCO_3$

<u>Uklanjanje vlage</u>

Voda je u prirodnom plinu nepoželjna jer izaziva koroziju, a osim toga u plinovodu pri višim tlakovima i nižim temperaturama s ugljikovodicima stvara čvrste hidrate (npr. $CH_4 \cdot 6\ H_2O$) koji otežavaju transport plina cjevovodima. Uklanjanje vode iz prirodnoga plina provodi se:

1. tekućim apsorbensima u kojima se voda otapa (ispiranjem), pretežito glikolima (etilen-glikolom, dietilen-glikolom, trietilenglikolom). Postupak je prikladan za uklanjanje veće količine vode.
2. čvrstim adsorbensom (sušenjem): molekulnim sitima, aluminijevim oksidom i silikagelom. Molekulna sita imaju prednost pred drugim adsorbensima za sušenje jer imaju veliku djelotvornost (< 0,05 mg vlage kg^{-1} plina), visoku temperaturu obnavljanja i brzo obnavljanje (8 sati adsorpcije i 8 sati desorpcije) te dugotrajnost. Osim za uklanjanje vlage, molekulna sita upotrebljavaju se i za adsorpciju H_2S, RSH, COS i ostalih plinova.

<u>Odvajanje viših ugljikovodika</u>

Odvajanje C_{5+} kapljevitih ugljikovodika iz prirodnoga plina, degazolinaža, provodi se:

1. apsorpcijskim postupkom, tj. otapanjem kapljevitih ugljikovodika u hladnom ugljikovodičnom otapalu (mineralnom ulju) (stariji postupak)

2. ekspanzijskim postupkom, koji je noviji. Prirodni plin, očišćen od kiselih plinova i vlage (kako je ranije opisano), stlačen na 40 bara, ohladi se tekućim propanom na -40 °C i pusti da ekspandira na oko 10 bara pri čemu se ohladi do -100 °C. Metan se iz smjese odvoji u prvoj destilacijskoj koloni, a kondenzirani sastojci (etan, propan, butan i C_{5+}) odvajaju se frakcijskom destilacijom kroz niz destilacijskih kolona postupnim smanjenjem tlaka na 30, zatim 17 i 6 bara temeljem njihovih različitih vrelišta (tablica 2.2).

Tablica 2.2. Vrelišta ugljikovodika pri normalnom tlaku

Ugljikovodik	Temperatura / °C
Metan	-161,51
Etan	-88,59
Propan	-42,07
izobutan	-11,79
n-butan	-0,51
izopentan	27,83
n-pentan	36,05

Sa vrha prve kolone (slika 2.1) odvaja se metan, nakon čega se u svakoj sljedećoj koloni popušta tlak i povisuje temperatura. Tako se frakcioniranjem iz prirodnoga plina dobivaju $C_1 \cdots C_4$ ugljikovodici (metan, etan, propan, *i*-butan, *n*-butan) te C_{5+} sirovi gazolin (primarni benzin). Ovaj benzin može se upotrijebiti za pripremu motornoga benzina ili kao sirovina za proizvodnju etilena. Propan i butan upotrebljavaju se za proizvodnju etilena, nitroalkana, kloriranih ugljikovodika, aerosola, ukapljenog goriva; *n*-butan za proizvodnju butadiena, octene kiseline (HAc), MEK-a, etilena itd., a izobutan za proizvodnju metil-*terc*-butil-etera, propilen-oksida, *terc* - butanola.

Neki od proizvoda i poluproizvoda dobivenih iz prirodnoga plina imaju uvriježena komercijalna imena ili imena koja se često upotrebljavaju u praksi:

- UPP, ukapljeni prirodni plin (engl. *liquid natural gas*, LNG) je metan koji se ukapljuje približno pri atmosferskom tlaku izravnim hlađenjem tekućim dušikom (t_v = -190 °C) ispod vrelišta metana, -161,5 °C, ili se ukapljuje ekspanzijskim postupkom. Plin se najprije tlači na oko 100 bara, zatim prolaskom kroz

izmjenjivače topline hladi do -95 °C, a onda ekspandiranjem do atmosferskog tlaka ohladi na -161 °C. Plin se održava u ukapljenom stanju pri „kritičkim“ uvjetima metana, tj. -82 °C i 46 bara, djelomičnim isparavanjem ukapljenog plina i kondenzacijom nastalih para (hlađeni kondenzatori).

- UNP, ukapljeni naftni plin (engl. *liquefied petroleum gas*, LPG) je smjesa C_3/C_4 alkana, najčešće omjera 35/65, ukapljena pri povišenom tlaku.
- Sirovi gazolin (stabilizirani gazolin) ili primarni benzin (engl. *natural gasoline*).

2. 2. NAFTA

Prema staroperzijskoj riječi „*nafata*“, što znači znojiti se, nafta je „znoj zemlje“. Engleske riječi *crude oil* i *petroleum* nazivi su za naftu, dok je *petroleum* u hrvatskom jeziku petrolej, sredstvo za rasvjetu. Engleska riječ *kerozin* je petrolej, a *naphtha* označava frakciju lakog benzina koja se upotrebljava kao sirovina za proizvodnju petrokemikalija.
Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar sastavljena pretežito od ugljikovodika, elementarnog sastava C : H = 85 : 14 uz nešto N, O, S i drugih elemenata.

2.2.1. Povijesni razvoj industrije nafte

Nafta se spominje prije više od 4 000 godina. Stari narodi upotrebljavali su naftu za razne namjene, ali samo onu koja je izlazila na površinu zemlje pod utjecajem slojnog tlaka. Kinezi su koristili naftu u medicinske svrhe, Babilonci asfaltnu žbuku u gradnji, Perzijanci su naftom premazivali kanale za navodnjavanje, Egipćani su je upotrebljavali za balzamiranje, a Feničani kao lijek i brtvilo za brodove.

Krajem 18. stoljeća ruski istraživači otkrili su naftu na Kavkazu, međutim bila je odbačena kao bezvrijedna tekućina. 1823. god. braća Budinin postavili su destilaciju nafte kotlovskoga tipa i dobivali ulje za rasvjetu, petrolej. Poljak Ignacy Lukasiewiez konstruirao je 1848. prvu petrolejsku svjetiljku pa je u nekoliko gradova Europe i Sjeverne Amerike uvedena petrolejska rasvjeta.

Datum **27. 8. 1859.** smatra se početkom moderne proizvodnje nafte i naftne industrije. Toga

dana Edwin L. Drake izvršio je prvo uspješno bušenje do 21 m dubine u Pennsylvaniji kod mjesta Titusville. Dnevna proizvodnja nafte bila je oko 3 m^3. (Najdublja do sada napravljena bušotina u svijetu je 12 261 m i to na Sahalinu). Svjetska proizvodnja nafte iznosila je 1860. godine 70 000 tona, od čega su SAD proizvodile 98%.

Za prva bušenja upotrebljavani su udarni sustavi, dok se kasnije počelo bušiti rotacijskim sustavima zaslugom inženjera Antuna Lučića (alias Anthony Francis Lucas, rođen u Splitu 9. rujna 1855.). Lucas je upotrijebio svoj revolucionarni pronalazak, hidrauličnu dijamantnu rotirajuću bušilicu s kojom je 1901. god. u Texasu (Spindletop Hill) dosegao dubinu od 347 metara. Tada se dogodila erupcija nafte nazvana Lucasov gejzir (engl. *Lucas Gusher*) koji je bio visine do 50 m, a izbacivao je 100 tisuća barela nafte dnevno (1 barel = 158,98732 litre). Erupcija je zaustavljena tek nakon 10 dana i to primjenom sklopa ventila nazvanog *Christmass Tree*, također Lucasovim izumom. Spindletop Hill je tada bio najveće naftno polje na svijetu. Lucasa smatraju povijesnim pionirom naftne industrije te je na Spindletop Hillu u njegovu čast postavljen obelisk visok 18 m na kojemu piše: „Na ovom mjestu desetog dana dvadesetog stoljeća započela je nova era u povijesti civilizacije“. Američki institut za rudarstvo i tehnologiju od 1937. godine za iznimna znanstvena dostignuća u naftnom rudarstvu dodjeljuje zlatnu medalju, *Antony Lucas Gold Medal*.

Do kraja 19. stoljeća iz nafte se proizvodilo samo kerozin (petrolej za rasvjetu) i loživo ulje. Do tada se u svjetiljkama za rasvjetu upotrebljavalo kitovo ulje. O važnosti rasvjetnog petroleja u tom vremenu govori podatak da se blagostanje države mjerilo količinom petroleja potrošenog godišnje po stanovniku. Tako je 1910. godine Nizozemska trošila 29 kg, Danska 24, Belgija 21, SAD 18, Švedska 17, a Hrvatska 5 kg petroleja po glavi.

Od 1865. destilacijski ostatci nafte počinju se upotrebljavati kao maziva dok proizvodnja mineralnih mazivih ulja počinje u SAD-u 1888. godine. Te godine sagrađen je prvi naftovod duljine 8 km. Nikola Otto konstruirao je 1876. godine motor s unutarnjim izgaranjem, a 1892. Rudolf Diesel motor s pogonom na plinsko ulje. Svjetska proizvodnja nafte povećavala se i 1900. godine iznosila je 23 milijuna tona.

Rumunj Edeleanu 1908. godine uvodi rafinaciju petroleja ekstrakcijom pomoću tekućeg SO_2. Razvitak motorizacije tražio je benzine dobrih antidetonatorskih svojstava pa su se u preradu nafte uveli novi procesi: reformiranje, „polimerizacija“ i alkilacija. 1913. godine izgrađeno je prvo postrojenje za toplinsko krekiranje, a 1936. godine prvo postrojenje za katalitičko

krekiranje. Uvođenjem ovih procesa, a kasnije i procesa hidrokrekiranja u preradu nafte, dobivaju se i plinoviti ugljikovodici (osnovne petrokemikalije) tako da je nagli razvoj organske sintetske kemije bio uvjetovan njihovom proizvodnjom. Ugljikovodici iz rafinerijskih plinova bili su jedine ishodne sirovinske komponente za organsku sintezu. Uvođenjem katalitičkog reformiranja u rafinerije započela je i petrokemijska proizvodnja aromata.

Povijest ruske nafte starija je nego američka ali je manje utjecala na svjetske događaje. Već 1874. godine Ludvig Nobel i njegov brat Alfred postavili su prvu rafineriju nafte na Kavkazu i prvi cjevovod. Destilacija nafte bila je kotlovskoga tipa, a proizvodnja mazivih ulja počela je 1876. godine prema uputstvima Mendeljejeva. Šukov i Gavrilo uvode 1890. godine cijevnu destilaciju nafte, ali ona tada nije bila prihvaćena. Rusija je 1900. godine proizvodila 50% svjetske proizvodnje nafte, a 1905. godine izgrađen je prvi cjevovod Baku-Batu za rasvjetni petrolej na Crnom moru. Za vrijeme Oktobarske revolucije ruska industrija nafte uništena je stranim intervencijama nakon čega se dugo oporavljala.

Prvi zapis o organiziranoj eksploataciji nafte na tlu Hrvatske potječe iz 1856. godine kada se u selu Peklenica (Međimurje) na imanju grofa Jurja Festetića iz bunara dubokog 4 m vadilo ručnim vitlom 20···25 mjera nafte na dan. Bilo je to prije puštanja u proizvodnju Drakeove bušotine u Pensilvaniji. Prvo naftno polje s četiri bušotine otvoreno je 1889. u Selnici u Međimurju. Prvi drveni tornjevi za vađenje nafte postavljeni su u Mikleuški, potom u Baćindolu kraj Nove Gradiške. Do 1918. god. pridobiveno je 7 538 tona nafte, uglavnom na polju Selnica. Prirodni plin pronađen je 1940. godine kod Bujavice, 1941. godine započela je proizvodnja na polju Gojlo, a 1943. na polju Lendava (Petišovci-nafta, Dolina-plin). U razdoblju od 1941. do 1945. godine ukupna proizvodnja na prostorima bivše Jugoslavije iznosila je 73 800 tona nafte i 30 milijuna m^3 prirodnoga plina.

Nalazišta nafte i plina u Hrvatskoj su: Panonski bazen (murska, dravska, savska depresija) gdje su najpoznatija polja Šumećani, Bunjani, Kloštar Ivanić, Ferdinandovac, Lipovljani, Mramor Brdo, Dugo Selo, Jagnjevdovac, Stružec, Šandrovac, Petišovci, Žutica, Molve, Beničanci, Bilogora, Crnac, Đeletovci, Ilača, Privlaka, Okoli; Vanjski Dinaridi; Jadransko podmorje (zadarski i istarski akvatorij). (Na Braču je na dubini od 6047 m potvrđen nalaz plina prije tridesetak godina, ali je bušotina napuštena zbog velikog sadržaja sumporovodika). Najizdašnije polje Stružec pušteno je u rad 1969. godine, a u njegovom sastavu su 4 naftna

polja: Stružec, Mramor Brdo, Okoli i Voloder i plinsko polje Vrbak. Inače, Mramor Brdo je jedno od naših najstarijih aktivnih naftnih polja koje je pušteno u rad 1949. Do 1968. bilo je aktivno i polje Gojlo koje je počelo s proizvodnjom plina 1939. a nafte 1941. Plinska i plinsko-kondenzatna polja Vučkovec, Vukanovec i Zebanec otkrivena su devedesetih godina prošlog stoljeća.

Godine 1883. započela je radom Rafinerija u Rijeci (s 300 zaposlenika), tada kao prva na Mediteranu i prvi europski pogon za preradu nafte na industrijski način preradbenog kapaciteta 60 000 t. Rafinerija je imala 12 destilacijskih kotlova, 6 kotlova za redestilaciju, 24 retorte za koks, tvornicu parafina, rafinaciju petroleja, benzina i ulja. 1887. god. u Rafineriji je proizvedeno 60 tona mazivoga ulja. Interesantno je da je automobil u to doba postojao isključivo kao tehnološki eksperiment. 1930. godine Rafinerija je modernizirana: uvedena je kontinuirana destilacija nafte, toplinsko krekiranje, sagrađena je tvornica mazivih masti. Od tada je riječka rafinerija imala postrojenja za destilaciju nafte, za katalitičko krekiranje i za katalitičko reformiranje benzina, tvornice parafina i mineralnih masti, puhalište bitumena, pogone za solventnu rafinaciju ulja, deparafinaciju (od 1962.) i propan deasfaltaciju (od 1963.). Preradbeni kapacitet rafinerije u 1965. god. bio je 8 milijuna tona. Osamdesetih godina prošlog stoljeća u Rijeci se proizvodilo 250 vrsta derivata, a 1984. proizveden je i prvi bezolovni benzin u ondašnjoj državi. Zadnja rekonstrukcija Rafinerije izvršena je 2011. god. predajom triju procesnih postrojenja u sklopu Hidrokreking kompleksa: Blagi hidrokreking, Proizvodnja vodika i Izdvajanje sumpora te brojna pomoćna postrojenja i instalacije. Proizvodnja voskova i bitumena je napuštena.

1927. godine sagrađena je Rafinerija u Sisku (gradio je Shell) koja je u svom sastavu imala postrojenje za kotlovsku destilaciju nafte s preradbenim kapacitetom 170 tona/dan, katalitičko krekiranje, katalitičko reformiranje, postrojenje za rafinaciju i odvajanje plinova, postrojenje za rektifikaciju benzina; kotlove za puhanje bitumena. Domaća nafta počela se prerađivati 1940. god. (96 000 tona/god) i proizvodilo se 200 vrsta derivata; 1961. godine započela je izgradnja kombiniranog postrojenja II zahvaljujući čemu je ova rafinerija 1964. prva u državi preradila više od milijun tona nafte i počela proizvoditi benzin od 98 oktana. Stalnom izgradnjom novih postrojenja postignut je vrhunac tehnološkog razvoja u osamdesetim godinama prošlog stoljeća, uz mogućnost prerade 6,7 milijuna tona nafte. U Domovinskom ratu došlo je do razaranja u rafineriji, a u zadnjem investicijskom ciklusu (2005. - 2012.)

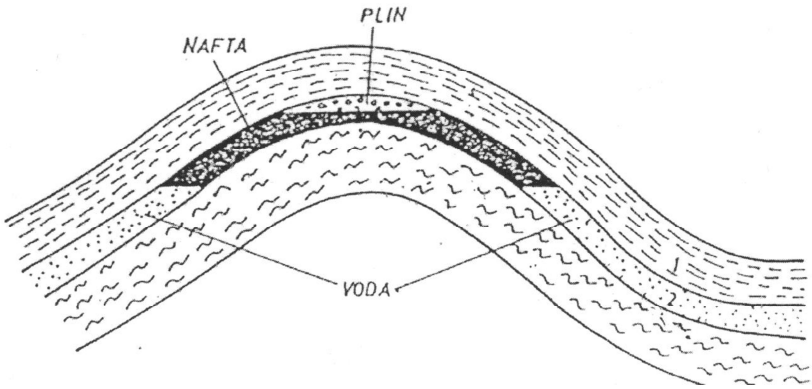
izgrađena su postrojenja za izdvajanje sumpora (Clauss), hidrodesulfuraciju benzina dobivenog katalitičkim krekiranjem u fluidiziranom sloju (FCC) i izomerizacija. Od sredine 2013. rafinerija ima mogućnost proizvodnje dizelskih goriva s biokomponentom (biodizelom), a 2014. izvršena je montaža novih koksnih komora na Koking postrojenju.

2.2.2. Postanak nafte

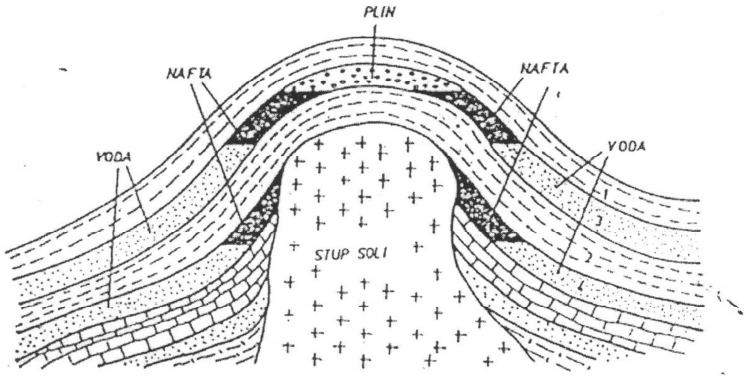
Dvije su glavne teorije o postanku nafte:

1. *Anorganska teorija* prema kojoj su ugljik i vodik iz užarene zemljine mase prodirali u tvrdu zemljinu koru i pod visokim tlakom i temperaturom uz prisutnost određenih tvari kao katalizatora spajali se u ugljikovodike iz kojih je nastajala nafta. Nafta se potom iz velikih dubina kroz pukotine probijala u više dijelove zemljine kore i nakupljala u poroznim slojevima. Ova teorija prema ruskim istraživačima u posljednje vrijeme dobiva na značenju.
2. *Organska teorija*. Prema ovoj teoriji nafta je nastala iz ostataka uginulih živih bića, biljaka i životinja. U moru su živjele sitne morske životinje, morske alge i plankton u velikim količinama, koji su se nakon ugibanja taložili na morskom dnu. Istovremeno su bujice i rijeke s kopna donosile ogromne količine mulja i smrvljenog materijala zajedno s uginulim bićima. Stari talog je na morskom dnu tako stalno zatrpavan novim količinama nanesenoga materijala. Raspad organskih tvari u uvjetima bez pristupa kisika nije se odvijao normalno, već je nastao mulj bogat natrulim, neraspadnutim organizmima tzv. *sapropel*, koji se djelovanjem bakterija, tlaka i temperature kroz kemijske i fizikalne promjene pretvorio u naftu i prirodni plin. Ugljikovodici su od mjesta nastanka prodirali kroz pore i pukotine prema površini zemlje zaustavivši se u pogodnim oblicima šupljikavih stijena (sedimentne stijene: pijesak, pješčara, lapori, vapnenci i dolomiti) iznad kojih se nalazio gusti, nepropusni pokrivač (gline, škriljci, nepropusni lapori) koji je spriječio njihovo daljnje prodiranje.

Geološki prikladne strukturne forme za akumulaciju nafte često su dome i antiklinale nastale boranjem zemljine kore. Na slikama 2.4 i 2.5 prikazani su poprečni presjeci antiklinalnog tipa ležišta i solne dome (humak).



Slika 2.4. Poprečni presjek antiklinalnog ležišta: 1 − nepropusni sloj, 2 − propusni sloj



Slika 2.5. Solna doma: 1, 2 – nepropusne pokrovne stijene; 3, 4 – porozne (šupljikave stijene)

Ležište nafte ili prirodnoga plina jedinična je akumulacija gospodarske vrijednosti, zatvorena unutar dijela kolektorskih stijena koja čini hidrodinamičku cjelinu, tako da su svi fluidi u ležištu pod istim tlakom. Najvažnije svojstvo ležišta je propusnost kolektorske stijene, dok izolacijska stijena (pokrov ili oblog) treba biti praktički nepropusna. Jedno ili više ležišta nafte i plina čine naftno polje.

Nalazišta nafte i plina razmještena su u gotovo svim dijelovima zemljine kore, unutar kontinenata i u priobalnim područjima. Velike akumulacije nafte i plina također se nalaze u udaljenim i dubljim podmorskim i prekooceanskim područjima. Najveće dosad otkrivene akumulacije nafte su u zemljama Srednjeg istoka, oko Perzijskog zaljeva, Kaspijskog mora i Meksičkog zaljeva. U svijetu postoji dvadesetak super gigantskih i više gigantskih naftnih polja: Ghwar u Saudijskoj Arabiji s rezervama oko 10 milijardi tona, Burgan u Kuvajtu s oko 9 milijardi tona), Cantarell u Meksiku, Bolivar Coastal u Venezueli, Safaniya-Hafdži (podmorsko naftno polje) u Saudijskoj Arabiji i dijelom u Perzijskom zaljevu (oko 3,5

milijarde tona), Rumailia u Iraku, Tengiz u Kazahstanu, Alwaz u Iranu, Kirkuk u Iraku, Marun u Iranu, Ekofisk u norveškom području Sjevernog mora (više od 1 milijarde tona). Najviše super gigantskih plinskih polja nalazi se na području bivšega SSSR-a (rezerve su u nekima veće od $3 \cdot 10^{12}$ m^3), Hassi R' Mel u Alžiru (oko $2 \cdot 10^{12}$ m^3), u Nizozemskoj su rezerve oko $1{,}9 \cdot 10^{12}$ m^3 a najveće polje je Groningen, Pazanun u Iranu ($1{,}4 \cdot 10^{12}$ m^3), Panhadle - Hugoton u SAD-u ($4 \cdot 10^{12}$ m^3).

Na svjetskoj razini potvrđene zalihe nafte iznose 201 milijardu m^3, što uz sadašnju potrošnju od oko 4 milijarde m^3 godišnje jamči vijek trajanje nafte sljedećih pedesetak godina. Čak 57% svjetskih zaliha smješteno je na području Bliskoga istoka (najviše u Saudijskoj Arabiji i Iraku), europske zemlje uključujući Rusiju imaju 8%, Sjeverna Amerika raspolaže sa 16%, Južna Amerika s 9%, Afrika sa 7%, a Azija samo s 3% svjetskih zaliha.

Svjetske zalihe plina procjenjuju se na $179 \cdot 10^{12}$ m^3, a godišnja proizvodnja na $2{,}5 \cdot 10^{12}$ m^3. Najveće zalihe plina također su na Bliskom istoku, gdje ih je ukupno 42%. U svjetskim zalihama plina Europa ima 36% (na Rusiju otpada 33%) i ne zaostaje puno. U ostatku svijeta zalihe plina raspoređene su ravnomjerno, na Sjevernu i Južnu Ameriku otpada po 4%, na Aziju i Afriku po 7% svjetskih zaliha.

Mogućnost proizvodnje plina iz tzv. *metanskih hidrata* mogla bi otvoriti novi prostor za razvoj proizvodnje ugljikovodika, jer je riječ o golemim zalihama. Međutim, za pokretanje te proizvodnje treba riješiti mnogobrojne tehničko-tehnološke pretpostavke vezane uz samu proizvodnju, ali također i sigurnost ljudi i opreme. Komercijalna proizvodnja plina iz metanskih hidrata očekivala se u SAD-u oko 2015. godine. Metanski hidrati predstavljaju molekule prirodnoga plina zarobljene unutar zaleđene vode-leda povezane vodikovim vezama. Plin se nalazi čvrsto nabijen unutar leda, a procjene o njegovoj količini zaustavljaju dah. Samo ispod *permafrosta* (sloj neprekidno smrznutog tla) resursi se procjenjuju između 140 i 400 000 milijardi m^3. Za usporedbu, SAD je u 2005. trošila oko 0,6 milijardi m^3 plina godišnje, dok su iste godine svjetski resursi bili procjenjeni na oko 400 milijardi m^3. (Prema geološkom rječniku "resursi" su količina materijala koji postoji u Zemlji a "rezerve" ono što bi se danas moglo ekonomično preraditi). Najgrublja procjena o količini plinskog hidrata koji se nalazi ispod oceana kreće se između 850 i 1 400 000 milijardi m^3. Iz te mase plinskog hidrata, moglo bi se izvući prirodnoga plina skoro 5 000 puta više nego što iznose

konvencionalni resursi. To predstavlja 570 000 puta veći broj od godišnje svjetske potrošnje plina koja je u 2005. godini iznosila 3,025 milijardi m^3.

Osim metanskih hidrata, nekonvencionalni izvori prirodnoga plina još su: škriljevci (engl. *shale gas*), slojevi ugljena (engl. *coal bed methane*, CBM) koji nisu komercijalno održivi za rudarstvo i čvrsti plin (engl. *tight gas*) koji dolazi u čvrstim stijenama. Ovi izvori, bez metanskih hidrata, procijenjeni su (2007. godine) na ukupno 32 560 TCF (trilijuna kubičnih stopa) u svijetu, od čega je najviše plina iz škriljevaca (16 112 TCF; 100 TCF $\approx 2{,}83 \cdot 10^{12}$ m^3). Najveći i najbogatiji izvori plina iz škriljevaca nalaze se u Pensilvaniji (Marcellius Shales), a također su bogata nalazišta u Meksiku, Kanadi, Argentini, Australiji, Indiji i Kini. Smatra se da su ove količine prirodnoga plina ekvivalentne potrebama za oko 60 godina.

2.2.3. Istraživanje nafte

Pod istraživanjem ili prospekcijom ležišta podrazumijeva se prikupljanje podataka o općoj geološkoj i geotektonskoj strukturi podzemnih slojeva na osnovi kojih se mogu odvajati potencijalna (perspektivna) naftonosna područja od ostalih (neperspektivnih) područja. Provode se sljedeća istraživanja:

1. Geološko istraživanje obuhvaća proučavanje površinskih stijena (vrste i porijekla, strukture i sastava, geološke starosti, fizikalnih svojstava). Temeljem dobivenih podataka izrađuju se regionalne geološke karte koje su osnova za istraživanje dubljih slojeva.

2. Geofizička istraživanja otkrivaju razlike u svojstvima stijena koje leže ispod Zemljine površine temeljem odstupanja intenziteta različitih fizikalnih veličina od predviđene normalne vrijednosti na mjestu mjerenja. Ova mjerenja obuhvaćaju:

Magnetometriju koja mjeri magnetsku vodljivost stijena. Metoda se temelji na mjerenju promjene intenziteta zemljinog magnetskog polja, odnosno magnetskih anomalija.

Gravimetriju koja mjeri razlike jakosti gravitacijskog polja unutar prvih nekoliko kilometara ispod površine zemlje. Stijene veće gustoće uzrokuju lokalna pojačanja, a stijene manje gustoće lokalna slabljenja gravitacije.

Seizmičke metode mjere brzinu širenja i odbijanja zvučnih valova u stijenama. U labavim stijenama brzine seizmičkih valova su 1···2 km/s, a u čvrstima i do 6 km/s. Temeljem promjena seizmičkih valova nakon prolaska podzemljem moguće je zaključivati o poroznosti, propusnosti, kompaktnosti i drugim fizikalnim karakteristikama stijene, a pri povoljnim uvjetima i izravno locirati pojave ugljikovodika.

Geofizička istraživanja, temeljem rasporeda geomagnetskih sila ili praćenjem širenja potresnih valova koji se u različitim stijenama šire različito, omogućuju utvrđivanje vrsta stijena i njihovog položaja te određivanje strukture pokrivenih dijelova zemljišta što se najčešće provjerava dubokim bušenjem.

3. Geokemijsko istraživanje obuhvaća ispitivanje karakteristika stijena i organske tvari sadržane u stijenama. Ispituju se površinski uzorci (stijene, nafta, glina, asfalt) i/ili uzorci iz bušotina. Temeljem dobivenih analiza izračunavaju se različiti indeksi, omjeri i koeficijenti.

Sva navedena istraživanja osnova su za donošenje odluke o izradi bušotine na istraživanom području.

2.2.3.1. Bušenje u istraživanju i eksploataciji ležišta

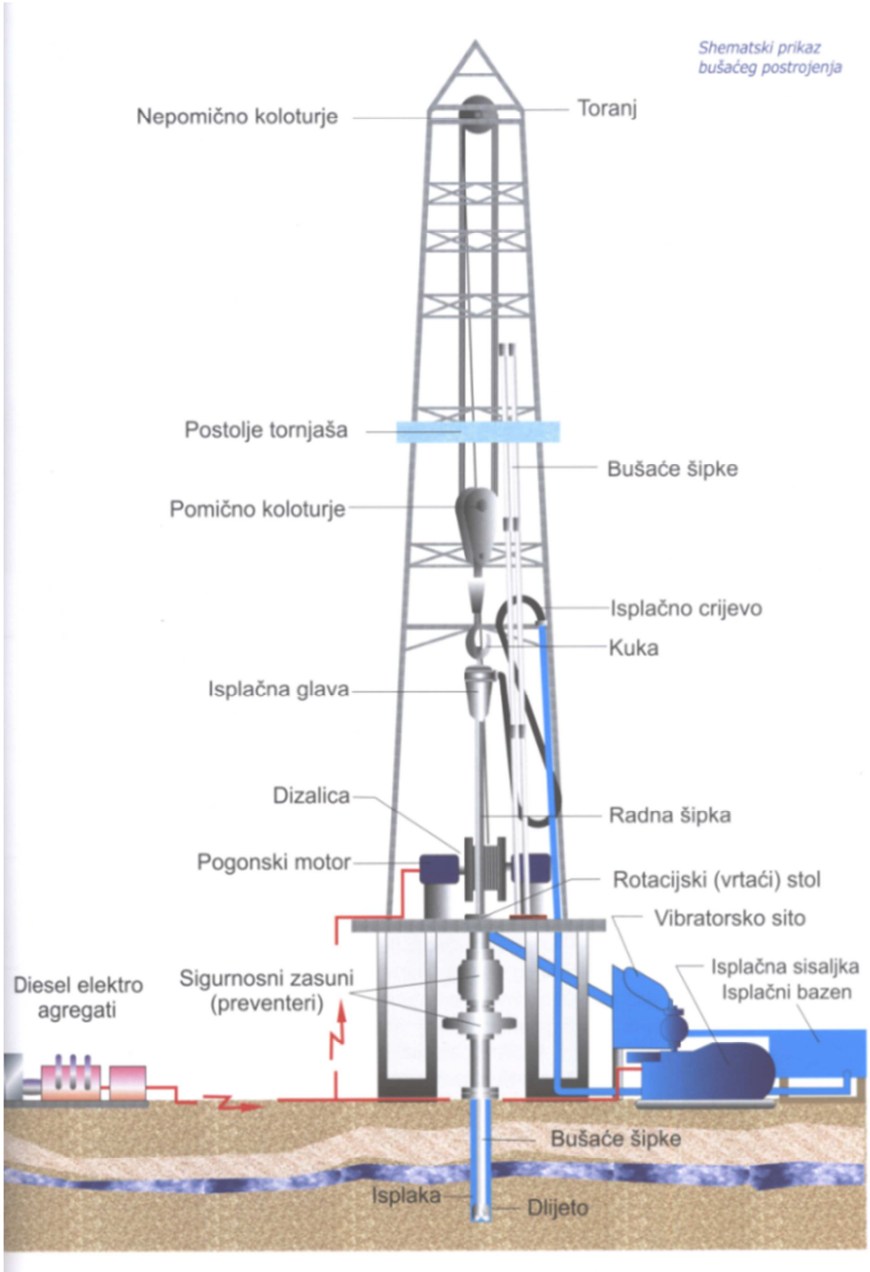
Bušotina predstavlja objekt na koji se primjenjuje specijalna tehnika izrade, tzv. tehnika bušenja. Najprije se izrađuju *istražne* bušotine, od kojih svaka može poslije poslužiti kao *proizvodna* bušotina. Bušenje u načelu predstavlja izradu vertikalne bušotine tzv. *vertikalno* usmjereno bušenje. *Koso* usmjereno bušenje novijeg je datuma, a započelo je primjenom turbinskih bušilica koje iznad dlijeta imaju ugrađene hidrauličke motore pogonjene isplakom. Prva kosa bušotina napravljena je 1941. godine u Kaspijskom moru.

Dvije su metode bušenja:

Udarno bušenje kada dlijeto ili sječivo udara o dno bušotine i tako siječe i lomi stijenu po kojoj se udara. Udaranje se izvodi pomoću sustava za dizanje i spuštanje užeta na čijem je kraju udarač. Umjesto užeta može se upotrijebiti šipka koja se polako okreće pa sječivo radi djelotvornije. Materijal se vadi specijalno pripremljenom cijevi, tzv. kašikom.

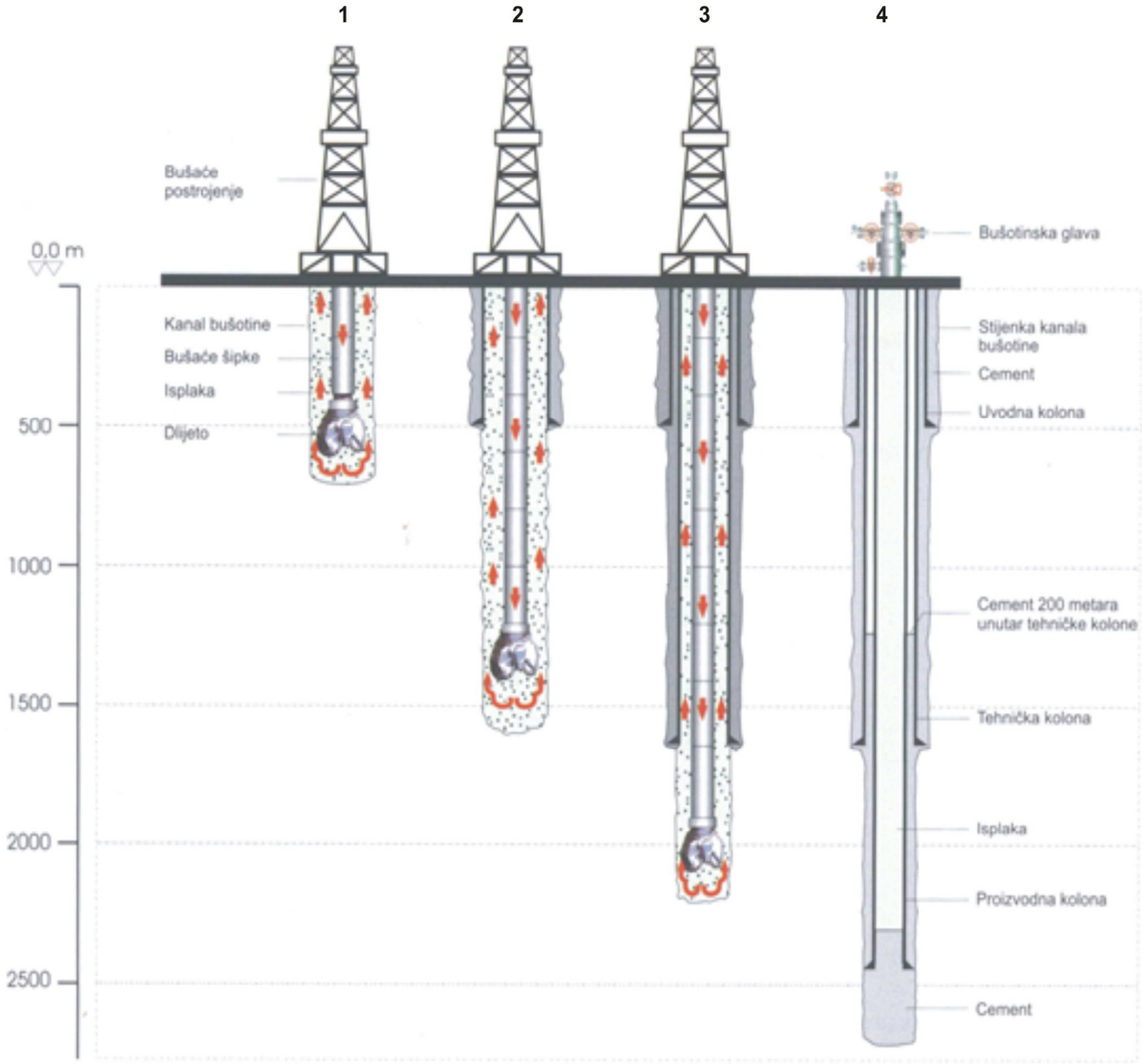
Rotacijsko (okretno) bušenje izvodi se pomoću bušaćih cijevi koje se okreću i na čijem je kraju dlijeto. Nabušeni materijal iznosi struja isplake koja kroz cijevi i otvore na dlijetu dolazi na dno bušotine, a vraća se na površinu prstenastim otvorom između bušaće cijevi i stijenke bušotine. Isplaku cirkuliraju snažne sisaljke a nabušeni materijal koji isplaka iznosi iz bušotine ostaje na vibratoru sa sitom. Isplaka se prebacuje u spremnike isplake, a odatle ponovno u bušotinu. Poseban tip rotacijskog bušenja je *turbinsko bušenje*. Za rotaciju dlijeta služi turbina koja se nalazi na dnu kolone bušaćih cijevi, a pokreće je struja isplake koju sisaljke kroz bušaće cijevi tlače u bušotinu. Za vrijeme bušenja čitava kolona bušaćih cijevi iznad turbine miruje.

Na slici 2.6 prikazano je bušaće postrojenje za bušenje na kopnu i u moru. Sastoji se iz tornja sa substrukturom, dizalice, motora, sisaljki za isplaku, nepomične i pomične koloture, kuke, isplačne glave i bušaćeg stola. Toranj je visok 40 do 45 m i nosi sav teret spuštanja i izvlačenja bušaćih cijevi. Dizalica prenosi snagu od motora preko bubnja, užeta i koloture na kuku na koju je obješena kolona bušaćih cijevi s dlijetom; spušta i podiže bušaće cijevi i prenosi snagu za okretanje bušaćeg (rotacijskog) stola. Pogonski motori najčešće su motori s unutarnjim izgaranjem ili elektromotori. Bušaći stol prenosi okretanje (80···120 o/min) na radnu (pogonsku) šipku na koju se nastavljaju bušaće cijevi. Kada tijekom bušenja isplačna glava dođe do bušaćeg stola treba dodati novu bušaću cijev tako da se kolona cijevi podigne, rastavi na spoju radne šipke i bušaćih cijevi te doda nova cijev. Dlijeta za bušenje izrađena su iz tvrdog metala ili dijamanta, a mogu biti lopatasta za bušenje mekih stijena ili žrvanjska za tvrde stijene. Isplačne sisaljke utiskuju isplaku preko fleksibilnog visokotlačnog crijeva i isplačne glave u bušaće cijevi.



Slika 2.6. Shematski prikaz bušaćeg postrojenja

Faze izrade bušotine prikazane su na slici 2.7.



Slika 2.7. Faze izrade duboke bušotine: 1 – početno bušenje kanala bušotine do dubine ugradnje uvodne kolone (zaštitne cijevi), 2 – bušenje kroz ugrađenu uvodnu kolonu do dubine ugradnje tehničke kolone, 3 – bušenje kroz ugrađenu tehničku kolonu do dubine očekivanog ležišta nafte i plina, 4 – nakon probušenog ležišta nafte i plina i ugrađene i zacementirane proizvodne kolone, bušotina je spremna za osvajanje i proizvodno opremanje

Na dubini bušenja oko 500 metara u bušotinu se spušta uvodna kolona, tj. šuplja cijev promjera 0,5 m, kroz koju se nastavlja bušenje. Osim cijevima, bušotina se zaštićuje i učvrsti cementiranjem. Kolone koje se ugrađuju samo radi bušenja (nakon 1500 m) nazivaju se tehničke kolone, a posljednja kolona koja se ugrađuje u svrhu ispitivanja i proizvodnje nafte je proizvodna kolona. Bušenje i cementiranje izvodi se do dubine koja je nešto veća od one u kojoj se očekuje nafta. U bušotini se ostavlja isplaka koja ima veliki hidrostatski tlak koji je

protutlak slojnom tlaku ležišta. Na visinu naftonosnog sloja u bušotinu se spušta perforator („puška“) s eksplozivnim patronama koje se pale s površine kako bi se probile stijenke bušotine. Nafta počinje ulaziti u bušotinu, ali zbog velikog hidrostatskog tlaka isplake ne izlazi vani. Nakon završenog napucavanja u bušotinu se spuštaju tzv. uzlazne cijevi s ventilom kojim se upravlja polagano izvlačenje isplake iz bušotine. Kada se izvuče dio isplake slojni tlak nadjača protutlak preostale isplake i nafta brzo izbije na površinu.

Isplaka ima nekoliko funkcija: hladi i podmazuje dlijeto i kolone bušačkih alatki tijekom rada; odnosi nabušeni materijal sa dna bušotine na površinu, čisti bušotinu i omogućuje neprekidno dobivanje uzoraka nabušenih stijena; održava protutlak slojevima koji sadrže naftu, vodu i plin pod slojnim tlakom i sprječava erupciju; obljepljuje glinenim oblogom stijenke kanala bušotine i tako zaštićuje porozne i slabo vezane formacije (stabilnost bušotine) te sprječava taloženje čestica nabušenog materijala na dno bušotine tijekom mirovanja bušaće garniture.

Isplake su složeni disperzijski sustavi sastavljeni od:

- koloidnih disperzija (sadrže čvrste čestice < 0,1 μm raspršene u tekućoj fazi)
- grubljih suspenzija (sadrže čvrste čestice > 0,1 μm)
- emulzija (sitne kapljice jedne tekućine raspršene u drugoj tekućini)

Za pripremu isplake primjenjuju se različiti fluidi, npr. obična ili morska voda, nafta te posebno pripremljene kapljevine.

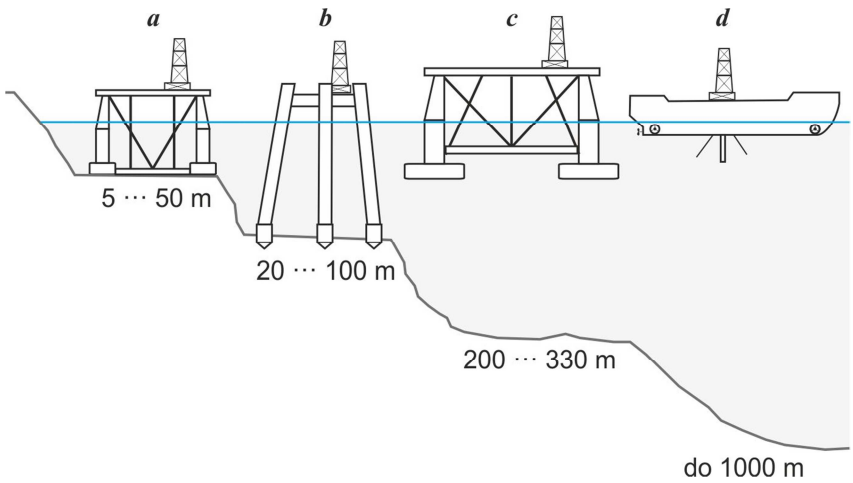
Da bi udovoljila svim traženim zahtjevima isplaka mora imati određena svojstva (gustoću, viskoznost, filtraciju, tiksotropnost) koja se tijekom bušenja stalno kontroliraju. Za različite vrste stijena upotrebljavaju se različite isplake:

- za bušenje u glinama glinovita isplaka (glina u slatkoj ili morskoj vodi)
- kemijskim reagensima obrađena glinovita isplaka
- za bušenje u vapnencima vapnena isplaka (vapnom obrađena glinovita isplaka)
- za bušenje kroz naslage soli solna isplaka (pripremljena s morskom vodom)
- emulzijske isplake: emulzije ulja u vodi (glinovita isplaka kojoj se dodaje do 10 % nafte ili plinskog ulja radi poboljšanja svojstava i emulgatori: sapuni, ligninski sastojci, organski koloidi); emulzije vode u ulju (obrnute emulzije); isplake s uljnom osnovom te isplake s površinski aktivnim tvarima.

Najčešće se upotrebljava glinovita isplaka, tj. suspenzija bentonita u vodi s dodatcima: karboksimetil celulozom koja smanjuje slobodnu vodu u isplaci, tj. filtraciju vode iz isplake; taninom i kaustičnom sodom koji podešavaju viskoznost i tiksotropiju; fino mljeveni barit povećava gustoću; polimerni fosfati reguliraju viskoznost.

Gustoća isplake najčešće je 1,15···1,35 g cm^{-3}. U slučaju bušenja slojeva s naročito visokim slojnim tlakovima vrijednost gustoće može biti do 1,7 g cm^{-3}; za porozne stijene je oko 1,0 g cm^{-3} što se postiže dodavanjem komprimiranog zraka u isplaku. Za viskoznost isplake povoljno je da bude što manja. Isplaka mora imati sposobnost tiksotropije tako da u fazi mirovanja bušaćih cijevi isplaka ne teče jer se smanjenjem smične brzine povećava viskoznost, nastupa gel stanje i tako se sprječava taloženje pijeska, barita i sitnijih čestica nabušenih stijena na dno bušotine tijekom prekida rada bušaće garniture. Kod ponovnog pokretanja bušaćih cijevi isplaka iz gel stanja prelazi u sol stanje pri čemu se viskoznost smanjuje a isplaka ponovo teče. Filtracija je sposobnost isplake da otpušta vodu, poželjno je da bude što manja jer se onda u bušotini stvara tanji i kvalitetniji glineni oblog.

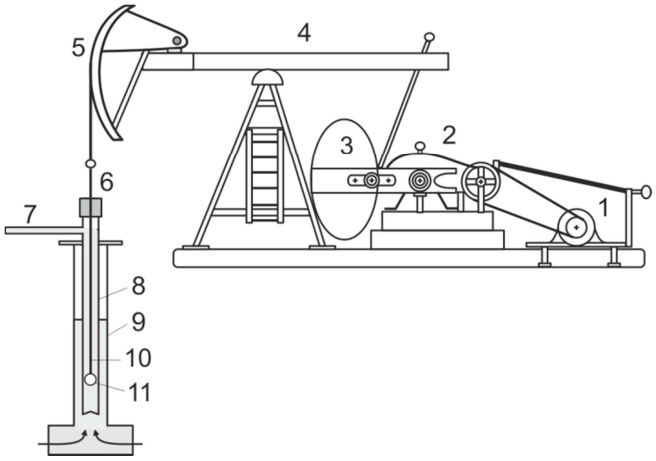
Na slici 2.8 prikazani su osnovni principi konstrukcije platformi za bušenje u podmorju.



Slika 2.8. Osnovni principi konstrukcije platformi za bušenje u podmorju: *a* – uronjena splav, *b* – poduprta platforma, *c* – poluuronjena platforma, *d* – brod platforma

2.2.3.2. Crpljenje nafte

Nafta najčešće pritječe iz ležišta u bušotinu, a na površinu dalje izlazi potisnuta vlastitom energijom ležišta. To je dobivanje nafte primarnom metodom, odnosno prirodnom erupcijom. Kada se ležište dovoljno iscrpi nafta dotječe u bušotinu, ali zbog nedovoljnog tlaka dotok nafte na površinu se smanjuje. Nafta se dalje pridobiva sekundarnim metodama, odnosno primjenom dubinskih sisaljki (crpki) (slika 2.9) ili tzv. liftiranjem plinom (plinski lift).

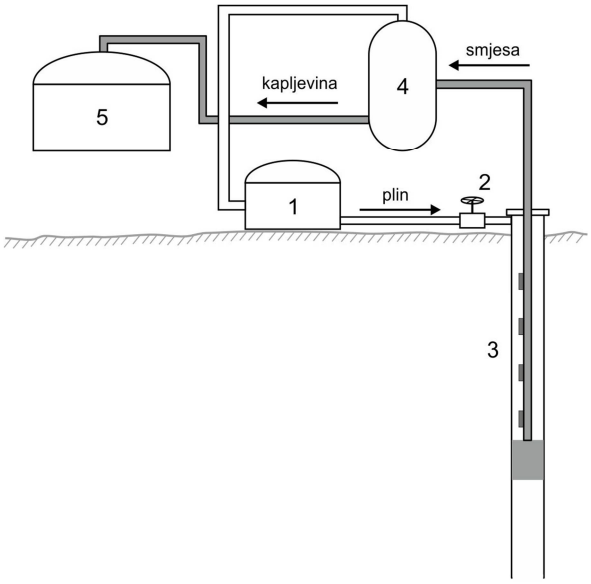


Slika 2.9. Sustav za podizanje nafte dubinskom sisaljkom: 1 – elektromotor, 2 – reduktor, 3 – utezi za uravnoteživanje, 4 – balastna greda, 5 – glava njihalice, 6 – glatka šipka, 7 – odvod nafte, 8 – klipne šipke, 9 – zaštitne cijevi bušotine, 10 – uzlazne cijevi, 11 – sisaljka

Kod postupka liftiranja plinom (slika 2.10) kroz ventile, smještene na različitim dubinama uzlazne kolone, u bušotinu se neprekidno ili povremeno utiskuje plin ili voda (zavodnjavanje) pod visokim tlakom. Kao izvor komprimiranog plina može poslužiti prirodni plin iz plinske bušotine, plin koji je dobiven s naftom ili CO_2.

U tercijarnoj fazi iskorištavanja ležišta primjenjuju se kemikalije (površinski aktivne tvari koje smanjuju međupovršinsku napetost ili polimerne otopine) i grijanje (spaljivanjem manje količine nafte ili plina u bušotini povisuje se temperatura i smanjuje viskoznost nafte). Procjena je da se primjenom tercijarnih metoda iscrpak nafte povećava 10···13% u odnosu na iscrpak koji se postiže sekundarnim metodama. Dakle, primjenom poznatih metoda može se iscrpsti oko 47% geoloških zaliha nafte. Daljnje povećanje iscrpka predviđa se u budućnosti

primjenom još nepoznatih metoda, ali i nakon toga u ležištima će ostajati još četrdesetak postotaka neiskoristivih zaliha nafte.



Slika 2.10. Sustav za podizanje nafte plinskim liftom: 1 – kompresor, 2 – regulator protoka plina, 3 – lift s ventilima za plin, 4 – odvajač tekućine (separator), 5 – rezervoar za naftu

Mješavina prirodnog plina i nafte s proizvodnih bušotina naftovodom se prebacuje do sabirne stanice. Jedna bušotina iscrpljuje naftni sloj u polumjeru od 100 m tako da se za 15···25 bušotina gradi jedna sabirna stanica. Glavni uređaji stanice su odjeljivači (separatori) i spremnici. U separatorima se kapljevita faza (nafta + voda) odvaja od plinovite. Plin se odvodi u kompresorsku stanicu i dalje do potrošača ili se upotrebljava za sekundarno crpljenje nafte plinskim liftom. Kapljevita faza odvodi se u spremnike radi odvajanja zaostaloga plina i vode, a potom u veće spremnike ili u transportna sredstva kojima se dostavlja u rafinerije.

Ako u sirovoj nafti ima još plinovitih ugljikovodika oni se odvajaju destilacijom pod tlakom (stabilizacijom) kako tijekom transporta ne bi došlo do gubitaka. Ako pak prirodni plin sadrži kapljevite sastojke, od plina se odvaja benzin (gazolin) postupkom *degazolinaže* plina. Ove operacije provode se prije slanja nafte u separatore, odnosno spremnike.

Vodu je potrebno odvojiti od nafte već na proizvodnom polju u postrojenju za odvodnjavanje. Nafta se zagrije na 60···90 °C uz dodatak sredstava za razbijanje emulzije (deemulgatora), ostavi u spremniku dok se stajanjem odvoji gruba voda koja se ispusti u sustav otpadnih voda.

Uklanjanje preostale vode, tzv. fino odvodnjavanje, provodi se u rafineriji elektrostatičkim postupkom pri temperaturi 40···80 °C. Slično se provodi i odsoljavanje, odnosno voda i soli otopljene u vodi istovremeno se uklanjaju iz nafte. Dakle, prije otpreme nafte od crpilišta (naftnog polja) do rafinerije iz nafte treba ukloniti vodu, soli, plin i suspendirane primjese sklone izlučivanju.

2.2.3.3. Transport nafte

Transport nafte izvan crpilišta važna je privredna grana. U početku se obavljao željezničkim i automobilskim cisternama dok danas u transportu prevladavaju naftovodi i specijalno opremljena plovila. Transport naftovodom daleko je najbrži i najjeftiniji s troškovima koji su 2/3 manji od troškova transporta željeznicom i 1/2 manji od troškova transporta morskim putem. Transport nafte morskim putem obavljaju tankeri a rijekama tegljenice.

Naftovodi su složene instalacije koje obuhvaćaju otpremne stanice, magistralne naftovode, međustanice, prihvatne stanice, stanice za grijanje i katodnu zaštitu, sustave za daljinsko upravljanje i pogone za održavanje. Naftovod se obično ukopava. Međustanice su potrebne kada je duljina naftovoda prevelika pa se transport nafte ne može osigurati samo tlakom crpki u otpremnoj stanici. U prihvatnim stanicama provodi se čišćenje parafinskih voskova istaloženih u cijevima naftovoda ubrizgavanjem odgovarajućih sredstava. Primjerice, 0,4···1,0 m^3 otopine poli(etilen-vinil-acetata) u aromatskom otapalu (5%) sprječava taloženje voskova tijekom godine dana. Stanice za grijanje potrebne su radi održavanja fluidnosti nafte u naftovodu što se postiže zagrijavanjem i dodatkom depresanata tecišta. Sustav za daljinsko upravljanje naftovodom služi za prijenos i preradu informacija o stanju transporta (protok, temperatura, tlak i gustoća nafte, sadržaj vode i suspendiranih tvari), te za prijenos komandi izvršnim organima koji reguliraju uvjete transporta. Za transport nafte važna fizikalna svojstva su: gustoća koja pri 15,6 °C i 0,1 M Pa iznosi 800···900 kg m^{-3} i viskoznost čije vrijednosti osim o sastavu nafte ovise o temperaturi i tlaku.

2.2.4. Kemija nafte i naftnih derivata

Prema *ASTM*-u nafta je prirodna smjesa pretežito sastavljena od ugljikovodika koji se izvlače iz zemlje u kapljevitom stanju. Ugljikovodici su u nafti zastupljeni s više od 75%. Molekule

ugljikovodika sadrže $C_1 \cdots C_{60}$ atoma ili čak i više, a molekulna masa spojeva može biti od 16 do 10 000 (asfalteni). Njihova su vrelišta od -150 do +700 °C. Osim ugljikovodika nafta sadržava i neugljikovodične spojeve.

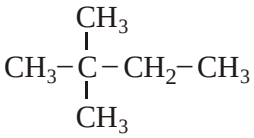
2.2.4.1. Ugljikovodični spojevi

Ugljikovodici koji se nalaze u naftama pripadaju sljedećim skupinama: alkanima (15···60%), cikloalkanima (30···60%) i aromatima (3···30%), a ostatak do 100% su asfalteni. Nafta ne sadrži alkene, ali oni nastaju u sekundarnim procesima prerade naftnih derivata.

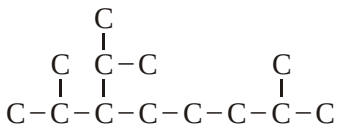
<u>Alkani</u> (parafini), opće formule C_nH_{2n+2}, mogu biti ravnolančani (*n*-alkani) ili granati (izoalkani), primjerice:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

n-heksan

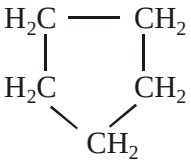


2,2-dimetilbutan

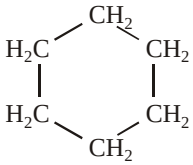


izoalkan

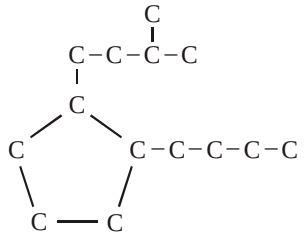
<u>Cikloalkani</u> (cikloparafini, nafteni), opće formule $C_nH_{2n+2-2RN}$ (R_N - broj naftenskih prstenova po molekuli), od kojih su najzastupljeniji termodinamički najstabilniji peteročlani i šesteročlani prstenovi. Primjer monocikličkih naftena:



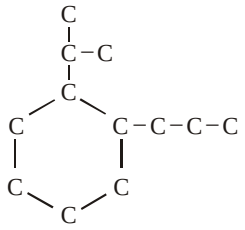
ciklopentan



cikloheksan



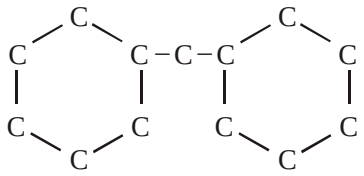
alkil ciklopentan



alkil cikloheksan

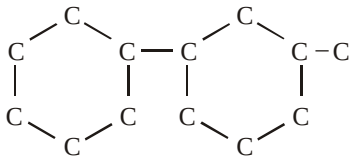
Ukoliko nafteni sadrže dva ili više prstenova, oni mogu biti razmješteni kao:

a) Izolirani prstenovi



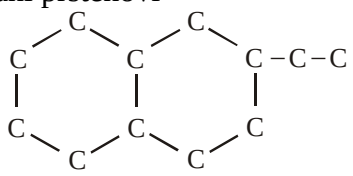
dicikloheksil alkan

b) Konjugirani prstenovi



alkil dicikloheksil

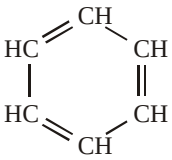
c) Kondenzirani prstenovi



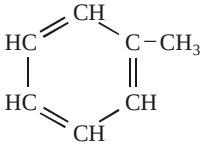
alkil dekalin

(U naftnoj industriji za ugljikovodike češće se upotrebljavaju trivijalni nazivi nego pravi kemijski prema *IUPAC*-u).

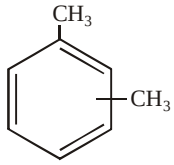
<u>Aromati</u> (areni), opće formule $C_nH_{2n+2-6RA-2RAS}$ (R_A - broj aromatskih prstenova po molekuli, R_{AS} - broj kondenziranih aromatskih prstenova po molekuli). Primjer monocikličkih aromata:



benzen



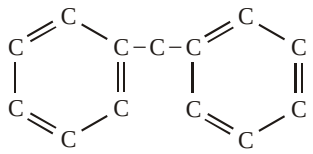
toluen



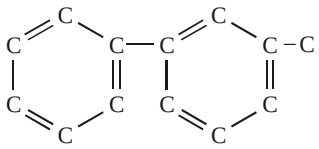
ksileni

Benzen, toluen i ksileni (BTX) zastupljeni su najviše u lakim frakcijama nafte. U frakcijama težim od benzina nalaze se biciklički aromati. Aromati s dva prstena, slično kao i cikloalkani, mogu imati:

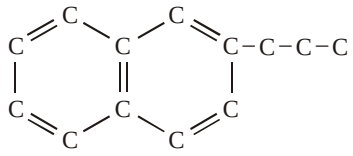
a) Izolirane prstenove b) Konjugirane prstenove c) Kondenzirane prstenove



difenil alkan (metan)

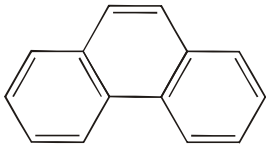


alkil difenil

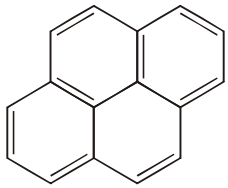


alkil naftalen

U teškim naftama i destilacijskim ostatcima nalaze se i poliaromatski ugljikovodici:

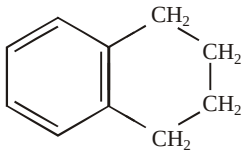


fenantren

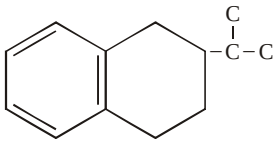


piren

<u>Miješani aromato-nafteni</u>, opće formule $C_n H_{2n+2RN-6RA-2RAS}$ (R_N - broj naftenskih prstenova po molekuli, R_A - broj aromatskih prstenova po molekuli, R_{AS} - broj kondenziranih aromatskih prstenova po molekuli)



1,2,3,4 - tetrahidronaftalen (tetralin)



alkil tetralin

(Napomena: U nekim od navedenih formula radi jednostavnijeg prikaza izostavljeni su H-atomi vezani na četverovalentne C-atome).

U nafti je sadržano nekoliko tisuća ugljikovodika. Međutim, pretežiti broj ugljikovodika prisutan je u malim udjelima ili čak u tragovima tako da se ne mogu izolirati, ali su dokazani. U tablici 2.3 prikazani su ugljikovodici izolirani iz Ponca nafte.

Tablica 2.3. Ugljikovodici izolirani iz Ponca-nafte, vrelišta pri atmosferskom tlaku i sadržaj

Formula		Ugljikovodik	Vrelište / °C	Sadržaj / vol. %
		Parafini		
(1)	C_5H_{12}	2-metilbutan	27,85	–
(2)	C_5H_{12}	n-pentan	36,07	–
(3)	C_6H_{14}	2,2-dimetilbutan	49,74	0,04
(4)	C_6H_{14}	2,3-dimetilbutan	57,99	0,08
(5)	C_6H_{14}	2-metilpentan	60,27	0,04
(6)	C_6H_{14}	3-metilpentan	63,28	0,30
(7)	C_6H_{14}	n-heksan	68,74	1,80
(8)	C_7H_{16}	2,2-dimetilpentan	79,20	0,02
(9)	C_7H_{16}	2,4-dimetilpentan	80,50	0,08
(10)	C_7H_{16}	2,3-dimetilpentan	89,78	0,10
(11)	C_7H_{16}	2-metilheksan	90,05	0,70
(12)	C_7H_{16}	3-metilheksan	91,85	0,50
(13)	C_7H_{16}	3-etilpentan	93,47	0,05
(14)	C_7H_{16}	n-heptan	98,43	2,30
(15)	C_8H_{18}	2,2-dimetilheptan	106,84	0,01
(16)	C_8H_{18}	2,5-dimetilheksan	109,10	0,06
(17)	C_8H_{18}	2,4-dimetilheksan	109,43	0,06
(18)	C_8H_{18}	2,2,3-trimetilpentan	109,84	0,004
(19)	C_8H_{18}	3,3-dimetilheksan	111,97	0,03
(20)	C_8H_{18}	2,3,4-trimetilpentan	113,47	0,005
(21)	C_8H_{18}	2,3,3-trimetilpentan	114,76	0,006
(22)	C_8H_{18}	2,3-dimetilheksan	115,61	0,07
(23)	C_8H_{18}	2-metil-3-etilpentan	115,65	0,06
(24)	C_8H_{18}	2-metilheptan	117,65	0,90
(25)	C_8H_{18}	4-metilheptan	117,71	0,20
(26)	C_8H_{18}	3,4-dimetilheksan	117,72	0,13
(27)	C_8H_{18}	3-metil-3-etilpentan	118,26	0,02
(28)	C_8H_{18}	3-etilheksan	118,53	0,09
(29)	C_8H_{18}	3-metilheptan	118,92	0,30
(30)	C_9H_{20}	2,2,5-trimetilheksan	124,09	0,002
(31)	C_9H_{20}	n-oktan	125,66	1,90
(32)	C_9H_{20}	2,3,5-trimetilheksan	131,34	0,03
(33)	C_9H_{20}	2,6-dimetilheptan	135,21	0,05
(34)	C_9H_{20}	2,3-dimetilheptan	140,50	0,05
(35)	C_9H_{20}	4-metiloktan	142,38	0,10
(36)	C_9H_{20}	2-metiloktan	143,26	0,40
(37)	C_9H_{20}	3-metiloktan	144,38	0,10
(38)	C_9H_{20}	4-nonan	150,80	1,80
(39)	$C_{10}H_{22}$	4-metilnonan	165,70	0,10
(40)	$C_{10}H_{22}$	2-metilnonan	166,80	0,30
(41)	$C_{10}H_{22}$	3-metilnonan	167,80	0,10

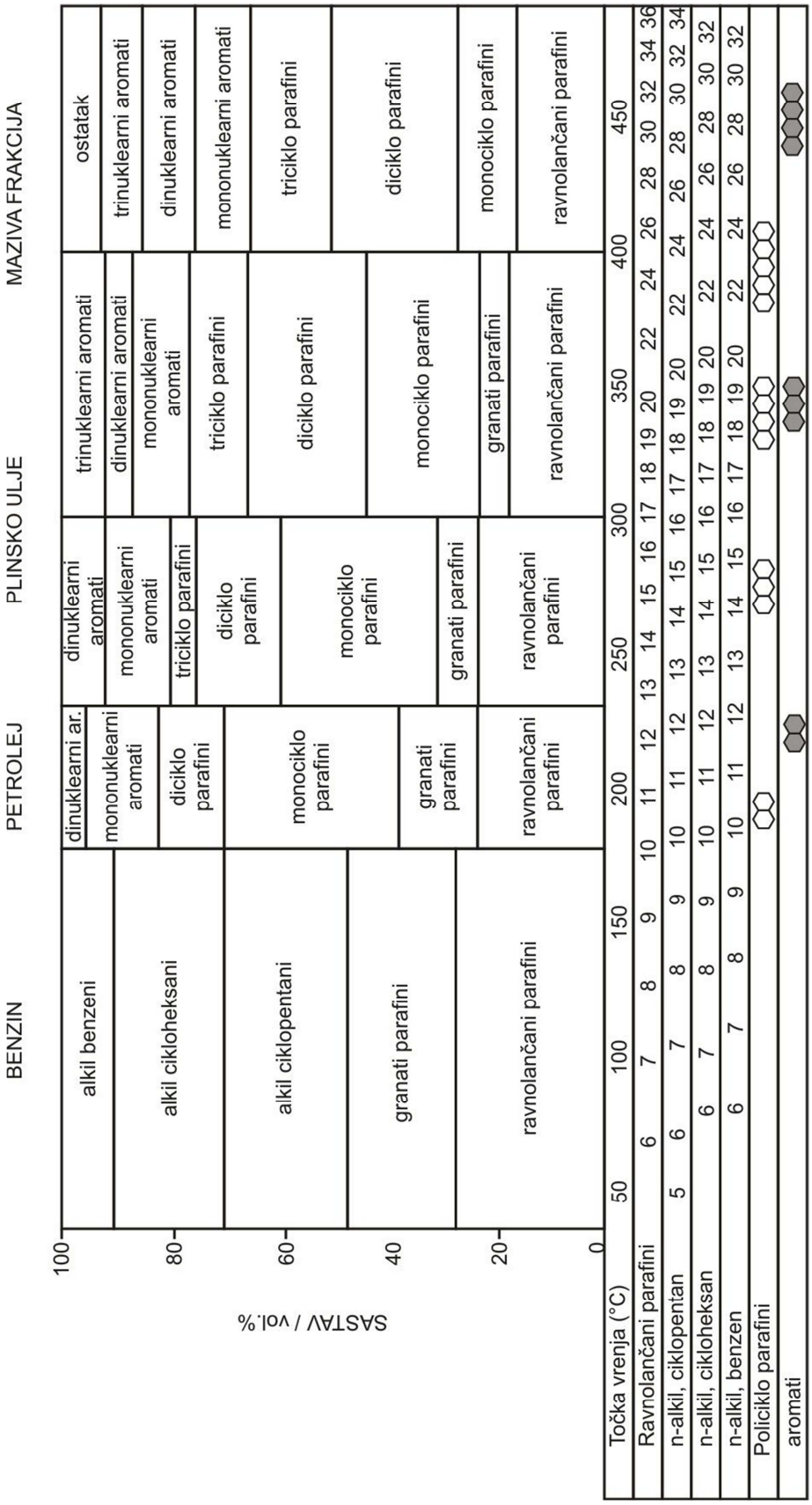
(42)	$C_{10}H_{22}$	n-dekan	174,12	1,80
(43)	$C_{11}H_{24}$	n-undekan	195,88	1,70
(44)	$C_{12}H_{26}$	n-dodekan	216,28	1,70
(45)	$C_{13}H_{28}$	n-tridekan	235,50	1,60
(46)	$C_{14}H_{30}$	n-tetradekan	253,60	1,40
(47)	$C_{15}H_{32}$	n-pentadekan	270,70	1,20
(48)	$C_{16}H_{34}$	n-heksadekan	287,10	1,00
(49)	$C_{17}H_{36}$	n-heptadekan	302,60	0,90
		Cikloparafini		
(50)	C_5H_{10}	ciklopentan	49,26	0,05
(51)	C_6H_{12}	metilciklopentan	71,81	0,90
(52)	C_6H_{12}	cikloheksan	80,74	0,70
(53)	C_7H_{14}	1,1-dimetilciklopentan	87,85	0,20
(54)	C_7H_{14}	1-trans-3-dimetilciklopentan	90,77	0,90
(55)	C_7H_{14}	1-cis-3-dimetilciklopentan	91,72	0,20
(56)	C_7H_{14}	1-trans-2-dimetilciklopentan	91,87	0,50
(57)	C_7H_{14}	metilcikloheksan	100,93	1,60
(58)	C_7H_{14}	etilciklopentan	103,47	0,20
(59)	C_8H_{16}	1,1,3-trimetilciklopentan	104,89	0,30
(60)	C_8H_{16}	1-trans-2-cis-4-trimetilciklopentan	109,29	0,20
(61)	C_8H_{16}	1-trans-2-cis-3-trimetilciklopentan	110,20	0,30
(62)	C_8H_{16}	1,1,2-trimetilciklopentan	113,73	0,06
(63)	C_8H_{16}	1-cis-2-trans-4-trimetilciklopentan	116,73	0,01
(64)	C_8H_{16}	1-cis-2-trans-3-trimetilciklopentan	117,50	0,07
(65)	C_7H_{14}	cikloheptan	117,70	0,01
(66)	C_8H_{16}	1-trans-4-dimetilcikloheksan	119,35	0,25
(67)	C_8H_{16}	1,1-dimetilcikloheksan	119,54	0,06
(68)	C_8H_{16}	1-cis-3-dimetilcikloheksan	120,09	0,63
(69)	C_8H_{16}	1-metil-trans-3-etilciklopentan	120,80	0,12
(70)	C_8H_{16}	1-metil-cis-trietilciklopentan	121,00	–
(71)	C_8H_{16}	1-metil-trans-2-etilciklopentan	121,20	0,14
(72)	C_8H_{16}	1-metil-1-etilciklopentan	121,52	0,03
(73)	C_9H_{18}	1,1-cis-3-trans-4-tetrametilciklopentan	121,60	0,04
(74)	C_8H_{16}	1-trans-2-dimetilcikloheksan	123,42	0,31
(75)	C_8H_{16}	1-cis-4-dimetilcikloheksan	124,32	0,09
(76)	C_8H_{16}	1-trans-3-dimetilcikloheksan	124,45	0,07
(77)	C_8H_{16}	izopropilciklopentan	126,42	0,01
(78)	C_9H_{18}	tetrametilciklopentan	127,40	0,11
(79)	C_8H_{16}	1-metil-cis-2-etilciklopentan	128,05	0,04
(80)	C_8H_{16}	1-cis-2-dimetilcikloheksan	129,73	0,06
(81)	C_8H_{16}	n-propilcikloheksan	130,95	0,06
(82)	C_8H_{16}	etilcikloheksan	131,78	0,37
(83)	C_9H_{18}	1,1,3-trimetilcikloheksan	136,63	0,20
(84)	C_9H_{18}	trimetilcikloheksan	141,20	0,20
(85)	C_9H_{18}	monocikloparafin	145,60	–
(86)	C_9H_{16}	dicikloparafin	146,70	–

(87)	$C_{10}H_{18}$	trans-dekahidro-naftalen	187,25	−
(88)	$C_{11}H_{20}$	dicikloparafin	202,50	−
		Aromati		
(89)	C_6H_6	benzen	80,10	0,20
(90)	C_7H_8	toluen	110,62	0,50
(91)	C_8H_{10}	etilbenzen	136,19	0,20
(92)	C_8H_{10}	p-ksilen	138,85	0,10
(93)	C_8H_{10}	m-ksilen	139,10	0,50
(94)	C_8H_{10}	o-ksilen	144,41	0,30
(95)	C_8H_{12}	izopropilbenzen	152,39	0,07
(96)	C_9H_{12}	n-propilbenzen	159,22	0,09
(97)	C_9H_{12}	1-metil-3-etilbenzen	161,99	0,06
(98)	C_9H_{12}	1-metil-4-etilbenzen	161,99	0,06
(99)	C_9H_{12}	1,3,5-trimetilbenzen	164,72	0,10
(100)	C_9H_{12}	1-metil-2-etilbenzen	165,15	0,09
(101)	$C_{10}H_{14}$	terc-butilbenzen	169,12	0,01
(102)	C_9H_{12}	1,2,4-trimetilbenzen	169,35	0,50
(103)	C_9H_{12}	1,2,3-trimetilbenzen	176,08	0,10
(104)	$C_{10}H_{14}$	1-metil-3-propilbenzen	181,80	−
(105)	$C_{10}H_{14}$	1,2-dietilbenzen	183,48	−
(106)	$C_{10}H_{14}$	1-metil-2-propilbenzen	184,75	−
(107)	$C_{10}H_{14}$	1,4-dimetil-2-etilbenzen	186,91	−
(108)	$C_{10}H_{14}$	1,3-dimetil-4-etilbenzen	188,41	−
(109)	$C_{10}H_{14}$	1,2-dimetil-3-etilbenzen	193,91	−
(110)	$C_{10}H_{14}$	1,2,4,5-tetrametilbenzen	196,80	−
(111)	$C_{10}H_{14}$	1,2,3,5-tetrametilbenzen	197,93	−
(112)	$C_{11}H_{16}$	alkilbenzen	204,10	0,06
(113)	$C_{10}H_{14}$	1,2,3,4-tetrametilbenzen	205,04	0,20
(114)	$C_{11}H_{16}$	1,3-dimetil-4-n-propilbenzen	206,60	0,03
(115)	$C_{10}H_{12}$	1,2,3,4-tetrahidronaftalen	207,57	0,02
(116)	$C_{11}H_{16}$	1,2-dimetil-4-propilbenzen	208,50	0,03
(117)	$C_{11}H_{16}$	trimetilbenzen	212,30	0,04
(118)	$C_{10}H_8$	naftalen	218,96	0,06
(119)	$C_{11}H_{14}$	benzen-ciklopentan	220,70	0,04
(120)	$C_{11}H_{14}$	6-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen	229,03	0,09
(121)	$C_{11}H_{14}$	5-metil tetrahidronaftalen	234,35	0,08
(122)	$C_{11}H_{14}$	2-metilnaftalen	241,14	0,20
(123)	$C_{11}H_{10}$	1-metilnaftalen	244,78	0,10
(124)	$C_{12}H_{12}$	2,6-dimetilnaftalen	262,00	−
(125)	$C_{13}H_{14}$	trimetilnaftalen	285,00	−

Iz podataka u tablici 2.3 očito je da se vrelišta ugljikovodika povisuju povećanjem molekulne mase pri čemu su vrelišta izoalkana niža od vrelišta odgovarajućih *n*-alkana. Isto vrijedi i za

cikloalkane, tj. izomerni oblici imaju niža vrelišta. Povećanjem broja C-atoma u molekulama ugljikovodika povećava se i broj izomera.

Zbog velikog broja spojeva koje sadrži, nafta se frakcijskom destilacijom odvaja u nekoliko frakcija koje su također smjese, ali znatno užeg sastava. Na slici 2.11 prikazana je raspodjela pojedinih skupina ugljikovodika u frakcijama jedne nafte. Iz slike je očito da se idući od lakših (benzina) prema težim frakcijama (plinskom ulju, mazivoj frakciji) povisuje interval vrenja frakcije, smanjuje sadržaj alkana na račun aromata i cikloalkana, povećava molekulna masa ugljikovodika a njihova struktura postaje složenija.



Slika 2.11. Raspodjela pojedinih skupina ugljikovodika u jednoj nafti

Sastav pojedine frakcije (derivata) ovisit će o porijeklu nafte što je vidljivo iz tablica 2.4 i 2.5 u kojima je dan sastav benzinskih frakcija odnosno frakcija plinskog i mazivog ulja, dobivenih destilacijom iz nafti različitog podrijetla.

Tablica 2.4. Destilacijske granice i sastav benzinskih frakcija

Podrijetlo nafte	Destilacijske granice /°C	Parafini/ vol. %	Cikloparafini/ vol. %	Aromati/ vol. %
Pennsylvanija	40···200	70	22	8
Ponca (Oklahoma)	55···180	50	40	10
Istočni Teksas	45···200	50	41	9
Zapadni Teksas	80···180	47	33	20
Kettleman (Kalifornija)	45···150	48	45	7
Turner Valley (Kanada)	45···200	51	35	14
Altamira (Meksiko)	40···200	49	36	14
Portero (Meksiko)	50···200	57	35	8
Bucsani(Rumunjska)	50···200	56	32	12
Baku-Surahani	50···150	27	64	9
Grozny, Nova Polja	45···200	64	29	7
Iran	45···200	70	21	9
Kuwait	40···200	72	20	8

Tablica 2.5. Destilacijske granice i sastav frakcija plinskog i mazivog ulja

Podrijetlo nafte	Destilacijske granice / °C	Parafini/ vol. %	Cikloparafini/ vol. %	Aromati/ vol. %
Pennsylvanija	200···300	40	47	13
Pennsylvanija	350···500	30	50	20
Istočni Teksas	200···300	25	55	15
Istočni Teksas	350···500	20	55	25
Zapadni Teksas	200···300	35	45	20
Conroe (Teksas)	200···300	22	47	21
Kalifornija	200···300	0	65	35
Kalifornija	350···500	0	60	40

2.2.4.2. Neugljikovodični spojevi

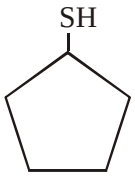
Osim ugljikovodika, nafte sadrže i neugljikovodične spojeve koji se pri preradi nafte nakupljaju uglavnom u težim frakcijama i u nehlapljivim destilacijskim ostatcima. U ovu

skupinu spojeva spadaju: spojevi sumpora, dušika i kisika te metala. Smatraju se nečistoćama i mogu uzrokovati probleme pri preradi nafte i naftnih derivata.

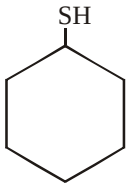
Sumporovi spojevi koji su u nafti zastupljeni obično u količinama 0,05···2%. Neke nafte izuzetno sadrže i više sumpora, npr. meksičke do 5% i bahreinska 7%. Nafte se obzirom na sadržaj sumpora dijele na: niskosumporove (< 0,5%), srednjesumporove (0,51···2,0%) i visokosumporove (>2%) nafte. Sumpor u nafti može biti anorganski ili organski. Anorganski sumpor pojavljuje se kao H_2S i elementarni sumpor otopljen ili dispergiran u nafti. Organski sumpor dolazi u obliku merkaptana (tiola) RSH, sulfida (tioetera) R−S−R i disulfida R−S−S−R. Primjeri spojeva organskog sumpora:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH$	$CH_3-CH_2-S-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-S-S-CH_2-CH_3$
butil-merkaptan	dietil-sulfid	dietil-disulfid

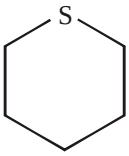
Merkaptani su nositelji neželjenog mirisa i kiselih svojstava, a dolaze uglavnom u frakcijama koje imaju područje vrelišta do 200 °C (benzinima). Merkaptani se iz „kiselih“ frakcija uklanjaju ekstrakcijom ili se oksidiraju u disulfide.
U petrolejskoj frakciji nalaze se i ciklički sumporovi spojevi, tioli i sulfidi:



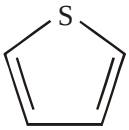
ciklopentil-tiol



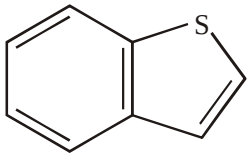
cikloheksil-tiol



tiocikloheksan



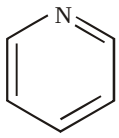
tiofen



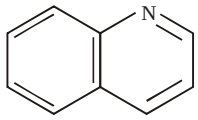
benzotiofen

Idući od lakše vrijućih frakcija prema težim frakcijama, sumporovi spojevi imaju sve složeniju strukturu i policiklički su. Većina sumporovih spojeva može se iz naftnih derivata ukloniti procesima hidroobrade.

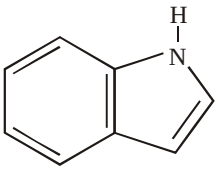
Dušikovi spojevi u nafti najčešće su prisutni u količini manjoj od 1%. U frakcijama lakšim od petroleja (benzinima) nalaze se u tragovima, dok je njihov sadržaj najveći u destilacijskim ostatcima jer su toplinski dosta stabilni. Najčešći dušikovi spojevi koji se nalaze u nafti sadrže piridinske i/ili pirolne prstenove:



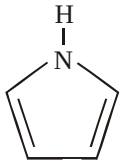
piridin



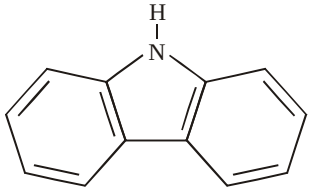
kinolin



indol

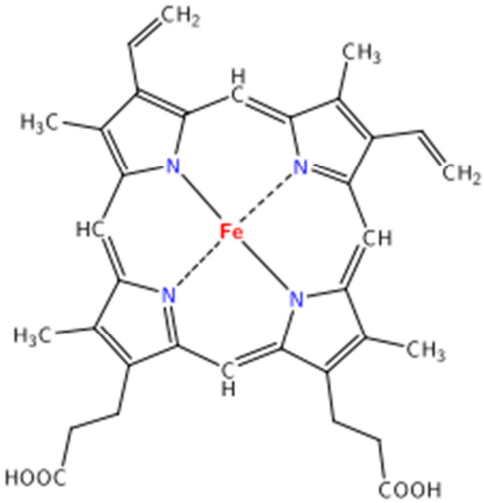


pirol



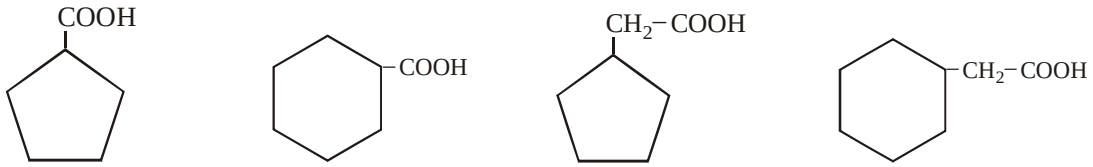
karbazol

Dušikovi spojevi su i porfirini, koji sadrže četiri pirolna prstena povezana s atomima metala (V, Ni ili Fe), vrlo su stabilni kompleksi i jaki katalitički otrovi u procesima krekiranja. Imaju također površinski aktivna svojstva te potpomažu nastajanje stabilnih emulzija nafte s vodom.



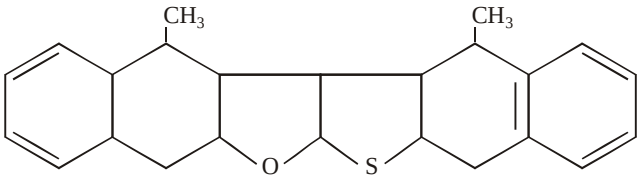
Kisikovi spojevi zastupljeni su u nafti u količini najviše do 2%. Pri destilaciji nafte sadržaj kisikovih spojeva povećava se u frakcijama višeg intervala vrenja, tako da u ostatnim uljima

mogu biti zastupljeni do 8%, a ponekad i više. Najčešći kisikovi spojevi u nafti su karboksilne kiseline ($C_1 \cdots C_{20}$) i fenoli. U petroleju i frakcijama plinskog ulja uglavnom su to monocikličke i dicikličke kiseline (derivati ciklopentana i cikloheksana), tzv. „naftenske kiseline“. Iz ovih kiselina inače se proizvode soli (npr. Mg-, Co- i drugi naftenati) koje imaju komercijalnu primjenu.



naftenske kiseline

Ostali kisikovi spojevi sadržani u nafti esteri su alifatskih karbonskih kiselina, ketoni, krezoli i amidi. Kisik također dolazi i u sastavu smolasto-bituminoznih tvari (1···2% u nafti) policikličke složene strukture (6···20 kondenziranih jezgara) koje najčešće sadrže atome O, N i S. Ovi spojevi se pri preradi nafte koncentriraju uglavnom u težim frakcijama i u nehlapljivim destilacijskim ostatcima. Primjer jedne takve strukture je heterociklički spoj:



<u>Metalni spojevi</u> dolaze u obliku anorganskih soli topljivih u vodi, uglavnom su to kloridi i sulfati Na, K, Mg i Ca, a uklanjaju se postupcima odsoljavanja nafte. Zn, Ti, Ca i Mg dolaze u obliku organometalnih sapuna koji djeluju kao stabilizatori emulzije dok V, Ni, Fe i Co dolaze u obliku vrlo stabilnih porfirinskih kompleksa. U nafti je inače identificirano oko 40 metala, od kojih su neki katalitički otrovi, posebno V i Ni. Metali se uklanjaju iz naftnih derivata tijekom desulfuracije kada im se sadržaj smanji do deset puta (na oko 1 ppm, odnosno 1 mg kg^{-1}).

2.2.5. Proizvodi prerade nafte

Temeljni proizvodi prerade nafte (oko 600) mogu se prema agregatnom stanju pri atmosferskom tlaku podijeliti na plinovite, kapljevite i čvrste.

Plinoviti proizvodi su vodik, metan, etan, etilen, propan, propilen, butan i butileni. Najvažniji plinoviti proizvodi ukapljuju se, primjerice C_3/C_4 alkani daju ukapljeni naftni plin, UNP, koji se upotrebljava kao gorivo u kućanstvu, za pogon motora i kao sirovina za proizvodnju kemikalija.

Kapljeviti (tekući) proizvodi

- Specijalni benzini razvrstavaju se prema intervalu vrenja: petroleter (30···70 °C), medicinski benzin, benzin za ekstrakciju (60···165 °C), benzin za gumu, naftna otapala aromatske i nearomatske osnove.
- Motorni i avionski benzini razvrstavaju se prema oktanskom broju, OB, i upotrebljavaju se kao goriva za motore s unutarnjim izgaranjem. Avionski benzin treba imati OB iznad 100 i tecište (stinište) ispod -60 °C. Nisko tecište goriva osigurava se smanjenjem udjela aromatskih ugljikovodika, ali se pritom snižava i njegov OB. Stoga se visoki OB postiže velikim udjelom izoparafina u benzinu.
- Petrolej za rasvjetu i petrolej kao motorno gorivo.
- Mlazna goriva (engl. *jet fuel*) za pogon mlaznih motora smjese su frakcija teškog benzina i petroleja; interval vrenja im je 165···285 °C, a stinište < -47 °C.
- Dizelska goriva za pogon dizelovih motora smjese su petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja, intervala vrenja 160···340 °C. Pokazatelj kakvoće dizelskog goriva je cetanski broj, CB.
- Loživa ulja su vrlo teške frakcije visokog vrelišta koje se upotrebljavaju kao visokokalorična goriva. Razlikuju se destilacijska loživa ulja (plinska ulja) koja se proizvode izravno destilacijom nafte i ostatna loživa ulja (npr. mazut) koja se dobivaju frakcioniranjem destilacijskih ostataka. Plinska ulja imaju manju gustoću, viskoznost i sadržaj sumporovih spojeva nego ostatna loživa ulja.
- Maziva mineralna ulja razvrstavaju se prema namjeni na: motorna ulja koja se upotrebljavaju za podmazivanje motora i industrijska ulja, koja se osim za podmazivanje mogu rabiti kao izolacijska i hidraulična ulja, ulja za obradu metala i medicinska ulja.

Polukapljeviti (polutekući) proizvodi ne teku pri normalnim uvjetima, a obuhvaćaju:

- antifrikcijske (mazive) i zaštitne masti

- bitumene (cestograđevne, industrijske, modificirane, bitumenske emulzije).

Čvrsti proizvodi

- Naftni (parafinski) voskovi (C_{18}···C_{55}) dobivaju se deparafinacijom baznih mineralnih ulja. Razlikuju se: čvrsti parafin, tj. smjesa C_{18}···C_{35} *n*-parafina, koji je kristalasta tvar tališta 45···65 °C; cerezin koji je smjesa *n*- i izoparafina C_{36}···C_{55}, tališta iznad 57 °C; vazelin (medicinski i kozmetički) koji je smjesa viših čvrstih i kapljevitih parafinskih ugljikovodika konzistencije slične mastima.
- Petrol-koks (naftni koks) upotrebljava se kao čvrsto gorivo ili kao izvor ugljika za proizvodnju elektroda i grafita, silicijevog karbida i koksnih peći.

Petrokemikalije kao posebna skupina proizvoda. To su prvenstveno niži olefinski ugljikovodici i aromati, kao osnovne petrokemikalije. Sirovina za njihovu proizvodnju najčešće je primarni benzin, rjeđe plinsko ulje, ali mogu biti i ostale frakcije dobivene preradom nafte. Iz osnovnih petrokemikalija dobivaju se izvedene petrokemikalije u petrokemijskim procesima.

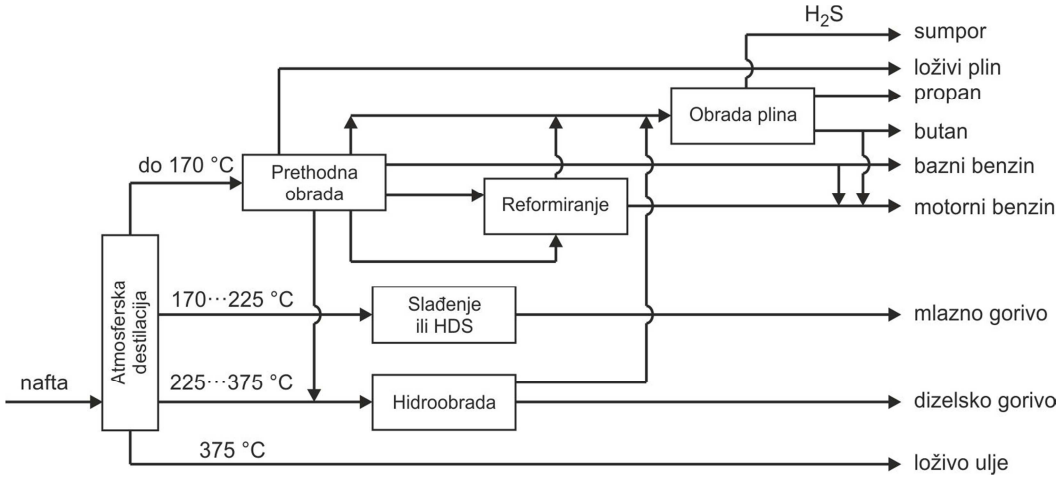
2.2.6. Tipovi rafinerija

Rafinerije su tvornice za preradu nafte. Promjene na tržištu i strogi propisi glede zaštite okoliša zahtijevaju od rafinerija veliku fleksibilnost u njihovom radu da bi opstale na tržištu. U razvijenom svijetu rafinerije su u posljednjih nekoliko godina prošle ili prolaze faze restrukturiranja, modernizacije i udruživanja. Ovaj trend će se zbog porasta potrošnje derivata i dalje nastavljati preradom sve težih nafti i zbog sve strožih ekoloških propisa.
Rafinerije se razvrstavaju u tri osnovne skupine:

a) Jednostavne rafinerije ili rafinerije loživih ulja (engl. *hydroskimming, fuel oil*)
b) Kompleksne rafinerije
c) Rafinerije duboke konverzije

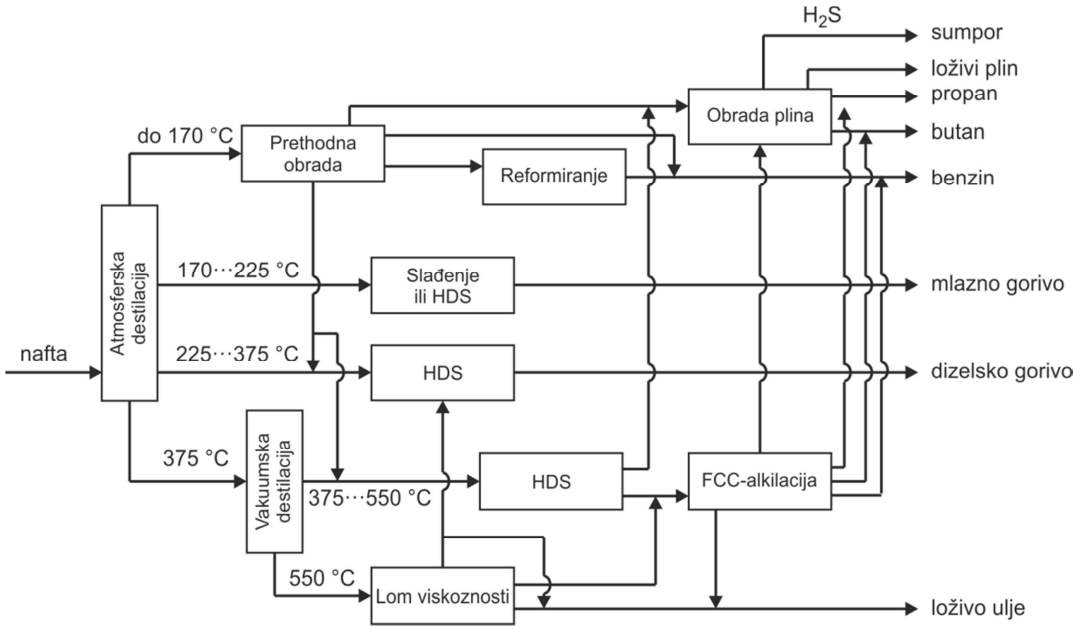
a) *Jednostavna rafinerija* prikazana na slici 2.12 najjednostavniji je tip rafinerije koja ima: atmosfersku destilaciju, obradu plinova, obradu benzina (slađenje ili hidrodesulfurizaciju), katalitičko reformiranje i hidrodesulfurizaciju (HDS) plinskih ulja. Rafinerije ovoga tipa koje

proizvode loživi plin, propan/butan (UNP), bazni benzin, motorni benzin, mlazno gorivo, dizelsko gorivo i loživa ulja (tzv. „crne derivate“) radile su do 1973. godine. Najveća količina rafinerijske proizvodnje (više od 40%) otpadala je na crne derivate. Danas jednostavne rafinerije zbog njihove neekonomičnosti više ne rade, osim ako su integrirane u petrokemijske komplekse pa služe za proizvodnju primarnog benzina koji je sirovina za proizvodnju olefina procesom parnog krekiranja.



Slika 2.12. Jednostavna (hydroskimming) rafinerija

b) *Kompleksna rafinerija* (slika 2.13) u svom sastavu, osim postrojenjâ jednostavne rafinerije, ima još postrojenja sekundarne prerade u kojima se proizvode dodatne količine vrijednijih derivata, motornoga benzina i dizelskoga goriva (tzv. „bijelih“ derivata). Ta postrojenja su: vakuumska destilacija, hidrodesulfurizacija vakuumskih plinskih ulja, katalitičko krekiranje u fluidiziranom sloju (FCC) s alkilacijom i lom viskoznosti. Ove rafinerije proizvode loživi plin, propan/butan, motorni benzin, mlazno gorivo, dizelsko gorivo, loživo ulje i sumpor. Najveće količine proizvodnje otpadaju na motorni benzin, a na loživa ulja 20···25%.

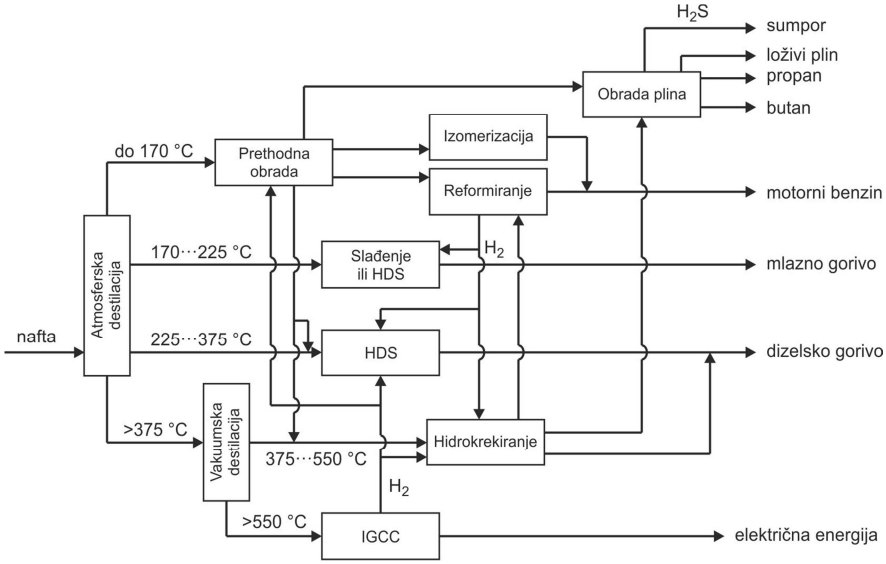


Slika 2.13. Kompleksna rafinerija s katalitičkim krekiranjem (FCC)

Kompleksna rafinerija može umjesto katalitičkoga krekiranja i alkilacije imati procese hidrokrekiranja i izomerizacije pa će proizvoditi više plinskoga ulja, odnosno dizelskoga goriva. Osim procesâ jednostavne rafinerije, kompleksna rafinerija može također imati hidrokrekiranje i katalitičko krekiranje pa će uz povećanu količinu dizelskoga goriva proizvoditi i više motornoga benzina.

c) *Rafinerija duboke konverzije*. Početkom 2000. godine počinju se u Europi primijenjivati stroge norme za kvalitetu naftnih proizvoda vezano za sadržaj sumpora i za emisiju štetnih spojeva (sumporovih, dušikovih i ugljikovih) radi zaštite okoliša. U rafinerije se uvode novi procesi, a proizvodnja teških ostataka (loživog ulja, koksa) smanjuje se do najviše 10%. Procesima hidrokrekiranja, koksiranja i deasfaltacije prerađuje se vakuumski ostatak u „bijele proizvode“, u sirovine za hidrokrekiranje ili katalitičko krekiranje u fluidiziranom sloju i za proces kogeneracije (engl. IGCC). Kogeneracijom vakuumskog ostatka, koksa i bitumena pomoću kisika i vodene pare proizvodi se sintezni plin ($CO + H_2$). Nakon pročišćavanja plina (uklanjanja sumporovih spojeva i metala) dio vodika iz sinteznoga plina rabi se za potrebe rafinerije, a iz preostalog vodika i CO na plinskim turbinama proizvodi se električna energija. Dakle, rasplinjavanjem navedenih teških ostataka s kisikom i vodenom parom, osim sinteznoga plina, dobivaju se velike količine vodene pare koja se djelomično rabi za potrebe rafinerije, a djelomično za proizvodnju električne energije pomoću parne turbine. Proizvodi

rafinerije duboke konverzije s kogeneracijom (slika 2.14) su loživi plin, propan/butan (UNP), motorni benzin, mlazno gorivo, dizelsko gorivo, električna energija (oko 20 MW) i sumpor. Rafinerija umjesto loživog ulja i koksa proizvodi električnu energiju.



Slika 2.14. Rafinerija duboke konverzije s kogeneracijom (IGCC)

Rafinerije se osim navedenom podjelom mogu razvrstati i prema temeljnim proizvodima i to na rafinerije loživih ulja, rafinerije motornih goriva, rafinerije maziva i petrokemijske rafinerije koje uz postrojenja za preradu nafte imaju i postrojenja u kojima se proizvode osnovne petrokemikalije (alkani, alkeni i aromatski ugljikovodici).

2.2.7. Procesi prerade nafte

Procesi prerade nafte mogu se podijeliti na više načina. Prema jednoj podjeli to su:

1. odvajanje mehaničkih i drugih primjesa
2. odvajanje pojedinih frakcija (destilata, rafinata) ili prerađevina tih frakcija
3. dorada rafinata u komercijalne proizvode

Druga podjela procesa prerade nafte obuhvaća:

A) Separacijske procese ili procese odvajanja

a) fizikalni procesi: odvodnjavanje, odsoljavanje, destilacija, deparafinacija, deasfaltacija, apsorpcija, stripiranje, adsorpcija, ekstrakcija, kristalizacija

b) kemijski procesi: obrada kiselinom, obrada lužinom, slađenje, obrada vodikom

B) Toplinske (termičke) procese

1. krekiranje (engl. *cracking*)
2. koksiranje (engl. *coking*)
3. lom viskoznosti (engl. *visbreaking*)
4. reformiranje (engl. *reforming*)

C) Katalitičke procese

1. krekiranje
2. reformiranje
3. izomerizacija (engl. *isomerization*)
4. alkilacija (engl. *alkylation*)
5. „polimerizacija“ (engl. *polymerization*), tj. oligomerizacija (engl. *olygomerization*)
6. hidrokrekiranje (engl. *hydrocracking*)

Najmodernija podjela procesa prerade nafte obuhvaća dvije skupine:

1**.** Primarne procese u kojima se tijekom procesa ne mijenja ni veličina niti struktura spojeva:

a) procesi destilacije
b) ostali procesi separacije fizikalnim operacijama.

2. Sekundarne procese u kojima se mijenja veličina i/ili struktura spojeva:

a) destruktivni procesi u kojima se veće molekule cijepaju u manje (toplinsko i katalitičko krekiranje, hidrokrekiranje)
b) pregrađivanje molekula ugljikovodika (reformiranje i izomerizacija)
c) reakcije izgradnje u kojima se molekule povećavaju (oligomerizacija, polimerizacija i alkilacija)

Zasebna skupina sekundarnih procesa obuhvaća procese obrade vodikom (najčešće hidrodesulfuriranje i zasićenje dvostrukih veza, rjeđe hidrokrekiranje).

2.2.7.1. Primarni procesi prerade nafte

Nafta je smjesa ugljikovodika koji imaju vrelišta od -150 do +700 °C. Prerada nafte u rafineriji započinje frakcijskom destilacijom nafte pri atmosferskom tlaku pri čemu se dobivaju primarni produkti, tj. nekoliko temeljnih frakcija ili rezova (engl. *cuts*): plin (suhi plin metan/etan i ukapljeni plin propan/butan), primarni benzin (laki i teški), plinsko ulje (lako i teško) i atmosferski ostatak. Atmosferski ostatak (sadrži teško plinsko ulje, uljne

destilate i bitumen) dalje se destilira frakcijskom destilacijom u vakuumu jer bi se inače razgradio.
Frakcije nafte koje imaju vrelište do 350 °C bezbojne su naftne prerađevine i nazivaju se „bijeli“ ili „svjetli“ proizvodi dok su frakcije vrelišta iznad 350 °C „crni“ ili „tamni“ proizvodi.

2.2.7.1.1. Destilacije u industriji nafte

U primarnoj preradi nafte primjenjuju se sljedeće destilacije: atmosferska koja je obvezna u svakoj rafineriji, vakuumska, tlačna i destilacija ponovljenim vrenjem. Ekstrakcijska i azeotropna destilacija primjenjuju se uglavnom u petrokemijskoj proizvodnji.

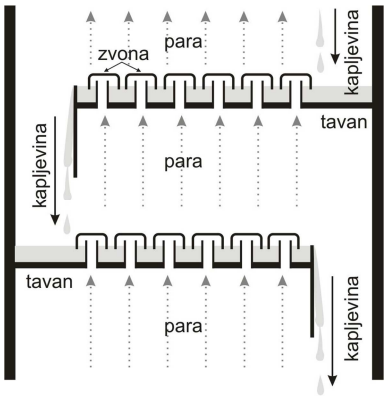
Destilacija je fizikalna operacija odvajanja dvo- ili višekomponentnih smjesa na osnovu razlike vrelišta (tlaka para) komponenti smjese. Kapljevita smjesa odvaja se primjenom parcijalnog isparivanja na kondezat pare (destilat) i ostatak (destiland). Hlapljivije komponente iz smjese zastupljenije su u pari dok se manje hlapljive komponente nakupljaju u ostatku.
Frakcijska destilacija je fizikalna operacija odvajanja višekomponentne smjese kapljevina na frakcije koje isparavaju u različitim temperaturnim intervalima. Frakcije se zasebno odvode i kondenziraju da bi se dobili destilati obogaćeni pojedinim komponentama iz smjese.

Rektifikacija je destilacija s unutarnjim rashladnim sredstvom, tzv. refluksom ili pretokom, a primjenjuje se da bi se postiglo što bolje i oštrije odvajanje pojedinih komponenti smjese ili frakcija. Kod destilacije rektifikacijom, pare dolaze u dodir s kondenziranim parama (pretokom) iz suprotnog smjera kretanja. Rezultat dodira je izmjena mase i energije do uspostavljanja ravnoteže tako da para postaje bogatija na lako hlapljivim komponentama, a kondenzat na teško hlapljivim komponentama. Dakle, tijekom rektifikacije odvija se niz neprekidnih procesa isparivanja i kondenzacije. Uređaji za provedbu rektifikacije su kolone.

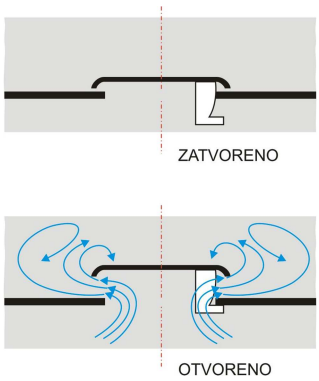
Kolone se općenito mogu podijeliti: prema tlaku na vakuumske, atmosferske i tlačne; prema namjeni na frakcionatore, stabilizatore, ekstraktore i stripere, a prema izvedbi na kolone s tavanima i kolone s punilima.

2.2.7.1.1.1. Atmosferska destilacija

Atmosferska destilacija provodi se pri atmosferskom tlaku (1 bar) u koloni s tavanima. Izvedba tavana može biti sa zvonima (najstariji tip) (slika 2.15), s plivajućim ventilima (danas najčešća izvedba) (slika 2.16) ili to mogu biti perforirani tavani (ravne limene ploče pravilno sitno izbušene).

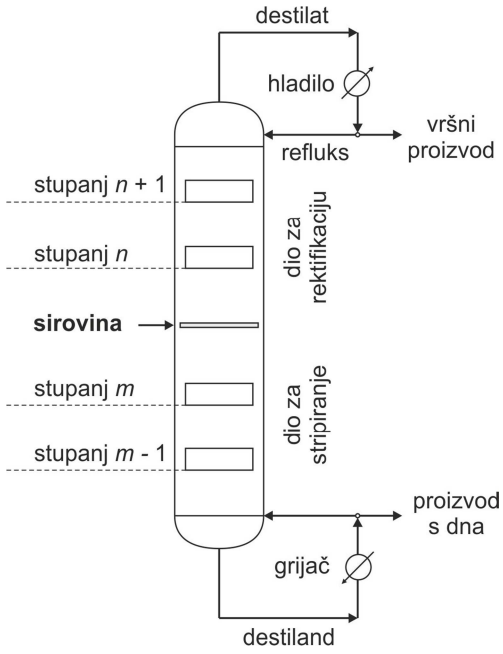


Slika 2.15. Uzdužni presjek destilacijske kolone koji prikazuje susjedne tavane s pretočnim cijevima i zvonima



Slika 2.16. Tavani s plivajućim ventilima

U naftnoj industriji odvajanje nafte na nekoliko frakcija užih intervala vrenja izvodi se postupkom rektifikacije. Osnovni princip rektifikacije prikazan je na slici 2.17. Rektifikacijska kolona radi kontinuirano, cijevne je izvedbe, visine oko 40 m, promjera 4···6 m s 30···50 tavana. Donji dio kolone ispod tavana na koji ulazi sirovina je dio za iscrpljivanje (stripiranje), dok je gornji dio kolone dio za pojačavanje (rektifikaciju).



Slika 2.17. Osnovni princip rektifikacije

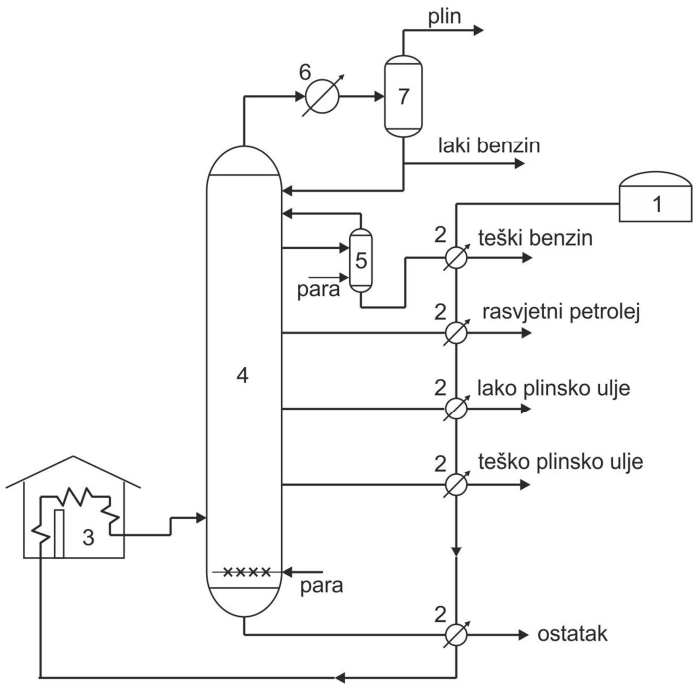
Sirovina ulazi u kolonu na tavan za punjenje koji je iznad najvišeg tavana dijela kolone za stripiranje i obično je zagrijana na temperaturu tavana za punjenje. Komponente sirovine čija su vrelišta niža od temperature tavana ispare i dižu se prema vrhu kolone, dok komponente vrelišta viših od temperature tavana ostaju u kapljevitom stanju i slijevaju se prema dnu kolone. Dio kondenziranih para najlakše frakcije sa vrha destilacijske kolone vraća se kao refluks u kolonu i slijevajući se po tavanima djeluje uzajamno s parom koja mu dolazi ususret. Na svakom tavanu odvija se izmjena tvari između kapljevite i plinovite faze tako da se para koja se diže prema vrhu kolone obogaćuje lakše hlapljivim komponentama, a kapljevina na putu prema dnu kolone teže hlapljivim. Dakle, lakše hlapljive komponente prelaze iz kapljevine u plinovitu fazu, a teže hlapljive obratno. Takvim isparivanjima i kondenzacijama koje se odvijaju na odgovarajućem broju tavana dobiva se na vrhu kolone para čiste lakše hlapljive komponente, a u donjem dijelu kolone ostatak kapljevine u obliku čiste teže hlapljive komponente.

Sa vrha kolone odvaja se komponenta najnižeg vrelišta koja se hlađenjem kondenzira (destilat), dio kondenzata odvaja se kao vršni proizvod a dio se vraća u kolonu kao refluks te struji prema dnu kolone. Refluks uvjetuje djelomično hlađenje para i kondenzaciju teže hlapljive komponente u dodiru s parama, a sam refluks se zagrijava i oslobađa lakše hlapljive komponente iz smjese koja se destilira. Sa dna kolone neprestano se odvodi destilacijski

ostatak (destiland) i zagrijava. Dio destilanda vraća se na dno kolone, a dio se izvlači kao proizvod sa dna. Umjesto upotrebe grijala može se u dno kolone ubaciti vodena para koja će istjerati lakše vrijuću komponentu. I jednim i drugim postupkom povećava se kapacitet destilacijske kolone.

Proces atmosferske destilacije nafte (engl. *topping*) u rafineriji se naziva cijevna destilacija (slika 2.18). Uvedena je u preradu nafte 1911. godine i ima sljedeće stupnjeve:

- zagrijavanje nafte prolaskom kroz izmjenjivače topline i cijevnu peć na temperaturu tavana (od 250 do 300 °C) na koji ulazi u kolonu. U nekim postupcima nafta se zagrije najprije u manjim pećima do 200 °C, iz nje se odvoji oko 15% benzinske frakcije i tako se povećava kapacitet glavne destilacijske kolone
- odvajanje frakcija u destilacijskoj koloni
- kondenzacija frakcijskih para i stripiranje lakših sastojaka.



Slika 2.18. Cijevna destilacija nafte: 1 − spremnik nafte, 2 − izmjenjivači topline, 3 – cijevna peć, 4 – destilacijska kolona (frakcionator), 5 – striper (bočna kolona), 6 – kondenzator, 7 – odvajač benzina i plina (separator)

Nafta izlazi iz spremnika (1) prolazi kroz izmjenjivače topline (2), zagrijava se u protustruji s destilatima koji izlaze iz kolone, a zatim u cijevnoj peći (3) na temperaturu tavana na koji

ulazi i tako predgrijana ulazi u donji dio destilacijske kolone (4). Komponente nafte koje imaju vrelište niže od temperature tavana ispare, a one višeg vrelišta ostanu u kapljevitom stanju. Para se diže prema vrhu kolone, a kapljevita faza putuje prema dnu kolone. Obje faze, para i kapljevina, prelaze preko tavanâ na kojima se neprestano uspostavlja ravnotežno stanje uz promijenjene fizikalne uvjete. Sa vrha kolone oduzima se najlakša frakcija (plin i laki benzin), prolazi kroz kondenzator (6) i ulazi u separator (7) gdje se plin odvoji od ukapljenog lakog benzina. Dio benzina izvlači se kao proizvod, a dio se vraća u kolonu kao refluks.

Frakcije oduzete sa strane kolone odvode se u pomoćne kolone (stripere) (5). U dno stripera uvodi se pregrijana para koja iz određene frakcije istjera zaostalu količinu niže vrijuće frakcije, primjerice laki benzin iz teškog benzina, teški benzin iz petroleja itd. Smjesa vodene pare i lakših sastojaka vraća se u frakcionator (4) na tavan iznad onog s kojega je izišla. Ovo poboljšava kakvoću dobivene frakcije, primjerice teškog benzina. U dno frakcionatora (4) ubacuje se pregrijana vodena para izravno u kapljevitu fazu (stripiranje dna) te istjeruje preostale količine lakih frakcija iz ostatka. (Stripiranje je reverzna apsorpcija t.j. desorpcija zagrijavanjem). Sa dna kolone dobiva se destilacijski ostatak.

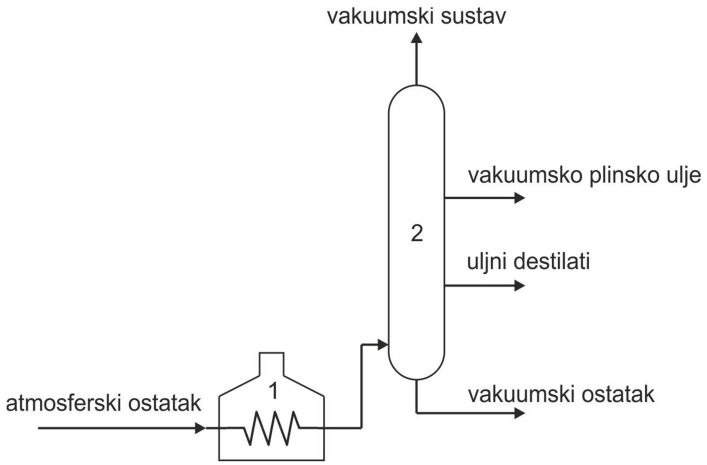
U koloni je tlak atmosferski i postoji gradijent temperature od vrha kolone prema dnu, tako da se frakcijskom destilacijom nafte u određenim temperaturnim intervalima dobiju sljedeći proizvodi: plin, laki benzin, teški benzin, petrolej, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje i ostatak. Iscrpak i raspon vrelišta pojedinih frakcija koje se odvajaju atmosferskom destilacijom nafte ovisit će o vrsti nafte koja se destilira. Primjer destilacije jedne nafte sa Srednjeg Istoka dan je u tablici 2.6.

Tablica 2.6. Destilacija jedne nafte sa Srednjeg Istoka

Frakcija / svojstvo	Plin	Benzin	Petrolej	Plinsko ulje	Gorivi ostatak
iscrpak / %	1	15	12	17	55
vrelište / °C	-	< 150	150···230	230···340	>340
gustoća / g cm^{-3}	-	0,70	0,78	0,85	0,97
sumpor / %	-	0,02	0,85	1,40	3,90

2.2.7.1.1.2. Vakuumska destilacija

Vakuumskoj destilaciji podvrgava se destilacijski ostatak atmosferske destilacije nafte (slika 2.19). Postrojenja za vakuumsku destilaciju slična su onima za atmosfersku destilaciju, ali su za isti kapacitet prerade veća jer je volumen para pri sniženom tlaku veći nego pri atmosferskom.



Slika 2.19. Vakuumska destilacija atmosferskog ostatka: 1 – cijevna peć, 2 – vakuumska destilacijska kolona

Na vrhu vakuumske kolone s oko 20···25 tavana nalazi se uređaj za pravljenje vakuuma (ejector). Ova se destilacija primjenjuje za odvajanje frakcija visokog vrelišta (>350 °C) koje bi se tijekom destilacije pri atmosferskom tlaku razgradile. Ostatak atmosferske destilacije nafte stoga se destilira u vakuumu (4···10,7 kPa) obično uz dodatak vodene pare (40 kg/m^3) što snizuje radnu temperaturu za 100 do 150 °C i nastajanje koksa na cijevima peći. Proizvodi su: vakuumsko plinsko ulje, vakuumski ili uljni destilati i vakuumski ostatak.

Vakuumsko plinsko ulje (engl. *vacuum gas oil*, VGO) primijenjuje se nakon hidroobrade za pripremu dizelskog goriva ili kao sirovina za katalitičko krekiranje. Uljni destilati imaju različite viskoznosti, podvrgavaju se rafinaciji i iz njih se dobivaju bazna ulja, parafini, vazelini i aromatski ekstrakti. Bazna ulja se nakon namješavanja ulja različitih viskoznih gradacija i dodatka aditiva dotjeruju na karakteristike koje traži tržište, odnosno postaju komercijalni proizvodi, maziva ulja. Vakuumski ostatak, najteža frakcija vakuumske destilacije, ima vrelište oko 450 °C. Ekstrakcijom ovoga ostatka propanom odvoji se bitumen

i dobije sirovina za proizvodnju vrlo viskoznih ulja tzv. bright stockova. Bitumen se dalje može oksidirati u puhani bitumen.

Ako se provodi jednostavna vakuumska destilacija (engl. *flash*) atmosferskog ostatka dobiju se samo dvije frakcije: vakuumsko plinsko ulje kao sirovina za procese katalitičkog krekiranja i hidrokrekiranja i vakuumski ostatak. Veći broj frakcija dobije se vakuumskom frakcijskom destilacijom, kao što je prikazano na slici 2.19.

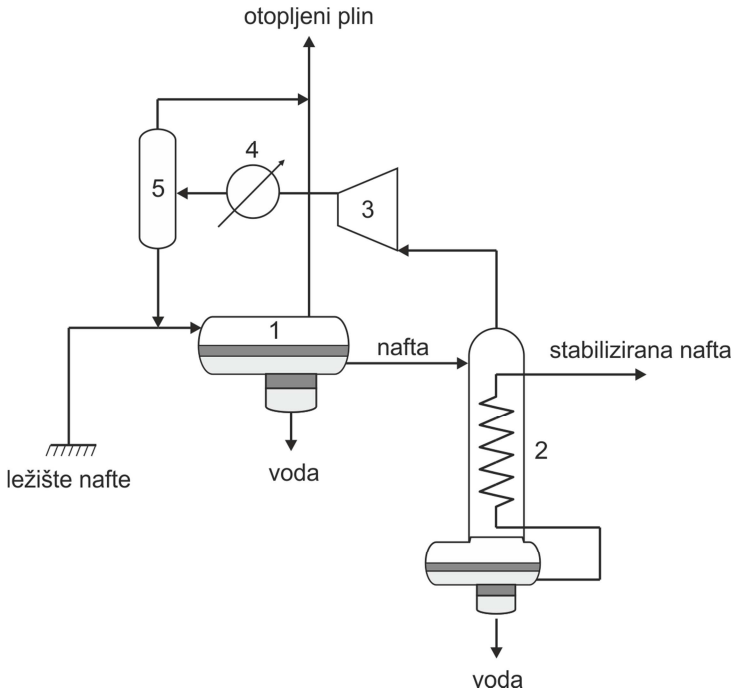
U tablici 2.7 dani su proizvodi atmosferske destilacije nafte (pod 1, 2 i 3) i vakuumske destilacije atmosferskog ostatka (pod 4).

Tablica 2.7. Proizvodi atmosferske i vakuumske destilacije nafte

Frakcija	Destilacijske granice/°C	Komentari
1. Plinovi Metan (65···90%) Etan, propan, butan	<20	Slični su prirodnom plinu. Upotrebljavaju se kao goriva i kemikalije. Također se dobivaju katalitičkim krekiranjem i katalitičkim reformiranjem. Mnogi od njih se spaljuju jer je izdvajanje komponenata skupo, a *n*-butan se uvijek odvaja.
2. Benzin laki benzin (C_5, C_6 ugljikovodici)	70···140	Benzin je sastavljen uglavnom od C_5···C_9 alifatskih i cikloalifatskih ugljikovodika, ali može sadržavati i aromate. Osnova je za motorni benzin, a upotrebljava se i za proizvodnju kemikalija.
Teški benzin (C_7···C_9 ugljikovodici)	140···200	
3. Atmosfersko plinsko ulje		
petrolej	175···275	Sadrži C_9···C_{16} spojeve koji se koriste kao mlazna goriva, gorivo za traktore i goriva ulja.
plinsko ulje (lako i teško)	200···370	Sadrži uglavnom linearne C_{15}···C_{25} spojeve. Upotrebljava se za pripremu dizelskog goriva i gorivih ulja. Plinsko ulje se katalitički krekira u benzine, a može se i parno krekirati u olefine.
4. Teške frakcije Mazivo ulje	>370	Upotrebljava se za podmazivanje.
Ostatno ili teško gorivo ulje		Upotrebljava se kao gorivo. Vakuumskom destilacijom ovoga ulja proizvodi se vakuumsko plinsko ulje za katalitičko krekiranje.
Bitumen ili «smola»		Upotrebljava se u građevinarstvu i u industriji.

2.2.7.1.1.3. Tlačna destilacija

Ako nafta sadrži znatne količine otopljenih plinova (npr. propana i butana ili prirodnoga plina) podvrgava se tlačnoj destilaciji (stabilizaciji) radi njihovog uklanjanja. Shema stabilizacije nafte prikazana je na slici 2.20.

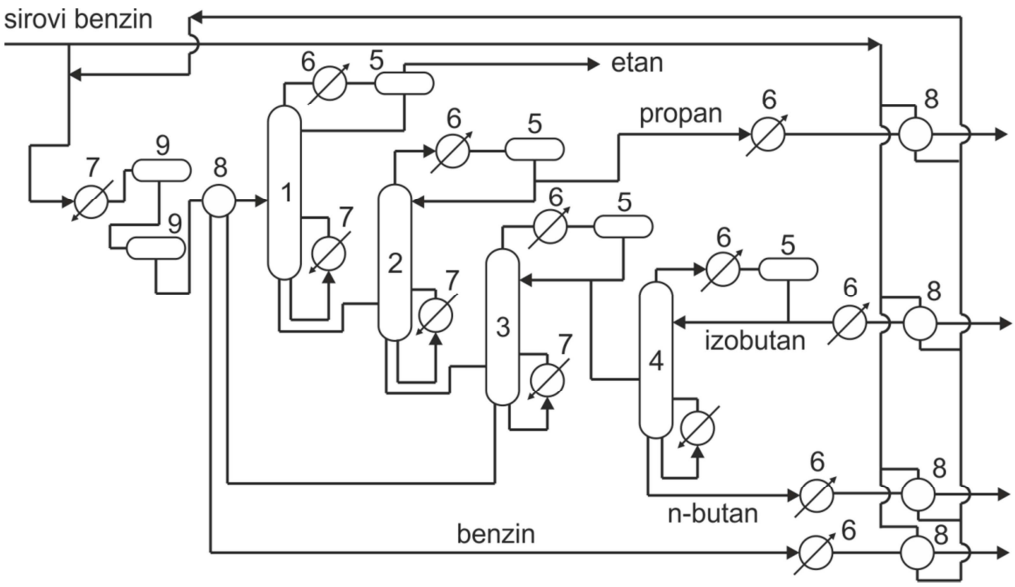


Slika 2.20. Shema stabilizacije nafte: 1 – taložnik, 2 – stabilizator (tlačna destilacija), 3 – kompresor plina, 4 – hladnjak, 5 − isparivač (separator)

Nafta se iz ležišta odvodi u taložnik (1) gdje se odvoji glavnina vode i otopljenih plinova nakon čega se nafta destilira u koloni (2) pod tlakom oko 15 bara. Sa vrha destilacijske kolone uklanja se ostala količina otopljenog plina i nešto lakih ugljikovodika, a sa dna kolone voda. Stabilizirana nafta, čija je najlakša frakcija pentan s vrlo malo primješanog butana, izlazi postrano iz destilacijske kolone. Vršni proizvod iz kolone (2) komprimira se u (3) i nakon hlađenja (4) odvodi u separator (5). Tu se plinoviti dio odvoji od kapljevitog dijela koji se pomiješan s naftom vraća u taložnik (1).

Tlačna se destilacija, osim za stabilizaciju nafte, upotrebljava i za stabilizaciju primarnoga ili kreking benzina radi odvajanja plinovitih ugljikovodika iz benzina. Na slici 2.21 prikazana je

stabilizacija primarnoga benzina u sustavu kolona koje rade pod tlakom pri čemu se plinoviti ugljikovodici odvajaju redoslijedom sukladno njihovim vrelištima.

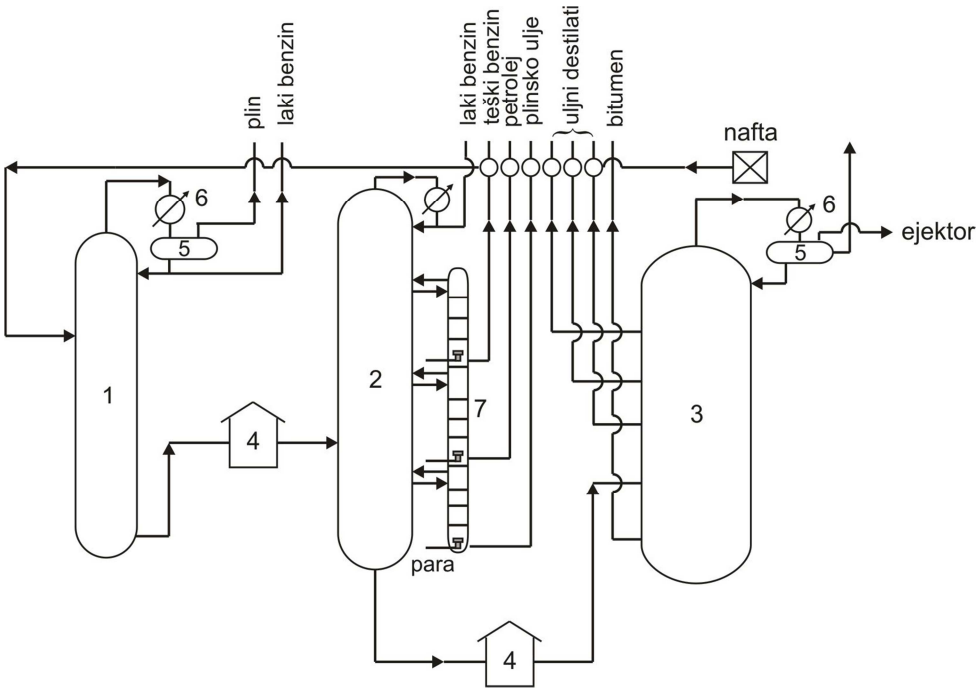


Slika 2.21. Shema stabilizacije primarnoga benzina: 1 − deetanizer, 2 – depropanizer, 3 – debutanizer, 4 – deizobutanizer, 5 – odvajači, 6 – zračno hlađenje, 7 – zagrijavanje vrućim uljem, 8 – izmjenjivači topline, 9 – spremnici

Sirovi benzin predgrijava se prolaskom kroz izmjenjivače topline (8) i grijač s vrućim uljem (7), te ulazi u prvu kolonu (deetanizer) (1) sa vrha koje se nakon hlađenja (6) uklanja etan u odvajaču (5). U drugoj koloni (depropanizeru) (2) uklanja se propan, a sa vrha treće kolone (debutanizera) (3) uklanjaju se butani. Sa dna ove kolone izlazi stabilizirani benzin koji se hladi prolaskom kroz izmjenjivač topline (8) i zračnim hlađenjem (6). U četvrtoj destilacijskoj koloni (deizobutanizeru) (4) odvajaju se butani, sa vrha kolone izlazi hlapljiviji izobutan a sa dna *n*-butan. Sve kolone rade pod tlakom.

Stabilizacija benzina najčešće se naziva *kaptiranje*, a znači odvajanje male količine plina od benzina. Suprotno, postupak odvajanja male količine benzina od prirodnoga plina naziva se *degazolinaža*.

Na slici 2.22 prikazana je objedinjena shema trostupanjske destilacije nafte koja obuhvaća tlačnu (1), atmosfersku (2) i vakuumsku (3) destilaciju zajedno s proizvodima tih destilacija.

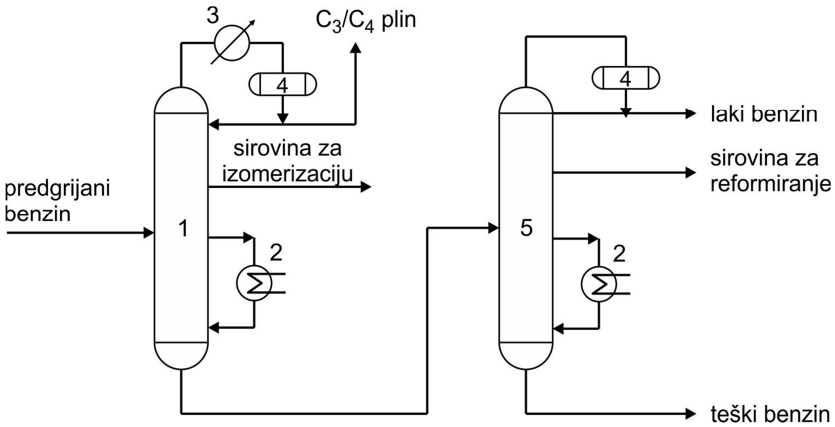


Slika 2.22. Shema trostupanjske destilacije nafte: 1 – tlačna destilacijska kolona, 2 – atmosferska destilacijska kolona, 3 – vakuumska destilacijska kolona, 4 – cijevna peć, 5 – odvajač, 6 – hladnjak (kondenzator), 7 – striperi

2.2.7.1.1.4. Destilacija ponovljenim vrenjem

Ova se destilacija primijenjuje u preradi nafte kada se želi postići bolje odvajanje neke frakcije, t.j. frakciju odvojiti na frakcije užeg sastava (intervala vrenja). Naime, postrojenja za atmosfersku i vakuumsku destilaciju u osnovi su rektifikacijske kolone tako da u dobivenim frakcijama višeg vrelišta nakon destilacije zaostaju prilične količine lakih sastojaka.

Tipični primjer postrojenja za destilaciju ponovljenim vrenjem (engl. *reboiling destillation*) (slika 2.23) radi s dvije destilacijske kolone a primijenjuje se za superfrakcioniranje benzina.



Slika 2.23. Shema destilacije ponovljenim vrenjem: 1 – primarna kolona, 2 – izmjenjivač topline (rebojler), 3 –kondenzator, 4 – odvajač (separator), 5 – sekundarna kolona

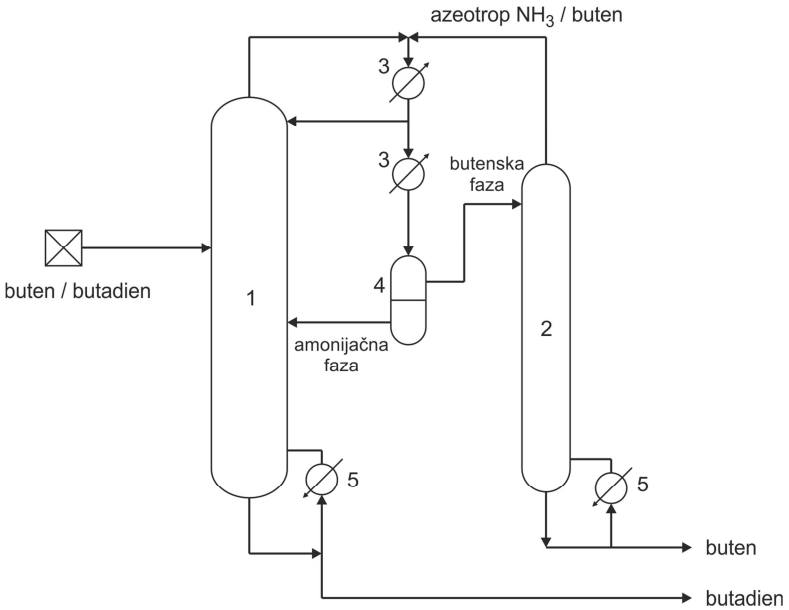
Predgrijani benzin ulazi u primarnu kolonu (1) na polovini njene visine. Sa vrha kolone uklanja se najlakša frakcija koja se prolaskom kroz hladnjak (3) kondezira i ulazi u odvajač (4). Tu se C_3/C_4 plinovi odvoje od kapljevine koja se vraća u destilacijsku kolonu. Iz primarne kolone (1) bočno se odvaja sirovina za izomerizaciju (C_4/C_5), a ostatak sa dna kolone odvodi se u sekundarnu kolonu (5). Frakcija koja destilira sa vrha ove kolone odlazi u separator (4). Dio frakcije izvlači se kao proizvod, laki benzin (vrelišta do 85 °C), a dio se vraća u kolonu kao refluks. Sadržaji sa dna kolona (1) i (5) dodatno se zagrijavaju u rebojlerima (2) čime se postiže djelotvornije odvajanje lakše plinovite frakcije od kapljevine. Sirovina za reformiranje izlazi bočno iz kolone (5), a sa dna teški benzin koji destilira u području 85···185 °C.

2.2.7.1.1.5. Ekstrakcijska i azeotropna destilacija

U slučajevima kada treba odvojiti dvije komponente slične hlapljivosti ili kada je jedna od komponenti u smjesi prisutna u vrlo maloj količini klasični destilacijski proces odvajanja je neekonomičan. Odvajanje destilacijom ne dolazi u obzir ni onda kada dvije komponente tvore azeotrop, smjesu konstantnog sastava i vrelišta nižeg od vrelišta pojedinačnih komponenti. Odvajanje komponenti slične hlapljivosti je ekonomično ako se nađe otapalo („nosač“) koje će djelotvorno promijeniti relativnu hlapljivost. Poželjno je također da „nosač“ bude jeftin, stabilan, neotrovan i da se lako odvaja od komponenata. Ovaj zadnji kriterij je onaj koji ograničava strogu primjenu ekstrakcijske i azeotropne destilacije. Uspješnost procesa je u tome što se „nosač“ i jedna komponenta pri hlađenju odvoje u dvije kapljevite faze. Daljnje

ograničenje pri izboru azeotropnog otapala je da njegovo vrelište treba biti 10···14 °C niže od vrelišta komponenata smjese. Budući da je „nosač“ hlapljiviji nego komponente, on destilira u vršnom produktu i prisutan je u dovoljno visokoj koncentraciji u rektifikacijskom dijelu kolone.

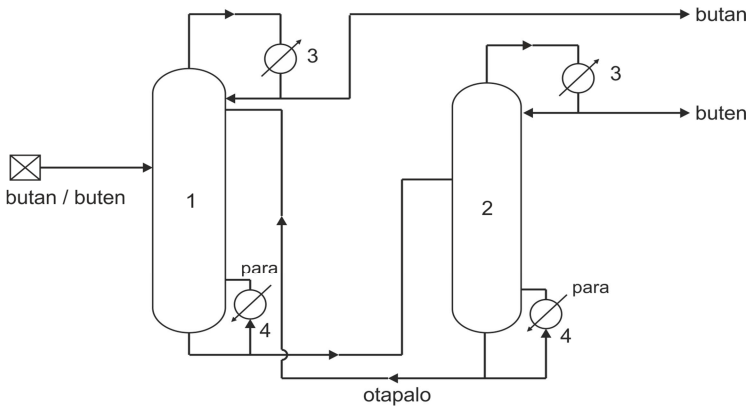
Sličnosti i razlike azeotropne i ekstrakcijske destilacije mogu se pokazati na primjerima odvajanja C_4 ugljikovodika. Na slici 2.24 prikazana je azeotropna destilacija smjese butena i butadiena. Smjesa ugljikovodika ulazi u kolonu za azeotropnu destilaciju (1) u kojoj se nalazi tekući amonijak, otapalo koje s butenom čini azeotrop, dok butadien nedirnut izlazi sa dna kolone. Dio butadiena zagrijava se parom u rebojleru (5) i vraća se u kolonu (1). Azeotrop amonijaka i butena destilira sa vrha kolone (1), prolazi kroz hladnjak (3) i kondenzira se. Dio kondenzata vraća se u kolonu (1), a glavnina kondenzata ulazi u (4) gdje se odvoje dvije faze: lakša faza bogata na butenu i teža bogata na amonijaku. Amonijačna faza iz odvajača vraća se u donji dio destilacijske kolone (1), a butenska faza odvodi se u stripersku kolonu (2). Sa vrha ove kolone izlazi preostala količina azeotropa amonijaka i butena, dok se sa dna kolone uklanja buten.



Slika 2.24. Azeotropna destilacija: 1 – kolona za azeotropnu destilaciju, 2 – striper, 3 – hladnjak (kondenzator), 4 – odvajač, 5 – grijač (rebojler)

Primjer odvajanja ugljikovodika ekstrakcijskom destilacijom prikazan je na slici 2.25. Smjesa butana i butena ulazi u ekstrakcijsku destilacijsku kolonu (1) po sredini, a obnovljeno ekstrakcijsko otapalo, smjesa acetona i vode pri vrhu kolone. Otapalo iz smjese ugljikovodika

otopi buten, a neotopljeni butan odvaja se nakon prolaska kroz kondenzator (3) kao vršni proizvod iz kolone (1). Sa dna kolone izlazi smjesa butena i ekstrakcijskog otapala i odlazi u stripersku kolonu (2). Buten destilira kao vršni proizvod iz ove kolone, a obnovljeno otapalo sa dna stripera vraća se u ekstraktor (1). Na dnu obiju kolona, (1) i (2), nalaze se rebojleri (4).



Slika 2.25. Ekstrakcijska destilacija: 1 – ekstrakcijska destilacijska kolona (ekstraktor), 2 – striper, 3 – kondenzatori, 4 – grijači (rebojleri)

2.2.7.1.2. Ostali fizikalni procesi odvajanja

Ostali procesi odvajanja u primarnoj preradi nafte su: apsorpcija, adsorpcija i ekstrakcija.

2.2.7.1.2.1. Apsorpcija

Apsorpcija plinova je fizikalno-kemijski proces otapanja plinova u kapljevinama čitavom masom materije koja upija. Ova tehnika široko se primjenjuje za selektivno uklanjanje plinskog kontaminata ili nekog sastojka iz plinske smjese. Sastojak se može uklanjati zbog njegove ekonomske vrijednosti, kao stupanj u pripremi nekog spoja ili zbog problema onečišćenja zraka. Uklanjanje se često postiže apsorpcijom plina u kapljevini u kojoj je plin topljiv.

Apsorpcija može biti fizikalni ili kemijski proces. Fizikalna apsorpcija je uklanjanje pojedinih sastojaka iz plinske smjese na osnovi njihove različite topljivosti u kapljevinama i ovisi o topljivosti apsorbirane tvari. Kemijska apsorpcija uključuje kemijsku reakciju između apsorbirane tvari i apsorpcijskog medija.

Kapljevito otapalo naziva se apsorbent. Otapalo s plinom uklonjenim iz smjese čini otopinu

koja se odvodi na obnavljanje otapala desorpcijom. Desorpcija se provodi povišenjem temperature i smanjenjem tlaka i/ili stripiranjem inertom (npr. vodenom parom).

Fizikalno otapanje plina u kapljevini (npr. kisika u vodi) odvija se dok se ne uspostavi ravnoteža. Za idealnu otopinu plina vrijedi Roultov zakon $p_i = x_i P_i^0$.

Uz Daltonov zakon $p_i = y_i P_u$ za neku temperaturu dobije se relacija:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P_u}$$

Za plinove iznad kritične temperature vrijedi Henryjev zakon:

$$p_i = H_i x_i$$

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{P_u}$$

gdje su: x_i, y_i molni udjeli komponente *i*, p_i parcijalni tlak komponente *i*, P_i^0 i P_u tlak čiste komponente *i* i ukupni tlak, H_i Henrijeva konstanta.

Apsorpcija uz kemijsku reakciju. Apsorbirani plin (npr. CO_2, H_2S, HCN) kemijski reagira s otopinama anorganskih ili organskih baza (alkalijski karbonati, amonijak, amini). Kemijski apsorbenti selektivniji su od fizičkih. Apsorpcija je praktički ireverzibilna, plin je u kemijskim apsorbentima „beskonačno topljiv“.

Apsorpcija se provodi u uređajima u kojima se između kapljevite i plinovite faze stvara što je moguće veća razdjelna površina, odnosno povoljni uvjeti za brzi prijelaz mase. To se postiže disperzijom jedne faze u drugoj. Pri tome se upotrebljavaju:

- kolone s tavanima (kaskadne kolone), tzv. uređaji s plinovitom unutrašnjom fazom. Plin ulazi u dno kolone, a kapljevina dolazi s vrha.
- punjene kolone, tzv. uređaji s tekućom unutrašnjom fazom. Kolone mogu biti punjene različitim prokapnim tijelima. Kapljevina dolazi s vrha kolone, a plin ulazi u kolonu s dna. Pri tome se kapljevina dispergira u fine kapljice dok plin struji neprekidno preko dispergirane kapljevine ili kroz nju.

Apsorpcija se primjenjuje za pranje plinova radi uklanjanja onečišćenja, za degazolinažu prirodnoga plina (uklanjanje benzina apsorpcijom u mineralnom ulju), odvajanje proizvoda iz kreking plinova i dr.

2.2.7.1.2.2. Adsorpcija

Adsorpcija (lat. *adsorbio* je pripijanje) podrazumijeva nakupljanje neke tvari na graničnoj površini između dviju faza (čvrsto/tekuće, čvrsto/plinovito) ili na razdjelnoj površini (tekuće/tekuće, tekuće/plinovito) u većoj koncentraciji od one u unutrašnjosti susjednih faza. Adsorpcijom plina ili kapljevine na površini čvrstog tijela provodi se odvajanje smjese (npr. ugljikovodika), posebno kada je koncentracija tvari koja se odvaja vrlo niska. Čvrsta tvar naziva se *adsorbent*, dok je tvar koja se adsorbira *adsorptiv (adsorbat).*

Adsorpcija, također kao i apsorpcija, može biti:

Fizikalna kada su molekule fluidne faze vezane na površinu čvrstog tijela Van der Waalsovim silama. Svaki plin može se adsorbirati na svakoj površini čvrstog tijela ako je temperatura tijela dovoljno niska, odnosno tlak dovoljno visok. Adsorpcija je reverzibilna i vrlo brza. Desorpcija se obavlja pri niskim temperaturama sniženjem tlaka ili smanjenjem koncentracije.

Kemijska adsorpcija u pravilu je spora. Molekule adsorbenta i adsorptiva kemijski reagiraju dajući spoj. Desorpcija se provodi pri visokim temperaturama.

Maksimalna količina adsorptiva koja se može vezati na površini određene količine adsorbenta (po jedinici mase) kao i ravnotežna adsorbirana količina ovise o prirodi adsorbenta, o temperaturi i tlaku (koncentraciji).

Adsorpcija se prikazuje adsorpcijskom izotermom (T = konst.), adsorpcijskom izobarom (p = konst.) ili adsorpcijskom izosterom (količina adsorptiva = konst.). Često se za adsorpciju plinova koristi Freundlichova adsorpcijska izoterma:

$$V = kP^n$$

gdje je V količina adsorbiranog plina (mol) pri sobnim okolnostima, k i n su konstante, $n < 1$ (~ 0,5).

Freundlichova izoterma za adsorpciju kapljevine na čvrstim tijelima dana je izrazom:

$$x = kC^n$$

gdje je x količina adsorptiva adsorbirana na jedinicu mase adsorbenta, C koncentracija adsorptiva u kapljevini, k i n konstante (n = 0,1···0,5). Adsorpcija iz kapljevite faze ovisi o viskoznosti kapljevine i o temperaturi. Znatno je sporija od adsorpcije plinova i ovisi mnogo o napetosti razdjelne površine između faza.

Adsorpcija s obzirom na izvedbu može biti:

- *preferencijalna* tj. ona pri kojoj se iz smjese raznih tvari jedna tvar adsorbira brže od druge. Primjerice, iz plinske smjese lakše se adsorbiraju visokomolekulne tvari nego niskomolekulne; iz otopine u organskom otapalu bolje će se adsorbirati tvar čija je topljivost u otapalu manja; na polarnoj površini lakše će se adsorbirati polarna tvar.
- *dinamička adsorpcija* kada fluid iz kojega nešto treba odvojiti adsorpcijom struji kroz sloj adsorbenta.
- *statička adsorpcija* kada je fluid pomiješan s adsorbentom koji se od njega odvaja nakon što se adsorbent zasiti adsorptivom.

Djelotvornost adsorbenta u svakom je trenutku definirana kao omjer količine adsorbenta (u jedinici volumena) uklonjene iz fluida i količine koja je u njemu bila na ulazu u adsorber. Adsorpcijska izoterma i krivulja djelotvornosti adsorpcije jesu osnova za izračunavanje dimenzija reaktora (adsorbera) za zadani promjer i kapacitet između obnavljanja.

Adsorpcija se kao separacijski postupak primjenjuje uglavnom za odvajanje sastojaka koji se u plinskoj ili u kapljevitoj smjesi nalaze u malim koncentracijama. Selektivni adsorbenti upotrebljavaju se za odvajanje tvari iz smjese u kojima je koncentracija razmjerno visoka. Kao adsorbenti upotrebljavaju se tvari koje imaju vrlo veliku površinu po jedinici mase ili volumena materijala, zbog njihove velike poroznosti:

- aktivni ugljen (pore > 20 m^{-6}) kao adsorbent za ugljikovodike
- zemlje za bijeljenje (bentoniti) koje se aktiviraju obradom razrijeđenim kiselinama, HCl ili H_2SO_4, upotrebljavaju se za doradu mazivih ulja i voskova.
- aktivirani Al_2O_3 ili boksit upotrebljavaju se kao katalizatori ili nosači katalizatora.

Adsorpcija iz plinovite smjese provodi se njenim propuštanjem kroz sloj adsorbenta koji miruje u aparatu (adsorberu) ili se kreće u susret plinu (metoda perkolacije).

Adsorpcija iz kapljevite smjese provodi se perkolacijom pri čemu tekuća smjesa struji preko zrnatog adsorbenta koji u aparatu (perkolatoru) miruje ili metodom disperznog kontakta kada se adsorbent razmješa s tekućinom i nakon nekog vremena, kada je adsorpcija završena, od nje se odvoji filtracijom.

2.2.7.1.2.3. Ekstrakcija

Primjenjuje se za odvajanje:

- spojeva bliskih vrelišta (butadien/buten)

- spojeva vrlo velike razlike vrelišta
- spojeva koji tvore azeotropnu smjesu (MEK / H_2O)
- kapljevina kojima se vrelišta preklapaju (aromatski i alifatski ugljikovodici)

Iz čvrste ili kapljevite smjese odvaja se jedna ili više komponenata pomoću odabranog otapala ograničeno topljivog u smjesi. *Ekstrakt* je smjesa otapala i odvojene komponente, dok je *rafinat* polazna smjesa bez oduzete komponente.

Za ekstrakciju vrijedi Nerstov zakon raspodjele

$$\frac{y^*}{x} = m$$

gdje je y^* ravnotežna koncentracija otopljene tvari u ekstrahirajućem sredstvu (otapalu), x koncentracija iste tvari u polaznoj smjesi koja je ekstrahirana u trenutku kada su obje komponente u ravnoteži, m koeficijent raspodjele.

Provedba ekstrakcije obavlja se u uređaju sa:

- stupnjevitim kontaktom faza; faze između kojih dolazi do izmjene mase dovode se u kontakt, odvajaju se i ponovno dovode u kontakt.
- kontinuiranim kontaktom faza; obje faze kontinuirano protječu kroz ekstraktor (protustrujno ili istostrujno) pri čemu konačno postignut prijelaz mase iz jedne u drugu fazu ovisi od duljine uređaja i vremena uzajamnog kontakta.

U preradi nafte ekstraktori su najčešće kolone s pregradama, perforiranim tavanima ili mehaničkim miješalicama (rotirajući tavani).

2.2.7.2. Sekundarni procesi prerade nafte

Sekundarnim procesima prerade (pretvorbe) u rafinerijama se podvrgavaju proizvodi primarne prerade nafte prvenstveno radi proizvodnje novih količina goriva. Naime, atmosferskom destilacijom nafte dobivaju se nedostatne količine benzina i lakog plinskog ulja za pripremu dizela. Proizvedena goriva osim toga nemaju ni zadovoljavajuću kvalitetu pa ih je potrebno doraditi.

2.2.7.2.1. Toplinski procesi

Prva skupina procesa u sekundarnoj preradbi nafte su toplinski (termički**)** procesi: krekiranje,

koksiranje, lom viskoznosti i reformiranje.

2.2.7.2.1.1. Toplinsko krekiranje

Krekiranje općenito predstavlja razlaganje (cijepanje) ugljikovodika većih molekulnih masa iz naftnih frakcija na ugljikovodike manjih molekulnih masa djelovanjem topline ili toplinom u prisutnosti katalizatora. Međutim, osim reakcija cijepanja koje su najzastupljenije, tijekom krekiranja odvijaju se i sekundarne reakcije produkata nastalih cijepanjem i to: izomerizacija, „polimerizacija“ i kondenzacija (nastajanje ugljikovodika većih molekulnih masa iz manjih).

Procesi krekiranja najstariji su procesi pretvorbe nafte. U prvo vrijeme kao sirovina za toplinsko krekiranje upotrebljavale su se samo teže, tj. manje vrijedne frakcije (plinska ulja, destilacijski ostatci atmosferske i vakuumske destilacije) s ciljem dobivanja novih količina benzina, odnosno povećanja iskorištenja na benzinu. Danas se toplinski krekiraju svi derivati nafte i rafinerijski plinovi. Pri krekiranju kapljevitih derivata najvažnije su reakcije razgradnje u kojima nastaju benzinski ugljikovodici dok se reakcije „polimerizacije“ i kondenzacije potiskuju. Krekiranjem plinova nastaju olefini malih molekulnih masa (etilen, propilen, butileni), koji se u sekundarnim procesima mogu „polimerizirati“ i kondenzirati u ugljikovodike benzinskoga reda.

Primjerice, krekiranjem propana pri 550 °C nastaje smjesa alkana, alkena i vodika:

$$CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2 = CH_2$$

$$2CH_3CH_2CH_3 \rightarrow 2CH_3CH_3 + CH_2 = CH_2$$

$$CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH = CH_2 + H_2$$

Nastali alkeni (olefini) nestabilni su pri reakcijskim uvjetima tako da dalje sudjeluju u sekundarnim reakcijama: krekiranju propilena do etilena, „polimerizaciji“ olefina u olefine većih molekulnih masa, ciklizaciji duljih olefina u naftene, dehidrogenaciji naftena u aromate i kondenzaciji aromatskih molekula uz nastajanje koksa i katrana.

Reakcije toplinske razgradnje endotermne su i odvijaju se mehanizmom slobodnih radikala koji je 1934. godine predložio Rice. Pri temperaturama 400···500 °C kidaju se C−C i C−H veze u ugljikovodicima i nastaju radikali. Primjerice, krekiranjem alkana iz sirovine nastaju primarni i sekundarni radikali:

$$RCH_2-CH_2-CH_2R' \longrightarrow R\dot{C}H_2 + R'CH_2-\dot{C}H_2$$

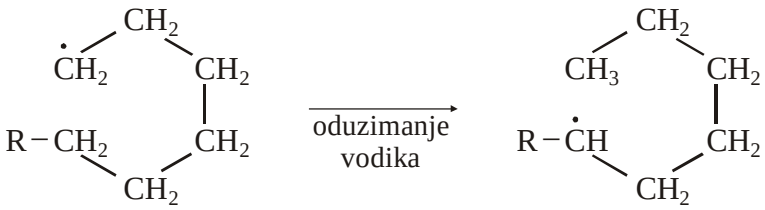
$$RCH_2-CH_2-CH_2R' \longrightarrow RCH_2-\dot{C}H-CH_2R' + \dot{H}$$

Radikali, kao nestabilne vrste, mogu se dalje cijepati (u *β*-položaju) dajući novi radikal i olefinsku molekulu, reagirati s ugljikovodikom iz sirovine ili sudjelovati u reakciji oduzimanja (prijelaza) vodika:

$$R'CH_2-\dot{C}H_2 \xrightarrow[\beta\text{-cijepanje}]{} \dot{R}' + CH_2=CH_2$$

$$\underset{\text{primarni radikal}}{RCH_2-\dot{C}H_2} + R'CH_2-CH_2-CH_2R'' \xrightarrow[\text{oduzimanje vodika}]{} RCH_2-CH_3 + \underset{\text{sekundarni radikal}}{R'CH_2-\dot{C}H-CH_2R''}$$

$$RCH_2-\dot{C}H-CH_2R' \xrightarrow[\beta\text{-cijepanje}]{} R\dot{C}H_2 + R'CH=CH_2$$



Terminacija lančane reakcije moguća je preko sljedećih reakcija:

$$\dot{C}H_3 + CH_3-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3$$
$$CH_3-\dot{C}H_2 + \dot{H} \longrightarrow CH_3-CH_3$$
$$\dot{H} + \dot{H} \longrightarrow H_2$$

Alkilnaftenski (alkil-cikloalkani) i alkilaromatski ugljikovodici tijekom toplinskog krekiranja gube svoje alkilne lance sličnim mehanizmom, tj. djelomičnom dealkilacijom, primjerice:

propil-ciklopentan → metil-ciklopentan + etilen

amil-benzen → toluen + butan

amil-benzen → vinil-benzen + propan

Nesupstituirani cikloalkani cijepaju se ili dehidrogeniraju:

cikloheksan → etan + butadien

cikloheksan → 2 propilena

cikloheksan → benzen + vodik

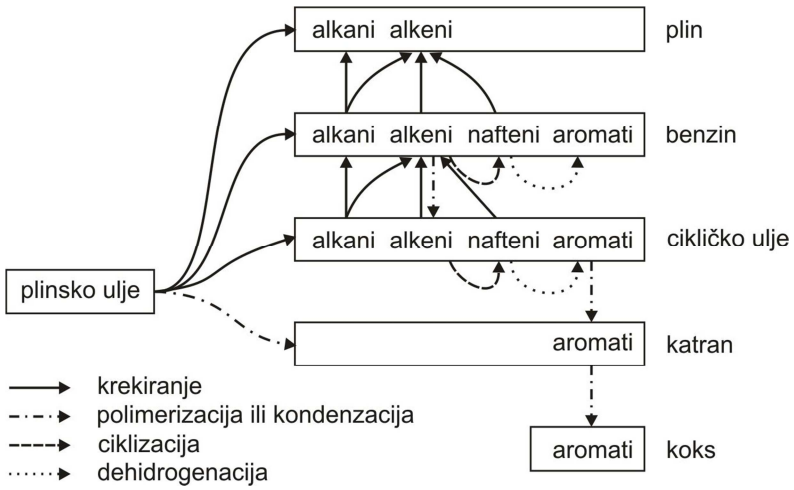
Nesupstituirani aromatski ugljikovodici, kao najstabilniji organski spojevi, tijekom toplinskog krekiranja uglavnom se ne razgrađuju, ali mogu kondenzirati. Koks nastaje zagrijavanjem svakog ugljikovodika pri dovoljno visokoj temperaturi, ali najlakše iz aromata koji se kondenziraju i dehidrogeniraju, posebno ako je vrijeme krekiranja produljeno. Reakcije nastajanja koksa u procesu krekiranja su nepoželjne, osim onda kada se želi proizvesti koks.

Uvjeti provedbe procesa toplinskog krekiranja ovise o sirovini koja se prerađuje (tj. o brzini krekiranja), proizvodu koji se želi dobiti i sklonosti nastajanju koksa. Tipični uvjeti provedbe toplinskog krekiranja različitih ugljikovodičnih sirovina dani su u tablici 2.8.

Tablica 2.8. Tipični uvjeti procesa toplinskog krekiranja ugljikovodičnih sirovina

Sirovina	Proces/proizvod	Trajanje/s	Temperatura/°C	Tlak/MPa
Metan	piroliza / acetilen	0,1	1400	0,1
Metan	piroliza / čađa	dugo	1400	0,1
Etan	piroliza / etilen	1	800	0,2
Propan	piroliza / etilen, propilen	1	780	0,2
Buten	„polimerizacija“ / polimerizat benzin	60	570	14,3
Benzin	reformiranje / benzin višeg OB	300	540	5,2
Plinsko ulje	*krekiranje / benzin*	60	500	2,1
Dest. ostatci	koksiranje / plin, benzin, plinsko ulje, koks	dugo(24*h*)	480	0,2···0,4
Dest. ostatci	lom viskoznosti / loživo ulje	dugo	480	1,9

Već je rečeno da se krekiranju mogu podvrći različite sirovine, ali najčešće se krekira plinsko ulje. Moguće reakcije pri toplinskom krekiranju ovoga ulja i nastali proizvodi, od kojih je benzin glavni proizvod, prikazani su na slici 2.26.



Slika 2.26. Moguće reakcije pri toplinskom krekiranju plinskoga ulja

Prinos pojedinog proizvoda ovisi o sastavu sirovine i tlaku pri kojem se proces provodi. Krekiranjem sirovine pri nižim tlakovima, uz jednaki udjel benzina u proizvodu, dobije se veći udjel plina i manji udjel loživoga ulja. Niskotlačno krekiranje izvodi se pri tlaku manjem od 1,52 MPa i pri 570···620 °C. Za većinu visokotlačnih postupaka krekiranja temperatura je 450···570 °C i tlak 1,52···1,72 MPa.

Benzini dobiveni toplinskim krekiranjem imaju oktanske brojeve od 65 do 85. Iscrpak benzina (do 200 °C) izražen u volumnim postotcima i u njemu otopljenog butana, može se izračunati prema izrazu:

$$N = \frac{115(H_c - H_T)}{3{,}09(H_c + H_T)}$$

gdje je H_c maseni postotak vodika u spojevima sirovine i H_T maseni postotak vodika u spojevima proizvedenoga ulja.

Volumni postotak *loživog ulja* u proizvodu izračunava se prema izrazu:

$$T = \frac{92{,}2 - N}{0{,}95}$$

a maseni postotak *plina* prema:

$$G = 1{,}4 + 0{,}168N$$

Sastav rafinerijskoga plina dobivenog toplinskim krekiranjem dan je u tablici 2.9 i uspoređen sa sastavom plina katalitičkog krekiranja.

Tablica 2.9. Sastav rafinerijskih plinova dobivenih toplinskim i katalitičkim krekiranjem

Sastojci	Toplinsko krekiranje / %	Katalitičko krekiranje / %
H_2, CH_4	26	10
etan	20	7
etilen	4	13
propan	16	6
propilen	10	14
n-butan	8	8
izobutan	4	22
butilen	11	18
butadien	1	2

U procesima krekiranja povećanje konverzije postiže se uglavnom većim brojem prohoda sirovine kroz reaktor, tj. recirkuliranjem nekonvertirane sirovine. Ako se konverzija povećava

jednim prohodom sirovine kroz postrojenje smanjuje se prinos benzina i povećava njegov oktanski broj, ali također se povećava prinos koksa, plina i sadržaj lakih ugljikovodika u benzinu.
Od nabrojenih procesa toplinskoga krekiranja u tablici 2.8 danas se u rafinerijama uglavnom provode lom viskoznosti i koksiranje.

2.2.7.2.1.2. Lom viskoznosti

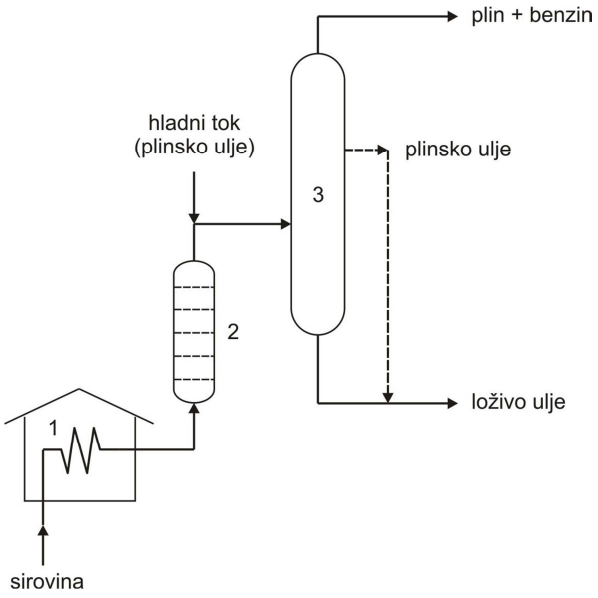
Svrha procesa loma viskoznosti je smanjiti viskoznost i tecište destilacijskim ostatcima nafte za 15···25 °C kako bi se isti mogli upotrijebiti kao loživa ulja ili komponente za razrjeđivanje loživih ulja miješanjem. U procesu također nastaje do 20% „lakih“ proizvoda. Procesni uvjeti, radna temperatura i tlak, odabiru se tako da se postigne željeni stupanj konverzije sirovine i/ili kapacitet postrojenja. Tijekom procesa, koji se obično provodi pri 455···510 °C i oko 1,8 MPa odvija se blago krekiranje sirovine, najčešće ostatka vakuumske destilacije, bez znatnijeg nastajanja koksa. Primjerice, sastav jednog proizvoda nastalog iz destilacijskog ostataka nafte u procesu loma viskoznosti je: 88,4% loživo ulje (glavni proizvod); 6,3% plinsko ulje (sirovina za katalitičko krekiranje); 6,2% benzin vrelišta do 220 °C i 1,6% C_1···C_4 plinova.
Postoje dva tipa procesa loma viskoznosti:

- lom viskoznosti tipa peći
- lom viskoznosti s reaktorom (soakerom)

Kod procesa tipa peći dodavanjem vodene pare u sirovinu povećava se prostorna brzina i tako smanjuje vrijeme zadržavanja u cijevnoj peći (reaktoru) gdje se odvijaju reakcije krekiranja. Zagrijana sirovina (480···485 °C) iz peći odlazi u kolonu gdje naglo ekspandira kroz nekoliko sekundi čime se znatno smanjuje reakcija nastajanja koksa. Tlak nastalih plinova istovremeno poraste do 30 bara, ali prije ulaska u frakcionator smanjuje se.

Proces loma viskoznosti s reaktorom prikazan je na slici 2.27. Reakcije krekiranja sirovine odvijaju se tijekom procesa djelomično u cijevnoj peći (1), ali glavnim dijelom u reaktoru (soakeru) (2). Temperatura na izlazu iz peći (445···460 °C) niža je nego kod procesa tipa peći. Prekid krekiranja vrši se podešavanjem razlike tlaka (10/6) između reaktora (2) i frakcionatora (3) ili se u izlazni tok iz reaktora dodaje hladno plinsko ulje dobiveno u frakcionatoru, tzv. kvenč (engl. *quench*). Ovaj tip postrojenja ima niže proizvodne troškove

od tipa peći jer radi pri nižim temperaturama, ali radni ciklus traje dulje.



Slika 2.27. Shema procesa loma viskoznosti loživoga ulja s reaktorom: 1 − cijevna peć, 2 – reaktor (soaker), 3 – atmosferski frakcionator

U izvedbi procesa loma viskoznosti *Aquaconversion*, firme UOP LLC, potiskuju se kondenzacijske reakcije blagom hidrogenacijom slobodnih radikala nastalih toplinskim krekiranjem uz znatno veću konverziju sirovine bez taloženja asfaltena. Hidrogenacija se postiže posebno aktiviranim katalizatorom koji prenosi vodik iz dodane vodene pare u sirovinu.

2.2.7.2.1.3. Koksiranje

Cilj procesa koksiranja je iz „teških“ sirovina: destilacijskih ostataka nafte (atmosferskog ili vakuumskog ostatka), ostatne smole i katrana, ili teškog plinskog ulja iz katalitičkog krekiranja dobiti „lakše“ proizvode. Proizvodi koksiranja su: plin, benzin, lako plinsko ulje i teški destilat, koji su lakši od sirovine te koks koji je teži od sirovine.

Postupci koksiranja provode se uglavnom radi proizvodnje plinskoga ulja, a ne koksa ili se pak želi proizvesti benzin, plin i koks. Količine proizvoda koji će se dobiti koksiranjem mogu se izračunati iz gustoće polazne sirovine. Tipičan proizvod koksiranja ima sljedeći sastav

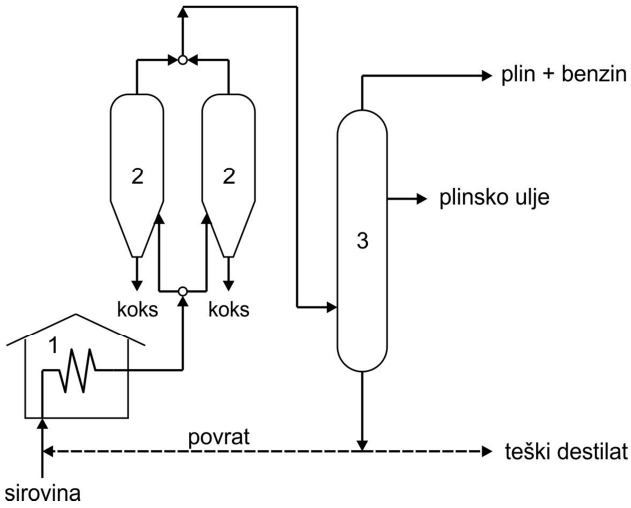
izražen u masenim postotcima : oko 5% plina, oko 20% benzina, 60···70% plinskoga ulja (glavni proizvod) i 10···15% koksa. Uvjeti koksiranja mogu se podesiti i tako da glavni proizvod u procesu bude koks.

Postupak koksiranja sličan je lomu viskoznosti, ali se izvodi pod oštrijim uvjetima. Prednost koksiranja pred lomom viskoznosti je u tome što se iz iste sirovine dobije više destilata. Pri niskim temperaturama koksiranja taj se iscrpak, osobito plinskoga ulja, povećava dok se pri višim tlakovima povećava količina plina i koksa te benzina u destilatu.

Razlikuju se dva temeljna procesa koksiranja i to:

- komorno (produljeno) koksiranje (engl. *delayed coking*)
- koksiranje u fluidiziranom (vrtložnom) sloju (engl. *fluid coking*)

Komorno koksiranje prikazano je na slici 2.28. Sirovina se zagrijava u cijevnoj peći (1) pri 500 °C i 1,5···4,0 bara. Prije ulaska u cijevnu peć sirovini se može dodati i vodena para da se poveća brzina prolaza sirovine i smanji taloženje koksa u cijevima peći.



Slika 2.28. Shema komornog koksiranja: 1 – cijevna peć, 2 – koksne komore, 3 − frakcionator

Sirovina se u peći zadržava kratko vrijeme i tu se odvijaju primarne reakcije procesa koksiranja. Reakcije nastajanja koksa odvijaju se u koksnim komorama (2) tijekom 24 sata. Postrojenje radi s dvije ili više komora da se osigura njegov kontinuirani rad. Nastali koks iz komora prazni se naizmjenice vodenim mlazom pri visokom tlaku (oko 200 bara), a hlapljivi proizvodi odvode se sa vrha komore u frakcionator (3). Frakcioniranjem smjese odvoje se plin i benzin, plinsko ulje i teški destilat. Dio teškog destilata pomiješa se sa sirovinom i vraća u proces, t.j. u cijevnu peć (1).

Procesu koksiranja u posljednje vrijeme posvećuje se velika pažnja jer predstavlja najjeftiniji način dobivanja lakih destilata iz teških destilacijskih ostataka.

2.2.7.2.1.4. Toplinsko reformiranje

Sirovina za ovaj proces su benzinske frakcije, posebno teški benzin katalitičkog krekiranja i lako katalitičko cikličko ulje, tj. frakcija koja vrije u području 190···260 °C. Proces se provodi pri 540 °C i 5,2 MPa, a traje 300 sekunda. Tijekom procesa reformiranja parafini iz sirovine u manjoj mjeri prelaze u olefine, povećava se oktanski broj benzinu i dobije se oko 50% benzina oktanskoga broja 98···99. Osim benzina u procesu se dobiju rafinerijski plinovi i polimerizat katrana.

Danas je proces toplinskog reformiranja u potpunosti zamijenjen katalitičkim, a primijenjuje se još jedino za reformiranje proizvoda katalitičkog krekiranja.

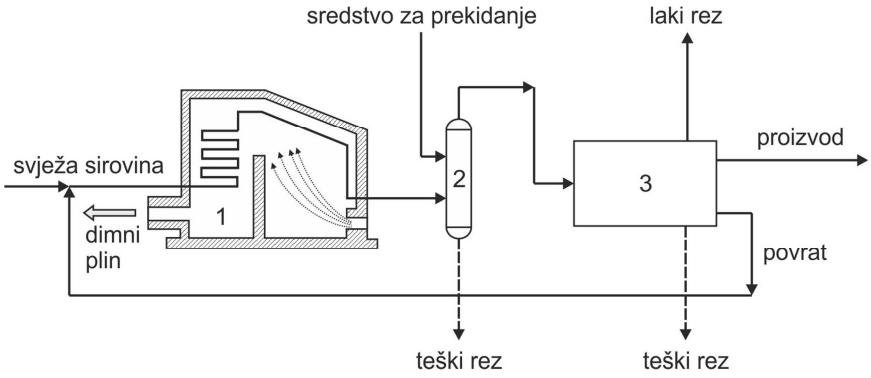
2.2.7.2.1.5. Postrojenja toplinske prerade

Prvo postrojenje za toplinsko krekiranje (Burton) započelo je radom 1912. godine. Postrojenje je radilo diskontinuirano pri tlaku 506···658 kPa i temperaturi oko 400 °C, a proces je trajao 48 sati. Danas se upotrebljavaju sljedeća postrojenja za toplinsku preradu:

1. postrojenje s pećima za sve toplinske postupke, od proizvodnje etilena do koksiranja destilacijskih ostataka nafte.
2. postrojenje za produljeno koksiranje, tzv. komorno koksiranje
3. postrojenje s pokretnim tijelima u kojima su pokretna tijela šljunak ili koksne kuglice promjera 1 cm.
4. postrojenje s fluidiziranim slojem za koksiranje destilacijskih ostataka nafte.

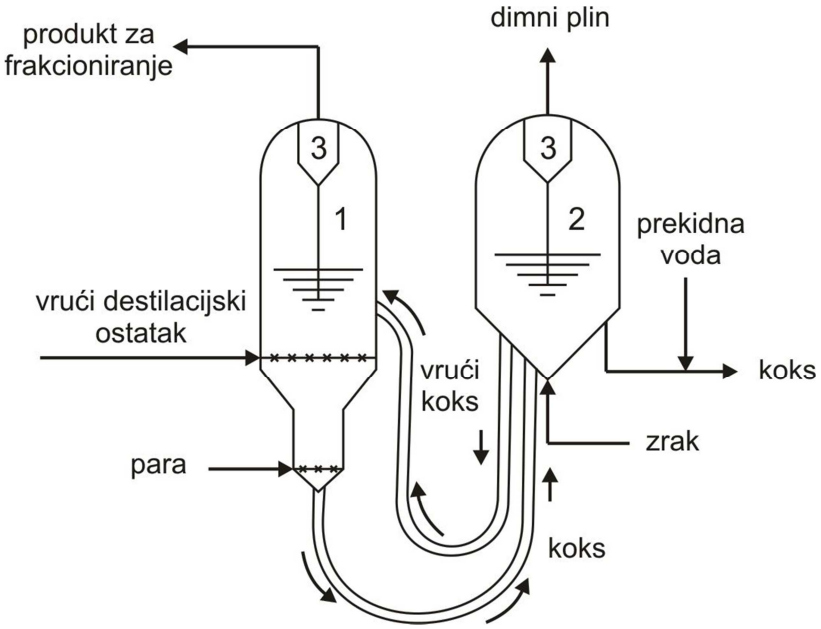
Postrojenje sa cijevnim pećima. Princip krekiranja cijevnim pećima prikazan je na slici 2.29. Svježa sirovina, zajedno s recirkuliranim tokom (povrat), uvodi se u cijevnu peć (1) gdje se zagrijava na temperaturu procesa. Vrijeme zadržavanja smjese u peći ponekad nije dovoljno dugo za dovršenje krekiranja pa se izlazni tok iz peći uvodi u veliku valjkastu komoru (2) kako bi se produljio proces. Nakon postizanja željenog sastava proizvoda, reakcije krekiranja prekidaju se na izlasku iz peći (ili komore) miješanjem sa sredstvom za prekidanje, hladnom sirovinom ili ohlađenim recirkuliranim tokom. Dobivena smjesa odvodi se iz komore (2) u

frakcionator (3) gdje se odijele: laki rez (plin i benzin), proizvod (plinsko ulje), tok koji se recirkulira (povrat) i teški rez (aromatski ostatak, katran). Tijekom krekiranja u cijevima peći (1) taloži se koks koji se povremeno uklanja propuhivanjem zagrijanih cijevi parom i zrakom pri 620···700 °C.



Slika 2.29. Princip toplinskog krekiranja cijevnim pećima: 1 – cijevna peć, 2 – komora za prekidanje krekiranja, 3 – frakcionator

Postrojenje s fluidiziranim (*vrtložnim*) *slojem* koje se upotrebljava za koksiranje prikazano je na slici 2.30.



Slika 2.30. Princip koksiranja destilacijskog ostatka nafte u fluidiziranom sloju: 1 – reaktor, 2 – predgrijač, 3 – cikloni

Glavni dijelovi postrojenja su reaktor (1) i predgrijač (2). Fluidizirani sloj čine čestice koksa promjera oko 0,2 mm koje prenose toplinu iz predgrijača u reaktor i služe za formiranje čvrstog proizvoda, koksa. Sirovina, vrući destilacijski ostatak, ulazi u reaktor (1) i raspršuje se na fluidiziranim česticama vrućeg koksa te se krekira pri 480···570 °C i 0,137···0,172 MPa. Koksne čestice u reaktoru održavaju se u fluidiziranom stanju ubrizgavanjem pare koja ujedno služi za raspršivanje sirovine i stripiranje hlapljivih sastojaka iz produkta. Prolaskom kroz ciklon (3) hlapljivi produkt odvoji se od čestica koksa i odvodi u frakcionator. Frakcioniranjem se iz smjese odvoje plin, benzin i plinsko ulje. Sirovi koks nastaje također kao produkt koksiranja i značajno povećava promjer koksnih čestica u reaktoru (1). Povećane koksne čestice odvode se sa dna reaktora u predgrijač (2). Dio koksa vadi se iz predgrijača, polijeva vodom da se prekinu daljnje reakcije koksiranja i kao proizvod šalje u skladište. Ostale koksne čestice odlaze u predgrijač (2) gdje se djelomično spaljuju zrakom do postizanja potrebnih dimenzija i pritom zagriju na 550···650 °C. Zrak ujedno služi i za njihovu fluidizaciju. Nastali dimni plinovi se u ciklonu (3) odvoje od čestica koksa i odvode u dimnjak. Vruće koksne čestice vraćaju se u reaktor (1) i osiguravaju toplinu potrebnu za endotermni proces krekiranja sirovine.

Koksiranje u fluidiziranom sloju ima prednosti u usporedbi s koksiranjem komornim postupkom jer su postrojenja jednostavnija i manja, proces je sasvim kontinuiran, nema opasnosti od pretjeranog koksiranja i nije potrebno čišćenje cijevi. U ovom se postrojenju stoga mogu prerađivati sirovine sklonije koksiranju. Koksiranjem sirovine u fluidiziranom sloju proizvodi se manje benzina i plina a više plinskoga ulja, ali je ukupni iscrpak kapljevitih frakcija (benzina i plinskoga ulja) mnogo veći nego kod koksiranja iste sirovine komornim postupkom.

2.2.7.2.2. Katalitički procesi

U ovu skupinu rafinerijskih procesa spadaju: katalitičko krekiranje, katalitičko reformiranje, hidrokrekiranje, alkiliranje, „polimerizacija“ (oligomerizacija) i izomerizacija. Prva tri procesa rafinerije upotrebljavaju za preradu kapljevitih primarnih i/ili sekundarnih proizvoda prerade nafte. Procesima alkiliranja i „polimerizacije“ plinoviti ugljikovodici dobiveni iz

rafinerijskih plinova prevode se u kapljevite proizvode (benzine), dok se procesom izomerizacije lako hlapljivi *n*-ugljikovodici prevode u odgovarajuće izospojeve.

2.2.7.2.2.1. Katalitičko krekiranje

Katalitičko krekiranje najvažniji je rafinerijski postupak, a po obimu ujedno i najrašireniji katalitički postupak u kemijskoj proizvodnji. Ovim postupkom dobiva se 70% svjetske proizvodnje benzina. Prvo postrojenje za katalitičko krekiranje bilo je Houndryjevo (1942. godine). Krekirala su se teška ulja uz katalizator prirodne gline (bentonite) aktivirane kiselinskom obradom s dobrom iskorištenjem na benzinu. Od 1965. god. katalizatori za krekiranje su sintetički zeoliti, tj. alumosilikati protondonorskih karakteristika. Sirovine za krekiranje danas mogu biti svi derivati, od lakih plinskih ulja do destilacijskih ostataka nafte, s ciljem njihove pretvorbe u lakše, visokovrijedne proizvode (UNP, olefine, benzin, lako cikličko ulje). Pri krekiranju težih sirovina povećava se količina koksa nataloženog na katalizatoru kao i mogućnost pasivacije katalizatora metalima te sumporovim i dušikovim spojevima. Ovaj problem rješava se prethodnom obradom sirovine vodikom i dodatcima katalizatoru.

Katalitičko krekiranje ima prednost pred toplinskim krekiranjem jer se provodi pri nižim temperaturama i tlakovima, brzine procesa su veće pa je moguće raditi u postrojenjima manjih dimenzija, iscrpak C_3 i C_4 ugljikovodika u plinovitoj frakciji povećan je na račun C_1 i C_2 ugljikovodika, veći je sadržaj izospojeva osobito u butanskoj frakciji, veći je sadržaj naftena i aromata u kapljevitim proizvodima, benzini imaju veće oktanske brojeve i postojaniji su prema oksidaciji jer sadrže manje alkadiena.

<u>Mehanizam katalitičkog krekiranja</u> je ionski i odvija se preko karbokationa. Početnim toplinskim krekiranjem ugljikovodika iz sirovine (derivata primarne prerade) nastaju olefinske molekule (alkan veće molekulne mase → alkan + alken). Ako je sirovina koja se krekira derivat proizveden sekundarnom preradom ona već može sadržavati olefine. Svakako, reakcijom olefina s protonom iz zeolitnog katalizatora (HZ) nastaje karbokation:

$$RCH_2-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow RCH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$$

koji dalje može reagirati s alkanom iz sirovine (npr. izobutanom) ili se cijepati u β-položaju pri čemu nastaje nova olefinska molekula:

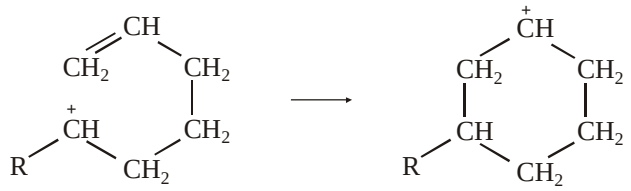
$$RCH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 + (CH_3)_3CH \longrightarrow RCH_2-CH_2-CH_3 + (CH_3)_3\overset{+}{C}$$

izobutan

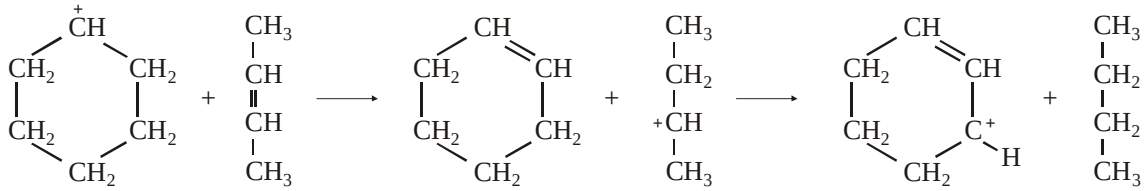
$$RCH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}H_2 + CH_2=CH-CH_3$$

sek. C^+-ion *n*-olefin

Dugački karbokationi mogu se ciklizirati a nastali ciklički karbokation reagira s molekulom olefina (npr. 2-butena), deaktivira se i prelezi u ciklički olefin (u prsten se uvodi prva dvostruka veza):



ciklički karbokation



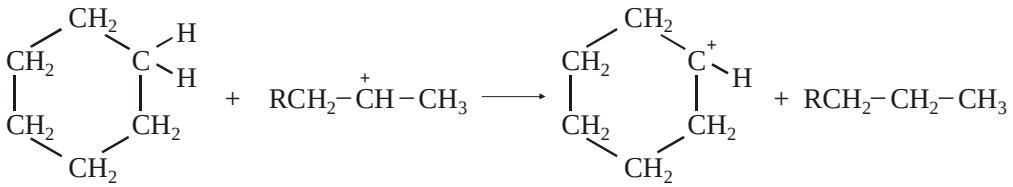
ciklički olefinski C^+-ion

Proces se može nastaviti reakcijom cikličkog olefina s karbokationom te nastaje ciklički olefinski karbokation. Ovaj kation reagira s novom molekulom olefina i postupno se aromatizira.

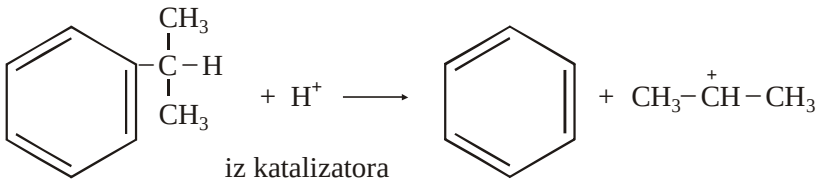
Karbokationi mogu „vratiti“ proton katalizatoru obnavljajući njegovu kiselost:

$$RCH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{\text{katalizator}} RCH_2-CH=CH_2 + H^+$$

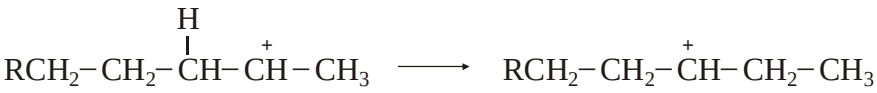
Primarno nastali sekundarni karbonijev ion može, osim s alkanom, reagirati sa cikloalkanom iz sirovine pri čemu nastaje ciklički C^+-ion koji dalje reagira kao što je već gore prikazano do nastajanja benzena:



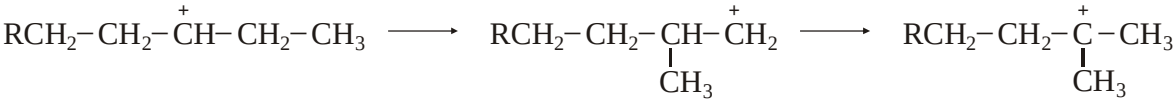
Reakcijom protona s nekom aromatskom molekulom (npr. izopropilbenzenom) nastaje novi sekundarni karbokation.



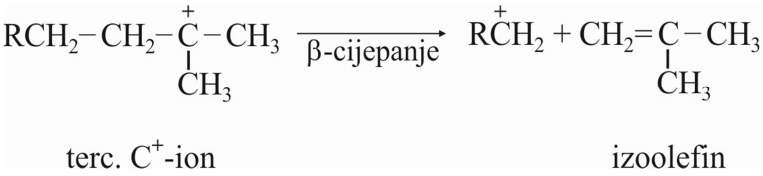
Svi nastali karbokationi nastoje se brzo izomerizirati (pregraditi) u stabilnije konfiguracije pri čemu njihova stabilnost raste u nizu: primarni, sekundarni, tercijarni. U ravnom ugljikovodičnom lancu također su stabilniji C^+-ioni koji se nalaze u sredini lanca od onih koji su smješteni bliže kraju lanca.



Izomerizacija karbokationa može se nastaviti do tercijarnog čime se postiže veća stabilnost:



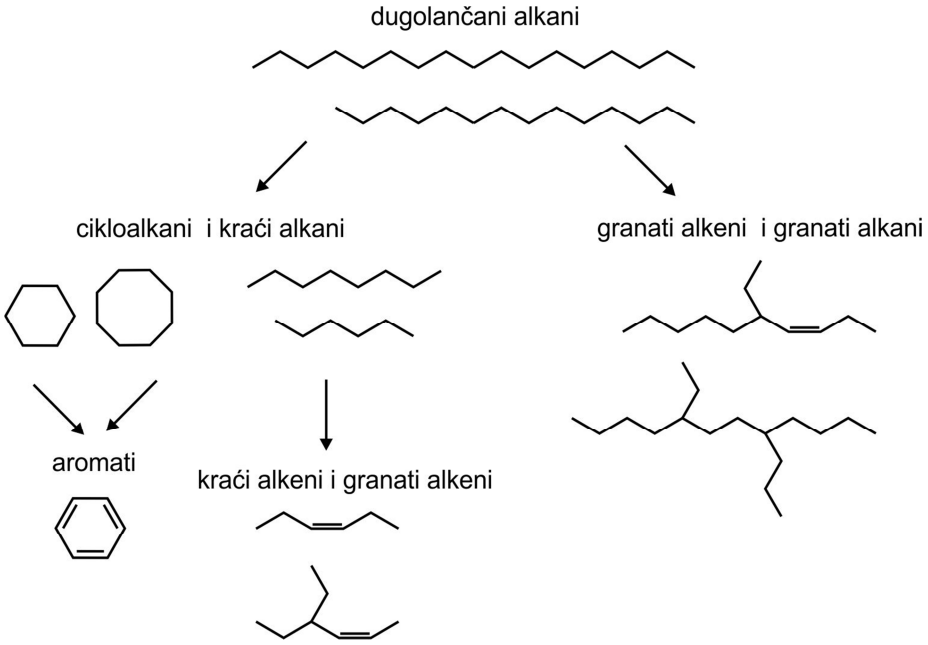
Cijepanjem tercijarnog karbokationa nastaje izoolefin:



Terminacija kationa odvija se pretežno u reakciji s anionskim dijelom katalizatora, Z^- :

$$sek\text{-}C^+ + Z^- \rightarrow \text{olefin} + H{-}Z$$

Reakcije ugljikovodika koje se odvijaju tijekom katalitičkog krekiranja prikazane su shematski na slici 2.31.



Slika 2.31. Shematski prikaz reakcija katalitičkog krekiranja

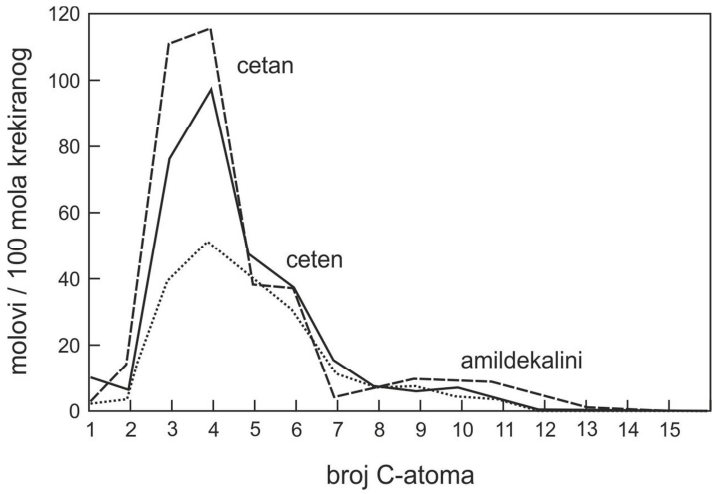
Nesupstituirani aromati su pri uvjetima katalitičkog krekiranja stabilni kao i pri toplinskom krekiranju. Supstituirani aromati se tijekom katalitičkog krekiranja dealkiliraju i to tim lakše što su im postrani lanci dulji, ali različito od toplinskog krekiranja što je vidljivo iz sljedećeg primjera:

katalitičko krekiranje: propil-benzen → benzen + propen

toplinsko krekiranje: propil-benzen → metil-benzen + eten

Dakle, u procesu krekiranja ugljikovodika dvije su osnovne reakcijske sheme. Jedna se može primijeniti na parafine, olefine i naftene, a druga na aromate. Na slici 2.32 prikazani su produkti krekiranja parafina, olefina i naftena na primjeru krekiranja cetana ($C_{16}H_{34}$), cetena ($C_{16}H_{32}$) i amildekalina (pentildekalina) ($C_{15}H_{28}$). U produktu krekiranja najzastupljeniji su ugljikovodici sa C_3 i C_4 atoma u molekuli, količina metana i etana je vrlo mala dok produkti vrelišta višeg od upotrijebljene sirovine (osim naslaga koksa na katalizatoru) ne nastaju.

Olefini i drugi nezasićeni spojevi teško se desorbiraju s površine katalizatora i zato su izloženi sekundarnim reakcijama posebno izomerizaciji, ciklizaciji i nastajanju koksa. Proizvodi katalitičkog krekiranja općenito su manje nezasićeni nego oni nastali toplinskim krekiranjem upravo zbog sekundarnih reakcija koje se odvijaju na katalizatoru.



Slika 2.32. Produkti katalitičkog krekiranja nearomatskih ugljikovodika

U tablici 2.10 prikazane su reakcije pojedinih vrsta ugljikovodika iz sirovine koje se odvijaju tijekom katalitičkog krekiranja kao i produkti nastali odgovarajućim reakcijama.

Tablica 2.10. Reakcije ugljikovodika tijekom katalitičkog krekiranja

parafini	krekiranje →	parafini i olefini		
olefini	krekiranje →	LPG olefini		
	ciklizacija →	nafteni		
	izomerizacija →	granati olefini	(prijenos vodika →	granati parafini)
	prijenos vodika →	parafini		
	ciklizacija, kondenzacija, dehidrogenacija →	koks		
nafteni	krekiranje →	olefini		
	dehidrogenacija →	ciklo-olefini	(dehidrogenacija →	aromati)
	izomerizacija →	nafteni s različitim prstenovima		
aromati	krekiranje bočnih lanaca →	nesupstituirani aromati i olefini		
	transalkilacija →	različiti alkilaromati		
	kondenzacija, dehidrogenacija →	poliaromati	(alkilacija, kondenzacija, dehidrogenacija →	koks)

Proizvodi katalitičkog krekiranja su:

Plinovi sastavljeni uglavnom od C_3 i C_4 ugljikovodika a sadrže znatnu količinu izobutana. Nezasićenost ovih plinova ovisi o uvjetima krekiranja tako da viša temperatura i niži tlakovi pogoduju većoj nezasićenosti produkata.

Benzinska frakcija (vrelišta do 250 °C) visokog oktanskog broja glavni je proizvod. Lakši sastojci frakcije uglavnom su olefini i izoparafini (do 30%), dok su viševrijući sastojci aromati (oko 30%). Heksanska frakcija katalitičkoga benzina sadrži 91% izoparafina što doprinosi visokom OB-u, dok ista frakcija iz toplinskoga krekiranja sadrži svega 37% izoparafina, a primarni benzin iz atmosferske destilacije 49%.

Lako katalitičko cikličko ulje vrelišta između 200 i 300 °C upotrebljava se najčešće kao komponenta za namješavanje u proizvodnji dizelskog goriva i loživih ulja. Kvaliteta ovoga ulja ovisi o sirovini i oštrini krekiranja.

Krekiranjem plinskoga ulja, koje je najčešća sirovina za krekiranje, prosječno se dobije 40···45% benzina, 40···45% katalitičkog cikličkoga ulja, a ostatak su plin i koks. Iskorištenje na benzinu i na koksu povećava se porastom destilacijskih granica sirovine, dok se iskorištenje suhog plina, butana i butena smanjuje.

Procesni parametri koje treba definirati za provedbu katalitičkog krekiranja dani su u tablici 2.11. Njihove vrijednosti, npr. za krekiranje plinskoga ulja, ovise o tome je li proces radi s katalizatorom u pokretnom ili u fluidiziranom sloju (FCC).

Tablica 2.11. Procesni parametri za provedbu katalitičkog krekiranja plinskoga ulja

Parametar	Postupak u fluidiziranom sloju	Postupak s pokretnim tijelima
Temperatura u reaktoru / °C	475···540	455···495
Tlak u reaktoru / bar	1,72···2,13	1,82···2,03
Prostorna brzina / h^{-1}	0,5···3	1···4
Omjer masa katalizatora i ulja	5···20	1,5···7
Maseni udjel ugljikovodika na regeneriranom katalizatoru / %	0,3···0,8	0,1
Maseni udjel ugljikovodika na potrošenom katalizatoru / %	0,5···2	-
Maksimalna temp. regeneratora / °C	590	680

Optimalna temperatura krekiranja je oko 500 °C a tlak do 2 bara (200 kPa).

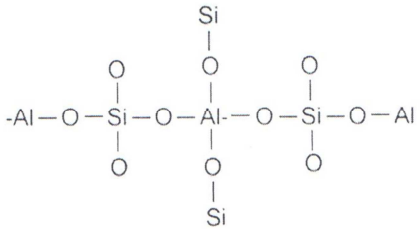
Za katalitičke reakcije obavezno se definiraju:

- prostorna brzina koja je omjer volumena kapljevite sirovine koji prolazi kroz reaktor tijekom jednoga sata (brzina dotoka sirovine) i volumena katalizatora u reaktoru.
- omjer mase katalizatora u reaktoru i mase kapljevite sirovine koji utječe na konverziju sirovine.

Uz optimalne vrijednosti temperature, tlaka i prostorne brzine, jednim prolazom sirovine kroz reaktor postiže se konverzija oko 60%, a s povratom težih frakcija kroz reaktor ukupna konverzija je oko 90%.

Katalizatori

Kao katalizatori za katalitičko krekiranje od 1965. godine isključivo se primjenjuju prirodni ili sintetički alumosilikati promjenjivog i složenog sastava, opće formule $(Me_1Me_2)O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}n\ SiO_2{\cdot}m\ H_2O$. Osim silicijevih i aluminijevih tetraedarskih strukturnih jedinica silikati sadrže i različite metalne katione te adsorbiranu vodu. Osnovna zeolitna struktura je sljedeća:



Zamjenom pojedinih atoma silicija Si(IV) aluminijem Al(III) nastaje elektronegativni Al^- kompleks koji se stabilizira protonom nastalim disocijacijom molekule vode. Unutar kristalne rešetke zeolita nalaze se šupljine međusobno povezane kanalićima (porama) koje mogu ispuniti veći ioni ili voda. Ovi ioni mogu se zamijenjivati drugima sve dok se ne naruši elektronska neutralnost zeolita. Inače, prema sastavu i veličini kanala zeoliti se razvrstavaju u mikroporozne, mezoporozne i makroporozne. U procesu katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju (FCC) uglavnom se upotrebljava Y-tip zeolita ($Na_{56}\ (AlO_2)_{56}\ (SiO_2)_{136}\ \cdot\ 264\ H_2O$).

Omjer Al : Si = 1 : 3,5 do 1 : 4 (standardni sastav je 13 mas. % Al_2O_3 i 87 mas.% SiO_2). Aktivnost katalizatora, osim o omjeru Si/Al, ovisi i o količini prisutne vode. Nakon toplinske obrade katalizatora pri 1000···1300 °C u njemu ostaje 2% konstitucijske vode koja daje aktivne vodikove ione H^+ pa su ovi katalizatori usporedivi s jakim kiselinama. Alumosilikatni

katalizatori mogu se pripremiti aktiviranjem prirodnih glina (obradom s razrijeđenim kiselinama) ili sintetičkim putem. Sintetički katalizatori otporniji su na dušikove i sumporove spojeve iz sirovine nego prirodni. Katalizator je u obliku kuglica promjera Φ = 3,36 cm ili finog praha Φ = 62···65 m^{-6}. Za proces je važan maseni omjer katalizatora prema ulaznoj sirovini i obično iznosi 2 : 1 do 10 : 1. Dobar katalizator ne smije gubiti katalitičku aktivnost tijekom rada i ne smije se puno mrviti. Prirodni katalizatori su mekši od sintetičkih i brže se troše. Katalizator se postupno deaktivira zbog taloženja koksa na njemu. Pri katalitičkom krekiranju redovito se dodaje 5···10 mas. % pregrijane vodene pare radi potpunog isparivanja ulazne sirovine. Para također razrijeđuje sirovinu, smanjuje kontaktno vrijeme sirovine i katalizatora te štiti katalitičku aktivnost.

Osobita prednost alumosilikatnih katalizatora je njihova laka regeneracija (obnavljanje) ili reaktiviranje spaljivanjem istaloženoga koksa. Pod određenim uvjetima oksidacijom se postiže skoro potpuna reaktivacija pa se isti katalizator može ponovno upotrijebiti. Kroz godinu dana katalizator izdrži nekoliko tisuća regeneracija, regenerira se svakih 10···20 minuta. Najkritičniji faktor obnavljanja katalizatora je visoka temperatura, između 590 i 680 °C, koja smanjuje katalitičku aktivnost i određuje brzinu oksidacije. Smanjenjem aktivnosti katalizatora opada prinos produkata, pa se njegova aktivnost održava konstantnom najčešće dodavanjem svježeg katalizatora. Dodatkom svježeg katalizatora također se nadoknađuje njegov možebitni mehanički gubitak. Aktivnost katalizatora određuje se tako da se mjeri količina nastaloga plina i destilata, ponekad također istaloženog koksa i ostala svojstva.

Ako se u procesu katalitičkog krekiranja želi u rafinerijskom plinu povećati količinu lakih olefina, osnovnom katalizatoru dodaje se aditiv ZSM-5 uz koji se dobiva više propilena nego konvencionalnim krekiranjem u fluidiziranom sloju (FCC). Pore zeolita ZSM-5 promjera su $(5{,}1\cdots5{,}5) \cdot 10^{-10}$ m tako da u njih ulaze samo molekule lakog benzina i krekiraju se do C_3 i C_4 olefina (engl. *gasoline to olefins*, GTO). Umjesto 2···5% propilena u rafinerijskom plinu dobije se 5···10%, ovisno o uvjetima rada. Dodatak veće količine zeolita ZSM-5 „razrijeđuje“ osnovni katalizator i posljedično smanjuje količinu benzina i koksa u proizvodu.

2.2.7.2.2.1.1. Postrojenja za katalitičko krekiranje

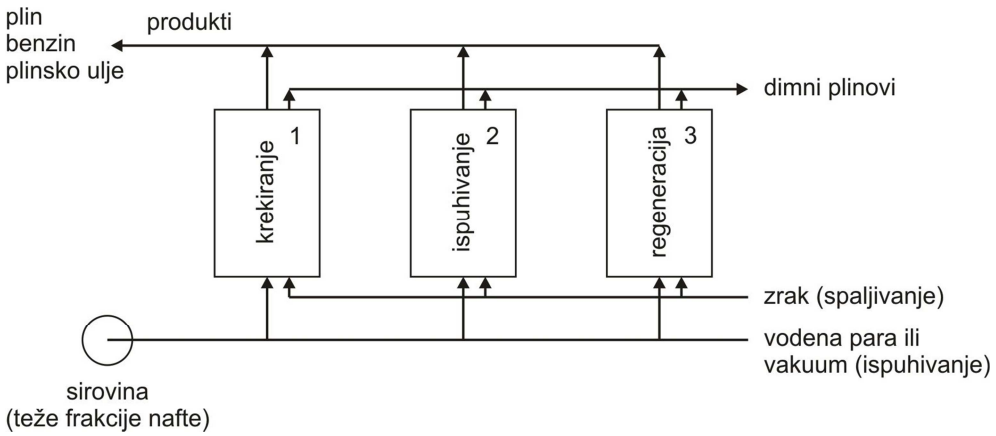
Postrojenja za katalitičko krekiranje mogu raditi s nepokretnim slojem katalizatora (engl. *fixed bed*), pokretnim slojem katalizatora (*moving bed*) i fluidiziranim katalizatorom (*fluidized bed*). Svim postrojenjima zajedničke su tri faze rada:

- krekiranje, koje je endoterman proces
- ispuhivanje, tj. priprema katalizatora za regeneraciju tijekom koje se uklanjaju ostatci ulja s katalizatora pomoću vakuuma ili ubacivanjem vodene pare
- obnavljanje katalizatora kao egzoterman proces tijekom kojega se zrakom spaljuje koks s katalitičke površine.

Ukupan toplinski efekt procesa blago je egzoterman.

Postrojenje s nepokretnim katalizatorom

Već 1915. god. pojavilo se prvo postrojenje (postupak McAffe) koje je radilo s $AlCl_3$ katalizatorom pri 260···290 °C i atmosferskom tlaku. Nedostatak postupka bilo je skupo odvajanje katalizatora od smolastih ostataka nastalih krekiranjem plinskoga ulja. Prvi uspješan katalitički postupak krekiranja aktiviranom glinom, koja se mogla reaktivirati spaljivanjem nakupljenog koksa, razradio je 1936. godine F. Houndry sa suradnicima. Ovo postrojenje radilo je s nepokretnim katalizatorom, a uz razne modifikacije postupak se upotrebljava i danas. Princip rada postrojenja prikazan je na slici 2.33.



Slika 2.33. Postrojenje za katalitičko krekiranje s nepokretnim katalizatorom: 1, 2, 3 − reaktori

Za kontinuirani rad postrojenja potrebna su najmanje tri reaktora u kojima se izvode sve tri faze procesa krekiranja naizmjenično. Reaktori su napunjeni tabletiranim alumosilikatnim katalizatorom. Sirovina ulazi u prvi reaktor (1) u kojemu se krekira pri 480 °C i 2 bara. U drugom reaktoru (2) katalizator se priprema za obnavljanje ispuhivanjem ostataka krekiranja s njegove površine vodenom parom ili primjenom vakuuma, dok se u trećem reaktoru (3) katalizator obnavlja. Nakon završenog krekiranja u reaktoru (1) odvijat će se ispuhivanje, u reaktoru (2) regeneracija katalizatora dok u reaktor (3) ulazi sirovina koja će se krekirati, itd. Svi reaktori moraju biti konstruirani za najteže uvjete rada, tj. regeneraciju katalizatora.

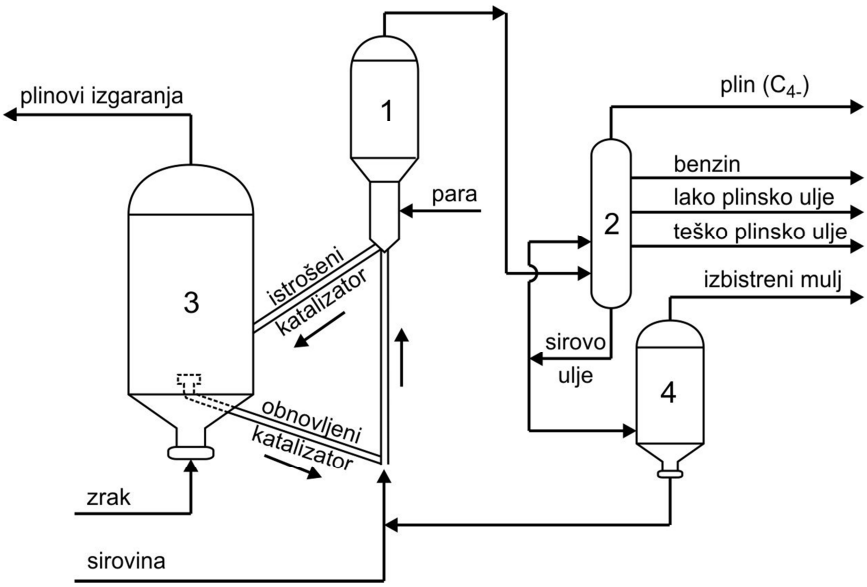
Najvažniji parametri za rad postrojenja su: izbor duljine trajanja pojedinih faza, dovođenje topline u katalizatorske komore za vrijeme krekiranja, odvođenje topline tijekom regeneracije i osiguranje jednolične raspodjele para sirovine na katalizatorskom sloju. U svakom reaktoru pri krekiranju nastaje koks i taloži se na katalizatoru koji se stoga mora obnavljati spaljivanjem koksa. Nakon regeneracije katalizatora reaktor se ispere inertnim plinom i ponovno uključi u redovan tok. Regeneracija traje 10 min, a cijeli procesni ciklus 30 minuta. Pare krekirane sirovine (produkti) neprekidno se odvode na frakcioniranje pri čemu se dobiju proizvodi plin, benzin, i plinsko ulje.

Postrojenje s fluidiziranim (vrtložnim) slojem katalizatora

Prvo postrojenje ovoga tipa proradilo je 1942. godine. Proces je kontinuiran, katalizator u fluidiziranom sloju cirkulira kroz reaktor i regenerator i omogućuje bolje iskorištenje topline u procesu. Budući da se iz regeneratora toplina prenosi u reaktor, smanjuje se potreba za hlađenjem regeneriranog katalizatora i grijanjem sirovine na ulazu u reaktor. Također je poboljšan kontakt sirovine s katalizatorom. Na slici 2.34 prikazan je proces katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju (engl. *fluidized catalytic cracking*, FCC).

Svježa sirovina, prethodno zagrijana na 250···400 °C i pri tlaku od 1,7 bara pomiješana s dijelom povratnog toka sirovine i vrućim obnovljenim katalizatorom, ulazi u reaktor (1) gdje se zagrije do temperature krekiranja (480···540 °C pri 2 bara). Katalizator se u reaktoru održava u fluidiziranom sloju pomoću vodene pare. Nakon brzog krekiranja sirovine nastali proizvod ekspandira u reaktoru, odvaja se od katalizatora prolaskom kroz ciklone smještene na vrhu reaktora i odvodi se u frakcionator (2). Sa vrha frakcionatora (2) odvaja se plinovita

faza (C_{4-} ugljikovodici), a ostali proizvodi (benzin, lako i teško plinsko ulje) postrano. Sa dna frakcionatora izlazi sirovo ulje, dio se vraća u frakcionator a dio odlazi u taložnik (4) i nakon odvajanja od mulja vraća se u reaktor (1).



Slika 2.34. Shema katalitičkog krekiranja u fluidiziranom sloju katalizatora (FCC): 1 – reaktor, 2 – frakcionator, 3 – regenerator, 4 – dekanter (taložnik)

Katalizator iz reaktora (1) s oko 1% koksa nataloženog na površini odvodi se u regenerator (3) u koji se ubacuje vrući zrak koji održava katalizator u fluidiziranom stanju, a istovremeno kisik iz zraka spaljuje koks s katalizatora. Plinovi izgaranja uklanjaju se preko ciklona sa vrha regeneratora dok se obnovljeni i zagrijani katalizator (oko 700 °C) vraća dizalom u reaktor (1) u koji se povremeno dodaje svježi katalizator. Katalizator je u obliku finog praha (Φ < 49 μm) koji se u reaktoru miješa s parama ulja i vodenom parom, a u regeneratoru sa zrakom (0,3···2 m s^{-1}) tako da djeluje kao suspenzija koja se u stanju turbulentnog kretanja ponaša kao fluid. Koeficijent prijenosa topline za fluide najveći je pa se u procesu toplina najbolje iskorištava. Gustoća (1,0···1,6 g cm^{-3}) fluidiziranog katalizatora u reaktoru može se mijenjati promjenom brzine pare (0,30···0,75 m s^{-1}).

Uvjeti provedbe procesa katalitičkoga krekiranja mogu se podesiti tako da su usmjereni u proizvodnju benzina ili cikličkoga ulja (tablica 2.12), a u zadnje vrijeme i prema petrokemikalijama (olefinima i BTX frakciji).

Tablica 2.12. Tipičan sastav proizvoda katalitičkog krekiranja usmjerenog u proizvodnju benzina (A) ili cikličkoga (plinskog) ulja (B)

Proizvod, vol. udjel / %	A	B
C_3-ugljikovodici	11,0	8,0
C_4-ugljikovodici	15,6	11,3
benzin	60,2	40,5
cikličko ulje	14,2	40,1
izbistreno ulje	6,3	7,0

Dio benzinske frakcije iz procesa katalitičkoga krekiranja može se katalitički reformirati, a dio se nakon uklanjanja sumporovih spojeva rabi za namješavanje motornog benzina.Lako plinsko ulje (cikličko) upotrebljava se kao sastavnica dizelskog goriva, a teško plinsko ulje kao sirovina za koksiranje ili kao sastavnica loživog ulja.

2.2.7.2.2.1.2. Unaprijeđeni procesi katalitičkoga krekiranja

Duboko katalitičko krekiranje (engl. *deep catalytic cracking*, DCC) unaprijeđeni je komercijalni FCC postupak kojim se selektivno krekiraju teške ugljikovodične sirovine (vakuumsko plinsko ulje, hidroobrađeno vakuumsko plinsko ulje, deasfaltirano ulje, voskovi iz baznih ulja, plinsko ulje iz koksiranja, atmosferski ostatak) u lake olefine, naročito propilen i izobutilen. Dvije su izvedbe DCC procesa, tip I u kojemu se proizvodi najviše propilena i tip II u kojemu se proizvodi najviše izoolefina. Katalizatori za krekiranje pripremljeni su tako da matrica ima visoku aktivnost za primarno krekiranje teških ugljikovodika, a modificirani mezoporni zeolit sa pentasilnom strukturom za sekundarno krekiranje benzina ima visoku aktivnost za izomerizaciju i niski prijelaz vodika. Sadržaj etilena dobiven u procesu DCC-u može biti za 30···400% veći nego u FCC-u što ovisi o radnim uvjetima koji su za DCC oštriji. Benzinska frakcija C_{5+} ima također veći oktanski broj i bogatija je na aromatima.

Usporedba sastava produkata dobivenih postupcima DCC-a i FCC-a:

Produkti / mas.%	DCC, tip I	DCC, tip II	FCC
Etilen	6,1	2,3	0,9
Propilen	20,5	14,3	6,8
Butilen	14,3	14,6	11,0
od čega $iC_{4=}$	5,4	6,1	3,3
Penteni (amileni)	–	9,8	8,5
od čega $iC_{5=}$	–	6,5	4,3

Prvo DCC postrojenje proradilo je u Tajlandu (*Thai Petrochemical Industries*, TPI) sredinom 1997. godine s iskorištenjem na propilenu 16,7% i selektivnošću izobutilena prema ukupnim butilenima blizu 44%.

Daljnje proširenje FCC tehnologije je katalitički pirolitički proces (engl. *catalytic pyrolysis proces*, CPP) kao hibridna tehnologija FCC-a i konvencionalnog parnog krekiranja. CPP omogućuje fleksibilnu proizvodnju etilena i propilena iz težih i jeftinijih sirovina, a također kontrolu omjera propilena i etilena (P/E) tijekom proizvodnje. Zeolitni katalizator podržava oba mehanizma krekiranja, slobodno radikalni i karbensko-ionski. CPP proces radi pri višim temperaturama i s većom količinom pare nego FCC ili DCC. Radni uvjeti su manje oštri nego u parnom krekiranju, a sirovine su vakuumsko plinsko ulje ili teško ulje, općenito one koje se primjenjuju u FCC procesu.

Naftna i petrokemijska industrija stalno traže jeftine putove za proizvodnju propilena. U tom smislu uspješno se koristi DCC proces za proizvodnju propilena iz teških, jeftinijih sirovina. Integriranjem postupaka DCC-a i parnog krekiranja omogućeno je u petrokemijskom kompleksu proizvoditi velike količine i različite omjere lakih olefina iz smjese etan/propan, lakog benzina i rafinerijskih sirovina male vrijednosti. CPP proces, kojim se proizvodi više lakih olefina iz teških sirovina, nastavak je FCC i DCC tehnologije. CPP proces integriran s parnim krekiranjem vrlo je ekonomičan s obzirom na sirovinu i fleksibilnost proizvoda.

2.2.7.2.2.2. Hidrokrekiranje

Hidrokrekiranje je postupak krekiranja koji se provodi djelovanjem temperature u prisutnosti vodika uz odgovarajući katalizator. Postupak se u rafinerijama počeo primjenjivati 1937. god. radi proizvodnje aviobenzina. Prva su postrojenja radila pri tlaku oko 20 MPa, dok se danas uz novije katalizatore primijenjuju tlakovi 4,9···14,7 MPa i temperature 300···480 °C.
Proces hidrokrekiranja postaje posebno interesantan od 1950. god. radi proizvodnje velikih količina visokokvalitetnog motornog benzina iz teških naftnih frakcija (loživog ulja). Od 1963. proces se počeo naglo razvijati tako da su kapaciteti postrojenja za hidrokrekiranje u razdoblju od 1990. do 2000. povećani 1 000 puta i dalje se stalno povećavaju.

Proces hidrokrekiranja ima prednost pred procesom krekiranja u fluidiziranom sloju katalizatora jer je fleksibilan u pogledu sirovine i proizvoda. Hidrokrekirati se mogu različite sirovine (benzin, plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakuumsko plinsko ulje, deasfaltirano ulje) i dobiti različiti proizvodi (LPG, benzin, srednji destilati, loživa ulja s ekstra niskim sadržajem sumpora, bazna ulja visokog indeksa viskoznosti). U postupku se promjenom procesnih uvjeta mogu dobiti plinovi, motorna goriva i srednji destilati (benzin, petrolej i plinsko ulje te ostatak) u raznim omjerima. Međutim, hidrokrekiranje se najviše primjenjuje za pretvorbu teških naftnih frakcija u vrednije proizvode (benzin i srednje destilate) i za dobivanje sirovine za FCC proces.
Postupak hidrokrekiranja provodi se pri nižim temperaturama nego katalitičko krekiranje što je također prednost, ali kako se u procesu troši veća količina vodika od one koja se dobije katalitičkim reformiranjem u rafinerijama, potrebna su posebna postrojenja za proizvodnju vodika. Proizvodi hidrokrekiranja potpuno su zasićeni, imaju visoki sadržaj izoalkana i naftena te vrlo niski sadržaj vezanog sumpora i dušika. Osim toga, srednji destilati imaju dobar cetanski broj (CB) koji je pokazatelj kakvoće dizelskog goriva, tj. lakoće samozapaljenja goriva. Inače, najveći CB imaju *n*-alkani, a najmanji aromati. Cetanski broj određuje se u normiranim motorima tako da se izgaranje goriva uspoređuje s referentnom smjesom sastavljenom od *n*-cetana ($C_{16}H_{34}$) cetanskog broja 100 i α-metil naftalena, cetanskog broja nula. Benzini dobiveni hidrokrekiranja imaju niski OB zbog velikog sadržaja naftena, ali su odlične sirovine za reformiranje. Loživa ulja dobivena hidrokrekiranjem imaju nisko tecište. Dakle, glavna svrha postupka hidrokrekiranja je poboljšati kakvoću srednjih

destilata i destilacijskih ostataka, tj. proizvesti vrednije destilate, benzin i avionsko gorivo, dizelsko gorivo ili sirovine za katalitičko krekiranje.

Katalizatori za hidrokrekiranje su difunkcionalni, tj. imaju dvojnu funkciju, istovremeno kataliziraju reakcije krekiranja i reakcije hidrogenacije. Kisela svojstva katalizatora potrebna za reakcije krekiranja osigurava nosač katalizatora, uglavnom SiO_2-Al_2O_3 (zeolit), dok hidrogenaciju kataliziraju metali (Ni, W, Pt, Pd), metalni oksidi (Co-Mo, Ni-Mo) ili sulfidi (Ni-W). Katalizatori su osjetljivi na dušikove spojeve iz sirovine koji se hidrogenacijom prevode u NH_3 i tako neutraliziraju kiselost katalizatora. Sirovinu (npr. teško plinsko ulje) stoga prije hidrokrekiranja treba denitrogenirati i desulfurirati uz katalizatore Co/Mo ili Ni/Co/Mo na Al_2O_3 ili SiO_2/Al_2O_3. Hidrokrekirajući katalizator sastava 5 mas. % Ni na SiO_2-Al_2O_3 radi najbolje sa sirovinom koja je hidrorafinirana do niskih sadržaja dušika i sumpora. Pri temperaturi hidrokrekiranja od 350 do 370 °C i tlaku od 4,9 do 14,7 MPa postiže se dobra konverzija sirovine u niževrijuće kapljevite frakcije s minimalnim zasićenjem jednoprstenastih aromata kao i visoki omjer izo/*n* nižih alkana. Katalizatori sačinjeni od 0,5 mas. % Pt ili Pd na zeolitnom nosaču manje su osjetljivi na dušikove spojeve od Ni-katalizatora.

Mehanizam hidrokrekiranja je karbokationski, a tijekom procesa odvijaju se reakcije krekiranja (katalizirane zeolitom) i reakcije hidrogenacije (katalizirane metalnim katalizatorom, oksidima ili sulfidima Co, Mo, Ni, W). Krekiranjem alkana nastaju karbokationi iz kojih daljnjim reakcijama nastaju alkeni (olefini).

$$RCH_2-CH_2R' \xrightarrow{\text{zeolit}} RCH_2-\overset{+}{C}HR'$$

$$RCH_2-\overset{+}{C}HR' \xrightarrow{-H^+} RCH=CHR'$$

$$RCH_2-\overset{+}{C}HR' \xrightarrow[\beta\text{-cijepanje}]{} R'CH=CH_2 + R^+$$

Olefini hidrogenacijom uz metalni dio katalizatora prelaze u alkane:

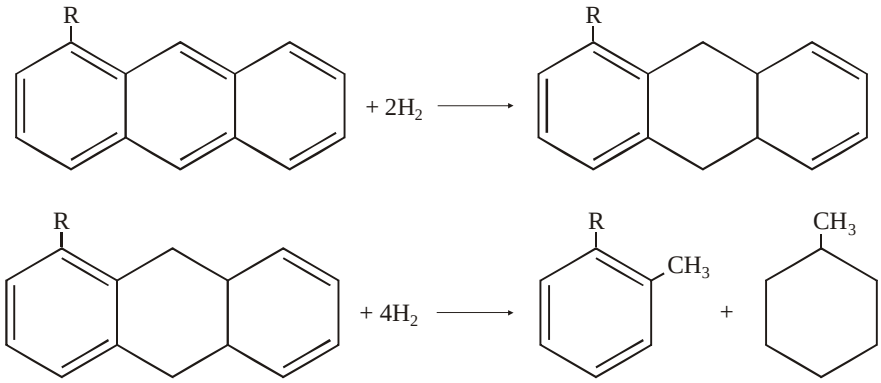
$$R'CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{+\text{katalizator}} R'CH_2-CH_3$$

Navedene reakcije veoma su brze tako da izostaju sekundarne reakcije olefina u kojima bi se oni mogli polimerizirati ili ciklizirati. Osim navedenih reakcija još se odvijaju:

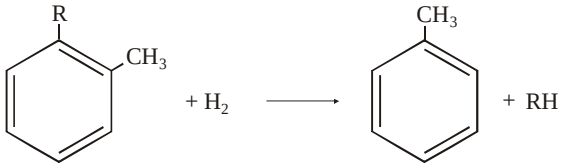
- reakcije izomerizacije (uz zeolitni katalizator)

- hidrokrekiranje policikličkih alkana (naftena), deciklizacija i dealkilacija uz istovremenu hidrogenaciju nezasićenih molekula

- djelomična hidrogenacija policikličkih aromata i posljedično cijepanje zasićenih prstenova i nastajanje monocikličkih aromata i izoparafina.

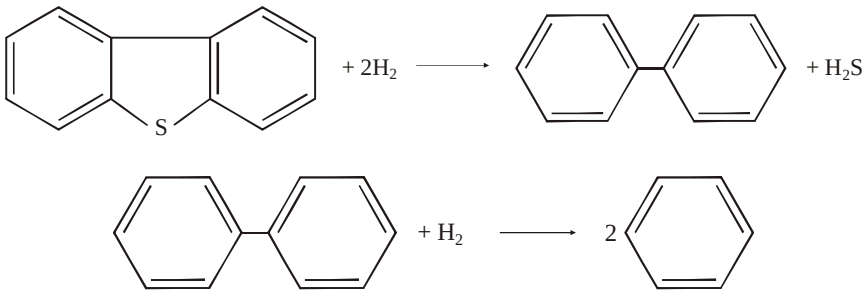


- dealkilacija aromata

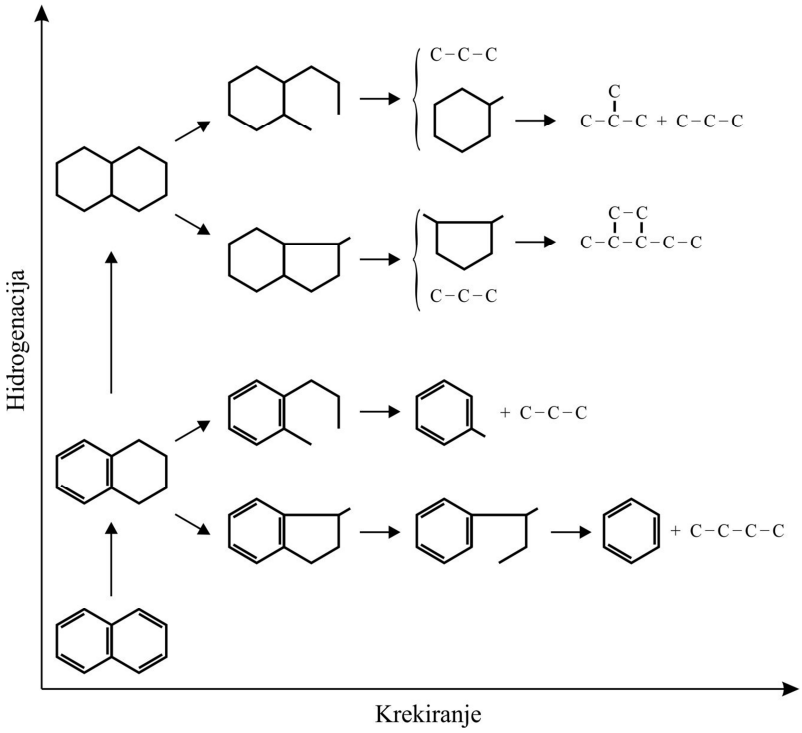


- krekiranje monocikličkih aromata koji sadrže 4 ili više CH_3-skupina pri čemu nastaju uglavnom izobutan i benzen

- hidrogenacija sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva do zasićenih ugljikovodika uz izdvajanje H_2S, NH_3 i H_2O.



Općenito, u procesu hidrokrekiranja odvija se *krekiranje* i oštra destruktivna *hidrogenacija* težih frakcija nafte uz potrošnju 200···600 m^3 vodika / m^3 sirovine, pri čemu do 50% molekula iz polazne sirovine smanjuje svoju veličinu. Sastav nastalih proizvoda ovisit će o tome je li u procesu prevladavaju reakcije krekiranja ili hidrogenacije. Na slici 2.35 prikazane su moguće reakcije i reakcijski proizvodi hidrokrekiranja naftalena kao primjer jednog sastojka sirovine koja se krekira.



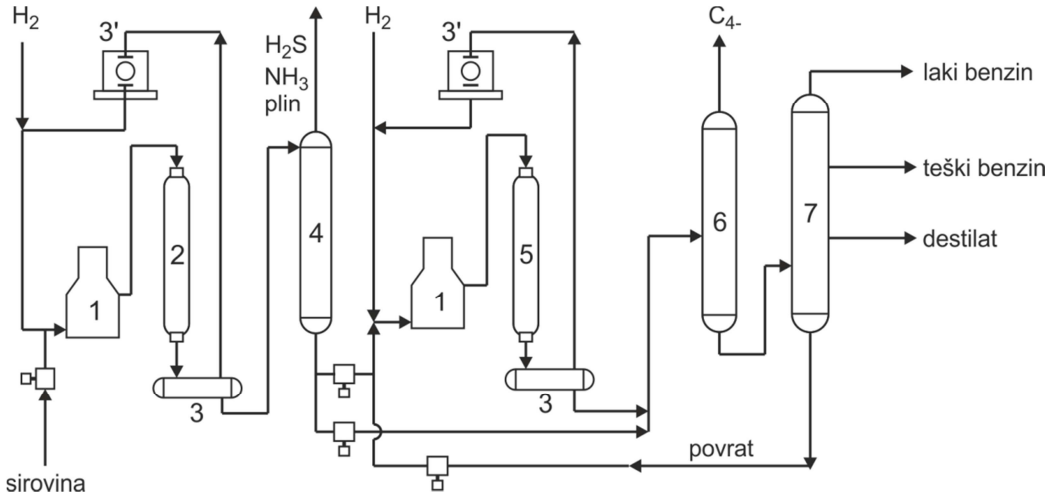
Slika 2.35. Moguće reakcije pri hidrokrekiranju naftalena (Napomena: U svim formulama ugljikovodika izostavljeni su vodikovi atomi vezani za četverovalentni ugljik zbog jednostavnijeg prikazivanja)

2.2.7.2.2.2.1. Postrojenja za hidrokrekiranje

Procesni postupci mogu biti jednostupanjski i dvostupanjski, a razlikuju se po broju reaktora, katalizatoru, stupnju konverzije i radnim uvjetima.

Ako sirovina ne sadrži velike količine dušikovih i sumporovih spojeva primjenjuje se jednostupanjski postupak i to uglavnom za preradu „lakih“ sirovina blagim hidrokrekiranjem (temperatura 380···410 °C, tlak vodika 60···120 bara, potrošnja vodika 70···200 Nm^3/m^3).

Dvostupanjskim hidrokrekiranjem prerađuju se sirovine od lakih benzina do vrlo teških vakuumskih i plinskih ulja, plinska ulja dobivena koksiranjem, deasfaltirani ostatci vakuumske destilacije i to u različite proizvode: ukapljeni naftni plin, srednje destilate i vrlo kvalitetne sirovine za katalitičko krekiranje. Dvostupanjsko hidrokrekiranje danas je glavni postupak za proizvodnju srednjih derivata (goriva za mlazne i dizelske motore) iz vakuumskih plinskih ulja. Na slici 2.36 prikazan je dvostupanjski *Isomax* proces koji radi s nepokretnim katalizatorom.



Slika 2.36. Shema dvostupanjskog hidrokrekiranja (*Isomax* postupak): 1 – cijevne peći, 2 – prvi reaktor, 3 – odvajači plinova, 3´ – kompresori, 4 – striper (isparivač), 5 – drugi reaktor, 6 − debutanizer, 7 – frakcionator

Sirovina pomiješana sa svježim i recirkuliranim vodikom (oko 150 bara) zagrije se u peći (1) pri 350···400 °C i uvodi u prvi reaktor (2) gdje se uz manju količinu vodika desulfurira i denitrogenira uz katalizator Co- i Mo-sulfide/Al_2O_3. Proizvod sa dna reaktora odlazi u visokotlačni odvajač (3) gdje se od kapljevine odvoji nereagirani vodik, koji se komprimira u (3´) i preko cijevne peći vraća u reaktor (1). Kapljevina iz (3) odvodi se u striper (4) sa vrha kojega izlaze plin za loženje, H_2S i NH_3. Dio kapljevitog proizvoda sa dna stripera pomiješa se s dodatnom količinom vodika, zagrije u peći i odvodi u drugi reaktor (5) u kojemu se odvijaju reakcije krekiranja i hidrogenacije uz bifunkcionalni katalizator (Pt, Co, Ni, Mo/zeolit). Ostali dio kapljevine odlazi izravno u debutanizer (6). Proizvodi koji izlaze sa dna reaktora (5) ulaze u niskotlačni odvajač (3) gdje se odvoje od nereagiranog vodika i odlaze također u debutanizer (6). Sa vrha ove kolone uklanjaju se C_{4-} plinovi (butan i niži), a sadržaj sa dna odlazi u frakcionator (7) gdje se odvoje laki benzin, teški benzin i destilat. Ostatak sa dna frakcionatora vraća se u reaktor (5) radi povećanja konverzije. Iscrpak na destilatu (petroleju i plinskom ulju) iznosi skoro 80%, njegova kvaliteta identična je kvaliteti proizvoda jednostupanjskog krekiranja, ali je konverzija 100%.

Postupci hidrokrekiranja mogu raditi s nepokretnim katalizatorom (*Isomax*) ili s "uzburkanim" (engl. *ebullating bed*) katalizatorom (H-*Oil*) u procesu koji je prikladan posebno za hidrokrekiranje destilacijskih ostataka nafte.

2.2.7.2.2.3. Katalitičko reformiranje

Katalitičko reformiranje je proces u sekundarnoj preradi tijekom kojega se odvija konverzija nisko oktanskih benzina (primarnog benzina iz atmosferske destilacije, benzina dobivenog procesima toplinskog krekiranja ili hidrokrekiranjem) u visoko oktanske benzine. Tijekom procesa reformiranja mijenja se kemijski sastav ugljikovodika (RH) iz sirovine na način da se ugljikovodici manjeg oktanskog broja (OB ≈ 20···60) prevode u one većeg broja (OB ≈ 100). U nizu aromati, granati olefini, granati parafini, nafteni s olefinskim postranim lancem, ravnolančani olefini, nafteni i *n*-parafini, vrijednosti OB smanjuju se idući od početka prema kraju niza.

Svakom ugljikovodiku pridružuje se oktanski broj, a u tablici 2.13 dane su vrijednosti oktanskih brojeva za neke benzinske ugljikovodike.

Tablica 2.13. Vrijednosti istraživačkih oktanskih brojeva (IOB) ugljikovodika

Ugljikovodik	**OB**	Ugljikovodik	**OB**
Parafini		*Aromati*	
n-pentan	62	benzen	99
2-metilbutan	92	toluen	104
n-heksan	19	etil-benzen	124
2-metilpentan	83	*o*-ksilen	120
2,3-dimetilbutan	96	*m*-ksilen	145
n-heptan	0	*p*-ksilen	146
2-metilheksan	41	izopropil-benzen	132
2,2-dimetilpentan	89	1-metil-3-etil-benzen	162
2,2,4-trimetilpentan (izooktan)	100	1,2,4-trimetil-benzen	171
Olefini		*Nafteni*	
1-penten	91	ciklopentan	91
4-metil-1-penten	96	cikloheksan	83
3-okten (trans)	73	metilcikloheksan	104

Oktanski broj benzina brojčani je pokazatelj kakvoće, odnosno pokazatelj jednolikosti izgaranja ili mjera antidetonatorskih svojstava motornoga benzina. Određuje se tako da se

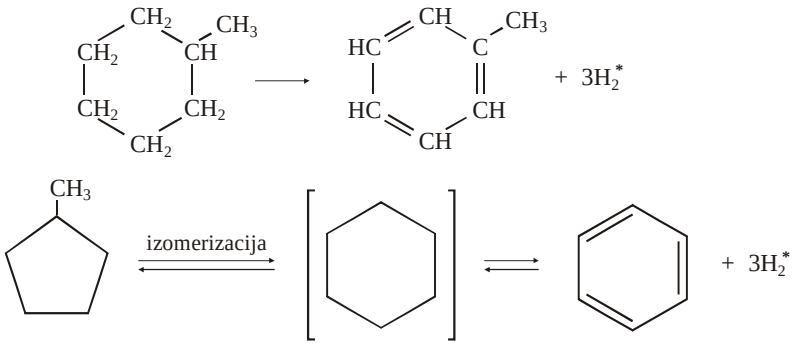
uspoređuje izgaranje benzina u laboratorijskom motoru (jednocilindričnom standardiziranom motoru s promjenjivom kompresijom) s izgaranjem referentnog goriva (smjese pripremljene iz različitih volumnih postotaka izooktana, OB = 100, i *n*-heptana, OB = 0. Primjerice, oktanski broj 98 znači da benzin izgara na isti način kao smjesa sačinjena od 98% izooktana i 2% *n*-heptana). Referentno gorivo za određivanje OB iznad 100 je izooktan uz dodatak aditiva koji povisuju oktanski broj.

Reformiranje benzina uvedeno je u rafinerije već 1930. godine, ali kao toplinski proces. Prvi industrijski postupak katalitičkog reformiranja pod nazivom *Hydroforming* (UOP) s katalizatorom na bazi MoO_3/Al_2O_3 započeo je radom pred II. svjetski rat. Svrha procesa bila je proizvodnja benzina za vojnu avijaciju i proizvodnja aromata za potrebe petrokemijske industrije. Od 1950. god. u rafinerije se uvodi proces nazvan *Platforming* koji radi s Pt-katalizatorom na nosaču Al_2O_3. Glavni proizvod je "platformat", benzin koji sadrži uglavnom izoalkane i aromate uz nešto *n*-alkana. Danas se za katalitičko reformiranje upotrebljavaju katalizatori na bazi platine (platformiranje) i renija (reniformiranje) na nosaču Al_2O_3 ili zeolitima te bimetalni katalizatori Pt-Re / zeolit (*Ultraforming*). Umjesto renija u bimetalnom katalizatoru uz Pt može biti kositar (Sn), iridij (Ir) ili germanij (Ge), a koja će se kombinacija izabrati ovisi o tome što se želi dobiti od katalizatora. Primjerice, najveću selektivnost glede iscrpka reformata imaju Sn i Ge.
U najnovije vrijeme počeo se rabiti trimetalni katalizator s ciljem povećanja iscrpka reformata za oko 1,0% i vodika oko 0,15%, tj. smanjenja reakcija hidrokrekiranja i hidrodealkilacije. Također se počela rabiti kombinacija monometalnog katalizatora (Pt) i bimetalnog katalizatora (Pt-Re, Pt-Sn) pri relativno visokim tlakova (18···20 bara). Monometalni katalizator visoko je selektivan prema aromatima, a bimetalni (Pt-Re) odlično krekira dugolančane parafine. Zbog toga se monometalni katalizator upotrebljava u prva dva reaktora, a bimetalni u trećem reaktoru u kojemu se relativno nereaktivni kratkolančani parafini dehidrocikliziraju u aromate. Na taj se način povećava iscrpak na reformatu i vodiku, produžava vijek katalizatora i smanjuje napon pare reformata. Sadržaj Pt u monometalnom katalizatoru je 0,30%, a u bimetalnom 0,22···0,375%. Sadržaj Re u bimetalnom katalizatoru je 0,22···0,44%.

Tijekom katalitičkog reformiranja odvijaju se sljedeće reakcije:

- dehidrogenacija alkana i cikloalkana
- izomerizacija *n*-alkana i cikloalkana
- dehidrociklizacija alkana
- hidrokrekiranje *n*-alkana i cikloalkana
- nastajanje koksa

Dehidrogenacija alkana i cikloalkana (naftena) najbrža je između navedenih reakcija i odvija se kao primarna reakcija pri kojoj se oslobađaju znatne količine vodika (H_2*) kao i u reakcijama dehidroizomerizacije. Dio nastalog vodika troši se u reakcijama hidrokrekiranja, a dio se recirkulira u proces da smanji nastajanje koksa na katalizatoru.

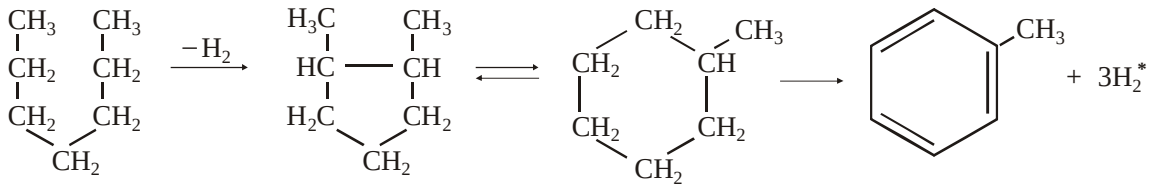


Reakcije izomerizacije alkana odvijaju se također lako i brzo pri procesnim temperaturama, primjerice:

n-heksan → 2-metil-ciklopentan

metil-ciklopentan → cikloheksan

Reakcije dehidrociklizacije *n*-alkana u aromate najsporije su od svih reakcija.

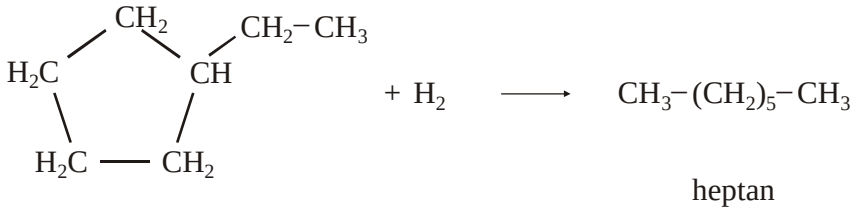


Tijekom reformiranja odvijaju se također reakcije hidrokrekiranja (hidrogenolize). Hidrogenolizom alkana većih molekulnih masa nastaju alkani manjih molekulnih masa, nižeg vrelišta, ali većih oktanskih brojeva. Dakle, ova reakcija povećava OB reformata kao i sve prethodne, ali nastankom $C_1 \cdots C_4$ ugljikovodika smanjuje se iscrpak kapljevite frakcije (benzina) na račun plinovite.

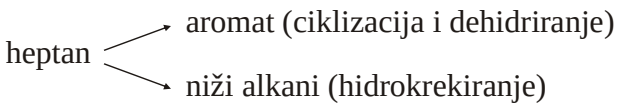
$$CH_3-(CH_2)_6-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-(CH_2)_3-CH_3$$

oktan propan pentan

Derivati cikloalkana hidrokrekiraju se u alkane:



Nastali heptan reagira dalje tako da se prevodi u aromat ili se dalje hidrokrekira u niže alkane:



Reakcije nastajanja koksa su nepoželjne. Tijekom reformiranja koks se taloži na katalizatoru, ali je proces koksiranja znatno smanjen zahvaljujući atmosferi vodika. Deaktivacija katalizatora koksom reverzibilna je pa se katalizator obnavlja spaljivanjem koksa zrakom pri temperaturi oko 550 °C. Ireverzibilnu deaktivaciju katalizatora uzrokuju spojevi arsena, sumpora ili dušika, stoga ove spojeve treba prije reformiranja ukloniti iz sirovine.

Uvjeti katalitičkog reformiranja: Varijable koje utječu na proces reformiranja su tlak, temperatura, prostorna brzina, vrsta katalizatora i omjer vodik / ugljikovodici. U tablici 2.14 dani su tipični uvjeti reformiranja benzina uz različite katalizatore.

Tablica 2.14. Tipični uvjeti reformiranja benzina uz različite katalizatore

Katalizator na bazi	Tlak / bar	Recirkulirani plin H_2 m^3 / dm^3 sirovine	Srednja temperatura / °C	Prostorna brzina / h^{-1}
platine	15,2···50,7	2,8···7,4	450···510	1,5
molibdena	15,2	1,4···4,5	480···510	0,5
kroma	13,2	3,4	510···570	0,7
kobalta i molibdena	29,4	2,1	430···480	1,0

Kod modernih postupaka reformiranja tlak je 3,5···20,0 bara (100 Pa = 10^{-3} bara), a temperatura 490···528 °C u postupcima s nepokretanim katalizatorom, odnosno 525···540 °C ako je katalizator pokretan. Optimalna prostorna brzina je 2,0 h^{-1}, a omjer vodik / sirovina je od 2,5 : 1 do 8,0 : 1. S termodinamičkog gledišta za reakcije dehidrogenacije povoljniji su niži tlakovi i više temperature, ali pri takvim uvjetima nastaje i više koksa. Stoga se proces izvodi u struji vodika jer pri većem parcijalnom tlaku vodika nastaje manja količina koksa. Najsporija reakcija tijekom reformiranja je ciklizacija alkana tako da je udjel cikliziranog heptana u proizvodu pokazatelj uspješnosti provedbe reformiranja i aktivnosti katalizatora.

Sirovine za proces reformiranja su destilacijski teški benzini i benzini dobiveni koksiranjem ili krekiranjem, intervala vrenja 70···185 °C. Sirovine obično treba pripremiti za reformiranje i to tako da se predfrakcioniranjem iz njih ukloni lakši rez, tj. pentani koji se ne mogu prevesti u aromate i heksani koji se pri uvjetima reformiranja također ne prevode u benzen. Uklanja se i teži rez, tj. aromati višeg vrelišta od odgovarajućih naftena i alkana, jer bi u protivnom dobiveni reformat-benzin imao višu gornju granicu vrelišta nego li to odgovara benzinu, a i sklonost nastajanju koksa bila bi veća. Katalitički otrovi iz sirovine uklanjaju se hidroobradom kao i olefini.

Proizvodi reformiranja su:

- reformat-benzin koji je izvrsna sastavnica motornih benzina (>30%) jer ima visoki OB. Ovaj je benzin potrebno stabilizirati pri tlaku 3,50···5,06 MPa uklanjanjem otopljenih plinova. Reformat-benzin sadrži veliku količinu aromata (oko 50%), tzv. BTX frakciju (benzen, toluen i ksilene) koja se može od benzina odvojiti ekstrakcijom selektivnim otapalom. 90% svjetske proizvodnje aromata danas se proizvodi upravo postupkom katalitičkog reformiranja.
- rafinerijski plin koji sadrži samo zasićene ugljikovodike i veliku količinu vodika.

2.2.7.2.2.3.1. Postrojenja za katalitičko reformiranje

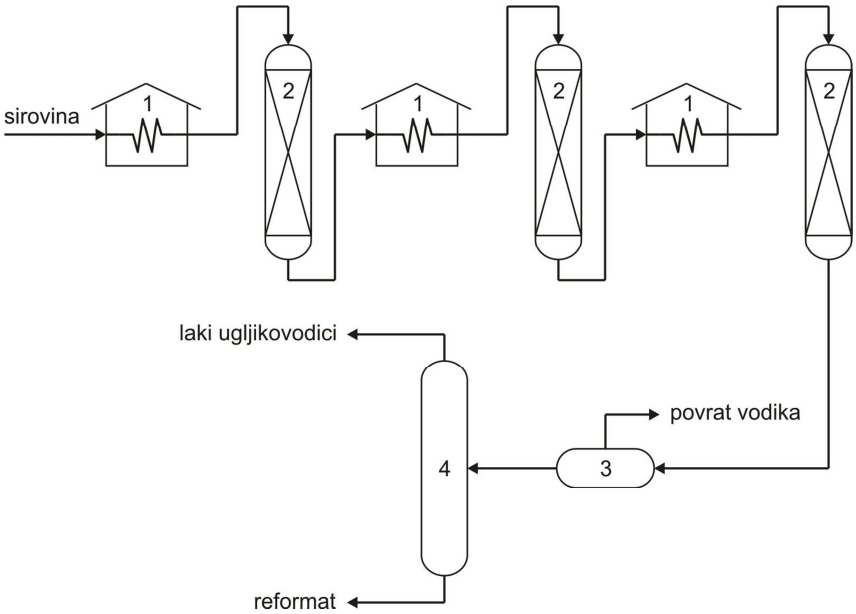
Prema tlaku vodika u postrojenju za reformiranje razlikuju se:

Visokotlačni postupci koji rade pri tlaku 3,5···5 MPa i temperaturi 450 °C uz Pt-katalizator koji je često u nepokretnom sloju. Ovim postupcima nastaju manje količine koksa i aromata

pa je stoga moguć dugotrajan rad postrojenja bez obnavljanja katalizatora.

Niskotlačni postupci rade pri tlaku 2,8 MPa i temperaturi 480 °C uz katalizator Mo na Al_2O_3.

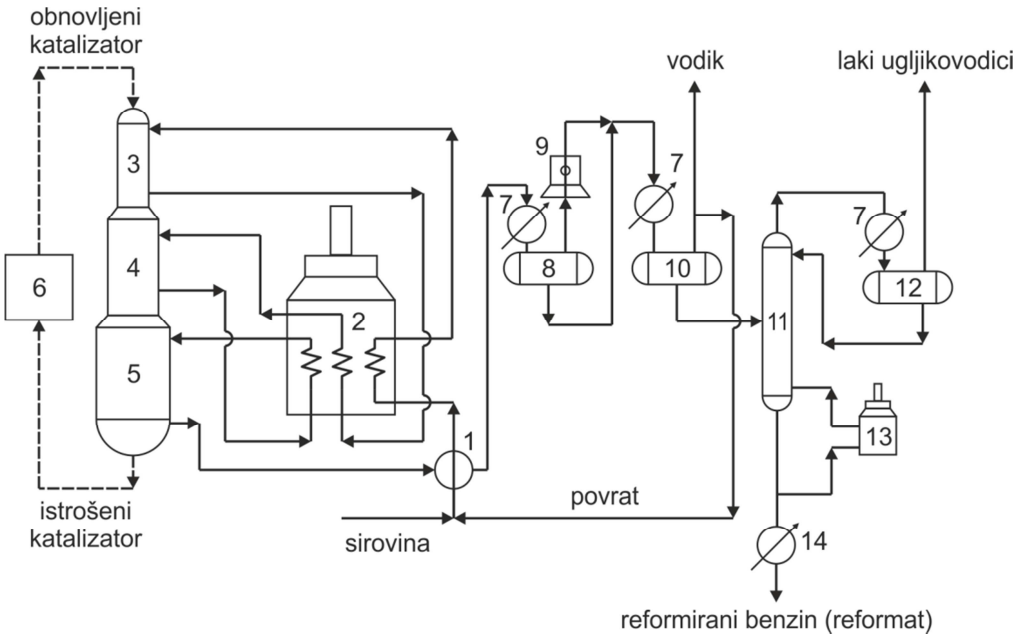
Poluregenerativni postupci. Pogon se obustavlja radi povremenog obnavljanja katalizatora. Za regeneraciju katalizatora na nosačima SiO_2/Al_2O_3 upotrebljavaju se vodena para i zrak, a dimni plinovi i zrak za katalizatore na Al_2O_3 nosaču. Na slici 2.37 prikazano je postrojenje za reformiranje koje radi s tri reaktora i nepokretnim katalizatorom. Sirovina zagrijana u peći (1) ulazi u prvi reaktor (2) u kojemu se odvija dehidrogenacija derivata cikloheksana u aromate (brza endotermna reakcija). Gubitak topline nadoknađuje se zagrijavanjem reakcijske smjese u peći i dodatkom nove količine katalizatora. U drugom reaktoru odvijaju se aromatizacija derivata ciklopentana i dehidrociklizacija alkana (sporije endotermne reakcije), a u trećem reaktoru uz ostale reakcije glavnina hidrokrekirajućih reakcija koje su egzotermne. Ukupni proces je endoterman. U odvajaču (3) odvaja se vodik i recirkulira, a sa dna frakcionatora (4) izlazi reformat.



Slika 2.37. Postrojenje za katalitičko reformiranje benzina s nepokretnim katalizatorom (Pt): 1 – cijevne peći, 2 – reaktori, 3 – odvajač, 4 – frakcionator

Ostali postupci poluregenerativnog reformiranja, koji se međusobno razlikuju prema upotrijebljenom katalizatoru, su: *Reniforming* (R-16, R-20, R-30), *Magnaforming*, *Houndryforming*, *Powerforming*, *Ultraforming*, *Catforming* (nastaje reformat bogat olefinima i aromatima), *Solvaforming*, *Sinclair-Bakerov* proces.

Reformiranje s kontinuiranom regeneracijom (stalnim obnavljanjem**)** katalizatora (engl. *Continuous Catalyst Regeneration*, CCR) uvedeno je u rafinerijsku proizvodnju 1950. godine. Iz ove skupine procesa poznati su postupci s fluidiziranim slojem katalizatora (*Hydroforming*) i procesi s pomičnim slojem katalizatora (*Termofor*, *Hyperformer*). Na slici 2.38 prikazana je shema procesa kontinuiranog platformiranja.



Slika 2.38. Shema kontinuiranog postupka reformiranja (*Platforming*, UOP): 1 – izmjenjivač topline, 2 – cijevna peć, 3, 4 i 5 – reaktori, 6 – regenerator, 7 – kondenzatori, 8 – niskotlačni odvajač, 9 – kompresor, 10 – visokotlačni odvajač, 11 − stabilizator, 12 – odvajač neukapljenih lakih ugljikovodika, 13 – grijač (bojler), 14 – hladnjak

Prethodno obrađena sirovina predgrijava se prolaskom kroz izmjenjivač topline (1) i cijevnu peć (2) i ulazi u prvi dio kaskadnog reaktora (3) u kojemu se zbivaju najbrže reakcije, tj. dehidrogenacija naftena i dehidroizomerizacije. Nakon izlaska iz (3) reakcijska smjesa dodatno se zagrije prolaskom kroz cijevnu peć prije ulaska u reaktor (4) u kojemu se odvijaju sporije reakcije (izomerizacija alkilnih naftena) pa je i vrijeme zadržavanja u reaktoru dulje čime se smanjuje prostorna brzina a povećava volumen reaktora. Prije ulaska u treći reaktor (5) gdje se odvijaju najsporije reakcije, dehidrociklizacija i hidrokrekiranje niskomolekulnih *n*-alkana, reakcijska smjesa opet se dodatno zagrije u peći (2). Na izlasku iz reaktora (5) katalizator se odvaja od reakcijske smjese i odvodi u regenerator (6) radi spaljivanja istaloženoga koksa pa se obnovljen vraća u reaktor (3). Reakcijska smjesa koja izlazi iz

reaktora (5) hladi se prolaskom kroz izmjenjivač topline (1) i u kondenzatoru (7), nakon čega se u niskotlačnom odvajaču (8) kapljevina odvoji od plinovitog dijela. Plinovi se nakon tlačenja u kompresoru (9) miješaju s kapljevinom, ohlade u kondenzatoru i ulaze u visokotlačni odvajač (10). Tu se odvoji vodik i djelom vraća u proces, a kapljevina odlazi u stabilizator (11). Sa dna stabilizatorske kolone izlazi reformat-benzin, a sa vrha laki ugljikovodici nakon što se u odvajaču (12) odvoje od kapljevitih koji se kao refluks vraćaju u stabilizator. Dio reformiranog benzina sa dna stabilizatora zagrije se u bojleru (13) i vraća u kolonu, a glavnina produkta ohladi se u hladnjaku (14).

2.2.7.2.2.4. Procesi izomerizacije

U sekundarnoj preradi nafte najčešće se provodi izomerizacija *n*-butana u izobutan (sirovina za proizvodnju alkilat-benzina) i *n*-C_5/C_6 frakcije u izofrakciju (komponenta za namješavanje motornog benzina).

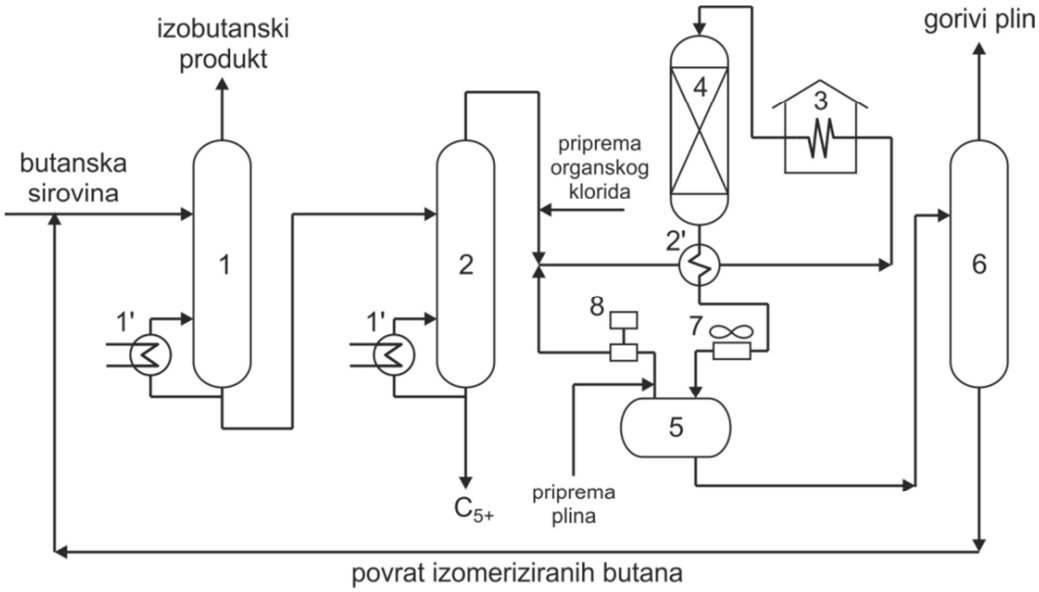
U procesu izomerizacije upotrebljavaju se sljedeći katalizatori:

- $AlCl_3$ na nosaču Al_2O_3 (stariji tip) koji katalizira proces pri 40···60 °C.
- Katalizator na bazi platine, Pt/zeolit obrađen s $AlCl_3$ i organskim kloridom (CCl_4), aktivan u području 100···200 °C.
- Metalni oksidi ZrO_2, SnO_2, TiO_2 i Fe_2O_3 nova su generacija katalizatora koji imaju dobru aktivnost pri 165···190 °C.
- Difunkcijski katalizator, Pt/SO_4-ZrO_2, koji je djelotvoran pri temperaturi 140···170 °C (primjenjuje se od nedavno i u Ininoj Rafineriji u Rijeci).

U procesu se osim glavne reakcije izomerizacije, odvijaju i sporedne reakcije krekiranje i disproporcioniranje pri čemu se smanjuje iskorištenje željenog proizvoda jer nastaju olefinski fragmenti koji se kombiniraju s katalizatorom smanjujući mu aktivnost. Neželjene reakcije kontroliraju se radom u struji vodika i dodatkom inhibitora sirovini.

Izomerizacija butana uz nepokretni katalizator prikazana je na slici 2.39. Butanska sirovina, C_4-frakcija koja se dobije katalitičkim krekiranjem, toplinskim krekiranjem ili hidrokrekiranjem ulazi u deizobutanizer (1). Budući da sirovina osim *n*-butana sadrži nešto izobutana i viših ugljikovodika sa vrha ove kolone uklanja se lakše vrijući izobutan, dok ostatak frakcije sa dna kolone odlazi u debutanizer (2). Sa dna debutanizera odvajaju se C_{5+}

ugljikovodici, a sa vrha *n*-butan. Butanu se dodaje organski klorid nakon čega se smjesa zagrijava u izmjenjivaču topline (2´) i cijevnoj peći (3) i zagrijana ulazi u izomerizacijski reaktor (4) s nepokretnim katalizatorom. Tu se pri temperaturi 65···180 °C provodi izomerizacija. Izomerizirani produkt izlazi sa dna reaktora, prolazi kroz izmjenjivač topline (2´) i hladnjak (7) i ulazi u odvajač (5). Plinovitom dijelu koji izlazi iz odvajača dodaje se vodik, smjesa se komprimira i zagrijana u izmjenjivaču topline i peći (3) vraća se u reaktor (4) dok kapljeviti dio odlazi u stabilizator (6). Sa vrha stabilizatora odvaja se gorivi plin, a izomerizirani produkt sa dna stabilizatora pomiješan s butanskom sirovinom vraća se u deizobutanizer (1). Iskorištenje procesa koji radi s katalizatorom $AlCl_3$ na nosaču uz recirkulaciju sirovine veće je od 90%. Izomerizacijom *n*-butana pri temperaturi 315···455 °C uz katalizator na bazi Pt postiže se iskorištenje 96%.



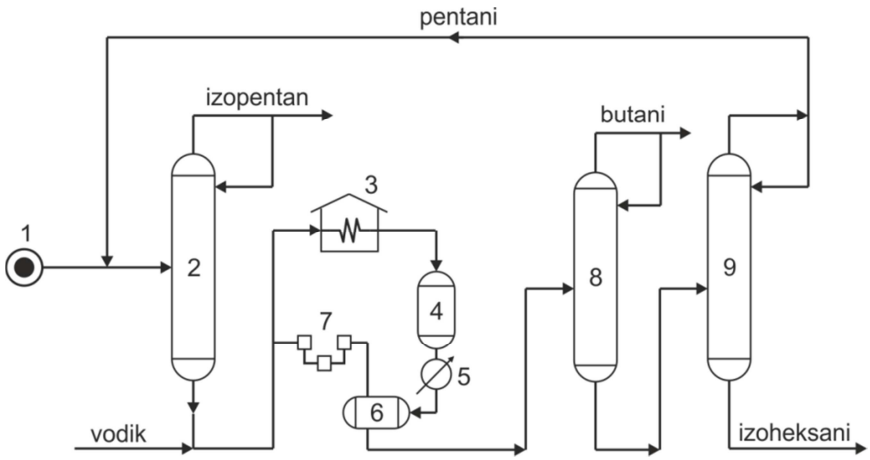
Slika 2.39. Izomerizacija butana uz nepokretni katalizator: 1 − deizobutanizer, 1´ − grijači, 2 – debutanizer, 2´ − izmjenjivač topline, 3 – peć, 4 – izomerizacijski reaktor, 5 – odvajač, 6 – stabilizator, 7 – zračni hladnjak, 8 – kompresor recikliranog plina

Izomerizacija pentana i heksana iz benzinske frakcije (lakog benzina, lakog reformata ili lakog hidrokrekata) koja ima vrelište do 70 °C provodi se u rafineriji kao poseban proces tijekom kojega dolazi do povećavanja oktanskih brojeva ugljikovodika, jer iz *n*-oblika prelaze u odgovarajuće izomere koji imaju niža vrelišta (tablica 2.15).

Tablica 2.15. Vrelišta i oktanski brojevi pentanâ i heksanâ

Ugljikovodik	Vrelište / °C	Oktanski broj, OB
n-pentan	36	62
i-pentan	28	93
n-heksan	69	25
2-metilpentan	60	73
3-metilpentan	63	75
2,2-dimetilbutan	50	92
2,3-dimetilbutan	58	103

Proizvod izomerizacije C_5/C_6 frakcije je izomerizat-benzin visokog oktanskoga broja koji se upotrebljava kao važna sastavnica pri namješavanju motornih benzina. Budući da norma o kvaliteti motornog benzina ograničava sadržaj aromata u motornom benzinu, primjena nearomatskih komponenti, izomerizat-benzina i alkilat-benzina, omogućava pri namješavanju uporabu veće količine reformat-benzina bogatog aromatima i FCC benzina bogatog olefinima. Proces visoko temperaturne izomerizacije pentan / heksan frakcije uz platinski katalizator prikazan je na slici 2.40. Zaštićeni naziv postupka izomerizacije koji radi s katalizatorom na bazi Pt / Al_2O_3 pri 120···204 °C je *PENEX*.



Slika 2.40. Visokotemperaturna izomerizacija pentansko-heksanske frakcije: 1 − sirovina, 2 − frakcionator, 3 − peć, 4 – izomerizacijski reaktor, 5 − izmjenjivač topline (kondenzator), 6 − otparivač, 7 − kompresor, 8 − debutanizer, 9 − depentanizer

Sirovina (1) pomiješana s povratnim pentanima ulazi u frakcionator (2). Sa vrha ove kolone odvaja se izopentan. U reakcijsku smjesu koja izlazi sa dna frakcionatora dodaje se vodik radi zaštite katalizatora. Smjesa se zagrijava u peći (3) i ulazi u izomerizacijski reaktor (4). Sa dna reaktora izlazi izomerizirani produkt, prolazi kroz kondenzator (5) i ulazi u otparivač (6). Plinoviti dio iz otparivača komprimira se u (7) i vraća u reaktor (4), a kondenzirani dio odlazi u debutanizer (8). Sa vrha kolone odvajaju se butani, a produkt sa dna odlazi u depentanizer (9). Odvojeni pentani sa vrha kolone miješaju se sa sirovinom i vraćaju u proces, tj. u frakcionator (2), dok izoheksani izlaze sa dna kolone (9).

U rafineriji se, osim izomerizacije *n*-alkana, provode i druge izomerizacije. Primjerice, *ISOFIN* je katalitički proces izomerizacije *n*-olefina (C_4 ili C_5) u izoolefine (npr. *n*-pentenske sirovine u izopenten pri 300···450 °C). Ovom izomerizacijom dobivaju se izobuten i izopenten, važne sirovine za proizvodnju oksigenata (metil-*terc*-butil etera, MTBE, i *terc*. amil etera, TAME), aditiva za motorne benzine kojima se povisuje oktanski broj benzinu.

2.2.7.2.2.5. Procesi oligomerizacije

Uvriježeni naziv ovog rafinerijskog procesa je „polimerizacija“ iako se zapravo radi o oligomerizaciji olefina. Ovim procesom sekundarne prerade nafte iz olefinskih rafinerijskih plinova dobiva se kapljeviti proizvod, tzv. *polimerizat*-benzin (polimer-benzin), oktanskoga broja 95···100. Kao katalizator oligomerizacije najširu industrijsku primjenu ima H_3PO_4 na diatomejskoj zemlji u nepokretnom sloju. Upotrebljavaju se također H_2SO_4, $AlCl_3$ i BF_3 katalizatori.

S obzirom na sirovinu proces može biti:

- neselektivna „polimerizacija“ u kojoj je sirovina smjesa alkana i alkena (iz FCC-procesa, koksiranja, loma viskoznosti ili parnog krekiranja), koja sadrži 20···25% C_3 i C_4 olefina.
- selektivna „polimerizacija“ u kojoj je sirovina buten ili izobuten. Proizvod selektivne „polimerizacije“ sastoji se pretežno (85%) od dimera 2, 2, 4-trimetilpentana (izooktana) i viših granatih ugljikovodika.

Sklonost olefina prema „polimerizaciji“ raste u nizu: etilen, butilen, izobutilen. Selektivna „polimerizacija“ izobutilena odvija se pri 150 °C, butilena pri 150···180 °C, dok propilen

„polimerizira“ pri 200 °C. U početku primjene rafinerijske „polimerizacije“ glavni zadatak bio je povećati iskorištenje na benzinu, dok se o selektivnosti procesa nije vodilo računa. Selektivni katalitički proces „polimerizacije“ butilena počeo se primjenjivati za potrebe pripreme avionskog benzina.

Tijekom oligomerizacije izobutena uz fosfornu kiselinu odvijaju se sljedeće reakcije:

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \;+\; H_3PO_4 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{H_2PO_4}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

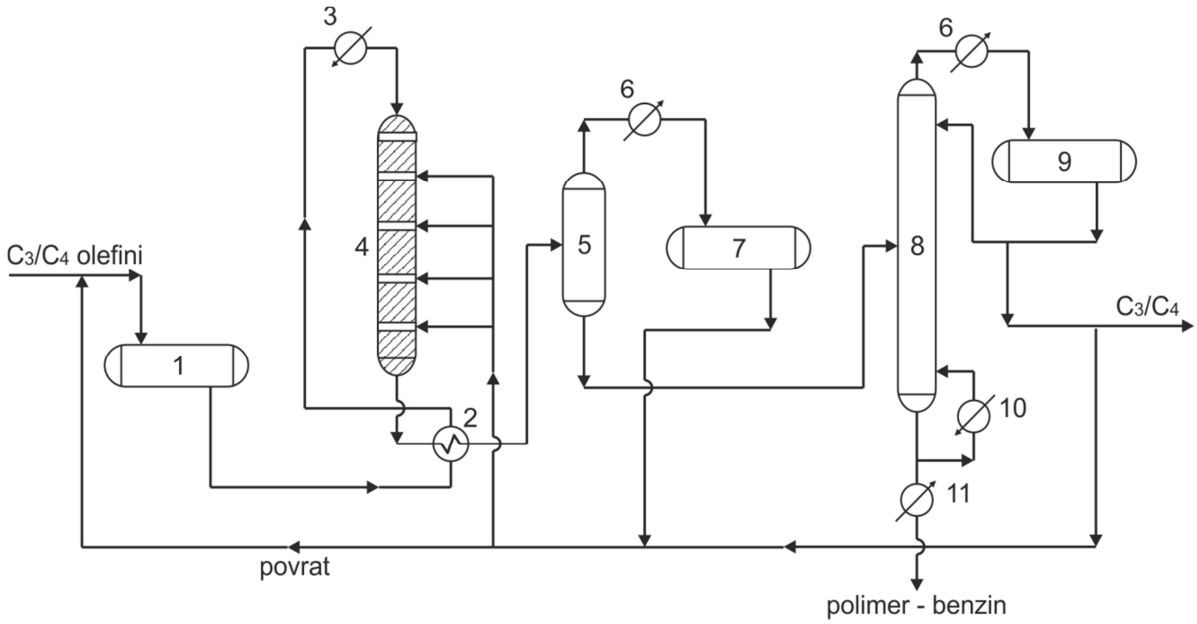
ester

Dimerizacijom estera nastaju izomeri oktena koji se hidrogenacijom prevode u izooktan.

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-H_2PO_4 \;+\; H_2PO_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \;\rightarrow\; CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3 \;+\; 2H_3PO_4$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-H_2PO_4 \;+\; H_2PO_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \;\rightarrow\; CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \;+\; 2H_3PO_4$$

Proces oligomerizacija olefinske sirovine C_3/C_4 prikazan je na slici 2.41.



Slika 2.41. Shema oligomerizacije C_3/C_4 olefina: 1 – spremnik sirovine, 2 – izmjenjivač topline, 3 – grijač, 4 – reaktor, 5 – isparivač (fleš kolona), 6 – hladnjak (kondenzator), 7 – spremnik recikliranog, 8 – stabilizator, 9 – odvajač, 10 – rebojler, 11 – hladnjak

Olefinska sirovina C_3/C_4 iz spremnika (1) koja sadrži nešto C_3/C_4 alkana, pomiješana s recikliranom smjesom C_3/C_4 ugljikovodika, prolazi kroz izmjenjivač topline (2) i grijač (3) te predgrijana ulazi u reaktor (4). Reaktor je napunjen katalizatorom H_3PO_4 na diatomejskoj zemlji raspoređenim u nizu odvojenih slojeva. Reakcija oligomerizacije je egzotermna pa se dio recirkuliranog hladnog C_3/C_4 plina (engl. *quench*) dozira u reaktor radi održavanja izotermnih uvjeta. Nastali proizvodi oligomerizacije odvode se sa dna reaktora u isparivač (5). Sa vrha isparivača odvoje se nereagirani C_3/C_4 ugljikovodici i nakon prolaska kroz hladnjak (6) odvode se u spremnik (7). Dio produkta iz (7) vraća se pomiješan sa sirovinom u reaktor (4), a dio se upotrebljava za hlađenje reaktora. Smjesa nastalih oligomera sa dna isparivača (5) odlazi u stabilizator (8) gdje se preostali C_3/C_4 plinovi odvoje od polimerizata, hlade u kondenzatoru (6) i ulaze u odvajač (9). Dio se vraća u stabilizator, dio uklanja, a dio se vraća u spremnik (1) odnosno u reaktor (4). Proizvod oligomerizacije, polimerizat-benzin, izlazi sa dna stabilizatora (8) i ohladi se u (11) dok se manji dio zagrijava u rebojleru (10) i vraća u stabilizator. Polimerizat se upotrebljava kao sastavnica pri namješavanju motornoga benzina.

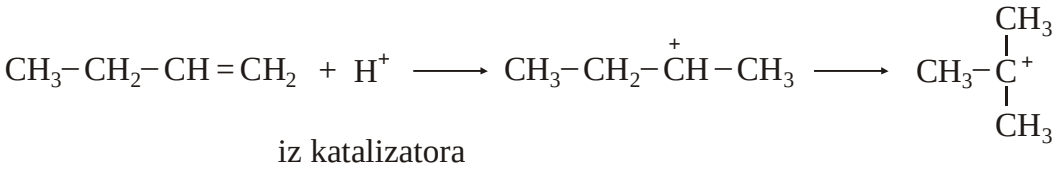
Godine 1977. u SAD-u počeo se oligomerizirati propilen uz preinačene Zieglerove katalizatore (*Dimersol* postupak). Najveća aktivnost katalizatora postiže se pri 40···50 °C i tlaku koji je dovoljan za održavanje reaktanata u kapljevitoj fazi. Proizvod je smjesa izomera heksena visokog oktanskog broja koja se najčešće dodaje reformat-benzinu. Danas se selektivnom oligomerizacijom proizvode i olefinske kemijske sirovine, primjerice hepten, okten i nonen.

2.2.7.2.2.6. Procesi alkilacije

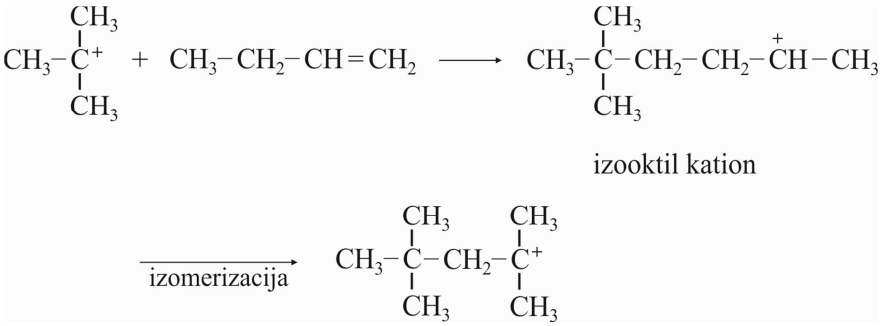
Alkilacija (adicija) je reakcija uvođenja alkilne skupine u organsku molekulu. U naftnoj industriji proces katalitičke alkilacije podrazumijeva reakciju izoalkana (izobutana) s lakim olefinima (propenom, butenom, izobutenom, pentenom ili njihovim smjesama) koja se provodi radi proizvodnje granatih alkana s vrelištima u području vrelišta benzina. Dakle, iz plinovitih ugljikovodika alkilacijom se proizvodi visokooktanska komponenta (mješavina izoalkana, od izopentana do izodekana), tzv. *alkilat-benzin* (OB > 95). Alkilat je komponenta koja se upotrebljava u namješavanju motornih benzina zbog izuzetnih antidetonatorskih svojstava i čistog izgaranja, ne sadrži sumporove spojeve niti benzen i olefine.

Prva alkilacijska jedinica proradila je 1940. godine, a 2010. samo nekoliko zemalja u svijetu nije imalo alkilacijsku proizvodnju. Prema podatcima iz Oil & Gas Journala od 1. siječnja 2016. instalirani alkilacijski kapaciteti u svijetu iznosili su 2 056 035 barela / dnevno, što najbolje govori o važnosti procesa alkilacije za proizvodnju kvalitetnih goriva.

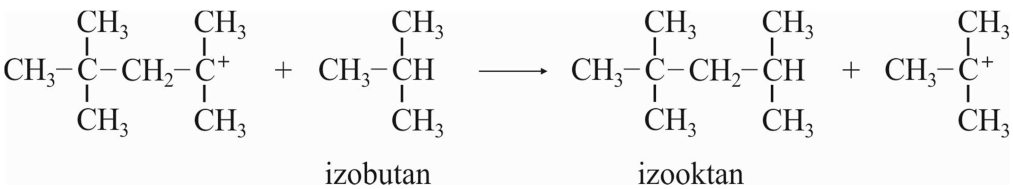
Reakcije alkilacije egzotermne su i provode se blizu sobne temperature uz katalizatore H_2SO_4 ili HF. Mehanizam alkilacije je ionski, a odvija se preko karbokationa. Primjerice, reakcijom butena iz sirovine (buten/izobutan) s protonom iz katalizatora nastaje sekundarni karbokation koji se izomerizira u stabilniji tercijarni oblik:



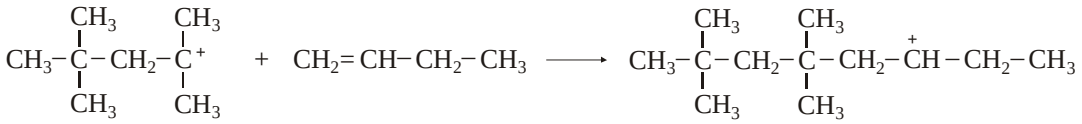
Daljnom reakcijom ovog kationa s butenom nastaje C_8-kation koji također izomerizira u najstabilniji tercijarni oblik:

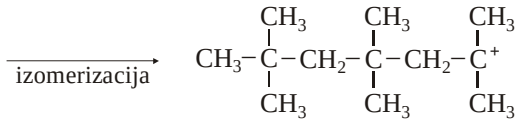


Navedena reakcija temeljna je u procesu alkilacije i odvija se tim lakše što je molekulna masa olefina veća. Nastali kation reagira s drugom komponentom sirovine, izobutanom, pritom se deaktivira i nastaje izooktan uz obnavljanje izobutilnog kationa:

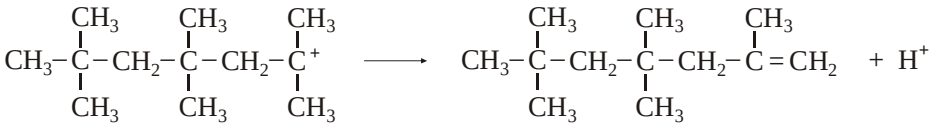


Ako u reakcijskoj smjesi nema dovoljno izobutana tercijarni C_8^+-ion reagirat će s butenom i nastat će C_{12}^+-ion:



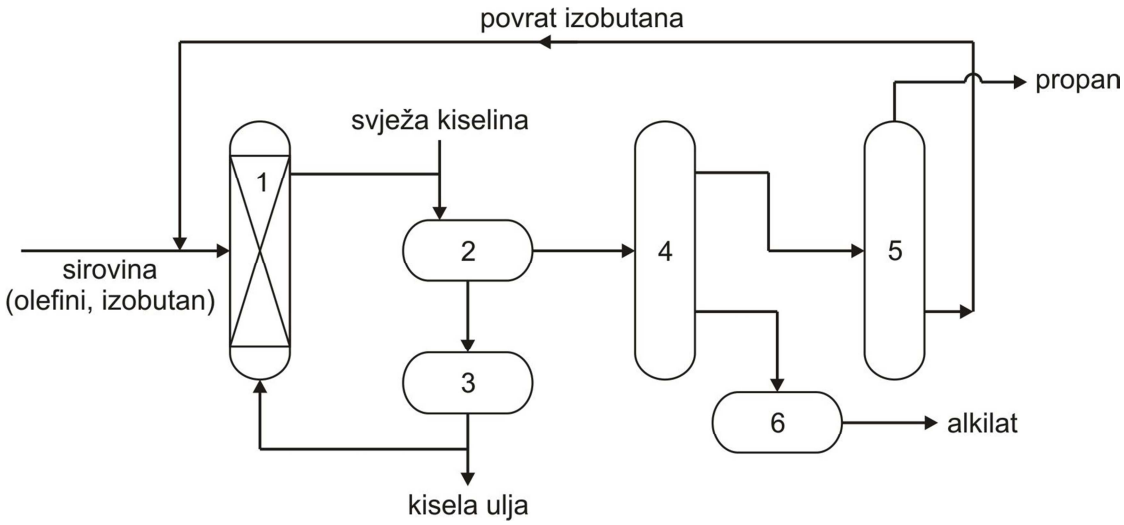


Reakcija završava gubitkom protona kada nastaje oligomerni C_{12} olefin koji nije benzinskoga reda, a to je nepoželjno:



Osim toga, olefinski ugljikovodici imaju niže oktanske brojeve nego izoalkani i topljivi su u kiselini tako da smanjuju djelotvornost katalizatora.

Proces alkilacije koji se provodi u kapljevitoj fazi uz H_2SO_4 prikazan je na slici 2.42.



Slika 2.42. Shema alkilacije katalizirane kiselinom: 1 – reaktor, 2 – taložnik kiseline, 3 – pročistač (praonik) kiseline, 4 – deizobutanizator, 5 – depropanizator, 6 – kaustični praonik

Sirovina, smjesa olefina i izobutana pomiješana s povratnim izobutanom i pročišćenim katalizatorom, ulazi u reaktor (1). Omjer izobutana i olefina je 8 : 1, omjer katalizatora i ugljikovodika je 1 : 1, a reakcija alkilacije provodi se u kapljevitoj fazi pri 4···10 °C i oko 4 bara. Reakcijskoj smjesi koja izlazi iz reaktora i ulazi u taložnik (2) dodaje se svježa kiselina. U taložniku se ugljikovodični produkt odvoji od kiselog katalizatora jer nisu mješljivi i odvodi u deizobutanizer (4). Kiseli dio ulazi u pročistač kiseline (3) iz kojega se izvlači kiselo ulje, a katalizator se vraća u reaktor (1). Sa dna deizobutanizera (4) odvaja se alkilirani produkt koji se u kaustičnom praoniku (6) neutralizira od zaostalog kiselog katalizatora pranjem s otopinom NaOH da se dobije neutralni alkilat. Plinoviti dio izlazi sa vrha deizobutanizera (4) i odlazi u depropanizer (5). Sa vrha ove kolone odvaja se propan od nereagiranog izobutana koji se pomiješan sa sirovinom vraća u reaktor (1). Propan je nastao kao sporedni proizvod iz propena reakcijom prijenosa vodika.
Sirovina koja se alkilira najčešće je smjesa C_3/C_4 ugljikovodika, plinovita frakcija katalitičkog krekiranja promjenjivog sastava. Primjerice, jedan sastav te frakcije izražen u masenim udjelima je sljedeći: 10% propana, 24% propena, 10% *n*-butana, 2 % izobutana i 34% butena. U tom slučaju na mjestu kolone (4) nalazi se destilacijska kolona.

Ako se alkiliranje provodi uz fluorovodik proces je manje temperaturno osjetljiv, ali sirovinu se mora temeljito osušiti u posebnoj jedinici (sušnici) koja je u sastavu procesnog postrojenja, jer vode ne smije biti niti u tragovima. Omjer kiselina / ugljikovodici iznosi od 0,2 : 1 do 1:1, omjer izobutan / olefin od 12 : 1 do 14 : 1, temperatura 27···38 °C i tlak 6···8 bara. Kontaktno vrijeme u procesu alkilacije s HF upola je kraće nego kod rada sa sumpornom kiselinom, ali problem je hlapljivost fluorovodika. Također, svi dijelovi uređaja koji su u izravnom kontaktu s reakcijskom smjesom moraju biti izrađeni iz Monel metala (legure jako otporne na koroziju koja sadrži do 67% nikla i bakra s malim dodatkom željeza, mangana, ugljika i silicija). Potrošnja fluorovodika manja je nego potrošnja sumporne kiseline, obnavljanje katalizatora obavlja se u posebnoj jedinici, uređaji su manji i alkilat benzin ima veći oktanski broj. Zbog svega navedenoga fluorovodik kao katalizator alkilacije ima prednost, ali je hlapljiv. Međutim, u Mobilu i Philipsu modificirali su postupak alkilacije s fluorovodikom (MHF, ReVAP) tako da je hlapljivost HF smanjena dodatkom aditiva katalizatoru (sastav je tajan). Daljnjim unapređenjem procesa treba riješiti obnavljanje aditiva i spriječiti njegovo onečišćenje alkilacijskim proizvodom.

Tijekom alkilacije katalizirane sumpornom ili fluorovodičnom kiselinom odvija se i oligomerizacija olefina, sporedna reakcija koju ove kiseline također kataliziraju. Problem se nastoji riješiti provedbom procesa alkilacije kataliziranog čvrstom kiselinom (engl. *Solid Acid Alkylation*). Katalizator je nepokretni sloj poroznih peleta, tipično zeolitnih, u čiju kristalnu strukturu je impregnirana aktivna kisela vrsta. Tehničke karakteristike katalizatora nisu objavljene, ali iz patentne literature znade se da je katalizator sastavljen od: zeolita koji sadrži čvrstu kiselinu, metala koji podržava hidrogenaciju (obično Pt ili Pd) i 1,5···6% vode. Sada se samo u dva postrojenja u svijetu provodi alkilacija sa čvrstim katalizatorom prema „*AlkyClean*“ *process technology*, a jedno od njih je u Kini (Wonfull Refinery) koje je započelo radom u prosincu 2015. godine. Procesni uvjeti su: temperatura 49···88 °C i tlak 20 bara, omjer izobutana i olefina je (8···15) : 1, a katalizator se obnavlja vodikom pri 250 °C. Proces radi kontinuirano s više reaktora (od tri do pet) jer se katalizator obnavlja kroz dvije faze „in situ“ ne prekidajući proces alkiliranja.

Najnovija istraživanja procesa alkilacije vezana su za ionsku kapljevitu alkilaciju (*Ionic Liquid Alkylation*, IL). Katalizator je ionski materijal, poput soli, tekuć pri temperaturi ispod 100 °C dok se alkilacija odvija pri sobnoj temperaturi i umjerenim tlakovima. Primjerice, za alkilaciju izobutana upotrebljava se homogeni katalizator, kiseli kloro-aluminat, ali iskorištenje na alkilatu je nisko. Međutim, ako se alkilacija provodi pri 15 °C i oko 4 bara uz kompozitni-IL katalizator sastavljen od konvencionalnog IL katalizatora i CuCl s omjerom izobutana i olefina od 8 : 1 do 500 : 1 iskorištenje na alkilatu i selektivnost se povećavaju. Procesi ionske kapljevite alkilacije još su u fazi istraživanja i nisu komercijalizirani.

Na primjeru procesa alkilacije, kao i mnogih drugih katalitičkih procesa, razvidan je značaj uloge katalizatora u procesu. Stoga, veliki broj istraživača stalno radi na usavršavanju poznatih ili traženju novih katalizatora, jer katalizator je zaista „srce“ svakog katalitičkog procesa.

2.2.7.2.2.7. Motorna goriva

Najvažniji proizvodi prerade nafte su motorna goriva: benzini, dizelska i mlazna goriva. Da bi se pojedina goriva mogla upotrijebiti u odgovarajućim motorima potrebno je da zadovolje

tražene norme, bilo domaće ili međunarodne, ovisno o tržištu. U Europi većina zemalja za pojedina goriva primjenjuje europske norme (EN). Norma EN 228 utvrđuje zahtjeve i metode ispitivanja za bezolovni benzin. Norme se stalno unapređuju, a primjer izmjene za 2009. godinu u odnosu na 2005. dan je u tablici 2.16.

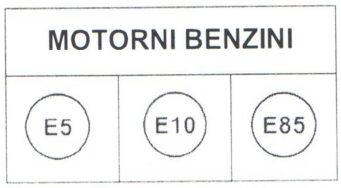
Tablica 2.16. Norma EN 228 za motorni benzin

Svojstvo	EN 2005	EN 2009
Gustoća / kg L^{-1}	0,715···0,770	0,715···0,770
Sumpor / ppm	50,0	10,0
Benzen / vol. %	1,0	1,0
Aromati / vol. %	35,0	35,0
Olefini / vol. %	18,0	18,0
Sadržaj kisika / mas. %	2,7	2,7
Napon para / kPa	60/70	60/70
IOB	95	95
MOB	85	85

Nova hrvatska norma na hrvatskom jeziku HRN EN 228:2017 Goriva za motorna vozila – Bezolovni motorni benzin - Zahtjevi i metode ispitivanja prijevod je engleske norme EN 228:2012+A1:2017. Ova hrvatska norma utvrđuje dvije vrste bezolovnih motornih benzina: jednu s najviše 3,7 % (m/m) kisika i najviše 10,0 % (v/v) etanola, te drugu s najviše 2,7 % (m/m) kisika i 5,0 % (v/v) etanola namijenjenu starijim motorima koji nisu prilagođeni upotrebi bezolovnog motornog benzina s većom količinom bio komponenata.

Direktivom 2014/94/EU Europske Unije definira se infrastruktura za alternativna goriva u EU, a u Hrvatskoj sukladno odredbama norme HRN EN 16942:2016. Ovim dokumentom utvrđuje se primjena jednoznačnog označavanja vrste goriva na maloprodajnim mjestima, mjernim uređajima i vozilima za cestovni promet u cilju prepoznavanja kompatibilnosti vrste goriva s vozilom za cestovni promet.

Identifikacijski oblik za motorne benzine je krug. Izgled i sadržaj identifikacijskog oblika prikazan je na slici gdje slovo E označava etanol, a motorni benzini mogu količinski sadržavati najviše 5 % (v/v), 10 % (v/v) i 85 % (v/v) etanola kao bio goriva. Količina etanola je važna jer mnogi motori automobila ne reagiraju dobro na više vrijednosti etanola koji može nagrizati određene materijale (plastiku, gumu, aluminij…).



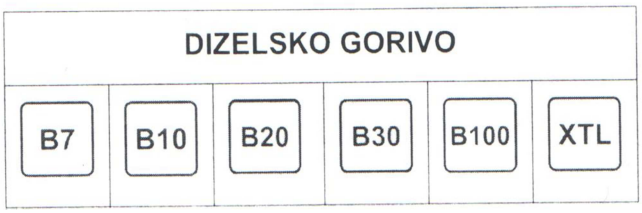
Izgled i sadržaj identifikacijskog oblika za motorne benzine

Europska norma za dizelsko gorivo je EN 590. U tablici 2.17 uspoređene su karakteristike goriva propisane normom za 2005. i 2009. godinu.

Tablica 2.17. Norma EN 590 za dizelsko gorivo

Svojstvo	EN 2005	EN 2009
Gustoća / kg L^{-1}	0,820···0,845	0,820···0,845
Sumpor / ppm	< 50	< 10
Poliaromati / mas. %	< 11	< 11
Cetanski broj	> 51	> 51
T 95 / °C	< 355	< 340
Plamište / °C	> 55	> 55

I ova norma je usavršavana prihvaćanjem niza direktiva Europske Unije (zadnja 2016/802). Sukladno hrvatskoj normi HRN EN 590:2017 identifikacijski oblik za dizelsko gorivo je kvadrat u kojemu slovo B označava biodizel (metilni ester masnih kiselina), a brojčana vrijednost postotak (v/v) bio komponente u dizelskom gorivu koji može iznositi najviše 7 %, 10 %, 20 %, 30 % ili 100 %. Oznaka XTL u kvadratu označava sintetičko dizelsko gorivo koje nije proizvedeno iz nafte.



Izgled i sadržaj identifikacijskog oblika za dizelska goriva

Uz obavezne identifikacijske oblike za pojedino gorivo, na mjerne uređaje za prodaju goriva na benzinskim postajama mogu se postaviti i dodatne (neobavezne) informacije o gorivu. Motorni benzin Eurosuper BS 95 bezolovni je benzin s količinom sumpora manjom od 10 ppm i oktanskim brojem 95, a Eurodiesel BS je niskosumporno dizelsko gorivo s do 10 ppm sumpora i cetanskim brojem najmanje vrijednosti 51. Prema normi EN 590 ovo gorivo može sadržavati do 7 % volumskog udjela metilnih estera masnih kiselina (FAME, engl. *methyl ester of faty acids*).

Motorna vozila mogu upotrebljavati za pogon i plinovita goriva. Ova se goriva označavaju rombom u kojemu su slovne oznake: H2 za vodik, CNG za stlačeni prirodni plin, LNG za ukapljeni prirodni plin i LPG za ukapljeni naftni plin.

Izgled i sadržaj identifikacijskog oblika plinovita goriva

Gorivo koje se upotrebljava za pogon plinskih turbina u avionima (za mlazne motore) naziva se Jet A-1. Kvaliteta goriva definirana je međunarodnim normama, a nacionalne norme moraju njima biti sukladne. Neke karakteristike goriva Jet A-1 prema normi ASTM D1655 dane su u tablici 2.18.

Tablica 2.18. Norma ASTM D1655 za gorivo za mlazne motore

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća / kg L^{-1}	0,775···0,840
Sumpor / mas. %	maks. 0,30
Aromati / vol. %	maks. 25,0
Točka paljenja / °C	min. 38,0
Točka smrzavanja / °C	maks. -47,0
Električna provodnost / pS m^{-1}	50···600

2.2.7.2.2.7.1. Motorni benzin

Motorni benzin proizvod je prerade nafte, a upotrebljava se kao pogonsko gorivo u motorima s unutarnjim izgaranjem. Sadrži ugljikovodike sa C_5···C_{10} atoma u molekuli i vrije u intervalu 40···200 °C. Izgaranje benzina u Otto motorima mora zadovoljiti ne samo zahtjeve propisane normom nego i kriterije kvalitete ispušnih plinova. Mnogi su proizvođači motora razvili i uveli u proizvodnju tzv. „*lean-burn*“ tehnologiju, tj. tehnologiju siromašne smjese koja omogućuje smanjenje potrošnje goriva za 15 do 20%, ali zahtjeva strogu kontrolu sadržaja NO_x u ispušnim plinovima. Ovi su motori jako osjetljivi na sadržaj sumpora u gorivu.
Za kvalitetu motornog benzina najvažnija svojstva su:

Oktanski broj (OB) kao pokazatelj antidetonatorskih svojstava benzina. Detonacija je pojava do koje dolazi kada smjesa benzina i zraka ne izgara ravnomjerno. Pojavljuje se kada dolazi do spontane eksplozije („lupanja“) zaostalog goriva i zraka u cilindru koja se očituje dimnim izgaranjem. Još destruktivniji oblik „lupanja“ je predpaljenje, tj. spontano zapaljenje smjese gorivo / zrak prije ubacivanja iskre, a uzrokovano je brzim pomicanjem linije kompresijskog vala ispred linije plamena izgaranja. Kada su neizgoreni plinovi komprimirani u cilindru, temperatura raste i ako se dostigne temperatura samozapaljenja prije linije plamena izgaranja smjese, smjesa goriva i zraka zapali se spontano. Predpaljenje obično uzrokuje oštećenje motora kao posljedicu lupanja i pregrijavanja motora te gubitak snage. Referentno gorivo prema kojemu se određuje oktanski broj smjesa je pripremljena iz različitih udjela izooktana

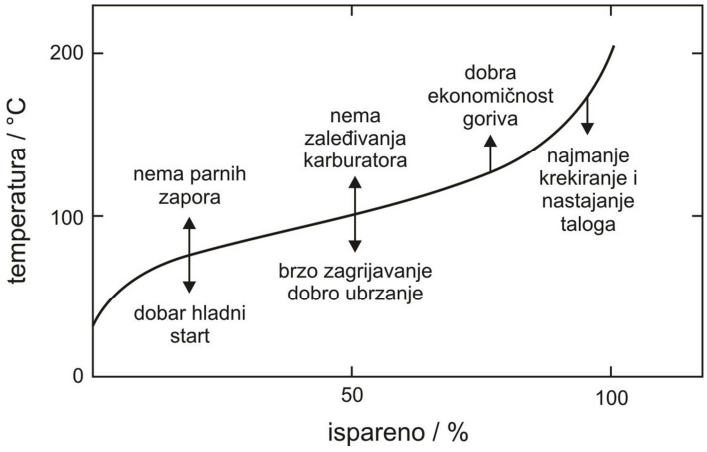
(OB = 100) i *n*-heptana (OB = 0). Dvije su metode određivanja oktanskog broja, istraživačka (IOB) i motorna (MOB). Istraživačka ispituje izgaranje benzina u jednocilindričnom standardiziranom motoru pri maloj brzini vrtnje motora (600 min^{-1}), a motorna pri velikoj brzini motora (900 min^{-1}) i uspoređuje ga s izgaranjem referentnog goriva.

Sumpor u motornom benzinu ima značajan utjecaj na emisiju ispušnih plinova (sumporovih oksida) i smanjenje djelotvornosti i vijeka konvertora (katalizatora). Proizvođači motora uveli su izravno ubrizgavanje goriva (u motore sa siromašnom smjesom) da se poboljša potrošnja goriva i smanji emisija CO_2, a to se postiže smanjenjem sadržaja sumpora ispod 10 ppm.

Aromati su visoko oktanske komponente u benzinu, međutim teži aromati mogu stvarati taloge u motoru, posebno u cilindrima, što može dovesti do povećanja emisije neizgorenih ugljikovodika i NO_x.

Olefini su dobre oktanske komponente u benzinu, ali su toplinski nestabilni pa iz njih u motoru mogu nastati smole i talozi koji utječu na potrošnju goriva i emisiju ispušnih plinova. Talozi djelomično nastaju u rasplinjaču, ubrizgavalima goriva, ventilima i komorama za izgaranje (cilindrima).

Napon para (isparljivost) ima vitalan utjecaj na svojstva motora. Utječe na njegov start, vrijeme potrebno za zagrijavanje, količinu nastalog leda u karburatoru, uzrokuje zastoj i druge probleme, utječe na zapor para u sustavu goriva i indirektno određuje cjelokupnu ekonomičnost goriva. Isparljivost je mjera sposobnosti benzina da prelazi iz kapljevitog u plinovito stanje pod različitim uvjetima temperature i tlaka. U tu svrhu određuje se standardni destilacijski test i napon para po Reidu. Utjecaj isparljivosti benzina na rad automobila prikazan je na slici 2.43. Na destilacijskoj krivulji benzina određuju se četiri karakteristične temperature pri kojima predestilira određeni volumen benzina, a značajne su za pravilan rad motora: dobar hladni start - paljenje i pokretanje motora, brzo zagrijavanje i dobro ubrzanje, ekonomičnost goriva, minimalno krekiranje i nastajanje taloga. Pri višim temperaturama gorivo ne smije previše isparavati, jer u crpki goriva i cjevovodima nastanu parni jastuk i zagušenje.



Slika 2.43. Utjecaj isparljivosti benzina na rad motora

2.2.7.2.2.7.1.1. Namješavanje motornog benzina

Da bi se dobio motorni benzin koji zadovoljava propisane norme miješa se više različitih komponenti (sastavnica). Primjer jednog namješavanja motornog benzina dan je u tablici 2.19.

Tablica 2.19. Primjer namješavanja motornog benzina

Komponenta	10^3 t/god.	Postotak/ % m/m	IOB	MOB	Benzen/ % v/v	Aromati/ % m/m	Olefini/ % m/m	S/ppm
Alkilat	404	11,4	93,5	91,9	0	0	0	0
Izopentan	88	2,5	92,3	90,3	0	0	0	0
Izomerizat	733	20,7	92,0	90,4	0	0	0	0
Reformat	1137	32,1	103,0	92,0	1,3	82,0	0	5
FCC benzin	978	27,6	92,7	81,0	0,6	31,2	32,7	18,0
MTBE	180	5,1	118	100	0	0	0	0
Motorni benzin	3540	100,0	98,8	89,7	0,6	34,9	9,0	5,0

Namješavanje (engl. *blending*) se vrši pomoću računala koje temeljem svojstava pojedinih komponenata točno programira koliko se dotičnih komponenata može namiješati i u kojem omjeru. Komponenete za proizvodnju motornog benzina su: izopentan, izomerizat, alkilat, reformat, polimerizat, hidrokrekat, FCC benzin i oksigenat. Mogu se primješavati također primarni benzin i benzin dobiven koksiranjem. Oksigenati su organske komponente, kao što su MTBE i etanol, koje se dodaju benzinu da mu povećaju OB i smanje emisiju CO. Sadržaj oksigenata u benzinu ograničen je najvećim sadržajem kisika koji iznosi 2,7 %. Od kada je u motornom benzinu drastično smanjen sadržaj benzena (do 1 %) komponente koje su postale značajne za namješavanje su alkilat i izomerizat, a sve značajniji postaje i polimerizat-benzin.

Prosječni sastav motornoga benzina, koji sadrži 8 benzinskih sastavnica i aditiv za povećanje oktanskog broja, dan je u tablici 2.20.

Tablica 2.20. Prosječni udjeli sastavnica motornoga benzina

Sastavnica	Volumni udjel / %	OB
1. Primarni benzin	3	55···75
2. FCC-benzin	36	84···89
3. Reformat-benzin	34	86···96
4. Alkilat-benzin	12	90···95
5. Izomerizat-benzin	5	85···88
6. Polimerizat-benzin	5	90···93
7. Hidrokreking-benzin	2	85···87
8. Koking-benzin	1	60···70
9. MTBE(metil-*terc*-butil-eter)	2	107

2.2.7.2.2.7.1.2. Aditivi za motorni benzin

Primarni zahtjev koji se postavlja na motorni benzin je da izgara jednolično, bez eksplozije pod uvjetima koji vladaju u sagorjevnoj komori motora tako da se oslobodi najveća količina korisne energije. Uz to je za pravilan rad motora potrebno još nekoliko svojstava. Primjerice,

isparljivost benzina mora biti takva da benzin pomiješan sa zrakom u karburatoru lako tvori zapaljivu smjesu. S druge strane, benzin ne smije isparavati lako tako da su gubitci iz rezervoara preveliki ili da se događa vrenje u sustavu goriva, ne smije se dopustiti prekomjerno nastajanje leda u karburatoru niti prekomjernih taloga u prostoru sagorijevanja, benzin ne smije reagirati s različitim komponentama motora s kojima dolazi u dodir niti smije taložiti smolaste ili druge tvari koje će blokirati otvore (cijevi) ili uzrokovati lijepljenje ventila. Radi poboljšavanja različitih svojstava motornom benzinu dodaju se aditivi.

Aditivi protiv zamrzavanja karburatora. Karburator je uređaj koji radi pomoću usisa i njegova je primarna funkcija mjerenje goriva i zraka u određenom omjeru za dane uvjete rada motora. Druga mu je funkcija raspodjela goriva tako da osigurava prikladnu homogenost smjese gorivo / zrak. Parametri protjecanja koji su važni u karburatoru jesu gustoća i viskoznost goriva. Nastajanje leda u karburatoru uobičajeno je pod uvjetima visoke vlažnosti i niskih okolnih temperatura što izaziva zastoj ili grubi start za vrijeme zagrijavanja motora, a u nekim tipovima automobila to može interferirati i s potrošnjom goriva. Led može nastati u unutrašnjosti ventila i elemenata za raspršivanje što izaziva smanjenje djelotvorne površine za prolaz zraka, gubitak snage motora i slabiju potrošnju goriva, a u oštrijim uvjetima potpuno zaustavljanje motora. Zamrzavanje također znatno povećava emisiju CO i ugljikovodika iz motora zbog povećanja omjera gorivo / zrak. Problemi vezani sa zamrzavanjem rješavaju se kombinacijom isparljivosti goriva i aditiva protiv zamrzavanja. Dva su tipa aditiva:

1. krioskopski koji snižavaju ledište kondenzirane vode tako da ne nastaje led. Takvi aditivi su etanol i izopropanol te mnogo djelotvorniji glikoli (heksilni glikol ili dipropilenglikol). Upotrebljavaju se u količinama 0,05···1,0 vol. %.

2. tenzidi (npr. polialkilen glikoli, alkil fosfati, alkil amini) koji tvore monomolekulni hidrofobni film preko unutrašnjih metalnih površina karburatora i tako sprječavaju prianjanje kristala leda na te površine, a u izvjesnoj mjeri modificiraju i kristalnu strukturu leda. Upotrebljavaju se u količinama 30···150 ppm.

Aditivi za sprječavanje nastajanja karburatorskih taloga. Talozi nastali u karburatoru i u sustavu ulaza goriva obično su gumolike tvari, posljedica oksidacije i polimerizacije manje stabilnih benzinskih sastojaka. Nastajanje taloga povećava se u gradskoj vožnji („*stop-go*“ rad

motora). Kemijska stabilnost goriva poboljšava se dodatkom antioksidansa i deaktivatora metala. Za sprječavanje nastajanja taloga i čišćenje taloga upotrebljavaju se sljedeći aditivi:

1. Ulje za otapanje koje se dodaje u motorni benzin do 0,5 vol. % djeluje tako da nastala onečišćenja održava u otopini ili suspenziji. Ulja za otapanje obično su ravnolančana naftenska mineralna ulja koja također dodatno podmazuju ventile za pritjecanje, zidove cilindra i prstenove klipa.

2. Tenzidi koji održavaju karburator u čistom stanju detergentskim djelovanjem dodaju se benzinu u količini 30···150 ppm.

Antidetonatorski aditivi. Pri izgaranju goriva nastaju CO_2 i H_2O ali i plinovi koji onečišćuju zrak: CO uslijed nepotpunog izgaranja, oksidi sumpora i dušika te neizgoreni ugljikovodici (RH). Količina ispušnih plinova ovisi o ispravnom omjeru smjese benzina i zraka koji ovisi o kemijskom sastavu goriva. Neizgoreni i djelomično neizgoreni RH nepoželjni su zbog njihovog lošeg mirisa dok su polinuklearni aromati (PNA) kancerogeni.

Udaranje (detonacija) u motoru pojavljuje se kada neizgoreni plinovi idu ispred plamene fronte, spontano se zapale povisujući tlak koji uzrokuje karakteristično udaranje. Zbog toga je ograničeno postizanje najveće izlazne snage i djelotvornosti. Antidetonatorska svojstva benzina mjere se na skali oktanskih brojeva (OB). Najvažniji je istraživački IOB broj (engl. *research octane number*, RON). Motorna metoda određivanja oktanskog broja daje motorni MOB broj (engl. *motor octane number*, MON). Da bi se postigao zadovoljavajući OB komercijalnim benzinima dodaju se antidetonatorski aditivi. Ranije (od 1920.) to su bili tetra-etil-olovo, $(C_2H_5)_4Pb$ (TEO), vrelišta 200 °C ili tetra-metil olovo, $(CH_3)_4Pb$ (TMO), vrelišta 110 °C zajedno s „hvatačima“ koji osiguravaju da olovni oksidi i drugi spojevi nastali izgaranjem benzina ne ostanu u sagorjevnom prostoru kao talozi, nego da se uklone s ispušnim plinovima. Aktivna tvar antidetonatora je PbO koji nastaje kao fina maglica, inhibira reakcije prijevremenog zapaljenja i samozapaljenje. Kao „hvatač“ u benzinima uporebljavala se smjesa etilen-dibromida i etilen-diklorida koji daju hlapljive Pb-halide te se lako uklanjaju ispuhom. Prisutnost sumpora u gorivu smanjuje djelotvornost TEO.

Od 1973. godine umjesto olovnih spojeva u motornom benzinu kao poboljšavalo oktanskog broja upotrebljava se MTBE (metil-*terc*-butil-eter). Prvo postrojenje za proizvodnju MTBE-a

iz C_4 struje parnog krekiranja počelo je s radom 1973. godine u Ravenni (Italija). Potrošnja ovog spoja od tada je u stalnom porastu, posebno nakon zabrane upotrebe „olovnog“ benzina, a ima i mnoge prednosti u odnosu na metanol koji se također upotrebljava kao poboljšavalo kisika. MTBE se proizvodi katalitičkom adicijom metanola na izobutilen koji se dobiva iz C_4-struje parnog krekiranja i FCC-a ili dehidriranjem izobutana. MTBE je po proizvodnji jedna od najbrže rastućih kemikalija u svijetu s kapacitetima proizvodnje od 15 000 do 700 000 t/god. Oko 95% proizvedenog MTBE-a upotrebljava se kao pojačivač oktana, sam ili u smjesi s alkoholima poput metanola, etanola i *sek*-butil alkohola. Jedna od njegovih glavnih prednosti su dobra umješavajuća svojstva.

Disperzanti. Disperzanti su površinski aktivne tvari koje se upotrebljavaju za smanjenje količine pepelnog mulja u motornim uljima. Oni su višefunkcionalni tako da obično imaju karburatorsku detergentnost, antikorozijsko djelovanje, antizaleđenje i dispergiranje mulja. Upotrebljavaju se također za smanjenje taloga u sustavu izlaza goriva.

Antikorozijski aditivi. Hrđa nastaje zbog korozivnih produkata izgaranja, može se nataložiti na filtre i blokirati mlaznicu karburatora, a također se može pojaviti u sustavu distribucije benzina, tj. u tankovima, morskim i cestovnim. Upotrebom antikorozijskih aditiva (tenzida) koji emulgiraju vodu prisutnu u distribucijskom sustavu čestice hrđe drže se u suspenziji i tako se taj problem može prevladati.

Antioksidansi. Poznati su kao inhibitori oksidacije koji usporavaju oksidaciju olefinskih sastojaka benzina. Komercijalni antioksidansi su fenoli ili amino spojevi, a količine od 0,001 do 0,02 mas. % dovoljne su da osiguraju dobru stabilnost benzina pri skladištenju. Inhibitor djeluje tako da prekida lančanu reakciju oksidacije olefina.

Drugi tip aditiva za povećanje stabilnosti benzina je metalni deaktivator. On pasivizira površine metala sprječavajući otapanje metala u benzinu ili deaktivira metalne spojeve već otopljene u gorivu. Mnogi komercijalni deaktivatori sadrže aminske ili diaminske skupine koje s metalom tvore spojeve koji ne ioniziraju i nemaju katalitičko djelovanje. Nedostatak ovih aditiva je što se iz benzina lako izluže alkalnim otopinama i vodom. Tragovi alkalija zaostali u benzinu nakon rafiniranja ponekad su dovoljni da se deaktivator potpuno ukloni.

2.2.7.3. Procesi dorade (rafinacije)

Osnovna svrha rafinerijskih postupaka je proizvesti potrebne količine različitih proizvoda iz raspoloživih sirovina. Međutim, dobiveni proizvodi nisu odmah prikladni za upotrebu zbog neodgovarajućih svojstava: nestabilnosti pri skladištenju, lošeg mirisa ili izgleda i onečišćenja štetnim sastojcima danim u tablici 2.21. Poboljšanje svojstava naftnih međuproizvoda i proizvoda provodi se procesima dorade (rafinacije) kojima se uklanjanjem štetnih sastojaka pripremaju proizvodi prihvatljivi prema navedenim kriterijima. Poboljšava im se boja, stabilnost prema svjetlosti, miris, antikorozivnost i sastav, smanjuje sadržaj sumporovih, dušikovih i kisikovih spojeva, gumastih i bituminoznih tvari da bi proizvodi bili spremni za komercijalnu uporabu.

Tablica 2.21. Štetni sastojci i njihovi izvori

Sastojak	Izvor
Vodikov sulfid i merkaptani	Prisutni su u kiseloj sirovini, nastaju pretežno toplinskom i katalitičkom razgradnjom sumporovih spojeva tijekom destilacije, krekiranja, reformiranja, itd.
Elementarni sumpor	Veoma je rijetko prisutan; obično nastaje oksidacijom vodikovog sulfida apsorpcijom zraka tijekom skladištenja (između nekih procesa).
Karbonil sulfid	Vjerojatno nastaje tijekom prerade, posebno toplinskog i katalitičkog krekiranja.
Neutralni sumporovi spojevi	Sumporovi spojevi izvorno prisutni u sirovini podvrgnuti su tijekom prerade brojnim promjenama koje mijenjaju tip spoja, molekulnu masu, raspodjelu, itd. Pritom nastaju ugljikov disulfid, sulfidi, disulfidi, tiofeni.
Voda	Prvenstveno potječe od slobodne vode u sirovini, ali također iz vanjskih izvora tijekom prerade.
Dušikove baze	Vjerojatno su rezultat toplinske ili katalitičke razgradnje složenijih dušikovih spojeva iz sirovine.
Spojevi koji izazivaju boju i izbljeđivanje obojenosti	Ovi spojevi vjerojatno uključuju brojne tvari kao što su sumporovi spojevi, dušikove baze, fenolne tvari i čisti ugljikovodici (fulvenskog reda), nastali većinom tijekom prerade.
Gumoliki sastojci i oni koji stvaraju gumu	Sastojci iz kojih nastaje guma primarno su sastavljeni iz konjugiranih diolefina i drugih visoko reaktivnih nezasićenih spojeva koji nastaju uglavnom kao rezultat toplinskog ili katalitičkog krekiranja ili reformiranja. Neki sumporovi spojevi, kisele tvari i metalna onečišćenja, svi nastali tijekom prerade, djeluju kao promotori nastajanja gume.
Organski peroksidi	Nastaju oksidacijom ugljikovodika, posebno osjetljivih olefina i diolefina. Peroksidi djeluju štetno na stabilnost gume i antidetonacijska svojstva benzina, promotori su nastajanja lakova itd.
Naftenske i fenolne kiseline	Ove kiseline sastojci su sirovine ili nastaju u procesima prerade, posebno tijekom krekiranja složenijih kisikovih spojeva iz sirovine.
Masne kiseline	Toplinskim krekiranjem iz ovih kiselina nastaju: mravlja kiselina, octena kiselina, itd.
Ugljični dioksid	Nastaje tijekom krekiranja, osobito katalitičkog, ali ga ima i u prirodnom plinu.
Amonijak i cijanovodična kiselina	Nastaju tijekom katalitičkog krekiranja i dorade vodikom.
Aromati	Aromati koji se pojavljuju u primarnim proizvodima potječu iz nafte, dok u krekiranim ili sintetičkim proizvodima mogu biti iz sirovine ili su nastali tijekom prerade.
Asfalteni i smole	Primarni destilacijski ostatak nafte sadržava nepromijenjene sastojke izvorno prisutne u sirovini. Bituminozna tvar prisutna u krekiranim ostatcima većinom nastaje tijekom procesa krekiranja.
Voskovi	Voskovi u primarnim derivatima potječu iz sirovine, dok su u krekiranim ili sintetiziranim proizvodima nastali preradom.

Dvije osnovne skupine rafinacijskih postupaka su:

- kemijske metode rafinacije kiselinom, lužinom, slađenjem i vodikom
- fizikalne metode rafinacije adsorbensima i molekulnim sitima.

2.2.7.3.1. Kemijske metode rafinacije

2.2.7.3.1.1. Rafinacija kiselinom

Rafinacija kiselinom najstariji je rafinacijski postupak, a provodi se anorganskim (H_2SO_4, HNO_3, HF, HCl, H_3BO_3) i organskim kiselinama. Industrija nafte još od 1855. godine upotrebljava H_2SO_4 tako da su rafinerije dugo bile drugi najveći potrošač sumporne kiseline. Sumporna kiselina reagira s mnogim nestabilnim i štetnim sastojcima iz naftnih frakcija što je, kombinirano s njenom niskom cijenom i lakom dostupnošću, kiselinu učinilo jednom od prvih tvari upotrijebljenih za rafinaciju naftnih proizvoda. Ovisno o koncentraciji i upotrebljenoj količini, temperaturi i vremenu djelovanja, sumporna kiselina ima različita djelovanja te može biti otapalo ili sredstvo za zakiseljavanje, sulfoniranje, alkilaciju, polimerizaciju, precipitaciju, oksidaciju i hidraciju.

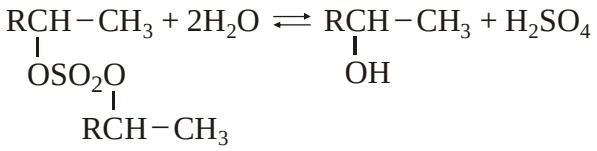
Djelovanje sumporne kiseline kao <u>sredstva za sulfoniranje</u> odnosi se na uklanjanje alkena. Sulfoniranjem alkena nastaje monoalkilni ester sumporne kiseline topljiv u kiselini koji se iz derivata može ukloniti zajedno s kiselinom.

$$RCH=CH_2 + (HO)_2SO_2 \rightleftharpoons \underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{RCH}-CH_3$$

U daljnjoj reakciji monoestera s olefinom nastaje dialkilni ester, netopljiv u vodi i H_2SO_4 te stoga zaostaje u derivatu.

$$\underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{RCH}-CH_3 + RCH=CH_2 \rightleftharpoons \underset{\underset{OSO_2\underset{\underset{RCH-CH_3}{|}}{O}}{|}}{RCH}-CH_3$$

Pri povišenoj temperaturi dialkilni ester hidrolizira u alkohol, a nastala kiselina uklanja se pranjem lužinom.



Sumporna kiselina kao <u>sredstvo za polimerizaciju</u> uklanja iz mazivo-uljnih frakcija bituminozno-smolaste tvari sklone autooksidaciji i nastajanju taloga. Kiselina ih prevodi u netopljive visoko polimerne spojeve koji se iz naftnog derivata odvajaju zajedno s istrošenom kiselinom.

Sumporna kiselina kao <u>oksidacijsko sredstvo</u> uklanja sumporove spojeve, dok na dušikove i kisikove spojeve ne djeluje. Reakcijom kiseline s H_2S nastaju SO_2 i S dok merkaptan prelazi u disulfid koji je netopljiv u sumpornoj kiselini, ali ostaje otopljen u derivatu kao neštetan.

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + S + 2\ H_2O$$

$$2\ RSH + H_2SO_4 \rightarrow RS{-}SR + SO_2 + 2\ H_2O$$

U novije vrijeme upotreba H_2SO_4 u rafinerijama, kao najistaknutije kemikalije za rafinaciju, smanjuje se jer su se razvili drugi rafinacijski postupci kojima se poboljšava kakvoća proizvoda, smanjuje gubitak materijala uslijed nastajanja kiselog mulja i rješava problem njegova odlaganja.

2.2.7.3.1.2. Slađenje

Slađenje (engl. *sweeting process*) je postupak kojim se iz lakih destilata uklanjaju merkaptani, sumporovodik i sumpor. Merkaptani su nositelji neugodnog mirisa dok sumpor i H_2S u prisutnosti merkaptana izazivaju koroziju. Uklanjanje merkaptana provodi se ekstrakcijom, najčešće primjenom 10 % NaOH uz dodatak metanola koji povećava topljivost nastalih merkaptida:

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

Na-merkaptidi, RSNa, otopljeni u ekstrakcijskom otapalu odvoje se od benzina. Otapalo se obnavlja pri povišenoj temperaturi, merkaptidi pritom hidroliziraju i odvoje se od otopine.

Postupak slađenja s $CuCl_2$ primjenjuje se za slađenje benzina, petroleja i avionskog benzina. Kisela sirovina prelazi preko nepokretnog sloja Fullerove zemlje impregnirane vodenom otopinom $CuCl_2$. Iz merkaptana najprije nastaje bakrov(II)merkaptid koji daljnjom reakcijom

prelazi u disulfid.

$$2\ RSH + CuCl_2 \rightarrow Cu(SR)_2 + 2\ HCl$$

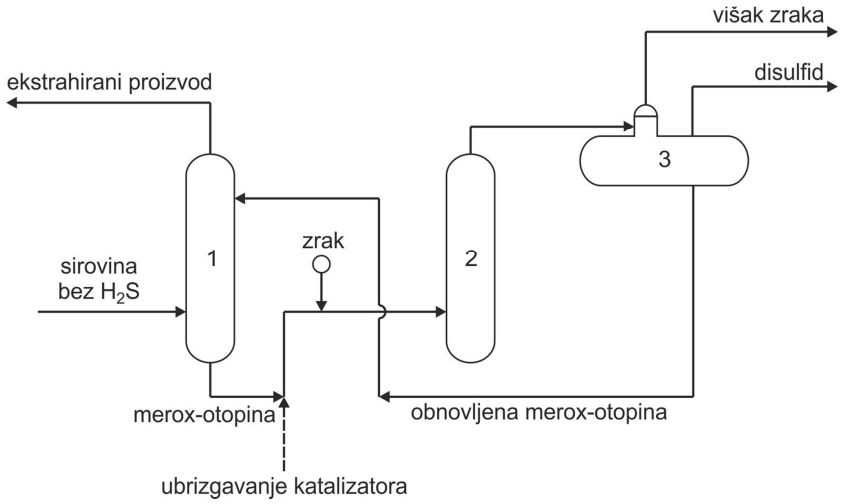
$$Cu(SR)_2 + CuCl_2 \rightarrow RS{-}SR + Cu_2Cl_2$$

Regeneracija otopine za slađenje odvija se prema sljedećim reakcijama u kojima se Cu(I)klorid oksidira u Cu(II)klorid:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl \rightarrow Cu_2Cl_2{\cdot}2HCl$$

$$Cu_2Cl_2{\cdot}2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$$

Najzastupljeniji postupak uklanjanja merkaptana iz sirovine koja ne sadrži H_2S danas je *Merox*-proces (engl. *mercaptans oxidation*). U svijetu je instalirano preko 2 000 postrojenja. Postupak se primjenjuje za odsumporavanje propana, butana i njihove smjese (ukapljenog naftnog plina), lakog benzina (iz primarnoga ili sekundarnih rafinerijskih procesa), mlaznoga goriva i petroleja. Shema *Meroxa* prikazana je na slici 2.44.



Slika 2.44. Shema *Merox*-postupka uklanjanja merkaptana: 1 – ekstraktor, 2 – reaktor (oksidator), 3 – odvajač

Sirovina koja sadrži merkaptane, a ne sadrži H_2S, ulazi u ekstraktor / apsorber (1) u kojemu merkaptani reagiraju s natrijevom (ili amonijevom) lužinom i nastaju merkaptidi:

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

Sa vrha ekstraktora (1) izlazi očišćena sirovina (ekstrahirani proizvod), a kaustična merox-otopina koja sadrži merkaptide odlazi u reaktor (oksidator) (2). Tu se pri 20···50 °C

merkaptidi oksidiraju zrakom uz ftalocijaninski katalizator ili uz katalizator impregniran na granulama aktivnog ugljena i prelaze u disulfide netopljive u NaOH.

$$2\ RSNa + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow RS{-}SR + 2\ NaOH$$

Reakcijska smjesa iz oksidatora (2) odlazi u odvajač (3), gdje se lužina (merox-otopina) odvoji od disulfida i viška zraka. Obnovljena otopina vraća se u ekstraktor (1). Hidrogenacijom disulfida nastaju alkani i H_2S, koji se u Clausovom postrojenju oksidira u elementarni sumpor.

2.2.7.3.1.3. Uklanjanje sumporovodika oksidacijom u sumpor

Uklanjanje sumporovodika iz rafinerijskih plinova ili drugih plinskih smjesa provodi se njegovom oksidacijom u elementarni sumpor kelatnim ili Clausovim postupkom.

Kelatni postupak najviše se upotrebljava za oksidaciju H_2S, koji se zajedno sa CO_2 odvaja iz prirodnoga plina apsorpcijom, npr. aminskim ili Benfieldovim postupkom. Odvojeni sumporovodik oksidira se u vodenom mediju uz katalizator Fe-kelat u tzv. *LO-CAT* procesu, dok se katalizator obnavlja oksidacijom zrakom.

$$H_2S + 2(\text{Fe-kelat})^{3+} \rightarrow 2\ H^+ + 2(\text{Fe-kelat})^{2+} + S$$

$$2(\text{Fe-kelat})^{2+} + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2(\text{Fe-kelat})^{3+} + 2\ OH^-$$

Clausov postupak uglavnom se upotrebljava za uklanjanje sumporovodika iz rafinerijskih plinova. U prvom stupnju sirovini se dodaje toliko kisika da se trećina sumporovodika oksidira u SO_2, a preostala količina u elementarni sumpor:

$$3\ H_2S + 2{,}5\ O_2 \rightarrow 2\ S + SO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -519\ \text{kJ mol}^{-1}$$

U drugom stupnju reakcijom između preostalog H_2S i nastalog SO_2 u stehiometrijskom omjeru nastaje elementarni sumpor:

$$2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O \qquad \Delta H = -147\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Ukupna reakcija jako je egzotermna:

$$3\ H_2S + 1{,}5\ O_2 \rightarrow 3\ S + 3\ H_2O \qquad \Delta H = -\ 666\ \text{kJ mol}^{-1}$$

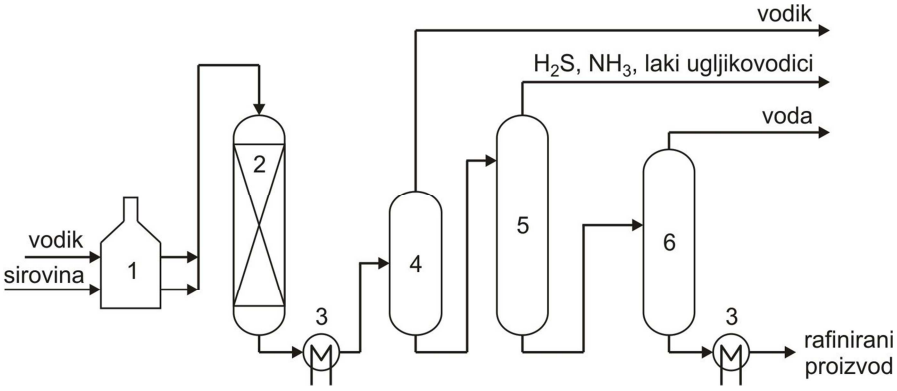
Ova se reakcija odvija zadovoljavajućom brzinom pri temperaturi oko 1350 °C i atmosferskom tlaku ali je iskoristivost na sumporu 60···70%. Veća iskoristivost na sumporu (96···98%) postiže se pri temperaturi oko 300 °C, ali reakciju treba ubrzati primjenom katalizatora.

Iz navedenih razloga Clausov proces provodi se kroz dva stupnja. U prvom stupnju spaljivanjem sumporovodika pri 1300···1400 °C nastaju reakcijski plinovi iz kojih se hlađenjem pri 350 °C izdvoji sumpor nastao oksidacijom oko 70% sumporovodika iz sirovine. Ohlađena plinska smjesa dalje se odvodi u reaktor s reaktivnim katalizatorom (poroznim Al_2O_3 ili TiO_2) u kojemu se pri 320 °C odvijaju obje Clausove reakcije. Nastali sumpor izdvaja se u sublimatoru.

2.2.7.3.1.4. Hidroobrada

Zasebna skupina sekundarnih procesa prerade nafte je obrada vodikom, hidroobrada (engl. *hydrotreating*), koja ima veliko značenje u rafinacijskoj tehnologiji nafte. Danas se u preradi nafte ovaj rafinacijski proces najviše primjenjuje zbog sve strožih zahtjeva koje postavljaju norme o kvaliteti proizvoda. Hidroobradi se podvrgavaju gotovo svi derivati: benzin, petrolej, dizelsko gorivo, vakuumsko plinsko ulje, plinsko ulje iz koksiranja i loma viskoznosti, lako cikličko ulje katalitičkog krekiranja i bazna ulja, ali i sirovine za konverzijske procese (katalitičko krekiranje) i katalitičko reformiranje.Tijekom hidroobradbe odvijaju se sljedeće reakcije: hidrodesulfuracija, hidrodenitrogenacija, zasićenje olefina i zasićenje aromata. Sumporovi i dušikovi spojevi, kao i nezasićenost, uklanjaju se radi poboljšanja kvalitete međuproizvoda i gotovih proizvoda u skladu s traženim normama.
Hidroobrada, ovisno o količini upotrijebljenog vodika, može biti:

<u>Hidrotretiranje</u> kao blaga hidrogenacija koja se provodi uz 5···20 m^3 H_2/m^3 sirovine pri čemu se sastav sirovine malo mijenja. Uglavnom se odvijaju samo reakcije zasićenja alkadiena, alkena i aromata. Reakcijama pogoduje viši tlak i niža temperatura. Razaraju se primjese koje bi štetile preradi ili primjeni derivata i uklanjaju se štetni proizvodi razgradnje. Postupak se upotrebljava također za pripremu sirovine za katalitičko reformiranje (obvezno), a može i za katalitičko krekiranje, da se produlji aktivnost katalizatora te poboljšaju selektivnost krekiranja i kvaliteta proizvoda. Shema procesa prikazana je na slici 2.45.



Slika 2.45. Proces hidrotretiranja: 1 – peć, 2 – reaktor, 3 – izmjenjivač topline, 4 – odjeljivač, 5 – striper, 6 – vakuumski sušionik

Sirovina, pomiješana sa svježim i recirkuliranim (povratnim) vodikom i zagrijana u peći (1) na radnu temperaturu ulazi u reaktor (2) napunjen katalizatorom. Produkt koji izlazi sa dna reaktora prolazi kroz izmjenjivač topline (3) i ulazi u visokotlačni odjeljivač (4) sa vrha kojega se odvaja nereagirani vodik. (Vodik se vraća u reaktor nakon što se obradi aminskom otopinom da se ukloni H_2S). Kapljevita smjesa sa dna odjeljivača odlazi u stripirajuću kolonu (5) gdje se pomoću vodene pare iz nje uklanjaju H_2S, NH_3 i laki ugljikovodici $C_1 \cdots C_4$. Sa dna stripera (5) produkt se odvodi u vakuumski sušionik (6) da se ukloni voda nastala hidrogenacijom kisikovih spojeva iz sirovine. Iz sušionika izlazi rafinirani (hidroobrađeni) proizvod.

<u>Hidrorafinacija</u> je nešto jača hidroobrada koja se provodi uz 20···200 Nm^3 H_2 /m^3 sirovine. Postupak se još naziva hidrodesulfuriranje / blago hidrokrekiranje (HDS / BHK). Tijekom ove hidroobrade uklanjaju se sumporovi, dušikovi i kisikovi spojevi te metali, zasićuju se alkeni i aromati tako da se promijeni i do 10% ugljikovodičnog sastava sirovine. Pritom može doći i do djelomične hidrogenolize C−C veza. Ovoj hidroobradi podvrgavaju se sljedeći derivati: benzin prije katalitičkog reformiranja da se uklone katalitički otrovi; mlazno gorivo radi smanjenja sadržaja sumporovih spojeva do ispod 0,1%; pirolitički benzin radi zasićenja dvostrukih veza; dizelsko gorivo, petrolej i vakuumski destilati radi smanjenja udjela S-spojeva; mineralno bazno ulje (uklanjanje S-, N- i nezasićenih spojeva) i destilacijski ostatci (smanjenje udjela S-spojeva u loživim uljima).

<u>Hidrokrekiranje</u> je oštra destruktivna hidrogenacija težih frakcija nafte uz 200···600 Nm^3 H_2/m^3 sirovine pri čemu se većem dijelu ugljikovodičnih molekula (do 50%) smanjuje

molekulna masa. Za hidrokrekiranje teških vakuumskih ostataka troši se 600···1000 Nm^3 H_2/m^3.

Ovisno o vrsti sirovine i primijenjenom katalizatoru kao i uvjetima provedbe procesa, tijekom hidrobradbe vodikom, može doći do pretvorbe alkadiena u alkene, do zasićenja alkena i aromatskih prstenova, desulfurizacije i denitrifikacije sumporovih i dušikovih spojeva te krekiranja ugljikovodika. Najlakše se odvijaju reakcije zasićenja diena i alkena, vrlo su brze i egzotermne.

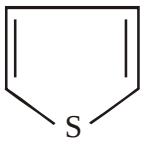
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \rightarrow H_2C{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CH_3 + H_2 \rightarrow H_3C{-}(CH_2)_3{-}CH_3$$

1,3-pentadien 1-penten *n*-pentan

Hidogenacijom sumporovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodici i sumporovodik koji se u posebnom postrojenju prevodi u sumpor.

$$H_3C{-}SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$$

$$H_3C{-}S{-}CH_3 + 2\,H_2 \rightarrow 2\,CH_4 + H_2S$$

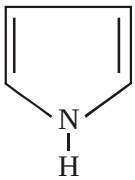


$$+ 4H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2S$$

tiofen

Dušikovi spojevi hidrogenacijom prelaze u odgovarajući ugljikovodik i amonijak:

$$RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$$



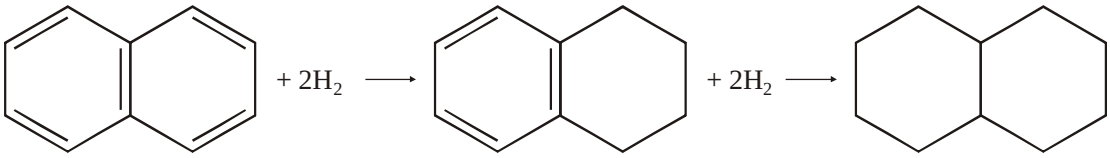
$$+ 4H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + NH_3$$

pirol

Hidrogenacijom kisikovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodici i voda:

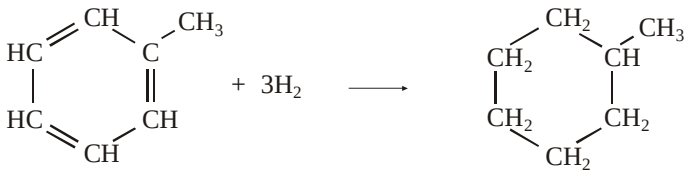
$$C_6H_5{-}OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$$

Najteže se odvijaju reakcije zasićenja i razaranja aromatskih spojeva. Svi aromatski ugljikovodici mogu se hidrogenirati, ali najprije se zasićuju policiklički.



naftalen tetralin dekalin

Monociklički aromati se najteže hidrogeniraju, ali se nakon hidrogenacije lako cijepaju.



toluen

Procesima hidroobrade, osim spomenutih spojeva, uklanjaju se i metali (Ni, V) koji potječu iz nafte, a koji bi pri daljnjoj preradi derivata djelovali kao katalitički otrovi.

<u>Uvjeti provedbe procesa hidroobrade</u>

Uvjeti provedbe hidroobrade ovise o derivatu koji se rafinira i o stupnju željene hidroobrade. Procesne varijable su: temperatura, tlak, prostorna brzina, omjer vodik/sirovina i parcijalni tlak vodika. Ovisno o vrsti sirovine primjenjuju se temperature od 260 do 390 °C i tlakovi 25···85 bara. Za iste procesne uvjete brzina reakcije povećava se porastom temperature, a sadržaj sumpora smanjuje. Prostorna brzina je 0,2···6,0 h^{-1} i najmanja je za teške sirovine. Omjer volumena vodika i sirovine ovisi o vrsti sirovine i namjeni procesa, tj. stupnju hidroobrade, a može biti 50···1 000 m^3/m^3. Hidroobrada težih sirovina zahtjeva više vodika i veći parcijalni tlak vodika. Pri radu s većim udjelom vodika produljuje se vijek trajanja katalizatora. U tablici 2.22 dani su tipični uvjeti hidroobrade nekih derivata.

Tablica 2.22. Tipični uvjeti hidroobrade nekih derivata

Procesne varijable	Benzin	Petrolej	Lako plinsko ulje	Plinsko ulje koksiranja
Prostorna brzina /h^{-1}	3,0···3,5	2,0···3,0	1,0···2,0	0,75···1,0
H_2 / sirovina / (m^3/m^3)	50	80	100	200
Parcijalni tlak H_2 / bar	14	28	35	42
Temperatura / °C	290	330	345	355

Katalizatori

Za derivate (sirovine) koji ne sadržavaju katalitičke otrove katalizatori hidrogenacije pri niskim temperaturama su metali (Pt, Pd, Ni) ili metali na nosačima, a hidrogenacijom treba zasititi alkene i aromate u sirovini. Ako sirovina sadrži katalitičke otrove zasićenje se provodi uz metalne okside i sulfide ili njihove kombinacije na nosačima koji nisu kiseli (Al_2O_3, MgO, silikagel). Katalizatori su uglavnom NiO/MoO_3 (ili Mo/Co oksidi), aktiviraju se predobradom parom i zrakom pa zatim sulfidiranjem. Oksidi i sulfidi metala na kiselim nosačima (alumosilikatima, silikatima magnezija, aktivnoj glini) upotrebljavaju se kada je poželjno odvijanje reakcija hidroizomerizacije ili hidrokrekiranja.

2.2.7.3.2. Fizikalne metode rafinacije

Većina ovih metoda obrađena je u poglavlju 2.2.7.1.2. pa će se stoga ovdje prikazati samo rafinacija molekulnim sitima.

Rafinacija molekulnim sitima

Molekulna sita upotrebljavaju se za sušenje plinova pri čemu mogu sniziti rosište ispod -70 °C, a u kapljevitim derivatima smanjiti sadržaj ostatne vode na 1···10 ppm. Molekulna sita su aglomerati natrijevih i kalcijevih alumosilikata iz kojih se njihova hidracijska voda može ukloniti zagrijavanjem. Veličina pora u molekulnim sitima je od 0,4 do 1,2 nm i može se kontrolirati.

Molekulnim sitima moguće je također odvojiti plinovite ili kapljevite smjese i to preko dvaju mehanizama: adsorpcijom kada sita imaju sklonost prema polarnim tvarima (H_2O, H_2S, CO_2) i separacijom po veličini kada sita zadržavaju samo one molekule koje se mogu smjestiti u porne otvore sita. Plinovita ili kapljevita smjesa propušta se kroz sloj molekulnog sita obično pri temperaturi okoline. Nakon što se sito (adsorbent) zasiti ono se obnavlja zagrijavanjem i „čišćenjem“ plinom nositeljem, obično dušikom ili gorivim plinom.

Primjena molekulnih sita ovisi o dimenziji njihovih pora. Sita s porama od $3 \cdot 10^{-10}$ m (0,3 nm) upotrebljavaju se primjerice za specijalna sušenja jer zadržavaju samo molekule vode, a

sita s porama od 0,4 nm za opće sušenje pri čemu je adsorpcijski kapacitet vode od 12 do 15%. Sita s porama od 0,5 nm odjeljuju izoalkane od *n*-alkana.

Molekulna sita komercijalno se upotrebljavaju od 1954. godine. Prve primjene bile su za sušenje prirodnoga plina, rafinerijskih plinova, plinova iz kemijskih procesa i sirovina za niskotemperaturnu likvefakciju, također za sušenje petroleja, alkena, transformatorskog ulja, miješanih ksilena, benzena i otapala. Danas se sita upotrebljavaju:

- u procesima super sušenja
- za čišćenje prirodnoga plina od CO_2 / H_2O
- za slađenje lakih derivata pri čemu se sumporovi spojevi kao polarniji od ugljikovodika adsorbiraju na sitima
- za odvajanje *n*-parafina od drugih ugljikovodika (iz proizvoda katalitičkoga krekiranja, čišćenje aromatskih ugljikovodika, uklanjanje parafinskih voskova)
- u izomerizaciji, reformiranju ili alkilaciji za odvajanje *n*-alkana iz proizvoda umjesto frakcioniranja.
- odvajanje *p*-ksilena (PAREX postupak) od *o*- i i *m*-ksilena

2.2.7.3.3. Rafinacijski postupci u proizvodnji mineralnih mazivih ulja

Atmosferski ostatak frakcijske destilacije nafte sadrži spojeve sa 25···40 C-atoma koji se atmosferskom destilacijom ne mogu odvojiti jer su im vrelišta iznad 350 °C. Pri ovim temperaturama spojevi su nestabilni i razgrađuju se, odnosno kemijski mijenjaju, pa se stoga atmosferski ostatak frakcionira u vakuumu da se snize njihova vrelišta.
Frakcijskom destilacijom atmosferskog ostatka u vakuumu dobije se:

- teško (vakuumsko) plinsko ulje koje se upotrebljava za namješavanje loživih ulja
- *uljni destilati* iz kojih se proizvode bazna ili osnovna ulja, parafini, vazelin i aromatski ekstrakt
- vakuumski ostatak
- Uljni destilati nekad su se izravno upotrebljavali za podmazivanje strojeva. Danas se zbog oštrijih zahtjeva za kvalitetom maziva i uvjeta eksploatacije vozila (ili nekog drugog sustava koji se podmazuje) uljni destilati ne primjenjuju izravno jer imaju niz nedostataka i to:

- niski indeks viskoznosti (IV) zbog kojega su ulja podložna većim promjenama viskoznosti promjenom temperature
- visoko tecište (engl. *pour point*) jer destilati sadrže dugolančane alkane (voskove) pa u sustavu podmazivanja gube tecivost pri nižim temperaturama
- lošu kemijsku stabilnost jer destilati sadrže aromate, olefine, nezasićene i nestabilne spojeve kisika i sumpora pa su podložni oksidacijskim promjenama utjecajem visoke temperature, tlaka i kisika iz zraka.

Navedeni nedostatci uljnih destilata uklanjaju se rafinacijom nakon čega se dobiju bazna ulja. Svojstva baznih ulja ovise o vrsti sirovine (nafte) iz koje se proizvode. Prosječan kemijski sastav baznog ulja dan je u tablici 2.23.

Parafinski ugljikovodici imaju najveće vrijednosti indeksa viskoznosti (*n*-parafini 175, izoparafini 155), ali baznom ulju povisuju tecište. Granatost parafina znatno snižava tecište ulja. Aromatski ugljikovodici imaju vrijednosti indeksa viskoznosti 50, mononafteni 142 i alkilirani nafteni 100···150.

Tablica 2.23. Ovisnost sastava mineralnog baznog ulja o vrsti sirovine

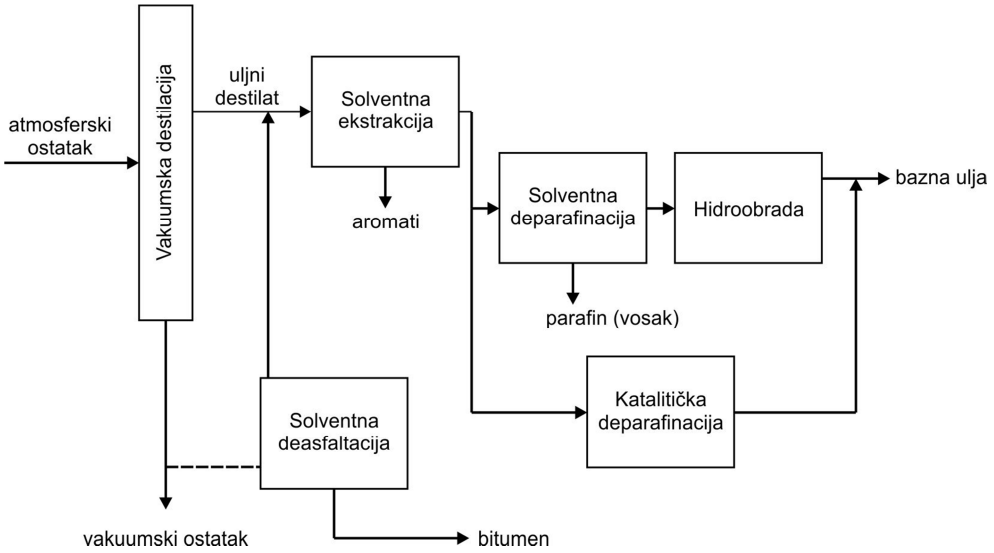
Sastav / %	Nafta	
	parafinske baze	naftenske baze
Parafinski ugljikovodici	26,1	14,2
Naftenski ugljikovodici		
1-prstenasti	17,3	17,6
2-prstenasti	14,1	16,3
policiklički	22,6	37,1
Ukupno	54,0	71,0
Aromatski ugljikovodici		
Monociklički	12,9	8,3
Policiklički	4,4	4,5
Ukupno	17,3	12,8
Ostali	2,6	2,0

Za proizvodnju mineralnih baznih ulja upotrebljavaju se tri tehnologije:

- klasična ili solventna tehnologija (oko 90%)
- hidrokrekiranje (oko 8%)
- hibridna tehnologija (oko 2%)

Zbog potrebe očuvanja okoliša, kao i zdravlja ljudi, današnja proizvodnja svih vrsta maziva isključuje upotrebu sastojaka štetnih za zdravlje tako da se udjel klasične tehnologije u proizvodnji baznih ulja smanjuje na račun hidrokrekiranja i hibridne tehnologije. Ovi postotci danas su sigurno različiti od gore navedenih .

Klasična tehnologija proizvodnje baznih ulja koja obuhvaća vakuumsku destilaciju, deasfaltaciju, solventnu ekstrakciju (ekstrakciju otapalom), deparafinaciju i hidroobradu, prikazana je na slici 2.46.

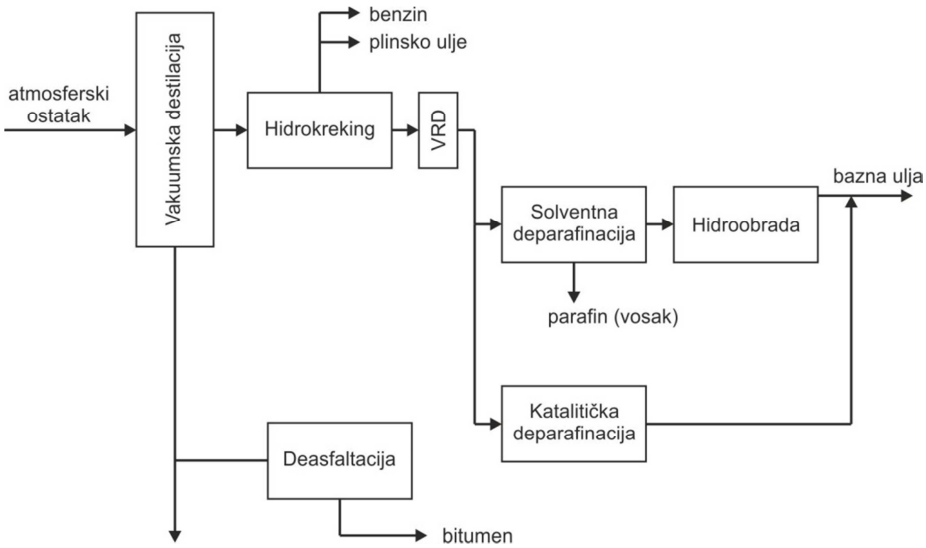


Slika 2.46. Shema klasične (solventne) tehnologije proizvodnje baznih ulja

Ako se u proizvodnji baznih ulja primjenjuje katalitička deparafinacija umjesto solventne, nije potrebno provoditi hidroobradu uljnog destilata.

Proizvodnja baznih ulja tehnologijom hidrokrekiranja, koja je prikazana na slici 2.47, obuhvaća vakuumsku destilaciju, deasfaltaciju, hidrokrekiranje, redestilaciju, katalitičku deparafinaciju i hidroobradu. U ovoj proizvodnji baznih ulja izostaje solventna ekstrakcija kojom se inače uklanjaju aromatski spojevi. Naime, oni se hidrokrekiranjem pri „oštrim“

uvjetima (360···400 °C i 160···200 bara) prevode u cikloalkane i alkane. Nakon hidrokrekiranja potrebno je od uljnih destilata odvojiti lake komponente (UNP, benzin i plinsko ulje) što se provodi vakuumskom redestilacijom (VRD).



Slika 2.47. Shema proizvodnje baznih ulja tehnologijom hidrokrekiranja

Što se tiče kvalitete baznih ulja, ulja dobivena hidrokrekiranjem kvalitetnija su nego ulja dobivena klasičnom tehnologijom jer maju veći indeks viskoznosti (115···145 prema 90···100), bolju oksidacijsku i toplinsku stabilnost i niski sadržaj sumpora. Osim toga, iskoristivost proizvoda je veća, a hidrokrekiranjem nastaju i visokovrijedni sporedni proizvodi.

Hibridna tehnologija proizvodnje baznih ulja kombinacija je klasične tehnologije i tehnologije hidrokrekiranja te obuhvaća vakuumsku destilaciju, deasfaltaciju, solventnu ekstrakciju, hidrokrekiranje, redestilaciju, solventnu deparafinaciju i hidroobradu. Pogodna je za preradu sirovine bogate aromatima i za preradu teških destilata, koji su nepodobni za klasičnu i hidrokreking tehnologiju. Objedinjavanjem dvaju ili više postupaka obrade vakuumskog plinskog ulja u cjelovit proces postižu se bolja svojstva baznih ulja nego pojedinačnim postupkom. Primjer jednog hibridnog procesa je sljedeći:

atmosferski ostatak → vakuumska destilacija → hidrokrekiranje → hidroizomerizacija →

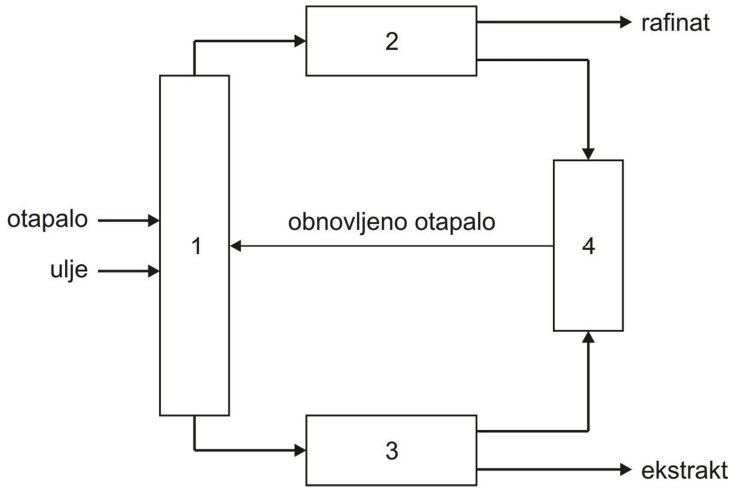
→ hidroobrada → atmosferska destilacija → destilati

Primjenom nekoliko postupaka hidroobrade dobivaju se bazna ulja velikog raspona viskoznosti s udjelom sumporovih spojeva manjim od 300 mg kg^{-1} i indeksom viskoznosti oko 120 te se približavaju vrijednostima sintetičkih mazivih ulja.

U proizvodnji baznih ulja nedostatci uljnih destilata uklanjaju se sljedećim rafinacijskim postupcima:

a) dearomatizacijom koja se provodi ekstrakcijom otapalima (solventnom ekstrakcijom). Aromatski ugljikovodici uklanjaju se iz uljnog destilata (ili iz deasfaltirane sirovine) selektivnim otapalom uz istovremeno povećanje sadržaja alkanskih ugljikovodika u destilatu što rezultira znatnim povećanjem indeksa viskoznosti.
b) solventnom deparafinacijom kojom se iz uljnog destilata otapalom uklanjaju parafinski ugljikovodici visokog tecišta (voskovi). Alternativno se primjenjuje katalitička deparafinacija (selektivna razgradnja viših parafina) i/ili izomerizacija jer granati parafini znatno snizuju tecište ulja.
c) kemijskim stabiliziranjem ulja, tj. uklanjanjem asfaltno-smolastih i nestabilnih spojeva (uglavnom olefina) sumpornom kiselinom ili obradom destilata vodikom (hidroobradom).

Ako neki derivat sadrži neželjeni sastojak u znatnoj koncentraciji obično ga je iz derivata jeftinije ukloniti nego prevesti u neštetan oblik. Ako se sastojak kemijski razlikuje od osnovnog materijala koji se prerađuje najprikladnija metoda njegovog uklanjanja je ekstrakcija (slika 2.48).

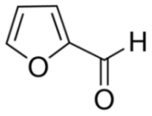


Slika 2.48. Shematski dijagram postupka solventne ekstrakcije baznih ulja**:** 1 – ekstraktor, 2 – obnavljanje otapala iz rafinata, 3 – obnavljanje otapala iz ekstrakta, 4 – spremnik obnovljenog otapala

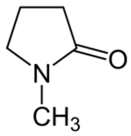
Dodatkom ekstrakcijskog otapala uljnom destilatu i taloženjem nakon ekstrakcije odvoje se dvije faze: ekstrakt koji sadrži otapalo s otopljenim štetnim sastojkom i rafinat koji sadrži ulje i malo otapala. (Otapalo ne otapa rafinat, ali se u rafinatu otopi mala količina otapala). Otapalo iz se ekstrakta odvaja destilacijom (obnavljanje otapala) i ponovno se upotrebljava za ekstrakciju. Često je potrebno preraditi i rafinat tako da se iz njega odvoji mala količina otapala.

2.2.7.3.3.1. Dearomatizacija

Ovim postupkom se iz uljnih destilata i iz deasfaltiranog vakuumskog ostatka uklanjaju aromatski ugljikovodici pri čemu se povećavaju njihovi indeksi viskoznosti. Indeks viskoznosti bezdimenzijska je veličina koja pokazuje promjenu viskoznosti ulja promjenom temperature. Poželjno je da indeks bude što veći, jer to znači da se promjenom temperature viskoznost ulja malo mijenja. Aromati su nepoželjni u ulju i stoga jer su skloni oksidaciji i koksiranju. Postupak dearomatizacije poznat je u naftnoj industriji još od radova rumunjskog stručnjaka Edeleanua (1912. god.), koji je uklanjao aromate iz frakcije petroleja ukapljenim SO_2 pri -60 °C. Isto otapalo kasnije se upotrebljavalo i za ekstrakciju aromatskih ugljikovodika iz uljnih destilata, ali postupak je napušten zbog korozivnosti SO_2 i ekološke štetnosti. Petrolej, dizelska ulja, destilatna goriva ulja i sirovine za katalitičko krekiranje mogu se također obraditi radi uklanjanja aromatskih ugljikovodika i onečišćenja s visokim aromatskim sadržajem, kao što su sumporovi i dušikovi spojevi većih molekulnih masa i smolaste tvari. Danas se kao dobro selektivno otapalo za ekstrakciju aromata i smolastih tvari upotrebljava furfural (furan-2-karbaldehid), ali sve više i N-metil-2-pirolidon (1-metil-2-pirolidon).



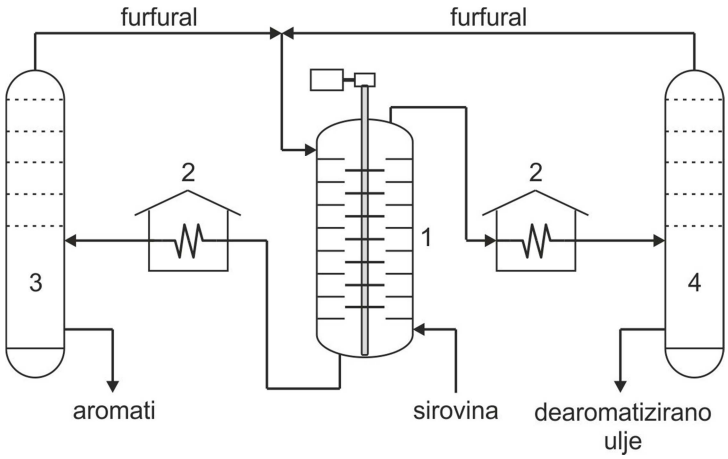
furfural



N-metil-2-pirolidon

Tijekom ekstrakcije iz ulja se ukloni 30···50% aromatskog sadržaja, tj. dok se ne postigne IV > 95. Vrelište furfurala pri atmosferskom tlaku je 162 °C pa se lako odvaja od težih uljnih frakcija. Optimalna ekstrakcijska temperatura je 117 °C i tlak 2 bara, omjer otapala i sirovine može biti sasvim nizak, a obično je (2···5) : 1. Ekstrakcija baznog ulja furfuralom prikazana je na slici 2.49. Zagrijana sirovina (uljni destilat) ulazi u kolonu s rotirajućim diskovima

(ekstraktor) (1) pri dnu, a obnovljeno ekstrakcijsko otapalo, furfural, dolazi protustrujno sa vrha kolone. Furfural iz ulja otapa aromatske ugljikovodike i nastaje ekstrakt, smjesa aromata i otapala. Ekstrakt izlazi sa dna ekstraktora, zagrijava se u peći (2) i odvodi u destilacijsku kolonu (isparivač) (3). Sa vrha kolone destilira furfural koji se vraća u ekstraktor (1), a sa dna kolone odvoje se aromati. Rafinat (ulje bez aromata s nešto furfurala) izlazi sa vrha ekstraktora (1), zagrijava se prolaskom kroz peć (2) i ulazi u destilacijsku kolonu (4) gdje se iz rafinata odvaja furfural i vraća u ekstraktor. Dearomatizirano ulje izlazi sa dna destilacijske kolone i dalje se obrađuje deparafinacijom.



Slika 2.49. Shema ekstrakcije baznog ulja furfuralom: 1 – ekstraktor (s perforiranim rotirajućim diskovima), 2 – peć, 3, 4 – destilacijske kolone (isparivači otapala)

2.2.7.3.3.2. Deparafinacija

Deparafinacija je rafinacijski postupak kojim se uljnom destilatu snižava tecište (stinište), ali je ujedno i rafinerijski postupak za proizvodnju čvrstih alkana (voskova). Uljni destilati sadrže voskove (tališta 30···90 °C) koji su inače ishodno bili otopljeni u nafti a destilacijom su prešli u vakuumski ostatak, frakciju iz koje se proizvode maziva ulja. Voskovi su visokomolekulni parafini, pri hlađenju ulja lako kristaliziraju pa se moraju ukloniti iz uljnih destilata da se spriječi njihova kristalizacija tijekom primjene maziva. Voskovi se iz ulja ne mogu ukloniti destilacijom jer vriju kroz cijelo destilacijsko područje uljnih destilata pa se primjenjuju sljedeći postupci:

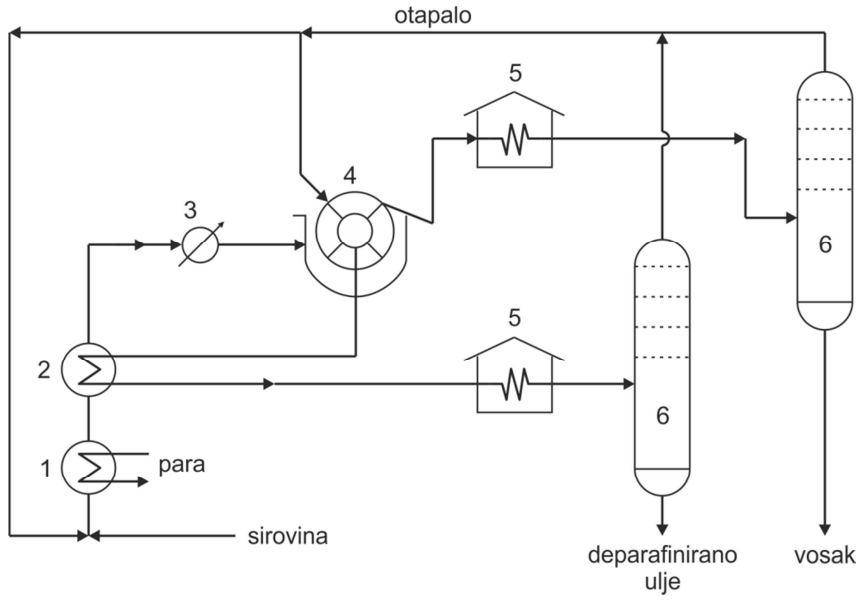
1. Hlađenje ulja do stiništa voska, nakon čega slijedi uklanjanje kristaliziranih parafina filtriranjem ulja pri čemu se uljnom destilatu stinište snizi na (-12)···(-18) °C. Ovaj se postupak deparafinacije danas malo upotrebljava jer ulja pri temperaturi filtracije imaju veliku viskoznost i teško se filtriraju. Iz voskova pretežno sastavljenih od *n*-parafina pri hlađenju nastaju makrokristali koji se lako odvajaju od ulja, dok su voskovi s visokim udjelom izoparafina mikrokristalični i teško se odvajaju. Izoparafinski voskovi obično se nakupljaju u viševrelišnim frakcijama.

2. Deparafinacija otapalom. Otapalo mora biti potpuno mješljivo s uljem pri temperaturi deparafinacije, slabo otapati voskove, imati nisko vrelište radi lakog obnavljanja, biti jeftino, nekorozivno, toplinski stabilno i neotrovno; voskovi sastavljeni od *n*- ili izoparafina moraju se odvajati u obliku prikladnom za djelotvornu filtraciju, a omjer otapala i ulja mora biti nizak. Deparafinacija se može provesti različitim otapalima.

Deparafinacija metil-etil-ketonom (MEK) i toluenom

Otapalo, koje se upotrebljava u ovom postupku, sadrži 40% MEK-a i 60% toluena. Omjer sirovine i otapala je 1 : 4. Toluen otapa ulje dok MEK djeluje kao razrjeđivač i sredstvo koje pri niskim temperaturama potpomaže taloženju voska iz smjese budući da je njegova mješljivost s uljem ograničena pri niskim temperaturama. Ranije se umjesto toluena upotrebljavao benzen. Međutim, toluen ima veću brzinu filtriracije, a bolja topljivost ulja u toluenu dozvoljava i veću koncentraciju ketona u smjesi. Toluen je inače i jeftiniji od benzena koji se izbacio iz uporabe zbog njegove kancerogenosti.

Shema solventne deparafinacije uljnog destilata prikazana je na slici 2.50. Sirovina (uljni destilat) nakon miješanja s otapalom zagrije se na oko 80 °C prolaskom kroz izmjenjivač topline (1) da se iz ulja potpuno otopi vosak. Smjesa se nakon toga hladi u izmjenjivaču topline (2) najprije do -10 °C izmjenom topline s hladnim filtratom iz (4) a potom u hladnjaku (3) ukapljenim amonijakom ili propanom do -30 ili -40 °C, tj. do temperature kristalizacije voska. Kristalizirani vosak odvaja se od ulja vakuumskom filtracijom na rotirajućem filtru (4). Deparafinirano ulje zagrije se u peći (5) i odvodi u isparivač (6) da se odvoji zaostalo otapalo koje se miješa sa sirovinom i vraća u proces. Sa dna isparivača izlazi deparafinirano ulje. Kolač voska na filterskom bubnju ispire se dijelom obnovljenog otapala, zatim se zagrije u peći (5) i odvodi u isparivač (6) radi uklanjanja otapala.



Slika 2.50. Shema deparafinacije uljnog destilata otapalom: 1 – zagrijavanje parom, 2 – izmjenjivač topline, 3 – hladnjak, 4 – rotirajući filter, 5 – peć, 6 − isparivač

Deparafinacija propanom

Prednost ovog postupka deparafinacije je u tome što upotrebljava samo jedno otapalo, a hlađenje destilata postiže se isparivanjem dijela otapala. Propan se najprije primjeni kao otapalo za deasfaltaciju uljnog destilata ako je ona potrebna, a zatim za deparafinaciju bez odvajanja propana i ulja u međustupnju dvaju procesa. Nedostatci postupka su sljedeći: propan nije jako selektivno otapalo pa stoga deparafinacijska temperatura treba biti prilično niska da bi se nadoknadila relativno visoka topljivost voska u propanu; potrebna je oprema za održavanje propana u ukapljenom stanju (oko 40 bara) i brižljiva kontrola radnih uvjeta da se dobiju lako filtrabilni kristali voska.

Dobiveni parafinski vosak („gač”) sirov je i ovisno o primijenjenom postupku deparafinacije sadrži još dosta veliku količinu ulja (oko 10% ili više) koju treba smanjiti do 0,5% ili čak do 0,1% postupkom oduljivanja (engl. *deoiling*). Oduljivanje se provodi zagrijavanjem sirovoga voska toplim zrakom u tavama, nakon čega se postupkom “znojenja” (engl. *sweating*) iz voska drenira glavnina ulja. Vosak se dalje obrađuje sumpornom kiselinom pri 80 °C i izbjeljuje glinom (uklanjanje boje, mirisa i okusa) ili se podvrgava rafinaciji vodikom (blagom hidriranju dvostrukih veza). Voskovi se upotrebljavaju u industriji šibica, za apreturu tkanina, izradu kablova, parafiniranog papira, preparata za laštenje podova, u preradi kože, za voštani konac, hermetičke zatvarače, konzerve i kao kemikalije za baznu kemijsku industriju.

Oksidacijom voskova dobiju se više masne kiseline iz kojih se proizvode sapuni i deterdženti.

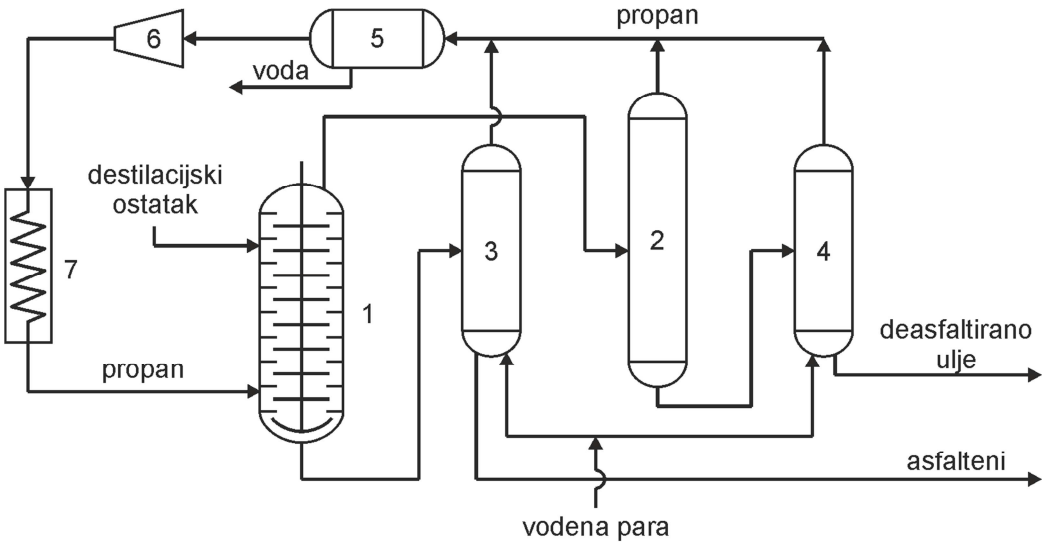
Deparafinacija uljnog destilata može se također provesti novijim postupkom, katalitičkom deparafinacijom pri 290···370 °C uz parcijalni tlak vodika 20···100 bara s utroškom vodika 20···200 m^3/t sirovine i uz katalizator zeolit / Co(Ni)-Mo. U ovom postupku voskovi se iz destilata ne uklanjaju nego se u struji vodika selektivno krekiraju pri čemu im se smanjuje molekulna masa i izomeriziraju u granate parafine. Posljedično se baznom ulju snižava tecište i povećava indeks viskoznosti. Katalitička deparafinacija uljnog destilata zamijenjuje solventnu deparafinaciju, a provode je rafinerije koje ne proizvode voskove. Također nije potrebno provesti hidroobradu destilata jer se reakcijom s vodikom iz njega uklone sumporovi, dušikovi i kisikovi spojevi, a olefini i poliaromati zasićuju se i prelaze u parafine i naftene.

2.2.7.3.3.3. Deasfaltacija

Deasfaltacija je postupak uklanjanja bituminoznih tvari iz vakuumskog destilacijskog ostatka. Ovisno o porijeklu nafte sadrže od 0 do 65% bituminoznih tvari. Vrelišta ovih tvari nalaze se u području vrelišta uljnih destilata i sirovina za katalitičko krekiranje pa tijekom primarne prerade prelaze u ove frakcije. Kada se vakuumski destilat ne bi podvrgao deasfaltaciji, bituminozne tvari ostale bi u uljnim destilatima i tijekom primjene mazivih ulja bi se oksidirale i stvarale taloge koji troše tarne površine. Bituminozne tvari tijekom rafinacije uljnih destilata otapalima također potpomažu nastajanje emulzije, a u sirovini za katalitičko krekiranje izazivaju nastajanje koksa koji začepi peć i izmjenjivače topline.
Vakuumski destilacijski ostatak podvrgava se deasfaltaciji ako se iz njega želi izravno dobiti sirovina za vrlo viskozna ulja, tzv. brajtštok (engl. *brigh stock)* ili svijetli proizvod.
Ekstrakcija vakuumskog ostatka provodi se najčešće tekućim propanom pri temperaturi 60···80 °C i tlaku 30···40 bara. Sirovina se pomiješa s relativno velikom količinom propana (otapalo / ulje = 4/1···13/1) da se povećava oštrina odvajanja. Propan blizu svoje kritične temperature otapa ugljikovodike (ulje) (oko 30%) iz vakuumskog ostatka, a taloži bituminozne tvari. Iz ekstrakta se ukloni otapalo, a ulje se podvrgava daljnjoj rafinaciji tj. dearomatizaciji i deparafinaciji te se dobije bazno ulje vrlo velike viskoznosti svijetle boje. Za ekstrakciju bitumena iz vakuumskog ostatka mogu se, osim propana, kao otapalo upotrijebiti

$C_2 \cdots C_7$ ugljikovodici uključujući i lake benzine.

Shema propan deasfaltacije prikazana je na slici 2.51.



Slika 2.51. Shematski prikaz procesa deasfaltacije ostatka vakuumske destilacije nafte propanom: 1 – ekstrakcijska kolona, 2 − destilacijska kolona, 3,4 – kolone za stripiranje, 5 – odvajač, 6 − kompresor, 7 – ukapljivanje propana

Sirovina (ostatak vakuumske destilacije) ulazi u gornji dio ekstrakcijske kolone (1), a ukapljeni propan protustrujno u donji. Na putu prema vrhu kolone propan otapa ulje, nastali ekstrakt (propan i ulje) izlazi sa vrha kolone, a bitumen sa dna. U destilacijskoj koloni (2) i zatim u striperu (4) iz ekstrakta se odvaja propan koji prolazi kroz odvajač vode (5) i kompresor (6), te se nakon ukapljivanja u (7) vraća u ekstraktor (1). Sa dna stripera (4) izlazi deasfaltirano ulje. Bituminozne tvari uklonjene sa dna ekstraktora (1) zagriju se u peći i odvode u striper (3) u kojemu se iz njih kao i u (4) vodenom parom uklanja propan. Sva količina obnovljenog propana sakuplja se i upotrebljava ponovno za ekstrakciju u koloni (1). Sa dna stripera (3) izlazi bitumen (asfaletni).

Dakle, deasfaltacija vakuumskog ostatka je za uljne destilate rafinacijski postupak, ali proizvodni postupak za dobivanje važnog rafinerijskog proizvoda, bitumena.

<u>Bitumen</u> je viskozna kapljevina ili čvrsta tvar koja se sastoji uglavnom od ugljikovodika i njihovih derivata (aromatskih heterocikličkih spojeva) koji su topljivi u CS_2; pretežito je nehlapljiv a pri zagrijavanju postupno omekšava. Crne je ili smeđe boje, otporan je na vodu i ima dobra svojstva adhezivnosti. Osim što se dobiva iz nafte, nalazi se kao prirodna naslaga

(bituminozni škriljevci, bituminozni ugljen) i kao sastojak prirodnog asfalta.
Asfalt je prirodna mehanička mješavina bitumena s odgovarajućim omjerom čvrste mineralne tvari, mineralnog agregata. Asfalt se naravno može i proizvesti. (U američkoj literaturi riječ *asphalt* je naziv za bitumen).

Prirodni bitumeni bili su poznati i upotrebljavali su se u pripremi građevinskog mortara i kao zaštita od vode prije 5 000 godina. Naslage i prodori koji se kreću od kapljevitog bitumena, koji sadrži relativno malo mineralnih tvari, do bituminoznih stijenja s malim sadržajem bitumena, dosta su raspostranjeni u nizinama Indusa, Euphrata i Nila.
Početkom moderne industrije bitumena smatra se otkriće brojnih naslaga asfalta u Njemačkoj, Francuskoj i Švicarskoj (1721.-1735.). Komercijalni razvoj bio je veoma spor i vrlo je malo učinjeno do 19. stoljeća. Veliki impuls dogodio se oko 1840. godine kada je iz Trinidada u Englesku dopremljena prva komercijalna pošiljka bitumena, ali razvoj je i dalje bio spor sve dok se bitumen nije počeo dobivati kao destilacijski ostatak nafte i upotrebljavati kao sredstvo za prekrivanje cesta (alternativa katranu iz ugljena). Velika proizvodnja bitumena u rafinerijama u Engleskoj počela je oko 1919. godine.
Nekoliko prirodnih asfaltnih naslaga imaju komercijalni značaj i upadaju u tri kategorije koje se razlikuju po udjelima bitumena prema mineralnoj tvari:

a) Asfalt iz Trinidadskog jezera (Trinidad - otok u Karipskom moru, ispred Venezuele) najveći je izvor prirodnog bitumena, a sastoji se od smjese bitumena i fino raspodijeljene mineralne tvari zajedno s nešto vode i plina. Rafinirani jezerski („*lake*”) asfalt sadrži oko 55% bitumena, 35% mineralne tvari, 10% organske tvari i nešto hidracijske vode. Točka razmekšanja mu je oko 95 °C.
b) Prirodne asfaltne stijene sadrže oko 12% bitumena. To su obično vapnenačke stijene impregnirane bitumenom. Osim ovih poznate su i stijene impregnirane bituminoznim pijeskom. Sprašene stijene upotrebljavaju se u smjesi s naftnim bitumenom za proizvodnju mastik asfalta. Za neke svrhe sprašena asfaltna stijena može se sama upotrijebiti, primjerice kao pokrivni materijal za ceste.
c) Asfaltiti su gotovo čisti bitumeni, sadrže 1···2% mineralne tvari i dolaze pod imenom Gilsonit, imaju točku razmekšanja 120···180 °C, a upotrebljava se za izradu nekih lakova i industrijskih proizvoda. Najvažnije naslage su u Utah-u, SAD.

Proizvodnja bitumena. Danas se bitumen proizvodi destilacijom određenih nafti ili naftnih mješavina. Proces proizvodnje izvodi se u dva, a ponekad u tri stupnja. Prvi stupanj je atmosferska destilacija nafte kojom se uklanjaju benzin, petrolej i frakcije plinskog ulja pri najvišoj temperaturi malo iznad 300 °C. Drugi stupanj je vakuumska destilacija atmosferskog ostatka pri kojoj se dobije (vakuumski) ostatak, koji se može odmah upotrijebiti kao bitumen ili se dalje prerađuje u različite proizvode.

Puhani bitumen prizvodi se oksidacijom destilacijskog ostatka. Dio vodika ukloni se u obliku vode što dovodi do polimerizacije i kondenzacije djelomično dehidriranih molekula. Oksidacija je egzoterman proces pa je zagrijavanje potrebno samo u početku da započne reakcija koja se dalje kontrolira podešavanjem brzine puhanja. Puhani bitumen obično se oksidira zrakom pri 200 do 250 °C. Željena tvrdoća postiže se nastajanjem umrežene strukture. Ovaj se bitumen upotrebljava za izradu izolacijskih podova otpornih na morsku vodu, za izolaciju podzemnih rezervoara i sl.

Rezani bitumen (engl. *cut-back* bitumen) je naftni bitumen čija je viskoznost smanjena dodatkom odgovarajućeg hlapljivog otapala, benzina ili petroleja.

Tekući bitumen (engl. *fluxed* bitumen) priprema se dodatkom nehlapljivog razrjeđivača u izravno proizveden naftni bitumen, ima relativno nisku viskoznost a upotrebljava se kao vezivo u cestogradnji.

Bitumeni se dijele u četiri skupine:

1. Cestograđevni bitumeni koji se upotrebljavaju kod izgradnje cesta i autoputova. Karakterizirani su točkama penetracije i razmekšanja (mekšište) (20/30, 30/45, 35/50, 50/70, 70/100, 100/150, 160/220). U ovom nizu jedino se zadnji bitumen može proizvesti bez oksidacije.
2. Industrijski bitumeni koji se proizvode iz vakuumskog ostatka procesom oksidacije, uz dodatak uljnih komponenti. Sadržaj bitumena u smjesi mora biti 60···70%, a sadržaj uljnih komponenti 30···40%. Ovi se bitumeni upotrebljavaju u građevinarstvu za izolacije, izradu krovnih ljepenki, impregnacije, unutarnje zaštite vodovoda, vanjsku zaštitu cjevovoda, za proizvodnju vodootpornih papira, koriste se u elektroindustriji, industriji gume, za izradu premaza, masa za zalijevanje itd. Proizvode se tipovi 75/30, 85/25, 85/40, 95/30, 100/25, 115/15, 125/30.
3. Modificirani (polimerni) bitumeni sadrže 2···10% polimernih dodataka. Polimeri ne smiju znatno povećati viskoznost smjese, a kompatibilnost s bitumenom mora biti zadovoljavajuća

da ne bi došlo do odvajanja faza. Najviše se upotrebljava kopolimer stiren/butadien/stiren (SBS), etilen/vinil-acetat ili ataktni polipropilen. Dodatkom polimera bitumenu se povećavaju elastičnost, savitljivost, postojanost prema opterećenju, indeks penetracije i druga svojstva. Priprema ovih mješavina najčešće se radi izravnim umješavanjem polimera u bitumen (npr. SBS-a pri temperaturi 180···200 °C).

4. Bitumenske emulzije smjese su bitumena (50···70%), vode i 0,5···1% emulgatora, najčešće sapuna. Upotrebljavaju se kod izgradnje cesta i u industriji. Cestograđevne emulzije se raspršuju pri 80 °C, dok industrijske još sadrže i glinu, a upotrebljavaju se za izolaciju krovova i podova te u industriji papira.

Glavna svojstva bitumena su:

- točka penetracije (dubina prodiranja igle određenih dimenzija u točno određenim uvjetima izražena u mm).
- točka razmekšanja određuje se kao temperatura pri kojoj kuglica pri zagrijavanju prođe kroz prsten ispunjen bitumenom (metoda prstena i kugle, PK).

2.2.7.3.3.4. Hidrorafinacija

Vodik se široko upotrebljava za rafinaciju mineralnih baznih ulja zahvaljujući raspoloživosti vodika koji je sporedni proizvod procesa reformiranja benzina. Procesi dorade uljnih destilata vodikom dijele se na hidrorafinaciju (engl. *hydrofining*), blago hidrotretiranje (engl. *mild hydrotreating*) i oštro hidrotretiranje (engl. *hydrocracking*). Hidrorafinacija se upotrebljava za doradu uljnih destilata nakon ekstrakcije otapalima, blaga hidroobrada se koristi u proizvodnji različitih maziva i specijalnih proizvoda kao i za proizvodnju naftenskih ulja dok se oštrom hidroobradom proizvode ulja visokog indeksa viskoznosti.

2.2.7.3.3.5. Aditivi za maziva ulja

Nakon provedbe navedenih rafinacijskih postupaka iz uljnih destilata dobiju se rafinirana bazna ulja koja još uvijek ne zadovoljavaju potpuno zahtjeve težih uvjeta rada motora. Da bi se svojstva ulja (indeks viskoznosti, stinište, otpornost na oksidaciju, otpornost na trošenje itd.) poboljšala baznom ulju dodaju se sintetički kemijski spojevi, *aditivi*. Proces se naziva namješavanje ili legiranje baznoga ulja.

Aditivi su topljivi u ulju, a udjel pojedinih aditiva kao i njihova sveukupna količina u ulju ovise od vrste baznog ulja i iznose od nekoliko promila do preko 20%. Aditivi u mazivim uljima poboljšavaju pojedina prirodna svojstva ulja ili proizvode neka nova svojstva. Jedan te isti aditiv u raznim vrstama ulja neće izazvati isti učinak. Također, nijedan aditiv bez obzira na tip i količinu ne može popraviti svojstva loše rafiniranog baznoga ulja. Na osnovu djelovanja i primjene aditiva razlikuju se sljedeće skupine:

a) Aditivi za poboljšanje (poboljšavala) viskoznosti i indeksa viskoznosti (IV) (engl. *impruveri*)

Dobro rafinirana ulja imaju indeks viskoznosti nešto veći od 100. Znatno veći indeksi (od 150 do 180) postižu se dodatkom aditiva što ovisi o koncentraciji i molekulnoj građi aditiva. Aditivi iz ove skupine su polimeri, npr. polimetakrilati (esteri metakrilne kiseline i viših masnih alkohola), kopolimeri etilena i propilena, poliizobutilen i još neki. Aditivi imaju veći učinak na uljima visokog indeksa pa se stoga obično primjenjuju za poboljšanje viskoznosti dobrih baznih ulja, najčešće u količini od 0,5 do 5%. Budući da se dodatkom ovih aditiva ulju povećava i viskoznost, oni se radije upotrebljavaju za legiranje manje viskoznih ili multigradacijskih ulja.

Mehanizam djelovanja impruvera, npr. polimetakrilata, temelji se na promjeni konformacije polimernih molekula promjenom temperature. Pri radu motora temperatura se mijenja od -40 do +180 °C. Porastom temperature viskoznost ulja jako se smanjuje, ali istovremeno se mijenja konformacija polimernih molekula-aditiva pri čemu se povećava prosječna dimenzija polimernog klupka, tj. hidrodinamički volumen, i povećava viskoznost ulja. Tako se nadoknađuje smanjenje viskoznosti mazivog ulja. Pri snižavanju temperature promjene viskoznosti su obrnute.

b) Aditivi za sniženje (snižavala) tecišta (*depresanti tecišta*)

Deparafinacijom baznoga ulja stinište ulja se snizuje (ispod -18 °C), ali pošto nije moguće potpuno ukloniti dugolančane parafinske ugljikovodike daljnje sniženje stiništa postiže se dodatkom aditiva. Čvrsti parafini su pri normalnim temperaturama otopljeni u uljima, dok se pri niskim temperaturama iz njih mogu izlučiti. Izlučuju se u obliku igličastih kristala koji se međusobno povezuju tvoreći neku vrstu spužvaste strukture ispunjene uljem (gelom), pa ulje prestaje teći. Kada se kristali parafina započnu izlučivati iz ulja aditivi na njihovoj površini

stvaraju neku vrstu zaštitnog filma sprječavajući tako njihovo povezivanje, ali ne i kristalizaciju. Međutim, nastaju samo vrlo sitni kristali koji nemaju veliku koheziju i njihov rast je ograničen djelovanjem polimernih aditiva.

Kao depresori stiništa upotrebljavaju se kopolimer etilena i vinil-acetata te polimetakrilati, a uljima se dodaju u količinama od 0,05 do 1 mas. %. Snizuju stinište ulja za 15···20 °C, a nekad i do 30 °C tako da je podmazivanje učinkovito i pri vrlo niskim temperaturama (od -30 °C do -40 °C).

c) Aditivi za sprječavanje oksidacije (*antioksidanti*)

Svi ugljikovodici reagiraju s kisikom ako su u kontaktu sa zrakom pri dovoljno visokim temperaturama kroz dovoljno dugo vrijeme. Motor s unutarnjim izgaranjem idealan je stroj za oksidaciju, jer se u njemu motorno ulje intenzivno miješa sa zrakom često pri visokim temperaturama i kroz dugo vrijeme, tj. između dvaju perioda izmjene ulja. Proces oksidacije ubrzava se porastom temperature, ali ga pospješuje i katalitičko djelovanje željeza, bakra, titana, mangana i nikla, naročito aktivnih katalizatora oksidacije. Sve to rezultira toplinskom oksidacijom ulja. Oksidacija ugljikovodika vremenski je proces tijekom kojega se spajanje s kisikom događa postupno, pojedini ugljikovodici pritom mijenjaju svoju kemijsku strukturu i u raznim fazama toga procesa prelaze u oksidacijske produkte. Smatra se da u prvoj fazi oksidacije ugljikovodika nastaju peroksidi koji kataliziraju daljnji tijek oksidacije. Oksidacija ugljikovodika odvija se radikalnim mehanizmom i shematski se može prikazati na sljedeći način:

$$\text{Parafinski ugljikovodik} \xrightarrow{\text{kisik}} \text{alkohol} \xrightarrow{\text{kisik}} \text{aldehid} \xrightarrow{\text{kisik}} \text{kiselina}$$

Jedan od konačnih produkata oksidacije parafinskih ugljikovodika su organske kiseline koje daljnjom oksidacijom prelaze u kiseline slične masnima, npr. stearinsku ili pak u složene oksi kiseline. Uz kiseline nastaju i drugi spojevi. Kiseline male molekulne mase (mravlja, octena) djeluju veoma korozivno na neke metale, dok oksi kiseline prelaze u viskozne produkte topljive u ulju i doprinose povećanju viskoznosti. Slični produkti nastaju također oksidacijom naftenskih ugljikovodika. Aromatski ugljikovodici oksidiraju se najlakše, a njihovi oksidacijski produkti su smolaste tvari i talozi netopljivi u ulju.

Inhibitori oksidacije usporavaju, odnosno zaustavljaju oksidaciju ugljikovodika u mazivim uljima. Smatra se da oni u početnoj fazi oksidacije sprječavaju nastajanje peroksida (autooksidaciju), odnosno razgrađuju ih i na taj način isključuju njihov katalitički utjecaj. Inhibitori oksidacije su organski i organo-metalni spojevi topljivi u ulju: sumporovi spojevi (tioli i sulfidi), organofosforni spojevi (alkil- i arilfosfiti, lecitin), sulfo-fosforni spojevi (ditiofosforne kiseline), aromatski sekundarni amini i supstituirani fenoli (npr. 2,6-diterc-butilfenol). Aditivi za sprječavanje oksidacije dodaju se uljima u količini 0,1···0,5%.

d) Aditivi za sprječavanje korozije (*inhibitori*)

Ovi su aditivi naročito važni za cirkulacijska ulja (u prvom redu turbinska) i motorna ulja. U cirkulacijskim uređajima za podmazivanje parnih turbina često su prisutne znatne količine vode koje dovode do korozije metalnih površina. Metal kemijski reagira s kisikom (iz vode) prelazeći pritom u oksid smeđe boje, tzv. „hrđu“. Osim „hrđe“ pojavljuje se još jedan oblik korozije. Naime, u cilindrima motora pri izgaranju goriva nastaju sumporna i sumporasta kiselina, koje izravnim nagrizanjem metalnih površina uzrokuju korozijsko trošenje. Antikorozijski aditivi imaju zadatak spriječiti oba tipa korozije, tj. stvaranje hrđe i agresivno djelovanje kiselina. Aditivi koji sprječavaju prvi tip korozije nazivaju se još inhibitori korozije. To su polarni spojevi (površinski aktivne tvari) čije molekule na metalnim površinama tvore monomolekulne ili višemolekulne filmove, odnosno barijeru protiv vode i kisika sprječavajući njihov izravan dodir s metalom. Tvari koje sprječavaju nastajanje hrđe su esteri (npr. butil stearat, butil naftenat), dušikovi spojevi (aromatski amini), organski fosforni spojevi (npr. di-stearil fosfat, di-oktil fosfat), metalni sapuni (npr. aluminijev stearat). Među ovim spojevima ima i takvih, koji istovremeno sprječavaju stvaranje hrđe i neutraliziraju kiseline pa se nazivaju *neutralizacijski aditivi*.

e) Aditivi za održavanje čistoće motora (*detergenti-disperzanti*)

Ovi aditivi imaju funkciju da u ulju dispergiraju, tj. fino razdijele produkte nastale oksidacijom ulja (netopljive smole, čađu) držeći ih suspendirane (u lebdećem stanju) u ulju i sprječavajući ih da se istalože na stapnim prstenovima, stijenkama cilindra i uopće na nepoželjnim mjestima u motoru. Brojni spojevi mogu djelovati kao disperzanti, npr. aluminijski naftenati, metalni fenolati (Ca, Mg, Ba), sulfonati alkalnih i zemno-alkalnih metala, tj. općenito površinski aktivne tvari.

f) Aditivi za pojačanje uljnog filma (EP aditivi)

Uvođenje hipoidnog zupčanika u automobilsku industriju zahtijevalo je maziva koja će stvarati mazive filmove u uvjetima podmazivanja pod ekstremno visokim tlakovima (engl. *extreme pressure*, EP). To se postiže EP aditivima koji kemijski djeluju na metalne površine, aktivni su pri visokim temperaturama, a najčešće su to spojevi sumpora, klora ili fosfora. Blagi aditivi za pojačanje uljnog filma djelotvorni su pri nižim tlakovima, nazivaju se još agensi za mazivost. Adsorbiraju se na metalnim površinama u obliku orijentiranih filmova, ali za razliku od EP aditiva ne reagiraju kemijski s površinom. To su olovni sapuni masnih kiselina, olovni naftenati ili olovni sulfidi.

g) Aditivi protiv pjenjenja (*antipjenila*)

Uvjeti podmazivanja većine cirkulacijskih uređaja takvi su da dovode do intenzivnog pjenjenja ulja, pa je važno iz ulja ukloniti mjehure zraka. Naročito su osjetljiva hidraulička ulja kod kojih intenzivno pjenjenje može dovesti do gubitka prijenosa snage. Sklonost nastajanju pjene tim je veća što je ulje viskoznije, a još veća ako ulje sadrži neke aditive. Kao vrlo djelotvorni aditivi za sprječavanje pjenjenja pokazala su se sintetička polimerna silikonska ulja i to već u vrlo malim količinama, od 0,0001 do 0,003%.

h) Multifunkcijski ili višenamjenski aditivi

Ovi aditivi mogu istovremeno poboljšati više svojstava maziva. Sastavljeni su iz jedne kemijske supstancije ili su smjesa različitih aditiva (tzv. paketi aditiva), koji jedan drugoga dopunjuju u svom djelovanju na maziva. Najznačajniji iz ove skupine dodataka su Zn-dialkilditio-fosfati koji istodobno djeluju protiv trošenja i kao antioksidanti, poboljšavaju otpornost maziva prema trenju, sprječavaju koroziju a imaju i detergentno svojstvo.

2.2.7.3.4. Mineralna maziva ulja

Mineralna maziva ulja proizvode se iz nafte, za razliku od trigliceridnih i sintetičkih mazivih ulja. Područje znanosti koje proučava trenje, trošenje i podmazivanje naziva se tribologija (grč. *tribos* je trljanje). Trenje i njegove štetne posljedice djelotvorno sprječava ili umanjuje mazivi film među tarnim površinama. Tarne površine su potpuno razdvojene slojem maziva, a

formirani postojani uljni film priječi trošenja površina. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva mazivih ulja su:

Viskoznost, glavno svojstvo maziva, predstavlja unutarnji otpor kretanju (tečenju) slojeva kapljevine. Za dobro podmazivanje treba upotrijebiti mazivo ulje odgovarajuće viskoznosti. Veća opterećenja podmazivanih površina zahtjevaju viskoznija maziva, dok veće brzine relativnog kretanja trebaju manje viskozna maziva. Viskoznost njutnovskih kapljevina, u koje spadaju maziva ulja, ovisi o temperaturi i tlaku. Viskoznost mazivih ulja određuje se prema metodama propisanim normama. SI jedinica za viskoznost je Pas.

Indeks viskoznosti, IV (engl. *Viscosity Index*), relativni je broj koji pokazuje kako se viskoznost mijenja promjenom temperature. Prvu metodu opisivanja temperaturne ovisnosti viskoznosti mazivih ulja, koja se još i danas upotrebljava, predložili se E. Dean i G. Davis (1929.) kao indeks viskoznosti. Oni su ulju dobivenom iz pensilvanijske nafte (parafinske baze) pridružili indeks 100 (najmanja promjena) a ulju iz Gulf Coast nafte (naftenske baze) nula (najveća promjena). Prema ovim referentnim uljima utvrdili su skalu, a sva ostala ulja imaju indekse viskoznosti između referentnih vrijednosti i određuju se grafički putem. Danas se modernim tehnologijama (hidrokrekiranjem i hibridnim procesima) proizvode ulja indeksa viskoznosti većih od 100, tj. 115···145.

Stinište (tecište) (engl. *pour point*) je temperatura pri kojoj ulje tijekom hlađenja prestaje teći. Podatak je važan za podmazivanje pri niskim temperaturama. Određuje se normiranom metodom.

Plamište je temperatura pri kojoj se pare ulja prvi put zapale pri stalnom zagrijavanju u posebnoj posudi i približavanju otvorenog plamena. Plamište je svojstvo važno za skladištenje ulja. Kod svježih motornih ulja plamište je 200···250 °C, a kod rabljenih ulja znatno niže zbog razrjeđenja ulja gorivom pa je pokazatelj istrošenosti ulja. Plamište se određuje normiranom metodom.

Ukupni bazni broj (engl. *Total base number*, TBN) pokazatelj je alkaličnosti ulja (sadržaja svih alkalnih sastojaka u ulju), izražava se u mg KOH/g ulja. Tijekom upotrebe ulja ovaj se broj smanjuje, a donjom granicom smatra se vrijednost baznog broja 0,1. TBN pokazuje sposobnost ulja da neutralizira štetne kisele sporedne produkte nastale izgaranjem goriva u motoru, odnosno istrošenost aditiva.

Ukupni kiselinski broj (engl. *Total acid number*, TAN) je ukupni sadržaj slobodnih kiselina u ulju. Izražava se u mg KOH/g ulja. Pokazatelj je oksidacijske razgradnje ulja do koje dolazi tijekom rada.

Oksidacijska stabilnost pokazatelj je istrošenosti ulja, odnosno „starenja ulja“ do kojega dolazi zbog izloženosti ulja visokim temperaturama i djelovanju kisika. Kao rezultat reakcija oksidacije i polimerizacije nastaju kiseline i smolasti spojevi, koji su u početku topljivi u ulju a daljnim starenjem ulja izdvajaju se kao talog.

U komercijalnoj praksi mineralna ulja dijele se prema namjeni na motorna ulja (za vozila) i industrijska ulja (za strojeve), a rabe se i maziva za brodske motore i uređaje, maziva za željeznice, maziva za avijaciju, poljoprivredne strojeve i dr.

2.2.7.3.4.1. Motorna ulja

Motorna ulja upotrebljavaju se za podmazivanje cilindara svih vrsta motora s unutarnjim izgaranjem, tj. benzinskih i dizelskih motora svih vrsta i tipova. Potrebnu viskoznost ulja određuju konstrukcijske karakteristike motora, uvjeti rada i opterećenje motora. Uvjeti vožnje koje nameću promet, cesta i klima opterećuju motor i utječu u velikoj mjeri na njegov vijek trajanja. Npr. hladni start zimi, vožnja u gustom gradskom prometu („*stop and go*“), vožnja pregrijanim motorom te duga i brza vožnja djeluju vrlo nepovoljno na motor i pospješuju njegovo trošenje. Posljedice se ublažavaju podmazivanjem motora koje mu osigurava bezprijekoran rad uz punu snagu i ekonomičnost. Motorna ulja moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve: podmazivost, hlađenje, brtvljenje, zaštitu od korozije, održavanje čistoće motora, kompatibilnost s brtvama i metalima, optimalan odnos viskoznosti i različitih temperatura pri kojima motor radi, toplinsku stabilnost i sl.
Motorna ulja klasificiraju se prema viskoznosti, tzv. SAE (Society of American Automotive Engineers) klasifikaciji, u skupine sljedećih oznaka:

Zimska ulja: 5 W, 10 W, 15 W, 20 W, 25 W

Ljetna ulja: 20, 30, 40, 50, 60

Ovisnost viskoznosti ulja o temperaturi određivana je prema SAE normama pri trima temperaturama i to: 0 °F (-17,8 °C), 100 °F (37,8 °C) i 210 °F (98,9 °C). Prema

međunarodnim ISO normama napuštena je temperaturna skala u °F pa se viskoznost ulja određuje pri -20 °C, 40 °C i 100 °C.

Viskoznost zimskih ulja (engl. *winter*, W) pri -20 °C treba biti takva da osigurava start motora pri niskim temperaturama. Primjerice, ulje oznake SAE 5 W zadovoljava primjenu pri vanjskim temperaturama nižim od -30 °C. Ljetnim uljima viskoznost se određuje pri 100 °C, a zadovoljavaju sve uvjete podmazivanja pri visokim temperaturama. Primjerice, ulje oznake SAE 30 zadovoljava primjenu pri vanjskim temperaturama od nula do +30 °C. Motorna ulja koja zadovoljavaju samo zimske ili ljetne uvjete jesu jednogradna (monogradna) ulja za razliku od multigradnih ili višesezonskih ulja (na pr. SAE 20W-40, SAE 15W-50) koja imaju vrijednost viskoznosti prema normama obaju ulja. Primjerice, ulje SAE 15W-50 pri niskim temperaturama ima karakteristike zimskog motornog ulja SAE 15W, a na radnoj temperaturi ponaša se kao jednogardno motorno ulje gradacije SAE 50.

Temperatura u motoru mijenja se od temperature okoline (primjerice -15 °C zimi) do temperature ulja u koritu motora, ovisno o tipu motora, od 80 °C do 150 °C. Da bi se olakšalo pokretanje motora pri niskim temperaturama, nužno je upotrijebiti motorno ulje vrlo niske viskoznosti. Zagrijavanjem motora zagrijava se i motorno ulje, smanjuje mu se viskoznost pa takvo ulje nije u stanju osigurati ispravno podmazivanje (dovoljno čvrsti mazivi film). To znači da za siguran rad motora pri povišenim radnim temperaturama odgovara motorno ulje više viskozne gradacije, ali takvo ulje otežava start motora. Ovi problemi uklanjaju se upotrebom multigradnih ulja koja imaju visoke indekse viskoznosti (110···150) tako da im se viskoznost ulja ne mijenja (ili malo mijenja) promjenom temperature.

Klasifikacija ulja prema viskoznostima ne definira dovoljno primjenu ulja, jer ne uzima u obzir sljedeće vrlo utjecajne značajke:

- konstrukcijske karakteristike motora (količinu uljnog punjenja, broj okretaja motora, broj brtvila, itd.)
- uvjete rada motora (gradska vožnja, ljetna odnosno zimska vožnja, vožnja autocestama itd.)
- vrstu goriva

SAE klasifikacija stoga je dopunjena API *„servisnom klasifikacijom“* koju je razvio Američki institut za naftu (American Petroleum Institute), a koja je zasnovana na zahtjevima spomenutih značajki. Prema ovoj klasifikaciji motorna ulja dijele se na:

1. ulja namijenjena benzinskim motorima
2. ulja namijenjena dizelskim motorima

Svaka od ovih skupina ima podskupine koje označavaju težinu eksploatacije. Što je slovo u abecednom redu dalje to su uvjeti eksploatacije teži.

SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SJ, SL, SM – za benzinske motore

CA, CB, CC, CD, CE, CF, CF-2, CF-4, CG-4, CH-4, CI-4 – za dizelske motore

Ulja oznake SA, SB i SC (S-*service*) zastarjela su i nisu više u upotrebi. To su ulja za motore koji rade u vrlo blagim uvjetima i ne sadrže aditive. Ulja oznake SD su za strože radne uvjete benzinskih motora proizvedenih od 1968. do 1970. godine, sadrže aditive protiv habanja, korozije i oksidacije. Oznaka SL odnosi se na ulja za motore proizvedene nakon 2001. godine i SM za motore proizvedene nakon kraja 2004.

Ulja oznake CA i CB (C-*commercial*) za dizelske motore također su zastarjela i više se ne proizvode; oznaka CC je za motore proizvedene od 1961. do 1970. Godine; CF-2 je ulje za dvotaktne dizelske motore proizvedene od 1994. koji još uvijek mogu koristiti gorivo s više od 0,5% sumpora; CH-4 je oznaka ulja za jako opterećene visokoturažne četverotaktne turbo dizelske motore proizvedene od 1998., ali uz naglašeni zahtjev za smanjenim sadržajem sumpora (< 0,5%). Oznaku CI-4 imaju ulja za četverotaktne brzohodne dizelske motore s turbo pretpunjenjem, proizvedene od 2002. godine, posebno prilagođena upotrebi u teškim kamionima za vožnju na autocesti.

Motorna *ulja za dizelske motore* mogu se upotrebljavati za motore vozila ili za stabilne motore u industriji i brodarstvu. I jedna i druga služe za podmazivanje cilindara i drugih dijelova dizelskih motora svih vrsta i tipova.

Za brodske dizelske motore koji kao gorivo upotrebljavaju teško loživo ulje razvijena su specijalna motorna ulja. Glavna svrha ovih ulja je da smanjuju visoki stupanj korozijskog trošenja pa mogu biti čista mineralna ulja s otopljenom većom količinom aditiva za

neutralizaciju kiselina ili emulzija mineralnog ulja u vodi koja također sadrži otopljene tvari za neutralizaciju kiselina.

Osim osnovnih klasifikacija motornih ulja u svijetu postoji priličan broj dodatnih specifikacija pojedinih proizvođača motora po kojima se definira i ocjenjuje kvaliteta motornoga ulja (npr. MIL-specifikacija američke vojske, DEF-engleske i francuske vojske), kao i vlastite specifikacije proizvođača: Ford, MAN, BMW, Daimler Chrysler (Merzedes-Benz), Opel, VOLVO, Volkswagen i dr.

2.2.7.3.4.2. Industrijska maziva ulja

Industrijska ulja upotrebljavaju se za podmazivanje strojeva, a po svojstvima su prilagođena vrsti strojeva i uređaja.
Ulja za mjenjače i diferencijale (zupčanike) smanjuju trošenje i oštećenja pri velikim pritiscima. Maziva za otvorene zupčanike su ulja vrlo visoke viskoznosti.

Cirkulacijska ulja obuhvaćaju naročito kvalitetna turbinska ulja, hidraulička ulja i kompresorska ulja. *Turbinska ulja* namijenjena su za kontinuiranu cirkulaciju pri razmjerno visokoj temperaturi i uvjetima koji pogoduju oksidaciji ulja. Stoga, u prvom redu moraju biti otporna na oksidaciju, koroziju i pjenjenje. Podmazuju ležajeve parnih i plinskih turbina, te strojeve s električnim ili turbinskim pogonom (generatore, kompresore, crpke).

Kompresorska ulja upotrebljavaju se za podmazivanje zračnih i rashladnih kompresora. Ova ulja moraju biti otporna na visoku temperaturu koja nastaje uslijed kompresije, imati izvrsnu oksidacijsku stabilnost, dobra antikorozijska svojstva i dobro podnositi visoka opterećenja.

Hidraulička ulja upotrebljavaju se u hidrauličkim sustavima kao hidraulički medij. Zahtjeve za kvalitetom ovih ulja definiraju konstruktori hidrauličke opreme, proizvođači klipnih, krilnih i zupčastih crpki.

Cilindarska ulja uglavnom se upotrebljavaju kod parnih strojeva za smanjenje trenja među kliznim površinama klipova i cilindra. Ulja su vrlo viskozna, imaju funkciju brtvljenja.

Strojna ulja upotrebljavaju se za vanjsko podmazivanje raznih strojeva koji rade s potpunim gubitkom ulja. Strojna ulja niskih viskoznih gradacija su vretenska ulja, a srednjih i teških gradacija ležišna ulja.

Vazelinska ulja su vretenska i lagana strojna ulja obrađena posebnim postupkom rafinacije kojim su uklonjene obojene tvari. Razlikuju se tehnička i medicinska (ili bijela) ulja.

Izolacijska ulja primjenjuju se za punjenje transformatora, električnih sklopki, električnih kondenzatora i kablova i uopće za izolacijske svrhe u elektrotehnici.

Ulja za obradu metala („ulja za hlađenje“) upotrebljavaju se kod raznih faza obrade metala (za bušenje - uljne emulzije; za glodanje, rezanje navoja - ulje s dodatkom sumpora, itd.), kao sredstva za hlađenje alata i materijala.

Ulja za toplinsku obradu upotrebljavaju se pri kaljenju, temperiranju i napuštanju kalupa.

Valjaonička ulja primjenjuju se pri hladnom valjanju čeličnih, bakrenih i aluminijskih limova raznih debljina. Koriste se nisko viskozna mineralna ulja i ulja za bušenje.

Ulja za tekstilne strojeve ili tekstilna ulja su lagana ulja specijalno podešena za podmazivanje raznih strojeva u tekstilnoj industriji. Uglavnom se razlikuju: ulja za igle, ulja za reduktore tekstilnih strojeva, zaštitne ili antikorozijske tekućine (služe za privremenu vanjsku zaštitu raznih strojeva i metalnih površina).

Zaštitna ili antikorozijska motorna ulja imaju pojačane antikorozijske funkcije, a zaštita su za motore kada su izvan upotrebe.

Zaštitne ili antikorozijske masti su tehnički vazelini koji se primjenjuju za vanjsku antikorozijsku zaštitu metalnih površina.

2.2.7.3.4.3. Mazive masti

Mazive masti su polu tekuća ili polu čvrsta maziva koja se primjenjuju za podmazivanje dijelova mehaničkih sustava tamo gdje kapljevita maziva ne zadovoljavaju. Masti su smjese dobivene ugušćivanjem mazive uljne komponente odgovarajuće viskoznosti s ugušćivalom (sapunom ili glinom). Prema vrsti sapuna dispergiranog u mineralnom ulju razlikuju se:

kalcijeve masti (za ležajeve), litijeve (višenamjenske, na vozilima se uglavnom primjenjuju Li-masti oznake), natrijeve (za kotrljajuće ležajeve, kuglične, kotače i el. uređaje), aluminijeve masti, itd.

Mazive masti dijele se obzirom na konzistenciju (čvrstoću), tzv. NLGI klasifikacija (*National Lubrication Grease Institute*), koja se definira mjerenjem penetracije, tj. prodiranjem konusa određene težine u uzorak pri temperaturi 25 °C u vremenu od 5 s. Klasifikacijom su obuhvaćene sljedeće mazive masti:

NLGI broj	Penetracija u 0,1 mm (ASTM)	Opis masti
000	445···475	polutekuća
00	400···430	polutekuća
0	355···385	vrlo mekana
1	310···340	mekana
2	265···295	srednje mekana
3	220···250	srednja
4	175···205	tvrda
5	130···160	vrlo tvrda
6	85···115	iznimno tvrda

2.2.7.3.4.4. Maziva za avijaciju

Ova su maziva prilagođena specifičnim zahtjevima tj. podmazivanju u širokom području temperatura.

Avionska motorna ulja („avio“-ulja) proizvode se u viskoznim gradacijama

(SAE 30, 40, 50 i 60). Po kvaliteti to su parafinska ulja visokog indeksa viskoznosti nelegirana ili legirana depresantima tecišta, inhibitorima, antikorozijskim aditivima i aditivima protiv pjenjenja.

Avionska turbinska ulja služe za podmazivaje turbomlaznih motora. Moraju imati visoki indeks viskoznosti i nisku isparljivost.

Avionska hidraulična ulja služe za podmazivanje automatskih pilota, uređaja za uvlačenje i izvlačenje kotača, kočnica, krilaca za upravljanje, uređaja za ispuštanje bombi itd. Imaju

nisko stinište, visoki indeks viskoznosti i otpornost prema starenju. Koriste se mineralna i nemineralna ulja, t.j. mineralna ulja za brtvila iz sintetske gume, a nemineralna za brtvila iz prirodne gume.

Univerzalne avionske masti uglavnom su sintetičke masti koje udovoljavaju mazivim svojstvima u području od -50 do 150 °C. Otporne su na djelovanje vlage, antikorozivne su i antioksidacijske.

Avionske masti za niske i visoke temperature.
Avionska EP mast – za podmazivanje prijenosnika, lanaca, ležajeva stajnih trapova itd.

2.2.7.3.5. Sintetička bazna ulja

Sintetička bazna ulja spojevi su definirane kemijske strukture dobiveni sintetskim metodama. Obično imaju optimalna svojstva podmazivanja za određene primjene. U većini slučajeva imaju bolja maziva svojstva nego mineralna ulja te veliku toplinsku i oksidacijsku postojanost, dakle imaju dulju trajnost čak pri otežanim primjenskim uvjetima. Nedostatak im je visoka cijena, mnogostruko viša od cijene mineralnih ulja. Primjerice, fluorirani alkilni eteri skuplji su čak 400···600 puta tako da se sintetička maziva ulja upotrebljavaju samo u slučajevima gdje su neophodno potrebna.
Prema kemijskoj strukturi sintetička maziva ulja razvrstavaju se kao:

- oligomerni ugljikovodici poli(α-olefini), PAO
- esteri dikarbonskih kiselina
- polioli, uključivo silikonski i fluorirani eteri.

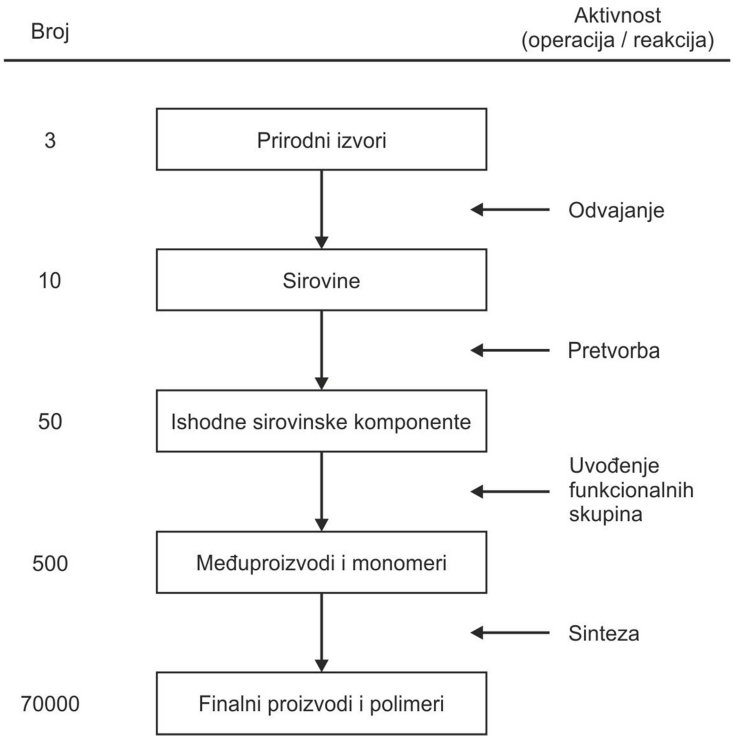
<u>Oligomerni ugljikovodici</u> su maziva koja se dobivaju oligomerizacijom viših α-olefina koji sadrže 6···12 C atoma u molekuli. Viši α-olefini proizvode se najčešće oligomerizacijom etilena. Ova maziva imaju indeks viskoznosti iznad 135, ne sadrže sumporove i dušikove spojeve niti druga onečišćenja. Najviše se upotrebljavaju u zrakoplovstvu, ali sve više i u osobnim automobilima.
Maziva na temelju oligomernih alkil-benzena dobivaju se alkiliranjem benzena s višim olefinima. Najviše se upotrebljavaju za podmazivanje rashladnih uređaja.

Esteri dikarbonskih kiselina. Najčešće se priređuju esteri adipinske, ftalne i piromelitne kiseline s linearnim višim alkoholima. Imaju dobru mazivost, toplinsku postojanost i biorazgradljivi su. Nedostatci su im mala hidrolitička stabilnost i reakcije s metalima. Esteri dikarbonskih kiselina i više valentnih alkohola (npr. pentaeritritola), osim velike toplinske i oksidacijske postojanosti imaju izvrsna niskotemperaturna svojstva, viskoznost i indeks viskoznosti.

Polieterna sintetička maziva. Najčešće su to oligomeri etilen-oksida (biorazgradljivi), propilen-oksida (stiništa do -65 °C, indeksa viskoznosti od 200 do 400) i fenilen-oksida (velike toplinske postojanosti i otpornosti na radioaktivno zračenje). Silikonska maziva ulja imaju široki raspon viskoznosti i najviše indekse viskoznosti, niska stiništa, hidrofobne su i neutralne kapljevine.

3. PROCESI PROIZVODNJE SIROVINSKIH KOMPONENATA ZA ORGANSKU SINTEZU

Prema strukturi organske kemijske industrije (proizvodnoj piramidi) prikazanoj na slici 3.1 iz prirodnih izvora (engl. *natural sources*) (nafte, prirodnoga plina i ugljena) postupcima odvajanja proizvode se velike količine ograničenog broja sirovina (engl. *raw materials*) (npr. lakog benzina) za potrebe kemijske industrije. Ove sirovine prevode se tehnološkim procesima u ishodne sirovinske komponente (engl. *base materials*), (npr. etilen, $C_3 \cdots C_4$ olefine, BTX aromate, sintezni plin, acetilen). Kemijskim procesima uvode se u ishodne komponente različite funkcionalne skupine i dobiva se veći broj (oko 500) međuproizvoda i monomera (npr. alkohola, aldehida, ketona, kiselina, nitrila, amina, klorida). Procesima sinteze iz međuproizvoda i monomera proizvodi se veliki broj (preko 70 000) proizvoda i polimera visoke funkcionalnosti i velike komercijalne vrijednosti (npr. otapala, deterdženti, plastika, bojila, lijekovi i dr.).



Slika 3.1. Struktura organske kemijske industrije (Proizvodna piramida)

Dakle, ishodne komponente dobivaju se iz petrokemijskih (prirodnog plina, ukapljenog plina, rafinerijskih plinova, naftnih derivata) ili iz nepetrokemijskih sirovina (ugljena). Iz prirodnoga plina proizvodilo se 1970. godine 25% petrokemikalija (uglavnom metana i etana), 20% iz

ukapljenog naftnog plina (uglavnom propilena i butilena), 10% (etana, etilena) iz rafinerijskih plinova, a ostatak 45% iz ugljena i biomase. Danas se 95% organskih kemikalija dobiva iz nafte i plina, a ostatak iz ugljena (u opadanju) i obnovljive biomase (u porastu).

Osnovne sirovinske ili ishodne komponente za organsku sintezu su:

1) Alkani (parafini)
2) Alkeni (olefini)
3) Acetilen (etin)
4) Aromati
5) Sintezni plin (smjesa $CO + H_2$)

3.1. PROIZVODNJA ALKANA

3.1.1. Niži alkani, $C_1 \cdots C_5$

Niži alkani proizvode se:

1) iz prirodnoga plina
2) iz rafinerijskih plinova
3) ne-rafinerijskim postupcima krekiranja (iz LPG-a i lakog benzina)

Glavna sastavnica prirodnoga plina, neovisno o porijeklu plina, je metan što je vidljivo iz tablice 3.1. Uz metan, od nižih alkana tu su još plinovi etan, propan i butan. Pentan i alkani viši od pentana spadaju u red benzinskih ugljikovodika i označeni su kao C_{5+} alkani. Odvajanje alkana iz prirodnoga plina opisano je kod prerade prirodnoga plina.

Tablica 3.1. Sastav prirodnoga plina iz različitih izvora

Sastav / vol. %	Slochteren (suhi)	Leman Bank (suhi)	Libyan (kondenzirani)
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	/

Danas je posebno interesantan prirodni plin iz škriljevaca za proizvodnju jeftinog etana (>16%) i zatim etilena kao ključne sirovine za polietilen (PE) i poli(vinil-klorid) (PVC), tako da se u Americi predviđa „renesansa“ plastičarske industrije na ovoj bazi.

U tablici 3.2 prikazan je sastav rafinerijskih plinova koji sadrže niže alkane, a dobivaju se kao jedan od produkata u procesima primarne ili sekundarne prerade nafte, tj.:

1. Atmosferskom destilacijom nafte kao najhlapljivija frakcija koja sadrži glavninu plinova ishodno otopljenih u nafti, od metana do butana i ponekad izopentana. Njihov sastav i volumen ovise o porijeklu nafte.
2. Katalitičkim reformiranjem (npr. *Powerformingom*, *Platformingom*) dobivaju se plinovi koji sadrže samo zasićene ugljikovodike s prevagom propana, *n*-butana i izobutana, a bogati su vodikom. Njihov sastav mijenja se u skladu s uvjetima reformiranja i sastavom sirovine koja se reformira.
3. Katalitičkim krekiranjem (FCC) dobivaju se rafinerijski plinovi koji su pretežito smjesa nezasićenih (etilena, propilena, izobutilena, *n*-butilena) i zasićenih ugljkovodika (metana, etana, propana, butana). Nastaje također nešto butadiena i izoprena, a pri vrlo oštrim uvjetima krekiranja i nešto acetilena.
4. U toplinskom procesu loma viskoznosti (nije naveden u tablici 3.2) nastaje smjesa plinova koja sadrži vodik, metan i etan, ali i plinovite alkene (olefine).
5. U toplinskom procesu "koksiranja" (nije naveden u tablici 3.2) nastali rafinerijski plin sadrži pretežito olefinske komponente, ali također metan i UNP.
6. Procesom hidrokrekiranja nastaje plinoviti produkt koji sadrži samo zasićene ugljikovodike (metan, etan, propan, butane) i nešto vodika.
7. Parnim krekiranjem lakog benzina ili teže sirovine (plinskog ulja) dobiva se smjesa alkana i olefina u kojoj prevladavaju olefini.
8. Procesom hidrorafinacije nastaje rafinerijski plin koji sadrži lake zasićene ugljikovodike, uglavnom metan i etan, te nešto vodika.

Sastav i iskorištenje rafinerijskih plinova dobivenih u različitim tehnološkim procesima različiti su, a ovise također o uvjetima provedbe pojedinog procesa. Ako se iz rafinerijskog plina koji je smjesa plinova žele odvojiti pojedinačne sastavnice, smjesu treba prevesti u kapljevinu nakon čega se ista odvaja frakcijskom destilacijom.

Tablica 3.2. Sastav tipičnih rafinerijskih plinova

Sastav / mas. %	Atmosferska destilacija	Reformiranje (Powerforming)	Katalitičko krekiranje (FCC)	Hidrokrekiranje (Isomax)	Parno krekiranje		Hidrorafinacija
					Laki benzin	Plinsko ulje	
H_2	/	1,5	0,6	1,4	1,2	1,3	3,0
C_1	8,5	6,0	7,9	21,8	17,4	19,6	24,0
C_2	15,4	17,5	11,5	4,4	7,0	3,5	70,0
$C_{2=}$	/	/	3,6	/	33,3	38,0	/
C_3	30,2	31,5	14,0	15,3	0,7	1,0	3,0
$C_{3=}$	/	/	16,4	/	27,0	19,7	/
C_4	45,9	43,5	21,8	57,1	/	/	/
$C_{4=}$	/	/	24,2	/	13,4	16,9	/
i $C_{4=}$	/	/	/	/	/	/	/
iskorištenje / %	9,2	20,0	16,5	14,5	72,8	59,6	3,8

Odvajanjem C_3 / C_4 struje iz rafinerijskih plinova i njenim ukapljivanjem dobiva se ukapljeni naftni plin, UNP (*engl*. LPG). UNP je najčešće smjesa propana i butana približnog sastava 50/50, ali može biti i samo propan ili butan (tablica 3.3).

Tablica 3.3. Sastav ukapljenih naftnih plinova

Sastav / vol. %	Propan	Butan	Smjesa propan / butan
C_2	3,3	< 0,1	1,7
C_3	92,5	13,5	53,0
i-C_4	3,2	35,7	19,4
n-C_4	1,0	49,5	25,3
i-C_5	/	0,8	0,4
n-C_5	/	0,4	0,2
C_6	/	0,1	/
H_2S / ppm	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Merkaptani / ppm	2,4	1,8	2,1

3.1.2. Viši alkani

Viši alkani (parafini) (C_{10}···C_{13}, C_{14}···C_{18}, C_{25}···C_{30}) jedini su kemijski intermedijeri koji se mogu dobiti iz primarnih frakcija nafte, tj. naftnih derivata, jednostavnim fizikalnim postupcima. Komercijalno se primjenjuju dva postupka:

a) selektivna adsorpcija parafina u sintetičkim zeolitima (molekulnim sitima) i to C_{10}···C_{13} parafina iz petroleja, odnosno C_{14}···C_{18} parafina iz plinskoga ulja i

b) deparafinacija baznih ulja kojom se odvajaju C_{25}···C_{30} *n*-parafini (voskovi).

Oba postupka su fizikalni procesi odvajanja temeljem različitih promjera *n*-parafina (manjih od $4{,}9 \cdot 10^{-10}$ m) te izoparafina, naftena i aromata (promjera većih od $5{,}6 \cdot 10^{-10}$ m). U procesu „sijanja“ kroz molekulno sito adsorbent je kristalni Na / Ca alumosilikat koji u strukturi ima unutarnje šupljine u kojima se zaustavljaju samo molekule promjera manjih od $5 \cdot 10^{-10}$ m, odnosno samo *n*-parafini iz odgovarajuće frakcije koja se propušta kroz sito. Ostali ugljikovodici neće se adsorbirati i prolaze kroz sito.

Sirovina (petrolej ili plinsko ulje) propušta se kroz molekulno sito pri stalnom tlaku. Kada završi adsorpcija *n*-parafina u šupljinama sita, u sustav se ubaci inertni plin koji s površine sita ukloni sve spojeve koji nisu adsorbirani. Nakon toga u situ ostanu samo odgovarajući *n*-parafini koji se iz sita uklanjaju pomoću otapala, *n*-pentana. Otapalo s otopljenim *n*-parafinima (rafinatna struja) odlazi u konvencionalne destilacijske kolone gdje se odvaja pentan i dobiva čisti *n*-parafinski proizvod. Postrojenje ima 4 adsorbera s molekulnim sitima koji su povezani paralelno tako da proces radi kontinuirano: jedan uređaj adsorbira, jedan pročišćava, jedan desorbira a jedan je na čekanju ili obnavljanju.
Parafini dobiveni iz petroleja upotrebljavaju se za proizvodnju površinski aktivnih spojeva (npr. linearnog alkilbenzen sulfonata) koji su aktivne komponente u deterdžentima. Parafini izolirani iz plinskoga ulja polikloriraju se radi proizvodnje sekundarnih omekšavala za PVC ili se monokloriraju i potom dehidrokloriraju u *n*-olefine koji se također upotrebljavaju za proizvodnju deterdženata.

3.1.3. Primjena alkana

Primjena nižih i viših alkana kao ishodnih sirovinskih komponenti (osnovnih kemikalija) iz kojih se sintetiziraju druge kemikalije, međuproizvodi ili finalni proizvodi mnogostruka je. Ovdje će se detaljnije prikazati primjena samo nekih alkana.

3.1.3.1. Primjena metana

Metan se najviše konvertira u sintezni plin, zatim u acetilen, cijanovodičnu kiselinu, čađu, ureu, metanol i klorirane derivate metana i to prema sljedećim reakcijama:

<u>Sintezni plin</u>

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$

<u>Acetilen</u>

$2\ CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$

<u>Urea, NH_2CONH_2</u>

$4\ CH_4 + 3\ O_2 \rightarrow 8\ H_2 + 2\ CO_2 + 2\ CO$

$2\ CH_4 + O_2 \rightarrow 4\ H_2 + {}_2CO$

$3\ H_2 + N_2 \rightarrow 2\ NH_3$

$2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$

<u>Cijanovodik</u>

$2\ CH_4 + 3\ O_2 + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$ (1100 °C, Pt-Rh katalizator)

$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3\ H_2$ (1400 °C, Pt-Rh katalizator)

(upotrebljava se za proizvodnju akrilonitrila, adiponitrila i metilmetakrilata, monomera za proizvodnju plastike i sintetskih vlakana)

<u>Čađa</u>

$CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2$ (piroliza pri 1300···1400 °C)

<u>Ugljični disulfid, CS_2</u>

$CH_4 + 2\ S_2 \rightarrow CS_2 + 2\ H_2S$ (675 °C, 2 bara, Al_2O_3)

(upotrebljava se u proizvodnji regenerirane celuloze za izradu viskoznih vlakana (Rayona), celofana i sintetičkih spužava)

<u>Metanol i formaldehid</u>

$CH_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH + H_2$

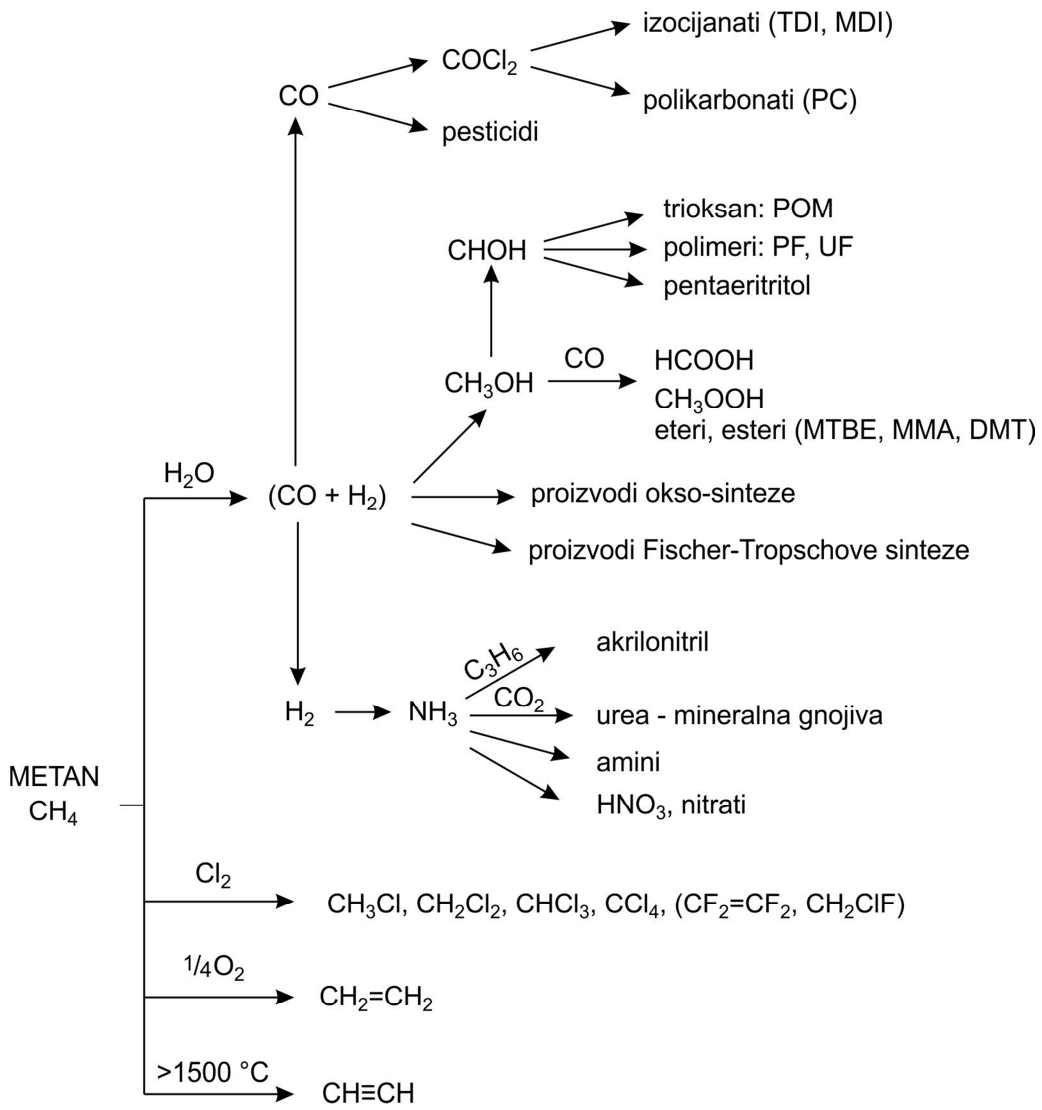
$2\ CH_4 + O_2 \rightarrow 2\ CH_3OH$

$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$

<u>Klorirani derivati metana</u>

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow$ smjesa CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ i CCl_4

Primjena metana prikazana je i na slici 3.2 s time da su neke reakcije već dane gornjim jednadžbama, a pojedine se nastavljaju do međuproizvoda ili konačnih proizvoda.



Slika 3.2. Proizvodi metana: TDI – toluen-diizocijanat, MDI – difenilmetan-diizocijanat, POM – poli(oksimetilen), PF – fenol-formaldehidni polimeri (smole), UF – urea-formaldehidni polimeri (smole), MTBE – metil-terc-butil-eter, MMA – metil-metakrilat, DMT – dimetil-tereftalat.

Neke reakcije metana postale su interesantne nakon 1990. godine, primjerice:

Izravna oksidacija metana s kisikom u metanol i/ili u formaldehid pri 300···600 °C i 400 bara u trajanju od 10^{-3} s uz različite katalitičke sustave (Co/MoO_3, V/MoO_3, WO_3 i dr.). Konverzija metana po jednom prolasku sirovine kroz reaktor je 3%, a niska je i selektivnost prema metanolu. Proces nije komercijaliziran jer će biti isplatljiv tek kada se postigne konverzija najmanje 5,5% i selektivnost 80%. Najnovija istraživanja pokušavaju oksidirati metan u metanol u vodi kao superkritičnom mediju.

$CH_4 \rightarrow CH_3OH$ i/ili HCHO

Dimerizacija metana kojom pri različitim uvjetima nastaju etan, etilen ili viši ugljikovodici:

$2\ CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3 + H_2O$

$2\ CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + 2\ H_2O$ $\Delta H = -\ 280\ kJ\ mol^{-1}$

$2\ CH_4 \rightarrow$ viši ugljikovodici

Katalitičkim oksidacijskim spajanjem molekula metana (engl. *oxidative coupling of methane*, OCM) u prisutnosti kisika uz Mg-oksid promotiran litijem, metanu se oduzima vodik i prevodi se u metil-radikale koji se pri 720 °C i oko 7 bara kombiniraju u etan i etilen. Konverzija je oko 38%, a selektivnost oko 50%. Oksidacijsko spajanje metana u etilen odvija se pri 830 °C uz samarijev oksid, Sm_2O_3. Proces se inače izučava od 1980., traže se najbolji katalizatori i radni uvjeti, a predstavlja jedan od najvećih izazova u heterogenoj katalizi. Proces još nije komercijaliziran.

Konverzija metana u aromate, $CH_4 \rightarrow$ aromati, (npr. *methane-to-benzene*) odvija se uz oksidans NO_2 i kiseli zeolitni katalizator (H-oblika) dopiran galijem. Konverzija metana po prolasku kroz reaktor je 39%, a selektivnost prema aromatima 19%. Reakcija nije komercijalizirana jer koristi skupi oksidans. Međutim, reakciju konverzije moguće je provesti i pod neoksidirajućim uvjetima uz Mo/ZSM-5 katalizator pri 700 °C. U ovom procesu uz aromate nastaje i vodik za kojim će u budućnosti biti velika potražnja jer će se upotrebljavati kao gorivo, a bit će potreban i u mnogim kemijskim procesima.

Konverzija metana u benzin provodi se tako da se metan halogenira u klormetan uz blage uvjete. Dehidrohalogeniranjem klormetana pri određenim reakcijskim uvjetima nastaju $C_2 \cdots C_5$ olefini. Olefini se rekombiniraju u alkane i aromate, a nastaje i nešto olefina. Izdvojeni HCl upotrebljava se u reakciji oksikloriranja metana.

$CH_4 \rightarrow CH_3Cl$

$CH_3Cl \rightarrow HCl + C_2 \cdots C_5$ olefini $\rightarrow$ (alkani + aromati + cikloalkani + C_{4+} olefini + koks)

$2\ CH_4 + 2\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ CH_3Cl + 2\ H_2O$

Pretvorba metana u sintezni plin pri sobnoj temperaturi uz Pt ili Rh katalizator.

3.1.3.2. Primjena $C_2 \cdots C_4$ alkana

Ovdje su navedene neke zanimljive reakcije $C_2 \cdots C_4$ alkana i neke koje još nisu primijenjene u komercijalnim procesima:

Dehidrogenacija etana u etilen znatno se teže provodi nego dehidrogenacija viših alkana.

Union Carbide predložio je oksidacijsku dehidrogenaciju etana u plinovitoj fazi pri kojoj nastaju etilen i octena kiselina u omjeru od 1 : 1 do 5 : 1. Katalizator je sastavljen od molibdena i vanadija dopiranih niobijem, stibijem i još jednim metalom koji može biti Ca, Mg ili Bi. Reakcija se odvija pri 330···435 °C i 20 bara s konverzijom oko 30% i selektivnošću većom od 90%.

Takanabe i Shahid proveli su oksidacijsku dehidrogenaciju etana u etilen uz katalizator Na_2WO_4 / SiO_2 i uz dodatak vode dobili drastično povećanje konverzije. Međutim, povećanjem konverzije etana selektivnost prema etilenu se smanjuje jer se odvija sekundarna reakcija oksidacije etilena u CO_x. Pri 800 °C dobiveno je maksimalno iskorištenje na etilenu od 61% po jednom prolasku i 82% konverzija etana.

Oksikloriranje etana u vinil-klorid odvija pri 400 °C i atmosferskom tlaku uz metalni katalizator Ag-Mg u kombinaciji s drugim spojevima kao što su lantanove soli same ili impregnirane na zeolitu. Kontaktno vrijeme je 1···2 s, a selektivnost prema vinil-kloridu veća je od 50%. Proces je patentirala kompanija Imperial Chemical Industry, ICI, dok su u Monsantu istraživali oksikloriranje etana u vinil-klorid u plinovitoj fazi pri 550 °C u fluidiziranom reaktoru s katalizatorom koji sadrži U-halid i K-fosfat na Al_2O_3 nosaču.

$$2\ CH_3CH_3 + O_2 + 2\ Cl_2 \rightarrow 2\ CH_2 = CHCl + 2\ H_2O + 2\ HCl$$

Aromatizacija etana odvija se uz ZSM-5 zeolitni katalizator dopiran platinom ili galijem. Nastaju cikloheksan i metil-cikloheksan koji se dehidrogeniraju do benzena i toluena. Ulazna temperatura je 700 °C i tlak 2 bara, a konverzija etana po jednom prolasku kroz reaktor 33%.

Dehidrociklizacija alkana u aromate, primarno propana i butana ili LPG-a, osnova je BP Cyclar procesa. Demonstracijsko postrojenje sagrađeno je 1990., sirovina u procesu je LPG, režim 535 °C i 6 bara, kontaktno vrijeme 14 s i katalizator ZSM-5 dopiran galijem.

Za proizvodnju čađe ranije se uglavnom upotrebljavao CH_4 što nije ekonomično, pa se danas upotrebljava plinsko ulje ili ostatna ulja. Proizvodnja čađe iz alkana relativno je laka. Čađa je amorfni grafit koji se sastoji od visoko aromatskih C-struktura koloidne veličine. Dobiva se parcijalnim izgaranjem uz toplinsko krekiranje ugljikovodika pri 1300···1400 °C. Sirovina može biti neki alkan, olefin ili gotovo svaki ugljikovodik.

Izravna pretvorba etana u acetaldehid

etan → acetaldehid

Dehidrogenacija etana, propana ili butana u odgovarajuće olefine alternativni je postupak proizvodnje olefina parnim krekiranjem koje se provodi pri višim temperaturama uz veće kapitalne investicije. U Tajlandu je 1991. postavljen tzv. Houdryjev proces dehidrogenacije propana, a 1992. i u Europi. U procesu koji se provodi pri 500···670 °C i 0,1···0,3 bara na fiksnom sloju katalizatora Al_2O_3 impregniranom s 18···20% Cr_2O_3 konverzija propana je 70%, a selektivnost prema propilenu preko 80%. U Kini se za dehidrogenaciju propana koristi Honeywell UOP C_3 Oleflex tehnologija kojom se proizvodi 750 000 tona propilena godišnje, a ukupno u svijetu 6,8 milijuna tona. Od 2011. ova tehnologija izabrana je za dehidrogenaciju propana i izobutana u 40 od ukupno 46 novih pogona. Dehidrogenacijom izobutana dobiva se izobuten (za proizvodnju MTBE-a), a iz *n*-butana 1,3-butadien (za proizvodnju guma SBR i NBR).

$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$

izo-$C_4H_{10} \rightarrow CH_3(CH_3)CH{=}CH_2 + H_2$

n-$C_4H_{10} \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2\ H_2$

Dehidrogenacija alkana u alkene reverzibilna je i endotermna reakcija koja zahtjeva visoke temperature za postizanje optimalne konverzije. Stoga je prikladnija katalitička oksidativna dehidrogenacija (ODH) *n*-butana kao egzotermna i nereverzibilna reakcija, jer se provodi pri nižim temperaturama. Istražuju se brojni katalitički sustavi, npr. V-Mg oksidi, Ni-Mo oksidi, aktivirani ugljik, AC, tj. ugljikova naslaga nastala „in situ“ na površini anorganskog katalizatora, i drugi kako bi se postigla dobra konverzija i selektivnost prema butadienu.

$$n\text{-}C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2\ H_2O$$

Nitriranjem propana pri 420 °C nastaje smjesa nitrometana i nitropropanâ koji se odvajaju destilacijom.

$$C_3H_8 + HNO_3 \rightarrow \text{nitrometan + 1- i 2- nitropropan}$$

Nitropropani se upotrebljavaju kao aditivi u motornim benzinima za trkaće automobile i kao stabilizatori kloriranih otapala.

Amonoksidacija propana u akrilonitril je proces komercijaliziran kasnih 1990. u BP America.

Katalizatori su Sb- i U-oksidi s halogenskim promotorom, metil-bromidom. Egzotermna reakcija propilena s amonijakom i kisikom odvija se pri 500 °C, uz selektivnost 71% i konverziju 85%, iskorištenje je 60% po jednom prolazu. Noviji patenti predlažu katalizatore sastavljene od smjese vanadija, stibija, fosfora i kobalta kao i smjese Bi, V, Mo, Cr i Zn. Ovim katalizatorima postiže se manje iskorištenje po jednom prolazu propana, ali uz druge prednosti.

Pretvorbe:

n-butan → maleinski anhidrid

n-butan → octena kiselina

izobutan → tert-butil hidroksiperoksid

butan + kisik → octena kiselina

propan/butan → acetaldehid + veliki broj raznih oksidiranih spojeva koji nastaju oksidacijom pri 450 °C i 20 bara. Oksidacija uz HCl provodi se pri 360 °C i katalizirana je s $AgMnO_4$.

3.2. PROIZVODNJA ALKENA

Alkeni (olefini), ishodne sirovinske komponente za organsku kemijsku industriju, proizvode se na sljedeće načine:

1. iz rafinerijskih plinova dobivenih konvencionalnim postupcima katalitičkog i toplinskog krekiranja teških ravnolančanih frakcija nafte, te unaprijeđenim FCC postupcima kao što su GTO, DCC i CPP.
2. parnim krekiranjem:
    - lakog benzina koje se u početku provodilo prvenstveno u svrhu proizvodnje etilena, ali uz etilen nastaju i drugi olefini. Ako se želi proizvesti propilen, butadien itd. krekira se „teža“ sirovina.
    - nižih alkana ($C_2 \cdots C_4$), UPP-a ili UNP-a prvenstveno radi dobivanja etilena, ali mogu se proizvesti također propilen, butileni i butadien.
    - ravnolančanih $C_{25} \cdots C_{30}$ voskova radi proizvodnje linearnih $C_6 \cdots C_{20}$ α-olefina.
3. Dehidrogenacijom parafina
4. Dimerizacijom, trimerizacijom,…..oligomerizacijom
    - oligomerizacijom etilena u linearne $C_6 \cdots C_{20}$ α-olefine
    - dimerizacijom propilena u metil-pentene

- oligomerizacijom propilena u nonene i propilen tetramer
- oligomerizacijom smjese propilen/butileni u miješane heptene
- oligomerizacijom izobutilena u di- i tri-izobutilen

3.2.1. Parno krekiranje

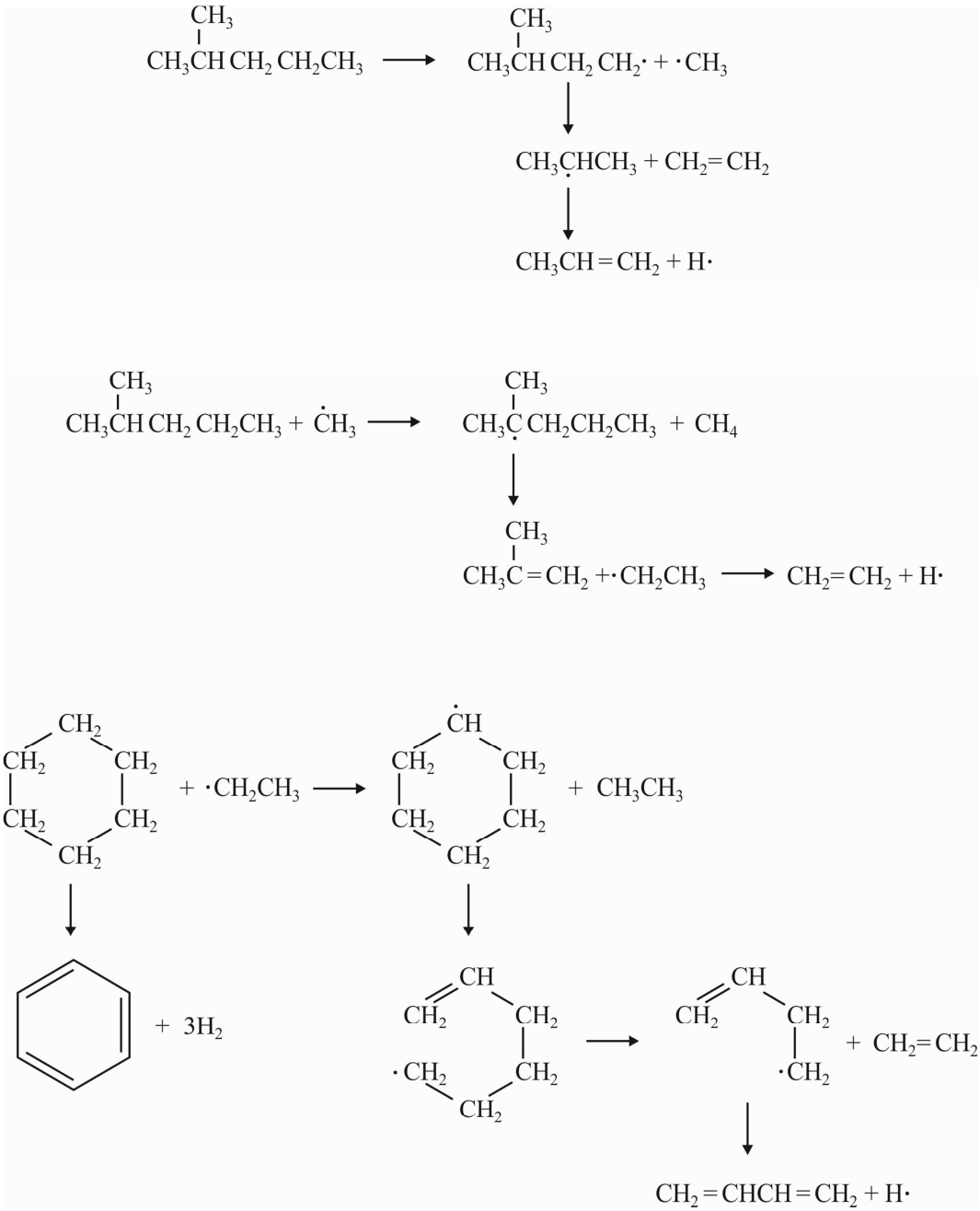
3.2.1.1. Parno krekiranje lakog benzina

Parno krekiranje lakog benzina (engl. *steam-cracking of naphtha*) ili parna piroliza najvažniji je petrokemijski proces proizvodnje $C_2 \cdots C_4$ olefina u Zapadnoj Europi i Japanu. Parnim krekiranjem dobiva se:

plinska smjesa kao glavni produkt koji sadrži etilen, propilen, butilene i butadien uz nešto zasićenih plinovitih ugljikovodika i vodika.

C_{5+} kapljevina (benzin) kao suproizvod koji sadrži pretežito ugljikovodike vrelišta do 200 °C bogat aromatima (benzenom, toluenom i ksilenima).

U endotermnom nekatalitičkom procesu krekiranja sirovina, laki benzin razrijeđen parom, razlaže se pri temperaturi između 700 i 900 °C. Alkani i cikloalkani iz sirovine cijepaju se slobodnoradikalnim mehanizmom koji započinje kidanjem C−C veza i nastavlja se nizom lančanih reakcija u kojima sudjeluju kraće molekule. Tipične reakcije prikazane su na slici 3.3 na primjeru krekiranja dvaju ugljikovodika iz lakog benzina, izoheksana i cikloheksana.



Slika 3.3. Parno krekiranje lakog benzina, primjer tipičnih reakcija krekiranja izoheksana i cikloheksana

Reakcija završava terminacijom, npr. sudarom dvaju metil-radikala.

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3CH_3$$

Para je izvor topline i održava izotermne uvjete endotermnog procesa jer ima mnogostruko veći toplinski kapacitet od ugljikovodika. Prisutnost pare u reaktoru snižava parcijalni tlak nastalih produkata i tako smanjuje brzinu neželjenih bimolekulnih reakcija u kojima iz nižih olefina i butadiena nastaju dimeri i polimeri. Takvi polimeri glavni su izvori koksa koji se taloži na zidovima cijevnog reaktora.

Sastav produkta dobivenog procesom parnog krekiranja može se mijenjati izborom sirovine i radnih uvjeta (režima), tj. kontrolom temperature i vremena zadržavanja sirovine u zoni krekiranja. Primjerice, sirovina bogata *n*-parafinima daje najveće iskorištenje na etilenu, iz sirovine bogate naftenima nastaje manje etilena i više butadiena, dok napoj (hidrokrekati i reformati) s relativno visokim omjerom izoparafina prema *n*-parafinima daje više propilena i metana, a manje etilena.

Do 1969. godine parofazni reaktori proizvodili su etilen pri temperaturi 700···780 °C s 13···20% iskorištenja po napoju. Rastuća potražnja za etilenom dovela je do razvoja peći u kojima se parno krekiranje provodi oštrije, tj. pri 900 °C, pri čemu nastaje 33% etilena po napoju. U tablici 3.4 dano je iskorištenje parnog krekiranja za tipičnu sirovinu, laki destilat, dobiven iz nafte Srednjeg Istoka.

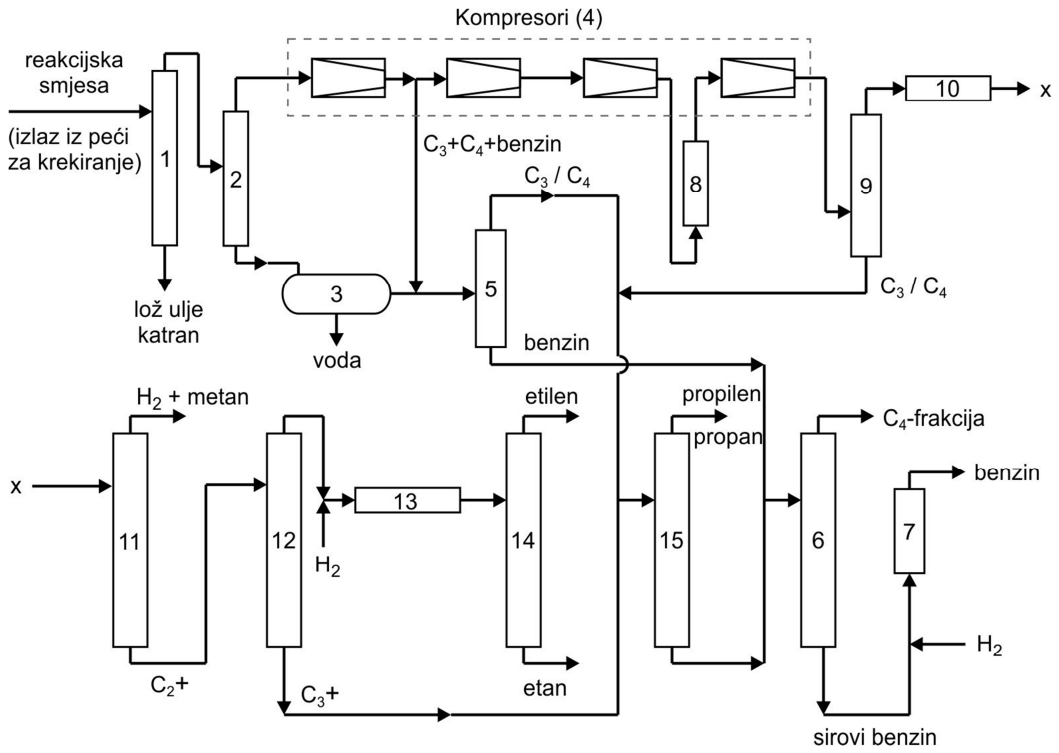
Tablica 3.4. Sastav produkta parnog krekiranja lakog benzina iz nafte Srednjeg Istoka

Oštrina režima	niska	srednja	visoka
Produkt / mas. %			
Vodik	0,50	0,54	0,95
Metan	10,1	12,0	15,0
Etilen	15,0	19,2	30,7
Propilen	14,8	16,6	12,3
Izobuten	3,2	2,9	1,5
Butadien	2,5	3,3	4,1
Benzin	36,3	30,0	24,9
Ostatak do 100 %	17,6	15,5	10,6

Potražnja za propilenom i etilenom u proteklih deset godina stalno se povećavala, a narednih godina predviđa se godišnje povećanje za propilen 4,5···5% i 3,5···4% za etilen. Stoga se pronalaze novi ili unaprijeđuju (mijenjaju) konvencionalni postupci proizvodnje u kojima će se dobivati znatno više olefina u plinskoj smjesi i čak više propilena nego etilena. Primjeri su: poboljšani proces katalitičkog krekiranja (GTO), duboko katalitičko krekiranje (DCC), katalitički pirolitički proces (CPP) i intergrirani proces DCC (ili CPP) s procesom parnog krekiranja.

3.2.1.1.1. Odvajanje olefina iz smjese proizvoda

Odvajanje olefina iz proizvoda dobivenog parnim krekiranjem prikazano je na slici 3.4. Reakcijska smjesa koja izlazi iz peći za parno krekiranje pri temperaturi oko 800 °C sadrži komponente vrelišta od -252,7 °C (vodik) do iznad 200 °C (loživo ulje + katran). Smjesa se naglo ohladi vodom do 400 °C i ohlađena ulazi u primarni frakcionator (1). Sa dna frakcionatora odvoje se loživo ulje i katran, a plinoviti dio smjese sa vrha frakcionatora hladi se u rashladnoj koloni (engl. *quench tower*) (2) i djelomično kondenzira. Kapljeviti dio sa dna kolone, mješavina vode i benzina, odlazi u odjeljivač (separator) (3). Plinoviti dio iz kolone (2) postupno se tlači u kompresorima (4) pri čemu se hladi i ukapljuje. U separatoru (3) odvoji se voda (kondenzirani višak pare) od benzinske frakcije koja odlazi u striper (5) gdje sa vrha izlazi smjesa C_3/C_4 ugljikovodika.



Slika 3.4. Odvajanje proizvoda parnog krekiranja lakog benzina: 1 − primarni frakcionator, 2 − rashladna kolona, 3 − odvajač, 4 − kompresori, 5 i 9 − striperi, 6 – kolona za debutanaciju, 7 − reaktor za hidrogenaciju benzina, 8 – praonik plinova, 10 − sušenje, 11 − demetanator, 12− deetanator, 13 − hidrogenacija acetilena, 14 – odvajanje etilena, 15 – kolona za depropanaciju

Sa dna stripera izlazi benzin koji sadrži još nešto otopljenih C_4-plinova od kojih se odvaja u koloni za debutanaciju (debutanatoru) (6). Sa dna debutanatora izlazi sirovi benzin koji sadrži

parafine, olefine, diene i aromate. U reaktoru (7) selektivnom hidrogenacijom benzina, uz katalizator Ni na nosaču, dieni se prevode u olefine da iz njih ne bi nastajali „gumasti talozi“.
Plinovita frakcija uklonjena s vrha rashladne kolone (2) koja sadrži vodik, metan, etan, etilen, propan/propilen i C_4-struju tlači se u kompresorima (4) kroz četiri stupnja do 35 bara. Nakon prvog stupnja tlačenja uklanja se kao kapljevina zaostali benzin povučen ovom smjesom zajedno s nešto otopljenih C_3/C_4 ugljikovodika i pridodaje se benzinu iz odvajača (3). Nakon drugog i trećeg stupnja tlačenja i ekspanzije, plinska smjesa odlazi u praonik (8) gdje se opere s NaOH otopinom da se uklone kiseli plinovi, H_2S i CO_2. Poslije četvrtog stupnja tlačenja smjesa ulazi u striper kondenzata (9) sa čijeg se dna odvoji smjesa C_3/C_4 i pridodaje C_3/C_4 toku uklonjenom sa vrha stripera destilata (5). Smjesa plinovitih komponenti sa vrha stripera (9) suši se preko Al_2O_3 ili molekulnih sita (10) da se spriječi nastajanje leda ili čvrstih plinskih hidrata u destilacijskim kolonama. Osušeni plin ohladi se na -80 °C ukapljenim propilenom i etilenom te odvodi u demetanator (11). Sa vrha kolone odvoje se vodik i metan, a sa dna ukapljena struja C_{2+} odlazi u kolonu (12). Tu se kao vršni produkt odvoji C_2 struja (etilen/etan) od C_{3+} struje i odvodi na na selektivnu hidrogenaciju (13) jer sadrži oko 0,8% acetilena koji se tu reducira u etilen. Izlazni tok se hladi i rekondenzira prije ulaska u kolonu za odvajanja etilena od etana (14) koji se vraća u pirolitički reaktor. Sa dna deetanizera (12) C_{3+} struja odvodi se u kolonu za depropanaciju (15) nakon što se također selektivnom hidrogenacijom uklone možebitno nastali propadien i metil-acetilen. Sa vrha ove kolone odvaja se smjesa propilena i propana, a ostali dio odlazi u kolonu za debutanaciju (6). Sa vrha debutanatora odvoji se C_4-frakcija, a sa dna izlazi sirovi benzin koji se podvrgava selektivnoj hidrogenaciji u reaktoru (7).

3.2.1.1.1.1. Odvajanje C_4-olefinske frakcije

Parnim krekiranjem ugljikovodika, ali također i iz rafinerijskih plinova katalitičkog krekiranja ili novijih procesa krekiranja, dobiva se C_4-ugljikovodična frakcija.
C_4-frakcija iz parnog krekiranja sadrži pretežito olefinske ugljikovodike uz nešto C_3 i C_4 alkana s vrelištima od (-42)···(+28) °C (tablica 3.5). Četiri glavne komponente ove frakcije: 1-buten, 2-buten, izobuten i 1,3-butadien imaju različite mogućnosti interkonverzije. Tako *n*-butan lako izomerizira u izobutan koji dehidrogenacijom prelazi u izobuten. Proces je komercijaliziran ranih 1990., a sredinom devedesetih komercijaliziran je i proces izomerizacije *n*-butena u izobuten koji se upotrebljava za proizvodnju MTBE. *n*-butan i buteni mogu se dehidrogenirati do 1,3-butadiena. Dehidrogenacija butena u butadien primjenjuje se

u SAD-u dok se dehidrogenacija *n*-butana u butadien provodi teže. Do 1995. god. butadien je bio glavni proizvod iz C_4-frakcije, a izobuten neželjeni sporedni proizvod, dok je danas obrnuto.

Tablica 3.5. Tipičan sastav C_4-olefinske frakcije dobivene parnim krekiranjem lakog benzina

Komponenta	Volumni udjel / %	Vrelište / °C
C_3	0,5	-42,1
n-butan	3	-0,5
izobutan	1	-11,8
izobuten	23	-6,6
1-buten	14	-6,3
2-buten	11	0,9
butadien	47	-4,4
C_5, ostalo	0,5	

Odvajanje komponenti C_4-frakcije ne može se provesti klasičnom destilacijom zbog njihovih bliskih vrelišta, ali i nastajanja azeotropnih smjesa (npr. 1,3-butadiena s *n*-butanom). Odvajanje se provodi prema slici 3.5.

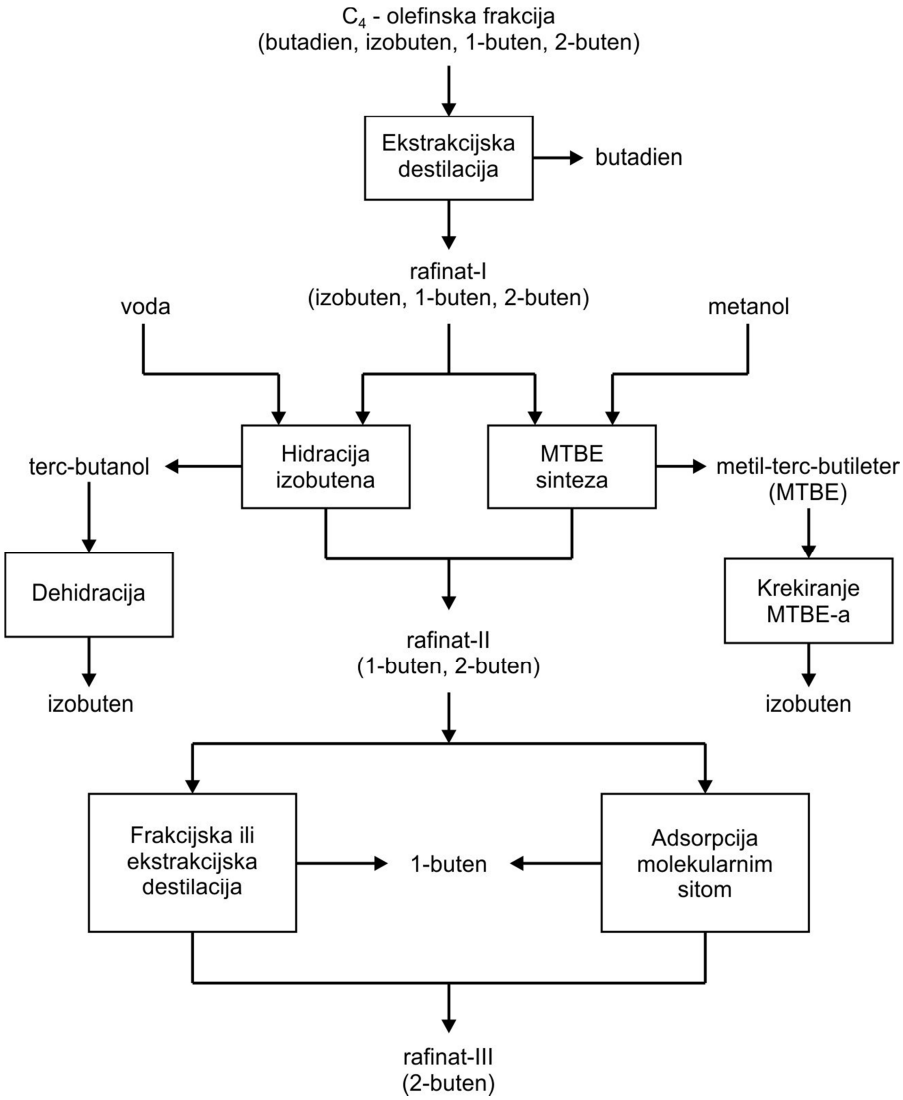
U prvom koraku odvaja se 1,3-butadien ekstrakcijskom destilacijom (slika 3.6), obično acetonitrilom, CH_3CN (ACN), N-metil pirolidonom ili dimetil formamidom, $HCON(CH_3)_2$ (DMF). Otapala su selektivna i svako od njih djelotvorno snižava hlapljivost nebutadienskih komponenti i tako omogućuje njihovo bolje odvajanje. Nakon ekstrakcije butadiena u rafinatu-I zaostane još mala količina butadiena koja se ukloni selektivnom hidrogenacijom rafinata. Butadien je inače olefinski monomer najvažniji za proizvodnju sintetske gume. Polimerizacijom butadiena proizvodi se polibutadien, a kopolimerizacijom sa stirenom stiren-butadienske gume (SBR). Iz butadiena se također proizvode heksametilendiamin i adipinska kiselina.

Rafinat-I sadrži izobuten i dva *n*-butena. Izobuten je reaktivan i može se iz rafinata odvojiti hidracijom. U reakciji s vodom, u prisutnosti H_2SO_4 ili u modernijim postrojenjima uz nepokretni sloj katalizatora, nastaje *terc*-butanol. *Terc*-butanol upotrebljava se kao takav ili se dehidratira u izobuten. U alternativnom postupku izobuten iz rafinata-I reagira s metanolom pri 40···80 °C i 20 bara uz katalizator protonske kiseline ili kationske izmjenjivače i nastaje MTBE (t_v = 55,3 °C). Reakcija je visoko selektivna i postiže se oko 97% konverzija. MTBE

upotrebljava se kao aditiv za motorne benzine ili se krekira natrag u izobuten. Izobuten se može hidratirati u *sek*-butanol ili oksidirati u maleinski anhidrid.

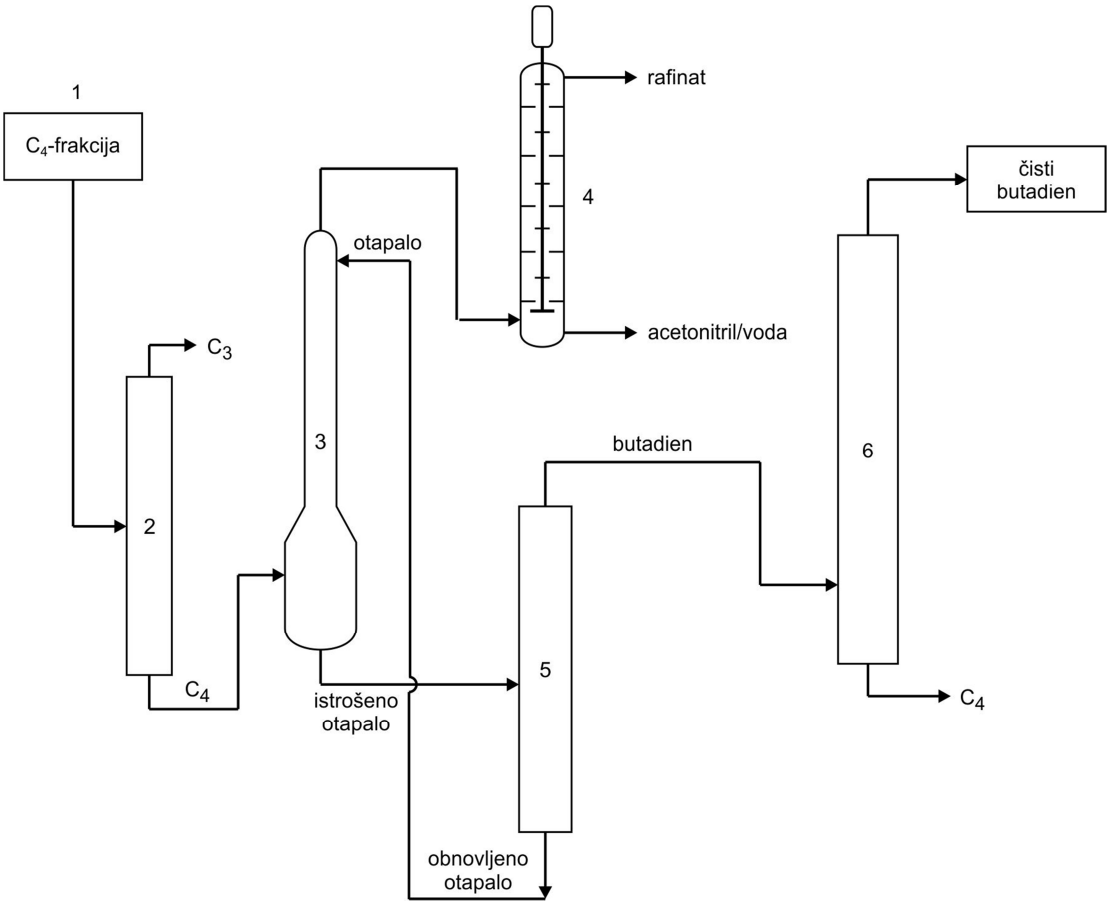
Procesi kojima se iz rafinata-I također može odvojiti izobuten su kiselo-katalizirana oligomerizacija izobutena pri 100 °C kojom nastaju izomeri 2,2,4-trimetil pentana (sastojci korisni za motorni benzin) ili "polimerizacija" izobutena uz katalizator $AlCl_3$. Nastali "polimer" upotrebljava se u ljepilima ili kao aditiv za naftne proizvode.

Nakon odvajanja izobutena ostaje rafinat-II koji sadrži smjesu 1- i 2-butena. U postupku odvajanja 1-buten može izomerizirati u stabilniji 2-buten. Ako se iz rafinata-II želi dobiti čisti 1-buten (komonomer u proizvodnji linearnog polietilena niske gustoće, LLDPE) za odvajanje se primjeni niskotemperaturno frakcioniranje, ekstrakcijska destilacija ili adsorpcija na molekulnim sitima (UOP Sorbuten proces).



Slika 3.5. Odvajanje C_4-olefinske frakcije

UOP postupak ima prednost jer se dobije čisti 1-buten čak i kada znatna količina izobutena zaostane u rafinatu-II. Ostali postupci upotrebljavaju se samo kada su sadržaji butadiena i izobutena niski. Nakon odvajanja 1-butena, ostaje rafinat-III u kojemu su *cis*- i *trans*- izomeri 2-butena koji pojedinačno nemaju veliku upotrebu pa se rafinat obično šalje u alkilacijsku jedinicu.



Slika 3.6. Odvajanje butadiena iz C_4- frakcije ekstrakcijom s acetonitrilom: 1 − parni kreker, 2 − kolona za depropanaciju, 3 − ekstraktor, 4 − praonik rafinata, 5 − striper butadiena, 6 − destilacija butadiena

.

3.2.1.2. Parno krekiranje nižih alkana

Ako je sirovina za parno krekiranje etan, propan ili *n*-butan (tablica 3.6) iskorištenje na etilenu veće je nego pri krekiranju lakog benzina. Niži alkani potječu iz ukapljenog prirodnog plina ili iz ukapljenog naftnog plina.

Tablica 3.6. Glavni produkti parnog krekiranja etana, propana i *n*-butana

	Sirovina za krekiranje		
Produkti / mas. %	Etan / mas. %	Propan / mas. %	*n*-butan / mas.%
Vodik	6,0	1,7	1,0
Metan	5,7	26,0	21,7
Etilen	80,2	38,7	31,6
Propilen	3,1	15,8	20,0
Butadien	1,2	2,3	2,0
Ostatak (plin)	1,3	8,0	15,1
Iznad C_4 (kapljevina)	2,5	7,5	8,6
	100,0	100,0	100,0
Iskorištenja su na bazi recirkuliranja	etana	etana + propana	etana

U SAD-u se oko 70% etilena proizvodi krekiranjem lakog benzina, a 30% krekiranjem etana. U novije vrijeme (od 2011. do 2016.) u Americi se grade nova postrojenja za proizvodnju etilena krekiranjem jeftinog etana, koji se dobiva iz prirodnoga plina iz škriljevaca.

Ako se želi proizvesti samo etilen, krekira se etan pri 825 °C. Postiže se ukupno 80% iskorištenje na etilenu uz recirkuliranje nekonvertiranog etana iz krekata. Ako se uz etilen želi proizvesti i propilen, kao sirovina za krekiranje upotrebljava se propan i u manjoj mjeri butan, a krekiranje se provodi pri temperaturi oko 800 °C. Omjer etilena i propilena u produktu može se mijenjati promjenom omjera C_2/C_4 alkana u napoju. Proces i postrojenje u principu ne razlikuju se od onih za krekiranje lakih destilata. Mehanizam parnog krekiranja alkana prikazan je na slici 3.7.

Krekiranjem etana dobiva se gotovo zanemariva količina propilena, butadiena i kapljevitog produkta. Krekiranjem propana ili butana nastaje znatno više navedenih olefina. Svaka sirovina krekiranjem daje uvijek najviše etilena, ali nijedna ne daje znatne količine izobutilena.

a) $CH_3CH_3 \rightarrow CH_3\cdot + CH_3\cdot$ inicijacija

b) $CH_3CH_3 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2\cdot$ propagacija

c) $CH_3CH_2\cdot \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot$

d) $H\cdot + CH_3CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3CH_2\cdot$

e) $2\ CH_3CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$ terminacija

f) $CH_3CH_2\cdot + H\cdot \rightarrow CH_3CH_3$

g) $CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$ disproporcioniranje

$2\ CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3$

h) $CH_2{=}CH_2 + CH_3\cdot \rightarrow CH_3CH_2CH_2\cdot$

$CH_3CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_3$

i) $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2 + H\cdot$ inicijacija

j) $CH_3CH_2CH_3 + H\cdot \rightarrow CH_3CH^{\cdot}CH_3 + H_2$ propagacija

k) $CH_3CH^{\cdot}CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H\cdot$

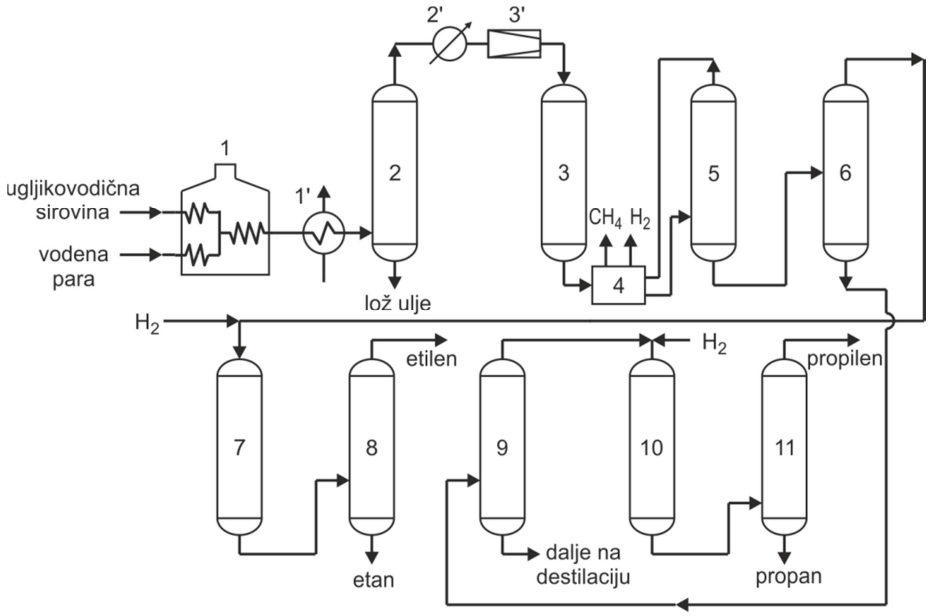
l) $CH_3CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\cdot$

m) $CH_3\,(CH_2)_6CH_3 \rightarrow 2\ CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$ inicijacija

n) $CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2$ propagacija β-cijepanjem

Slika 3.7. Mehanizam parnog krekiranja alkana: etana, propana i oktana

Dobivanje propilena parnim krekiranjem ugljikovodika prikazano je na slici 3.8. Produkt krekiranja podliježe konvencionalnoj frakcijskoj destilaciji pod tlakom prema istim principima kao što je prikazano na slici 3.4. Parno krekiranje ugljikovodika inače je najznačajniji petrokemijski proces proizvodnje olefina. U 2012. god. u svijetu ovim se procesima proizvelo $151 \cdot 10^6$ t etilena i više od $80 \cdot 10^6$ t propilena.



Slika 3.8. Dobivanje propilena parnim krekiranjem ugljikovodika: 1 − reaktor, 1´ − generator plina, 2 − frakcionator benzina, 2´ − hladnjak, 3´ − kompresor, 3 − uklanjanje kiselih plinova, 4 − odvajanje vodika, 5 − kolona za demetanaciju, 6 − kolona za deetanaciju, 7 − hidrogenacija acetilena, 8 − odvajanje etilena, 9 – kolona za depropanaciju, 10 − hidrogenacija, 11 − odvajanje propilena

3.2.1.3. Parno krekiranje C_{25}···C_{30} *n*-parafina

Parnim krekiranjem čvrstih parafina (voskova) proizvode se α-olefini (Chevron, SAD; Shell, Holland). Dugolančani parafini razlažu se tijekom krekiranja mehanizmom slobodnih radikala na niže parafine i olefine. Primjerice, iz C_{26} parafina prvo nastaju C_{15} α-olefin i C_{11} *n*-parafin koji se dalje razlažu:

$$C_{13}H_{27}CH_2CH_2{-}CH_2C_{10}H_{21} \rightarrow C_{13}H_{27}CH = CH_2 + CH_3C_{10}H_{21}$$

$$CH_3C_{10}H_{21} \rightarrow CH_4 + CH_2 = CHC_8H_{17}$$

Vosak, pomiješan s vodenom parom kao razrjeđivačem, krekira se pri 550 °C. Izlazni tok iz reaktora se ohladi, plinoviti produkti se „flešuju“ (naglo uklone ekspandiranjem), a nekonvertirani vosak odvoji se od olefina koji imaju manje molekulne mase i niža vrelišta i vraća se u reaktor. Krekiranjem voska dobiva se 92···96% olefinske frakcije C_6···C_{20} koja sadrži 87···92% α-olefina. Olefini se destiliraju pri sniženom tlaku i dobivaju se frakcije željenog broja C-atoma. Iskorištenje pojedinih olefina u krekiranoj smjesi ovisit će o sastavu sirovine, ali tipična raspodjela je sljedeća:

C_6 - 11, 8%	C_{11} - 6,8%	C_{16} - 3,5%
C_7 - 11,4%	C_{12} - 7,0%	C_{17} - 3,2%
C_8 - 11,2%	C_{13} - 6,8%	C_{18} - 2,2%
C_9 - 10,6%	C_{14} - 6,5%	C_{19} - 1,6%
C_{10} - 10,1%	C_{15} - 6,3%	C_{20} - 1,0%

3.2.1.4. Parno krekiranje 2-metil 2-pentena

Krekiranjem 2-metil-2-pentena dobiva se izopren koji je monomer za proizvodnju poliizoprena, odnosno sintetičkog kaučuka. Temperatura krekiranja je 750···800 °C, a kao promotori krekiranja upotrebljavaju se RSH, NH_3 ili RNH_2.

$$\underset{\text{2-metil-2-penten}}{CH_3C(CH_3) = CHCH_2CH_3} \rightarrow CH_4 + \underset{\text{izopren}}{CH_2 = (CH_3)CH = CH_2}$$

2-metil-2-penten dobiva se izomerizacijom 2-metil-1-pentena pri temperaturi oko 200 °C preko kiselog zeolitnog katalizatora. 2-metil-1-penten proizvodi se dimerizacijom propilena.

3.2.2. Oligomerizacija olefina

Proces oligomerizacije kojim se iz olefina proizvodi polimerni benzin već je obrađen kao jedan od procesa sekundarne prerade nafte. Ovdje će biti riječ samo o proizvodnji oligomera koji su važne kemikalije za organsku kemijsku industriju. Primjerice, *Dimersol* procesom proizvode se granati oligomeri iz propilena ili iz smjese propilena i etilena uz katalizator Ni-kompleks aktiviran organometalnim spojem tri-*n*-propil aluminijem; iz *n*-butena ili mješavine *n*-butena s propilenom, dobiju se linearne molekule, tj. α-olefini većih molekulnih masa, npr. za proizvodnju okso alkohola za omekšavala.

Važni oligomeri za kemijsku upotrebu su: granati dodecen (propilen tetramer) i granati nonen (propilen trimer), okten (butenski dimer), hepten (dimer propilena i butena), diizobuten (dimer zobutena) i heksen (propilenski dimer).

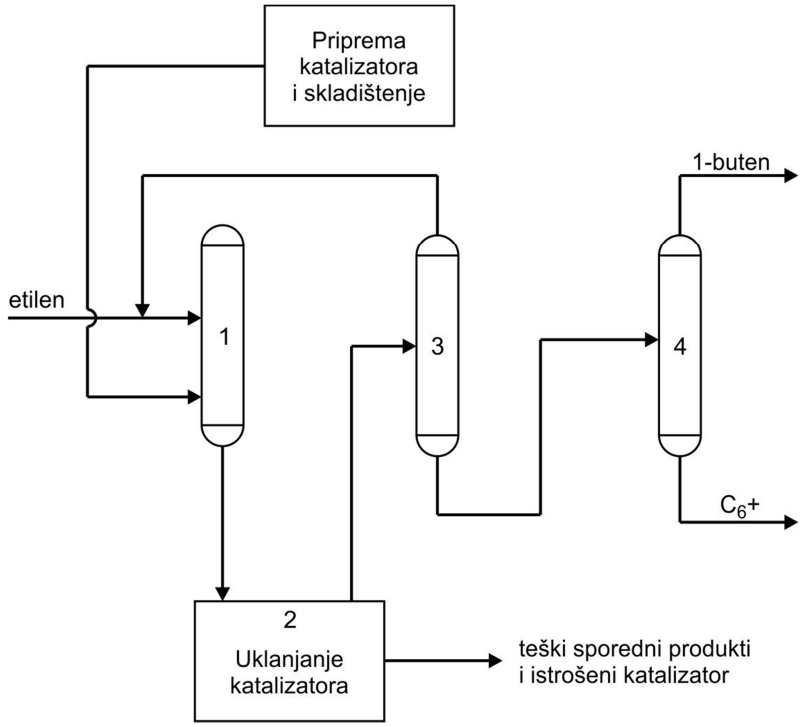
Alkiliranjem fenola propilen trimerom ili tetramerom nastaje nonilfenol ili dodecilfenol. Oba spoja upotrebljavaju se kao aditivi u mazivim uljima, dok s etilen-oksidom daju neionske tenzide. Deterdženti na bazi ovih tenzida nisu biorazgradivi tako da im potrošnja opada.

Propilen trimer i tetramer kao i butenski dimeri u oksoreakciji sa sinteznim plinom daju

aldehide koji se mogu hidrogenirati u izodekanol, tridekanol i nonanol. Glavna upotreba ovih alkohola je za sintezu ftalata koji su omekšavala za PVC pri njegovoj preradi.

3.2.2.1. Dimerizacija etilena u 1-buten

Proces dimerizacije etilena u kojemu se proizvodi 1-buten prikazan je na Slici 3.9.



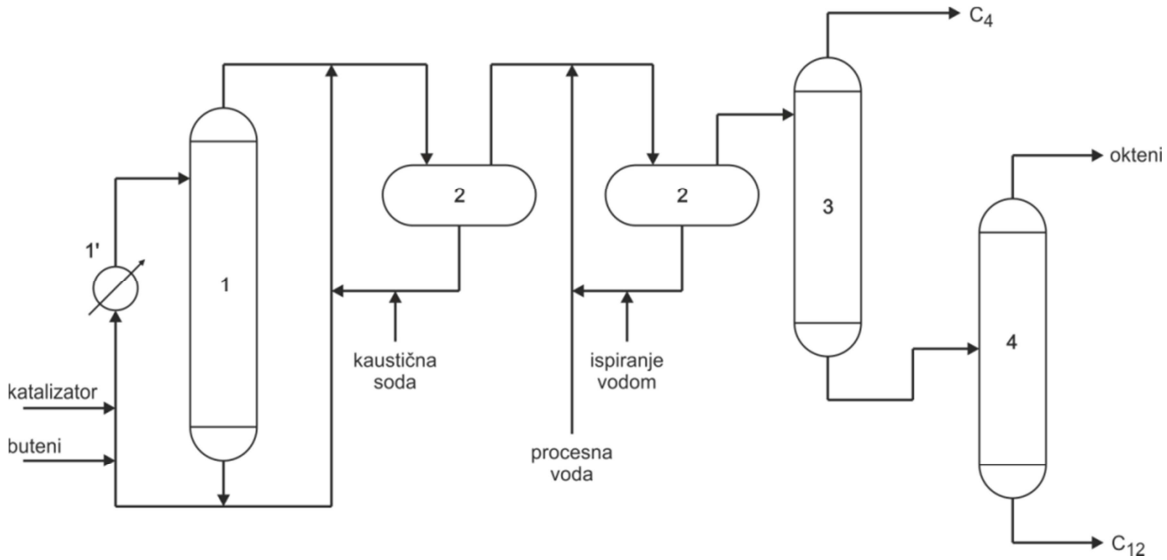
Slika 3.9. Dimerizacija etilena u 1-buten (*Alphabutol* proces): 1 − reaktor, 2 − odvajač istrošenog katalizatora, 3 − destilacijska kolona, 4 − frakcionator

Etilen i katalizator visoke aktivnosti i selektivnosti (Ni-kompleks aktiviran metalnim alkilima, npr. $Al(C_2H_5)Cl_2$, topljiv u tekućim olefinima ili klasični Zieglerov katalizator, Ti-alkoksid i Al-alkil ulaze u reaktor (1). Tu se provodi oligomerizacija etilena pri 50···60 °C i tlaku 22···27 bara potrebnom da se reakcijska smjesa održava u kapljevitoj fazi bez otapala. Kapljeviti produkt i istrošeni katalizator odvode se iz reaktora u odvajač (2) iz kojega se s istrošenim katalizatorom uklanjaju teški sporedni produkti. Kapljeviti produkt iz (2) odlazi u destilacijsku kolonu (3) sa vrha koje se odvaja nereagirani etilen i vraća u reaktor dok produkt sa dna kolone odlazi u frakcionator (4). Sa vrha frakcionatora destilira 1-buten čistoće 99,5%, a sa dna se uklanjaju viši ugljikovodici. Ova tehnologija proizvodnje 1-butena ima prednost pred drugima jer daje jednoličnu kvalitetu proizvoda visoke čistoće, izvori sirovine su

dostupni, kapitalna cijena proizvodnje je niska a proizvodnja jednostavna. 1-buten upotrebljava se kao komonomer u proizvodnji linearnog polietilena niske gustoće, LLDPE.

3.2.2.2. Dimerizacija butena u oktene

Proces dimerizacije butena u oktene prikazan je na slici 3.10. Reakcija dimerizacije butena odvija se homogenom katalizom u kapljevitoj fazi uz djelotvorno miješanje butena i katalizatora s povratnim butenom u reaktoru (1). Katalizator nastaje *in situ* reakcijom komponenata koje se injektiraju u reciklirajući krug. Izlazni tok sa vrha reaktora odlazi u prvi separator (2) u kojemu se katalizator deaktiviran neutralizacijom otopinom NaOH (kaustičnom sodom) odvoji od produkta i vraća u reaktor. U drugom separatoru produkt se opere vodom, a u stabilizatoru (3) od dimernog produkta odvoje se nereagirani olefinski C_4-monomer i zasićene komponente. Sa dna stabilizatora (3) produkt odlazi u destilacijsku kolonu (4), sa vrha se odvoje okteni, a sa dna izlaze dodeceni.



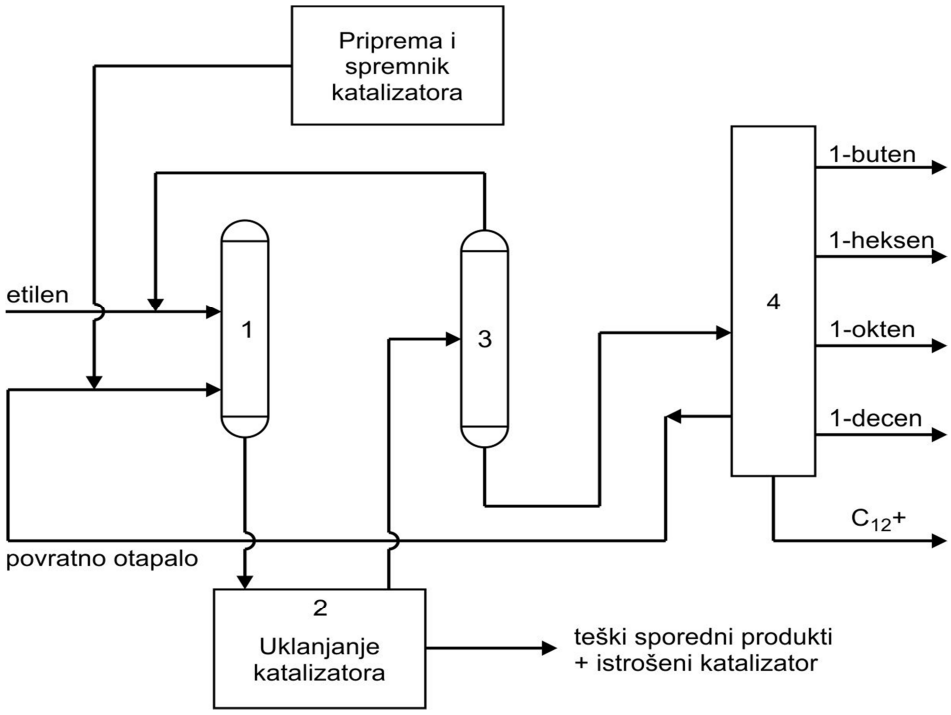
Slika 3.10. Shema dimerizacije butena u oktene **(***Dimersol*-X): 1 − reaktor, 1´− izmjenjivač topline, 2 − separatori, 3 − stabilizator, 4 − destilacijska kolona

Konverzija butena je oko 80%, a katalitička selektivnost prema oktenima oko 85%. Tipični C_8 produkt smjesa je koja sadrži najmanje 98,5% oktenskih izomera sljedeće raspodjele: 7% *n*-oktena, 58% metil-heptena i 35% dimetil-heksena.

Okteni se upotrebljavaju za proizvodnju izononilnog alkohola, a ovaj alkohol za proizvodnju diizononil ftalatnih omekšavala.

3.2.2.3. Oligomerizacija etilena u linearne C_4···C_{10} α-olefine

Oligomerizacijom etilena proizvode se viši linearni α-olefini, komonomeri za proizvodnju LLDPE i prekursori omekšivačkih alkohola i poli-α-olefina. Proces oligomerizacije etilena francuske tvrtke IFP, Institut Francais Du Petrole, prikazan je na slici 3.11.



Slika 3.11. Proces oligomerizacije etilena u C_4···C_{10} α-olefine (*AlphaSelect* proces): 1 − reaktor, 2 − odjeljivač katalizatora, 3 − destilacijska kolona (povrat etilena), 4 − destilacijska kolona (odvajanje oligomera)

Proces se izvodi pri blagim temperaturama i tlakovima u opremi iz nehrđajućeg čelika. Etilen oligomerizira u reaktoru (1) u kapljevitoj fazi u sustavu katalizator/otapalo. Homogeni Zieglerov katalizator smjesa je kompleksa prijelaznog metala, najčešće titana i kokatalizatora, i derivata alkil-aluminija visoke aktivnosti i selektivnosti. Teški sporedni produkti i istrošeni katalizator odvajaju se od kapljevitog produkta u odjeljivaču (2). Istrošeni katalizator se obnavlja. Produkt iz (2) odlazi u destilacijsku kolonu (3) gdje se sa vrha odvaja nereagirani etilen i vraća u reaktor, a dio sa dna odlazi u destilacijsku kolonu (4). Frakcioniranjem se dobivaju oligomeri olefina, α-olefini čistoće 94···99,5% sljedećih masenih udjela: 33···43% 1-butena, 30···32% 1-heksena, 17···21% 1-oktena, 9···14% 1-decena, ostatak su C_{12+}-olefini.

3.2.2.4. Shellov proces proizvodnje viših olefina

Shellov proces proizvodnje viših olefina (engl. *Shell Higher Olefins Process*), SHOP proces, jedan je od "najoštroumnijih" procesa u kemijskoj industriji premda je sastavljen od četiriju poznatih reakcija. Ovim procesom proizvode se linearni ili gotovo linearni α-olefini i masni alkoholi duljine lanca $C_{11}\cdots C_{15}$ podesni za proizvodnju tenzida. Inače, C_{12} i C_{14} alkoholi dobivaju se iz prirodnih izvora, kokosovog ulja ili ulja palminih koštica. SHOP proces prikazan je na slici 3.12.

1. <u>Oligomerizacija</u>
   $CH_2{=}CH_2 \rightarrow H{-}(CH_2{-}CH_2)_x{-}CH{=}CH_2 \qquad x = 1\cdots19$
   (90···100 °C, 100···110 bara, $NiCl_2$ i K-sol trifenilfosfinske kiseline u 1,4-butandiolu)
2. <u>Frakcioniranje α-olefina</u>
   a) $C_{10}\cdots C_{14}$ α-olefini
   b) $C_4\cdots C_8$ α-olefini
   c) $C_{16}\cdots C_{40}$ α-olefini
3. <u>Linearna hidroformilacija $C_{10}\cdots C_{14}$ α-olefina</u>
   $C_{10}\cdots C_{14}$ α-olefini $\rightarrow$ $C_{11}\cdots C_{15}$ alkoholi
   Npr. $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH_2 + H_2 + CO \rightarrow CH_3(CH_2)_7CH_2{-}CH_2{-}CHO$
   (uz katalizator $(Co)_2(CO)_8$ $\qquad \downarrow{+}H_2$
   $CH_3(CH_2)_9CH_2OH$
   C_{11} alkohol
4. <u>Izomerizacija</u>
   a) $C_4\cdots C_8$ α-olefini $\rightarrow$ $C_4\cdots C_8$ unutarnji α-olefini
   b) $C_{16}\cdots C_{40}$ α-olefini $\rightarrow$ $C_{16}\cdots C_{40}$ unutarnji α-olefini

   $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$
   $CH_3(CH_2)_{17}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_8CH{=}CH(CH_2)_8CH_3$
5. <u>Metateza unutarnjih olefina $C_4\cdots C_8$ i $C_{16}\cdots C_{40}$</u>
   (disproporcioniranje kratko- i dugolančanih unutarnjih olefina uz molibdat na Al_2O_3)
   $CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3(CH_2)_8CH{=}CH(CH_2)_8CH_3 \rightarrow 2CH_3CH{=}CH(CH_2)_8CH_3$
   C_4 unutarnji olefin $\qquad C_{20}$ unutarnji olefin $\qquad C_{12}$ unutarnji olefin
6. <u>Frakcioniranje unutarnjih olefina</u>
   a) $C_{10}\cdots C_{14}$ unutarnji olefini

b) $C_4 \cdots C_8$ unutarnji olefini

c) $C_{16} \cdots C_{40}$ unutarnji olefini

7. <u>Linearna hidroformilacija $C_{10} \cdots C_{14}$ α-olefina</u>

$$\underset{C_{12}\text{ unutarnji olefin iz stupnjeva 5 i 6}}{CH_3(CH_2)_8CH{=}CH{-}CH_3} + H_2 + CO \rightarrow \underset{C_{13}\text{ aldehid}}{CH_3(CH_2)_8CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{C_{13}\text{ alkohol}}{CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH}$$

8. <u>Ponavljanje stupnjeva 5, 6 i 7 do gašenja reakcije</u>

Slika 3.12. Shema SHOP procesa proizvodnje viših olefina

U 1. stupnju procesa oligomerizacijom etilena nastaje smjesa α-olefina duljine lanaca od C_4 do C_{40} koja sadrži 30% vršne $C_{10} \cdots C_{14}$ frakcije, dok 70% olefina ima nepoželjnu duljinu lanaca, tj. $C_4 \cdots C_8$ i $C_{16} \cdots C_{40}$. U 2. stupnju procesa od smjese α-olefina frakcioniranjem se odvoji $C_{10} \cdots C_{14}$ frakcija. U 3. stupnju procesa, $C_{10} \cdots C_{14}$ olefini hidroformiliraju se (reagiraju sa $CO + H_2$) uz rodijev katalizator (ili dikobaltov oktakarbonilni katalizator s ligandima poput tributilfosfina) i nastaju $C_{11} \cdots C_{15}$ aldehidi. Aldehidi se hidrogenacijom prevode u linearne $C_{11} \cdots C_{15}$ alkohole. U 4. stupnju procesa α-olefini iz frakcija $C_4 \cdots C_8$ i $C_{16} \cdots C_{40}$ izomeriziraju u unutarnje olefine u kojima su dvostruke veze raspoređene nasumce preko olefinskih molekula. Izomerizacija se provodi pri 80···140 °C i 4···20 bara uz heterogene katalizatore, npr. MgO granule. U 5. stupnju metateznom reakcijom (interkonverzijom) kratko- i dugolančanih unutarnjih olefina nastaju novi unutarnji olefini šire raspodjele duljine lanaca, od kojih je novonastalih 10···15% poželjne duljine $C_{10} \cdots C_{14}$. (Primjerice, iz C_4 i C_{20} unutarnjih olefina nastaju dvije molekule C_{12} unutarnjeg olefina). Frakcija $C_{10} \cdots C_{14}$ opet se od smjese odvaja destilacijom (6. stupanj), a onda podvrgava reakciji hidroformilacije u stupnju 7 itd. U stupnju 6 nastale su također nove količine $C_4 \cdots C_8$ i $C_{16} \cdots C_{40}$ unutarnjih olefina koji se opet podvrgavaju metatezi. Stupnjevi od 5 do 7 ponavljaju se do gašenja reakcije.

Shell Chemicals ovim procesom proizvodi oko 2 milijuna tona linearnih α- i unutarnjih olefina, koje prodaju pod imenom NEODEN.

3.2.3. Metateza (interkonverzija)

Metateza (engl. *methathesis*) znači zamjenu mjesta, a olefinska metateza je kemijska reakcija koja uključuje zamjenu supstituenata između dvaju olefina. Reakciju kataliziraju kompleksi

prelaznih metala Ni, Ru, W i Mo. Metateza, jedna od najvažnijih organskih kemijskih reakcija, otkrivena je u II. svjetskom ratu. U Phillips Petroleum Company primjenili su je 1964. godine da bi iz jeftinog propilena dobili tada vrijednije olefine, etilen i 2-buten.

$$2\ CH_2 = CH{-}CH_3 \rightleftarrows CH_2 = CH_2 + CH_3CH = CHCH_3$$

Reakciju kataliziraju mnogi heterogeni katalizatori pri oko 500 °C, ali najvažniji su oksidi volframa (WO_3 / SiO_2) i renija (Re_2O_7 / Al_2O_3) te smjesa CoO i MoO_3 na SiO_2. Pri sobnoj temperaturi mogu se upotrijebiti i homogeni katalizatori, tj. kompleksi molibdena ili volframa uz kokatalizator alkil-aluminijeve halide ($RAlX_2$), ali ne primjenjuju se industrijski. U metateznoj reakciji mogu sudjelovati mnogi olefini izuzev olefina s konjugiranim dvostrukim vezama ili funkcionalnim skupinama smještenim blizu dvostruke veze.

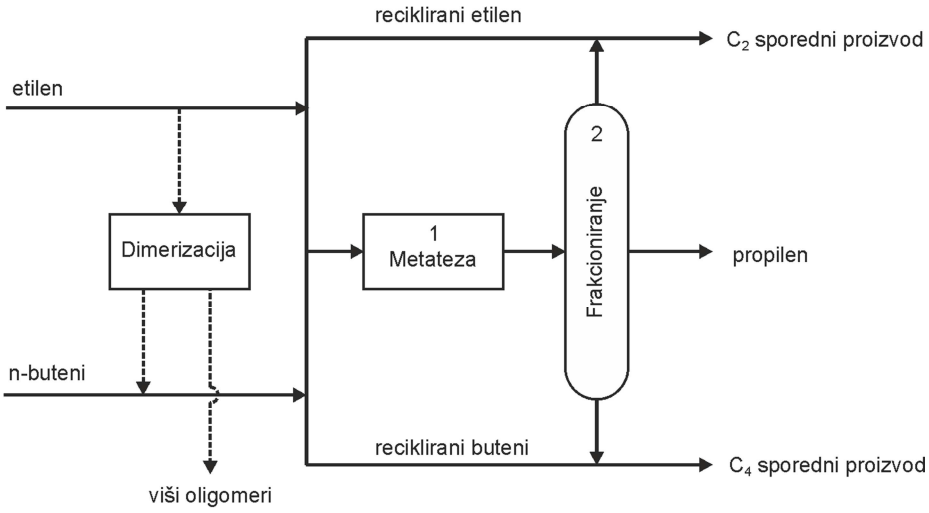
Originalna metatezna reakcija primjenjivala se samo u Kanadi (Shawingen), ali postrojenje nije dugo radilo zbog promjena nastalih u raspoloživosti sirovina. U nedostatku propilena važnija je postala suprotna reakcija reverzibilne metatezne reakcije u kojoj iz 2-butena i etilena nastaje propilen uz isti katalizator. Reakcija se može izvoditi i s 1-butenom, *cis*- ili *trans*-2-butenom uz katalizator koji pomaže pomak dvostruke veze iz termodinamski manje stabilnog položaja 1- u stabilniji položaj 2-.

1984. godine kompanija Lyondell izgradila je postrojenje za proizvodnju propilena i tako je glavna upotreba metatezne reakcije postala suprotna onoj početnoj. Osim toga, interesantno je da se jedan od reaktanata, 2-buten, može proizvesti dimerizacijom etilena uz katalizator NiO na nosaču SiO_2 i Al_2O_3 (*Phillips*ov patent). Kasnije je predložen poboljšani katalizator, tri-*n*-butilfosfin nikal diklorid pomiješan s etil-aluminijevim dikloridom, uz koji se reakcija odvija pri 33 °C i 12 bara, a konverzija etilena je 93%.

Proizvodnja propilena interkonverzijom iz etilena i *n*-butena prema Lummusovoj olefinskoj konverzijskoj tehnologiji (OCT) prikazana je na slici 3.13. U drugim OCT procesima provodi se interkonverzija lakih olefina radi dobivanja $C_2 \cdots C_5$ monoolefina. Etilenska struja (s recikliranim etilenom) i butenska struja (s recikliranim butenom), u ekvimolnom omjeru, uvode se u metatezni (interkonverzijski) reaktor (1) s nepokretnim slojem Re-katalizatora (20···50 °C) ili W-katalizatora (300···400 °C) pri tlaku koji je dovoljan da održava reaktante u kapljevitoj fazi. Katalizator, osim metetezne reakcije u kojoj nastaje propilen, istovremeno

katalizira izomerizaciju 1-butena u 2-buten. Izlazni tok iz metateznog reaktora frakcionira se u koloni (2) i dobiva se propilen visoke čistoće prikladan za polimerizaciju. Nereagirani etilen i C_2 sporedni proizvodi izlaze sa vrha kolone, a buteni s nešto C_4 sporednih proizvoda sa dna kolone. Etilen i buteni vraćaju se u reaktor (1).

Selektivnost procesa prema propilenu veća je od 98%, a cjelokupna konverzija *n*-butena je 85 ···92%. Etilenska i butenska struja dobivaju se parnim krekiranjem ili iz rafinerijskih plinova. Alternativno, butenska sirovina može se pripraviti dimerizacijom etilena.



Slika 3.13. Proizvodnja propilena interkonverzijom etilena i *n*-butena: 1 – metatezni reaktor, 2 – frakcionator

Metatezna reakcija uspješno se upotrebljavala u industriji dosta dugo iako se nije razumjela uloga katalizatora. Tek je 1970. godine Francuz Yves Chauvin objasnio mehanizam metateze prema kojemu katalizator reagira samo s dvostrukom vezom dok drugi dijelovi molekule ostaju nedirnuti. Katalizator, najprije nazvan karben a kasnije metalni alkilid, je spoj u kojemu je metal vezan na ugljik dvostrukom vezom, [M] = CH_2. Amerikanci Richard R. Schrock i Robert H. Grubbs eksperimentalno su potvrdili predloženi mehanizam i sintetizirali djelotvornije katalizatore na bazi molibdena s izopropilnim i fenilnim skupinama (1990.) kao i na bazi rutenija s fenilnim i cikloheksilnim skupinama (1992.). Ovaj drugi katalizator može inicirati metateznu reakciju u prisutnosti alkohola, vode i karboksilnih kiselina i tako je postao dobro definiran katalizator opće primjene. Yves Chauvin, Schrock i Grubbs dobili su 2005. godine Nobelovu nagradu za razvitak metatezne metode u organskim sintezama.

Važnost metateznih reakcija za organsku sintezu je velika. Metatezna metoda brzo se počela

primjenjivati u akademskom istraživanju, ali također su se planirali industrijski procesi za proizvodnju novih tvari metateznim reakcijama. Otvorene su nove mogućnosti sinteze u kemijskoj industriji i razvoju industrijske proizvodnje lijekova, plastike i drugih materijala na jefiniji (elegantniji) i okolišno prijateljski način. Metateza može zamijeniti brojne tradicijske sinteze organskih molekula, a istovremeno dozvoljava i novi pristup tj. kraće sintezne putove u kojima nastaje više proizvoda i manje sporednih produkata. Sve to predstavlja veliki komercijalni potencijal u farmaceutskoj i biotehničkoj proizvodnji kao i u proizvodnji namirnica. Metatezni katalizatori široko se upotrebljavaju u razvoju lijekova za bakterijske infekcije, hepatitis C, karcinom, Alzheimer, Downov sindrom, osteoporozu, artritis, HIV/AIDS, migrenu itd. kao i za sintezu polimera, naročito onih posebnih svojstava.

Primjerice, metateznom reakcijom cikličkih olefina ciklopentena (ili ciklooktena) dobiju se specijalni polimeri:

$$n\text{-ciklopenten} \rightarrow -(CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH)_n-$$

pentenomer

Ako ciklički ugljikovodici sadrže nekonjugirane dvostruke veze, nastaju umreženi polimeri. Tako diciklopentadien uz metatezni katalizator polimerizira do umrežene strukture pa je Hercules iskoristio ovu prednost u razvoju reaktivnog injekcijskog prešanja (engl. *reaction injection moulding*, RIM).

Metatezom etilena i smjese diizobutenskih izomera, npr. 2,4,4-trimetil-2-pentena, nastaju 2,2-dimetil-1-buten (neoheksen) i izobuten. Neoheksen je granati lančani olefin koji je prekursor (prethodnik) za pripremu sintetskog mošusnog mirisa.

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH=CH_2 + CH_2=C(CH_3)-CH_3$$

2,4,4-trimetil-2-penten 2,2-dimetil-1-buten izobuten

Metateznu reakciju etilena s 1,5-ciklooktadienom u Shellu su primjenili za proizvodnju α, ω – diena, tj. 1,5-heksadiena.

3.2.4. Primjena olefina

Primjena olefina (etilena, propilena, butilena, butadiena) kao ishodnih sirovinskih komponenti u organskoj industriji značajna je i velika, bilo da se iz njih proizvode međuproizvodi ili finalni proizvodi.

3.2.4.1. Primjena etilena

Sinteza najznačajnijih organskih kemikalija i proizvoda organske kemijske industrije temelji se na etilenu, stoga je nazvan „kraljem petrokemije“. Na slici 3.14 prikazane su glavne reakcije primjene etilena za dobivanje kemikalija i polimera. Primjerice, etilen je polazna komponenta za sintezu polimera koji se najviše proizvode: polietilena, poli(vinil-klorida), polistirena, poli(vinil-acetata), poli(etilen-tereftalata), a posredno i polipropilena.

2013. godine u svijetu je prerađeno oko 140 milijuna tona etilena od toga oko 63% za proizvodnju njegovih polimera. Ostali važni proizvodi etilena su etilen-oksid (EO), dikloretan, etilbenzen. Naročito je veliki porast proizvodnje EO, godišnje 3,2%, jer se iz njega dobiva etilen-glikol za proizvodnju poliestera poli(etilen-tereftalata), PET-a.

Polimerizacija i oligomerizacija

a) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{inicijator}]{O_2 \text{ ili peroksidni}}$ polietilen niske gustoće

b) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ili metalni oksid}]{\text{metalni kompleks (Ziegler)}}$ polietilen visoke gustoće

c) $CH_2{=}CH_2$ + komonomer (npr. $CH_3CH_2CH{=}CH_2$) $\xrightarrow[\text{ili metalni oksid}]{\text{metalni kompleks (Ziegler)}}$ linearni polietilen niske gustoće

d) $CH_2{=}CH_2 \longrightarrow$ oligomeri

Oksidacijske reakcije

e) $CH_2{=}CH_2 + 2HCl + ½O_2 \xrightarrow[230\ °C,\ 3\ bar,\ -H_2O]{CuCl_2,\ KCl,\ Al_2O_3 \text{ ili } SiO_2} CH_2ClCH_2Cl$

$CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow[550\ °C,\ 3\ bar]{-HCl} CH_2{=}CHCl \longrightarrow$ poli(vinil-klorid) i kopolimeri

f) $CH_2{=}CH_2 + ½O_2 \xrightarrow[120\ °C,\ 3\ bar]{PdCl_2,\ CuCl_2,\ HCl,\ H_2O} CH_3CHO$

g) $CH_3{=}CH_2 + CH_3COOH + ½O_2 \xrightarrow[\text{plinovita faza, } 200\ °C,\ 10\ bara,\ -H_2O]{Pd(OOCCH_3)_2} CH_3COOCH{=}CH_2$

$CH_3COOCH{=}CH_2 \longrightarrow$ poli(vinil-acetat) i kopolimeri

h) $CH_2{=}CH_2 + ½O_2 \xrightarrow[250\ °C,\ 20\ bar]{Ag} CH_2{-}CH_2$ (O) $\xrightarrow{H_2O} HOCH_2CH_2OH$

$HOCH_2CH_2OH \longrightarrow$ zasićeni poliester (s tereftalnom kiselinom)

"Klasične reakcije"

i) $CH_2{=}CH_2 + C_6H_6 \xrightarrow[\text{ili zeolit, } 400\ °C,\ 20\ bara]{AlCl_3,\ 450\ °C,\ 20\ bara} C_6H_5{-}CH_2CH_3$

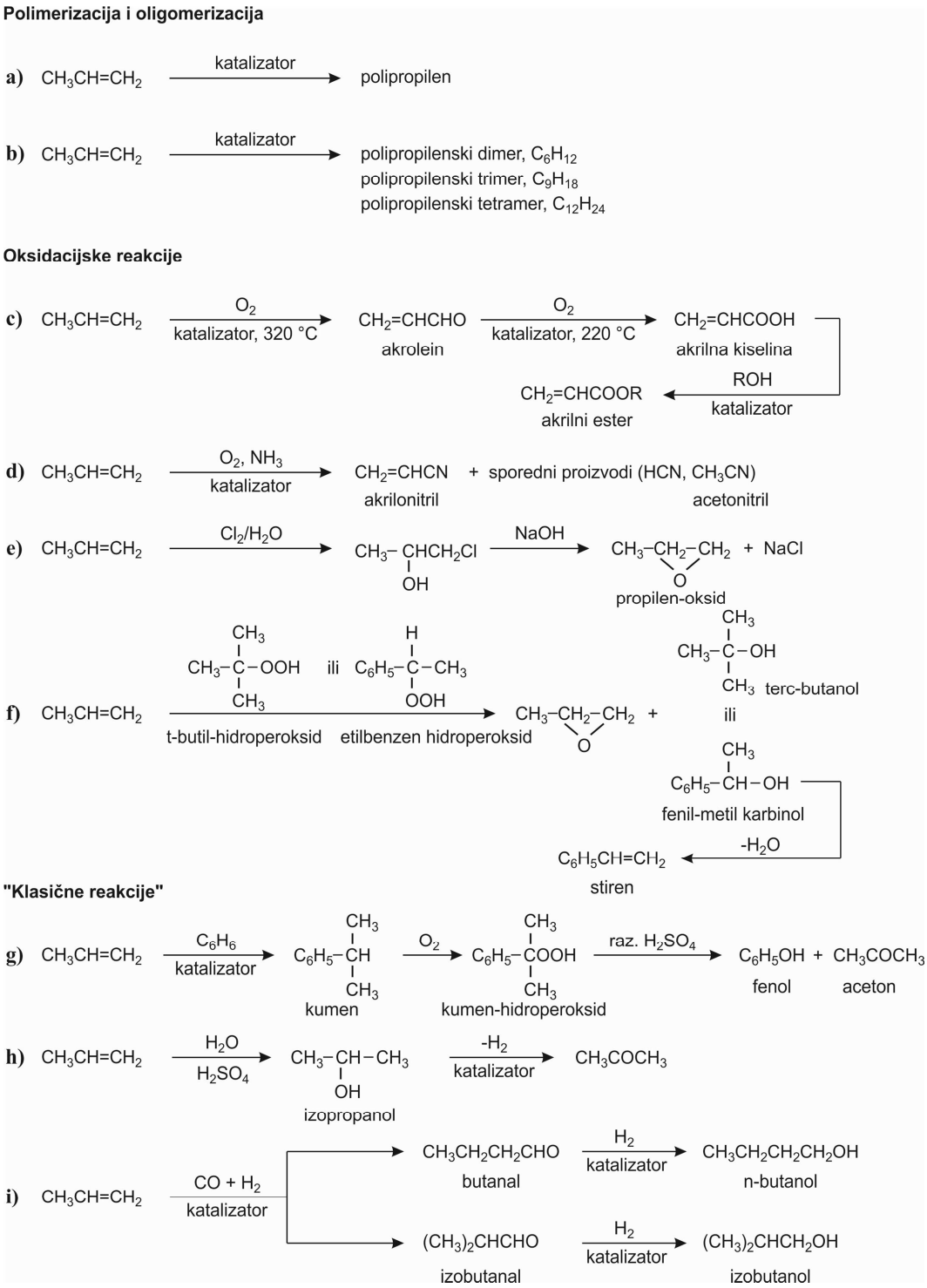
$C_6H_5{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{metalni katalizator}]{-H_2} C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ polistiren i kopolimeri

j) $CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300\ °C,\ 70\ bara]{H_3PO_4,\ SiO_2} C_2H_5OH$

Slika 3.14. Glavne kemikalije i polimeri koji se dobivaju iz etilena

3.2.4.2. Primjena propilena

Propilen je uz etilen najviše upotrebljavan olefinski ugljikovodik. Najznačajniji proizvodi propilena prikazani su na slici 3.15. Uz polipropilen to su još akrilni esteri, akrilonitril, acetonitril, propilen-oksid, fenol, aceton, butanali…



Slika 3.15. Kemikalije koje se dobivaju iz propilena

Svjetska proizvodnja propilena iznosila je 2013. godine oko 85 milijuna tona. Do 2021. očekuje se prosječni godišnji porast proizvodnje 5,3%, ali u Kini oko 8%. Trećina proizvedenoga propilena preradi se u polipropilen (2013. svjetska potrošnja PP iznosila je 55,1 milijuna tona, a do 2021. rasti će 5,8% godišnje). Polipropilen je najsvestraniji materijal za pakiranje proizvoda za koje se troši oko 50% polimera i to za savitljivu ambalažu (filmove), za krutu ambalažu i za izradu zatvarača. Na drugom mjestu po potrošnji PP-a je proizvodnja vlakana i tekstila. Najveća potrošnja PP-a u narednim godinama očekuje se za potrebe automobilske industrije (dijelova vozila), električnih uređaja i elektronike, građevinarstva i robe za domaćinstvo. Druga najveća primjena propilena je za proizvodnju propilen-oksida (PO), akrilonitrila, butiraldehida, kumena i akrilne kiseline. Derivati PO sirovine su za proizvodnju poliuretana, lakova i ljepila, poliesterskih smola, sredstava za hlađenje, antifriza i otapala, zatim za proizvodnju inženjerske plastike akrilonitril/butadien/stirena (ABS-a), akrilonitrila za akrilna vlakna. Butiraldehid je intermedijer za proizvodnju butanola i 2-etil heksanola (2EH). Iz kumena se proizvode fenol i aceton, bisfenol A, fenolne smole, kaprolaktam i metil-metakkrilat (MMA). Akrilna kiselina upotrebljava se za proizvodnju akrilnih estera za proizvodnju super apsorbirajućih polimera, SAP-a.

3.3. PROIZVODNJA ACETILENA

Acetilen (etin), C_2H_2, je od 1930. do sredine 1960. godine bio važna sirovina u organskoj sintezi, tj. ishodna sirovinska komponenta za proizvodnju acetaldehida, octene kiseline, anhidrida octene kiseline, etanola, vinil-klorida, vinil-acetata, akrilonitrila, kloroprena, akrilatnih estera i perkloretilena.

Proizvodnja acetilena iz CaC_2 započela je u SAD-u 1895. godine. Acetilen se upotrebljavao za autogeno zavarivanje i rezanje metala, za dobivanje Ca-cijanamida (dušičnih gnojiva) i kloriranih derivata acetilena (trikloretilena, perkloretilena, heksakloretana). Na prostorima ex Jugoslavije već 1897. godine u Jajcu je izgrađena tvornica kalcijevog karbida, zatim 1905. u Šibeniku i 1914. u Dugome Ratu. Karbid se izvozio ili prerađivao u Ca-cijanamid također za izvoz. Tek od 1930. acetilen se počeo upotrebljavati u kemijskoj industriji.

Tri su glavna komercijalna načina proizvodnje acetilena: iz kalcijevog karbida, elektrolučnim procesom i djelomičnom oksidacijom prirodnoga plina. Novije tehnologije proizvodnje acetilena kao što su plazma lučni proces, krekiranje nafte i unaprijeđeni reaktor za krekiranje (engl. *advanced cracking reaktor*, ACR) dosegle su samo nivo pilot-postrojenja

(poluindustrijskog postrojenja). Naime, potražnja za acetilenom vremenom je opadala, a petrokemijski acetilen zamijenjen je petrokemijskim etilenom koji je postao glavna sirovina. Međutim, acetilen će se i dalje primjenjivati za neke organske sinteze u kojima je nezamijenjiv zbog njegove velike brzine konverzije i izostanka nastajanja sporednih produkata. U zapadnom svijetu dominantna sirovina za proizvodnju acetilena je prirodni plin, osim u Njemačkoj gdje se koristi nešto benzina, a u Japanu CaC_2.

3.3.1. Nepetrokemijski acetilen (iz kalcijevog karbida)

Nepetrokemijska proizvodnja acetilena započinje prženjem kalcijevog karbonata iz kojega se dobiva CaO. U električnoj peći iz CaO i koksa visokotemperaturnim procesom pri 2 000 °C nastaje kalcijev karbid, CaC_2.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Usitnjenom kalcijevom karbidu u generatoru s velikim brojem kružnih pladnjeva (tavana) dodaje se voda u masenom omjeru 1 : 1. U reakciji nastaje acetilen, a reakcijskom toplinom isparava se višak vode. Temperatura reakcije kontrolirano se održava ispod 150 °C da se spriječi polimerizacijska reakcija acetilena i rizik od eksplozije.

Sirovi acetilenski plin pere se vodom da se iz njega ukloni prašina, dok se kemijske nečistoće, uglavnom sumporovi i fosforovi spojevi, uklanjaju pranjem s 98% sumpornom kiselinom i nakon toga s NaOH koji apsorbira SO_2 nastao oksidacijom. Hlađenjem plina ispod 40 °C, kondenzira prisutna vodena para, a suhi plin (99,6%) odvodi se u spremnike.

Za proizvodnju jedne tone acetilena potrebno je 9 600···10 800 kWh električne struje. Iskorištenje je 76%, ali uz acetilen nastaje i 2,8 t $Ca(OH)_2$ te s vodom deseterostruko više mulja što predstavlja ogromne količine ekološki nepovoljnog otpada kojega treba zbrinuti. Ovo su bili elementi neekonomične proizvodnje acetilena iz karbida koja se počela zamijenjivati proizvodnjom petrokemijskog acetilena.

3.3.2. Petrokemijski acetilen

Sirovina za proizvodnju petrokemijskog acetilena su ugljikovodici, od metana preko zasićenih ugljikovodika (etana, propana, LNG-a, lakog benzina) do teških frakcija nafte. Čistoća

dobivenog acetilena je oko 20%. Proces koji se odvija pri visokim temperaturama 1400 ···2000 °C traje nekoliko milisekunda, a potrebna toplina osigurava se pomoću električnog luka (Hűlls) ili djelomičnim izgaranjem sirovine (BASF). Produkti reakcije ovise o režimu rada, temperaturi i kontaktnom vremenu, te o vrsti sirovine i razrjeđivača ako se dodaje u procesu. Sporedni produkti reakcije su vodik i čađa. Krekiranje se uglavnom provodi pri 1200···1500 °C i traje 0,01 s. Više temperature primjenjuju se za plinske smjese bogate metanom, a niže za parafinske ugljikovodike gustoće veće od metana. U postupku s električnim lukom sirovina je najčešće metan iz prirodnoga plina čijom se pirolizom dobije smjesa acetilena (13,7 vol. %), etilena (6,4 vol. %), vodika i čađe.

U postupku djelomičnog izgaranja sirovine toplina potrebna za endotermnu reakciju krekiranja metana osigurava se spaljivanjem dijela sirovine. Dobiva se smjesa acetilena, CO i vodika. Nakon izlaska smjese iz peći reakcija se prekida vrlo brzim prskanjem smjese vodenim mlazom da se spriječi razlaganje acetilena do čađe i vodika. Plinoviti produkt sadrži oko 10% acetilena, a od ostalih komponenti ima najviše vodika, CO (kod djelomične oksidacije) i nekonvertiranog metana, nešto etana, C_3 i C_4 acetilena, čađe (koja uz acetilen može biti i glavni proizvod), C_3 i C_4 olefina, N_2 i O_2.
Acetilen se čisti potpunom ili djelomičnom kondenzacijom plinske smjese pod tlakom pri niskim temperaturama i frakcijskom destilacijom acetilena ili selektivnom apsorpcijom acetilena pomoću otapala (npr. dimetilformamida, $HCON(CH_3)_2$). Acetilen se odvaja od otapala povišenjem temperature. Na sličan se način pomoću otapala uklanjaju i acetilenske nečistoće (vinil-acetilen i etil-acetilen), ali prije apsorpcije acetilena.

3.3.2.1. Iz ugljikovodika elektrolučnim procesom

U ovom postupku sirovina za proizvodnju acetilena je prirodni plin ili kapljeviti ugljikovodici (benzin, nafta) o čemu ovisi i konstrukcija peći. Peć je sastavljena od katode, vrtložne komore i anode. Ako je sirovina prirodni plin ona tangencijalno ulazi u vrtložnu komoru, te u električni luk koji može postići temperaturni gradijent od 600 do 2 000 °C pri čemu je vrijeme zadržavanja sirovine u električnom luku nekoliko milisekundi. Krekiranjem metana nastaje acetilen uz nešto etilena, vodika i čađe:

$$2\ CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$$

$$2\ CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2\ H_2$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2$$

Izlazni plinovi iz peći hlade se najprije kapljevitim ugljikovodicima na oko 1 200 °C, a onda vodom do 200 °C da se spriječi razlaganje acetilena u čađu i vodik. Oko 70% nastale čađe ukloni se prolaskom plinova kroz ciklon.

Ako su u elektrolučnom procesu sirovina kapljeviti ugljikovodici, obično se koristi dvostupanjski proces proizvodnje acetilena. Vodik se zagrije u lučnoj peći prije uvođenja sirovine u vodikovu plazmu. Reakcijom krekiranja nastaju acetilen, etilen, vodik, čađa i drugi sporedni produkti ovisno o tipu sirovine. Omjer acetilena i drugih produkata može se mijenjati promjenom vremena zadržavanja sirovine u peći. Izlazni produkt iz peći hladi se uljem do 300 °C i pritom se uklanja čađa, dok se nekonvertirana sirovina reciklira. Acetilen se dalje pročišćava apsorpcijom. Krekirani plin sadrži 13,7% ili 14,5% acetilena i 6,4% odnosno 6,5% etilena, ako je sirovina benzin ili nafta.

3.3.2.2. Iz prirodnoga plina kontroliranom oksidacijom

Proces kontrolirane oksidacije prirodnoga plina (Sachsse proces) prikazan je na slici 3.16. Prirodni plin i kisik molnog omjera 1 : 0,6 prije miješanja u tlačnom plameniku odvojeno se predgriju u cijevnim pećima do 600 °C. Manjak kisika sprječava odvijanje reakcije oksidacije metana do kraja, a kontinuiranom oksidacijom osigurava se energija potrebna za odvijanje glavne reakcije:

$$2\ CH_4 + O_2 \rightarrow 2\ CO + 4\ H_2$$

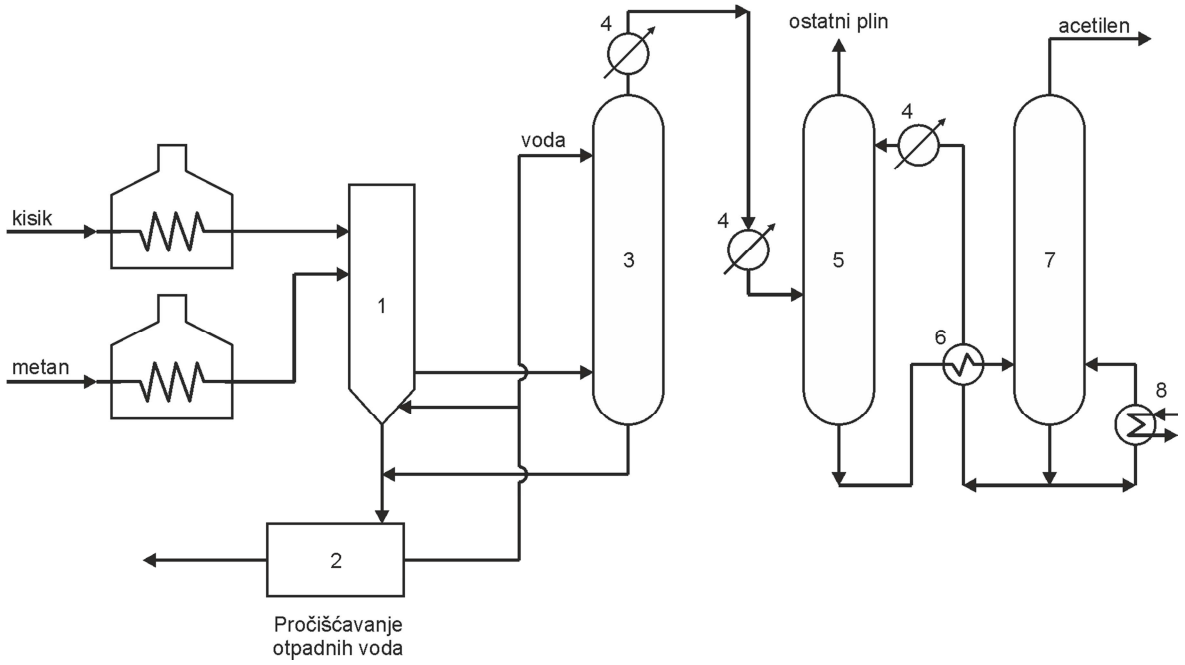
$$2\ CH_4 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2O$$

$$2\ CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$$

Metan i kisik, zagrijani u cijevnim pećima, uvode se kroz plamenik (1) u reakcijsku zonu gdje toplina i spaljivanje smjese sekundarnim kisikom povisuju reakcijsku temperaturu na 1500 °C pri kojoj se metan kroz nekoliko milisekunda krekira u acetilen. Povratno miješanje plinova između miješajuće i reakcijske zone sprječava se upotrebom difuzera. Nastali reakcijski plinovi odmah se hlade prskanjem vodom u tornju (3) na 80 °C ili uljem na 200···250 °C da se spriječi razlaganje acetilena. Dio čađe nastale reakcijom ukloni se rashladnom vodom (2), a ostali dio prolaskom plinova kroz elektrofiltar. Ako se za hlađenje koristi ulje, čađa se taloži u komori za hlađenje i izvlači sa dna komore.

Ohlađeni plinoviti produkt koji sadrži oko 8% acetilena prolazi kroz hladnjak (4) i apsorber (5) u kojemu se acetilen apsorbira u otapalu, npr. N-metil pirolidonu. Diacetilen i viši homolozi koji su topljiviji od acetilena prvi se uklanjaju ispiranjem s malim volumenom

otapala. Nakon toga acetilen se apsorbira pri tlaku manjem od 1 bara i pri niskoj temperaturi da se spriječi njegova polimerizacija. Sporedni plinovi, uglavnom CO i vodik, odvoje se sa vrha apsorbera i šalju u sinteznu jedinicu ili se koriste kao gorivi plin. Slabo topljivi produkti iz apsorpcijskog otapala stripiraju se prije uklanjanja acetilena popuštanjem tlaka u stripirajućoj koloni (7). Otapalo za ekstrakciju pročisti se prije nego što se vrati u apsorber (5). Dno kolone (7) opskrbljeno je bojlerom (8).



Slika 3.16. Dobivanje acetilena iz prirodnoga plina (Sachsse proces): 1 − tlačni plamenik, 2 − pročistač otpadnih voda, 3 − rashladni toranj, 4 – izmjenjivač topline (hladnjak), 5 − apsorber, 6 – izmjenjivač topline, 7 − striper acetilena, 8 – grijač (bojler)

3.3.4. Primjena acetilena

Acetilen je zapaljiv plin, vrelišta -86,3 °C pri atmosferskom tlaku. Eksplozivne granice acetilena u zraku su: donja 2,3 i gornja 80 vol. %. Acetilen se isporučuje u bocama, otopljen u acetonu pri 15 bara, kao disu-plin. Velike količine acetilena troše se za nekemijske upotrebe, rezanje i zavarivanje metala (temperatura plamena 3 000 °C) i proizvodnju ugljika za baterije. Premda je acetilen visoko reaktivna kemikalija njegova upotreba u organskoj sintezi smanjuje se od kada su se počeli upotrebljavati etilen, propilen i drugi naftni ugljikovodici. Potreba za acetilenom i dalje će se smanjivati, osim za specijalne primjene i tamo gdje ima ugljena i jeftine energije. Acetilen se još uvijek upotrebljava za proizvodnju vinil-klorida, vinil-acetata, akrilne kiseline, 1,4-butin diola i acetilenskih alkohola (Reppeove sinteze).

U nekim reakcijama acetilen je kao kemikalija nezamjenjiv, primjerice u reakcijama karbonilacije za sintezu vinilnih estera i akrilne kiseline:

$$4\ C_2H_2 + 4\ ROH + Ni(CO)_4 + 2\ HCl \rightarrow 4\ CH_2{=}CH{-}COOR + NiCl_2 + H_2$$

akrilni ester

$$C_2H_2 + ROH + CO \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOR$$

$$C_2H_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_2{=}CHCOOH$$

akrilna kiselina

Reakcijama etinilacije (Reppeovom sintezom), tj. adicijom aldehida ili ketona na acetilen pri čemu je očuvana trostruka veza, nastaju alkoholi s trostrukom vezom.

$$C_2H_2 + HCHO \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2OH$$

propargil (propin) alkohol

$$C_2H_2 + 2\ HCHO \rightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

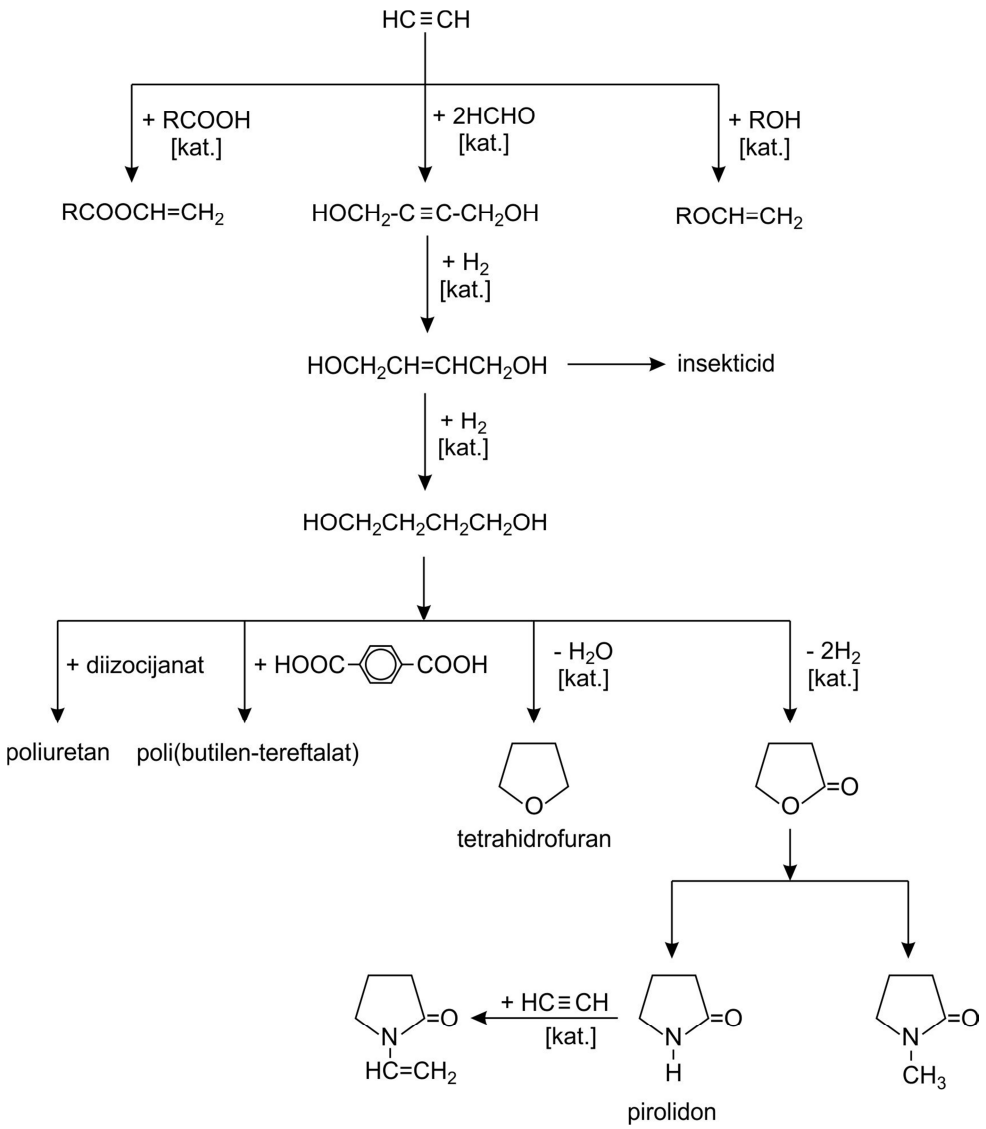
1,4-butindiol

Butindiol se djelomičnom hidrogenacijom pri 50···60 °C i 7···15 bara uz Ni-katalizator prevodi u 1,4-butendiol, a potpunom u 1,4-butandiol. Oko 50% 1,4-butandiola upotrebljava se za sintezu tetrahidrofurana, THF, a ovaj za poli(tetrametilen-eter-glikol) koji se koristi za proizvodnju poliuretana (PUR) i elastomernih vlakana (npr. Spandexa, bločnog kopolimera sastavljenog od tvrdih PUR blokova i fleksibilnih polieterskih blokova, koji se upotrebljava za izradu sportske odjeće) kao i termoplastičnog elastomera, poli(butilen-tereftalata), Hytrela.
1,4-butandiol upotrebljava se u posebnim poliuretanskim sastavima za proizvodnju kotača za klizaljke (engl. *skates*). Butindiol je baza za proizvodnju acetilenskih kemikalija: γ-butirolaktona, pirolidona i *N*-vinil pirolidona. Polimerizacijom *N*-vinil pirolidona dobije se poli(*N*-vinil pirolidon), a kopolimerizacijom s vinil-acetatom polimeri koji se upotrebljavaju u lakovima za kosu.
Propargilni alkohol upotrebljava se u naftnoj i metalurškoj industriji te kao intermedijer u proizvodnji antibaktericida, sulfadiazina i različitih propargil-karbonatnih fungicida.
Viši karbonilni spojevi u reakciji s acetilenom daju također acetilenske alkohole a ovi su dio sinteznih putova do terpena uključujući vitamine A i E, različite parfeme i steroide.
Acetilen se upotrebljava za proizvodnju kloriranih ugljikovodika uz katalizator Zn- ili Hg-soli:

$$C_2H_2 + 2Cl_2 \rightarrow CHCl_2CHCl_2 \rightarrow CCl_2{=}CHCl \rightarrow CCl_3{-}CHCl_2 \rightarrow CCl_2{=}CCl_2$$

U vrijeme dok je acetilen bio važna ishodna komponenta u oganskoj kemiji iz njega su se dobivali monomeri: vinil-klorid, vinil-acetat, vinil-cijanid, vinil-eteri, izopren, 1,3-butadien, a iz njih polimerizacijom poli(vinil-klorid), poli(vinil-acetat), poli(akrilonitril), poli(vinil-eteri), poliizopren, polibutadien.

Neke od navedenih primjena acetilena prikazane su na slici 3.17.



Slika 3.17. Primjena acetilena za sintezu nekih kemikalija i proizvoda

3.4. PROIZVODNJA AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA

Za proizvodnju aromatskih ugljikovodika danas se uglavnom (98%) primjenjuju petrokemijske sirovine, a komercijalni postupci proizvodnje su:

1. katalitičko reformiranje
2. parno krekiranje benzina
3. aromatizacija propana i butana (Cyclar postupak)

Ranije, tj. do 1940. godine, za proizvodnju aromata isključivo se upotrebljavala nepetrokemijska sirovina, ugljen, i to u procesima koksiranja ugljena i hidrogenolize ugljena.

3.4.1. Katalitičko reformiranje

Katalitičko reformiranje prvi put je komercijalizirano 1950. godine (Universal Oil Products, UOP) kao proces koji prevodi alifatske ili cikloalifatske ugljikovodike u aromatske. Sirovina je primarni benzin, a glavni proizvod benzin povećanog oktanskog broja, tzv. reformat-benzin. Premda je ishodna namjena procesa bila povećati oktanski broj benzinske frakcije, proces je postao također i glavni izvor dobivanja aromata iz reformat-benzina.

Tijekom katalitičkog reformiranja benzina odvijaju se tri osnovne reakcije: dehidrogenacija, izomerizacija i hidrogenoliza**.** U procesu se upotrebljava difunkcionalni katalizator, platina ili renij na nosaču Al_2O_3 uz kloridni pomagač. Katalizator utječe na dvije reakcije, u prvoj spojevi se izomeriziraju ili dehidrocikliziraju (npr. heksan u cikloheksan) dok se u drugoj izomerizirani produkti dehidrogeniraju (cikloheksan do benzena i metilcikloheksan do toluena). Difunkcionalni katalizator sprječava uspostavu ravnotežnog stanja, odnosno priječi da produkt početne reakcije izomerizacije podliježe drugoj reakciji, tj. aromatizaciji, čim nastane. Brzinu ukupnog procesa određuje reakcija izomerizacije budući da je sporija od reakcije aromatizacije. Odvijaju se i neželjene reakcije hidrokrekiranja, ali primjenom nižih radnih tlakova one se potiskuju.

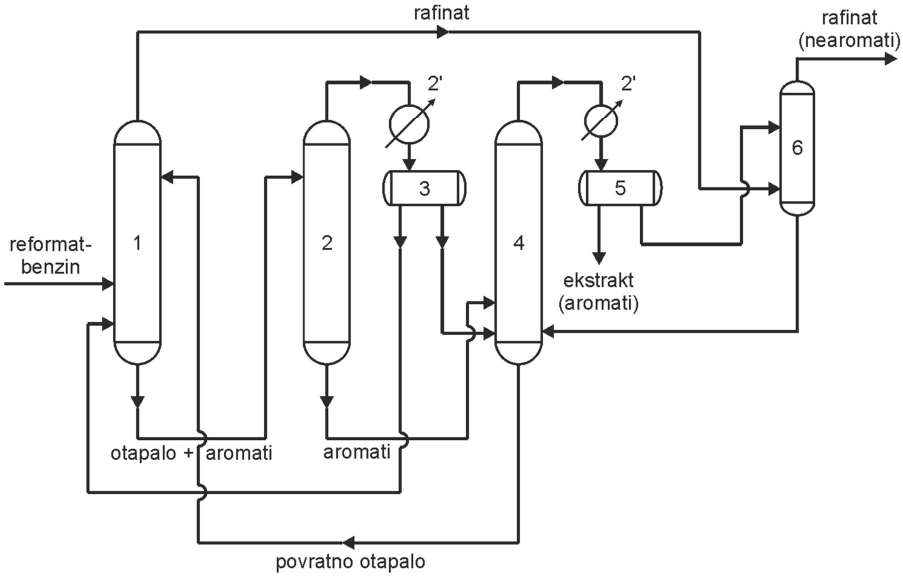
Proces reformiranja benzina izvodi se pri 400···500 °C i 25···35 bara. (Provedba procesa detaljno je prikazana u 2.2.7.2.2.3.). Iskorištenje na plinu i vodiku je oko 15%, a ostalih 85% su nereagirana sirovina i reformat-benzin bogat aromatima. Sadržaj aromata u tipičnom katalitičkom reformatu dan je u tablici 3.7.

Tablica 3.7. Sastav reformat-benzina i tržišne potrebe za kemikalijama (npr. u SAD-u)

Aromat	Sadržaj u reformatu / %	Potrebe tržišta / %	Vrelište / °C
benzen	11	56	80,1
toluen	55	10	110,6
ksileni (*o*-, *m*-, *p*-)	34	34	136,1···144,4

3.4.1.1. Odvajanje aromata od reformat-benzina

Zagrijana plinska smjesa koja izlazi iz reaktora za reformiranje (reformera) ohladi se pri čemu kondenziraju spojevi s pet i više C-atoma, a vodik i C_1···C_4 alkani odvoje se kao nekondenzirani dio. Vodik se obično upotrebljava za dealkiliranje toluena, dok se alkani spaljuju kao gorivo. Kondenzirani, kapljeviti dio smjese je reformat-benzin obogaćen aromatima, tzv. BTX-frakcijom. Aromatska frakcija odvaja se od reformat-benzina kapljevinskom ekstrakcijom, t.j. selektivnim otapalom koje iz benzina otapa samo aromatske spojeve. U industrijskim licenciranim postupcima upotrebljavaju se različita otapala, primjerice dietilen-glikol / voda (Udex-Dow), N-metil pirolidon (Lurgi), etilen-glikol i sulfolan (tiolan-1,1-dioksid, $C_4H_8O_2S$) (Shell). Prednost se daje sulfolanu jer se dobiva aromatska struja s manje od 1% nearomatskih ugljikovodika. Ekstrakcija aromata iz reformata prikazana je na slici 3.18.



Slika 3.18. Ekstrakcija aromata iz reformat-benzina sulfolanom: 1 − ekstraktor, 2 − striper, 2´− hladnjak, 3 − odjeljivač, 4 − destilacijska kolona, 5 − odjeljivač ekstrakta i rafinata, 6 − praonik

Reformat-benzin zagrijan na 100 °C ulazi u ekstraktor (1) pri dnu, a sa vrha protustrujno dolazi otapalo koje iz benzina otapa samo aromate. Otapalo bogato aromatima, ekstrakt, odlazi sa dna ekstraktora u striper (2). Sa vrha stripera (2) odvaja se otapalo (s nešto malo aromata) i nakon prolaska kroz hladnjak (2´), ulazi u odjeljivač (3) gdje se odvoji od aromata i vraća se u ekstraktor (1). Aromati (smjesa benzena, toluena i C_8-frakcije) sa dna stripera odlaze u destilacijsku kolonu (4) u koju dolaze i aromati iz odjeljivača (3). U koloni (4) od aromata se odvoji zaostalo otapalo koje se vraća u ekstraktor (1). Aromati sa vrha kolone (4) prolaze kroz hladnjak i ulaze u odjeljivač ekstrakta i zaostalog rafinata (5). Rafinat iz (5) pridodaje se u praoniku (6) glavnini rafinata odvojenog sa vrha ekstraktora (1). Aromati iz odjeljivača (5) odlaze na frakcioniranje i odjeljuju se temeljem različitih vrelišta. Prolaskom smjese aromata kroz destilacijske kolone sa vrha prve kolone odvoji se benzen, a sa vrha druge toluen. C_8-frakcija u kojoj su etilbenzen i izomeri ksilena izlazi sa dna druge kolone. Njen sastav dan je u tablici 3.8.

Tablica 3.8. Sastav C_8-frakcije (u mas. %) dobivene katalitičkim reformiranjem ili pirolizom lakog benzina te potrebe tržišta za aromatskim ugljikovodicima

Aromat	Reformat-benzin / %	Pirolitički benzin / %	Potrebe tržišta / %	Vrelište,T_v/°C	Talište,T_t/°C
etilbenzen	17···22	43···57		136,1	-94,9
p-ksilen	16···20	10···12	56	138,3	13,2
m-ksilen	40···45	23···26	4	139,1	-46,8
o-ksilen	17···22	16···19	16	144,4	-25,2
miješani ksileni (otapala)			24		

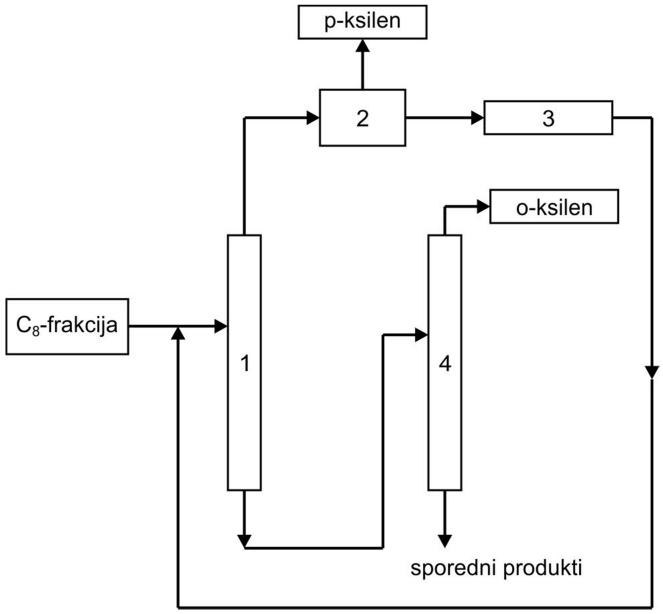
Raspodjela aromata u C_8-frakciji ne zadovoljava tržišne potrebe budući da tržištu treba najviše *p*-ksilena a najmanje *m*-ksilena, dok se reformiranjem dobije upravo obrnuto. Ova se neravnoteža ispravlja katalitičkom izomerizacijom *m*- i *o*- ksilena u *p*-ksilen a najčešće se provodi uz zeolitni katalizator ZSM-5. Uz ovaj katalizator etilbenzen prelazi u benzen dok ga drugi katalizatori izomeriziraju u ksilene.

Tvrtka Chevron razvila je tehnologiju *in situ* hidrodealkilacije koja se odvija tijekom katalitičkog reformiranja uz ZSM-5 katalizator dopiran platinom. Proces se provodi pri 540 °C, tj. pri temperaturi potrebnoj za hidrodealkilaciju toluena i ksilena, a glavni proizvodi ove

reakcije su benzen i metan. Proces je kasnije modificiran tako da kao glavni proizvodi nastaju benzen i toluen. Zeolit smanjuje hidrokrekiranje do nižih alkana i štoviše može olakšati pretvorbu nastalih alkana u aromate.

3.4.1.1.1. Odvajanje izomerâ ksilena od C_8-frakcije

C_8-frakcija sadrži etilbenzen, izomere ksilena i nešto viših aromata. Etilbenzen se od C_8-frakcije može odvojiti superfrakcioniranjem, ali odvajanje izomera ksilena teško je provesti destilacijom zbog njihovih bliskih vrelišta**.** Među ksilenima najvažniji izomer je *p*-ksilen iz kojega se oksidacijom dobiva tereftalna kiselina, jedan od monomera za proizvodnju poli(etilen-tereftalata) koji se upotrebljava kao ambalažni materijal i kao sintetičko vlakno.
Odvajanje *p*-ksilena od ksilenske struje uglavnom se provodi selektivnom kristalizacijom (slika 3.19).



Slika 3.19. Odvajanje ksilenâ iz C_8-frakcije: 1 − spliterska kolona, 2 − kristalizacijska sekcija, 3 − izomerizacijski reaktor, 4 − kolona za uklanjanje *o*-ksilena.

C_8-frakcija, oslobođena etilbenzena, ulazi u splitersku kolonu (1). Sa vrha ove kolone odvoje se *m*- i *p*- ksileni, a *o*-ksilen sa dna odlazi u kolonu (4). Sa vrha kolone (4) uklanja se čisti *o*-ksilen, a sa dna izlaze sporedni produkti. Miješana ksilenska sirovina *m*- i para izomera iz kolone (1) osuši se, najčešće molekulnim sitima, do udjela vode ispod 10 ppm (mg kg^{-1}). Tako osušena hladi se postupno u tanku za kristalizaciju (2) kapljevitim propanom i kapljevitim etilenom, prvo pri -20 °C, a zatim pri -60 °C. Kristali *p*-ksilena izlučuju se na

zidovima tanka, skidaju rotirajućim noževima i odvode na centrifugiranje. „Sirovi“ *p*-ksilen ima čistoću oko 85%, a rekristalizacijom se postiže čistoća veća od 99%. U sekciji (2) *m*-ksilen ne kristalizira pa se odvodi u izomerizacijski reaktor (3) gdje izomerizira u *o*- i *p*-ksilene. Izomerizirani produkt miješa se sa C_8-frakcijom (sirovinom) i odlazi u splitersku kolonu (1) na odvajanje.

Odvajanje C_8-frakcije danas se češće provodi adsorpcijom na molekulnim sitima. Najpoznatiji i značajno poboljšan proces je kontinuirani proces, nazvan *Parex*. C_8-reformat ili C_8-miješana aromatska struja propušta se kroz adsorpcijsku kolonu napunjenu čvrstim adsorbensom, zeolitnim molekulnim sitom. Tijekom adsorpcije, koja se odvija u kapljevitoj fazi pri 10 bara u temperaturnom području 150···175 °C, *p*-ksilen se adsorbira u porama sita dok ostali dio C_8-frakcije izlazi kao rafinat iz adsorpcijske kolone. Adsorbirani *p*-ksilen uklanja se iz pora molekulnog sita otapalom koje ima vrelište različito od vrelišta C_8-aromata. Iz ekstrakta (*p*-ksilen + otapalo) oddestilira se otapalo i dobiva *p*-ksilen čistoće veće od 99,5%.

3.4.2. Parno krekiranje lakog benzina

Parnim krekiranjem lakog benzina (t_v = 70···120 °C) osim glavnog proizvoda, tj. smjese plinova (alkena i alkana) dobije se i tekući koprodukt C_{5+} frakcija, krekat-benzin obogaćen aromatima (BTX). Benzinska frakcija može sadržavati samo benzen i toluen (BT) ako se tijekom procesa krekiranja dealkiliraju ksileni. Aromatska frakcija odvaja se od benzina ekstrakcijom pomoću otapala, primjerice u Lurgijevom postupku smjesom 12% vode i N-metilpirolidona. Međutim, prije ekstrakcije treba diolefine, možebitno nastale tijekom krekiranja, hidrogenirati u olefine i dalje u parafine jer otapala za aromate dobro otapaju i ove spojeve.

Postupak parnog krekiranja benzina može se provoditi i tako da se dobije benzinska frakcija obogaćena samo benzenom. Krekiranje se u tom slučaju provodi pri 600 °C uz vodik pri čemu se toluen i ksilen hidrodealkiliraju u benzen i niže alkane (metan ili etan). Čisti benzen odvaja se od krekat-benzina frakcijskom destilacijom.

3.4.3. Aromatizacija propana i butana

Prvo postrojenje za dobivanje aromatskih ugljikovodika aromatizacijom propana i butana, tj. od ukapljenog naftnog plina, kapaciteta 1 000 barela/dan sagradila je kompanija British Petroleum (BP) 1990. u Škotskoj. Postupak je nazvan *Cyclar*, a u postrojenju se već 1999.

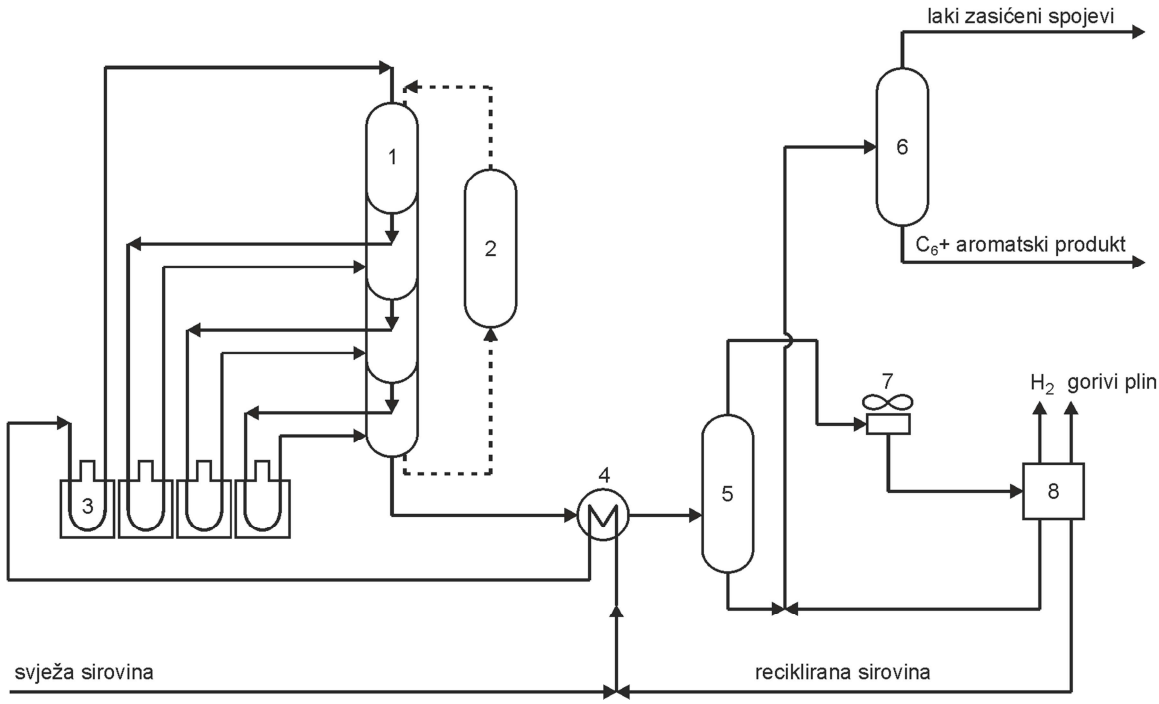
prerađivalo 1,3 milijuna tona UNP-a. Drugo komercijalno postrojenje za proizvodnju aromatskih ugljikovodika aromatizacijom propana i butana, znatno većeg kapaciteta (45 000 barela/dan), izgrađeno je u Saudijskoj Arabiji.

Alkani iz ukapljenog naftnog plina katalitički se dehidrogeniraju u olefine koji potom oligomeriziraju u C_6, C_7 i C_8 olefine. Oligomerni spojevi dehidrocikliziraju u aromate. Primjer nastajanja benzena iz dvije molekule propana prikazan je reakcijama:

$$2\ CH_3CH_2CH_3 \rightarrow \underset{\text{heksen}}{CH_3\ CH_2CH_2CH_2CH = CH_2} + 2\ H_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow \underset{\text{cikloheksan}}{C_6H_{12}} \rightarrow \underset{\text{benzen}}{C_6H_6} + 3\ H_2$$

Zbirna reakcija procesa aromatizacije endotermna je budući da u procesu prevladavaju reakcije dehidrogenacije i krekiranja. Proces se provodi pri 425 °C uz katalizator ZSM-5 dopiran galijem. Nastali produkt sadrži benzen, toluen, etilbenzen, ksilene i značajnu količinu vodika, a iskoristivost na aromatima je 88%. Premda su u ovom procesu olefini međuprodukti njihova je koncentracija u konačnom proizvodu vrlo niska. Proces je prikazan na slici 3.20.



Slika 3.20. Cyclar postupak proizvodnje aromatskih uljikovodika: 1− reaktor, 2 − obnavljanje katalizatora, 3 – grijači, 4 − izmjenjivač topline, 5 − odjeljivač, 6 − striper, 7 – kompresor, 8 − obnavljanje neregiranih plinova

Proces se sastoji od reaktorske sekcije (1), jedinice za kontinuiranu regeneraciju katalizatora (2) i dijela za odvajanje proizvoda. Kaskadni reaktor (engl. *stacked radial-flow reactor*) (1) upotrebljava se radi lakšeg prebacivanja katalizatora u ili iz jedinice za obnavljanje katalizatora. Da bi se u endotermnoj reakciji postigli optimalna konverzija sirovine i selektivnost primjenjuje se grijanje i međugrijanje sirovine grijačima (3). Izlazni tok iz reaktora (1) prolazi kroz izjenjivač topline (4) i odlazi u odjeljivač (5) gdje se kapljeviti proizvodi odvoje od plinovitih. Kapljevina sa dna odjeljivača odlazi u striper (6) sa vrha kojega se iz C_{6+} aromatskog produkta uklanjaju laki zasićeni spojevi. Plinoviti dio iz odjeljivača (5) nakon tlačenja u kompresoru (7) šalje se u sekciju za odvajanje plinova (8) i to: vodika 95% čistoće, gorivog plina sastavljenog od lakih sporednih produkata i nereagiranog UNP-a koji se miješa sa svježom sirovinom i vraća u reaktor (1).
Ukupno iskorištenje aromata iz svježe propanske sirovine je 61%, a 66% iz mješavine popana i butana. Iskorištenje na vodiku je 7%, a tipična raspodjela aromata u aromatskom proizvodu je: 27% benzena, 43% toluena, 22% C_8-aromata i 8% C_{9+} aromata.

3.4.4. Dobivanja aromata iz aromata

Sirovina za dobivanje aromata u ovim postupcima su aromati. Obično se iz jeftinijih ili manje traženih aromata proizvode skuplji ili oni koji tržištu trebaju u većim količinama.

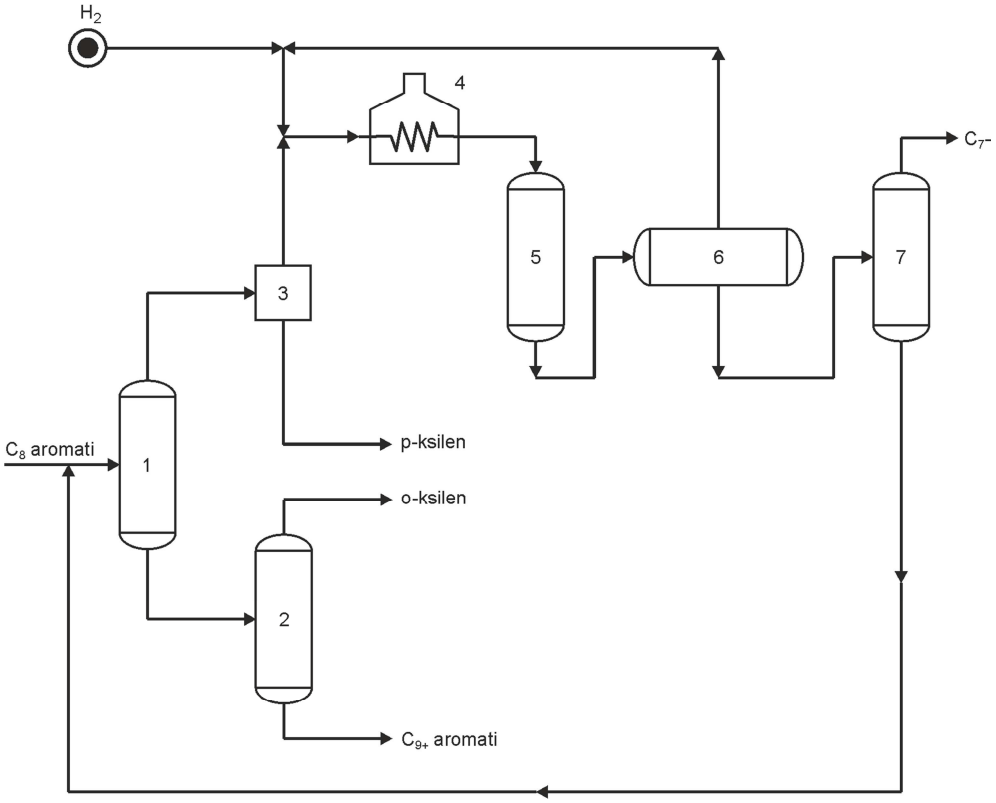
3.4.4.1. Izomerizacija

Etilbenzen, *o*- i *m*- ksileni obično se izomerizacijom prevode u *p*-ksilen. Postoje četiri tipa izomerizacijskih postupaka koji upotrebljavaju sljedeće katalizatore:
- plemeniti metal (Pt) na SiO_2-Al_2O_3 za izomerizaciju etilbenzena u *p*-ksilen pri 450 °C i 1 bara u struji vodika koji čuva katalitičku aktivnost.
- neplemenite metale na SiO_2-Al_2O_3 uz koje se proces provodi pri 400···500 °C i 1···10 bara. Osim reakcije izomerizacije uz ove katalizatore odvijajaju se reakcije disproporcioniranja i transalkilacija etilbenzena. Pri višim temperaturama treba raditi s vodikom.
- SiO_2-Al_2O_3 u prisustvu vodika i vodene pare pri 460···560 °C i atmosferskom tlaku.
- HF i BF_3 za izomerizaciju *m*-ksilena u *p*-ksilen u kapljevitoj fazi pri 110 °C.

Danas je najvažniji katalizator za izomerizaciju zeolit ZSM-5 koji izomerizira ksilene pri niskim tlakovima u kapljevitoj ili plinovitoj fazi uz manju količinu vodika ili bez vodika.

Jedini nedostatak ovoga katalizatora je u tomu što ne izomerizira i etilbenzen u ksilene nego ga dealkilira u benzen. Međutim, proces koji radi sa ZSM-5 katalizatorom ipak ima prednost pred drugima jer je su radni uvjeti blaži a kapitalno ulaganje je manje.

Odvajanje pojedinog ksilenskog izomera (ili izomerâ) iz smjese C_8 -aromatskih ugljikovodika prema *Isomar* i *Parex* procesima prikazano je na slici 3.21. Svježa sirovina koja sadrži ravnotežnu smjesu C_8-aromatskih spojeva (tipičnog sastava: 25,5% etilbenzena, 14,0% *p*-ksilena, 41,0% *m*-ksilena i 19,5% *o*-ksilena) ulazi u spliter (1). Produkt sa dna splitera odvodi se u odvajač (2) sa vrha kojega izlazi *o*-ksilen, a sa dna sporedni produkt, C_{9+} aromati. Vršna struja iz splitera odvodi se u *Parex* jedinicu (3) iz koje se odvoji *p*-ksilen ultra visoke čistoće. (Primjenom MX *Sorbex* postupka može se odvojiti i *m*-ksilen visoke čistoće ako se to želi). Ostali sastojci iz *Parex* jedinice (3) nakon što se zagriju u peći (4) odlaze u izomerizacijski reaktor (5) gdje se katalitički konvertiraju natrag u ravnotežnu smjesu C_8-aromatskih izomera. Izlazni reaktorski tok odlazi u odvajač (6) gdje se od reakcijske smjese odvoji vodik koji se pomiješan sa svježim vodikom vraća u izomerizacijski reaktor (5). Reakcijska smjesa iz (6) odlazi u frakcionator (7) sa vrha kojega se odvoje C_7- spojevi, a C_8 aromati dodaju se svježoj sirovini i vraćaju u ksilenski spliter (1).



Slika 3.21. UOP procesi *Izomar* i *Parex*: 1 - cjepač (spliter) ksilena, 2 − odavajač *o*-ksilena od C_{9+} aromata, 3 − *Parex* jedinica za odvajanje *p*-ksilena, 4 − peć, 5 − izomerizacijski reaktor (*Izomar* jedinica), 6 − odvajač vodika i reakcijske smjese, 7 − frakcionator

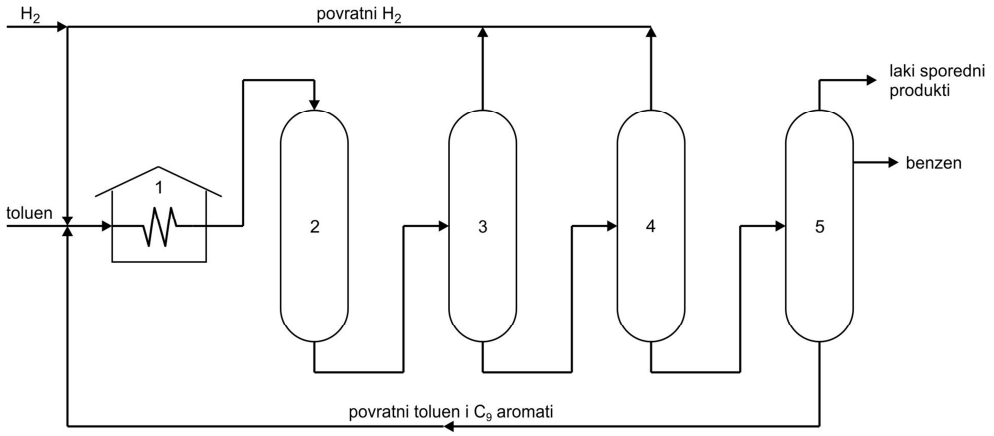
Sirovina može sadržavati do 40% etilbenzena koji će se u *Isomar* reaktoru konvertirati u ksilene ili u benzen. Ovisno o sastavu sirovine i djelotvornosti frakcioniranja moguće je dobiti *o*-ksilen čistoće do 99% dok *Parex* postrojenje osigurava *p*-ksilen čistoće 99,9 %.
Od 1971. godine izgrađeno je preko 70 *Parex* i šezdesetak *Isomar* postrojenja prema licenci UOP-a.

3.4.4.2. Hidrodealkilacija

Glavni sastojak C_8-frakcije dobivene katalitičkim reformiranjem ili pirolizom benzina je toluen. Toluen u odnosu na benzen ima prednost kao aromatski dodatak u bezolovnom benzinu i jeftiniji je od benzena, ali najveća količina toluena prevodi se u benzen. *In situ* hidrodealkilacija tijekom katalitičkog reformiranja benzina dodatni je izvor benzena u tom procesu. Proces hidrodealkilacije toluena može biti toplinski ili kataliziran pomoću metala ili Me-oksida na nosaču. Reakcija hidrodealkilacije je egzotermna:

$$C_6H_5{-}CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2$$

U procesu se upotrebljava omjer vodika i toluena (5···12) : 1. Tipični reakcijski uvjeti za kataliziranu hidrodealkilaciju toluena su 600 °C i 40···60 bara uz okside Cr, Pt, Mo ili Co na nosaču Al_2O_3, a za nekataliziranu reakciju temperatura je oko 800 °C i tlak do 100 bara. Katalitički proces ima prednost pred toplinskim jer se postiže veća konverzija i veća selektivnost, a dobije se više od 92% benzena. Uz benzen nastaje i metan koji se u jednoj izvedbi postupka konvertira u sintezni plin iz kojega se dobiva vodik za hidrodealkilaciju toluena. Shema procesa hidrodealkilacije toluena prikazana je na slici 3.22.



Slika 3.22. Hidrodealkilacija toluena u benzen: 1 − peć, 2 − reaktor, 3 – fleš kolona za odvajanje H_2, 4 − stabilizator, 5 − destilacijska kolona

Toluen pomiješan s povratnim i svježim vodikom, povratnim toluenom i C_9-aromatima zagrije se u peći (1). Zagrijana smjesa ulazi u reaktor (2) gdje se dealkilira, zatim odlazi u fleš kolonu (kolonu za ekspandiranje) (3) sa vrha koje se od aromatskih ugljikovodika odvoji višak vodika i vraća u reaktor. Produkt sa dna kolone odlazi u stabilizator (4), preostali nereagirani vodik se odvoji i vraća u proces a produkt se odvodi u destilacijsku kolonu (5). Sa vrha kolone izlaze laki sporedni produkti, postrano benzen, a sa dna toluen i C_9 aromati koji se nakon zagrijavanja u peći (1) vraćaju u reaktor (2) zajedno sa sirovinom.

3.4.4.3. Disproporcionacija

Reakcijom disproporcionacije toluena nastaju benzen i izomeri ksilena:

$$2\ C_6H_5{-}CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Reakcija se izvodi u plinovitoj fazi pri 350···530 °C i 10···50 bara uz katalizator plemeniti metal ili rijetke zemlje na Al_2O_3 (*Tatoray* proces). Omjer benzena i ksilenâ u produktu može biti od 1 : 1 do 10 : 1. Uz katalizator Al_2O_3-SiO_2 reakcija se izvodi pri 430 °C i 1 bar, a omjer benzena i ksilenâ u produktu je 1,5 : 1 (*ARCO* proces). U produktu nema etilbenzena pa je lakše odvojiti ksilenske izomere.

Veliko poboljšanje ovog procesa bio je razvoj procesa u kapljevitoj fazi (*Mobil*). Proces se odvija pri 300 °C i 45 bara uz katalizator ZSM-5 dopiran antimonom, a iz toluena nastaje ksilenska frakcija s 80% *p*-ksilena. Disproporcionacija toluena odvija se u unutrašnjosti zeolitnog katalizatora čija su „usta“ (šupljine) oblikovana tako da benzen, toluen i *p*-ksilen lako prolaze dok *o*- i *m*- ksilen ostaju u kavezu i mogu se podvrći daljnjoj izomerizaciji.

Usporedba količine proizvoda dobivenih disproporionacijom toluena različitim postupcima:

Proizvod	*Tatoray*	*ARCO*	*Mobil*
Benzen	41%	40···10%	44%
Ksileni	56%	55···84%	5 %
C_{10+} aromati	3%	5···6%	6%

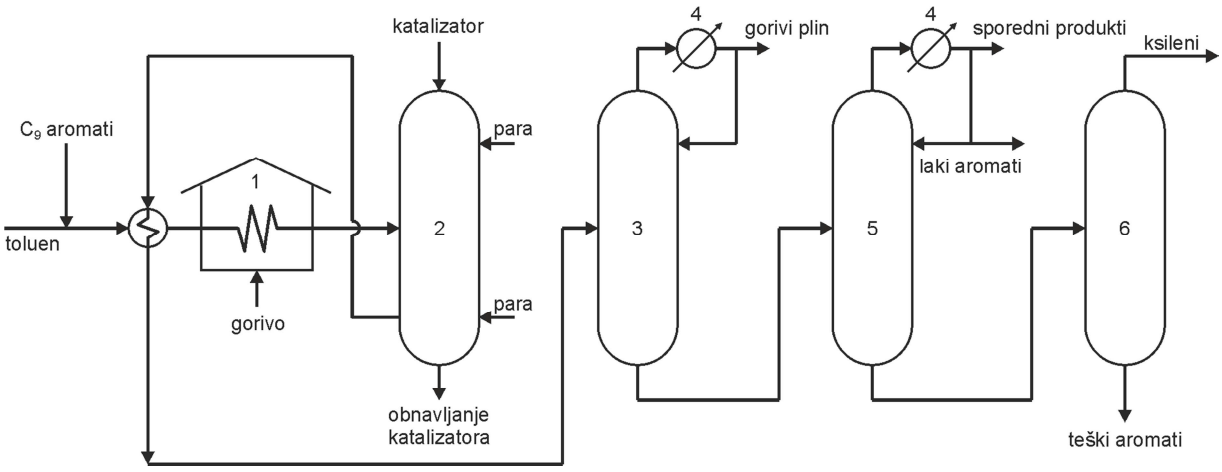
3.4.4.4. Transalkilacija

Proces transalkilacije uključuje reakciju toluena i trimetilbenzena (mesitilena) koji nastaju

tijekom katalitičkog reformiranja:

$$\underset{\text{toluen}}{C_6H_5{-}CH_3} + \underset{\text{mesitilen}}{C_6H_3(CH_3)_3} \rightarrow \underset{\text{ksileni}}{2\ C_6H_4(CH_3)}$$

Uz ksilene transalkilacijom nastaje i nešto benzena, ali održavanjem visokog omjera mesitilen / toluen njegov se volumen drži na niskoj razini. Proces transalkilacije izvodi se u plinovitoj fazi uz katalizator plemeniti metal ili uz rijetke zemlje na Al_2O_3 (*Tatoray* proces). Reakcijski uvjeti su 350···530 °C i 10···50 bara u prisutnosti vodika koji štiti katalizator. Nakon hlađenja izlaznog reaktorskog toka iz njega se ukloni vodik koji se recirkulira, dok se aromatska smjesa odvaja destilacijom. Proces je prikazan na slici 3.23.



Slika 3.23. Transalkilacija toluena i C_9-aromata u ksilene: 1 − peć, 2 − reaktor, 3 − stabilizator, 4 – hladnjak, 5 − uklanjanje lakih sporednih produkata, 6 − ksilenski spliter

Svježa sirovina, koja može biti smjesa C_{9+} aromata ili C_9 aromata s toluenom ili benzenom, pretvara se prvenstveno u ksilene (*Trans Plus* proces). Kapljevita sirovina zajedno s recikliranim plinom bogatim vodikom, nakon što se zagrije do reakcijske temperature prolaskom kroz izmjenjivač topline i peć (1), ulazi u reaktor (2). Odvijanjem primarnih reakcija (dealkilacije alkilaromata, transalkilacije i disproporcioniranja) nastaju benzen / toluen i C_8 aromati s preko 95% ksilenâ. Termodinamička ravnoteža aromatskog produkta uglavnom ovisi o omjeru metilnih skupina na aromatskim prstenovima iz sirovine. Produkt koji izlazi sa dna reaktora odvodi se u stabilizator (3) sa vrha kojega nakon prolaska kroz hladnjak (4) izlazi gorivi plin. U koloni (5) iz kapljevine sa dna stabilizatora od produkta se odvoje laki sporedni produkti i laki aromati. Produkt sa dna kolone (5) odvodi se u ksilenski spliter (6) u kojemu se od ksilena odvoje teški aromati.

Prvo komercijalno postrojenje za provedbu transalkilacije započelo je radom 1997. u Tajvanu.

3.4.5. Dobivanje aromata iz nepetrokemijskih sirovina

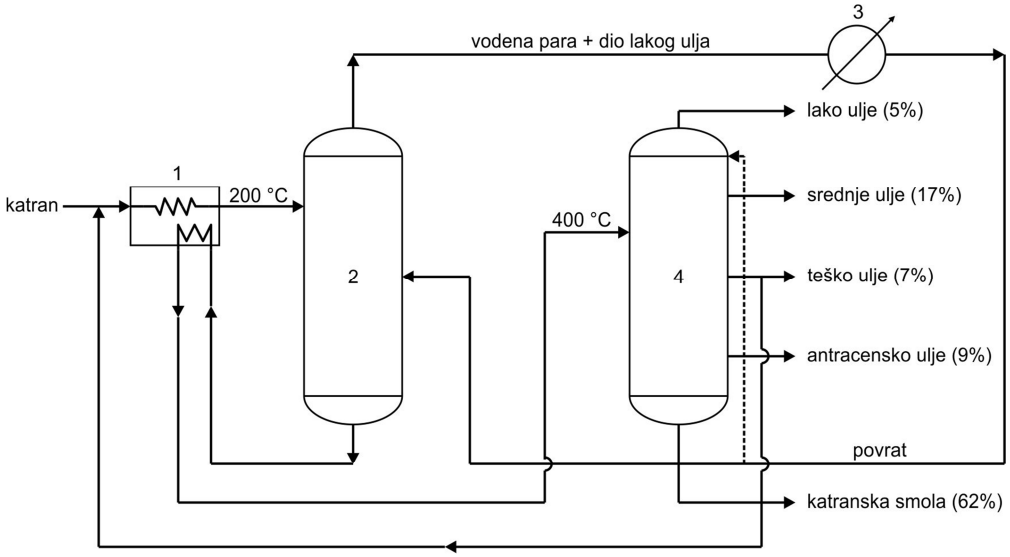
Ugljen je bio značajna bazna sirovina u kemijskoj industriji tijekom 19. i početkom 20. stoljeća. Iz ugljena se proizvodio kalcijev karbid a iz njega acetilen, sintezni plin za proizvodnju amonijaka i metanola, goriva slična nafti i sve aromatske kemikalije sadržane u destilatu iz koksne peći. Nakon II. svjetskog rata interes za proizvodnju kemikalija iz ugljena je prestao jer se cijena petrokemikalija znatno smanjila. U vrijeme „naftnog šoka“ 1970. interes za ugljen kao sirovinu ponovno se vratio, ali od 1980. godine cijena nafte opet je padala nakon otkrića velikih ležišta plina, posebno u Sovjetskom Savezu.
Postupci proizvodnje aromata iz ugljena su kontinuirana destilacija katrana i hidrogenoliza ugljena.

3.4.5.1. Destilacija katrana iz koksne peći

Zagrijavanjem kamenog ugljena bez pristupa zraka u koksnoj peći pri temperaturi oko 1 000 °C, tzv. koksiranjem, nastaju koks (gorivo u proizvodnji čelika) te kapljeviti i plinoviti razgradni produkti. Kapljeviti destilat, katran, koji sadrži aromate i druge kemikalije bio je izvor tih kemikalija za organsku kemijsku industriju sve do početka njihove petrokemijske proizvodnje. Danas se iz katrana dobiva svega 1,5% kemikalija.

Tipičnim koksiranjem kamenog ugljena nastaje 80 mas. % koksa, 12 mas. % koksnog plina, 3 mas. % katrana i 1 mas. % lakog ulja (sadrži benzen, toluen i ksilene). Glavnina aromatskih kemikalija nalazi se u katranu koji se kontinuirano destilira postupkom po Foster-Wheeleru (slika 3.24).
Katran pomiješan s teškim uljem ulazi u cijevnu peć (1) i u prvom registru cijevi zagrije se na 200 °C. Zagrijani katran odvodi se u kolonu za dehidraciju (isparivač) (2). Sa vrha kolone destilira vodena para i dio lakoga ulja, koje se nakon prolaska kroz izmjenjivač topline (3) vraća u kolonu. Sa dna kolone (2) dehidrirani katran vraća se u peć (1) i prolaskom kroz drugi registar cijevi zagrije se na 400 °C. Tako zagrijani katran odvodi se u frakcionator (4).

Frakcioniranjem katrana odvoje se četiri frakcije ulja i ostatak, katranska smola (slika 3.25).



Slika 3.24. Kontinuirana destilacija katrana kamenog ugljena po Foster-Wheeleru: 1 − cijevna peć, 2 − kolona za dehidraciju, 3 − izmjenjivač topline, 4 − frakcionator

Lako ulje (5%) je frakcija lakša od vode, vrelišta do 200 °C, sadrži aromatske spojeve benzen, toluen, ksilene i „solvent naftu“ (smjesu indena, kumarona i njihovih homologa koja je snažno otapalo za specijalne premaze na bazi katrana iz ugljena i smole). Benzen se od smjese aromata odvoji ekstrakcijskom destilacijom s otapalom, npr. sulfolanom.

Srednje ulje (17%) vrije između 250 i 270 °C. U ovoj frakciji najzastupljeniji spoj je naftalen (10,9%), slijede fenol, krezoli i piridin. Naftalen se od destilata odvaja kristalizacijom i čak je nepročišćen prikladan za proizvodnju ftalnog anhidrida, inače se pročišćava sublimacijom. Nakon odvajanja naftalena destilat se ekstrahira vodenom otopinom NaOH pri čemu kiseli fenoli i krezoli prelaze u vodeni sloj kao fenolati i krezilati. Ovi spojevi se iz otopine obnavljaju pomoću CO_2:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$2\ C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\ C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

Daljnjom ekstrakcijom uljnog sloja 15···30% sumpornom kiselinom uklanjaju se baze koje sadrže dušik, prvenstveno piridin. Piridin se iz ekstrakta obnavlja pomoću amonijaka:

$$C_5H_5N + H_2SO_4 \rightarrow C_5H_5NH_2SO_4$$

$$C_5H_5NH_2SO_4 + 2\ NH_3 \rightarrow C_5H_5N + (NH_4)_2SO_4$$

Ostatni dio srednjeg ulja pridodaje se teškom ulju i zajedno s njim prerađuje ili se prodaje kao „tekuća karbolna kiselina“ iz koje se preradom mogu dobiti antiseptična sredstva, sredstva za

dezinfekciju i sredstva za uništavanje gamadi.

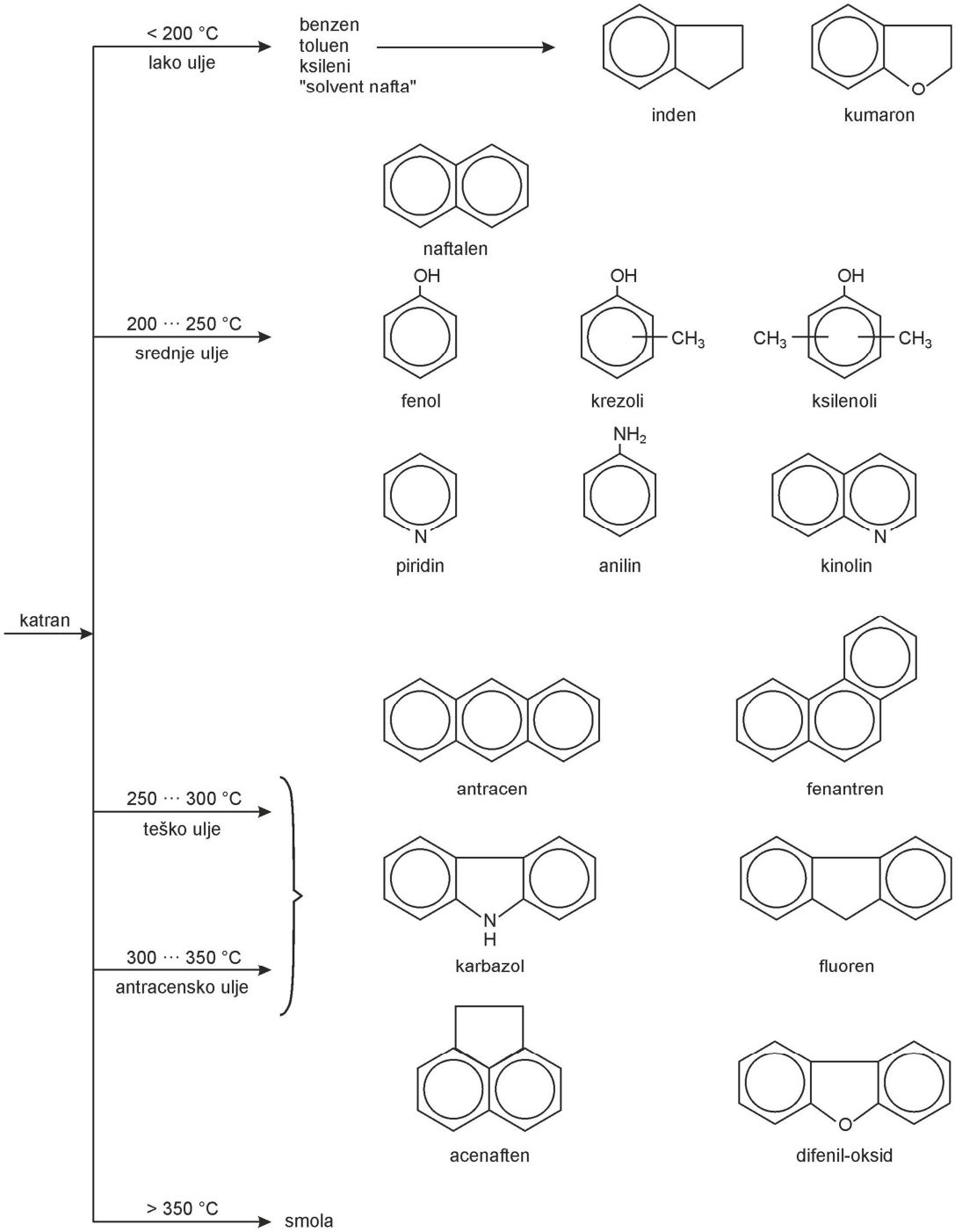
Teško ulje (7%) destilira između 250 i 300 °C ako se antracensko ulje izuzima kao odvojena frakcija, ali se ponekad ove frakcije spajaju. Teško ulje se pod imenom kreozota upotrebljava za zaštitu drva. Pojedine komponente teškoga ulja mogu se odvojiti frakcijskom destilacijom u vakuumu, selektivnim otapalima ili frakcijskom kristalizacijom. Ove komponente uglavnom se upotrebljavaju za proizvodnju bojila.

Antracensko ulje (10%) dobije se između 300 i 350 °C ako se izuzima odvojeno. Ulje sadrži antracen, fenantren i karbazol. Antracen se iz smjese može odvojiti kristalizacijom ili solventnom ekstrakcijom. Oksidacijom antracena dušičnom kiselinom proizvodi se antrakinon, sirovina za proizvodnju tekstilnih bojila.

Nakon provedene destilacije ostane oko 60% smole. Ona se toplinski polimerizira i upotrebljava za izradu ugljikovih elektroda ili za gradnju cesta, te u premazima koji su zaštita od vlage. Katran se često kombinira s epoksi smolama.

U Europi se još 1990. iz koksnog destilata dobivalo 8% ukupne proizvodnje benzena, a u SAD-u samo 1···2%. Vrsta i količina kemikalija koje nastaju u koksnom destilatu ovise o vrsti ugljena i načinu koksiranja. Tipičan sastav najhlapljivije frakcije koksnog destilata je: 70% benzena, 15% toluena, 4% ksilena i ostatak sastavljen od alicikličkih i alifatskih kemikalija uz nešto fenola i krezola.

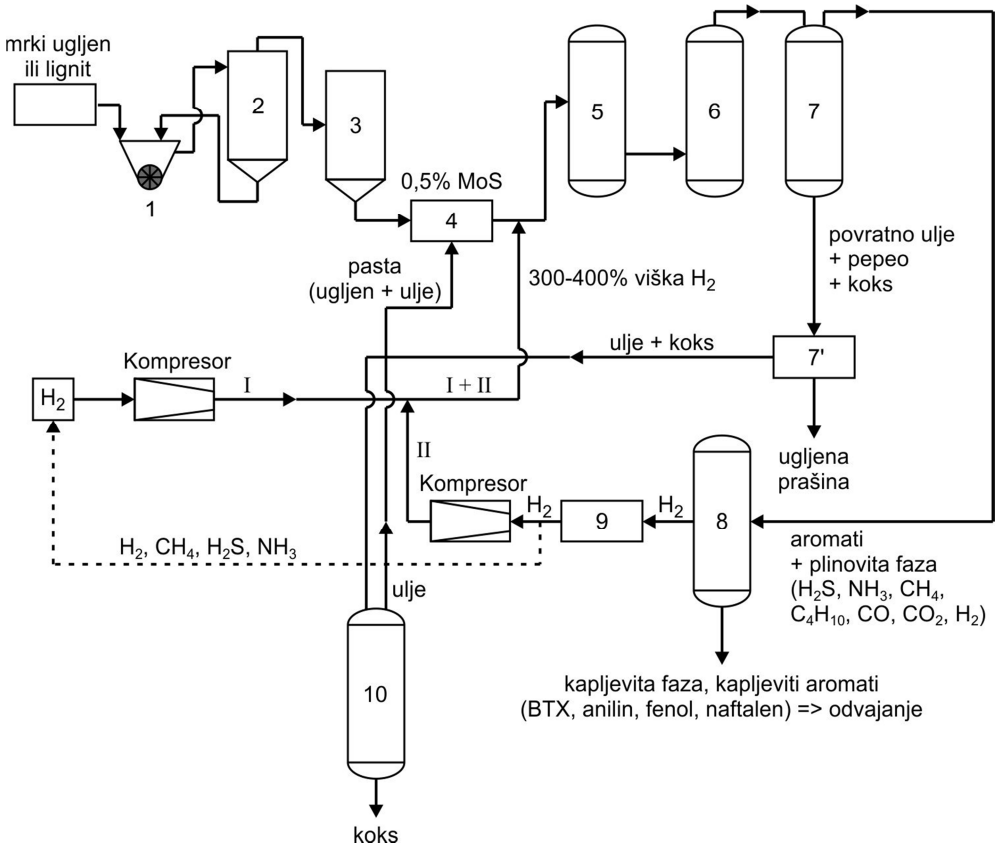
Najvažnija kemikalija na tržištu dobivena iz destilata je naftalen, sirovina za proizvodnju ftalnog anhidrida. Danas se naftalen proizvodi katalitičkim reformiranjem teškog benzina, ali u procesu nastaju i metilnaftaleni iz kojih se metilne skupine moraju ukloniti hidrodealkiliranjem. Od ukupne količine (oko $130 \cdot 10^6$ tona) naftalena proizvedenog u SAD-u 1990. god samo 27% proizvedeno je petrokemijski a ostatak iz koksnog destilata.



Slika 3.25. Glavni i neki manje značajni produkti destilacije katrana kamenog ugljena

3.4.5.2. Hidrogenoliza ugljena

Hidrogenoliza ugljena je proces pirolitičke hidrogenacije, tj. hidrogenacije uz razgradnju. Poluindustrijski postupak koji je razvila Carbide and Carbon Chemical Company prikazan je na slici 3.26.



Slika 3.26. Shema pirolitičke hidrogenolize ugljena: 1 − granulator, 2 − klasifikator, 3 − sušionik, 4 − mješač, 5 − predgrijač, 6 − konvertor, 7 − destilacijska kolona, 7´− centrifuga, 8 − separator, 9 − pročišćavanje i odvajanje plinova, 10 − destilacija

Ugljen lošije kvalitete granulira se (1), klasira (2) i osuši (3). Iz određene klase ugljena pripremi se pasta u mješaču (4) od 25···40% ugljena i teškog ulja uz dodatak 0,5% MoS katalizatora. Pasta se pod visokim tlakom prebaci u predgrijač (5) zajedno s 300···400% viškom vodika. Iz predgrijača smjesa odlazi u konvertor (6) u kojemu se pri 350···380 °C i 300···400 bara kroz 3···4 minute provodi egzotermna reakcija hidrogenolize. Nastali produkt odlazi u destilacijsku kolonu (7) na toplu separaciju. Sa dna kolone koks, pepeo i ulje odvode se u centrifugu (7´), odvoji se ugljena prašina, a ulje i koks odlaze u kolonu (10). Sa vrha kolone destilira ulje koje se ponovno upotrebljava za pripremu paste, a sa dna se uklanja koks. Aromati i plinovita faza sa vrha kolone (7) odlaze u separator (8). Plinovita faza odvoji se hladnom separacijom od kapljevine koja sadrži aromatske spojeve (benzen, toluen, ksilene, fenol, naftalen). Odvajanje aromata iz kapljevine dalje se provodi azeotropnom ili ekstrakcijskom destilacijom primjenom selektivnih otapala. Plinovita faza sadrži: H_2S, NH_3, CH_4, C_4H_{10}, CO, CO_2 i veliku količinu vodika. Dio vodika se nakon pročišćavanja i odvajanja plinova (9) dodaje ulaznom vodiku, dok se amonijak, metan i sumporovodik upotrebljavaju za proizvodnju kemikalija.

3.4.6. Primjena aromatskih ugljikovodika

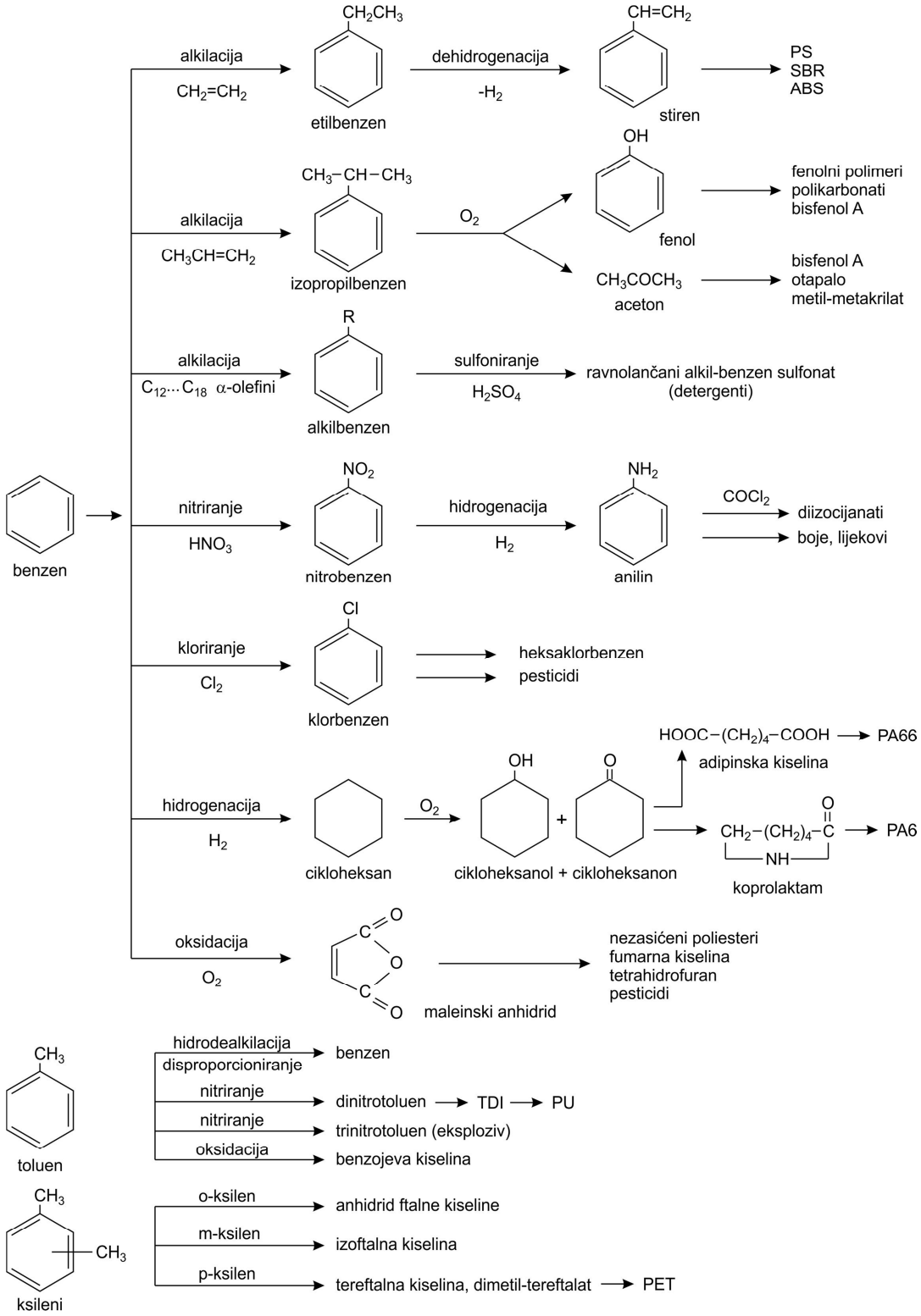
Aromati su izuzetno značajne ishodne sirovinske komponente za organsku kemijsku industriju. Na slici 3.27 prikazane su glavne primjene benzena, toluena i ksilena.

Benzen je polazna komponenta za proizvodnju etil-benzena, kumena, cikloheksana, nitrobenzena, alkil-benzena… Polovina proizvedenog benzena utroši se za proizvodnju etilbenzena koji se dehidrogenira u stiren. Polimerizacijom stirena proizvodi se polistiren, a kopolimerizacijom s butadienom i akrilonitrilom kopolimeri stirena (SBR, ABS). Svjetska proizvodnja benzena bila je 42 milijuna tona u 2011. godini (podatci objavljeni 2.1.2014.).

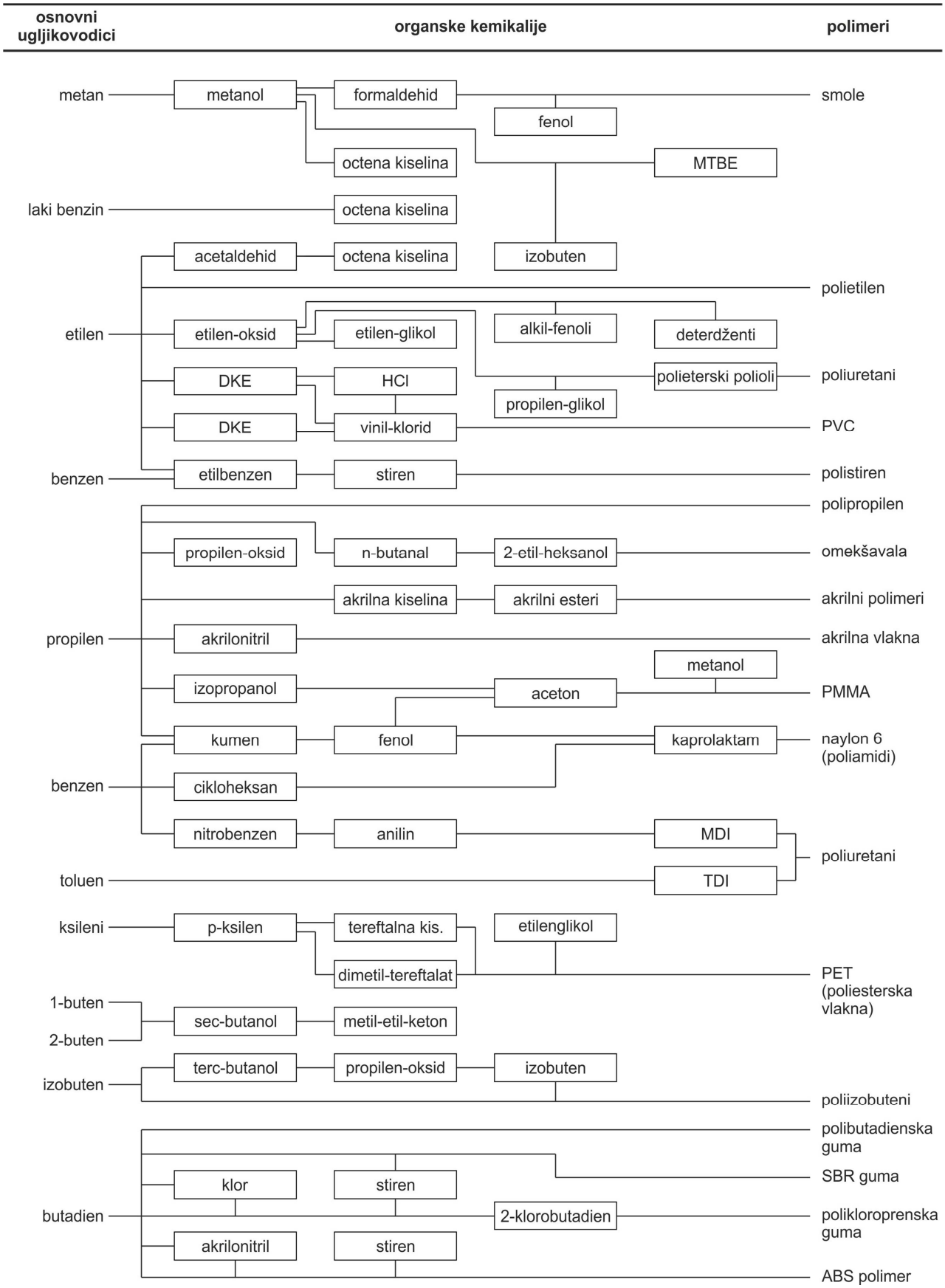
Toluen je polazna komponenta za proizvodnju nitrotoluena i dalje toluen-diizocijanata, monomera za proizvodnju poliuretana (2013. svjetska proizvodnja bila je 11,7 milijuna tona). Iz toluena se proizvodi i benzen.

Ksilen dolazi u tri izomerna oblika od kojih se dobivaju odgovarajuće kiseline i njihovi derivati: ftalni anhidrid (za proizvodnju alkidnih smola i omekšavala) i tereftalna kiselina, odnosno dimetil-terftalat za proizvodnju PET-a.

U organskoj kemijskoj industriji najveći dio njenih proizvoda su polimeri. Stoga su na slici 3.28 prikazani putovi sinteze koji polaze od osnovnih ugljikovodika (alkana, olefina, diena i aromata), preko organskih kemikalija kao međuproizvoda, do polimera.



Slika 3.27. Najznačajniji proizvodi benzena, toluena i ksilena: PS − polistiren, SBR − stiren/butadienski kaučuk, ABS − terpolimer akrilonitril/butadien/stiren, PF − fenol-formaldehidna smola, PC − polikarbonati, MMA − metil-metakrilat, MiBK − metil-izobutil-keton, PA − poliamid, MDI − difenilmetan-diizocijanat, TDI − toluen-diizocijanat, PU − poliuretan, PET − poli(etilen-tereftalat)



Slika 3.28. Sintezni putovi u organskoj kemijskoj industriji

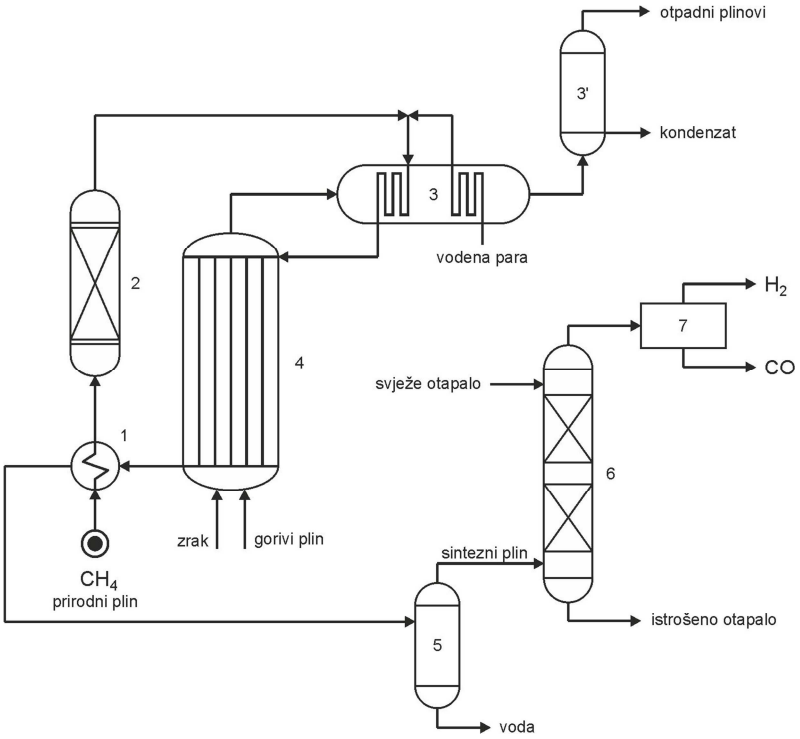
3.5. PROIZVODNJA SINTEZNOG PLINA

Sintezni plin smjesa je ugljikovog monoksida i vodika različitih omjera. Proizvodi se iz prirodnoga plina, a zemlje koje nemaju prirodnoga plina proizvode ga iz lakog benzina. Inače sintezni plin može se proizvesti iz svakog ugljikovodika, iz destilacijskog ostatka nafte, iz gotovo svakog ugljičnog materijala koji uključuje ugljen, treset, drvo, biomasu, poljoprivredne ostatke te iz gradskog čvrstog organskog otpada. Ugljen je bio važna sirovina za proizvodnju sinteznog plina do 1960. godine. Za vrijeme II. svjetskog rata u Njemačkoj se iz ugljena dobivao sintezni plin za proizvodnju motorih goriva i kemikalija Fischer-Tropschovim procesom.

Procesi dobivanja sinteznoga plina su: parno reformiranje, djelomična oksidacija ugljikovodika i uplinjavanje ugljena.

3.5.1. Parno reformiranje metana

Parno reformiranje (engl. *steam reforming*) najšire je upotrebljavani proces proizvodnje sinteznog plina u kojemu je sirovina metan. Proces je prikazan na slici 3.29.



Slika 3.29. Parno reformiranje metana s uklanjanjem CO_2 i kriogenom separacijom: 1 − izmjenjivač topline, 2 − reaktor za desulfuraciju, 3 − predgrijač, 3´− kondenzator, 4 − cijevni reaktor (reformer), 5 − kondenzator, 6 − apsorber, 7 − kriogeno odvajanje plinova

Iz metanske sirovine (prirodnoga plina) najprije treba ukloniti sumpor do sadržaja manjeg od 1 ppm ako se reformiranje provodi uz katalizator Ni. Sirovina predgrijana u izmjenjivaču topline (1) ulazi u reaktor za desulfuraciju (2) gdje se uklanja sumpor prolaskom sirovine preko ZnO ($H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$) pri 360···400 °C. Očišćena sirovina miješa se s vodenom parom u molnom omjeru metan : para = 1 : (2,5···3,5) i nakon što se predgrije u (3) ulazi u cijevni reaktor za reformiranje (4) napunjen granulama nikla promotiranog alkalijama K_2O/Al_2O_3. U reaktoru se pri 800 °C i 20 bara odvija endotermna reakcija metana s vodenom parom:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H = 227\ \text{kJ mol}^{-1}$$

U ovoj ravnotežnoj reakciji, prema Le Chatelierovom principu, veće konverzije postižu se pri višim temperaturama i nižem ukupnom tlaku. Osim navedene temeljne reakcije, u procesu se odvijaju i sporedne reakcije:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -\ 41\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$2\,CO \rightarrow CO_2 + C \qquad \Delta H = +\ 172\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,H_2 \qquad \Delta H = +\ 165\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H = +\ 248\ \text{kJ mol}^{-1}$$

U procesu se upotrebljava višak vodene pare da se taloženje koksa na katalizatoru smanji na najmanju moguću mjeru. Povećavanjem omjera H_2O / C u produktu se posljedično povećava omjer CO_2 i CO prema sljedećim reakcijama:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

$$C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,H_2$$

U plinovitom produktu koji izlazi iz reaktora, osim sinteznoga plina ima nereagiranoga metana, nešto CO_2 i vodene pare. Vrući plinovi hlade se prolaskom kroz izmjenjivač topline (1) i u kondenzatoru (5). Tu se odvoji voda od sinteznoga plina koji odlazi u apsorber (6) gdje se iz plina uklanja CO_2 apsorpcijom u vodenoj otopini monoetanolamin / dietanolamin ili K_2CO_3. Sintezni plin očišćen od dioksida odlazi na kriogenu separaciju (7) ako se žele odvojiti sastavnice plina, vodik i monoksid.

(Istraživanje na University of Minnesota pokazala su da se dobivanja sinteznoga plina iz metana može provesti pri sobnoj temperaturi uz katalizator Pt ili Rh).

Najveća količina sinteznoga plina upotrebljava se za proizvodnju amonijaka Haber-Boschovim postupkom. U tom slučaju CO iz sinteznoga plina treba zamijeniti dušikom i osigurati omjer N_2 / H_2 = 1 / 3. Ovo se radi dodatkom zraka sinteznom plinu pri čemu kisik iz zraka reagira s dijelom monoksida:

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$$

Smjesa plinova zatim se odvodi u drugo postrojenje za reformiranje gdje se reakcijom s vodenom parom pri 370 °C uz katalizator Fe-oksid ukloni preostala količina CO:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Nastali plinoviti proizvod (sadrži vodik, dušik, CO_2 i tragove CH_4, CO i Ar) stlačen prolazi kroz vodenu otopinu monoetanolamina ili dietanolamina da se ukloni CO_2. Dio CO_2 otopi se u vodi pri visokom tlaku, a dio reagira s aminom dajući nestabilnu sol koja se parnim stripiranjem razlaže i ukloni se CO_2.

Za neke sinteze potreban je sintezni plin bogatiji na CO. U tom slučaju plinu se dodaje CO_2 koji u reakciji s vodikom daje novu količinu monoksida:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

Ako je pak potrebno povećati udjel vodika u sinteznome plinu to se postiže djelomičnom ili potpunom pretvorbom CO u CO_2 i vodik reakcijom plina s vodenom parom:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Poznato je mnogo inačica procesa parnog reformiranja u kojima je sirovina različita od metana, primjerice propan ili benzin.

$C_3H_8 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ CO + 7\ H_2$ $\Delta H = 552\ \text{kJ mol}^{-1}$

$C_3H_8 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ CO_2 + 10\ H_2$ $\Delta H = 435\ \text{kJ mol}^{-1}$

Reakcijom parnog reformiranja može se također proizvoditi metan i to iz svake ugljikovodične sirovine koja može ispariti, npr. iz benzina:

$$C_9H_{20}\ (\text{iz benzina}) + 4\ H_2O \rightarrow 7\ CH_4 + 2\ CO_2$$

Procesne temperature niže su nego u procesu proizvodnju sinteznoga plina. Proizvod se naziva supstituirani prirodni plin (engl. *supstituted natural gas*, SNG). Prije otkrića prirodnoga plina u Sjevernom moru, proces se primjenjivao u Velikoj Britaniji, a još uvijek se primjenjuje u Japanu.

3.5.2. Djelomična oksidacija ugljikovodika

Ovaj postupak naziva se i autotermno reformiranje (samozagrijavanje) jer se u istom reaktoru odvija djelomična oksidacija i parno reformiranje. U procesu se mogu upotrijebiti vrlo različite sirovine, od metana preko plinskog ulja i destilacijskih ostataka do nafte. Ako

sirovina može ispariti (CH_4, C_3H_8 ili benzin) navedene reakcije provode se istovremeno, ali ako je sirovina čvrsta moraju se provesti odvojeno. Isparljiva ugljikovodična sirovina izgara u plamenu s 35% stehiometrijske količine kisika pri čemu konvencionalnim reakcijama nastaju CO_2 i vodik, ali i nešto vode:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2 \qquad \Delta H = -318\ \text{kJ mol}^{-1} \text{(brza reakcija)}$$

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \qquad \text{(sporedna reakcija)}$$

Višak sirovine reagira s preostalim kisikom ili sporednim produktima iz navedenih reakcija:

$$CH_4 + ½\,O_2 \rightarrow CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H = -\,36\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \text{(brza reakcija)}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H = 247\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \text{(spora reakcija)}$$

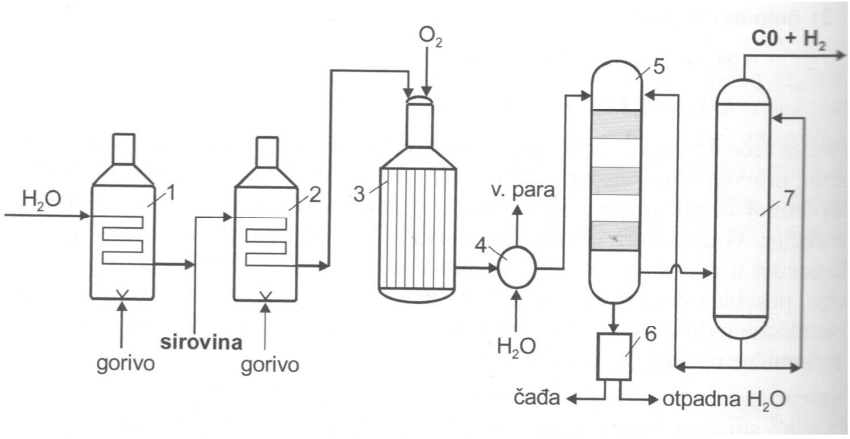
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H = 227\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \text{(spora reakcija)}$$

Temperatura plamena je 1300···1400 °C, tlak 60···80 bara, vrijeme zadržavanja u reaktoru 2···5 sekunda. Brza početna reakcija osigurava toplinu potrebnu za pokretanje daljnjih endotermnih reakcija, sporijih od početne. Izotermni uvjeti za provedbu procesa osiguravaju se odabirom povoljne zastupljenosti egzotermnih i endotermnih reakcija. Najzastupljenije sporedne reakcije su nastajanje koksa i u manjem obujmu egzotermne reakcije potpune oksidacije sirovine do CO_2 i H_2O.

Prednost postupka djelomične oksidacije u odnosu na parno reformiranje je u tome što iz sirovine ne treba uklanjati sumpor, ali zato treba imati postrojenje za proizvodnju kisika. Sumpor iz sirovine konvertira se prvenstveno u H_2S, ali također u karbonilni sulfid (COS), dok dušikovi spojevi prelaze u elementarni dušik ili u amonijak. Potpuno čišćenje sinteznoga plina provodi se naknadno na isti način kao što se čisti prirodni plin.

Shema parcijalne oksidacije loživoga ulja (Shell i Texaco) prikazana je na slici 3.30. Loživo ulje (sirovina) tlači se na 40···100 bara, zagrijava u cijevnoj peći (1) i raspršuje u predgrijanoj vodenoj pari na oko 400 °C (2). Smjesa ulja i pare ulazi u reaktor (3) u koji se dozira kisik. U reaktoru je temperatura oko 1 500 °C, a nastali reakcijski plinovi hlade se u izmjenjivačima topline (4) i pročišćavaju u (5). Sa dna pročistača (5) odijele se čađa i voda od sinteznog plina, a iz otpadne vode čađa se uklanja u (6). Sintezni plin u koloni (7) odvaja se od zaostatka kondenzata, koji se vraća u pročistač (5). Potpuno čišćenje sinteznoga plina koji izlazi sa vrha

kolone (7), posebice od kiselih plinova (H_2S, CO_2, COS), provodi se naknadno na isti način kao i čišćenje prirodnoga plina.



Slika 3.30. Shema parcijalne oksidacije loživoga ulja: 1,2 − predgrijavanje sirovine (peć), 3 − reaktor, 4 − generator vodene pare, 5 − pročistač plinova, 6 − odvajanje ugljika (čađe), 7 − konačno odvajanja sinteznoga plina

Sastav dobivenog sinteznoga plina ovisi jako o vrsti sirovine. „Teže“ sirovine u načelu daju sintezni plin bogatiji na CO (tablica 3.10).

Tablica 3.10. Utjecaj vrste sirovine na sastav sinteznoga plina u procesu djelomične oksidacije

Sirovina	Prirodni plin	Loživo ulje	Vakuumski ostatak	Bitumen	Petrolkoks
C/H_2	3,22	8,82	8,68	9,50	24,80
H_2/CO	1,75	0,95	0,92	0,84	0,40

3.5.3. Uplinjavanje (plinofikacija) čvrste sirovine

Čvrsta sirovina, sloj koksa ili ugljena, spaljuje se u struji zraka dok se ne postigne temperatura 1 000 °C nakon čega se zrak zamijeni vodenom parom. Dakle, odvijaju se dvije vrste reakcija plinofikacije ugljena:

$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO$ $\Delta H = -222$ kJ mol^{-1}

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H = -394$ kJ mol^{-1}

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $\Delta H_{1000\,°C} = 130$ kJ mol^{-1}

$C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,H_2$ $\Delta H_{1000\,°C} = 88$ kJ mol^{-1}

U zoni plinofikacije odvijajaju se i reakcije $CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$ (*Boudovarova* ravnoteža), $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ kao i neke druge, ali prikazane su samo najvažnije. Proizvod uplinjavanja

naziva se vodeni plin (smjesa približno jednakih volumnih udjela vodika i ugljikovoga monoksida) jer se dobiva iz vode i koksa ili plavi plin jer gori karakterističnim plavim plamenom. Ako zrak i para prolaze preko koksa istovremeno, plinoviti produkt razrijeđen je dušikom i poznat je kao niskokalorični plin.

Proces plinofikacije ugljena razvijen je radi proizvodnje sinteznoga plina potrebnog za proizvodnju kemikalija. Najvažnija je proizvodnja anhidrida octene kiseline iz ugljena na bazi Texaco rasplinjača kao jedini moderni proces (*Eastman-Halcon*) u kojemu ugljen zamjenjuje naftu:

$4\ C\ (\text{ugljen}) + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2$

$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$

$CH_3COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$

$CH_3COOCH_3 + CO \rightarrow (CH_3CO)_2O$

Važni faktori za tehničku plinofikaciju kamenog ili smeđeg ugljena su:

1. fizikalna i kemijska svojstva ugljena
2. alotermno (nekim izvorom izvana) ili autotermno (reakcijom između sredstva za rasplinjavanje i ugljena) dovođenje topline
3. tip reaktora
4. sredstvo za uplinjavanje (voda, kisik, vodik, zrak, CO_2)
5. procesni uvjeti (tlak, temperatura, konverzija ugljena)

Konvencionalno uplinjavanje izvodi se prema različitim postupcima:

Winklerovim s kisikom i vodenom parom bez tlaka, u generatoru s fluidiziranim slojem katalizatora komercijalne proizvodnje.

Kopper-Totzekovom, sprašeni ugljen uplinjava se kisikom i vodenom parom, bez tlaka pri 1400···1600 °C. Komercijalna proizvodnja započela je 1952. u Finskoj, a 1974. već je radila u 12 zemalja.

Lurgijevim (1930. godine), uplinjavanje ugljena (komadnog kamenog ili briketiranog smeđeg ugljena) odvija se u pokretnom sloju pri 20···30 bara. Ovisno o omjeru O_2 / H_2O postupak radi pri dvije karakteristične temperature, djelomično uplinjavanje pri 600···750 °C i glavno uplinjavanje pri 1 200 °C. Sastav sirovoga plina (u vol. %) dobivenog npr. iz plinskog ugljena je: 9···11 %CH_4, 15···18% CO, 30···32% CO_2 i 38···40% H_2. Sirovi plin upotrebljava se za daljnju proizvodnju kao sintezni plin ili kao SNG. 1974. godine u radu je bilo 14 Lurgijevih postrojenja, a postupak su dalje razvijale različite firme. U 2004. godini sintezni plin proizvodi se već u 30 autotermičkih postrojenja.

Svi konvencionalni postupci plinofikacije troše 30···40% ugljena za proizvodnju pare koja je sredstvo za uplinjavanje i koja osigurava toplinu potrebnu za odvijanje procesa. Stoga se traži drugi izvor topline koji će zamijeniti fosilnu toplinu potrebnu u visokotemperaturnom reaktoru.

Postupak koji obuhvaća kemijsku konverziju ugljena ili teških nafnih ostataka u sintezni plin djelomičnom oksidacijom uz vodenu paru je proces uplinjavanja uz proizvodnju električne energije kombiniranim ciklusom plinske i parne turbine (engl. *integrated gasification combined cycle*, IGCC). Iz sinteznoga plina uklone se nečistoće nakon čega se plin primjenjuje kao gorivo u proizvodnji električne energije u navedenom ciklusu ili za proizvodnju petrokemikalija.

3.5.4. Odvajanje sastavnica sinteznog plina

Sintezni plin osim vodika i monoksida sadrži nešto nereagiranog metana i dioksida. Za proizvodnju pojedinih kemikalija potreban je samo monoksid, a za pojedine samo vodik pa sastavnice sinteznoga plina treba odvojiti. Iz plinske smjese H_2 / CO / CH_4 / CO_2 monoksid se može odvojiti na sljedeće načine:

1. <u>fizikalnim putem</u> parcijalnom kondenzacijom i destilacijom. Iz sirove plinske smjese najprije se ukloni CO_2 u koloni s etanolaminskom otopinom, a zatim se prolaskom kroz molekulna sita uklanjaju tragovi CO_2 i H_2O. Daljnje odvajanje smjese postiže se kroz dva stupnja:

a) hlađenjem do -190 °C (kriogeno odvajanje) ukapljuju se CH_4 i CO pri 40 bara, dok vodik ostaje neukapljen.

b) frakcijskom destilacijom kapljevine kao vršni proizvod iz kolone odvaja se CO koji sadrži manje od 0,1% metana.

2. <u>kemijskim putem</u> tako da se CO iz sinteznoga plina apsorbira u vodenoj otopini bakrovih soli CuCl i amonijaka (*Uhdeov* proces) ili u amonijakalnoj Cu(I)-karbonatnoj, odnosno formijatnoj otopini pri 100···300 bara i oko 20 °C. Vodik prolazi nepromjenjen kroz apsorber i odvaja se sa vrha kolone. Iz reverzibilnog kompleksa $(Cu(NH_3)_3CO)^+$ desorpcijom pri tlaku oko 1 bara i 40···50 °C uklanja se CO.

Noviji postupak, *Cosorb* (Tenneco Chem. Co., SAD), za apsorpciju CO iz sinteznoga plina upotrebljava 20···25% otopinu CuCl i $AlCl_3$ ($CuAlCl_4$) u toluenu. Pri 25 °C i 20 bara nastaje

kompleks Cu(I)-CO ($CuAlCl_4 \cdot CO$), iz kojega se zatim pri 100···110 °C i 1···4 bara desorbira CO. Voda, olefini i acetilen mijenjaju apsorpcijsku otopinu i moraju se ukloniti prije odvajanja smjese jer bi voda hidrolizirala $AlCl_3$, a iz acetilena bi nastao acetilid.

3. <u>polupropusnom membranom</u> u postupku temeljenom na razlici „relativnih propusnih brzina“ sastojaka smjese, pri čemu je brzina prolaska H_2 kroz membranu smještenu u odjeljivaču (separatoru) značajno veća od brzine prolaska CO. Separator se sastoji od polimerne membranske jedinice izrađene od vlakana polisulfona ili aromatskog poliamida smještenih u čeličnim cijevima. Obično su u seriju spojena dva separatora kroz koja se odvajaju vodik i monoksid. Tlak plina je 20···50 bara.

3.5.5. Primjena sinteznog plina

Najvažnija kemikalija koja se proizvodi iz sinteznog plina je anorganski amonijak za koji se troši 5% svjetske proizvodnje prirodnoga plina. Dobiveni amonijak troši se uglavnom (oko 75%) za proizvodnju umjetnih gnojiva. Organske kemikalije koje se proizvode iz sinteznoga plina dane su u tablici 3.11.

Tablica 3.11. Potrošnja sinteznoga plina (H_2/CO) za proizvodnju organskih kemikalija

Proizvod	Potreban omjer H_2 : CO	Godišnji kapacitet/Mt	Potreban sintezni plin/Nm^3h^{-1}
Metanol	2 : 1	160 000···1 275 000	48 000···190 000
Octena kiselina	0 : 1	275 000···545 000	18 000···36 000
Anhidrid octene kiseline	0 : 1	90 000	3 500
Okso alkoholi	2 : 1	115 000···275 000	12 000···25 000
Fosgen	0 : 1	45 000···160 000*	3 500···12 000
Mravlja kiselina	0 : 1	45 000	3 500
Metil-formijat	0 : 1	9 000	600
Propionska kiselina	0 : 1	45 000···68 000	2 400···3 500
Metil-metakrilat	1 : 1	45 000	4 700
1,4-butandiol	2 : 1	45 000	4 700

* kapaciteti postrojenja za proizvodnju MDI (metilen diizocijanata) i TDI (toluen diizocijanata)

Metanol je najvažnija organska kemikalija koja se proizvodi iz sinteznog plina za koju se troši 1% prirodnoga plina. Metanol je osnova za proizvodnju MTBE, formaldehida i octene kiseline. 90% svjetske proizvodnje metanola je iz sinteznoga plina. 1990. god. od te količine metanola 70% trošilo se za proizvodnju kemikalija, a 30% za MTBE. Formaldehid je monomerna komponenta za proizvodnji formaldehidnih polimera. Danas se iz metanola uglavnom proizvodi i octena kiselina postupkom karbonilacije metanola (*Monsanto procesom*):

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Iz octene kiseline proizvodi se anhidrid octene kiseline koji se naširoko upotrebljava u reakcijama acetiliranja.

Izvjesna količina metanola upotrebljava se kao gorivo, za proizvodnju motornog benzina u *Mobil* MTG (*methanol-to-gasoline*) procesu i za proizvodnju biodizelskog goriva transesterifikacijom vegetabilnih ulja. Danas je sintezni plin također intermedijer za svestranu proizvodnju kemikalija i kapljevitih goriva u procesima GTL (*gas-to-liquid*), CTL (*coal-to-liquid*) i BTL (*biomass-to-liquid*) baziranim na katalitičkoj konverziji sinteznoga plina.

3.5.5.1. Kemija ugljičnog monoksida

Današnji C_1 industrijski procesi u organskoj kemijskoj industriji temelje se uglavnom na metanu iz prirodnoga plina. CO je osnovna C_1 molekula, ostale su CH_3OH, CO_2 i HCHO. Kemija na bazi ovih molekula koje se mogu proizvesti iz ugljena veoma je interesantna. Najveća primjena C_1 kemije je za proizvodnju metanola. Primjer zamjene klasične kemije C_1 kemijom proces je proizvodnje octene kiseline karbonilacijom metanola. Octena kiselina ranije se proizvodila od etilena preko etanola i acetaldehida.

Važna je upotreba CO u reakcijama hidroformilacije olefina kojom se proizvode aldehidi, a njihovom hidrogenacijom viši alkoholi.

Reakcijom CO s klorom na aktivnom ugljenu pri 250 °C nastaje fosgen, $COCl_2$, koji se upotrebljava uglavnom (oko 85%) za proizvodnju diizocijanata, a ostala količina za sintezu polikarbonata.

Predloženi su također procesi proizvodnje etilenglikola izravno iz CO i vodika, nefosgenski put sinteze izocijanata, proizvodnja glikolnih etera i glikolnih karbonata.

Sinteza glikolnih etera odvija se pri 160 °C i 180 bara uz homogeni katalizator $Co_2(CO)_8$ i donore liganada, difenilsulfid i difeniloksid, prema sljedećoj reakciji:

$$CH_3OH + HCHO + CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OCH_2CH_2OH + H_2O$$

glikolni eter

Dietilenglikol bis(alilkarbonat) ili alil diglikol karbonat poseban je polikarbonatni polimer, čija je glavna primjena za proizvodnju leća za naočale „*in situ*“ polimerizacijom. Klasičan proces sinteze uključuje reakciju dietilenglikola s fosgenom u kojoj nastaje bis-kloroformat koji daljnjom reakcijom s alilnim alkoholom daje željeni proizvod.

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + 2\ COCl_2 \rightarrow ClCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCl + 2\ HCl$$

dietilenglikol fosgen bis-kloroformat

$$ClCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCCl + CH_2{=}CH{-}CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}COO{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2O{-}COOCH_2{-}CH{=}CH_2$$

dietilenglikol bis(alilkarbonat)

Međutim, u Japanu se primjenjuje alternativni proces, tj. reakcija dietilenglikola i alilnog alkohola sa CO_2 i Na_2CO_3, u kojemu je izbjegnuta primjena fosgena.

Razvijene su također sinteze pelargonske, malonske, feniloctene, fenilpiruvinske i oksalne kiseline iz CO, ali uglavnom nisu komercijalizirane. Za sintezu pelargonske kiseline iz butadiena, monoksida i alkohola upotrebljava se katalizator $Pd(Ac)_2$ otopljen u acetonitrilu:

$$2\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CO + ROH \rightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_3CH{=}CHCH_2COOR \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7COOH + ROH$$

pelargonska kiselina

Ostale sinteze odvijaju se prema sljedećim reakcijama:

$$ClCH_2COOC_2H_5 + CO + C_2H_5OH \rightarrow H_2C(COOC_2H_5)_2 + HCl \quad (55\ °C,\ 8\ bara,\ Co(CO)_4)$$

etilkloracetat dietilmalonat

$$CH_2{=}C{=}O + CO + 2\ C_2H_5ONO \rightarrow H_2C(COOC_2H_5)_2 + 2\ NO \quad (115\ °C,\ 1\ bar,\ Pt\ ili\ Pt\text{-}soli)$$

keten etil nitrit dietilmalonat

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + CO + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}CH_2COOH + HCl \quad (Co_2(CO)_8,\ 40\ \%\ NaOH)$$

fenil-octena kis.

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + 2\ CO + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}CH_2COCOOH \quad (85\ °C,\ 60\ bara,\ Ca(OH)_2)$$

fenil-piruvinska kis.

Iz fenil-piruvinske kiseline enzimskom aminacijom dobiva se L-fenil alanin, $C_6H_5{-}CH_2CH(NH_2)COOH$.

Homogena sinteza estera oksalne kiseline provodi se pri 110 °C i 60 bara uz Pd na ugljiku prema sljedećoj reakciji:

$$2\ CO + 2\ RONO \rightarrow \underset{\text{ester oksalne kiseline}}{ROOC{-}COOR} + 2\ NO$$

Hidrogenolizom estera oksalne kiseline dobije se etilenglikol, a RONO se obnavlja oksidacijskom reakcijom:

$$2\ NO + 2\ ROH + 0{,}5\ O_2 \rightarrow 2\ RONO + H_2O$$

Prelaskom sinteznoga plina preko zeolita ZSM-5 impregniranog Fischer-Tropschovim katalizatorom, npr. željezovim nitratom, nastaju α-olefini ali i manja količina nelinearnih olefina, alkohola, aldehida i ketona. Proces je potrebno dalje razvijati radi njegove komercijalizacije.

$$CO + H_2 \rightarrow \alpha\text{-olefini } (2\cdots27\ \text{C atoma})$$

4. PROCESI U ORGANSKOJ SINTEZI TEMELJEM SLIČNOSTI KEMIJSKIH REAKCIJA I NJIHOVI PROIZVODI

Kinetičke i termodinamske karakteristike procesa

Tehnološki procesi koji se izvode industrijski s ciljem pretvorbe sirovine u proizvod najčešće obuhvaćaju jednu ili više kemijskih reakcija i jednu ili više fizikalnih operacija. Tehnološki proces treba izvoditi prema ekonomskim načelima, uz minimalni utrošak energije i korištenje svih toplinskih i materijalnih tokova u procesu do najveće moguće mjere, te u skladu s postavkama o zaštiti okoliša, tj. ekologije.

Za industrijsku provedbu procesa treba voditi računa o termodinamici i kinetici procesa. Za proizvodnju zanimljive su samo termodinamički moguće reakcije, tj. one za koje je promjena Gibbsove energije jednaka nuli ili manja od nule, $\Delta G \leq 0$. Gibbsova enegija dana je izrazom:

$$\left(\Delta G^0\right)_{P,T} = -RT \ln K_p$$

u kojemu je K_p konstanta ravnoteže koja određuje ravnotežni sastav reakcijske smjese. Primjerice, za reakciju koja se odvija u plinovitoj fazi

$$a + b = A + B$$

konstanta ravnoteže jednaka je omjeru parcijalnih tlakova produkata i reaktanata pri čemu veći tlak na strani produkata znači i veću konverziju reaktanata u produkte:

$$K_p = \frac{p_A p_B}{p_a p_b}$$

Ako se reakcija odvija u otopini, u izraz za konstantu ravnoteže (K_a ili K_c) umjesto parcijalnih tlakova uvrštavaju se aktiviteti a_i, odnosno koncentracije c_i.

Konstanta ravnoteže određuje stupanj pretvorbe (konverziju) reaktanata u produkte, pa je ravnotežna koncentracija ujedno i najveća konverzija koja se u reakcijskim uvjetima (ΔG=0) može postići. Konstanta ravnoteže, osim o ukupnom tlaku, prema Van´t Hoffovom zakonu:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{\Delta H}{R}$$

ovisi i o temperaturi, koji za uže temperaturno područje ($T_1 \cdots T_2$) glasi:

$$\frac{\ln K_{a2}}{\ln K_{a1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

gdje je ΔH promjena entalpije. Za egzotermnu reakciju ($\Delta H < 0$) konstanta ravnoteže smanjuje se povišenjem temperature dok se za endotermnu ($\Delta H > 0$) povećava.

Za industrijski proces nije dovoljno da je reakcija termodinamički moguća i da se postiže odgovarajuća konverzija već treba voditi računa i o brzini reakcije, R_p. Provedba sporog procesa bila bi neekonomična, dok je veoma brze procese teško kontrolirati. Brzina reakcije definira se kao smanjenje koncentracije reaktanata ili povećanje koncentracije produkata u određenom vremenu, ovisi o temperaturi i koncentraciji tvari. Za reakciju A + B → C početna brzina reakcije razmjerna je konstanti brzine reakcije, k, i početnoj koncentraciji reaktanata C_{A0} i C_{B0}:

$$R_p = -\frac{dC_A}{dt} = kC_{A_0}C_{B_0} \text{ (mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{)}$$

Utjecaj koncentracije reaktanata na brzinu reakcije određen je redom reakcije, veličinom koja se određuje eksperimentalno i pri određenoj temperaturi ima stalnu vrijednost. Brzina reakcije smanjuje se s vremenom kako se smanjuju koncentracije reaktanata, stoga kinetiku reakcije bolje opisuje konstanta brzine reakcije (specifična brzina reakcije). Određivanje brzine svodi se dakle na određivanje konstante brzine reakcije koja ovisi o temperaturi prema Arrheniusovoj jednadžbi:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

gdje je A faktor učestalosti i E_a aktivacijska energija. Za tipične organske reakcije vrijednosti E_a su 50···150 kJ mol^{-1}. Porastom temperature za 10 °C brzina reakcije za većinu organskih reakcija povećava se 2···3 puta. Međutim, kemijska reakcija obično se ubrzava upotrebom katalizatora koji omogućava odvijanje reakcije reakcijskim putem koji ima manju aktivacijsku energiju od nekatalizirane (toplinske) reakcije. Katalizatori smanjuju energiju aktivacije, ali pospješuju samo termodinamski moguće reakcije.

Procjena je da se 90% svih suvremenih kemijskih procesa odvija uz katalizatore koji su pretežito (80%) u čvrstom stanju. Ukupna vrijednost katalizatora na svjetskom tržištu procijenjuje se između 15 i 20 milijardi dolara godišnje, od čega je polovina usmjerena izravno prema kemijskoj industriji, a druga polovina prema okolišu i rafinerijskoj proizvodnji. Ukupna godišnja vrijednost proizvoda dobivenih industrijskim katalitičkim procesima veća je tri reda veličine od vrijednosti uložene u katalizatore. Iz ovoga je vidljivo da katalizatori izravno utječu na globalno gospodarstvo.

Procesne karakteristike

Kemijska reakcija izvodi se u odgovarajućem reaktoru. Tvari koje se nalaze u reaktoru za vrijeme reakcije nazivaju se reakcijske sastavnice (komponente) ili reakcijska masa (reaktanti i produkti + popratne tvari kao što su katalizatori, otapalo, inertni plinovi).

Za izvođenje svakog tehnološkog procesa treba definirati sljedeće procesne karakteristike: temperaturu *T*, tlak *P*, parcijalne tlakove *p* i koncentraciju *C*, prostornu brzinu za katalitičke reakcije, stupanj pretvorbe (doseg reakcije) ili konverziju, selektivnost i iskoristivost.

a) Prostorna brzina određuje vrijeme zadržavanja reakcijske mase u reaktorskom prostoru za kontinuirane procese ($m^3\,h^{-1}$ tekuće faze / m^3 volumen reaktora = h^{-1}). Razlikuju se volumna prostorna brzina (engl. *Liquid Hourly Space Velocity*, *LHSV*) i masena prostorna brzina (engl. *Weight Hourly Space Velocity*, *WLSH*), obje izražene u h^{-1}.

Primjer izračunavanja prostorne brzine za reakciju A + B → C koja se odvija u reaktoru volumena 20 m^3 u koji ulaze reaktanti A i B brzinama 6 $m^3\,h^{-1}$ i 12 $m^3\,h^{-1}$:

Prostorna brzina = (6+12) / 20 = 0,9 h^{-1}.

b) Stupanj pretvorbe (konverzija), *X*, ukupna je pretvorba reaktanta od početne količine A_0 do količine nakon određenog vremena trajanja reakcije, A_t. Uobičajeno se konverzija računa prema sastavnici najmanje koncentracije i najčešće se prikazuje po prolazu, tj. molnom ili masenom udjelu reaktanata (sirovine) koji su utrošeni po jednom prolazu kroz reaktor, odnosno reakcijski prostor.

Konverzija (*X* / %) = (količina ukupnih produkata / količina reaktanata)·100

$$X = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \qquad \text{gdje je } A_t = A_0\,(1 - X)$$

c) Selektivnost ili iscrpak reakcije omjer je količine nastalog temeljnog proizvoda i količine reagiranih sastavnica (komponenata) reakcijske smjese.

Selektivnost / % = (proizvod / reakcijska sastavnica) ·100

Za sustave s više komponenata selektivnost se može izraziti za svaku sastavnicu posebno, ali treba naznačiti konverziju prema odabranoj sastavnici. Što je selektivnost veća u reakciji je

manje gubitaka, odnosno nastaje manje sporednih produkata.

d) Iskoristivost je pretvorba reaktanata u željeni proizvod, od reagirane količine odabrane sastavnice i to najčešće one najmanje koncentracije:

iskoristivost = konverzija · selektivnost/100

Iskoristivost je manja od selektivnosti kada konverzija nije potpuna. Za 100% konverziju iskoristivost i selektivnost su jednake. Što su veće konverzija i selektivnost, veća je i ekonomičnost procesa.

Primjer procesnih značajki prikazan je na reakciji sinteze vinil-acetata, VAc:

$CH_2{=}CH_2 + O_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}CH\,(OCOCH_3) + H_2O$

U ovom procesu reakcijske sastavnice (reaktanti) su $CH_2{=}CH_2$, O_2 i CH_3COOH, a sporedni produkti CO_2, CH_3CHO, CH_3COOCH_3, $CH_3COOC_2H_5$.

Konverzija prema pojedinoj sastavnici reakcijske smjese iznosi:

10% $CH_2{=}CH_2$, 20···30% CH_3COOH, 50···80% O_2

U smjesi je najmanji udjel etilena pa se značajke reakcije i procesa iskazuju prema etilenu.

Selektivnost prema etilenu iznosi 94%, a prema octenoj kiselini 98···99%.

Iskoristivost na VAc: prema etilenu je 10 · 94 / 100 = 9,4%

Procjenjuje se da je 90% svih suvremenih kemijskih procesa katalizirano. Katalitički procesi mogu biti:

a) Homogeni procesi kada katalizator i reaktanti čine homogeni sustav ili se nalaze u otopini. Svaka molekula katalizatora je aktivna. Brzine reakcije su velike pa se kemijski proces može odvijati pri nižim temperaturama. Nedostatak ove katalize je teže obnavljanje (regeneracija) katalizatora tako da su procesi ekonomični samo ako je obnova katalizatora jednostavna, posebno ako su katalizatori vrlo skupi, npr. rijetki metali.

b) Heterogeni procesi u kojima je katalizator obično raspršen na površini inertnog i jeftinog nosača. Reakcija se odvija na „aktivnim centrima“ katalitičke površine (2···3% od količine katalizatora) pa je neophodno raditi sa sirovinama koje ne sadrže „katalitičke otrove“. Brzina

procesa heterogene katalize manja je nego kod homogene, povećava se porastom temperature ali se pritom selektivnost reakcije smanjuje. Stoga je u procesu nužno odabrati optimalnu vrijednost omjera ukupne brzine i selektivnosti.

Temeljne značajke heterogenih katalizatora su selektivnost, aktivnost i stabilnost (trajnost). *Selektivnost katalizatora* je sposobnost ubrzavanja samo željene od nekoliko mogućih kemijskih reakcija pod određenim uvjetima i za određenu sirovinu (reaktante). Primjerice, oksidacijom etilena uz različite katalizatore nastaju različiti produkti:

etilen + kisik → etilen-oksid (uz srebrov katalizator)

etilen + kisik → CO_2 + H_2O (uz platinu)

etilen + kisik → acetaldehid (uz Pd / Cu)

Aktivnost katalizatora određuje njegovu učinkovitost, a najviše ovisi o njegovoj površini. Ako je aktivnost veća potrebna je manja količina katalizatora za isti učin. Katalizatori se upotrebljavaju u obliku ekstrudata, tableta, zrnja ili usitnjenih čestica. Katalizatorska površina povećava se nanošenjem katalizatora na poroznu, neutralnu podlogu (nosač) kao što su aktivni ugljen, diatomejska zemlja (prirodni porozni SiO_2), aluminijev oksid, silikagel i sintetički zeoliti. Aktivnost katalizatora povećava se dodatkom promotora ili aktivatora.

Premda bi po definiciji katalizatora njegova trajnost ili *stabilnost* trebala biti neograničena, tijekom procesa katalitička aktivnost se smanjuje, odnosno dolazi do deaktivacije katalizatora (starenja, trovanja) blokiranjem aktivnih centara (koksom, smolama, parafinskim voskom, itd.) ili kemijskom reakcijom aktivnih centara s nečistoćama iz sirovine (katalitičkim otrovima). Deaktivacija katalizatora može nastupiti i promjenom njegove površine izazvane npr. sinteriranjem, rekristalizacijom i sličnim procesima kojima se također smanjuje površina i / ili aktivni centri. „Regeneracija“ katalizatora uglavnom je reverzibilan proces u kojemu se spaljuju koks i organske naslage, provodi redukcija s vodikom ili ekstrakcija i na taj način obnavlja katalitička aktivnost. Kemijsko trovanje katalizatora obično je ireverzibilno.

Najpoznatiji i najvažniji katalizatori su: kiseline, baze, metali, metalne soli, metalni sulfidi, metalni kompleksi, zeoliti i neki organski spojevi. Katalitički nosači su: SiO_2, Al_2O_3, prirodni i sintetički zeoliti, ugljik (aktivni ugljen). U industrijskim procesima posebno raste primjena zeolitnih katalizatora (i nosača). Svjetska potrošnja sintetičkih zeolita je 1,7···2 milijuna tona godišnje i prirodnih oko 2,5 milijuna tona godišnje, a oko 95% troši se u FCC procesu katalitičkog krekiranja. Uvođenje zeolita u rafinerijsku proizvodnju rezultiralo je 30%

povećanjem iskorištenja na benzinu što je bio ogroman komercijalni dobitak. Potreba za zeolitnim katalizatorima zadnje 2···3 dekade znatno raste zbog brzog razvoja kineske kemijske i petrokemijske industrije. U Kini ima 20 proizvođača zeolitnih katalizatora, a većina kapaciteta otpada na proizvodnju zeolita ZSM-5.

Primjeri procesa u kemijskoj industriji koji su katalizirani zeolitima su: hidroksilacija (fenol), alkilacija (etilbenzen, kumen), epoksidacija (propilen-oksid). Kolika je važnost katalizatora kod proizvodnje na velikoj skali vidljivo je primjerice u proizvodnji propilen-oksida. Povećanjem katalitičke selektivnosti samo za 1% povećava se količina produkta za tisuću tona.

Potrošnja zeolitnih katalizatora u rafinerijama raste i kao rezultat politike zaštite okoliša jer se želi smanjiti emisija sumpora. Također se dodatkom zeolita i uvođenjem različitih tipova zeolitnih struktura modificirao FCC katalizator i time znatno povećao prinos lakih olefina, etilena i propilena.

Provedba svake kemijske reakcije u tehnološkom procesu, kao i izvedba kemijskog reaktora, izravno ovise o veličini entalpije odnosno razvijene <u>reakcijske topline</u> (Q) i njene izmjene s okolinom (ΔQ), odnosno početne temperature T_1 i reakcijske temperature T_2. Prema načinu izmjene topline procesi se dijele na:

1. <u>Izotermne</u> procese za koje vrijedi $\Delta Q \neq 0$, odnosno $T_2 = T_1$

Toplinska energija se u ili iz reakcijskog prostora dovodi (za endotermne) ili odvodi (za egzotermne procese) pa je temperatura reakcijske mase uvijek stalna. Temperatura procesa najlakše se održava u reaktoru s vrtložnim (fluidiziranim) slojem te u cijevnom reaktoru, dok je održavanje temperature u kotlastom reaktoru otežano.

2. <u>Adijabatske</u> procese za koje vrijedi $\Delta Q = 0$ i $T_2 > T_1$ ili $T_2 < T_1$

U ovim procesima nema izmjene topline reakcijske mase s okolinom i zato u egzotermnim reakcijama temperatura reakcijske mase poraste u odnosu na početnu, $T_2 > T_1$, a u endotermnim procesima se smanji $T_2 < T_1$. Kod vrlo egzotermnih procesa, primjerice izgaranja metana sa zrakom (ΔH = - 802 kJ mol^{-1}), u adijabatskom procesu može doći do eksplozije zbog velikog povišenja temperature. Izotermni uvjeti kod provedbe egzotermnih reakcija održavaju se odvođenjem reakcijske topline neizravnim hlađenjem rashladnim sredstvom ili izravnim hlađenjem, tj. uvođenjem dijela hladne reakcijske smjese na nekoliko

mjesta uzduž reaktora. Ukoliko se tako ne može, onda se smanjuje konverzija reaktanata do stupnja potrebnog za postizanje izotermnih uvjeta.

Kemijski procesi izvode se u reaktorima. Prema načinu rada reaktori mogu biti šaržni i protočni (kontinuirani), prema fazama reaktanata homogeni i heterogeni, a prema geometriji kotlasti, protočni kotlasti i cijevni.

Cilj dobro vođenog procesa je postići čim veću ili potpunu konverziju (X=1) reaktanata (A i B) uz najveću selektivnost reakcije i nastajanje proizvoda (C) (X→1) bez velikog udjela sporednih proizvoda (D). Uz reaktor je stoga potreban i uređaj (kolona) za odvajanje proizvoda (C), sporednog proizvoda (D) i obnavljanje (povrat, recikliranje) nereagiranog reaktanta (A).

Novi tehnološki procesi osiguravaju objedinjeni sustav zaštite okoliša od sirovine do proizvoda, zbrinjavanje otpadnih materijala i to: plinova potpunim spaljivanjem; vode ekstrakcijom, adsorpcijom, oksidacijom, biološkom obradbom; čvrstih tvari spaljivanjem ili oporabom (recikliranjem).

4.1. PROCESI HIDROGENACIJE

Hidrogenacija je katalitička reakcija nekog spoja ili proces koji obuhvaća više katalitičkih reakcija smjese spojeva s vodikom. Jedan od prvih procesa hidrogenacije (1823. god.) je izgaranje vodika na zraku u prisutnosti spužvaste platine. Hidrogenaciju ugljena nascentnim vodikom pri 270 °C dobivenim raspadom HI izveo je Berthelot 1869. godine dobivši smjesu ugljikovodika sličnu nafti. Hidrogenacijom CO uz Ni-katalizatore Sabatier i Sanders dobili su metan (1897.).

W. Normann je tehnički usavršio hidrogenaciju nezasićenih spojeva u mastima i hidrogenaciju masnih kiselina (1902.). Prema njegovom patentu prvi put (1905.) je u Engleskoj u tehničkom mjerilu proizvedena biljna mast iz ulja. F. Bergius je 1910. godine krekirao naftu pomoću vodika pod tlakom, a 1913. godine iz ugljena je uspio dobiti kapljevite ugljikovodike. U BASF-u je iste godine provedena sinteza ugljikovodika poznata kao Fischer-Tropschova sinteza. Hidrogenoliza ugljena pri visokoj temperaturi i tlaku poznata je kao postupak dobivanja aromatskih kemikalija.

U sekundarnoj preradi nafte izvode se brojni procesi hidrogenacije: hidroobrada derivata (motornog benzina, dizelskog goriva, voskova) i hidrokrekiranje. Povećana upotreba teških

sirovina i veća potražnja lakih proizvoda znatno su povećale potrebu za vodikom koji se troši u procesima hidrokrekiranja. Osim toga, mnoge zemlje ozakonile su strože granice vezane za sadržaj sumpora, aromata i benzena u motornom benzinu i dizelskim proizvodima tako da je potreba za vodikom u procesima hidroobrade znatno povećana. Do 1. siječnja 2006. dozvoljeni sadržaj sumpora u eurosuperu i eurodizelu bio je 50 ppm (mg kg^{-1}), ali od 1. siječnja 2010. isti je smanjen na 10 ppm.

U mnogim tehnološkim procesima hidrogenacija je glavna kemijska reakcija. Reakcije hidrogenacije dijele se u sljedeće skupine:

1. Reakcije adicije (adicijska hidrogenacija) u koje spada hidrogenacija alkina, alkena, dienskih i trienskih alifatskih i aromatskih ugljikovodika i njihovih derivata.

$$R'C{\equiv}CR'' + H_2 \rightarrow R'CH{=}CHR'' + H_2 \rightarrow R'CH_2{-}CH_2R''$$

Hidrogenacija alkina može biti potpuna ili djelomična, primjerice uklanjanje etina iz plinovitih proizvoda krekiranja nafte ili njenih derivata selektivnom hidrogenacijom (čišćenje etilena od tragova acetilena). Ovdje spadaju također i reakcije hidrogenacije nezasićenih ulja i masnih kiselina.

2. Redukcijska hidrogenacija, najčešće hidrogenacija karbonilne skupine, tj. reakcije redukcije ketona u sekundarne i aldehida u primarne alkohole.

$$R'R''C{=}O + H_2 \rightarrow R'R''CH(OH)$$

U ovu skupinu reakcija spada i hidrogenacija CO, tj. sinteza metanola.

3. Hidrogenoliza, reakcija cijepanja kemijskih veza, najčešće C−C, utjecajem vodika pri čemu nastaju manje, postojanije molekule (najčešće metan):

$$R'CH_2{-}CH_2R'' + H_2 \rightarrow R'CH_3 + R''CH_3$$

U ovu skupinu reakcija spada i hidrogenolitička razgradnja ugljena, bitumena, nafte i njihovih prerađevina.

Hidrogenolizom estera cijepaju se veze ugljika i kisika (C−O) i nastaju alkoholi:

$$R'CO{-}OR'' + 2\,H_2 \rightarrow R'CH_2OH + R''OH$$

Tijekom rafinacije naftnih derivata vodikom (hidroobrade) cijepaju se veze C−S, C−N i C−O:

$$RSH + H_2 \rightarrow H_2S + RH$$

$$C_5H_5N + 5\,H_2 \rightarrow NH_3 + C_5H_{12}$$

<u>Utjecaj temperature, tlaka i katalizatora</u>

Sve reakcije hidrogenacije su egzotermne. Povišenjem reakcijske temperature povećava se brzina kemijske reakcije, ali se prinos produkta smanjuje. Zbog toga je za provedbu procesa hidrogenacije potrebno iznaći optimalnu temperaturu pri kojoj su ta dva utjecaja usklađena

tako da se dobije najbolja proizvodnost uz zadovoljavajuću brzinu. Primjenom katalizatora omogućava se izvođenje procesa pri nižim temperaturama. Sve reakcije hidrogenacije, osim krekiranja, izvode se ispod 400 °C.

Prema Le Chatelierovom principu tlak će utjecati na one reakcije hidrogenacije u kojima se mijenja volumen. Volumen se pri hidrogenaciji obično smanjuje pa se povećanjem tlaka povećava prinos produkta. Pri većim tlakovima također se povećava brzina reakcije u kojoj je barem jedan reaktant u plinovitoj fazi.

Sve reakcije hidrogenacije provode se uz primjenu katalizatora, koji pripadaju jednoj od sljedećih skupina:

Jaki katalizatori kojima se postiže hidrogenacija nekog spoja do krajnjih mogućnosti vezanja vodika, npr. hidrogenacija aldehida ili ketona do ugljikovodika ili potpuna hidrogenacija alkina do alkana. Ovdje spadaju Raney nikal, katalizatori na bazi nikla, kobalta, željeza, oksidi molibdena i volframa i smjesa tih tvari.

Blagi katalizatori podržavaju hidrogenaciju samo do neke mjere, npr. aldehida i ketona do odgovarajućih alkohola, alkina do alkena. Ovoj skupini katalizatora pripadaju tvari na bazi oksida bakra, cinka, kroma, mangana i njihovih smjesa koje mogu biti promotirane oksidima rijetkih metala. Ovdje spadaju platina i paladij te njihovi oksidi.

Sulfidni katalizatori su tvari postojane na djelovanje najčešćih katalitičkih otrova, posebno sumpora. Ovdje spadaju sulfidi molibdena i volframa, koji inače djeluju kao jaki katalizatori.

Katalizatori složenog djelovanja su oni koji uz hidrogenaciju ubrzavaju i druge reakcije. Primjerice, jaki katalizatori (oksidi aluminija, torija, volframa ili kroma) ubrzavaju još reakcije dehidracije ili blagi (karbonati natrija, kalcija ili barija te oksidi aluminija i magnezija) koji još kataliziraju reakcije kondenzacije.

Vodik potreban za reakcije hidrogenacije proizvodi se parnim reformiranjem i parcijalnom oksidacijom metana ili drugih ugljikovodičnih sirovina, ali velike količine vodika također se dobivaju u rafineriji kao sporedni produkt na postrojenjima krekiranja i katalitičkog reformiranja. Manji izvori vodika su plinovi koksiranja, kao i elektroliza vode, slane vode, klorovodika i fluorovodika. Vodik dobiven iz sinteznog plina ili u rafinerijskim procesima pročišćava se pri 180 °C i 20 bara pranjem tekućim metanom (uklanjaju se N_2 i CO) i tekućim propanom (uklanja se metan).

Oko 60% cjelokupno proizvedenoga vodika upotrebljava se za proizvodnju amonijaka. Druga najveća potrošnja vodika je u rafinerijskim procesima hidrotretiranja, hidrokrekiranja, hidroodsumporavanja i hidrodealkilacije toluena. Glavnina ovog vodika proizvodi se interno

u drugim rafinerijskim procesima. Od organskih kemikalija proizvedenih izvan rafinerije, najveći potrošač vodika je metanol. Druge primjene vodika uključuju konverziju benzena u cikloheksan, nitrobenzena u anilin, hidrogenaciju aldehida u više alkohole i nezasićenih masti u zasićene čvrste masti, za proizvodnju TDI i MDI itd.

4.1.1. Sinteza metanola

U procesu sinteze metanola osnovna reakcija je hidrogenacija. Inače, metanol spada među najvažnije alifatske proizvode organske kemijske industrije. (Podatci za SAD su: dikloretan, metanol, formaldehid, vinil-klorid, etilen-oksid, glikol, octena kiselina). U 2016. godini potrošnja metanola u svijetu iznosila je 92,3 milijuna tona, a dvadesetak kompanija ima proizvodnju veću od 660 000 t/god.

Metanol se prvotno proizvodio suhom destilacijom drveta, međutim danas se 97% proizvodnje temelji na petrokemijskim sirovinama: prirodnom plinu, benzinu ili rafinerijskom lakom plinu. Proces proizvodnje metanola iz sinteznoga plina uveden je 1920. godine. Nakon II. svjetskog rata sintezni plin, koji se do tada proizvodio koksiranjem ugljena, počeo se proizvoditi iz prirodnoga plina. Prvi postupci proizvodnje metanola bili su visokotlačni, a od 1970. godine primijenjuju se niskotlačni postupci koji su izbor za nova postrojenja. Stalno se nastojalo smanjiti cijenu proizvoda i poboljšati energetsku djelotvornost postupka što je rezultiralo razvojem autotermičkog reaktora u kombinaciji s parnim reformerom za proizvodnju sinteznoga plina, sirovine za metanol, i smanjenjem potrošnje prirodnoga plina za oko 8%.

Metanol se danas proizvodi uglavnom dvama postupcima i to: adijabatskim (*ICI*) sa 60% i izotermnim (*Lurgi*) s 30% proizvedenih količina.

<u>Postupci dobivanja metanola</u>

1. Dobivanje metanola od sinteznoga plina

Proces se odvija prema temeljnoj egzotermnoj reakciji:

$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad \Delta H = -91\ \text{kJ mol}^{-1}$$

za koju je konstanta ravnoteže dana izrazom: $K_p = \dfrac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO}}$

Vrijednost konstante ravnoteže ovisi o temperaturi prema podatcima danim u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Temperaturna ovisnost konstante ravnoteže za reakciju dobivanja metanola od sinteznoga plina

Temperatura / °C	Konstanta ravnoteže, K_p
260	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
300	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
340	$8{,}7 \cdot 10^{-5}$
380	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$

Pri 260 °C vrijednost K_p je mala i povišenjem temperature brzo se smanjuje te je očito da ovoj egzotermnoj reakciji pogoduje niža temperatura. Ispod 300 °C reakcija je spora dok je iznad 400 °C brzina zadovoljavajuća, ali je ravnoteža, odnosno količina nastalog metanola, nepovoljna. Povećanjem tlaka ravnoteža se pomiče udesno, tj. u smjeru smanjenja broja molekula, odnosno prema većim konverzijama reaktanata u metanol. Primjerice, za stehiometrijski omjer monoksida i vodika pri 300 °C i 250 bara ravnotežni prinos metanola je oko 60% dok pri 10 bara i ostalim jednakim uvjetima iznosi samo 2%. Sinteza metanola stoga se obično provodi pri tlakovima 200···300 bara.

Reakcijskoj smjesi (sinteznome plinu) često se dodaje CO_2 koji u reakciji s vodikom također daje metanol:

$$CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H = -\,47\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Ova reakcija manje je egzotermna od reakcije monoksida s vodikom pa se dodatkom CO_2 lakše održavaju izotermni uvjeti i podešava omjer H_2 / CO u procesu. Iako je ravnotežni prinos metanola najveći pri stehiometrijskom omjeru vodika i monoksida, u proizvodnji se radi s omjerom (4···8) / 1, jer veća količina vodika omogućuje bolje odvođenje reakcijske topline i zaštitu katalitičke površine.

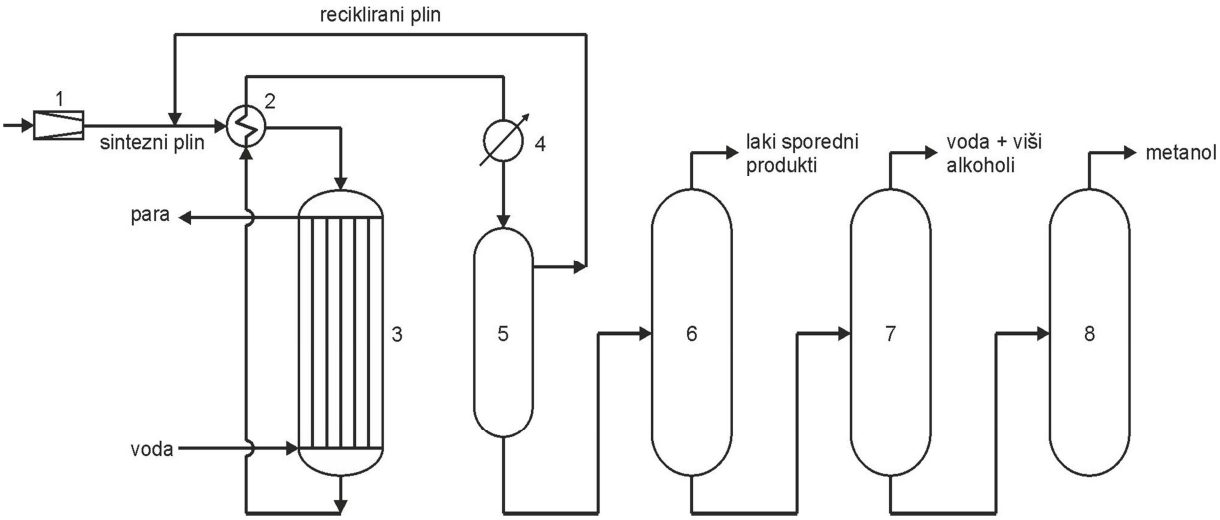
Osim temeljnih reakcija u procesu sinteze metanola odvijaju se i reakcije u kojima nastaju sporedni proizvodi dimetil-eter, metil-formijat i metan:

$$2\,CO + 4\,H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$
$$2\,CO + 2\,H_2 \rightarrow CHOOCH_3$$
$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O$$

Proces dobivanja metanola od sinteznoga plina prikazan je na slici 4.1. Sintezni plin, koji

izlazi iz reaktora u kojemu je proizveden zagrijan na 800···850 °C ohladi se na sobnu temperaturu, a toplina se koristi za proizvodnju visokotlačna pare. Omjer H_2 i CO podešava se na stehiometrijski omjer 2 : 1 (za koji je konverzija najveća) uklanjanjem viška vodika ili dodavanjem CO_2.

Reakcijska smjesa komprimirana na 50···100 bara u konvertoru (1), pomiješana s recikliranim plinom i predgrijana prolaskom kroz izmjenjivač topline (2) ulazi u reaktor (3). Sinteza CH_3OH odvija se pri 250···260 °C uz katalizator na bazi Cu; inače, mogu se upotrijebiti različiti katalitički sustavi a najčešće Cu sa Zn-B ili Zn-Cr. Nastali plinoviti produkt hladi se prolaskom kroz izmjenjivač topline (2) i u kondenzatoru (4). Sniženjem tlaka u koloni (5) iz produkta se flešuje (smanjenjem tlaka istjeruju se otopljeni plinovi) nereagirana smjesa CO i vodika i vraća u reaktor (1). Sirovi metanol koji izlazi sa dna kolone (5) odvaja se od sporednih produkata destilacijom u kolonama (6 i 7). Sa vrha kolona uklanjaju se redom laki produkti, voda i viši alkoholi. Metanol izlazi sa vrha destilacijske kolone (8), a njegovo iskorištenje je 61% po jednom prolazu sirovine kroz reaktor.



Slika 4.1. Dobivanje metanola od sinteznoga plina: 1 − konvertor, 2 − izmjenjivač topline, 3 − reaktor, 4 – kondenzator, 5 − fleš kolona, 6 i 7 − destilacijske kolone za sporedne produkte, 8 − destilacijska kolona za metanol

Kompanije Lurgi, Haldor Topsoe i Mitsubishi Gas Chemical modificirale su svoje postojeće tehnologije proizvodnje metanola tako da sinteznome plinu dodaju CO_2, jer smjesa dioksida s vodikom daje veće iskorištenje na metanolu.

$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$ iskorištenje 9%

$CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ iskorištenje 70···90%.

Pri proizvodnji metanola od sinteznoga plina rabi se višak H_2 iz kinetičkih razloga premda bi omjer CO / H_2 mogao biti niži od 1 : 2,02. Parnim reformiranjem metana dobiva se sintezni plin omjera H_2 / CO blizu 3 : 1. Dva su načina podešavanja omjera na 2 : 1, prvi uklanjanjem viška vodika, a drugi dodavanjem CO_2 iz vanjskog izvora pri čemu se višak vodika utroši prevođenjem u metanol.

Prema novijim dokazima u mehanizmu procesa sinteze metanola najprije se monoksid konvertira u dioksid reakcijom $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, a potom dioksid reagira s vodikom i daje metanol. Noviji, ali nekomercijalizirani proces dobivanja metanola baziran je samo na CO_2.

Na početku proizvodnje (1920. god.) metanol se proizvodio u *BASF*-u od sinteznoga plina visokotlačnim postupkom pri 320···380 °C i 340 bara uz katalizator $ZnO\text{-}Cr_2O_3$ (Zn/Cr = 70:30). Imperial Chemical Industry 1972. god. komercijalizirao je niskotlačni adijabatski postupak koji se provodi pri znatno blažim reakcijskim uvjetima, tj. 240···260 °C i 50···100 bara uz katalizator CuO / ZnO na Al_2O_3 nosaču. U ovom postupku ušteda energije je velika, ali sintezni plin ne smije sadržavati klorove i sumporove spojeve. Međutim, kako su tehnike pročišćavanja sinteznoga plina dovoljno dobre ovaj je proces prevladao. Katalizator je skuplji ali reakcija je selektivnija, iskorištenje na metanolu je veće i proizvod je čišći. Glavna sporedna reakcija je nastajanje dimetil-etera iz metanola, dok aldehidi, ketoni, esteri i viši alkoholi nastaju u malim količinama. U Lurgijevom niskotlačnom izotermnom postupku katalizator je modificirani Cu, tj. CuO /ZnO / Al_2O_3, a proces se provodi pri 40···50 bara i 230···250 °C.

Procesni uvjeti dobivanja metanola od sinteznoga plina u visoko-, nisko- i srednjetlačnim postupcima dani su u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Procesni uvjeti dobivanja metanola od sinteznoga plina

Uvjeti	Visokotlačni proces (BASF, Njemačka; Foster-Wheeler, SAD)	Niskotlačni proces (ICI, Engleska; Lurgi, Njemačka)	Srednje tlačni proces (Vulcan; Catalyst Chemical Inc.)
katalizator	ZnO / Cr_2O_3	CuO / ZnO / Cr_2O_3	Cu – Zn
tlak / bar	250···350	50···100	240···250
temperatura / °C	340···390	230···270	100···250

Proces proizvodnje metanola stalno se istražuje u cilju poboljšanja procesnih uvjeta, posebno primjenom novih katalitičkih sustava. Primjerice, proces koji upotrebljava homogeni

katalizator rutenijev karbonil radi pri temperaturama nižim od 120 °C, ravnoteža je jako pomaknuta na stranu nastajanja metanola; Ba-Cu intermetalni katalizator omogućava sintezu metanola pri 280 °C i 60 bara; eksperimentalni proces proizvodnje metanola u kapljevitoj fazi upotrebljava Cu-Zn katalizator na Al_2O_3 pri 250 °C i 50 bara u inertnoj kapljevini poput ugljikovodičnog ulja.

Znanstvenici sa Sveučilišta Stanford (SAD) i Danskog tehničkog sveučilišta (DTU) otkrili su potencijalno čist i jeftin način kako pretvoriti CO_2 u metanol koji se može koristiti za proizvodnju goriva. Oni su iz vodika i CO_2 uz katalizator nikal-galij dobili metanol s manje sporednih proizvoda nego upotrebom konvencionalnih katalizatora (bakra, cinka i aluminija) iz vodika, CO_2 i CO iz prirodnog plina uz visoke tlakove. Metanol bi se prema novoj metodi mogao proizvoditi iz čistih izvora, vodika i CO_2 uz male količine CO, pri niskim tlakovima. Nakon prenošenja laboratorijske metode u industrijski proces moglo bi se takvom čistom metodom proizvoditi i više alkohole (etanol, propanol) koji se za razliku od metanola mogu izravno dodavati benzinu.

U novijim procesima vodik i monoksid konvertiraju se u metanol i $C_2 \cdots C_5$ alkohole reakcijom preko Mo-sulfidnog katalizatora na aktivnom ugljenu koji sadrži male količine K, Fe, Ni ili Co. Da bi se povećala količina viših alkohola (sporednih produkata), omjer vodika i CO mora biti manji od 2. Ovu smjesu alkohola jeftinije je proizvoditi na ovaj način nego miješanjem pojedinačnih alkohola i može ju se izravno dodavati motornom benzinu bez upotrebe suotapala.

2. Dobivanje metanola od metana dvostupanjskim reformiranjem

U ovom postupku odsumporani prirodni plin i vodena para ulaze u prvi reformer (reaktor) gdje se odvija nepotpuna konverzija metana u sintezni plin. Izlazni plinovi odvode se izravno u drugi (autotermički) reformer u koji se dozira predgrijani kisik pomiješan s vodenom parom. Tu se odvija oksidacija ostale količine metana. Količina kisika i prirodnoga plina podesi se tako da nastaje sintezni plin stehiometrijskog omjera vodika i monoksida iznad dva. U procesu se odvijaju sljedeće reakcije:

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\,H_2$ (reformiranje parom)

$2\,CH_4 + O_2 \rightarrow 2\,CO + 4\,H_2$ (autotermno reformiranje)

Sintezni plin odlazi u reaktor s katalizatorom gdje nastaje metanol:

$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$

$CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$

Primjena metanola

O značenju metanola kao svestrane kemijske sirovine svjedoče veliki proizvodni kapaciteti postrojenja, od 60 000 do 2 250 000 t/god. Svjetska potrošnja metanola stalno raste, a 2016. iznosila je 92,3 milijuna tona. Blizu 85% metanola troši se u kemijskoj industriji, a ostatak u sektoru goriva za proizvodnju benzina i biodizela ili kao pojačavalo oktanskog broja.

Iz metanola se proizvode brojne organske kemikalije: 37% metanola troši se za formaldehid, 28% za metil-*terc*-butil-eter (MTBE), 10% za octenu kiselinu, 3,4% za metilamin, 2,8% za metil-metakrilat (MMA), 2,3% za dimetil-tereftalat (DMT), 4% kao otapalo, 3% direktno kao gorivo i ostalo. Najveći porast potrošnje metanola očekuje se u sektoru goriva te u procesima proizvodnje olefina i propilena (engl. *methanol-to-olefine* / *methanol-to-propylene*, MTO/MTP). U 2016. godini za olefine se trošilo 31% metanola, a za propilen 22%. Proizvodi koji se dobivaju iz derivata metanola su: urea-formaldehidne / fenol-formaldehidne (UF / FF) smole, poliacetali, MDI, acetatni esteri, anhidrid octene kiseline, aditivi za benzin, olefini, goriva, a sektori u kojima se ovi proizvodi upotrebljavaju su: građevinarstvo, autoindustrija, elektronika, uređaji, premazi, izolacije, lijekovi, pakiranje, otapala.

4.1.2. Fischer-Tropschova sinteza

Fischer-Tropschova (FT) sinteza spada u procese u kojima je temeljna kemijska reakcija hidrogenacija, a kojom se iz sinteznoga plina proizvodi smjesa alifatskih ugljikovodika, tj. sintetički benzin i dizelsko gorivo. Još 1915. godine Bergius (s Boschom podijelio Nobelovu nagradu „za razvitak katalitičkih reakcija“ 1931.) je dobio smjesu nižih ugljikovodika reakcijom vodika s ugljenom pri 400 °C i 150 bara uz Fe_2O_3 katalizator:

$$C + H_2 \rightarrow -CH_2-$$

Franz Fischer (1887.-1947.), profesor kemije na Berlinskom sveučilištu, i njegov suradnik Hans Tropsch (1889.-1935.) uočili su da prelaskom sinteznoga plina preko katalizatora Fe, Ni ili Co pri 150···300 °C i 7 bara nastaje smjesa alkana i olefina širokoga raspona molekulnih masa. Olefini nastaju prvi, ali ako se upotrijebi sintezni plin bogat vodikom (dobiven iz benzina ili metana, a ne iz ugljena) početni proizvodi mogu biti alkani.

$$n\,CO + 2\,n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O$$

$$2\,n\,CO + n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,CO_2$$

$$n\,CO + (2\,n + 1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$$

$$2\,n\,CO + n\,H_2 \rightarrow (-CH_2-)_n + n\,CO_2$$

Sve navedene reakcije su egzotermne, a u produktu se nalaze pretežno ravnolančani i kapljeviti $C_5 \cdots C_{11}$ ugljikovodici (RH) uz nešto $C_1 \cdots C_4$ plinovitih RH i voskova većih molekulnih masa. Nastaje također i nešto oksi-spojeva, alkohola (n CO + 2 n H_2 → $C_nH_{2n+1}OH$ + (n -1) H_2O) i kiselina. Dakle, produkt FT sinteze smjesa je nalik nafti i može se upotrijebiti kao gorivo. Ako se žele proizvesti ugljikovodici većih molekulnih masa potrebni su vrlo skupi katalizatori rutenij, platina i rodij.

Proces FT sinteze intezivno se razvijao između dvaju svjetskih ratova, a uspješno je radio tijekom II. svjetskog rata u Njemačkoj gdje je bilo sagrađeno 12 postrojenja koja su proizvodila $4 \cdot 10^6$ t motornih goriva. Danas se usavršenim FT postupkom proizvode benzin i dizelsko gorivo i to: *Sasol* postupkom u cijevnom reaktoru s nepokretnim katalizatorom (Fe ili u novije vrijeme Co) i *Synthol* postupkom u vrtložnom reaktoru sa Fe-katalizatorom u fluidiziranom sloju pri tlaku 20···40 bara. Sintezni plin potreban za ove postupke proizvodi se od ugljena ili od prirodnoga plina, a sastav dobivenih proizvoda dan je u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Sastav proizvoda dobivenih Sasol i Synthol postupcima

Proizvod / mas. %	Nepokretni Fe-katalizator (220 °C)	Fluidizirani Fe- katalizator (330 °C)
CH_4	2,0	10
C_2H_4	0,1	4
C_2H_6	1,8	4
C_3H_6	2,7	12
C_3H_8	1,7	2
C_4H_8	3,1	9
C_4H_{10}	1,9	2
$C_5 \cdots C_{11}$ (benzin)	18,0	40
$C_{12} \cdots C_{18}$ (diesel gorivo)	14,0	7
$C_{19} \cdots C_{23}$	7,0	/
$C_{24} \cdots C_{35}$ (srednji vosak)	20,0	4
C_{35+} (tvrdi vosak)	25,0	/
nekiseli spojevi topljivi u vodi	3,0	5
kiseline topljive u vodi	0,2	1

Mehanizam Fischer-Tropschove sinteze složen je i nepotpuno objašnjen. Jedino je sigurno da su navedene reakcije temeljne i da se, posebno uz Fe-katalizator i omjer H_2 / CO = 1,7, odvija

i reakcija vodenoga plina:

$$CO + H_2O \text{ (iz procesa)} \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Ravnotežom ove reakcije može se upravljati preko temperature, tlaka i koncentracije reaktanata. Visoka koncentracija vodika rezultira nastajanjem α-olefina i alkana. Reakcija vodenoga plina neznatno je zastupljena uz Co-katalizator pa se u procesu postiže visoka konverzija za molni omjer H_2 / CO = 2,15.

Najzastupljenije sporedne reakcije u FT procesu su:

- nastajanje metana: $CO + 3\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$
- disproporcioniranje: $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$
- reakcija: $H_2 + CO \rightleftarrows C + H_2O$
- raspad metana na vodik i ugljik
- oksidacija metalnog katalizatora.

Nastajanje ugljika kvari katalizator, ali se usporava dodatkom pare. Ugljikovodici nastali FT sintezom su ravnolančani, imaju niski OB, a da bi se upotrijebili kao benzinsko gorivo moraju se prethodno izomerizirati. Međutim, ravnolančana struktura FT ugljikovodika idealna je sirovina za parno krekiranje i katalitičko reformiranje, t.j. u procesima proizvodnje olefina i aromata, spojeva potrebnih za kemijske sinteze.

Prednost FT procesa je u tome što proizvodi goriva koja ne sadrže aromatske ugljikovodike. Unatoč površnih vrlina proces je skup posebno ako je sirovina u čvrstom stanju (ugljen), Reaktori su veliki, mehanički složeni i skupi, a cijena održavanja postrojenja je visoka.

Proces FT sinteze srce je *gas-to-liquid* (GLT) i *coal-to-liquid* (CTL) postrojenja koja rade u Južnoj Africi (Sasolburgu), Kataru, Maleziji i Kini.

4.1.3. Shellova sinteza srednjeg destilata

Shellova sinteza srednjeg destilata (engl. *Shell Middle Distilate Synthesis*, SMDS) inačica je FT procesa koja je imala namjenu povećati količinu srednjeg destilata, tj. frakciju dizelskoga goriva. U procesu se kao izvor sinteznoga plina upotrebljava prirodni plin radije nego ugljen. FT sintezu katalizira Co-katalizator promotiran cirkonijem koji pospješuje visoku selektivnost procesa prema parafinskim voskovima. Iz tablice 4.3 razvidno je da i proizvod dobiven standardnom FT sintezom sadrži dosta voskova. U SMDS procesu konverzija je veća od 80% i nastaje najveća moguća količina teških parafina, voskova. Ovi se voskovi zatim u posebnom reaktoru hidrokrekiraju uz katalizator Ni / Mo na nosaču SiO_2 / Al_2O_3 pri čemu se dobiva

proizvod s oko 80% dizelskoga goriva, oko 15% benzina i petroleja dok su ostatak plinoviti spojevi. Smjesa se odvaja frakcijskom destilacijom. Također se dobiva frakcija otapala kao i ugljikovodici za detergentske sirovine. Oni se dehidrogeniraju u olefine s kojima se može alkilirati benzen. Sulfoniranjem alkilbenzena dobivaju se površinski aktivne tvari, glavne komponente za proizvodnju deterdženata.
Proces radi u Maleziji.

4.1.4. Mobilov MTG proces

Mobilov MTG proces (engl. *methanol to gasoline*) predstavlja optimalan put proizvodnje benzina od sinteznoga plina preko metanola. Proces se izvodi komercijalno na Novom Zelandu od 1986. godine. Katalizator u procesu su molekulna sita čija je veličina pora dovoljno mala da kontrolira molekulnu masu nastalih ugljikovodika duljine lanca $C_5 \cdots C_{10}$.
Proces započinje proizvodnjom sinteznoga plina iz ugljena. Od sinteznoga plina proizvodi se metanol niskotlačnim postupkom (ICI) i dovodi u kontakt s nepokretnim slojem zeolitnog katalizatora ZSM-5 (kiseli oblik) pri 380 °C. Tu se odvaja ugljik od kisika, ugljik polimerizira u ugljikovodične lance, a kisik se kasnije odvaja kao voda. Ista reakcija događa se iznad mnogih kiselih katalizatora, ali dolazi do brzog koksiranja i gubitka katalitičke aktivnosti. Nasuprot tomu, geometrijska selektivnost zeolita ZSM-5 (pentasil zeolit sastavljen od 10 tetraedara SiO_2 / Al_2O_3, srednje veličine pora) ne dopušta nastajanje vezanih aromatskih prstenova koji su prekursori (preteče) koksa pa se katalitička aktivnost održava.
MTG proces je egzoterman a kontrolira se provedbom procesa kroz dva stupnja. U prvom reaktoru metanol dehidracijom prelazi u dimetil-eter i vodu uz katalizator CuO / γ-Al_2O_3:

$$2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

Ravnotežna smjesa metanola, vode i dimetil-etera odvodi se u sekundarni reaktor gdje pri 400 °C dimetil-eter gubi vodu koja lagano difundira kroz zeolitnu strukturu ostavljajući $-CH_2-$ radikale:

$$CH_3OCH_3 \rightarrow \underset{C_2 \cdots C_4 \text{ olefini}}{-(CH_2)_n-} + H_2O$$

Ovi radikali polimeriziraju kroz sustav zeolitnih pora pa nastaju alkani, viši olefini i aromatski ugljikovodici, svi do geometrijski selektivne granice (C_{10}) nametnute pornom strukturom zeolita. Smjesa alifatskih ugljikovodika i metiliranih aromata ima visoki OB. Tipičan sastav proizvoda nastao MTG procesom pri različitim temperaturama dan je u tablici 4.4.
Premda u procesu nastaje znatna količina aromata MTG proces nije prikladan za proizvodnju

aromata potrebnih kemijskoj industriji, naime za tu namjenu proces bi trebalo izmijeniti.

Tablica 4.4. Sastav benzina (mol. %) proizvedenog iz metanola

reakcijska temperatura	370 °C	538 °C
$C_1 \cdots C_4$ alifatski spojevi	28,84	60,50
C_{5+} alifatski	33,83	3,50
benzen	0,96	–
toluen	4,69	–
ksileni	12,33	35,90
C_9 aromati	12,25	–
C_{10} aromati	7,10	–
C_{11+}aromati	–	0,10
ukupni aromati	37,33	36,00

Američka tvrtka Union Carbide Co. usavršila je MTG proces primjenom siliko-aluminijevog fosfatnog katalizatora (SAPO) tako da je iz metanola dobila proizvod koji sadrži pretežno α-olefine i nazvala ga MTO proces (engl. *methanol-to-olefins*). U reaktoru s vrtložnim slojem katalizatora SAPO-34 (sastavljenog od 8 tetraedara SiO_2 / Al_2O_3, najmanje veličine pora) iz metanola se dobiva smjesa od 40% etilena i 32% propilena. Inače, prva industrijska demonstracija proizvodnje olefina iz metanola učinjena je u Mobilu kasnih 1980. modificiranjem MTG procesa. Međutim, struktura ZSM-5 katalizatora (MFI topologije) nije bila prikladna za proizvodnju lakih olefina (etilena i propilena) jer je favorizirala nastajanje dugih lanaca, granatih alkana i aromata.

Lurgi je također razvio proces proizvodnje propilena na bazi metanola (*methanol-to-propylene*, MTP) primjenom Pentasil zeolitnog katalizatora koji je selektivan prema propilenu. Demonstracijsko postrojenje radi u Norveškoj. Važan faktor za primjenu procesa na bazi metanola (MTO, MTP, MTG) je njihova lokacija. Približno 60% dokazanih rezervi prirodnoga plina nalazi se u zabačenim dijelovima svijeta. Ovako „nasukani“ (engl. *stranded*) plin nije ekonomično transportirati ili prerađivati konvencionalnim metodama pa su ova nalazišta uglavnom neiskorištena. Pretvaranje ovih resursa u metanol omogućilo bi lakši pristup lancu kemijske industrije i ostvarivanje dodane vrijednosti. Velika količina metanola prihvatljiva je sirovina za postrojenja koja proizvode olefine, propilen i benzin jer nije potrebno graditi skupe jedinice za čišćenje.

Ostale *gas-to-liquids* tehnologije (GTL) katalizirane zeolitima, poput procesa proizvodnje

benzena iz metanola *methane-to-benzene* (MTB), također su korisne. U ovom procesu osim benzena proizvodi se i vodik za kojim će u budućnosti biti velika potražnja (engl. *hydrogen economy*) jer će se upotrebljavati češće kao gorivo, a bit će potreban i u većini drugih procesa. Očekuje se da će u budućnosti metanske rafinerije bolje iskoristiti ovu sirovinu.

4.2. PROCESI OKSIDACIJE

U mnogim tehnološkim procesima organske kemijske industrije temeljna reakcija je oksidacija, jedna od najvažnijih reakcija u organskoj sintezi. Glavni tipovi oksidacijskih reakcija su:

- dehidrogenacija: $2\ C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2\ CH_3CHO + 2\ H_2O$
- uvođenje atoma kisika u molekulu: $2\ CH_3CHO + O_2 \rightarrow 2\ CH_3COOH$
- dehidrogenacija uz uvođenja kisika: $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$
- dehidrogenacija praćena kondenzacijom molekula: $4\ C_6H_6 + O_2 \rightarrow 2\ C_6H_5–C_6H_5 + 2\ H_2O$
- dehidrogenacija, uvođenje kisika i razaranje C−C veze:

$$\underset{\text{naftalen}}{2\ C_{10}H_8} + 9\ O_2 \rightarrow \underset{\text{ftalni anhidrid (FA)}}{2\ C_6H_4(CO)_2O} + 4\ H_2O + 4\ CO_2$$

- neizravna oksidacija preko međureakcije:

$$C_6H_5–CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5–CCl_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH$$

- oksidacija olefina do hidroksilnih derivata pod blagim uvjetima ili do aldehida i kiselina manjih molekulnih masa uz jača oksidacijska sredstva
- peroksidacija
- oksidacija aminospojeva u azobenzen, *p*-aminofenol ili nitrobenzen pod blagim uvjetima; oksidacija anilina u kinon pod oštrim uvjetima
- oksidacija sumporovih spojeva: $4\ RSH + O_2 \rightarrow 2\ R–S–S–R + 2\ H_2O$

Oksidacijske reakcije mogu se provoditi upotrebom različitih oksidacijskih sredstava (oksidansa): permanganata, bikromata, hipokloraste kiseline (HClO) i njenih soli, natrijeva klorita ($NaClO_2$) i klordioksida (ClO_2), klorata, peroksida PbO_2, MnO_2 i H_2O_2, srebrovog oksida Ag_2O posebno za reakcije u plinovitoj fazi (npr. oksidaciju etilena u etilenoksid), HNO_3 koja djeluje i kao sredstvo za nitrogenaciju, bakrovih soli (npr. za uklanjanje RSH iz

benzina), alkalnim taljenjem u prisutnosti kisika ako je oksidaciju nemoguće provesti na drugi način, dimećom sumpornom kiselinom (oleumom), ozonom (npr. za oksidaciju oleinske kiseline u pelargonsku i azelainsku) te kisikom.
Važno je napomeniti da se primjenom različitih oksidacijskih sredstava oksidacijom iste tvari dobiju različiti proizvodi što je pokazano na primjeru oksidacije anilina u tablici 4.5.

Tablica 4.5. Oksidacija anilina različitim oksidansima

Oksidacijsko sredstvo	Proizvod
$MnO_2 + H_2SO_4$	kinon
$K_2Cr_2O_8 + H_2SO_4$ (0···10 °C) kroz 24 sata	kinon
$K_2Cr_2O_7$ u:	
- kiseloj sredini	anilinsko crno
- alkalnoj sredini	azobenzen i NH_3
- neutralnoj sredini	azobenzen i nitrobenzen
alkalni hipokloriti	nitrobenzen
hipoklorasta kiselina	*p*-aminofenol

U tehnološkim procesima najčešće se kao oksidans upotrebljava kisik jer je najjeftiniji. Atmosferski kisik pri sobnoj temperaturi zapravo stalno reagira s organskim tvarima, međutim reakcijske brzine su premale za primjenu u organskoj sintezi. Da bi se molekulni kisik mogao koristiti u industrijskim procesima pri odgovarajućim brzinama reakcije potrebno je u procesu primijeniti katalizator i / ili povišenu temperaturu. Katalizatori omogućavaju odvijanje reakcije pri najnižoj temperaturi koja osigurava primjerenu brzinu reakcije i dobivanje željenih proizvoda. Ako se oksidacijska reakcija ubrzava povišenjem temperature, temperatura je često toliko visoka da se proces izvodi u plinovitoj fazi.

Sve oksidacijske reakcije su egzotermne, ravnoteža je povoljna i nema potrebe potpomagati završavanje reakcije. U većini slučajeva opseg reakcije treba ograničiti tako da se spriječi odvijanje oksidacije do neželjenog stupnja (proizvoda). Dakle, usprkos povoljnoj ravnoteži, proces oksidacije ekonomičan je samo ako se izvodi uz odgovarajuću brzinu reakcije i kontrolirano odvođenje reakcijske topline kako bi se proces provodio pri željenoj konstantnoj temperaturi. Primjenjuju se dvije tehnike rada u provedbi industrijskih procesa: oksidacija u plinovitoj i oksidacija u kapljevitoj fazi.

Oksidacija u plinovitoj fazi

U plinovitoj fazi oksidiraju se lako hlapljive tvari koje moraju imati dovoljan napon pare pri temperaturi oksidacije i koje se ne razlažu pri povišenim temperaturama, toplinski su stabilne. U ovim reakcijama oksidans je gotovo uvijek molekulni kisik uz upotrebu katalizatora i visoke temperature.

Primjeri oksidacijskih reakcija alifatskih spojeva:

metanol → formaldehid

drugi alkoholi (propanol, butanol) → kiseline

izoalkohol → keton + vodik

etilbenzen → stiren + vodik

propilen → akrolein

viši olefini → anhidrid maleinske kiseline

petrolej ili plinsko ulje → smjesa aldehida složenog sastava + alkoholi + esteri + ketoni + + kiseline + eteri (odlična otapala za lakove)

Primjeri oksidacijskih reakcija aromatskih spojeva:

benzen → maleinska kiselina

toluen → benzaldehid ili benzojeva kiselina

o-ksilen → ftalni anhidrid

etilbenzen → stiren + H_2

naftalen → FA

Oksidacije u kapljevitoj fazi

U kapljevitoj fazi oksidiraju se tvari relativno velike molekulne mase, složene strukture, toplinski manje-više nestabilne uz oksidacijski agens koji je relativno nehlapljiv. Procesna temperatura je niska ili umjerena, a stupanj oksidacije može se lako kontrolirati. Oksidacijsko sredstvo je tvar koja se u procesu reducira, ili pak kisik uz katalizatore. Kod procesa oksidacije u kapljevitoj fazi katalizator mora biti otopljen ili suspendiran u reakcijskoj smjesi da bi se osigurao kontakt sirovine s mjehurićima kisika.

Primjeri oksidacijskih reakcija u kapljevitoj fazi su:

- oksidacija acetaldehida u otopini octene kiseline pri temperaturi do 100 °C uz katalizator
- oksidacija *n*-butana u octenu kiselinu u otopini organske kiseline uz soli Cu, Co, Mn, V i Fe promotirane Ba, Mg ili K solima
- oksidacija olefina do različitih spojeva

- oksidacija parafina iz nafte u masne kiseline pri 100···160 °C uz soli Mn, Cu, Fe, Cr i V
- oksidacija cikloheksana u cikloheksanol i cikloheksanon i dalje u adipinsku kiselinu
- oksidacija izopropilbenzena (kumena) u kumenhidroperoksid u procesu proizvodnje fenola
- oksidacija *o*-ksilena u ftalnu kiselinu.

4.2.1. Proizvodnja formaldehida

Formaldehid je jedna od najvažnijih industrijskih petrokemikalija. Komercijalna proizvodnja formaldehida, HCHO, započela je u Njemačkoj 1880. godine. Svjetska proizvodnja formaldehida u 2012. godine prešla je 46,4 milijuna tona, a godišnji porast proizvodnje je 2···3%. Danas se za proizvodnju formaldehida upotrebljavaju dva glavna postupka:

1. oksidacija metanola zrakom-dehidrogenacija metanola uz Ag-katalizator. Proces se može provoditi potpunom konverzijom metanola (BASF) ili nepotpunom konverzijom metanola (ICI, Degussa, Borden).
2. potpuna oksidacija metanola viškom zraka uz katalizator Fe- i Mo- okside (Fe-molibdat, $Fe(MO_4)_3$) u *Formox* procesu (Lurgi, Nippon, Montecatini).

Kod obaju procesa iskorištenje na formaldehidu je 92%, ali budući da se oksidacijska reakcija pod 2 odvija pri nižim temperaturama i uz metalne katalizatore koji su jeftiniji od srebrovog, *Formox* postupak ima ekonomsku prednost pred oksidacijsko-dehidrogenacijskim postupkom. Za proizvodnju formaldehida mogu se osim metanola upotrijebiti i druge sirovine, npr. propan, butan, etilen, propilen, butilen ili eteri (CH_3OCH_3), ali postupci koji rade s ovim sirovinama nemaju komercijalni značaj jer su nekonomični. Formaldehid se također može proizvesti iz prirodnoga plina ili CH_4 izravnom oksidacijom, ali odvajanje nastale smjese produkata predstavlja problem. Formaldehid također nastaje kao sporedni produkt pri oksidaciji benzina u octenu kiselinu.

<u>Procesi dobivanja formaldehida</u>

1. Postupak oksidacije-dehidrogenacije metanola

Formaldehid nastaje dvjema reakcijama u podjednakim omjerima, ukupni proces je egzoterman, a dio vodika nastalog dehidrogenacijom oksidira se u vodu:

$CH_3OH + ½\ O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$ $\Delta H = -\ 159\ kJ\ mol^{-1}$ (oko 50% CH_2O)

$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$ $\Delta H = 84\ kJ\ mol^{-1}$ (oko 45% CH_2O)

$H_2 + ½ O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H = -243$ kJ mol^{-1}

U procesu se odvijaju i sporedne reakcije od kojih je najznačajnija oksidacija formaldehida:

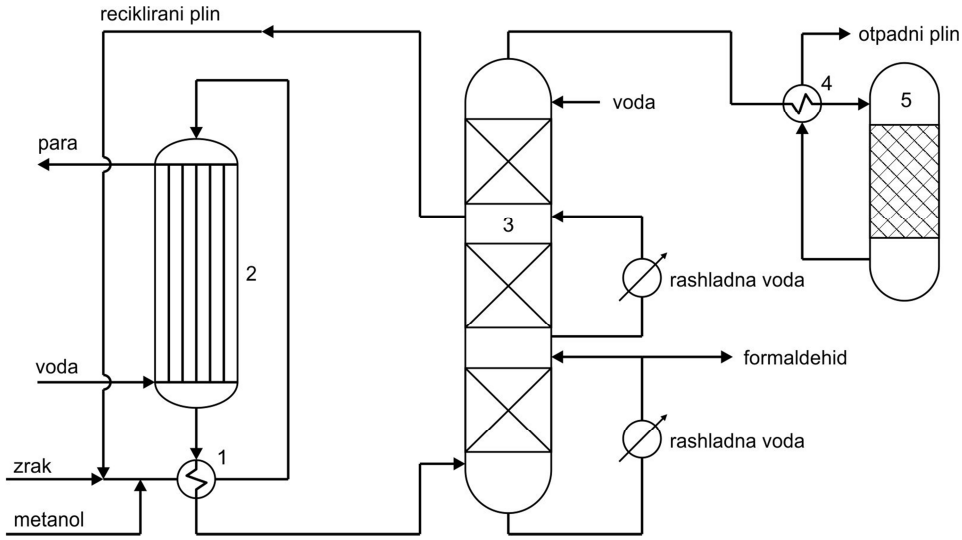
$CH_2O + ½ O_2 \rightarrow CO + H_2O$ $\Delta H = -215$ kJ mol^{-1}

Dvije su izvedbe ovog procesa dobivanja formaldehida, potpuna i nepotpuna konverzija metanola. U procesu potpune konverzije smjesa metanola i vode omjera 3 : 2 ulazi u isparivačku kolonu u koju se ubacuje zrak. Voda se dodaje da olakša konverziju metanola i da spriječi deaktivaciju katalizatora. Ravnoteža između dviju reakcija, oksidacije i dehidrogenacije metanola, održava se primjenom malog nedostatka zraka čime se također osigurava održavanje reakcijske smjese izvan gornje eksplozivne granice od 36,5 vol. % metanola u zraku. Isparena reakcijska smjesa ulazi u reaktor s mirujućim slojem Ag-katalizatora (Ag-kristali) i proces se provodi u plinovitoj fazi pri atmosferskom tlaku i temperaturi između 600 i 720 °C, ovisno o koncentraciji metanola. Reakcijski plinovi iz reaktora odlaze u apsorber gdje se ohlade, a toplina se upotrebljava za proizvodnju pare. Na vrh apsorbera dodaje se kontrolirani volumen vode u kojemu se otopi formaldehid, a dobivena 40···50% vodena otopina s 10% metanola izlazi sa dna apsorbera. Otopina se dalje koncentrira i pročišćava destilacijom pod sniženim tlakom. Dio plina koji izlazi sa vrha apsorbera recirkulira se, a ostatak odlazi u generator gdje se spaljuje. Katalizator se obnavlja elektrolitički nakon 4···8 mjeseci rada, ovisno o količini nečistoća u sirovini.

U nepotpunom konverzijskom procesu, čisti metanol i zrak šaržiraju se u isparivač uz dodatak pregrijane pare. Plinovita smjesa koja sadrži višak metanola prelazi u reaktoru preko sloja katalizatora (Ag-kristala ili Ag-mrežice) pri 590···620 °C. Radom pri nižim temperaturama smanjuje se nastajanje sporednih produkata. Izlazni plinovi iz reaktora hlade se pri čemu kondenziraju metanol, voda i formaldehid. Vodena otopina koja sadrži 30···40% formaldehida i 10% metanola izlazi sa dna destilacijske kolone i prolazi kroz ionski izmjenjivač da se iz nje prije daljnje koncentracije uklone sporedni produkti (kiseline). Proces radi s viškom zraka i provodi se ispod donje (6,7 vol. %) eksplozivne granice metanola u zraku.

2. Oksidacija metanola zrakom

Ovaj proces dobivanja formaldehida, nazvan *Formox*, prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2. Proizvodnja formaldehida iz metanola *Formox* procesom: 1 − izmjenjivač topline, 2 − reaktor, 3 − apsorber, 4 − izmjenjivač topline, 5 − incinerator

Ispareni metanol pomiješa se s viškom zraka da se osigura smjesa zrak-metanol ispod donje eksplozivne granice (6,7···36,5 vol. %) metanola u zraku. Prolaskom kroz izmjenjivač topline (1) smjesa se predgrije na 340 °C i ulazi u reaktor (2) u kojemu su cijevi napunjene katalizatorom na bazi Fe i Mo (Fe_2O_3 : MoO_3 = 1 : 4) ili V-oksidom koji može biti promotiran s CoO. Reakcijski uvjeti pri kojima formaldehid nastaje iz metanola dvjema reakcijama u podjednakim omjerima su 470 °C i 1 bara.

$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$ ΔH = -159 kJ mol^{-1}

$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$ ΔH = 84 kJ mol^{-1}

Dio vodika oksidira se u vodu, a u maloj mjeri odvijaju se i druge sporedne reakcije od kojih je najznačajnija oksidacija formaldehida, tako da je ukupni proces egzoterman:

$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$

$HCHO + ½\ O_2 \rightarrow CO + H_2O$ ΔH = -215 kJ mol^{-1}

Reakcijska temperatura održava se odvođenjem viška reakcijske topline iz reaktora (2) koja se koristi za proizvodnju pare. Produkt izlazi sa dna reaktora, ohladi se u izmjenjivaču topline (1) na 110···130 °C i pritom predgrije sirovinu, te odlazi u apsorpcijsku kolonu (3). Tu se formaldehid apsorbira u vodi i nastaje formalin (37···40% vodena otopina formaldehida s 10 % metanola) koji izlazi sa dna apsorbera. Nereagirani metanol i zrak vraćaju se iz apsorbera u reaktor (2), a vršni plinovi iz apsorbera operu se vodom, ohlade u izmjenjivaču topline (4) i katalitički spaljuju u incineratoru (5).

Primjena formaldehida

Formaldehid je pri normalnim okolnostima plin vrelišta -19,2 °C, upotrebljava se i javlja u nekoliko fizikalnih, odnosno kemijskih oblika: $CH_2O_{(g)}$, formalin, paraformaldehid i trioksan. U formalinu formaldehid je u obliku oligomera metilen-glikola:

$$\underset{\text{metilen-glikol}}{HCHO + HO{-}CH_2{-}OH} \rightarrow \underset{\text{oligomer metilen-glikola}}{HO{-}(CH_2O)_n{-}CH_2OH} \quad (n = 1\cdots10)$$

Paraformaldehid, čvrsti oligomerni formaldehid formule $HO{-}(CH_2O)_n{-}CH_2OH$ (n = 10···100) nastaje duljim stajanjem otopine formaldehida, a zagrijavanjem lako prelazi u vrlo čisti formaldehid.

Trioksan (t_v = 62···64 °C) nastaje iz tri molekule formaldehida, a njegovom polimerizacijom dobiva se poli(oksimetilen) (POM) ili (poliacetal):

$$3\ HCHO \rightarrow \text{trioksan} \rightarrow H{-}(CH_2O)_n{-}CH_2OH \quad (n > 1000)$$

Ovaj kristalasti polimer na tržište dolazi kao *Deldrin* (Du Pont, Hoechst), ima veliku tvrdoću, čvrstoću, otpornost prema abraziji i služi kao zamjena metalima, dakle inženjerska je plastika. Mehanička svojstva polimera ne mijenjaju se od -40 do 85 °C pa se primjenjuje kao konstrukcijski polimerni materijal za izradu dijelova strojeva i uređaja, u elektroindustriji, elektronici, automobilskoj i kemijskoj industriji.

Formaldehid se primjenjuje za proizvodnju čitavog niza kemikalija i polimera: 25% za urea-formaldehidne polimere, 22% za butandiol, 20% za fenol-formaldehidne polimere, 10% za poli(oksimetilen), 8% za pentaeritritol, 5% za melamin-formaldehidne polimere (laminatni podovi), 5% za heksametilentetramin, HMTA, i ostalo 5%.

Preko 50% formaldehida troši se za pripremu polimera, ljepila za proizvodnju šperploča i namještaja, N-gnojiva koja kontrolirano otpuštaju dušik i pomoćnih sredstava u tekstilnoj, kožnoj, gumarskoj i cementnoj industriji. Inače, fenolformaldehidni polimer *bakelit* prvi je sintetski polimer, proizveden 1908., a upotrebljava se još i danas za mnoge namjene.

HMTA ($6\ HCHO + 4\ NH_3 \rightarrow (CH_2)_6(NH_2)_4$) se kao podesan izvor formaldehida u alkalnim uvjetima koristi za umreženje djelomično umrežene fenolformaldehidne smole (pretpolimera). Hexa je također intermedijer za proizvodnji eksploziva RDX koji zamjenjuje TNT.

Reakcijom formaldehida s acetaldehidom dobiva se pentaeritritol, četverovalentni alkohol, jedna od monomernih komponenti za proizvodnju alkidnih smola.

Manje količine formaldehida upotrebljavaju se za dobivanje MDI (metildiizocijanata) i PDI (fenildiizocijanata), koji su monomeri za sintezu poliuretana.

Formaldehid se upotrebljava također u proizvodnji ljepila, disperzanata, vitamina, mirisa i lijekova, a izravno kao korozijski inhibitor u metalnoj industriji.
Formaldehid je odličan konzervans i dezificijens te se upotrebljava(o) u kozmetici, proizvodnji sapuna i sredstava za čišćenje, za dobivanju šećernog sirupa da spriječi rast bakterija, kao tekućina za štavljenje i zaštitu drva i tekstila.

4.2.2. Proizvodnja acetaldehida

Acetaldehid (etanal), CH_3CHO, povijesno se proizvodio katalitičkom oksidacijom etanola pri 500 °C uz katalizator Ag ili dehidrogenacijom etanola pri 300 °C uz katalizatore Cu / Cr ili Zn. Danas je glavni proizvodni proces acetaldehida izravna oksidacija etilena. Etilen je jeftina sirovina, selektivnost upotrijebljenog katalizatora je niska, ali provedbom procesa pri nižim radnim temperaturama i tlakovima značajno se štedi energija.
Acetaldehid se također može proizvesti:
- iz nižih ugljikovodika ili sinteznoga plina, ali postupak nije razvijen industrijski zbog niskog iskorištenja
- nekatalitičkom oksidacijom propana, butana ili njihove smjese. Postupak je ekonomičan samo ako tržište treba i nastale sporedne produkte (formaldehid, metanol, aceton i miješana otapala), jer je inače pročišćavanje acetaldehida složeno i skupo.
- redukcijom anhidrida octene kiseline s vodikom uz Pt ili Pd katalizator (novija istraživanja)
- kao sporedni produkt u procesima proizvodnje vinil-acetata iz etilena, te akroleina i akrilne kiseline iz propilena.
Izbor proizvodnog postupka ovisi o izvoru etilena, dostupnosti kisika i cijeni energije.

<u>Postupci dobivanja acetaldehida</u>

1. Izravna oksidacija etilena jednostupanjskim procesom (*Wackerov* proces)

Etilen visoke čistoće (99,8%) i kisik (99%) stlačeni na 40 bara ulaze u donji dio reaktora u kojemu se nalazi vodena otopina katalizatora koja sadrži $CuCl_2$ i $PdCl_2$. U reaktoru se pri 130 °C odvija ukupna reakcija koja obuhvaća oksidaciju etilena i redukciju katalizatora:

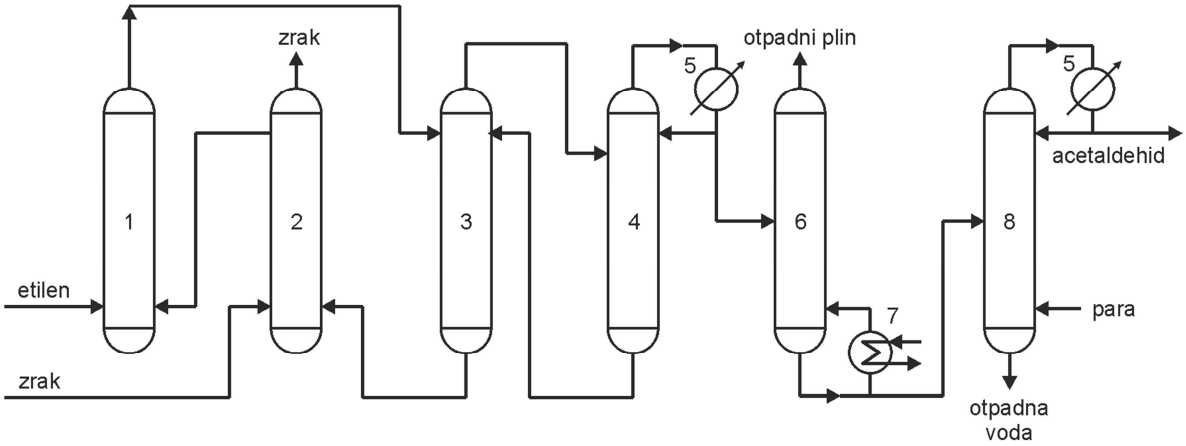
$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{Pd/Cu} CH_3CHO \qquad \Delta H = -\,243\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Konverzija etilena je oko 40%, a selektivnost 90%. Izlazni plinovi iz reaktora koji sadrže acetaldehid, vodu i nereagirani etilen odvode se u odjeljivač. Nereagirani etilen se odvoji od smjese i vraća u reaktor. Katalizatorska struja iz odjeljivača odlazi u regenerator, tu se zagrije do 160 °C pri čemu se razgrade sporedni produkti a CuCl reoksidira kisikom u $CuCl_2$. Sirovi acetaldehid pročišćava se destilacijom.

2. Izravna oksidacija etilena dvostupanjskim procesom

U ovoj izvedbi procesa prikazanog na slici 4.3 oksidacija i redukcija odvijaju se u dvama cijevnim reaktorima (1 i 2), a umjesto kisika upotrebljava se zrak. Etilen se u prvom reaktoru (1) oksidira pri 110 °C i 9 bara u vodenoj otopini katalizatora $CuCl_2$ koja sadrži $PdCl_2$:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2\ HCl$$



Slika 4.3. Dobivanje acetaldehida izravnom oksidacijom etilena (dvostupanjski proces): 1 − reaktor (oksidator), 2 − reaktor (regenerator), 3 − destilacijska kolona (odvajanje katalizatora i acetaldehida), 4 − destilacijska kolona, 5 – kondenzatori, 6 i 8 − destilacijske kolone, 7 − grijanje parom (rebojler)

Reakcijska smjesa iz reaktora (1) odlazi u destilacijsku kolonu (3) na odvajanje katalizatora i acetaldehida. Sa vrha kolone odvoje se acetaldehid i voda u plinovitoj fazi, a otopina katalizatora sa dna odlazi u reaktor (2) u koji se dodaje zrak. Ovdje se katalizatorska otopina obnavlja prema reakcijama:

$$Pd + 2\ CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl$$

$$2\ CuCl + ½\ O_2 + 2\ HCl \rightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$$

i vraća se u prvi reaktor (1). Smjesa acetaldehida i vode sa vrha kolone (3) koncentrira se u koloni (4). Destilat sa vrha ove kolone kondenzira se u (5), dio kapljevine vraća se kao refluks

u kolonu, a glavnina destilira u kolonama (6) i (8) da se odvoje laki i teški sporedni produkti. Dno kolone (6) zagrijava se parnim rebojlerom (7) da se pospješi odvajanje otpadnog plina od kapljevine. Sa vrha kolone (8) izlazi vrlo čisti acetaldehid. Konverzija etilena po jednom prolasku kroz reaktor je oko 98%. Budući da se proces odvija kroz dva odvojena stupnja, umjesto etilena visoke čistoće kao sirovina može se upotrijebiti i etilen dobiven krekiranjem benzina.

3. Ostali postupci

- Hidroformilacija metanola koja se provodi pri 180···200 °C i 300···400 bara u prisutnosti Cu, Ni ili Fe-bromida (jodida) ili Fe-Co karbonila. Katalizator može biti i Co-Ni promotiran tercijarnim aminima, fosfinima ili nitrilima.

$$CH_3OH + H_2 + CO \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$

Umjesto metanola može se hidroformilirati metil-acetat uz katalizatore na bazi Pd, Rh ili Fe-soli, Co-Ni uz iste promotore ili uz Co-Ru katalizator promotiran metil- i Na-jodidom.

- Redukcija anhidrida octene kiseline vodikom iznad Pt-katalizatora kao noviji proces koji je u razvoju.

Ovi procesi još nisu komercijalizirani premda se u oba procesa postiže selektivnost oko 80%.

<u>Primjena acetaldehida</u>

Acetaldehid je zapaljiva kapljevina vrelišta 20,4 °C čije su granice zapaljivosti u zraku donja 4% i gornja 60%. Topljiv je u većini organskih otapala i u vodi. Acetaldehid tvori dva oligomera: ciklički trimer paraldehid, koji nastaje u prisutnosti mineralnih kiselina (sumporne ili klorovodične) i ciklički tetramer metaldehid, koji nastaje oligomerizacijom acetalehida u plinovitoj fazi uz katalizatore Al_2O_3, SiO_2 ili $ZnSO_4$. Acetaldehid je inače vrlo reaktivan spoj i uglavnom se upotrebljava kao intermedijer u kemijskim sintezama. Iz acetaldehida proizvode se sljedeći spojevi:

- peroctena kiselina (za proizvodnju epoksida, npr. epoksidiranog suncokretovog ulja)
- pentaeritritol, četverovalentni alkohol, monomer za proizvodnju alkidnih smola

$$CH_3CHO + 3\ HCHO \rightarrow HOCH_2–C(CH_2OH)_2–CH_2OH$$

- 2-etilheksanol (za proizvodnju dioktilftalata, DOP-a, omekšavala za PVC)
- *n*-butilni alkohol koji se prevodi u butil-acetat, dobro otapalo za nitrocelulozne lakove
- poli(vinil-acetali) koji se upotrebljavaju u proizvodnji laminiranog sigurnosnog stakla i

perivih premaza

- octena kiselina, čiji je glavni proizvod vinil-acetat
- kloral (trikloracetaldehid), nekad sirovina za pripremu zabranjenog DDT-a:

$$2\ Cl–C_6H_5 + CCl_3–CHO \rightarrow Cl–C_6H_4–C(Cl)_3–C_6H_4–Cl + 2\ H_2O$$

- termoreaktivne smole, reakcijom acetaldehida s fenolom ili ureom.
- ubrzavala i antioksidanti koji se koriste u industriji gume, a nastaju reakcijom acetaldehida s aminima.

Acetaldehid je djelotvoran dezificijens za sprječavanje rasta gljivica na koži, otvrdnjivač za ljepilo, želatinu i kazein, a može se upotrijebiti i za denaturaciju etanola.

Potreba za acetaldehidom kao organskim intermedijerom u novije vrijeme smanjena je zbog prebacivanja proizvodnje octene kiseline na C_1 sirovine, što je dovelo do zatvaranja brojnih proizvodnih postrojenja.

4.2.3. Proizvodnja octene kiseline

Proizvodnja razrijeđene octene kiseline, CH_3COOH (HAc), fermentacijom etanola poznata je odavno, a kiselina se tako proizvodi još jedino za ljudsku potrošnju. Male količine octene kiseline pridobivaju se iz tekućeg kondenzata nastalog suhom destilacijom drveta.

Moderna industrija počela je proizvoditi octenu kiselinu iz komercijalno raspoloživog acetilena iz kojega se hidracijom dobivao acetaldehid koji se oksidirao u octenu kiselinu:

$$2\ CH{\equiv}CH + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3CHO + O_2 \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

Acetilen je kasnije zamijenjen petrokemijskim etilenom koji hidracijom prelazi u etanol, a ovaj oksidacijom u octenu kiselinu:

$$2\ CH_2{=}CH_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow 2\ CH_3COOH + 2\ H_2$$

Danas se za proizvodnju octene kiseline primjenjuju tri komercijalna postupka:

- karbonilacija metanola, za oko 80% proizvodnje
- oksidacija acetaldehida u kapljevitoj fazi, oko 20% proizvodnje
- oksidacija *n*-butana ili benzina u kapljevitoj fazi, ostatak do 100%.

Glavni postupak proizvodnje octene kiseline je karbonilacija metanola i to zbog niske materijalne i ekonomske cijene te malih količina sporednih produkata. Postupak je razvijen u BASF-u, dok je u Monsantu primijenjen katalizator visoke selektivnosti, rodij-promotiran jodidom, uz koji se reakcija odvija pri nižim temperaturama i tlakovima. Sirovina za proces karbonilacije je sintezni plin koji se može proizvesti iz različitih izvora.

Kapaciteti postrojenja za proizvodnju octene kiseline kreću se od 30 000 do 840 000 t/god., a vodeći svjetski proizvođač je BP Chemicals. U 2014. godini svjetska proizvodnja octene kiseline bila je oko 12,1 milijuna tona, a 2018. predviđa se 16,3 milijuna tona. Prema podatcima objavljenim u prosincu 2016. godine Kina troši oko 45% proizvedene količine, a potrošnja će rasti 5% godišnje u periodu od 2016. do 2021.

Postupci dobivanja octene kiseline

1. Oksidacija acetaldehida (Wackerov postupak)

Najvažniji postupak dobivanja octene kiseline do 1980. godine bio je Wackerov postupak oksidacije acetaldehida. U reaktoru se nalazi 95% otopina acetaldehida u octenoj kiselini, koju se lagano propuhuje zrakom ili kisikom. Kapljevina sadrži 0,1···0,5% Co ili Mn-acetata koji katalizira reakciju pri 60···80 °C i 3···10 bara. Oksidacijom acetaldehida nastaje peroctena kiselina koja reakcijom s acetaldehidom daje octenu kiselinu, a iskorištenje je 95%. Sporedni proizvodi su metil-acetat, aceton, CO, CO_2 i N_2.

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3COOOH$$

$$\underline{CH_3COOOH + CH_3CHO \rightarrow 2CH_3COOH}$$

$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3COOH \qquad \Delta H = -265 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Oksidacija *n*-butana ili lakog benzina

Butanska struja, koja sadrži 95% *n*-butana i malu količinu izobutana, ulazi u reaktor u kojemu su otopina octene kiseline i katalizator Co-, Mn-, Ni- ili Cr-acetat. Oksidacija sirovine provodi se zrakom ili kisikom u kapljevitoj fazi pri 150···200 °C i 56 bara:

$$\text{sirovina} + O_2 \rightarrow CH_3COOH + \text{alkoholi} + \text{ketoni} + \text{kiseline} + CH_4 + CO_2 + CO + N_2$$

Produkt sadrži smjesu organskih kiselina (octene, mravlje i propionske), niže alkohole, ketone (aceton i MEK) i plinove.

Umjesto *n*-butana sirovina može biti laki benzin (C_5···C_7 ugljikovodici). Oksidacijska reakcija benzina jako je egzotermna, a provodi se u kapljevitoj fazi pri 120···180 °C i 50 bara. Produkt je smjesa organskih kiselina (mravlje, octene i propionske), intermedijernih spojeva i vode. Ostali sporedni produkti su aceton, acetaldehid, MEK i etilacetat. Prednosti benzinske sirovine su niska cijena i blagi reakcijski uvjeti, a nedostatci su veći broj sporednih produkata i njihovo složeno odvajanje. Iskorištenje na octenoj kiselini je 75···80%.

3. Karbonilacija metanola

Karbonilacija metanola najvažniji je proces dobivanja octene kiseline s 99% iskorištenjem.

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH \qquad \Delta H = -138 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Razvijena su dva komercijalna postupka. U prvom, BASF-ovom visokotlačnom postupku, reakcija se odvija u kapljevitoj fazi pri 250 °C i 680 bara uz katalizator CoI_2. Selektivnost prema octenoj kiselini je 90% na bazi metanola, a 70% na bazi CO. Spektroskopske studije pokazale su da se mehanizam reakcije odvija kroz pet stupnjeva, a glavni sporedni produkti su CO_2 i H_2:

$$2\ CoI_2 + 3\ H_2O + 11\ CO \rightarrow 2\ HCo(CO)_4 + 4\ HI + 3\ CO_2$$

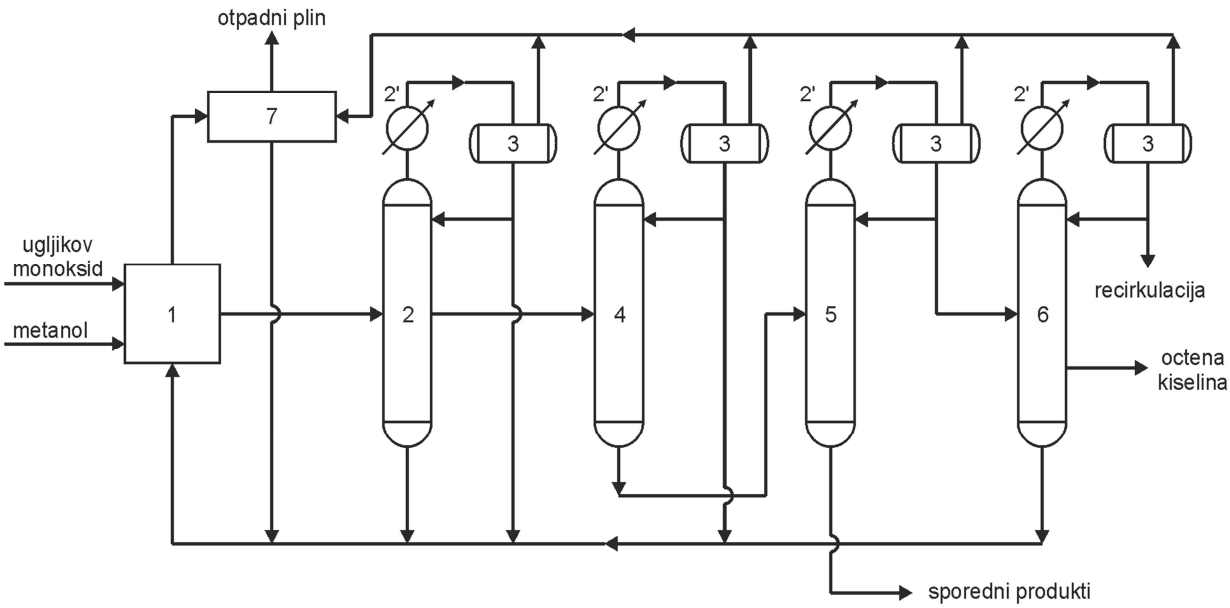
$$HI + CH_3OH \rightarrow CH_3I + H_2O$$

$$CH_3I + HCo(CO)_4 \rightarrow CH_3Co(CO)_4 + HI$$

$$CH_3Co(CO)_4 + CO \rightarrow CH_3COCo(CO)_4$$

$$CH_3COCo(CO)_4 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCo(CO)_4$$

1980. godine Monsanto je razvio niskotlačni postupak proizvodnje octene kiseline u kojemu je katalizator visoko selektivni rodij kombiniran s HI. Pretpostavlja se da je aktivna vrsta katalizatora kompleks rodijeva karbonila s metilnim ligandom, $[CH_3{-}Rh(CO)_2I_3]^-$. Novija postrojenja za proizvodnju octene kiseline primijenjuju ovaj postupak. Proces karbonilacije metanola prikazan je na slici 4.4.



Slika 4.4. Dobivanje octene kiseline karbonilacijom metanola: 1 − reaktor, 2 − destilacijska kolona, 2´− kondenzatori, 3 − odjeljivači, 4 − kolona za sušenje, 5 − kolona produkta, 6 − kolona za doradu, 7 − praonik

Metanol i CO uvode se u reaktor (1) u kojemu je katalizator. Reakcija karbonilacije metanola odvija se u kapljevitoj fazi pri 150···200 °C i tlaku 15 bara. Reakcijska smjesa iz reaktora odlazi u destilacijsku kolonu (2) sa dna koje izlazi koncentrirana vodena otopina katalizatora i vraća se u reaktor (1). Plinovita faza sa vrha kolone prolazi kroz kondenzator (2´) i odjeljivač (3). Tu se od kapljevine odvajaju nereagirani CO, metanol i voda i vraćaju u reaktor. Struja octene kiseline iz kolone (2), odlazi u kolonu za sušenje (4), a voda uklonjena kao azeotrop (voda / metanol) sa vrha kolone vraća se u reaktor. Suha octena kiselina sa dna kolone odlazi u kolonu produkta (5) u kojoj se sa dna odvajaju sporedni produkti, uglavnom propionska kiselina, dok vršni produkt nakon prolaska kroz kondenzator i odjeljivač (3) ulazi u kolonu za doradu (6) iz koje se dobije octena kiselina visoke čistoće (99,8%). Vršni produkti iz svih destilacijskih kolona prolaze kroz praonik (7) i nakon odvajanja otpadnog plina vraćaju se u reaktor. Količine sporednih produkata, uglavnom CO_2 i H_2, u ovom procesu su male zbog blagih radnih uvjeta.

Engleska kompanija British Petroleum (BP) od 1989. godine primjenjuje proces u kojemu se karbonilacijom smjese metanola i metil-acetata uz katalizator rodij dobivaju octena kiselina i anhidrid octene kiseline sastava od 40 / 60 do 60 / 40 (prema potrebama tržišta).
BP Chemicals također je 1996. godine razvio noviju tehnologiju proizvodnje octene kiseline karbonilacijom metanola (*Cativa*) uz katalizator na bazi iridijuma promotiranog rodijem. Reakcijske brzine uz ovaj katalizator su veće, u procesu nastaje manje sporednih produkata, posebno propionske kiseline, tako da je cijena odvajanja niža. Prvo komercijalno postrojenje sagrađeno je u Texas Cityju, a 2000. god. u Maleziji postrojenje koje proizvodi 500 000 tona octene kiseline godišnje.
UOP i Chiyoda za provedbu procesa karbonilacije (heterogenom katalizom) upotrebljavaju katalizator rodijev kompleks na nosaču poli(vinil-piridinu) promotiranom metil jodidom i postižu 93% iskorištenje uz 99% selektivnost.

Provode se također intenzivna istraživanja na pronalaženju alternativnih putova sinteze octene kiseline: Showa Denko je 1997. u Japanu sagradio postrojenje za oksidaciju etilena u HAc uz katalizator paladij na nosaču hetero polikiselini (silikovolframova kiselina, $H_4[W_{12}O_{40}]$); SABIC je u Saudijskoj Arabiji sagradio postrojenje za oksidaciju etana u kojemu se pri 400 °C i 50 bara, uz katalitičku smjesu oksida Mo, V, Nb i Pd, postiže selektivnost oko 70%; TEXACO istražuje izravnu sintezu octene kiseline iz sinteznoga plina (CO i H_2) uz katalitički sustav Ru-Co promotiran jodom, ali selektivnost je znatno manja nego u procesu kataliziranom rodijem.

4. Ostali procesi

Razvijena su dva procesa dobivanja octene kiseline u kojima je sirovina *n*-butenska frakcija. Međutim, oba procesa razvijena su kao eksperimentalni postupci i nisu komercijalizirani.

U Bayerovom procesu, *n*-buten i octena kiselina konvertiraju se u kaskadnom reaktoru u prvom stupnju u *sec*-butilacetat. Reakcija se odvija u vodenoj fazi pri 110···120 °C i 19 bara uz katalizator fino usitnjenu kiselu izmjenjivačku smolu. U drugom stupnju procesa iz reakcijske smjese centrifugiranjem se odvoji katalizator nakon čega se u oksidirajućem reaktoru pri 200 °C i 60 bara smjesa tretira zrakom. Cijepanjem butil-acetata nastaju tri molekule octene kiseline od kojih se jedna recirkulira u prvi reaktor.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3{-}CH(OOCCH_3){-}CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{zrak}} 3\ CH_3COOH$$

Destilacijom se od sirove octene kiseline odvoji voda kao azeotrop, a mravlja kiselina i ostali sporedni produkti odvajaju se frakcioniranjem. Selektivnost je 58%.

Hülls je razvio proces oksidacije *n*-butena zrakom koji se provodi pri 180···240 °C i 2···30 bara u plinovitoj fazi uz Ti-V oksidni katalizator. Dodatkom pare poboljšava se selektivnost katalizatora i smanjuje opasnost od eksplozije. Nastala octena kiselina koncentrira se i pročišćava. Iskorištenje na octenoj kiselini je 46%, a glavni sporedni produkt je mravlja kiselina.

<u>Primjena octene kiseline</u>

Octena kiselina je čista, bezbojna kapljevina vrelišta 118,2 °C, korozivna je i zapaljiva. Topljiva je u vodi i u većini organskih otapala, a netopljiva u mineralnim uljima i CS_2. Pri hlađenju prelazi u bezbojne lamelarne kristale. Na tržište dolazi kao tehnička octena (80% i 99%), čista (farmakopejski standard) 80% i 99_+% ili ledena octena 99,5%.

HAc je jedna od najvažnijih organskih kemikalija s mnogim industrijskim primjenama. Najveća količina, oko 43% ukupne potrošnje, upotrebljava se za proizvodnju vinil-acetata što dalje vodi do poli(vinil-acetata) i poli(vinil-alkohola), polimerâ koji se upotrebljavaju za izradu premaza, ljepila i kao plastika. Oko 13% kiseline troši se za dobivanje anhidrida octene kiseline iz kojega se proizvode: aspirin, celulozni acetat, sredstva koja se u proizvodnji papira primjenjuju kao zaštitna punila ili glazura (engl. *paper sizing agents*) (pomažu da tinta i bojila ostaju na papiru i tu se osuše, a da ih papir ne apsorbira; papir ima bolju konzistenciju,

ekonomičnost i točnost tiskanja, crtanja i pisanja po površini) i aktivatori bjelila (engl. *bleach activator*) koji su sastavni dio deterdženata za pranje rublja. Aktivatori su spojevi koji u vodenoj otopini reagiraju s vodikovim peroksidom dajući peroksi kiseline koje su pri niskim temperaturama (< 60 °C) mnogo aktivnija bjelila od peroksida. Celulozni acetat upotrebljava se za proizvodnju vlakana, filmova, plastike i cigaretnih filtera.

20% octene kiseline troši se za proizvodnju raznih acetata koji imaju različite primjene, oni su otapala za premaze, tinte, smole, gume, mirise i parfeme. Na-acetat upotrebljava se kod dijalize krvi, u industriji bojila i fotografskoj industriji. Za štavljenje kože i kao sušila u premazima primijenjuju se Cr- i Cu-acetat, dok se Zn-sol nalazi u sredstvima za zaštitu drva i za štampanje porculana. Amonijev acetat upotrebljava se za proizvodnju acetamida, kao diuretik, u bojanju tekstila i tretiranju metala, itd.

HAc je odlično otapalo pri provedbi kemijskih reakcija, a oko 24% troši se pri proizvodnji tereftalne kiseline iz koje se dobiva poli(etilen-tereftalat), polimer za izradu boca, filmova i vlakana. Manje upotrebe octene kiseline odnose se na primjenu u proizvodnji tekstila, na proizvodnju kloroctene kiseline za herbicide, karboksimetilceluloze i bojila. Octena kiselina također se upotrebljava u prehrambenoj industriji kao sredstvo za aromatiziranje i kao konzervans.

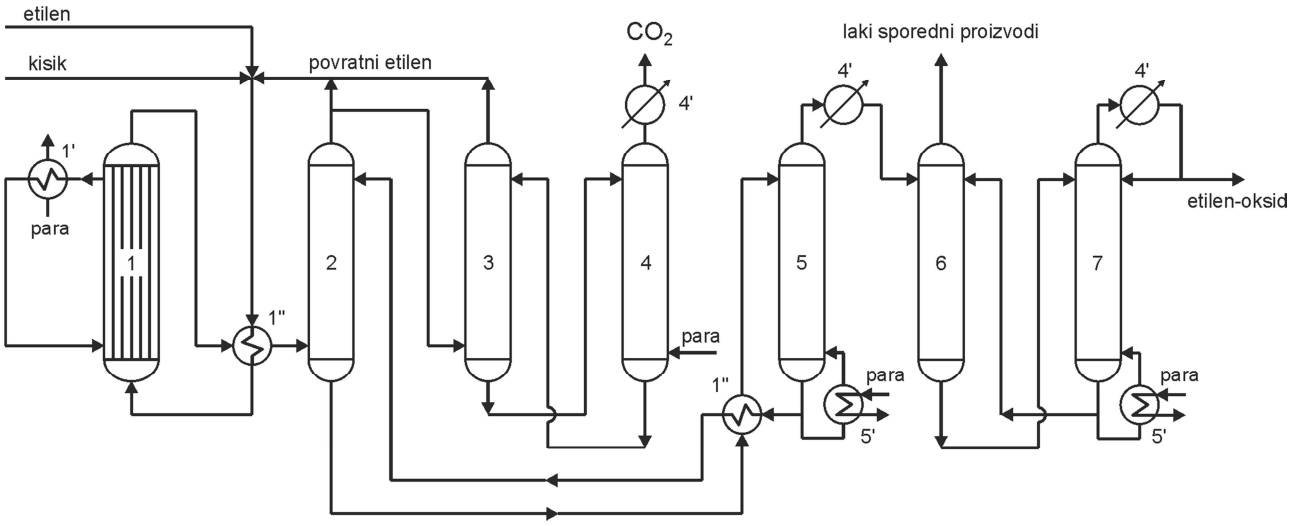
4.2.4. Proizvodnja etilen-oksida

Prvi industrijski proces proizvodnje etilen-oksida, $CH_2(O)CH_2$ (EO), proradio je 1925. godine u SAD-u. Iz etilena, vode i klora dobivao se intermedijer etilen-klorhidrin koji s kalcijevim hidroksidom prelazi u etilen-oksid.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{etilen-klorhidrin}}{HO{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl} + HCl$$

$$2\ HO{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CH_2(O)CH_2 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

Iskorištenje na etilen-oksidu je dobro, ali u procesu na 100 kg etilen-oksida nastaje 300···350 kg $CaCl_2$ kao sporedni proizvod. Ovaj proces neizravne oksidacije etilena stoga je od 1975. godine potisnut procesom izravne oksidacije etilena kisikom ili zrakom uz Ag_2O katalizator. Upotreba kisika ima prednost u velikim postrojenjima zbog većeg iskorištenja na etilen-oksidu i manjeg onečišćenja ispušnim plinovima. Danas se oko 98% svjetske proizvodnje etilen-oksida dobiva upravo procesom izravne oksidacije etilena prikazanim na slici 4.5.



Slika 4.5. Shema procesa proizvodnje etilen-oksida oksidacijom etilena: 1 − reaktor, 1´ − generator pare, 1´´ − izmjenjivač topline, 2 − apsorber EO, 3 − apsorber CO_2, 4 – striper (desorber) CO_2, 4´ – hladnjak (kondezator), 5 − striper (desorber) EO, 5´ − grijač (rebojler), 6 i 7 − destilacijske kolone (frakcionatori), 8 − kondenzator

Temeljna reakcija u procesu je oksidacija etilena u EO:

$CH_2{=}CH_2 + ½\ O_2 \rightarrow CH_2(O)CH_2$ ΔH = - 147 kJ mol^{-1}

Osim temeljne reakcije u procesu se odvijaju i sporedne reakcije, oksidacija etilena i etilen-oksida u CO_2 i H_2O:

$CH_2{=}CH_2 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$ ΔH = - 1421 kJ mol^{-1}

$CH_2(O)CH_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$ ΔH = - 1223 kJ mol^{-1}

Etilen (minimalne čistoće 95%), komprimirani kisik i povratni etilen pomiješaju se, predgriju u izmjenjivaču topline i ulaze u višecijevni reaktor (1). U reaktoru se nalazi katalizator Ag_2O na poroznom nosaču Al_2O_3, a nepokretni katalitički sloj sadrži 7···20% srebra promotiranog spojevima alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala, posebno cezija i barija. Selektivnost katalizatora poboljšava se dodatkom 1,2-dikloretana koji smanjuje nastajanje sporednog produkta CO_2 i osigurava jednoličan površinski premaz srebra. U reaktor se dodaje i mala količina CH_4 kao razrjeđivača da se povisi granica zapaljivosti smjese u reaktoru. Reakcijska temperatura je 200···300 °C, tlak 10···30 bara, a vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru jedna sekunda. Obično se radi s 15···40 vol. % etilena da bi se u procesu održali izotermni uvjeti. Postupak se odvija u plinovitoj fazi, a sve reakcije su egzotermne. Oksidacijska temperatura kontrolira se odvođenjem reakcijske topline vodom ili visoko vrelišnim ugljikovodikom i koristi se za proizvodnju pare u parnom generatoru (1´). Etilen i ostali plinovi ne smiju sadržavati sumpor i sumporove spojeve niti acetilen jer su to katalitički

otrovi. Smanjenjem katalitičke aktivnosti reakcijska temperatura postupno se povisuje da se održi proizvodnja etilen-oksida. Život katalizatora je 2···4 godine.

Reakcijski plinovi iz reaktora (1) ohlade se u izmjenjivaču topline (1´´) i komprimiraju prije ulaska u apsorber (2) u kojemu se etilen-oksid apsorbira u hladnoj vodi. Nereagirani etilen izlazi sa vrha apsorbera, dio se miješa sa svježom sirovinom i vraća u reaktor, a dio se pročišćava u apsorberu CO_2 (3) napunjenom vodenom otopinom K_2CO_3. Zasićena karbonatna otopina obnavlja se u desorberu (4) sa vrha kojega izlazi CO_2. Razrijeđena vodena otopina etilen-oksida sa dna apsorbera (2) odvodi se preko izmjenjivača topline (1´´) u desorber EO-a (5) čije se dno zagrijava parnim rebojlerom (5´). Sa vrha desorbera odvaja se sirovi EO, a dio otopine sa dna vraća se u apsorber (2). Sirovi EO pročišćava se u destilacijskim kolonama (6) i (7). U koloni (6) iz EO-a uklanjaju se laki sporedni produkti dok se u koloni (7) EO koncentrira nakon čega izlazi sa vrha kolone i hladi se u kondenzatoru (4´). Dio kapljevine se refluksira, a glavnina izvlači kao produkt. Iskorištenje na etilen-oksidu je 60%, a čistoća 99,5%. Etilen-glikoli, koji su nastali kao sporedni produkti u reakciji etilen-oksida s vodom u apsorberu (2), mogu se ukloniti iz otpadnih tokova.

U Shellu su 1986. unaprijedili tehnologiju proizvodnje EO-a uz poboljšani sastav katalizatora, tzv. katalizator visoke selektivnosti (engl. *high-selectivity catalyst*, HS) i postigli selektivnost 86%. Rezultat su bile milijunske dolarske uštede na cijeni etilenske sirovine, ali katalizator je imao manju aktivnost i stabilnost, moralo ga se češće mijenjati pa se tražilo uklanjanje ovih nedostataka. Istraživači iz CRI Catalyst Company (CRI) u sastavu Shell grupe 2010. priredili su katalizator visokih performansi (engl. *high-catalytic performance*, HP) kojim se postiže selektivnot preko 90% tako da se danas oko 50% svjetske proizvodnje EO-a proizvodi uz CRI katalizatore.

Primjena etilen-oksida

Etilen-oksid je bezbojan, otrovan i zapaljiv plin vrelišta 10,4 °C. Mješljiv je s vodom, etanolom i mnogim organskim otapalima. Zapaljive granice u zraku su donja 3 vol. % i gornja 100 vol. %. Etilen-oksid izvrstan je dezificijens, sredstvo za dimljenje i sredstvo za steriliziranje. Zbog njegove velike reaktivnosti upotrebljava se kao sirovina za proizvodnju brojnih međuproizvoda i komercijalnih proizvoda. EO je na 14. mjestu liste najviše proizvedenih organskih kemikalija u svijetu. Svjetska proizvodnja EO-a bila je 2009. godine 20 milijuna tona, a u 2017. predviđeno je bilo dostići 27 milijuna tona. Ovaj porast

proizvodnje znači da godišnje treba sagraditi najmanje jedno ili dva nova postrojenja za proizvodnju EO.

Oko 64% etilen-oksida prevodi se u etilen-glikol, od kojega se 10% upotrebljava u antifrizu, a ostatak za proizvodnju poliestera. Oko 12% etilen-oksida troši se za proizvodnju etoksilata, površinski aktivnih tvari u deterdžentima, emulgatorima i dispergantima; kao otapalo za premaze i lakove; u tekstilnoj industriji i za uklanjanje sumporovih spojeva iz rafinerijskih plinova. Oko 13% etilen-oksida polimerizira u poli(etilen-oksid), PEO, a 6% troši se za dobivanje etanolamina koji se upotrebljava za kemijske sinteze i u proizvodnji sapuna i deterdženata. Drugi derivati za koje se pojedinačno troši oko 5% etilen-oksida su glikolni eteri (npr. di-metilni eter etilen-glikola, $CH_3OC_2H_4OCH_3$) koji se upotrebljavaju kao otapala za premaze i lakove i kao kočione tekućine; di- i tri-etilen glikoli (DEG i TEG). Poliglikoli (PEG), polioli i holin klorid (dodatak životinjskoj hrani, engl. *animal food supplement*), također se dobivaju iz etilen-oksida.

4.2.4.1. Etilen-glikol

Glavni postupak dobivanja etilen-glikola (1,2-dihidroksi-etana), $HOCH_2CH_2OH$ (EG ili MEG), po svojoj reakciji ne spada u reakcije oksidacije nego u reakcije hidracije. Međutim, obradit će se ovdje jer je EG najvažniji derivat etilen-oksida. Zbog opasne prirode etilen-oksida njegova proizvodnja često se integrira upravo s proizvodnjom njegovog glavnog derivata koji se lako transportira.

Etilen-glikol ranije se proizvodio hidrolizom etilen-oksida, koji se dobivao preko klorhidrina ili reakcijom CO i HCHO preko glikolne kiseline i metil-glikolata. Ovi se procesi više ne upotrebljavaju. Neko vrijeme etilen-glikol proizvodio se izravnom oksidacijom etilena upotrebom srebrovog katalizatora, ali uz dosta problema. Postupak se nastojalo poboljšati upotrebom drugih katalitičkih sustava, primjerice kiselina i baza koje dozvoljavaju rad pri nižim reakcijskim temperaturama ili upotrebom molibdata, vanadata i organskih kositrovih spojeva, ali nijedan postupak nije komercijaliziran.

Dosta dobri rezultati postignuti su izravnom oksidacijom etilena primjenom novog katalizatorskog sustava, smjese Pd-klorida, LiCl i $NaNO_3$-HAc / anhidrida, u *Oxirane* procesu (Oxirane Chem Co., USA). Dobiva se glikol-acetat koji hidrolizira u etilen-glikol i octenu kiselinu. HALCON je predložio telurov oksid i bromove soli u otopini octene kiseline kao

oksidirajuće sredstvo za kataliziranje reakcije, a također se istražuje katalitički sustav $PdCl_2$-$CuCl_2$-$CuAc_2$ kojim se postiže iskorištenje do 90%.

Interesantna je također sinteza etilen-glikola iz CO i H_2, ali provodi se pri visokim tlakovima i temperaturama uz skupi katalizator na osnovi rodija i rutenija. Iskorištenje na glikolu je nisko. U Japanu se za proizvodnju etilen-glikola primjenjuje *Teijin* proces oksikloriranja (Forthe Teijin hem. Co., Japan), prema sljedećim reakcijama:

$$CH_2{=}CH_2 + TiCl_3 + H_2O \rightarrow ClCH_2CH_2OH + TiCl + HCl$$

$$ClCH_2CH_2OH + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH + HCl \qquad \text{(pri 100 °C, 70 bara)}$$

U procesu se dobiva 90% etilen-glikola, 6% acetaldehida i 4% sporednih produkata. Regeneracija katalizatora odvija se prema reakcijama:

$$TiCl + 2\,CuCl_2 \xrightarrow{HCl} TiCl_3 + Cu_2Cl_2$$

$$2\,Cu_2Cl_2 + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 4\,CuCl_2 + 2\,H_2O$$

Međutim, nijedan od novijih procesa proizvodnje etilen-glikola nema ekonomsku prednost pred procesom hidracije etilen-oksida koji je još uvijek glavni komercijalni postupak s oko 50% proizvodnje. Obično je uklopljen u proces dobivanja etilen-oksida oksidacijom etilena.

$$2\,CH_2{=}CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_2(O)CH_2$$

$$CH_2(O)CH_2 + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH \qquad \Delta H = -\,80\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Etilen se izravno oksidira zrakom ili kisikom u plinovitoj fazi uz Ag_2O katalizator do etilen-oksida. Vodena otopina etilen-oksida, 5···10%, zagrijana na 190···200 °C ulazi u reaktor u kojemu se odvija reakcija hidracije u vodenoj fazi pri 14···22 bara kroz nekoliko sati. Uz etilen-glikol u procesu nastaju i viši glikoli (di-, tri-, tetra- i poli-) kao sporedni produkti.

$$n\,CH_2(O)CH_2 + HOCH_2CH_2OH \rightarrow \underset{\text{poli(etilen-glikol), PEG}}{HO(CH_2CH_2)_{n+1}OH}$$

Udjel viših glikola kontrolira se upotrebom viška vode u procesu čime se smanjuje reakcija etilen-oksida s glikolom. U praksi se primjenjuje molni omjer etilen-oksida i vode 1 : 20. Smjesa vode i nastalih glikola nakon izlaska iz reaktora prolazi kroz više otparivača u kojima se postupno snižava tlak, a voda se uklanja kao vršni kondenzat i recirkulira. Smjesa glikolâ oslobođena od vode odvaja se frakcijskom destilacijom pod sniženim tlakom. Glavni

proizvod, etilen-glikol, dalje se pročišćava destilacijom. Sporedni proizvodi su di- i trietilen-glikoli (DEG i TEG).

Osim navedene nekatalitičke hidracije etilen-oksida provodi se i katalitička hidracija koju pri nižim radnim temperaturama kataliziraju kiseline. Primjerice, uz 1% H_2SO_4 procesni uvjeti su 95 °C, 14···21 bar, omjer etilen-oksida i vode je 1 : 10, a reakcijsko vrijeme 30 min. Pri 100% konverziji nastaje oko 10% glikolnih etera.

Noviji proces dobivanja etilen-glikola je hidrolizom etilen-karbonata koji nastaje reakcijom etilen-oksida sa CO_2 uz katalizatore kvaterne amonijeve i fosfonijeve soli (Shellov OMEGA proces). Selektivnost prema EG-u je 99,5%, a CO_2 iz hidrolize karbonata ponovno se upotrebljava.

$$C_2H_4O + CO_2 \rightarrow C_3H_4O_3$$

$$C_3H_4O_3 + H_2O \rightarrow HOC_2H_4OH + CO_2$$

Ovaj Shellov licencirani kombinirani proces proizvodnje EO / EG dobio je prestižnu nagradu „Engineering Excelence Awards“ od IChemE Innovation and Excellence Awards 2008. Prvo OMEGA postrojenje započelo je s proizvodnjom 2008. u Koreas Lotte Petrochemicals, a sljedeća su izgrađena u Saudijskoj Arabiji i Singapuru.

Primjena etilen-glikola

Glikol je higroskopna kapljevina, uglavnom bez mirisa, vrelišta 197,3 °C. Vrlo je topljiv u vodi, etanolu i eterima, a sa sumpornom kiselinom reagira burno.

Glikol se uglavnom upotrebljava za proizvodnju poliestera iz kojih se proizvode vlakna, filmovi, laminati i boce za pića. Poliesterska vlakna troše oko 54% ukupne proizvodnje glikola, a PET ambalaža 20%. Za antifriz se troši 14% glikola. Glikol s inibitorima korozije (antifriz) upotrebljava se u motornim vozilima, pumpama, jedinicama za industrijsko zagrijavanje i hlađenje te u sustavima solarne energije. Ostale upotrebe antifriza su za odmrzavanje avionskih krila i trkačkih staza, u premazima na bazi asfaltne emulzije kao zaštita od zamrzavanja. Za izradu filmova i smola troši se 6%, odnosno 4% etilen-glikola. Zbog higroskopnih svojstava etilen-glikol se primjenjuje kao sredstvo za održavanje vlažnosti tekstilnih vlakana, papira, kože i ljepila, također kao omekšavalo za pripravke iz etil-ketala.

Ostale primjene etilen-glikola su kao kapljevina za hidraulične kočnice i amortizere, za sintezu alkidnih smola koje su vezivo u površinskim premazima, kao stabilizator vodenih disperzija urea-formaldehida i melamin-formaldehida.

DEG i TEG upotrebljavaju se kao otapala za derivate celuloznog acetata i bojila, te kao

sredstva za sušenje rafinerijskih plinova. PEG se upotrebljava u parfemima, kozmetičkim preparatima, lijekovima, mazivima, omekšavalima i u bojilima kao razrjeđivač.

Svjetska potražnja za etilen-glikolom krajem prošlog stoljeća povećavala se 7% godišnje zbog njegove upotrebe za izradu PET-ambalaže i rastuće potrošnje poliesterskih vlakana, posebno u azijsko-pacifičkom području. Godišnja proizvodnja etilen-glikola 2012. godine u svijetu je bila 27,2 milijuna tona. Najveći svjetski proizvođač EG-a je Union Carbide.

4.2.5. Proizvodnja fenola

Fenol, C_6H_5OH, je izoliran iz katrana kamenog ugljena dosta rano, 1834. godine. Prvi komercijalni postupak proizvodnje fenola bilo je sulfoniranje benzena (Bayer AG) u benzensulfonsku kiselinu koja taljenjem s kaustičnom sodom (NaOH) prelazi u fenol.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaHSO_3$$

Ostali načini proizvodnje fenola su:

- hidroliza klorbenzena kaustičnom sodom, koja više nema ekonomsko značenje

$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$ (25···30 °C, $FeCl_3$)

$C_6H_5Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$ (300 °C, 300 bara)

- oksikloriranje benzena u klorbenzen uz Cu/Fe okside pri 250 °C, zatim hidroliza klorbenzena u fenol i klorovodik pri 500 °C uz katalizator $Ca_3(PO_4)_2/SiO_2$. Konverzija je samo 10···15%, a izraženi su i problemi vezani uz koroziju zbog visokih radnih temperatura i klorovodika.

$$2\ C_6H_6 + 2\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ C_6H_5Cl + 2\ H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$$

- proces oksidacije benzena u prisustvu octene kiseline (Mitsui Petrochemicals) i katalizatora Pd^{2+}-soli u fenil-acetat, koji hidrolizira u fenol i octenu kiselinu:

$$2\ C_6H_6 + 2\ CH_3COOH + O_2 \rightarrow 2\ C_6H_5{-}COOCH_3 + 2\ H_2O$$

$$C_6H_5{-}COOCH_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + CH_3COOH$$

- oksidacija toluena postupkom koji je razvio Dow Chemicals, ali bez daljnje široke upotrebe

$$2\ C_6H_5{-}CH_3 + 3O_2 \rightarrow 2\ C_6H_5{-}COOH + 2\ H_2O$$

$$2\ C_6H_5{-}COOH + O_2 \rightarrow 2\ C_6H_5{-}OH + 2\ CO_2$$

U prvoj reakciji toluen se homogenom katalizom oksidira u benzojevu kiselinu pri 160···170 °C i 8···10 bara uz Co-naftenat. U drugom stupnju, oksidacijom benzojeve kiseline nastaju fenol i CO_2 pri 220···245 °C uz Cu-soli promotirane manganovim solima. Glavni nedostatci

ovog postupka su sporedni produkti CO_2 i voda, zbrinjavanje otpada koji sadrži bakar i ostatke katrana te složen postupak odvajanja fenola. Zbog ovih poteškoća ovim se procesom u svijetu proizvodi svega 4% fenola.

Danas je glavna sirovina za proizvodnju fenola kumen (izopropilbenzen). U ovom tehnološkom procesu dobiva se i aceton kao vrijedan sporedni proizvod, na 10 tona fenola oko 6 tona acetona. Međutim, problem je što tržište ne treba tako veliku količinu acetona pa se traže alternativni putevi proizvodnje fenola u kojima ne nastaje aceton.

Postupci dobivanja fenola

1. Kumenski postupak

Više od 90% svjetske proizvodnje fenola primjenjuje kumenski postupak koji je uveden 1953. god. u Kanadi. Kumen se dobiva alkilacijom benzena propilenom u plinovitoj fazi pri 250···350 °C i 30···45 bara, uz katalizator H_3PO_4 na nosaču SiO_2.

$$C_6H_6 + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow \underset{\text{kumen}}{C_6H_5{-}CH(CH_3)_2}$$

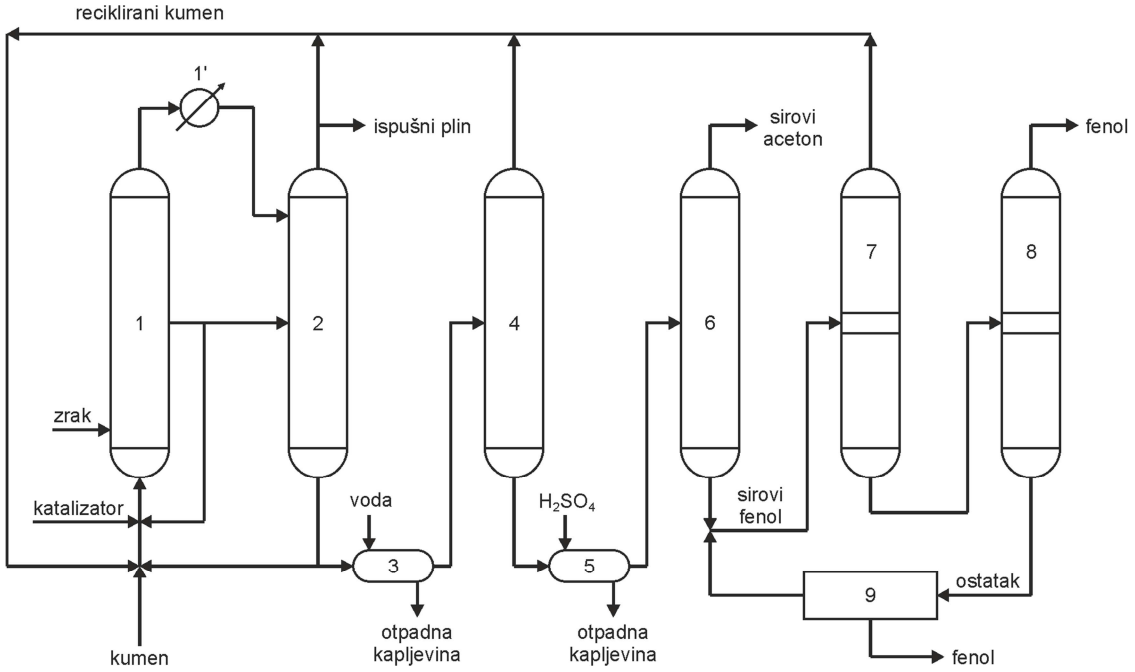
Oksidacijom kumena nastaje kumen-hidroperoksid (KHP) koji se u kiselom mediju pregradi u fenol i aceton:

$$C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5{-}C(CH_3)_2OOH \qquad \Delta H = -\ 117\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_6H_5{-}C(CH_3)_2OOH \rightarrow C_6H_5{-}OH + CH_3COCH_3 \qquad \Delta H = -\ 252\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Dvostupanjski oksidacijski proces proizvodnje fenola iz kumena prikazan je na slici 4.6. Čisti kumen šaržira se u prvi reaktor (1) gdje se miješa s katalizatorom, razrijeđenom vodenom otopinom Na_2CO_3 (pH = 8,5···10,5) i povratnim kumenom. U reaktor se upuhuje zrak, a reakcija se odvija pri 110···130 °C i 5···10 bara dok se oksidira 25···30% kumena u KHP tako da se smanji nastajanje sporednih produkata i olakša održavanje izotermnih uvjeta. Reakcijska smjesa iz reaktora (1) nakon prolaska kroz hladnjak (1´) ulazi u destilacijsku kolonu (2) sa vrha koje se uklanja ispušni plin (dušik iz zraka) i nereagirani kumen koji se vraća u reaktor. Izlazni tok sa dna kolone (2) odvodi se na pranje vodom (3), zatim se u destilacijskoj koloni (4) koncentrira u vakuumu do oko 80% kumen-hidroperoksida, a višak kumena vraća se u reaktor (1). KHP se zatim u kotlastom reaktoru (5) pri 70···80 °C i 0,3 bara razgradi sumpornom kiselinom (10% u acetonu) na fenol i aceton. Obje reakcije, oksidacija kumena i razgradnja KHP-a, vrlo su egzotermne pa se reakcijska temperatura održava isparivanjem

prisutne vode u kolonama 6, 7 i 8 ili hladnom smjesom kojom se razrijede hidroperoksidi.



Slika 4.6. Dobivanje fenola kumenskim postupkom: 1 − reaktor, 1´ − hladnjak, 2 – destilacijska kolona, 3 − praonik, 4 − vakuumska destilacijska kolona, 5 − kotlasti reaktor (razgradnja KPH), 6,7 i 8 − destilacijske kolone, 9 − odvajač fenola

Reakcijski produkti, fenol i aceton, sadrže male količine acetofenona, α-metilstirena i kumena, a odvajaju se kroz više destilacijskih kolona. Sirovi aceton uklanja se sa vrha kolone (6) i dalje pročišćava destilacijom. Sirovi fenol odvodi se sa dna kolone u (7) gdje se destilacijom odvoje nereagirani kumen, α-metilstiren i acetofenon. Fenol se dalje čisti destilacijom u koloni (8). Iz destilacijskog ostatka odvaja se fenol u odvajaču (9). Iskorištenje na fenolu je 90···95%, a ako se α-metilstiren hidrogenira u kumen koji se recirkulira onda je 95···98%.

Aceton dobiven ovim postupkom može se hidrogenirati u izopropanol i dehidracijom prevesti u propilen te se može upotrijebiti za alkilaciju benzena u kumen uz zeolitni katalizator.

2. Noviji procesi

Solutia iz St. Louisa (SAD) zajedno s istraživačima ruskog Boreskov instituta za katalizu (BIC) razvila je 1983. godine postupak proizvodnje fenola iz benzena, ali bez nastajanja suproizvoda acetona. Benzen se oksidira dušik(I)oksidom pri 550 °C uz fiksni katalizator V_2O_5 / SiO_2 te nastaju fenol i dušik:

$C_6H_6 + N_2O \rightarrow C_6H_5{-}OH + N_2$ $\Delta H = -286\ \text{kJ mol}^{-1}$

Proces je bio idealan za Solutiu, jer je oksidans N_2O sporedni produkt iz njihove proizvodnje adipinske kiseline, a inače je spoj koji je nepoželjan u okolišu kao staklenički plin (engl. *greenhouse gas*). Hidrogenacijom fenola dobije se cikloheksanon koji se oksidira dušičnom kiselinom u adipinsku kiselinu i dušikov(I)oksid. Integrirani postupak proizvodnje fenola i adipinske kiseline je sljedeći:

$$C_6H_6 \xrightarrow{-N_2} C_6H_5{-}OH \xrightarrow{H_2} C_5H_{10}C{=}O \xrightarrow{HNO_3} HOOC(CH_2)_4COOH + N_2O$$

U ovom procesu katalizatori su kiseli zeoliti ZSM-5 i ZSM-11 koji sadrže Fe. Najbolji omjer SiO_2 / Al_2O_3 u katalizatoru je 100 : 1 uz 0,45 mas. % Fe(III)oksida za temperaturu reakcije 300 °C. Na početku primjene ovoga procesa problemi su bili vezani za deaktivaciju katalizatora jer je kroz 3···5 sati gubio 50% aktivnosti i selektivnost prema fenolu. Solutia i BIC unaprijedili su proces produljenjem poluživota katalizatoru na 3···4 dana. Katalizator se mogao potpuno obnoviti pri povišenoj temperaturi prolaskom zraka preko deaktiviranog katalizatorskog sloja, a svojstva katalizatora nisu se kvarila niti nakon 100 regeneracijskih ciklusa.

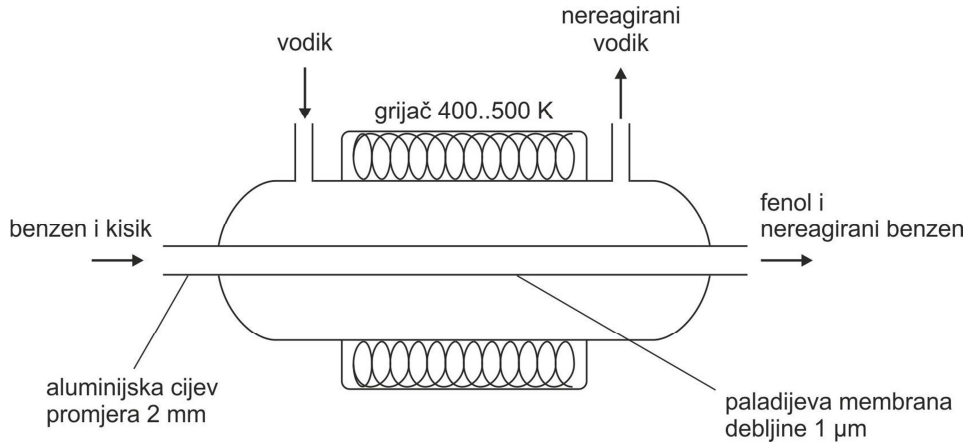
Druga smetnja komercijalizaciji ovog postupka bila je postrana reakcija benzena s oksidansom u kojoj umjesto fenola nastaju ugljikov(IV)oksid, voda i dušik, a opskrba dušikovim(I)oksidom bila je ograničena:

$$C_6H_6 + 15\ N_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O + 15\ N_2$$

Provedbom procesa s omjerom C_6H_6 / N_2O = 9 : 1 postiže se selektivnost prema fenolu 97···100% (bazirano na benzenu), 100% konverzija N_2O i dobra katalitička produktivnost.

U ENICHEM-u iz Milana pokušavali su proizvesti fenol oksidacijom benzena vodikovim peroksidom, ali je konverzija benzena preniska a peroksid previše skup.

Japanski istraživači (2002. godine) izravno su oksidirali benzen do fenola pomoću zraka postupkom u plinovitoj fazi uz katalizator Pd-membranu i vodik (slika 4.7). Konverzija benzena je 10···15%, a selektivnost fenola veća od 90%.



Slika 4.7. Mikroreaktor za proizvodnja fenola izravnom oksidacijom benzena

Reaktor je porozna cijev malog promjera (mikroreaktor) izrađena od aluminija i prekrivena slojem paladija (Pd-membranom). Smjesa benzena i kisika ulazi kroz aluminijsku cijev u reaktor u kojemu je temperatura 77···127 °C. Plinoviti vodik prelazi preko Pd-membrane, adsorbira se na njenu površinu i konvertira u atomski vodik (H*) koji prolazi kroz membranu u aluminijsku cijev. Tu se vodikovi atomi spajaju s kisikom dajući reaktivne kisikove vrste, hidroksilne radikale, koji reagiraju s benzenom i nastaju fenol i voda.

Ovaj postupak, nasuprot kumenskom trostupanjskom postupku, stvara daleko manje otpada i troši znatno manje energije. Postupak bi se mogao upotrijebiti, osim za dobivanje fenola, također za dobivanje krezola, naftola i drugih specijalnih kemikalija koje se upotrebljavaju za proizvodnju bojila, vitamina K3, lijekova i poljoprivrednih kemikalija. U budućnosti mnoge kemikalije mogle bi se proizvoditi u mikroreaktorima, koji su veličine stolnog računala. Smanjuju se kapitalni troškovi, povećava se sigurnost procesa, održavanje temperature je olakšano, prijenos reakcijske topline je djelotvoran čak i kod vrlo egzotermnih rekcija koje potencijalno mogu biti eksplozivne.

Patent američke kompanije General Electric iz 2002. godine objavio je dobivanje fenola reakcijom koja se izvodi u bombi pri oko 100 °C i 6,9 bara uz pikolinsku kiselinu i VO, a traje 18 sati:

$$C_6H_6 + O_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5{-}OH + H_2O$$

Istraživači iz Lyondella pokušali su oksidacijsku reakciju dobivanja fenola provesti upotrebom superkritičnog CO_2 kao otapala primjenjujući temperaturu i tlak koji benzen i kisik održavaju u kapljevitom stanju. Postupak nije komercijaliziran.

Primjena fenola

Fenol se primjenjuje za proizvodnju sljedećih kemikalija i proizvoda: polimera (fenolnih smola, epoksidnih smola, polikarbonata) (40%), bisfenola A (25%), ε-kaprolaktama (10%), adipinske kiseline (4%), alkiliranih fenola za neionske deterdžente (7%), anilina (5%), bojila, insekticida, herbicida, antioksidansa i dr. Svi ovi proizvodi imaju značajnu gospodarsku važnost jer se upotrebljavaju za proizvodnju različitih roba za široku potrošnju i procesnih materijala: tj. ljepila, laminata, impregnacijskih smola, sirovina za lakove, emulgatore i deterdžente, omekšavala, herbicide, insekticide i kemikalije za gumu.

Bisfenol A, dobiva se reakcijom fenola s acetonom:

$$2\ C_6H_5OH + CH_3COCH_3 \rightarrow \underset{\text{bisfenol A}}{HOC_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_5OH} + H_2O$$

a upotrebljava se kao jedan od monomera za proizvodnju polikarbonata (PC), epoksi smola i polisulfona. Polikarbonat je poliester ugljične kiseline, nastaje reakcijom bisfenola A i fosgena, $COCl_2$. Polimer je komercijalno proizveden prvi put 1965. god. pod imenom *Lexan*. Odličan je konstrukcijski materijal, upotrebljava se u građevinarstvu (ploče za ostakljivanje), u automobilskoj industriji, u elektrotehnici (za izradu konektora, za telefonsku elektroniku), za izradu dijelova aparata i opreme, kompakt diskova (CD), za sportsku opremu, u sigurnosnoj tehnici.

Reakcijom bisfenola A i epiklorhidrina nastaje epoksi smola, tzv. predpolimer koji se umrežava dodatkom umrežavala i prelazi u dimenzijski stabilnu smolu. Epoksi smola upotrebljava se za izradu zaštitnih premaza za metalne kontejnere, brodove i općenito tamo gdje se zahtjeva otpornost na oštru koroziju. Također se upotrebljava u kompjutorskoj industriji za zaštitu elektroničkih komponenata (engl. *potting*, „zalijevanje“), u vlaknom ojačanim kompozitima za izradu ploča strujnog kruga („*circuit*“), avionskih komponenti i sportske opreme. Druge upotrebe smole uključuju ljepila, podne elemente, krpljenje i lijevanje.

Polisulfon se dobiva polikondenzacijom kalijeve soli bisfenola A sa 4,4´-diklordifenil sulfonom:

$$\text{K-sol bisfenola A} + n\ ClC_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5Cl \rightarrow \text{polisulfon} + KCl$$

Ovaj polimer upotrebljava se za izradu termostata, medicinskih instrumenata za višestruku sterilizaciju, ultrafiltracijskih membrana u biotehnologiji, mikroporoznih membrana i dr.

Iz fenola se proizvodi i ε-kaprolaktam, $NH(CH_2)_5C{=}O$, koji polimerizacijom daje poliamid (Nylon 6), važno sintetičko vlakno za tekstilnu industriju.
Iz fenola se proizvode također klorirani fenoli za zaštitu drva i herbicidi, difenol, pirokatehol, hidrokinon, vanilin, a u farmaceutskoj industriji acetilsalicilna kiselina i paracetamol.

Svjetska proizvodnja fenola 2011. godine bila je 10 milijuna tona, s time da godišnja potreba za fenolom od 1999. godišnje raste prosječno 4,2%, a predviđa se da će dostići i vrijednost od 4,8%.

4.2.6. Proizvodnja acetona

Aceton (2-propanon), CH_3COCH_3, se ranije proizvodio na nekoliko načina:
- toplinskom razgradnjom kalcijevog acetata dobivenog reakcijom pirogalne kiseline (iz kondenzata destruktivne kondenzacije drva) s vapnom:

$$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3COCH_3 + CaO + CO_2$$

- fermentacijom škroba iz žitarica ili melase pomoću bakterije *Clostridium acetobutilicum* pri čemu nastaju aceton i *n*-butanol u omjeru 1 : 2. Postupak se danas još upotrebljava u Južnoj Africi, Brazilu, Egiptu i Indiji.
- oksidacijom prirodnoga plina pri čemu uz aceton nastaje velika količina drugih proizvoda.

Od 1960. godine više od 70% acetona proizvodi se kumenskim postupkom. Najnoviji proces proizvodnje acetona je izravna oksidacija propilena.

<u>Postupci dobivanja acetona</u>

1. Kumenski postupak proizvodnje fenola u kojemu se aceton dobiva kao suproizvod.

2. Dehidrogenacija izopropanola

Proces dehidrogenacije izopropanola endotermna je reakcija koja se provodi u plinovitoj fazi pri 300···450 °C i 2···3 bara.

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2 \qquad \Delta H = +67\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Predgrijane pare izopropanola ulaze u višecijevni reaktor u kojemu se nalazi katalizator Cu, Zn ili njihovi oksidi na inertnom nosaču. (Ako je sirovina vodena otopina izopropanola,

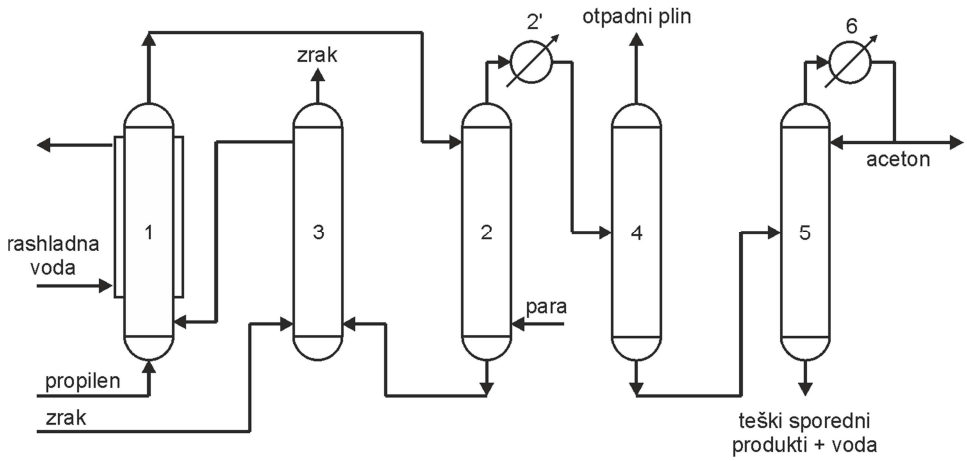
djelotvorniji su katalizatori Pt, Ru ili 0,25% Pt na Al_2O_3 aktivirani natrijem). Vodena para koja se upotrebljava u procesu kao razrjeđivač smanjuje nastajanje vrućih mjesta i lokalno nastajanje koksa na katalizatoru. Plinoviti produkt sadrži nereagirani izopropanol, aceton i vodik, a po izlasku iz reaktora ohladi se i kondenzira. U separatoru se vodik odvoji od kapljevine koja odlazi u destilacijsku kolonu. Sa vrha kolone destilira aceton, a iz ostatka se u drugoj koloni destilacijom pod sniženim tlakom odvaja nekonvertirani izopropanol od vode i drugih visoko vrelišnih sporednih produkata i vraća se u reaktor. Katalizator se obnavlja spaljivanjem koksa smjesom vodene pare i zraka pri 500 °C. Život katalizatora je 6···9 mjeseci.

3. Izravna oksidacija propilena

Izravna oksidacija propilena zrakom odvija se pri 115 °C i 14···20 bara u kapljevitoj fazi u vodenoj otopini octene kiseline uz katalizatorsku smjesu $CuCl_2$ i $PdCl_2$.

$$2\ CH_3{-}CH{=}CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CH_2CHO \qquad \Delta H = -180\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Proces, ovisno o kvaliteti sirovine, može biti jedno- ili dvostupanjski, ali češće se primjenjuje dvostupanjski postupak (slika 4.8) jer se može upotrijebiti manje kvalitetna sirovina.



Slika 4.8. Proizvodnja acetona izravnom oksidacijom propilena: 1 − reaktor, 2 − striper, 2´ − hladnjak, 3 − regenerator katalizatora, 4 − otplinjač, 5 − destilacijska kolona, 6 − kondenzator

U prvom stupnju procesa, propilen (min. 90%) i obnovljeni katalizator šaržiraju se u dno reaktora (1) u kojemu se nalazi katalitička otopina, suspendirani katalizator. Tijekom reakcije $PdCl_2$ reducira se u Pd, koji se reoksidira pomoću $CuCl_2$ u postupku obnavljanja katalizatora.

Toplina oslobođena egzotermnom reakcijom oksidacije uklanja se iz reaktora rashladnom oblogom ili spiralnim hladilom. Nastali produkti odvode se sa vrha reaktora u striper (2) u kojemu se tlak smanjuje na atmosferski. Stripiranjem produkta parom uklanjaju se aceton i sporedni produkt propionaldehid. Sa dna striperske kolone izlazi katalizatorska otopina u koju se dodaje HCl prije njenog ulaska u regenerator (3). U dno regeneratora ulazi i zrak, a obnavljanje katalizatora odvija se prema sljedećim reakcijama:

$$Pd + 2\ CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2\ CuCl$$

$$4\ CuCl + 4\ HCl + O_2 \rightarrow 4\ CuCl_2 + 2\ H_2O$$

Vršni produkt iz stripera (2) ohladi se u hladnjaku (2´) i odvodi u otplinjač (4). Iz sirovog kondenzata uklone se laki sporedni produkti (otpadni plin) sa vrha otplinjača dok kapljevina sa dna odlazi u destilacijsku kolonu (5). Aceton destilira sa vrha kolone, ohladi se u kondenzatoru (6), dio se vraća u kolonu (5) kao refluks, a dio se odvodi kao produkt. Teški sporedni produkti i voda izlaze sa dna kolone. Glavni problem ovog procesa je korozija.

Primjena acetona

Aceton ima vrelište 56 °C. Gotovo 1/4 njegove proizvodnje upotrebljava se za sintezu metil-metakrilata (MMA) i metil-akrilata (MA). Međutim, količina acetona potrebnoga za proizvodnju ovih monomera smanjuje se od 1982. godine, jer je u Japanu započela proizvodnja MMA iz butanola.

Konvencionalna sinteza MMA provedena je prvi put 1930. godine u Imperial Chemical Industry (ICI). U prvom stupnju postupka reakcijom acetona i cijanovodične kiseline pri 30 °C u kapljevitoj fazi uz bazični katalizator i stehiometrijski višak acetona nastaje aceton-cijanhidrin.

$$CH_3COCH_3 + HCN \rightarrow \underset{\text{aceton-cijanhidrin}}{CH_3C(CH_3)(OH)-CN}$$

U drugom stupnju aceton-cijanhidrin reagira sa sumpornom kiselinom i nastaje amidni sulfat metakrilne kiseline, koji u reakciji s metanolom pri 100 °C izravno daje metil-metakrilat.

$$(CH_3)_2C(OH)CN + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{amidni sulfat metakrilne kiseline}}{CH_2{=}C(CH_3){-}CONH_2{\cdot}H_2SO_4}$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CONH_2\ H_2SO_4 + CH_3OH \rightarrow \underset{\text{MMA}}{CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3} + NH_4HSO_4 + H_2O$$

Ovim postupkom još uvijek se proizvodi oko 65% metil-metakrilata. Nedostatak procesa je nastajanje velike količine soli, na 1 tonu MMA nastaju 2,4 tone amonijevog kiselog sulfata.

Japanska tvrtka Mitsubishi Gas Chemical proizvodi MMA također iz acetona i cijanovodične kiseline, ali za hidrolizu aceton-cijanhidrina upotrebljava vodu umjesto sumporne kiseline pa umjesto sulfata u reakciji nastaje formamid iz kojega se obnavlja HCN.

$$\underset{\text{aceton-cijanhidrin}}{(CH_3)_2C(OH)(CN)} \xrightarrow{H_2O,\ kis.} \underset{\alpha\text{-hidroksibutiramid}}{(CH_3)_2C(OH)CONH_2} \xrightarrow{HCOOCH_3} MMA + \underset{\text{formamid}}{HCONH_2}$$

Oko 35% MMA proizvodi se djelomičnom oksidacijom izobutena kroz tri stupnja. U prvom stupnju hidracijom izobutena u kapljevitoj fazi uz kationsko-ionski izmjenjivač nastaje *terc*-butanol. Oksidacijom butanola u plinovitoj fazi pri 300···400 °C i 3···4 bara uz katalizatore metalne okside Mo / Bi / Sb ili Fe / Mo / Ni nastaje metakrolein, a daljnjom oksidacijom metakroleina pri 300···400 °C i 2···3 bara uz katalizator Mo/P-okside nastaje metakrilna kiselina:

$$\underset{\text{izobuten}}{CH_2{=}C(CH_3)_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\textit{terc}\text{-butanol}}{(CH_3)_3OH} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{metakrolein}}{CH_2{=}C(CH_3){-}CHO} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{metakrilna kiselina}}{CH_2C(CH_3)COOH}$$

Iskoristivost metakrilne kiseline je 90 %, a selektivnost 95%. Reakcijom metakrilne kiseline i metanola u kapljevitoj fazi pri 110 °C uz kationsko-ionske izmjenjivače dobije se ester MMA. MMA uglavnom se upotrebljava za proizvodnju poli(metil-metakrilata) (PMMA), $-(CH_2{-}C(CH_3)(COOCH_3))_n-$, polimera izvrsnih optičkih svojstava koji propušta 93% bijele svjetlosti i 75% UV-zračenja i stoga se naziva „*organsko staklo*“. Otporan je na atmosferilije, svjetlo, kisik i mikrobiološku razgradnju. Ima niske temperature uporabe (60···80 °C) i zapaljivosti. Primjenjuje se u građevinarstvu za ostakljivanje zgrada, za izradu signalnih uređaja, dijelova namještaja, vjetrobranskih stakala, kao sintetičko vlakno, u elektronici itd.

Oko 23% acetona troši se kao otapalo za površinske premaze i otapalo pri ispredanju vlakana iz celuloznog acetata; 10% kao intermedijar za proizvodnju C_6 otapala, primjerice metil-izobutil ketona, metil-izobutil karbinola, diaceton alkohola, heksilen-glikola, i drugih. 8 % acetona troši se za proizvodnju bisfenola A, zatim u farmaceutskim proizvodima kao intermedijer za proizvodnju vitamina, kozmetičkih preparata i antioksidansa za gumu.
Ukupna potrošnja acetona u 2015. godini bila je 6,1 milijuna tona. Predviđa se da će na kraju perioda 2016. - 2026. tržišna vrijednost proizvedenog acetona doseći 7,3 milijarde US dolara.

Ovaj rast mogao bi se možebitno usporiti razvojem „zelenih“ otapala i rastućom upotrebom otapala na bazi vode u premazima i prevlakama.

4.2.7. Proizvodnja anhidrida ftalne kiseline

Ftalni anhidrid, $C_6H_4(CO)_2O$ (FA), počeo se proizvoditi u Njemačkoj prije više od 100 godina iz naftalena dobivenog destilacijom katrana kamenog ugljena. Povijesni postupak proizvodnje FA provodio se oksidacijom naftalena u koncentriranoj H_2SO_4 uz živin sulfat. Kasnije je postupak zamijenjen oksidacijom naftalena zrakom u plinovitoj fazi uz katalizator vanadijev oksid, koji može biti u fluidiziranom ili u nepokretnom sloju.

$$C_{10}H_8 + 4{,}5\ O_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O + 2\ CO_2 + 2\ H_2O \qquad \Delta H = -1792\ \text{kJ mol}^{-1}$$

naftalen FA

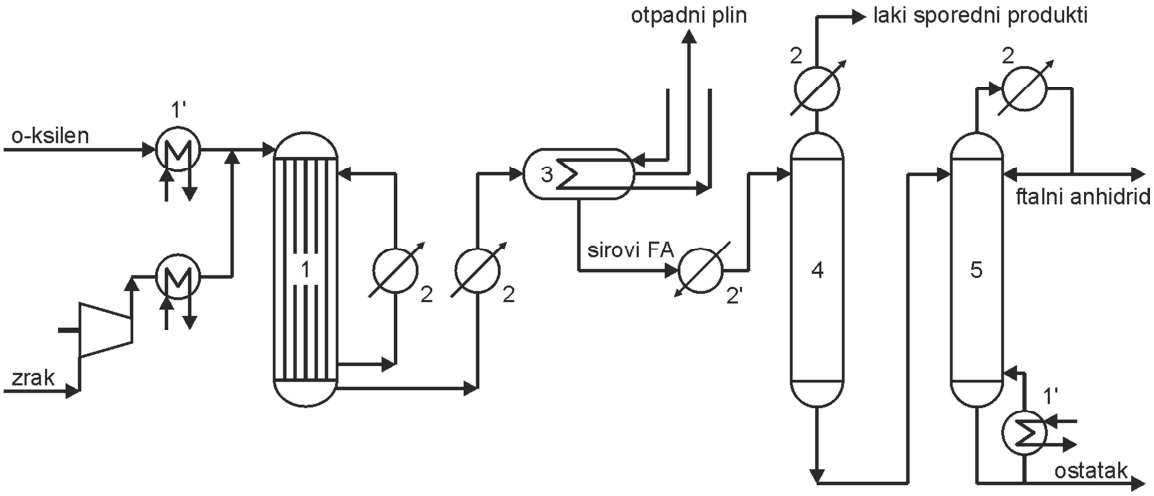
U većini novih postupaka proizvodnje ftalnog anhidrida umjesto nepetrokemijskog naftalena oksidira se petrokemijski *o*-ksilen kao stehiometrijski prikladnija sirovina raspoloživa u komercijalnim količinama po niskoj cijeni. Ovisno o sirovini koja se oksidira u procesu se upotrebljavaju katalizatori: V_2O_5 s TiO_2 i Sb_2O_3, MoO_3 i CaO, Mn-oksidi ili slične katalizatorske smjese. Osim ftalnog anhidrida nastaju i različite količine sporednih produkata i to maleinskog anhidrida, benzojeve kiseline i anhidrida limunske kiseline. Približno 90% FA proizvodi se iz *o*-ksilena i 10% iz naftalena, a mnoga postrojenja mogu raditi s obje sirovine.

<u>Dobivanje ftalnog anhidrida oksidacijom *o*-ksilena</u>

Oksidacija *o*-ksilena u ftalni anhidrid može se provesti u plinovitoj ili u kapljevitoj fazi. Oksidacija u plinovitoj fazi provodi se pri 375 ··· 425 °C i tlaku manjem od 1 bara:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3\ O_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O + 3\ H_2O \qquad \Delta H = -\ 1100\ \text{kJmol}^{-1}$$

Reakcija je jako egzotermna pa se izotermna temperatura u procesu održava uklanjanjem viška oslobođene topline cirkulacijom rastaljenih soli oko reaktorskih cijevi. Proces oksidacije *o*-ksilena u plinovitoj fazi prikazan je na slici 4.9.



Slika 4.9. Proizvodnja ftalnog anhidrida oksidacijom *o*-ksilena: 1 − cijevni reaktor, 1´ − zagrijavanje parom, 2 – hladnjak (kondenzator), 2´ − grijač, 3 − kondenzator, 4 i 5 − destilacijske kolone

Komprimirani i zagrijani zrak pomiješa se u rasplinjaču s isparenim *o*-ksilenom u omjeru zrak/*o*-ksilen = 20 : 1. Smjesa ulazi u višecijevni reaktor (1) napunjen katalizatorom V_2O_5-TiO_2/Sb_2O_3. Reakcijska toplina odvodi se cirkulacijom smjese rastaljenih soli ($KNO_3/NaNO_2$) oko reaktora i tako se održava konstantna reakcijska temperatura. Izlazni plinovi iz reaktora hlade se u toplinskom izmjenjivaču (2) prije ulaska u kondenzatore (3) na čijim se zidovima FA nakuplja kao čvrsta tvar. Kondenzatori se povremeno hlade i zagrijavaju u diskontinuiranom ciklusu. Za vrijeme faze zagrijavanja čvrsti FA se rastali u kondenzatorskim cijevima i ispušta kao kapljevina u spremnik. Otpadni plin iz (3) ispušta se u atmosferu nakon pranja vodom ili se spaljuje. Sporedni produkti, fumarni i maleinski anhidrid mogu se ekonomično oporaviti iz vodene otopine. Sirovi FA prolazi kroz izmjenjivač topline (2´) i pročišćava se kroz dva stupnja u destilacijskim kolonama (4 i 5) pod vakuumom. Sa vrha kolone (4) od ftalnog anhidrida odvajaju se laki sporedni produkti, a sa dna kolone (5) visoko vrijući destilat, ostatak. Ftalni anhidrid nakon hlađenja u kondenzatoru (2) skladišti se u obliku ljuskica.

Noviji, unaprijeđeni proces proizvodnje ftalnog anhidrida omogućava rad s niskim omjerom zraka (engl. *low air ratio*, LAR), zrak / *o*-ksilen = 9,5 : 1, čime se štedi 60% energije, smanjuju se kapitalni troškovi i povećava katalitička produktivnost za 40%.

Primjena ftalnog anhidrida

FA je bijela kristalna tvar tališta 131 °C. Oko 49% FA troši se za sintezu omekšavala, 22% za proizvodnju nezasićenih poliesterskih smola i 18% za proizvodnju alkidnih smola. Ostala

količina anhidrida upotrebljava se za proizvodnju bojila, fenolftaleina, magnezijevog peroksiftalata za deterdžente, usporavala gorenja, umrežavala poliesterskih smola i modifikatora sušivih ulja.

4.2.7.1. Esteri ftalne kiseline

Ftalni anhidrid je osnova za proizvodnju esterâ ftalne kiseline (dialkil-ftalata) i $C_4 \cdots C_{10}$ alkohola, prvenstveno di-(2-etilheksil)ftalata (DIOP-a) i dioktilftalata (DOP-a). U BASF-u se još od 1940. godine proizvodi di-(butil ftalat) (DBP). Ostali, dosta primjenjivani esteri, proizvode se od primarnih $C_8 \cdots C_{10}$ okso alkohola koji se dobivaju od tehničkih $C_7 \cdots C_9$ olefina (dobivenih krekiranjem ili oligomerizacijom propena i butena). Proizvodnja dialkilftalata odvija se kroz dva stupnja:

$$C_6H_4(CO)_2O + ROH \rightarrow \underset{\text{monoester}}{C_6H_4(COOR)\,(COOH)} \xrightarrow{+\,ROH} \underset{\text{diester}}{C_6H_4(COOR)_2} + H_2O \qquad \Delta H = -1792\ \text{kJmol}^{-1}$$

Prvi stupanj reakcije u kojemu nastaje monoester vrlo je brz i ne treba ga katalizirati. Drugi stupanj u kojemu nastaje diester je spor, ubrzava se kiselim katalizatorima kao što su H_2SO_4, *p*-toluen sulfonska ili α-naftalen sulfonska kiselina. Reakcijska temperatura ne smije preći 160 °C jer se kataliziraju i sporedne reakcije (dehidracija alkohola u olefine ili etere). Reakcijska voda uklanja se azeotropno s viškom alkohola pri nižoj temperaturi i uz smanjeni tlak.

BASF je razvio postupak esterifikacije koji se provodi pri višoj temperaturi bez katalizatora. U ovom slučaju proton kiselog monoestera djeluje autokatalitički. Kontinuirana esterifikacija FA s 2-etil heksanolom (EH) provodi se pri 185···205 °C i normalnom tlaku. Reakcijska voda uklanja se azeotropnom destilacijom s viškom EH-a. Prema istom postupku FA može se esterificirati i s drugim oksoalkoholima.

Esteri ftalnog anhidrida primjenjuju se kao omekšavala i dodaju termoplastima da smanje Van der Waalsove sile među polimernim lancima i olakšaju preradu polimera. Npr. PVC-u se pri preradi u folije i cijevi dodaje 30···70% omekšavala na masu polimera.

Esteri ftalne kiseline i dialkohola sastavnice su nezasićenih poliestera, a esteri ftalne kiseline s glicerolom su alkidne smole. Ovi polimerni spojevi upotrebljavaju se kao veziva u premaznim sredstvima.

4.2.8. Proizvodnja adipinske kiseline

Adipinska kiselina (1,4-butan dikarbonska kiselina), $HOOC(CH_2)_4COOH$, najvažnija je dikarbonska alifatska kiselina. Ranije se proizvodila jednostupanjskom izravnom oksidacijom cikloheksana zrakom, ali selektivnost je bila niska. Kasnije je razvijen djelotvorniji postupak oksidacije s bornom kiselinom, ali nedostatci postupka bili su oporaba borne kiseline i dodatna potrošnja dušične kiseline za oksidaciju cikloheksanola.

Danas se glavnina adipinske kiseline proizvodi oksidacijom cikloheksana zrakom pri čemu nastaje smjesa cikloheksanon-cikloheksanol (keton-alkohol, KA) koja se zatim dušičnom kiselinom oksidira u adipinsku kiselinu. Prednosti procesa oksidacije dušičnom kiselinom pred oksidacijom zrakom su dobro iskorištenje, visoka konverzijska brzina, kratko reakcijsko vrijeme i visoka čistoća adipinske kiseline. Međutim, postupak upotrebljava veliku količinu HNO_3 pa zbog njene korozijske prirode procesni uređaji trebaju biti izrađeni iz nehrđajućeg čelika što poskupljuje proces.

Značajan uspjeh postignut je razvojem jednostupanjske oksidacije cikloheksana upotrebom HNO_3, zraka ili NO_2. Kompanije Ashai Chemical, Gulf Oil Chemicals i druge istraživale su jednostupanjski oksidacijski proces u kapljevitoj fazi uz katalizator Co-acetat u octenoj kiselini i zrak kao oksidans, međutim u procesu je nastajala znatna količina sporednih produkata.

BASF i Texaco patentirali su hidrokarboksilacijski postupak sinteze adipinske kiseline iz butadiena prema kojemu se postupna karbonilacija butadiena do diestera provodi u kapljevitoj fazi uz katalizator $RhCl_2$ promotiran s CH_3I. Hidrolizom diestera dobiva se adipinska kiselina. Iskorištenje je 60%.

Potencijalna mogućnost proizvodnje adipinske kiseline je mikrobiološki proces u kojemu se kiselina dobiva iz toluena preko mukonske kiseline. Adipinska kiselina također je biokatalitički sintetizirana iz D-glukoze, uporabom genetski modificirane *Klebsiellee pneuomoniae* u nevirulentnoj vrsti *Escherichie coli*, kao doprinos „zelenim“ procesima, jer polazi od obnovljive sirovine, a izbjegnuto je i nastajanje dušikovog oksida, poznatog kao „stakleničkі“ plin.

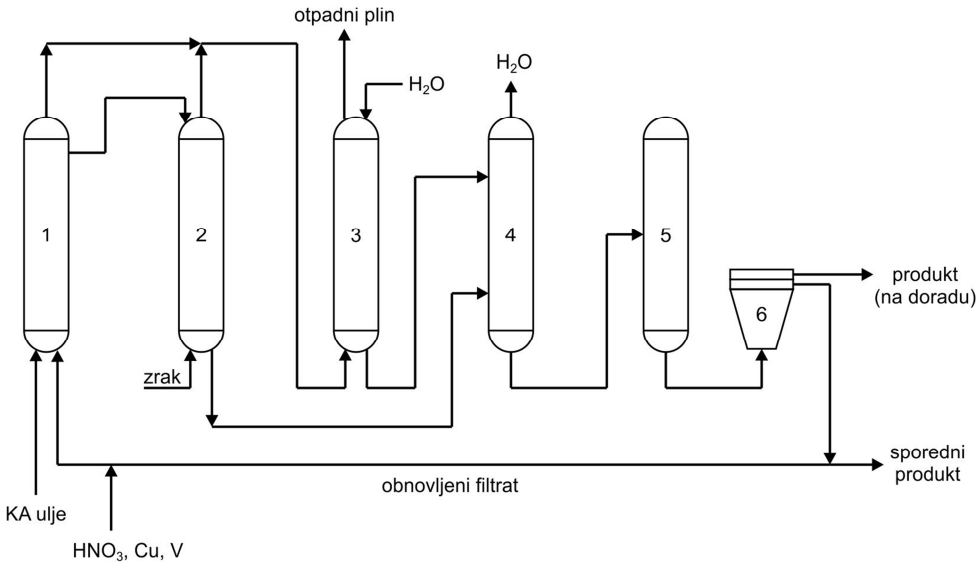
<u>Proizvodnja adipinske kiseline oksidacijom cikloheksana</u>

Preko 90% adipinske kiseline danas se proizvodi oksidacijom cikloheksana zrakom i dušičnom kiselinom. Proces prikazan na slici 4.10. provodi se kroz dva oksidacijska stupnja:

$$2\ C_6H_{12} + 3/2\ O_2 \rightarrow C_5H_{10}CO + C_6H_{11}OH + H_2O \qquad \Delta H = -\ 294\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_6H_{11}OH + C_5H_{10}CO + 7/2\ O_2 \xrightarrow[CuNH_3VO_4]{HNO_3} 2\ HOOC(CH_2)_4COOH + H_2O$$

U prvom stupnju cikloheksan 98% čistoće oksidira se zrakom pri 90···120 °C i 10 bara uz katalizator Co-naftenat ili oleat. Nastaje smjesa cikloheksanon-cikloheksanol (keton-alkohol, KA) koja se dozira u reaktor (1) zajedno s 50···60% HNO_3 koja sadrži 0,2% katalizatora bakrovog-amonijevog vanadata, $CuNH_4VO_4$. Temperatura reakcije održava se pri 60···80 °C a tlak od 1 do 4 bara.



Slika 4.10. Dobivanje adipinske kiseline oksidacijom cikloheksana: 1 i 2 − reaktori, 3 − apsorber, 4 − vakuumska destilacijska kolona (koncentrator), 5 − kristalizator, 6 − centrifuga

Reakcija se kontrolira upotrebom viška HNO_3 prema KA sirovini koja može biti od 3 / 1 do 300 / 1. Toplina oslobođena egzotermnom reakcijom uklanja se pomoću toplinskih izmjenjivača. Nakon prvog stupnja procesa koji traje nekoliko minuta reakcijska smjesa odlazi u drugi reaktor (2) u kojemu se temperatura održava na oko 115 °C i dodaje zrak. Nastaju adipinska kiselina i voda. Sa vrha reaktora uklanja se višak dušikovih oksida i zraka. Plinovi sa vrha reaktora odvode se u apsorber (3) gdje se apsorbiraju u vodi, a dobivena dušična kiselina na kraju se vraća u proces. Reakcijska smjesa sa dna reaktora (2) i sa dna apsorbera (3) odlazi u vakuumsku destilacijsku kolonu (4) sa vrha koje se odvaja voda. Koncentrirani produkt sa dna kolone odlazi u kristalizator (5) u kojemu pri 5 °C kristalizira adipinska kiselina. Kristali sirove kiseline odvoje se od filtrata centrifugiranjem (6) i odlaze

na doradu rekristalizacijom iz vodene otopine. Obnovljeni dio filtrata s Cu-V katalizatorom vraća se u reaktor (1) nakon što se pomoću ionske izmjenjivačke smole uklone sporedni produkti, glutarna i sukcinska kiselina. Kiseline iz filtrata mogu se ukloniti i dodatkom metanola, a nastali esteri odvoje se destilacijom.

Primjena adipinske kiseline

Najviše adipinske kiseline, preko 80%, troši se za proizvodnju poliamida, Nylona 66, u reakciji polikondenzacije s heksametilen diaminom.

$$n\ HOOC(CH_2)_4COOH + n\ H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow \underset{\text{poli(heksametilenadipamid) (Nylon 66)}}{HO(OC{-}(CH_2)_4CO{-}NH{-}(CH_2)_6NH)_nH}$$

Ovaj poliamid proizveden je prvi put u DuPont-u 1930. godine. Upotrebljava se kao sintetičko vlakno i kao inženjerska plastika za izradu: dijelova strojeva, kotača, kaveza kugličnih ležaja, transportnih traka, usisnih razdjelnika automobila, cijevi, vlakana za tepihe, užadi i odjeće i kao elektro-izolacijski materijal.

Heksametilen diamin proizvodi se također iz adipinske kiseline. Reakcijom kiseline s amonijakom nastaje adiponitril koji hidrogenacijom prelazi u diamin:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2\ NH_3 \rightarrow \underset{\text{amonijev adipat}}{NH_4OOC{-}(CH_2)_4{-}COONH_4} \rightarrow \underset{\text{adiponitril}}{N{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}N} + 4H_2O$$

$$N{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}N + 4\ H_2 \rightarrow \underset{\text{heksametilen diamin}}{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2}$$

Esteri adipinske kiseline primjenjuju se kao omekšavala, posebno za PVC, i kao monomer za proizvodnju poliuretanskih smola iz kojih se izrađuju pjene, ljepila, lakovi i površinski premazi.

Male količine adipinske kiseline upotrebljavaju se u prehrambenoj industriji kao sredstvo za zakiseljavanje džemova i kao pufer u nekim hranama. Iz adipinske kiseline proizvode se također bojila, insekticidi, taninski proizvodi i kemikalije za tekstilnu industriju, a kiselina se također upotrebljava za odsumporavanje dimnih plinova.

Svjetska proizvodnja adipinske kiseline 2014. godine iznosila je 2,5 milijuna tona s predviđenim stalnim porastom potrošnje.

4.3. OKSOSINTEZA

Oksosinteza (hidroformilacija ili aldehidna sinteza) je reakcija olefina i sinteznoga plina (H_2/CO = 1/1) u kojoj nastaju primarni i sekundarni aldehidi. Industrijski proces obuhvaća i redukciju aldehida u odgovarajuće alkohole.

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow R(CH_2)_2{-}CHO + RCH(CHO){-}CH_3$$

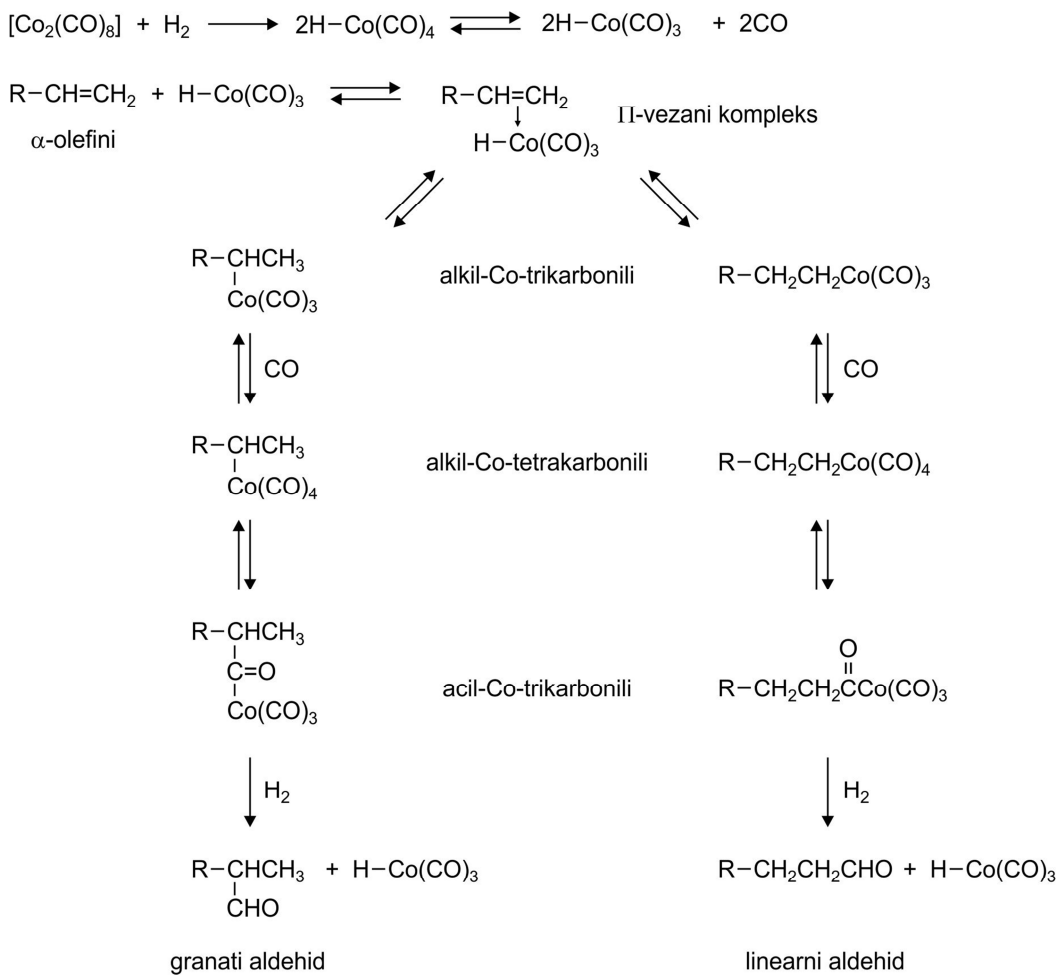
Okso proces patentirao je Otto Roelen (Ruhrchemie, Njemačka) 1938. godine. On je od etilena i sinteznoga plina pri temperaturi nižoj od 200 °C i tlaku 100···200 bara uz Co-katalizatore dobio kapljevite proizvode koji su sadržavali kisik. Industrijska proizvodnja započela je 1940., a proizvod koji se sastojao od smjese alkohola lako se sulfonirao i upotrebljavao se kao deterdžent. U prvom postrojenju pokrenutom 1949. god. u SAD-u, oksosintezom se iz heptena proizvodio izooktanol.

Sirovine za okso proces su olefini (od etilena do heksadecena) i sintezni plin u ekvimolnom omjeru vodika i monoksida (1 : 1). Za redukciju nastalih aldehida u alkohole primjenjuje se vodik koji se dobiva kao sporedni produkt u rafineriji ili je to vodik odvojen iz sinteznoga plina. Katalizatori oksosinteze su Co-spojevi u obliku $HCo(CO)_4$ ili $Co_2(CO)_8$ koji se pripremaju iz Co-soli uz dovoljne količine CO i H_2. Primjerice, oktakarbonili se pripremaju u autoklavu pri 240 bara i 150···160 °C prema reakciji:

$$2\ CoCO_3 + 2\ H_2 + 8\ CO \rightarrow Co_2(CO)_8 + 2\ H_2O + 2\ CO_2$$

Mehanizam hidroformilacije olefina uz Co-oktakarbonil prikazan je na slici 4.11. Oktakarbonil u reakciji s vodikom prelazi u $HCo(CO)_3$ koji je zapravo aktivni oblik katalizatora. Ovaj spoj veže se s olefinom u π-kompleks tako da se olefin umetne u Co-H vezu. O načinu umetanja ovisi hoće li nastati linearni ili granati aldehid. Oksosintezom uz Co-katalizator nastane oko 70% linearnog i oko 30% granatog aldehida. Pošto tržište treba više *n*-aldehida stalno su se tražili katalizatori koji će u nastalom produktu oksosinteze povećati omjer *n* /izo aldehid.

Istraživači kompanije Union Carbide prilagodili su Wilkinsonov katalizator, trifenilfosfin rodijev klorid $RhCl(P(C_6H_5)_3)_3$, za homogenu hidroformilaciju i dobili molni omjer linearnog i granatog aldehida 10 : 1. Osim toga reakcija se provodi pri blažim uvjetima, 100 °C i 10···20 bara, što omogućuju fenil-fosfinski ligandi koji povećavaju aktivnost katalizatora.



Slika 4.11. Mehanizam djelovanja Co-kompleksa

Linearna hidroformilacija važan je dio SHOP procesa u kojemu treba hidroformilirati unutrašnje olefine uz istodobno pomicanje dvostruke veze prema kraju spoja, pa se radije upotrebljava kobaltov nego rodijev katalizator s ligandima. Kobaltov katalizator manje je aktivan, pri 150···190 °C i 40 bara dobije se omjer normalnih i izoaldehida (5,7···6,0) / 1.

Noviji ligandi, koje su predložili istraživači iz Union Carbide, difosfin monoksidi imaju opću strukturu $(Ar_1Ar_2)P{-}Y{-}P(R_1R_2){=}O$ u kojoj dvije arilne skupine (Ar) mogu biti jednake ili različite, R_1 i R_2 su aromatski ili alifatski, a Y je $(CH_2)_n$. Primjerice, za jedan sastav katalizatora je $Ar_1 = Ar_2 = R_1 = R_2 = H_3CC_6H_4{-}$ a $Y{=}CH_2$. Uz ove ligande hidroformilacijom se u produktu dobije omjer linearnog i granatog aldehida 33,8 : 1.

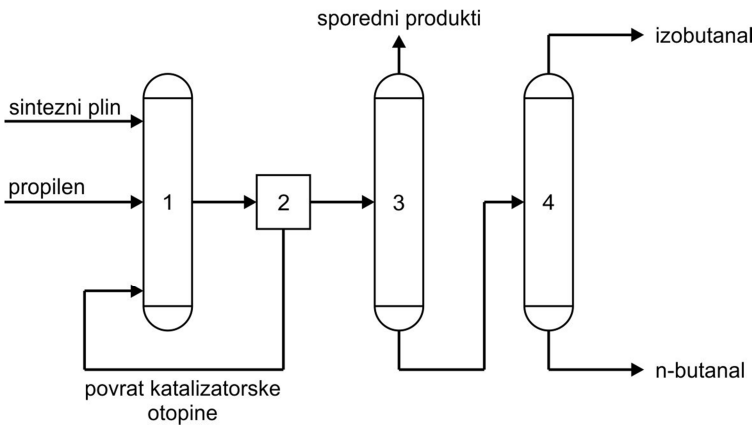
Union Carbide je i dalje mijenjao ligande u katalizatoru i usavršavao proces. Tako diorganofosfiti značajno stabiliziraju katalizator, ubrzavaju reakciju i omogućavaju odvijanje hidroformilacije manje aktivnih olefina, primjerice 2-butena ili izobutena pri blagim uvjetima.

4.3.1. Sinteza butanala

Butanali (butir aldehidi) nastaju reakcijom oksosinteze propilena i sinteznoga plina pri 130···175 °C i 250 bara. Uz Co-karbonilni katalizator dobije se smjesa *n*- i izobutanala molnog omjera (3···4) : 1, koji se hidrogenacijom prevode u odgovarajuće butanole.

$$CH_2 = CH{-}CH_3 + CO + H_2 \rightarrow C_3H_7CHO$$
$$C_3H_7CHO + H_2 \rightarrow C_4H_9OH$$

Oksoproces kataliziran kompleksiranim rodijem je niskotlačan i odvija se pri 20 bara i 100 °C u homogenoj fazi. Shema procesa prikazana je na slici 4.12. Sirovine, propilen i sintezni plin, ulaze u reaktor za oksosintezu (1). Reakcijom nastaju *n*- i izoaldehidi u omjeru 10 : 1, ali promjenom liganada katalizatora mogu se postići omjeri od 30 : 1 do 1 : 1. Nastali produkt odvaja se u separatoru (2) od katalizatorske otopine koja se vraća u reaktor. Butanali iz separatora (4) odlaze u destilacijsku kolonu (3) sa vrha koje se odvajaju odvajaju sporedni produkti i nereagirani plinovi koji se vraćaju u reaktor. Produkt sa dna kolone odvodi se u destilacijsku kolonu (4). Izobutanal ima niže vrelište od *n*-butanala pa izlazi kao vršni proizvod iz kolone, a *n*-butanal sa dna. Proces je jednostavan jer radi pri niskom tlaku što osigurava nisko kapitalno ulaganje, lako održavanje i nisku cijenu proizvoda. Blagi reakcijski uvjeti također osiguravaju najmanju moguću količinu sporednih produkata što doprinosi većoj djelotvornosti procesa i kvalitetnijem proizvodu.



Slika 4.12. Okso proces proizvodnje butanala: 1 − reaktor, 2 − separator, 3 – destilacijska kolona (striper), 4 − destilacijska kolona (odvajanje *n*- i izobutanala)

Aldehidi se uglavnom odmah hidrogeniraju u odgovarajuće alkohole i to u plinovitoj fazi, uz

Ni- ili Cu-katalizator, ili u kapljevitoj fazi uz Ni-katalizator. Ni-katalizator u plinovitoj fazi radi uz niske tlakove i temperaturu 115···120 °C, a u kapljevitoj fazi pri 80 bara i 115 °C. Cu-katalizator u plinovitoj fazi provodi hidrogenaciju pri 160 °C.

Primjena aldehida i oksoalkohola

Butilni alkoholi upotrebljavaju se kao otapala, bilo takvi ili češće u obliku njihovih acetata. Linearni butanol bolje je otapalo od izobutanola, posebno za površinske premaze, pa ga tržište treba u većim količinama. Osim toga, *n*-butanal je polazna kemikalija za proizvodnju 2-etil-heksanola (EH) reakcijom aldolske kondenzacije. U reakciji, koja se provodi pri 80···130 °C u prisutnosti NaOH ili bazične ionsko izmjenjivačke smole, nastaje intermedijer aldol koji gubi vodu spontano i prelazi u nezasićeni aldehid, 2-etil-heksenal. Hidrogenacijom ovog aldehida pri 80···100 °C i 3···10 bara uz katalizator Ni nastaje 2-etil-heksanol (izooktanol).

$$2\ CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow \underset{\text{aldol}}{CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(C_2H_5)CHO}$$

$$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(C_2H_5)CHO \rightarrow \underset{\text{2-etil-heksenal}}{CH_3(CH_2)_2CH{=}C(C_2H_5)CHO} + H_2O$$

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(C_2H_5)CHO + 2\ H_2 \rightarrow \underset{\text{2-etil-heksanol}}{CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH}$$

Ovaj alkohol upotrebljava se naveliko za sintezu različitih estera organskih ili anorganskih kiselina. Primjerice, di-izooktil ftalat (DIOP) poznato je omekšavalo za PVC; 2-etil-heksilakrilat upotrebljava se za proizvodnju premaza (posebno emulzijskih), ljepila, tiskarskih bojila, impregnacijskih sredstava, umrežavala i kao reaktivno otapalo; 2-etil-heksilnitrat poboljšava oktanski broj benzina, a 2-etil-heksilfosfat je aditiv u mazivim uljima. 2-etil-heksanol također se upotrebljava za proizvodnju tenzida (antipjenila, disperzanata i flotacijskih agensa) i kao otapalo za polimerizacijske katalizatore.

Hidrogenacijom izobutanala dobiva se izobutanol. Najvažnija reakcija izobutanala je s formaldehidom u kojoj nastaje neopentilglikol (2,2-dimetil-1,3-propandiol).

$$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{HCHO} (CH_3)_2C(CH_2OH){-}CHO \xrightarrow{HCHO} \underset{\text{neopentilglikol}}{(CH_3)_2C(CH_2OH){-}CH_2OH}$$

Neopentilglikol se upotrebljava za sintezu nezasićenih poliestera da bi se povećala njihova

otpornost prema alkalijama i za sintezu poliestera koji su veziva u praškastim premazima (engl. *powder coating*).

Općenito, okso alkoholi se upotrebljavaju kao otapala i za sintezu omekšavala i tenzida. Omekšavala su obično esteri ftalnog anhidrida i rjeđe adipinske kiseline s alifatskim alkoholima. Dodaju se PVC-u tijekom kompaundiranja, omekšavaju polimer i povećavaju fleksibilnost polimernih lanaca. 2-etil-heksanol dugo je bio najvažniji omekšivački alkohol, ali njegova upotreba stagnira zbog moguće toksičnosti. Ravnolančani alkoholi solvatiraju bolje nego izoalkoholi, imaju bolju omekšavajuću moć i kompatibilnost, ali 2-etil-heksanol se mnogo upotrebljavao zbog niske cijene. Ftalati alkohola većih molekulnih masa imaju bolja visoko temperaturna svojstva i manju hlapljivost.

$C_6 \cdots C_{12}$ olefini hidroformiliraju se u omekšivačke alkohole, a $C_{10} \cdots C_{20}$ olefini u alkohole iz kojih se proizvode biorazgradljivi tenzidi. Najvažniji alkoholi omekšivačkog reda su izodekanol pripremljen od propilena i butilena, te izooktanol i tridekanol pripremljeni od butilen-trimera ili propilen-tetramera. U Velikoj Britaniji omekšavala su se često pripremala od smjese $C_7 \cdots C_9$ alkohola (tzv. „*Alfanola*“) dobivene oksosintezom olefina (pri 180···200 °C i 50 bara) nastalih krekiranjem naftne frakcije poznate kao meki vosak.

Manji dio olefina prevodi se hidroformilacijom u aldehide koji se ne hidrogeniraju, nego se oksidiraju u kiseline. Primjerice, hidroformilacijom 1-oktena pri 100 °C i 5 bara uz katalizator, rodijev klorid s trifenilfosfinskim ili ferocenskim ligandima, dobije se pelargonski aldehid. Oksidacijom aldehida pri 100 °C i 8 bara uz katalizator kobaltov pelargonat nastaje pelargonska kiselina.

$$\underset{\text{1-okten}}{CH_3(CH_2)_5CH = CH_2} \xrightarrow{CO/H_2} \underset{\text{pelargonski aldehid}}{CH_3(CH_2)_7CHO} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{pelargonska kiselina}}{CH_3(CH_2)_7COOH}$$

Pri 75% konverziji aldehida postiže se 96% selektivnost prema pelargonskoj kiselini. Esterifikacijom pelargonske kiseline s pentaeritritolom dobiva se *tetra*-ester, koji se upotrebljava kao sastavnica sintetičkih maziva.

4.4. PROCESI ALKILACIJE

Proces alkilacije, izoalkana s olefinima, kojim se proizvodi alkilat-benzin obrađen je kao katalitički proces u sekundarnoj preradi nafte. Reakcijom alkilacije, osim visokooktanskih goriva, dobivaju se mnoge važne kemikalije i intermedijeri: etilbenzen, dodecilbenzen

sulfonat (DBS), dimetilanilin i drugi. Alkilirani spojevi upotrebljavaju se u organskoj kemijskoj industriji za proizvodnju deterdženata, bojila, eksploziva, međuproizvoda, omekšavala, plastičnih masa, benzina, otapala, maziva, farmaceutskih proizvoda, hipnotika (barbitala), anestetika, antipiretika, alkaloida, antiseptika, mirisa, začina (vanilina), itd.

Vrlo često alkiliraju se aromatski spojevi (najčešće benzen, toluen, ksileni, naftalen, fenoli) i to s olefinima (etilenom, propilenom, butilenom ili višim olefinima). Kao alkilacijski agensi, osim olefina, primjenjuju se alkoholi (metanol, etanol i dr.), alkil halogenidi (najčešće u laboratoriju), alkilsulfati (dimetilsulfat, dietilsulfat), alkilaril halogenidi, alkilni derivati metala itd.
Katalizatori alkilacije su jake anorganske kiseline (H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, HF) i Friedel-Craftsovi spojevi ($AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3) koji s reaktantima u reakcijskoj smjesi daju topljive komplekse pa se proces odvija u homogenoj fazi. Zeoliti također kataliziraju alkilaciju ali u heterogenim uvjetima.

4.4.1. Proizvodnja etilbenzena

Etilbenzen, $C_6H_5{-}C_2H_5$, vrlo je važan predstavnik alkiliranih aromatskih ugljikovodika. Preko 90% etilbenzena proizvodi se alkilacijom benzena etilenom prema sljedećoj egzotermnoj reakciji:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5{-}C_2H_5 \qquad \Delta H = -\ 113\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Danas se upotrebljavaju dva komercijalna postupka proizvodnje: alkilacija benzena u kapljevitoj fazi (homogena kataliza) i alkilacija u plinovitoj fazi (heterogena kataliza). Prvi postupak je stariji i uglavnom primjenjuje $AlCl_3$ katalizator, ali odlaganje otpadne otopine koja sadrži katalizator predstavlja problem. Drugi, noviji postupak koji se primjenjuje od 1970. godine radi s kiselim zeolitnim katalizatorom.

<u>Postupci proizvodnje etilbenzena</u>

1. Alkilacija benzena etilenom u kapljevitoj fazi

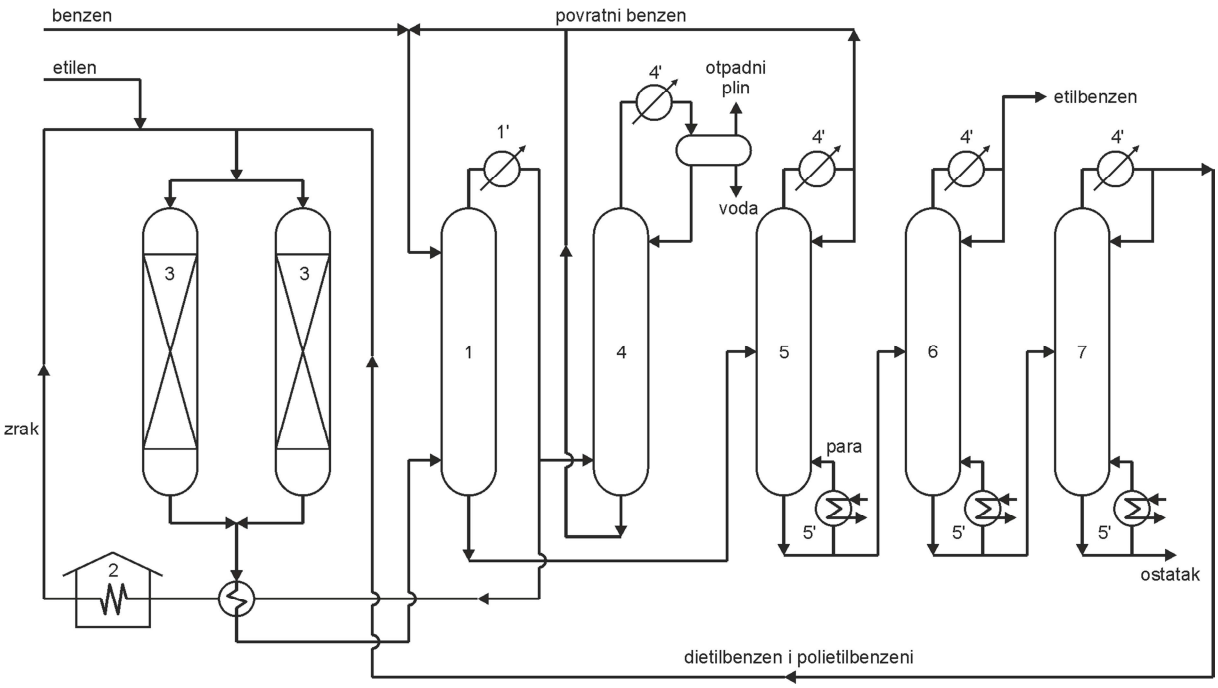
Jedan licencirani postupak alkilacije benzena u kapljevitoj fazi je *Monsantov* proces. Katalitički kompleks je $AlCl_3$ promotiran s HCl koji nastaje tijekom procesa iz razrjeđivača etilen-klorida otopljenog u benzenu. U reaktor u kojemu se nalazi katalizator ulazi osušeni

benzen i etilen očišćen od zraka. Upotrebljava se višak benzena prema etilenu da se poveća iskoristivost na etilbenzenu i smanji nastajanje viših alkilbenzena. Pri procesnim uvjetima, 160···180 °C i tlaku od 1 bara, reaktanti su u kapljevitoj fazi.

Alkilirana kapljevina napušta reaktor, ohladi se i opere vodom da se uklone $AlCl_3$ i HCl. Otpadna struja katalizatora se ne obnavlja. Etilbenzen se nalazi u organskoj fazi koja se prije frakcioniranja pere s alkalijama da se neutralizira zaostala kiselina. Daljnje pročišćavanje etilbenzena provodi se u destilacijskim kolonama. U prvoj koloni pod blagim tlakom odvaja se nereagirani benzen i vraća u reaktor, a sa vrha druge kolone koja radi pri sniženom tlaku izlazi čisti etilbenzen. Teški organski sporedni produkti odlaze u treću kolonu gdje se odvajaju dietilbenzen i polietilbenzeni sa vrha. Ostatak izlazi sa dna kolone i spaljuje se kao gorivo. Polietilbenzeni se odvode u posebni reaktor u kojemu se pri temperaturi ispod 130 °C provodi transalkilacija.

2. Alkilacija benzena etilenom u plinovitoj fazi

Najpoznatiji proces aliklacije benzena u plinovitoj fazi je *Mobil-Badgerov* proces kojim se proizvodi više od 60% ukupne svjetske količine etilbenzena. Proces je prikazan na slici 4.13.



Slika 4.13. Alkilacija benzena etilenom u plinovitoj fazi: 1 − predfrakcionator, 1´ − izmjenjivač topline (proizvodnja niskotlačne pare), 2 − peć, 3 − višecjevni reaktori, 4 − fleš kolona, 4´ − kondenzatori, 5, 6 i 7 − destilacijske kolone, 5´ − parni rebojleri

Svježi benzen i povratni (nereagirani) benzen nakon prolaska kroz predfrakcionator (1) predgriju se u izmjenjivačima topline (1´) i u peći (2) i zajedno s etilenom i recikliranim polietilbenzenima ulaze u višecijevni reaktor (3) s nepokretnim katalizatorom, kristalnim alumosilikatnim zeolitom, ZSM-5. Sastav ulazne smjese podesi se na molni omjer benzena i etilena 7,5 : 1 dok čistoća etilena može biti od 15 do 100% (etilen iz FCC procesa ili razrijeđena etilenska struja). Rad s niskim omjerom benzena i etilena smanjuje dimenzije uređaja i nastajanje sporednih produkata. U reaktoru se pri 400···450 °C i 20···30 bara istovremeno odvijaju reakcije alkilacije benzena i transalkilacije polietilbenzena (npr. dietilbenzen → etilbenzen). Toplina oslobođena egzotermnom reakcijom upotrebljava se za proizvodnju pare ili se reaktor hladi doziranjem hladnog etilena po zonama uzduž reaktora. Proces obično radi s dva reaktora: u jednome se provodi alkilacija, a u drugome se obnavlja katalizatorska površina spaljivanjem koksa zrakom. Obnavljanje se provodi svakih 6···8 tjedana i traje oko 36 sati.

Nereagirani benzen se odvaja od vruće reakcijske smjese sa dna fleš kolone (4) i vraća u reaktor (3). Preostali benzen uklanja se iz reakcijske smjese sa vrha destilacijske kolone (5), kondenzira se u (4´) i recirkulira. Sa dna ove kolone produkt odlazi u destilacijsku kolonu (6) u kojoj se etilbenzen odvaja od teških organskih produkata koji sa dna odlaze u treću destilacijsku kolonu (7). Sa vrha ove kolone destiliraju polietilbenzeni koji se nakon kondenzacije u (4´) vraćaju u reaktor i transalkilacijom prevode u etilbenzen (benzen). Dno destilacijskih kolona (5, 6 i 7) zagrijava se parnim rebojlerima (5´), a ostatak koji izlazi sa dna kolone (7) se spaljuje.

Glavna prednost procesa alkilacije u plinovitoj fazi je što radi s neotrovnim i nekorozivnim katalizatorom koji je manje osjetljiv na nečistoće i ne stvara otpadne struje. Također nisu potrebni uređaji za obnavljanje katalizatora i obradu otpadne struje katalizatora niti visoko legirani materijali za procesne uređaje, što znatno smanjuje cijenu procesa.

Primjena etilbenzena

Etilbenzen je visoko zapaljiva kapljevina vrelišta 136,2 °C. Gotovo sav proizvedeni etilbenzen (99%) dehidrogenira se pri 600···700 °C u stiren, koji se polimerizira u polistiren. Polistiren je četvrti široko primjenjivi polimer po količini proizvodnje, što je i potvrda važnosti etilbenzena za organsku kemijsku industriju. Ostala mala količina etilbenzena upotrebljava se u industriji premaza i proizvodnji bojila kao otapalo, te kao sirovina za proizvodnju dietilbenzena i acetofenona.

Godišnja proizvodnja etilbenzena 2011. godine bila je 25,1 milijuna tona, a do 2020. predviđa se godišnji porast 3,7%.

4.4.2. Dodecilbenzen sulfonat i dimetilanilin

Alkilacijom benzena s dodecenom (tetrapropilenom), pri 46 °C uz katalizator $AlCl_3$, dobiva se dodecilbenzen:

$$\underset{\text{dodecen}}{C_6H_6 + (C_3H_6)_4} \rightarrow \underset{\text{dodecilbenzen}}{C_6H_5{-}C_{12}H_{25}}$$

Dodecilbenzen (linearni alkilbenzen, LAB) vrlo je važna komponenta za sintezu biorazgradivih anionskih deterdženata. Sulfoniranjem se prevodi u dodecilbenzen sulfonsku kiselinu i potom u njenu natrijevu sol, Na-dodecilbenzen sulfonat (DBS) koji je anionska površinski aktivna tvar.

Dimetilanilin se dobiva alkilacijom anilina metanolom:

$$C_6H_5{-}NH_2 + 2\ CH_3OH \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\ H_2O$$

Ovaj alkilirani spoj vrlo je važan intermedijer za sintezu bojila (npr. malahit zelenog, kristal violeta), eksploziva i nekih farmaceutskih preparata, a upotrebljava se kao očvršćivalo poliestera i vinilesterskih smola.

4.5. PROCESI HALOGENIRANJA

Halogeniranje je proces u organsko-kemijskoj sintezi kojim se halogeni element uvodi u molekulu organskog spoja. Halogen 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 primjerice u proizvodnji plastičnih masa, umjetnih vlakana, insekticida, herbicida i pesticida, otapala i dr.
Reakcije halogeniranja mogu se razvrstati u nekoliko tipova, ali najvažnije su:

- uvođenje halogena (X) u molekulu supstitucijom vodika, heteroatoma ili funkcionalne skupine. Halogenirajući agens je elementarni halogen ili neki spoj koji sadrži halogen.

$$RH + X_2 \rightarrow R{-}X + H{-}X$$

- adicija elementarnog halogena ili halogenih spojeva na nezasićene veze organske molekule što je uz supstituciju tehnički najvažniji postupak dobivanja organskih halogenih spojeva:

$$CH_2{=}CH_2 + X_2 \rightarrow X{-}CH_2{-}CH_2{-}X$$

- uvođenje halogena u molekulu uz cijepanje C−C veze, npr. klorolizom:

$$CH_3(CH_2)_3CH_2Cl \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + C_2Cl_6 + CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$$

- dehidrohalogeniranje, proces u kojemu se tijekom ili nakon uvođenja halogena odcjepljuje halogenvodik:

$$CH_2{=}CH_2 + X_2 \rightarrow X{-}CH_2{-}CH_2{-}X \rightarrow CH_2{=}CH{-}X + HX$$

- halogeniranje uz sintezu, proces u kojemu se molekula koja sadrži halogen povezuje s drugom molekulom tvoreći halogenirani spoj, npr. sinteza DDT-a:

$$Cl_2CH{-}CHO + 2\ C_6H_5Cl \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}CH(CHCl_2){-}C_6H_4{-}Cl + H_2O$$

<u>Mehanizam, termodinamika i kinetika halogeniranja</u>

Supstitucija vodika iz alkana halogenim elementom radikalna je lančana reakcija koja obuhvaća stupnjeve inicijacije, propagacije i terminacije. Inicijacija je toplinska i započinje pri 250···400 °C ili je izazvana djelovanjem UV-zraka.

$X_2 \rightarrow 2\ X\cdot$ inicijacija

$X\cdot + R{-}H \rightarrow H{-}X + R\cdot$

$R\cdot + X_2 \rightarrow R{-}X + X\cdot$ propagacija

$X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$ terminacija

$R\cdot + R\cdot \rightarrow R_2$

$R\cdot + X\cdot \rightarrow R{-}X$

Promjena entalpije (ΔH) u reakcijama supstitucije ovisi o halogenu. Reakcija je egzotermna za sve halogene osim joda, a najviše za fluor.

Reakcije adicije halogena odvijaju se ionskim mehanizmom preko karbonium iona:

$H_2C{=}CH_2 + Br{-}Br \rightarrow {}^{+}CH_2{-}CH_2{-}Br + Br^-$

$Br^- + {}^{+}CH_2CH_2{-}Br \rightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$

U uvjetima pogodnim za nastajanje slobodnih radikala (npr. uz tragove peroksida) adicija je lančana reakcija i sve adicije halogena, od fluora do joda, su egzotermne. Primjerice ΔH kloriranja ima vrijednost -183,3 kJ mol^{-1}, a jodiranja -40,2 kJ mol^{-1}.

Najčešća reakcija halogeniranja je kloriranje koje se u praksi provodi elementarnim klorom, klorovodikom ili drugim spojevima klora, kao što su npr. fosforkloridi (PCl_3, PCl_5, $POCl_3$), tionilklorid ($SOCl_2$), sulfurilklorid (SO_2Cl_2), fozgen ($COCl_2$), benzotriklorid ($C_6H_3Cl_3$) i dr.

Najčešća je reakcija alkana s elementarnim klorom u plinovitoj fazi. Brzina reakcije kloriranja, nakon što je inicirana, ovisi samo o molnom sastavu smjese u skladu s mehanizmom kloriranja. Pri određenim omjerima alkana i klora reakcija je toliko brza da zbog nedovoljnog odvođenja topline dolazi do pregrijavanja, pa čak i samozapaljenja ili detonacije smjese. Prilikom projektiranja postrojenja za svaki određeni slučaj treba stoga utvrditi granice sigurnoga rada. Reakcija se kontrolira i često usporava tako da se provodi s velikim suviškom alkana ili se reakcijska smjesa razrijedi dušikom, odnosno nekim za tu reakciju inertnim plinom.

4.5.1. Halogeniranje metana

4.5.1.1. Proizvodnja metil-klorida

Metil-klorid (klormetan), CH_3Cl, komercijalno se proizvodi kloriranjem metana i hidrokloriranjem metanola. Postupak kloriranja metana manje se upotrebljava i u opadanju je jer uz metil-klorid nastaje znatna količina viših kloriranih derivata metana, a otpad sadrži klor. Postupak je privlačan samo tamo gdje su dostupni izvori jeftinog CH_4 i Cl_2.
Drugi postupak ima rastući značaj jer je sirovina jeftina, a za kloriranje se upotrebljava HCl koji je sporedni produkt u mnogim kemijskim reakcijama. Kloriranjem metanola nastaje samo metil-klorid pa nije potrebno njegovo skupo odvajanje od viših kloriranih metana. Proizvodnja se može organizirati na bilo kojoj lokaciji zbog lakog skladištenja CH_3OH.
Budući da je u postupku hidrokloriranja metanola HCl reaktant, a u postupku kloriranja metana sporedni produkt, razvijen je integrirani postupak proizvodnje kloriranih metana uz minimalno nastajanje sporednih produkata.

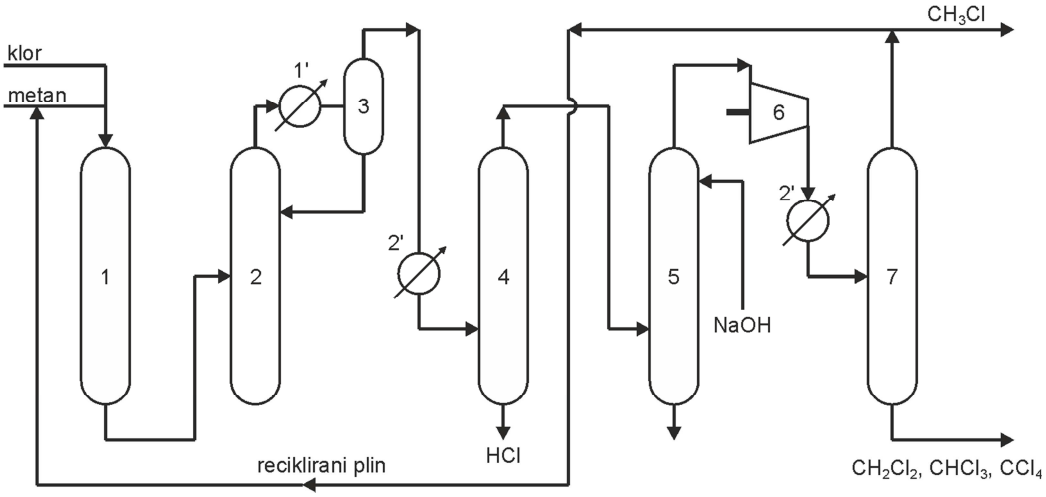
<u>Postupci proizvodnje metil-klorida</u>

1. Kloriranje metana

U reakciji metana s klorom dobiva se smjesa kloriranih derivata metana: (mono)klormetan, diklormetan, triklormetan i tetraklormetan. Sastav nastalog produkta kloriranja ovisi o omjeru Cl_2 i CH_4 u reakcijskoj smjesi. Ako se želi proizvesti samo klormetan mora se upotrijebiti višak CH_4 prema kloru.

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Reakcija se može izvoditi toplinski ili uz UV zračenje. Proces je prikazan na slici 4.14.



Slika 4.14. Kloriranje metana u metil-klorid: 1 − reaktor, 1´ − kondenzator, 2 − kolona za hlađenje, 2´ − hladnjak, 3 − praonik plinova, 4 − apsorber HCl, 5 − kolona za neutralizaciju kiseline, 6 − kompresor, 7 − destilacijska kolona za CH_3Cl

Predgrijani metan i klor molnog omjera 1,7 : 1 uvode se u reaktor (1). Reakcija kloriranja metana provodi se pri 360 °C i atmosferskom tlaku uz katalizator djelomično reducirani CuO na plovučcu. Ako u reakcijskoj smjesi ima dovoljno klora reakcija će se nastaviti kloriranjem monoklormetana do diklormetana, itd. Plinovi koji izađu iz reaktora (1) hlade se u koloni (2), i kondenziraju u (1´), operu se sa CH_3Cl u praoniku (3) i ohlade u hladnjaku (2´). U apsorberu (4) od produkta se odvoji HCl prolaskom kroz smjesu vode i kiseline. Slijedi neutralizacija tragova kiseline i sušenje plinova kaustičnom sodom u koloni (5). Osušeni plinovi tlače se u kompresoru (6), ohlade u hladnjaku (2´) i destiliraju pod tlakom u koloni (7). Sa vrha kolone odvoji se metil-klorid kao produkt kloriranja. Dio odvojenog CH_3Cl i nereagirani metan vraćaju se u reaktor (1). Sa dna kolone (7) izlazi smjesa viših kloriranih derivata metana koji se iz smjese odvajaju kroz niz destilacijskih kolona prema njihovim vrelištima. Vrelišta kloriranih derivata CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ i CCl_4 redom su - 24, 40, 61 i 77 °C.

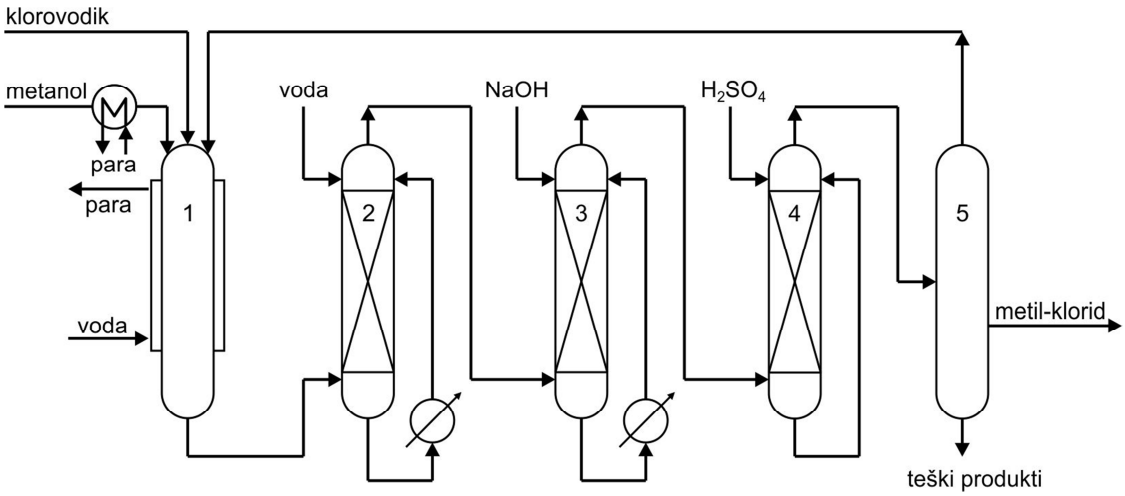
2. Hidrokloriranje metanola

Montecatinijev proces hidrokloriranja metanola (*Vulkan*) provodi se u plinovitoj ili u kapljevitoj fazi prema reakciji:

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

U početku se primjenjivao postupak hidrokloriranja metanola u kapljevitoj fazi pri 150 °C i umjerenom tlaku kataliziran 70% otopinom $ZnCl_2$, ali i bez katalizatora pri 130···160 °C. Budući da je iskoristivost u oba postupka koja se provode u kapljevitoj fazi niska, prednost se daje procesu hidrokloriranja metanola u plinovitoj fazi koji je prikazan na slici 4.15.

Metanol visoke čistoće (99,9%) ispari prolaskom kroz izmjenjivač topline prije miješanja s klorovodikom, koji se upotrebljava u malom suvišku da se smanji nastajanje sporednog produkta, dimetiletera. Reaktanti ulaze u višecijevni reaktor (1) napunjen Al_2O_3 katalizatorom u kojemu se pri 300···350 °C i 3···6 bara provodi kloriranje u plinovitoj fazi. Toplina oslobođena egzotermnom reakcijom kloriranja upotrebljava se za zagrijavanje sirovine. Reakcijski plinovi koji izlaze sa dna reaktora hlade se u koloni (2) i hladnjaku (2´), a u kontaktu s vodom nastaje razrijeđena kloridna kiselina. Plinovi se zatim suše s kaustičnom sodom u koloni (3). Glavnina vode i kiseline kondenziraju prolaskom kroz hladnjak (2´). U praoniku (4) iz plinovitog metil-klorida uklanjaju se male količine sporednog produkta dimetiletera i zaostala voda pomoću 96% H_2SO_4. Ostali plinovi tlače se i destiliraju u koloni (5) pri 20 bara da se dobije čisti metil-klorid. Sa vrha kolone odvaja se nereagirani metanol koji se vraća u reaktor (1), a sa dna kolone izlaze teški sporedni produkti.
Da bi se produljio vijek trajanja katalizatoru čiji je život obično 1···2 godine, sirovina ne smije sadržavati nečistoće, a nastajanje naslaga koksa na katalizatoru smanjuje se dodatkom male količine kisika.



Slika 4.15. Hidrokloriranje metanola u plinovitoj fazi: 1 − višecjevni reaktor, 2 − kolona za hlađenje, 2´ − hladnjaci, 3 − kolona za sušenje plinova, 4 − praonik, 5 − destilacijska kolona

Primjena metil-klorida

Metil-klorid je bezbojan plin bez mirisa, jako je eksplozivan i zapaljiv. Donja granica zapaljivosti u smjesi sa zrakom je 8,1 vol. % a gornja 17,2 vol. %.

Metil-klorid se upotrebljava za dobivanje monomera iz kojega se proizvodi polimer polisiloksan. Reakcijom metil-klorida pri 200 °C sa silicijem na kojemu je raspršen sloj bakra (oko 10 %) dobiva se dimetil-diklor-silan koji hidracijom prelazi u dimetil-dihidroksi-silan.

$$2\ CH_3Cl + Si(Cu) \rightarrow \underset{\text{dimetil-diklor-silan}}{(CH_3)_2SiCl_2} + Cu$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{dimetil-dihidroksi-silan}}{(CH_3)_2Si(OH)_2} + 2\ HCl$$

Polimerizacijom dimetil-dihidroksi-silana dobiva se polimer polisiloksan (silikon). Silikoni su anorgansko-organski polimeri vrlo otporni prema kemijskim agensima i jako su hidrofobni. Ovisno o stupnju polimerizacije silikoni se proizvode kao silikonska ulja, silikonske masti, čvrste silikonske smole plastomernih i elastomernih svojstava.

Osim za proizvodnju silikona metil-klorid se primjenjuje kao otapalo, u butilnoj gumi, herbicidima, za proizvodnju metil-celuloze i za sintezu kvaternih amina. Ranije se metil-klorid upotrebljavao za proizvodnju tetrametilolova, antidetonatora za motorne benzine.

4.5.1.2. Metilen-diklorid

Metilen-diklorid (diklormetan), CH_2Cl_2, najvažniji je klorirani derivat metana. Proizvodi se kloriranjem metana ili metil-klorida u plinovitoj fazi:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

Ovim procesom nastaje smjesa kloriranih produkata, a da bi se dobila optimalna iskoristivost na CH_2Cl_2 u reakciji se mora upotrijebiti veliki višak metana ili metil-klorida prema kloru.

Klormetani se mogu također proizvesti i oksikloriranjem metana (*TRANSCAT* proces):

$$CH_4 + HCl + O_2 \rightarrow CH_3Cl + \text{viši klorirani derivati metana} + H_2O$$

Sastav nastalog produkta, smjese kloriranih metana, ovisi o stupnju konverzije metana i stupnju primijenjene recirkulacije.

Diklormetan je kapljevina vrelišta 39,8 °C. Zapaljive granice u smjesi sa zrakom su: donja 12 vol. % i gornja 19 vol. %. Polovina proizvedenog diklormetana troši se kao otapalo za odmašćivanje (30···35%) i uklanjanje organskih bojila, a 20% kao ekstrakcijsko otapalo za plastiku i sredstvo za ekspandiranje u proizvodnji poliuretanskih pjena. U propelent smjesama za aerosole diklormetan služi kao sredstvo za istjerivanje, ali izbacuje se iz upotrebe zbog ekoloških razloga.

4.5.1.3. Triklormetan

Sirovina za proizvodnju triklormetana (kloroforma), $CHCl_3$, je metan ili metanol. Od svih kloriranih metana kloroform se najmanje upotrebljava. Najveća količina kloroforma troši se za dobivanje difluor kloro metana (fluorougljika 22) koji je prekursor (prethodnik) u proizvodnji poli(tetrafluoroetilena) (PTFE, teflona):

$$2\ CHCl_3 + 2\ HF \rightarrow 2\ CHClF_2 \rightarrow F_2C{=}CF_2 + 2\ HCl$$

$$n\ F_2C{=}CF_2 \rightarrow \underset{\text{PTFE}}{-(F_2C-CF_2)_n-}$$

Teflon je kristalan polimer (93···98%) tališta 330 °C. Svojstva mu se ne mijenjaju u temperaturnom području od -100 do 250 °C, a postojan je i prema kemijskim tvarima. Pripada skupini polimernih materijala najveće toplinske i kemijske postojanosti i velike čvrstoće i veoma je dodar električni izolator. Najviše se rabi u kemijskoj procesnoj industriji (50%) za oblaganje reaktora i uređaja, visokotemperaturnih električnih vodiča, za izradu brtvi, cjevovoda, medicinskih instrumenta i kao čvrsto mazivo. Nedostatak mu je visoka cijena.
Kloroform se upotrebljava u farmaceutskoj industriji, ali i za pripremu eksploziva. Mala količina kloroforma služi za proizvodnju orto mravljih estera koji su se ranije koristili kao anestetici. CH_3Cl je odlično otapalo, ali se zbog okoliša u kojemu se gomilaju klorirani spojevi zamijenjuje drugim otapalima.

4.5.1.4. Tetraklormetan

Tetraklormetan, CCl_4, također se upotrebljava za proizvodnju kloriranih i fluorokloriranih metana (90%), pretežito CCl_3F i CCl_2F_2 poznatih pod nazivom freoni.

$$CCl_4 + 2\ HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2\ HCl$$

Freoni su zbirno ime za više vrsta plinova, fluorovih i klorovih derivata metana i etana, koji su se upotrebljavali ili se upotrebljavaju u rashladnim uređajima. Freon 12, CF_2Cl_2, nekada je bio najčešće upotrebljavani plin u rashladnim sustavima, ali je njegova upotreba zabranjena Montrealskim protokolom 1987. jer u atmosferi oštećuje ozonski omotač. Zamijenjen je Freonom 22, $CHClF_2$, koji znatno manje oštećuje ozonski omotač, ali je isto izbačen iz upotrebe. Od 1990. godine u rashladnim sustavima upotrebljava se 1,1,1,2-tetrafluorirani etan (Freon 134a) koji ne sadrži klor i ne utječe na ozonski omotač.

4.5.2. Proizvodnja vinil-klorida

Prva tehnička proizvodnja vinil-klorida, $H_2C{=}CHCl$, bazirana na reakciji adicije klorovodika na acetilen, provodila se pri 140···200 °C i 1···3 bara kroz 1 sekundu, uz katalizator $HgCl_2$ impregniran na granulama aktivnog ugljena:

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow H_2C{=}CHCl \qquad \Delta H = -\,99\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Acetilen se dobivao iz CaC_2, a HCl iz klora i vodika. Konverzija acetilena u vinil-klorid iznosila je 96···97%, a selektivnost vinil-klorida 98%. U ovoj reakciji nastaju neznatne količine sporednih produkata, acetaldehida ($CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$) i 1,1-dikloretana ($CH_2{=}CHCl + HCl \rightarrow CH_3CHCl_2$) pa je odvajanje vinil-klorida bilo relativno jednostavno. Nepetrokemijski acetilen kasnije je zamijenjen petrokemijskim acetilenom. Međutim, kada je petrokemijski etilen postao znatno jeftinija sirovina od petrokemijskog acetilena proizvodnja vinil-klorida iz acetilena je napuštena i od 1970. godine etilen je gotovo sasvim zamijenio acetilen.

U Hrvatskoj je 1950. god. u Kaštel-Sućurcu proradilo prvo postrojenje (ex „Jugovinil“) za proizvodnju vinil-klorida i PVC-a na bazi nepetrokemijskog acetilena. Kasnije se prešlo na petrokemijske sirovine, ali je proizvodnja obustavljena 1990. god. zbog ekoloških razloga. Međutim, značenje vinil-klorida kao univerzalnog monomera za proizvodnju homo-, ko- i terpolimera stalno raste. Vinil-klorid se nalazi na listi 20 kemikalija koje se u svijetu najviše proizvode. Svjetska proizvodnja 2010. godine iznosila je 47 milijuna tona. Za razdoblje od 2015. do 2020. predviđen je godišnji porast potražnje za vinil-kloridom 3,7%. Najveći potrošač vinil-klorida u svijetu (oko 39%) u 2015. godini bila je Kina.

Postupci dobivanja vinil-klorida iz etilena

Danas se 95% vinil-klorida proizvodi toplinskim cijepanjem 1,2-dikloretana (DKE-a), koji se iz etilena može dobiti na dva načina:

1. u kapljevitoj fazi adicijom klora na etilen pri 40···70 °C i 4···5 bara uz katalizator $FeCl_3$,$CuCl_2$ ili $SbCl_3$ otopljen u DKE-u (stariji postupak)

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl \qquad \Delta H = -\ 180\ \text{kJ mol}^{-1}$$

2. u plinovitoj fazi oksikloriranjem etilena pri 220···240 °C i 2···4 bara uz katalizator $CuCl_2$-KCl na Al_2O_3 (moderniji postupak)

$$CH_2{=}CH_2 + 2\ HCl + 0{,}5\ O_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl + H_2O \qquad \Delta H = -\ 239\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Proizvodnju dikloretana postupkom oksikloriranja prve su započele kompanije Goodrich, Dow i Monsanto 1964. godine. Jako egzotermna reakcija oksikloriranja etilena uz kisik (ili zrak) provodi se u reaktoru s fluidizirajućim ili nepokretnim katalizatorom, a iskorištenje i selektivnost su 98···99%, odnosno 93···98%.

Bez obzira je li DKE proizveden prvim ili drugim postupkom slijedi njegovo dehidrokloriranje. Reakcija je endotermna i provodi se u plinovitoj fazi kao toplinsko cijepanje u trajanju 10···20 s pri 450···550 °C i 1···40 bara ili pri 300···400 °C uz katalizator, plovučac ili ugljik impregniran s $BaCl_2$ ili $ZnCl_2$:

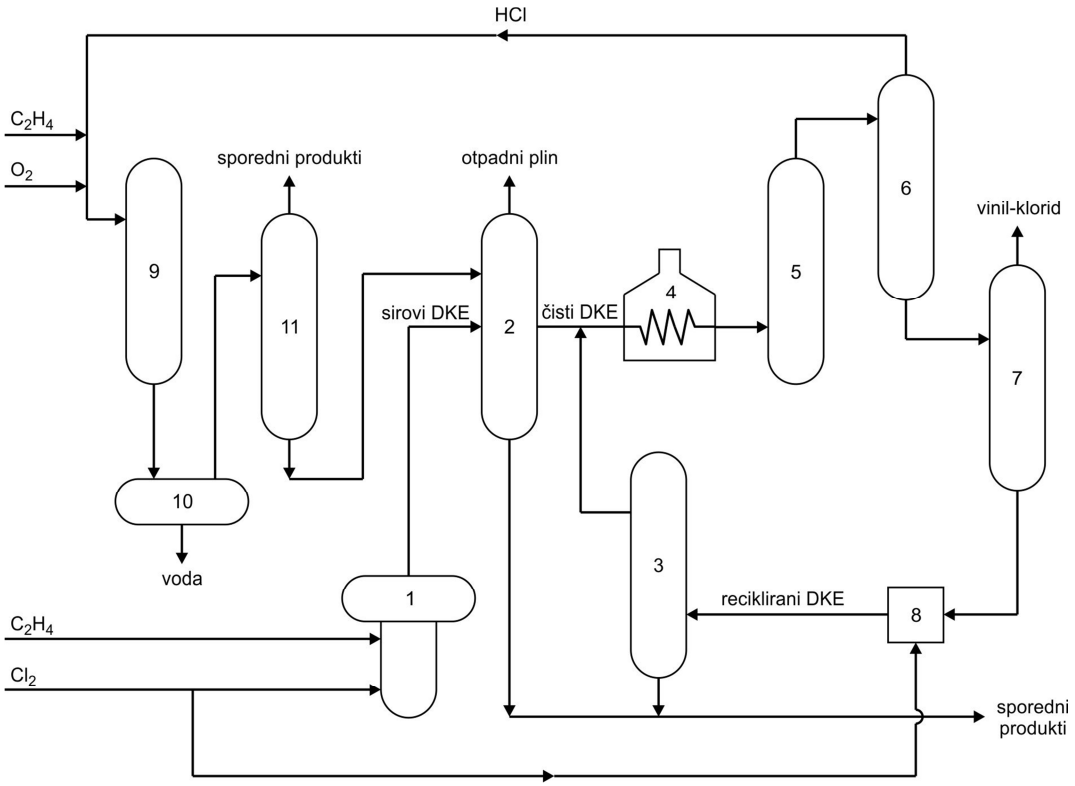
$$ClCH_2{-}CH_2Cl \rightarrow H_2C{=}CHCl + HCl \qquad \Delta H = 71\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Osim vinil-klorida ovom reakcijom nastaje i velika količina korozivnog klorovodika koju je teško prodati, a njegovo odlaganje predstavlja ekološki i ekonomski problem. Srećom, problem je riješen modernom proizvodnjom vinil-klorida intergriranim postupkom koji se danas provodi preko tri stupnja:

1. kloriranje etilena u kapljevitoj ili plinovitoj fazi
2. krekiranje (dehidrokloriranje) dikloretana u vinil-klorid u plinovitoj fazi
3. oksikloriranje etilena u plinovitoj ili kapljevitoj fazi uz O_2 i HCl

HCl koji nastaje krekiranjem dikloretana u 2. stupnju procesa upotrebljava se u 3. stupnju kao reaktant za oksikloriranje etilena. Toplina potrebna za endotermnu reakciju dehidrikloriranja

osigurava se egzotermnom reakcijom oksikloriranja. Dakle, u procesu se iskorištavaju sporedni produkt HCl i toplina egzotermne reakcije. To je bio razlog zbog kojega je rješenju integriranog tehnološkog procesa proizvodnje vinil-klorida dodijeljena nagrada *Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award* 1983. godine. Integrirani proces proizvodnje prikazan je na slici 4.16.



Slika 4.16. Integrirani postupak proizvodnje vinil-klorida: 1 − reaktor za kloriranje, 2 i 3 − destilacijske kolone, 4 − pirolitička peć, 5 – kolona za hlađenje, 6 − destilacijska kolona za odvajanje HCl, 7 − destilacijska kolona za odvajanje vinil-klorida, 8 − odvajanje neregiranog DKE-a, 9 − reaktor za oksikloriranje, 10 − praonik DKE-a, 11 − sušenje DKE-a

U reaktoru (1) provodi se adicijsko kloriranje etilena pri 40···70 °C, a reakcijska temperatura održava se hlađenjem reaktora. Sirovi DKE iz reaktora odvodi se u destilacijsku kolonu (2). Sa vrha kolone odvaja se otpadni plin, sa dna sporedni produkti, a čisti DKE odvodi se u pirolitičku peć (4) gdje se dehidroklorira. Izlazni plinovi iz peći naglo se ohlade u koloni (5) da se spriječi daljnje nastajanje sporednih produkata, posebno koksa, i odlaze u destilacijsku kolonu (6). Vinil-klorid i nereagirani DKE sa dna kolone odlaze u destilacijsku kolonu (7), a HCl sa vrha kolone odvodi se u reaktor za oksikloriranje (9). Vinil-klorid se u koloni (7) odvaja od ostataka nereagiranog DKE-a i sporednih produkata, a dalje se pročišćava ekstrakcijskom destilacijom s acetonitrilom. DKE se odvoji od sporednih produkata u

odvajaču (8) i nakon toga ulazi u destilacijsku kolonu (3) gdje se iz recikliranog DKE-a prije njegovog povratka u peć (4) uklone sporedni produkti.
U reaktoru (9) provodi se oksikloriranje etilena kisikom iz zraka uz HCl. Dobiveni DKE sa dna reaktora odlazi na pranje vodom u (10), a zatim se suši u koloni (11). Osušeni DKE pridodaje se DKE-u iz reaktora (1) te se zajedno pročišćavaju u destilacijskoj koloni (2). Prije odlaska na dehidrokloriranje u peć (4) čisti DKE miješa se s recikliranim dikloretanom.

Alternativi postupak „zbrinjavanja“ klorovodika, sporednog produkta razgradnje dikloretana, je elektroliza klorovodika kojom se proizvodi klor potreban za kloriranje etilena. Zbrinjavanje HCl može se provesti također *Shell-Deaconovim* postupkom tako da se plinoviti HCl ili vodena otopina HCl oksidira pri 350···400 °C uz katalizatorski sustav ($CuCl_2$, KCl i mješavina rijetkih zemalja) pri čemu nastaju klor i voda:

$$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

Iako je Deacon još 1858. god. otkrio da se HCl može oksidirati zrakom preko briketa natopljenih u $CuCl_2$, postupak nema tehničku primjenu.

Ostali postupci dobivanja vinil-klorida

Osim što se traže rješenja za zbrinjavanje velikih količina sporednog produkta, klorovodika, stalno se istražuju i nove mogućnosti proizvodnje vinil-klorida ili se poboljšavaju one poznate. Primjerice:
1. Proces proizvodnje vinil-klorida jednostupanjskim izravnim supstitucijskoim kloriranjem etilena čime se preskače nastajanje međuprodukta 1,2-dikloretana. U patentnoj literaturi predloženi su katalizatori $PtCl_2$-$CuCl_2$ za proces u plinovitoj fazi i talina $PtCl_2$ za kapljevitu fazu. Proces se provodi pri višim temperaturama pa su pojačane i sporedne reakcije.
2. Umjesto etilena, kao ishodnu sirovinu za proizvodnju vinil-klorida, pokušava se primijeniti etan da se smanje troškovi vezani za sirovinu i da proizvodnja ne ovisi o parnom krekiranju.
Postupak *neizravne konverzije* etana u vinil-klorid testiran je 1998. u Njemačkoj (1000 t/god.) u pilot postrojenju u Wilhelmshavenu, ali do sada nije komercijaliziran. Kloriranjem etana dobiju se HCl i monokloretan koji se dehidroklorira u etilen i HCl. Etilen se dalje klorira u DKE, a ovaj dehidroklorira u vinil-klorid. Katalizator je vruća talina Cu-oksida i $CuCl_2$.

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HCl$$

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl$$
$$ClCH_2{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$$

Izravna konverzija etana u vinil-klorid provodi se kloriranjem etana, oksikloriranjem etana ili oksidativnim kloriranjem etana.

$$CH_3{-}CH_3 + 2\ Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CHCl + 3\ HCl$$
$$CH_3{-}CH_3 + HCl + O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCl + 2\ H_2O$$
$$4\ CH_3{-}CH_3 + 3\ O_2 + 2\ Cl_2 \rightarrow 4\ CH_2{=}CHCl + 6\ H_2O$$

Svi procesi su visokotemperaturni, a preporučeni su katalizatori sastavljeni od bakra i kalijevog klorida. Iskorištenje na vinil-kloridu po prolazu kroz reaktor je nisko (20···50%) radi sprječavanja nastajanja velike količine sporednih produkata: etilena, etil-klorida i 1,2-dikloretana. Međutim, uz pomoć specijaliziranih katalizatora, u optimiranim uvjetima proizvodnje postiže se konverzija etana u oksiklorirajućoj reakciji veća od 96%. U ICI-jevom postupku katalizator je metalno srebro sa solima mangana ili lantana impregniranim na zeolitu. Produkti su vinil-klorid, H_2O i HCl. Postiže se konverzija iznad 95%, ali je selektivnost prema vinil-kloridu samo oko 50%.

Primjena vinil-klorida

Vinil-klorid se uglavnom primjenjuje kao monomer i komonomer za proizvodnju poli(vinil-klorida) i poli(vinil-klorid-co-vinil-acetata). Najviše PVC-a preradi se u cijevi, građevinsku stolariju, plastične profile, filmove i folije, podove, kabele i kabelske obloge, premaze za automobilsku industriju, medicinske proizvode (vrećice za infuziju i tranfuziju) i razne druge proizvode za široku potrošnju.

Vinil-klorid i 1,2-dikloretan polazne su sirovine za proizvodnju viniliden-klorida, monomera za poli(viniliden-klorid). Neznatna količina vinil-klorida upotrebljava se kao osnova za proizvodnju brojnih kloriranih derivata etana i etilena, koji se upotrebljavaju kao otapala i ekstrakcijska sredstva. 1,2-dikloretan služi također kao otapalo za smole, asfalt, bitumen i kaučuk, te kao ekstrakcijsko sredstvo za masti i ulja.

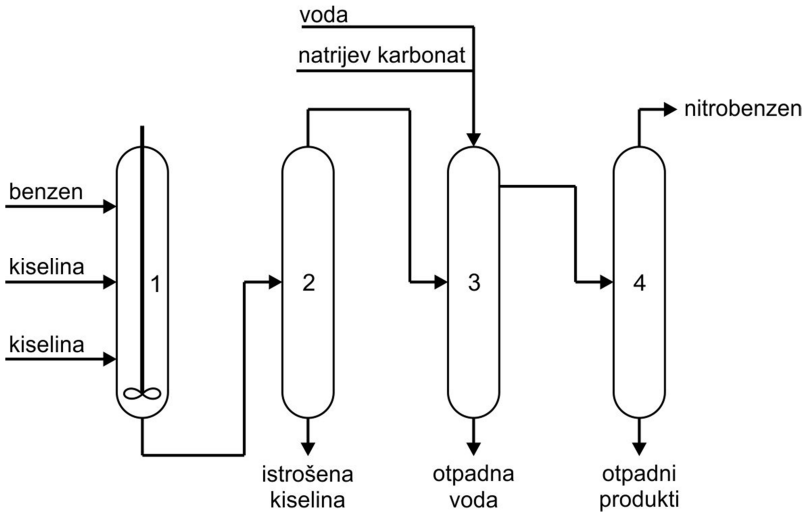
4.6. PROCESI NITRIRANJA

Nitriranje je reakcija uvođenja jedne ili više nitro skupina ($-NO_2$) u molekulu nekog spoja. Proizvodi nitriranja su otapala, bojila, farmaceutski preparati, eksplozivi, intermedijeri za

pripremu drugih spojeva, a naročito amina redukcijom. Za nitriranje se upotrebljavaju dimeća, koncentrirana i razrijeđena HNO_3, smjesa HNO_3 i H_2SO_4 (ili anhidrida octene kiseline, H_3PO_4 i kloroforma), N_2O_5 i N_2O_4. Nitriranje je jako egzoterman proces i tijekom njegovog provođenja treba odvoditi reakcijsku toplinu.

4.6.1. Proizvodnja nitrobenzena

Nitrobenzen, $C_6H_5{-}NO_2$, je spoj važan kao prekursor za proizvodnju bojila. Komercijalno se proizvodi nitriranjem benzena šaržnim ili kontinuiranim procesom, pri čemu je kontinuirani proces u prednosti. Proces nitriranja benzena prikazan je na slici 4.17.



Slika 4.17. Nitriranje benzena u nitrobenzen: 1 − reaktor za nitriranje, 2 − odjeljivač, 3 − praonik, 4 − destilacijska kolona

Nitriranje se provodi u cijevnim reaktorima kontinuiranim procesom. „Kiselina za nitriranje“ (27···32 mas. % HNO_3, 56···60 mas. % H_2SO_4 i 8···17 % mas. % H_2O) šaržira se postupno u nekoliko kaskadnih reaktora (nitratora) s miješanjem (1) u kojima je benzen. Omjer kiseline i benzena treba biti takav da se sva HNO_3 utroši reakcijom. Glavna reakcija u ovom procesu koji se provodi pri 50 °C je:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -\ 117\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Reakcijska toplina uklanja se iz reaktora (1) rashladnim cijevima. Ako se miješanje reaktanata osigurava turbulentnim protjecanjem, reakcijsko vrijeme nitriranja je kraće, kontrola

temperature je djelotvornija, a manji volumeni reaktanata smanjuju rizik od eksplozije. Mnoga postrojenja propuhuju se dušikom da se poboljša sigurnost rada postrojenja. Nakon završetka nitriranja, neutrošena kiselina i nitrobenzen odvode se iz reaktora u odjeljivač (separator) (2), gdje se odvoje dva sloja. Donji sloj je istrošena kiselina koja se ispušta sa dna separatora, obnavlja se i vraća u proces. Gornji sloj je sirovi nitrobenzen koji se u nizu praonika (3) pere vodom i natrijevim karbonatom i ponovno vodom da se ukloni zaostala kiselina. Otpadna voda izlazi sa dna praonika, a nitrobenzen sa vrha praonika pročišćava se u destilacijskoj koloni (4).

Ako se nitriranje izvodi pri 120···160 °C, višak vode iz reakcijskih produkata može se ukloniti kao azeotrop s benzenom. Istrošena kiselina reagira sa svježim benzenom da se ukloni sva zaostala dušična kiselina i nitrobenzen. Otpadni plinovi operu se prije spaljivanja.

U kompaniji American Cyanamid razvijen je adijabatski postupak nitriranja benzena koji iskorištava toplinu reakcije. Sirovina ulazi u cijevni reaktor gdje se zadrži 4 minute pri 60···80 °C uz snažno miješanje. Izlazna temperatura je 120 °C. Proces je ekonomičan zbog toga što se umjesto koncentrirane može upotrijebiti slabija kiselina, a reakcijska toplina gotovo je dostatna da nastali nitrobenzen ispari što rezultira značajnom uštedom energije. Voda i benzen uklone se kao azeotrop, a benzen se recirkulira. Konačno pročišćavanje nitrobenzena provodi se vakuumskom destilacijom.

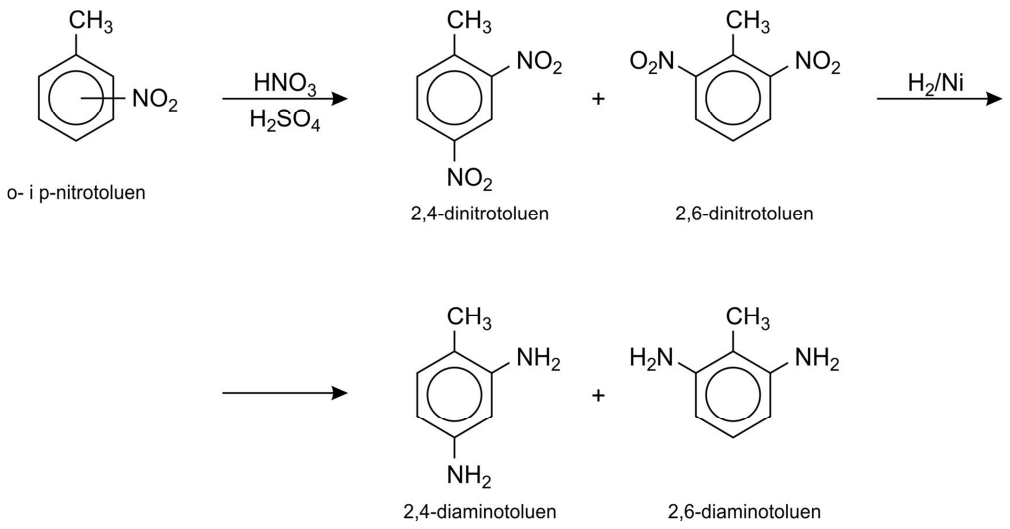
Primjena nitrobenzena

Nitrobenzen je žuta uljasta kapljevina vrelišta 210 °C. Najviše, 90···95% proizvedenog nitrobenzena upotrebljava se za proizvodnju anilina iz kojega se sintetiziraju bojila, lijekovi i kemikalije potrebne za industriju gume. Nitrobenzen također služi za izradu eksploziva, kao inertno otapalo u Friedel-Craftsovim reakcijama, za depolimerizaciju gume i kao sastojak pasti za poliranje cipela i podova. Nekad se upotrebljavao kao jeftini parfem u sapunima i kozmetičkim preparatima, ali sada više ne.

4.6.2. Proizvodnja nitrotoluena

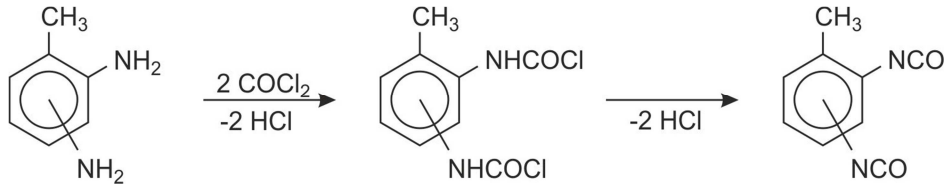
Nitriranje toluena u dinitrotoluen (DNT) izvodi se slično kao nitriranje benzena, ali uz slabiju „kiselinu za nitriranje“ koja može sadržavati do 23% vode. U prvom stupnju nitriranja dobiva se smjesa izomera nitrotoluena, 65% *orto*, 31% *para* i 4% *meta*. Daljnjim nitriranjem nastaje

šest mogućih dinitrotoluenskih izomera i to: 2,4-izomera 74···76% i 2,6-izomera oko 19···21% dok su koncentracije četiriju ostalih izomera minimalne. Koncentracija kiseline za nitriranje brižljivo se kontrolira tako da nastaje vrlo malo trinitroizomera.

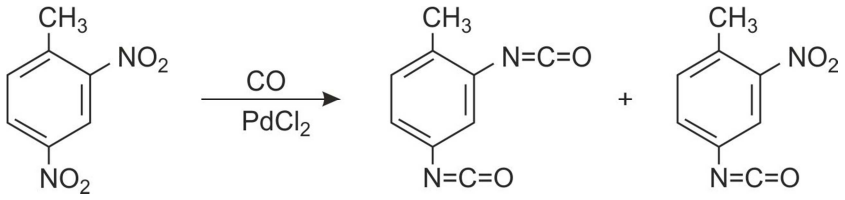


Daljnjim nitriranjem dinitrotoluena nastaje trinitrotoluen (TNT), poznati eksploziv. TNT je sigurniji eksploziv od pikrinske kiseline jer s metalima ne nastaju soli osjetljive na detonaciju, a ima i niže talište (80 °C) pa se može u rastaljenom stanju prikladno puniti u ljuske (engl. *shells*). Za civilne eksplozive (miniranje i sl.) prednost se inače daje amonijevom nitratu, NH_4NO_3.

Aminacijom dinitrotoluena nastaju izomeri diaminotoluena iz kojih se reakcijom s fosgenom ($COCl_2$), preko karbamil klorida dobiju toluendiizocijanati (TDI), monomeri za sintezu poliuretana.



Međutim, u tvrtki Mitsubishi Chem. Co. toluendiizocijanat (TDI) se proizvodi izravnom karbonilacijom 2,4-dinitrotoluena pri 250 °C i tlaku CO oko 200 bara, uz katalizator $PdCl_2$.



Reakcijom nastaje 22% 2,4-toluendiizocijanata i 56% 2-nitro-4-cijanotoluena koji se recirkulira u reaktor. Premda ovaj proces proizvodnje TDI-a ima mnoge prednosti jer ne upotrebljava vrlo otrovni fosgen a reakcijom ne nastaje ni HCl, ekonomski još nije isplativ.

4.7. AMONOLIZA

4.7.1. Anilin

Anilin (aminobenzen), $C_6H_5{-}NH_2$, je identificiran prije više od 100 godina kao sastojak katrana ugljena nakon čega je postao jedna od najvažnijih kemikalija za proizvodnju bojila. Danas se anilin dobiva isključivo sintetskim putem. Ranije se proizvodio amonolizom klorbenzena koja više nije komercijalna. Danas su komercijalni postupci proizvodnje anilina katalitička hidrogenacija (redukcija) nitrobenzena i amonoliza fenola.

<u>Postupci dobivanja anilina</u>

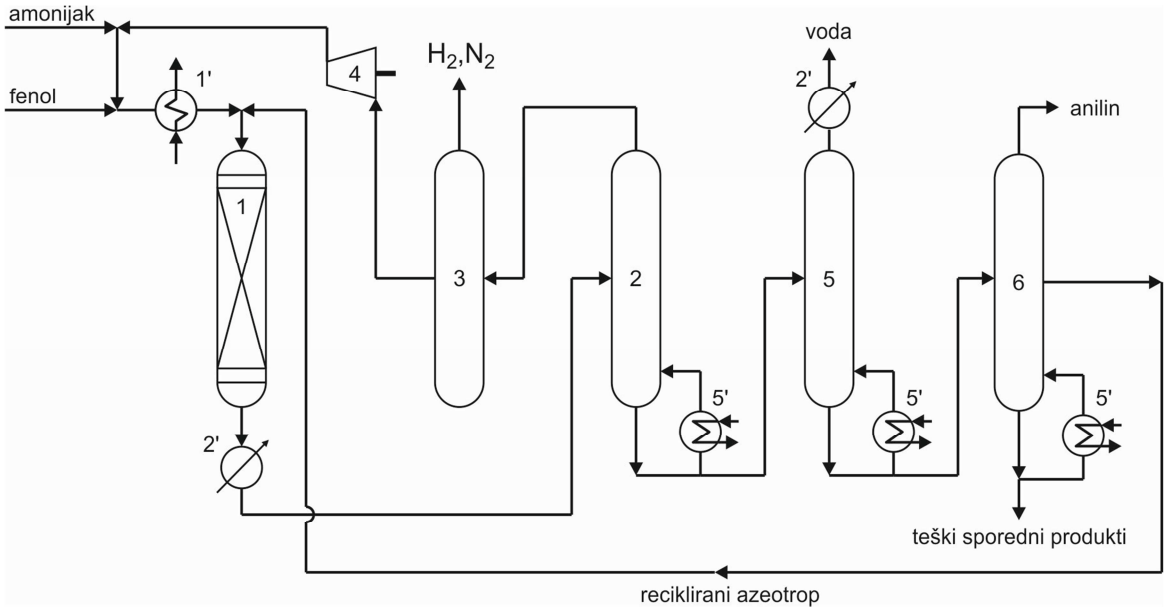
1. Amonoliza fenola

Proces amonolize fenola prikazan je na slici 4.18. Amonijak i fenol molnog omjera 20 : 1 predgriju se u isparivaču (1´) i ispareni ulaze u reaktor (1) u kojemu se nalazi nepokretni sloj katalizatora $SiO_2{\cdot}Al_2O_3$. Višak amonijaka prema fenolu upotrebljava se da se u procesu spriječi nastajanje sporednih produkata difenilamina, trifenilamina i karbazola. U reaktoru se pri 370 °C i 17 bara u plinovitoj fazi odvija reakcija amonolize:

$$C_6H_5OH + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Reakcijska smjesa iz reaktora nakon hlađenja u (2´) ulazi u destilacijsku kolonu (2). Sa vrha kolone uklanjaju se nereagirani amonijak, vodik i dušik i odvode u separator (3). Tu se vodik i dušik odvoje od amonijaka koji se tlači u kompresoru (4) i vraća u reaktor. Kapljevita frakcija

koja izlazi sa dna destilacijske kolone (2) sadrži anilin i odlazi na sušenje u kolonu (5). Sa vrha kolone odvaja se voda, a organski sloj odlazi u destilacijsku kolonu (6) na pročišćavanje. Anilin visoke čistoće destilira sa vrha kolone, a sa dna se uklanjaju teški sporedni produkti. Mala količina nereagiranog fenola uklanja se iz kolone (6) kao azeotrop fenol-anilin i vraća se u reaktor (1). Sadržaji sa dna kolona (2, 5 i 6) dodatno se zagrijavaju u grijačima (5´) da bi se postiglo bolje odvajanje vršnih produkata. Selektivnost na anilinu je 85···90%. Katalizator se obnavlja propuhivanjem sustava inertnim plinom i spaljivanjem organskih naslaga zrakom, a njegov život dulji je od 7 godina.



Slika 4.18. Proizvodnja anilina amonolizom fenola: 1 − reaktor, 1´ − isparivač, 2 − destilacijska kolona za obnovu amonijaka, 2´ − hladnjak, 3 − odvajač vodika i dušika, 4 − kompresor, 5 − kolona za sušenje, 5´ − grijači (bojleri), 6 − destilacijska kolona

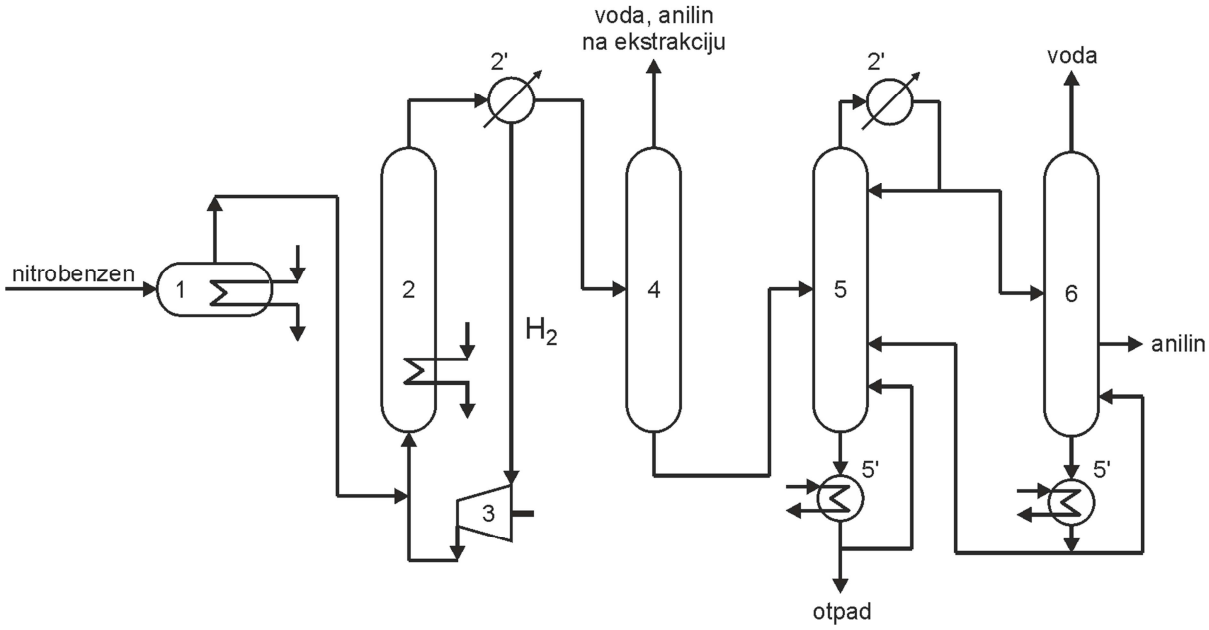
2. Hidrogenacija nitrobenzena

Glavna količina anilina dobiva se hidrogenacijom nitrobenzena, a proces koji se najčešće provodi u plinovitoj fazi prikazan je na slici 4.19. Ovaj postupak bi se dakle, prema osnovnoj kemijskoj reakciji, trebao svrstati u reakcije hidrogenacije.

Nitrobenzen ispari u vrućoj struji vodika (1) i ulazi u reaktor (2) u kojemu se nalazi fluidizirani sloj katalizatora, bakar na plovučcu. Vodik ulazi u reaktor preko izmjenjivača topline (2´) i kompresora (3). Molni omjer vodika i nitrobenzena je 6 : 1, a egzotermna reakcija hidrogenacije nitrobenzena provodi se pri 150···300 °C i 2···5 bara:

$C_6H_5{-}NO_2 + 3\ H_2 \rightarrow C_6H_5{-}NH_2 + 2\ H_2O$ $\Delta H = -\ 443\ \text{kJ mol}^{-1}$

Višak reakcijske topline upotrebljava se za proizvodnju pare. Plinovi koji izlaze sa vrha reaktora odvoje se od katalizatora filtriranjem, ohlade se i kondenziraju. Nereagirani vodik se komprimira u (3) i vraća u reaktor, a sirovi anilin se sakuplja u dekanteru (4). U gornjem vodenom sloju otopljeno je nešto anilina koji će se odvojiti ekstrakcijom. Donji, anilinski sloj iz dekantera pročišćava se vakuumskom destilacijom u kolonama (5) i (6). Visoko vrijući sporedni spojevi iz anilina odvajaju se sa dna kolone (5) koje se dodatno zagrijava parom (5´). Reakcijska voda izlazi sa vrha kolone (6), a anilin sa dna. Katalizator se obnavlja propuhivanjem sustava inertom, a zatim spaljivanjem istaloženog koksa zrakom pri 300 °C.



Slika 4.19. Proizvodnja anilina hidrogenacijom nitrobenzena: 1 − isparivač nitrobenzena, 2 − reaktor, 2´ − izmjenjivač topline (hladnjak), 3 − kompresor recirkuliranog vodika, 4 − dekanter, 5 i 6 − destilacijske kolone, 5´ − grijač (zagrijavanje parom)

Za redukciju nitrobenzena u anilin patentirano je nekoliko različitih katalitičkih sustava. BASF upotrebljava 15% Cu na nosaču SiO_2 promotiranom Ni, Zn i Ba, dok se Bayerov proces provodi u cijevnom reaktoru pri 300···475 °C uz Ni- i Cu-sulfide. Radni uvjeti redukcije ovise o upotrebljenom katalizatoru.

Hidrogenacija nitrobenzena može se provoditi i u kapljevitoj fazi pri 80···250 °C pod tlakom, uz katalizator fino raspodijeljeni Ni na kiselguru i otopljen u anilinu. Proces radi kontinuirano uz recirkuliranje određene količine anilina. Proces u kapljevitoj fazi ima prednost u odnosu na proces u plinovitoj fazi jer osigurava veći proizvodni kapacitet za danu veličinu reaktora.

Primjena anilina

Anilin je uljasta kapljevina vrelišta 184,4 °C. Slaba je baza koja s jakim kiselinama tvori soli topljive u vodi. Svjetska potrošnja anilina 2015. godine bila je 6,2 milijuna tona. Oko 85% anilina upotrijebi se za proizvodnju difenilmetan-4,4´-diizocijanata (MDI) u reakciji anilina s formaldehidom u alkalnom mediju i zatim reakcijom nastalog spoja s fosgenom.

$$C_6H_5{-}NH_2{\cdot}HCl \xrightarrow{HCHO\ (NaOH)} H_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + 2\ COCl_2 \rightarrow NCO{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NCO$$

anilin hidroklorid difenilmetan-4,4´-diamin MDI

MDI je spoj koji se upotrebljava kao monomer za proizvodnju poliuretana (PUR) u reakciji polimerizacije s diolima. Prvu sintezu poliuretana načinio je Otto Bayer u IG Farben u Leverkusenu 1937., a komercijalna proizvodnja započela je 1954. Svjetska proizvodnja poliuretana 2015. godine iznosila je 16 milijuna tona., a do 2023. predviđa se godišnji porast 5% i vrijednost oko 105 milijardi dolara na svjetskom tržištu u 2025. godini. Poliuretani se proizvode kao termoplastični i termoreaktivni polimeri. Upotrebljavaju se za proizvodnju fleksibilnih i čvrstih pjena (za automobilsku industriju i industriju namještaja), gume i elastomera, kao premazi u avionima, u automobilskoj industriji kao vanjski sjajni premaz (engl. *clear automotive top coating*); za izradu sintetičkih vlakana (*Lycra*) i kao tvrda plastika (npr. đonovi za obuću). Poliuretani su odličan izolacijski materijal koji je napravio revoluciju u industriji rasladnih uređaja kada se pojavio na tržištu.

Na drugom mjestu po potrošnji anilina su kemikalije za gumu: ubrzavala koja potpomažu vulkanizaciju, antioksidansi, antiozonanti, inhibitori i stabilizatori. Anilin se upotrebljava također u proizvodnji intermedijara za sintetska bojila, poljoprivrednih kemikalija (herbicida, fungicida, insekticida, defolijanata), riboflavina, kemikalija za obradu tekstila koje odbijaju vodu i usporavaju gorenje, za proizvodnju analgetika i antipiretika u farmaceutskoj industriji.

Manja količina anilina troši se za proizvodnju hidrokinona koji se rabi kao razvijač u fotografskoj industriji za redukciju kristala AgBr, izloženih svjetlosti, do elementarnog srebra:

$$\underset{\text{hidrokinon}}{HO{-}C_6H_4{-}OH} + 2\ AgBr \rightarrow \underset{\text{kinon}}{O{=}C_6H_4{=}O} + 2\ HBr + 2\ Ag$$

Vrlo važna novija upotreba hidrokinona je za proizvodnju poli(eter-eter-ketona), PEEK, polimera visoke kvalitete (engl. *high perfomance*).

$$n\ HO{-}C_6H_4{-}OH + n\ \textit{p,p}\text{-difluorobenzofenon} \rightarrow \text{poli(eter-eter-keton)}_n$$

PEEK je kompatibilan i biostabilan u ljudskom tijelu pa je interesantna njegova primjena za izradu medicinskih implatanata.

4.8. SULFONIRANJE I SULFATIRANJE

Sulfoniranje je proces uvođenja sulfo-skupine $-SO_2OH$ (SO_3H) u organske spojeve. Njihove soli i esteri nazivaju se sulfonatima. Posebni tipovi sulfoniranja su: sulfokloriranje (uvođenje SO_2Cl skupine u alkane pomoću SO_2 i Cl_2) te halosulfoniranje (reakcija halogensulfonske kiseline $ClSO_3H$ s aromatskim spojevima radi uvođenja SO_2Cl skupine). Sulfonati se mogu podijeliti u četri glavna tipa spojeva i to: alifatske i alicikličke, aromatske, heterocikličke i N-sulfonate (sulfamate). Sulfonati se općenito dobivaju reakcijom SO_3 s organskim spojem, reakcijom SO_2 s organskim spojem, metodama polimerizacije te oksidacijom organskog spoja koji sadrži sumpor.

Sulfatiranje predstavlja vezanje sulfatne skupine $-OSO_2OH$ (OSO_3H) na C-atom i vezanje SO_4-skupine sa dva C-atoma pri čemu nastaje sulfat $ROSO_2OR$. Sulfati se mogu podijeliti na: sulfatirane alkene, sulfatirane alkohole, cikličke sulfate, sulfatirane ugljikohidrate i sulfatirane polisaharide koji sadrže dušik. Sinteza sulfata provodi se uglavnom reakcijom sulfatoalkiliranja.

Većina sulfonata i sulfata tvari su koje imaju svojstva površinske aktivnosti pa se upotrebljavaju kao deterdženti, emulgatori, deemulgatori, močila, sredstva za solubilizaciju, aditivi za maziva i inhibitori korozije. Polimerni sulfonati upotrebljavaju se kao sredstva za dispergiranje, elastomeri, sintetičke smole, sredstva za ugušćivanje (ugušćivala). Aromatski sulfokloridi, RSO_2Cl, upotrebljavaju se za sintezu sulfonamida (lijekova, bojila, štavila, omekšavala, sladila-saharina, insekticida). Ovi proizvodi govore o značenju reakcija sulfoniranja i sulfatiranja za organsku kemijsku industriju.

Za sulfoniranje i sulfatiranje upotrebljavaju se anorganski i organski agensi:

1. SO_3 i njegovi spojevi (oleum, konc. H_2SO_4); klorsulfonska kiselina ($SO_3 + HCl \rightarrow HSO_3Cl$); kompleksi SO_3 s organskim spojevima.
2. SO_2, sumporasta kiselina, metalni sulfiti, SO_2 s klorom, SO_2 s kisikom.
3. Agensi za sulfoalkiliranje, agensi za sulfometiliranje (oksi- i aminometansulfonati), agensi za sulfoetiliranje, razni agensi za sulfoalkiliranje, sulfoaciliranje, sulfoariliranje, sulfatoalkiliranje.

Najdjelotvorniji agensi za sulfoniranje i sulfatiranje su oni navedeni pod 1. Primjeri:

$RH + SO_3 \rightarrow RSO_3H$ sulfonat

$ROH + SO_3 \rightarrow ROSO_3H$ sulfat

$RH + SO_3HX \rightarrow RSO_3H + HX$

Za sulfoniranje se upotrebljava monohidrat $SO_3 \cdot H_2O$ ili 100% H_2SO_4, dihidrat $SO_3 \cdot 2\ H_2O$ ili 84,5% H_2SO_4, pirosumporna kiselina, $2\ SO_3 \cdot H_2O$, ili 45% otopina oleuma (SO_3 u H_2SO_4). Najjači sulfonirajući agensi su SO_3 i konc. H_2SO_4, oleum je u sredini dok se u industriji najviše upotrebljavaju H_2SO_4 i oleum. Oni se uvijek koriste kao kapljevine, a SO_3 kao plin.

Sulfoniranje aromatskih spojeva

Uz reakciju sulfoniranja aromatskih spojeva odvijaju se i sporedne neželjene reakcije koje ovise o strukturi spoja koji se sulfonira i agensa za sulfoniranje te uvjeta rada. Sporedne reakcije su: nastajanje sulfona (R_2SO_2), neželjenih izomera i anhidrida, te polisulfoniranje, oksidacija i dealkiliranje. Primjerice, sulfoni nastaju ako se sulfoniranje provodi jakim agensima u plinovitoj fazi:

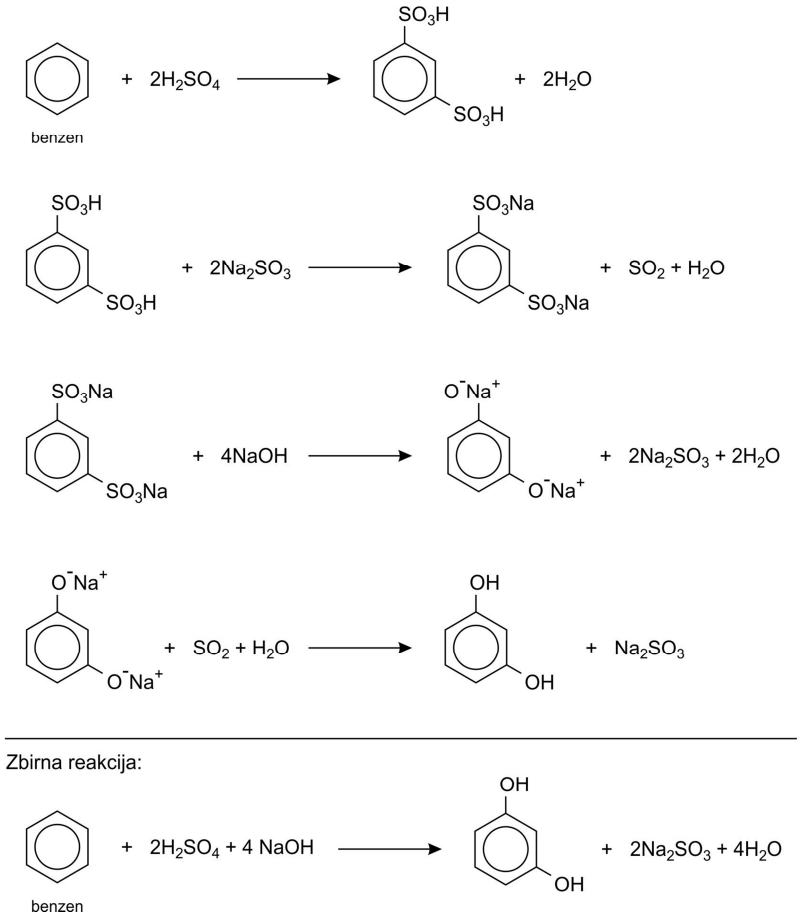
$$2\ RH + SO_3 \rightarrow R_2SO_2 + H_2O$$

Polisulfoniranje se naročito odvija kod sulfoniranja policikličkih aromata (antracena, fenantrena), a oksidacija kod policikličkih ugljikovodika, osobito pri povišenim temperaturama uz živin katalizator.

Benzen i derivati benzena najdjelotvornije se sulfoniraju s 10% oleumom uz uklanjanje vode azeotropnom destilacijom dok se kiselina potpuno ne utroši. Sulfoniranjem benzena nastaju monosulfonirani benzen i disulfonirani benzen (odnosno benzensulfonska i benzendisulfonska kiselina). Druga sulfo-skupina uvodi se mnogo teže nego prva, primjerice, u proizvodnji rezorcinola (1,3-dihidroksi benzena). Sulfo-skupine prevode se u natrijeve soli i konačno u resorcinol (slika 4.20).

Rezorcinol se upotrebljava za pripremu ljepila visokih funkcionalnih svojstava, prvenstveno rezorcinol-formaldehidnih kondenzata, za industriju gume i drva. Ova ljepila imaju bolja svojstva nego fenolformaldehidne smole za proizvodnju laminiranih nosača gdje je potrebna velika čvrstoća, a primjena topline je nepraktična. Rezorcinol je također sirovina za proizvodnju lijekova, bojila i UV apsorbera.

Toluen je prikladan za sulfoniranje postupkom uklanjanja vode azeotropnom destilacijom. Proces se koristi u industriji za dobivanje krezola.

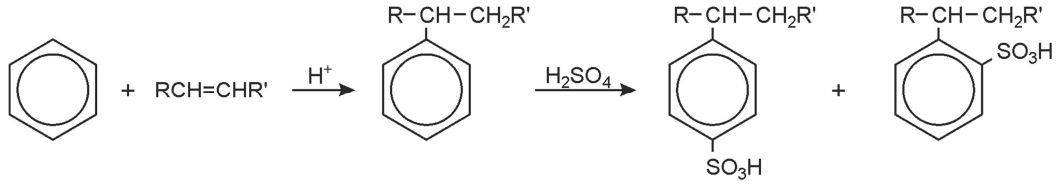


Slika 4.20. Sinteza rezorcinola iz benzena

Dodecilbenzen, $C_{12}H_{25}C_6H_5$, koji se dobije alkilacijom benzena s tetrapropilenom (visoko granatim dodecenom), lako se sulfonira u dodecilbenzensulfonat, DBS, i to diskontinuiranim postupkom, najčešće s 20% oleumom:

$$C_{12}H_{25}C_6H_5 + SO_3 \rightarrow C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H \rightarrow C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$$

DBS je dugo, kao površinski aktivna komponenta, bio glavni sastojak u deterdžentima. Međutim, budući da se u okolišu teško razgrađuje počeo se zamijenjivati biorazgradivim linearnim benzensulfonatima. Benzen se alkilira linearnim olefinima, $C_6 \cdots C_{18}$, koji nastaju parnim krekiranjem $C_{10} \cdots C_{20}$ alkana dobivenih deparafinacijom baznih ulja, oligomerizacijom etilena ili SHOP procesom. Nakon alkiliranja benzena slijedi sulfoniranje, nastaje smjesa para- i ortosulfonskih kiselina koje neutralizacijom daju Na-soli.



alkilbenzen sulfonske kiseline

Sulfoniranjem raznih derivata benzena (anilina, nitrobenzena, fenola), naftalena i njegovih derivata nastaju: sulfonske kiseline naftalena, naftola i naftilamina koje su važni intermedijari za sintezu azo- i trifenilmetanskih bojila.

Sulfoniranjem polistirena ili stiren-divinilbenzenskog kopolimera dobije se sulfonirani stiren koji se upotrebljava kao izmjenjivač iona.

Sulfoniranje i sulfatiranje alifatskih spojeva

Sulfoniranjem masne kiseline (ili smjese masnih kiselina) nastaje sulfonirana kiselina. Smjesa tehničke palmitinske i stearinske kiseline sulfonira se pri 25···60 °C u otapalu CCl_4.

$$RCH_2COOH + SO_3 \rightarrow RCH(SO_2OH)COOH$$

Sulfatiranjem alkena ili alkohola s konc. H_2SO_4 nastaju dialkil- i monoalkilsulfati.

$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow RCH(CH_3)OSO_3H$$

$$ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROSO_3OH + H_2O$$

Sulfatiranjem alkena (smjese etilena, propilena, butilena) s konc. H_2SO_4 nastaju alkoholi, primjerice iz etilena sulfatiranjem nastaje etanol.

$$CH_2{=}CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow C_2H_5OSO_2OH$$

$$2\ CH_2{=}CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow C_2H_5OSO_2OC_2H_5$$

$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OSO_2OC_2H_5 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ C_2H_5OH + 2\ H_2SO_4$$

Sulfatiranjem viših alkena (C_{12}···C_{18}) proizvode se sredstva za močenje, tzv. močila.

Sulfatirani alkoholi i eteri također su važne kemikalije, osobito alkoholi, a upotrebljavaju se kao pjenila i aktivne tvari u deterdžentima i brojnim kozmetičkim preparatima, npr. sulfatirani laurilalkohol ($C_{12}H_{23}OH$).

$$ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROSO_2OH + H_2O$$

$$ROH + SO_3 \rightarrow ROSO_2OH$$

$$(CH_3)_2O + SO_3 \rightarrow (CH_3)_2SO_4$$

Sulfonirana masna ulja: ricinusovo (“tursko crveno ulje” upotrebljava se u tekstilnoj

industriji), sojino, kitovo, loj, ulje kikirikija, ulje papaka, riblja ulja.
Sulfatirani monogliceridi sastojci su deterdženata za pranje u industriji i u domaćinstvu.

Klorsulfonska kiselina, $ClSO_3H$ ($SO_3 \cdot HCl$), upotrebljava se za sintezu aromatskih sulfoklorida, monoalkilsulfata i sulfamata.

$$RH + ClSO_3H \rightarrow RSO_3H + HCl$$

$$RSO_3H + ClSO_3H \rightarrow RSO_2Cl + H_2SO_4$$

Sulfatiranje alkohola: $ROH + ClSO_3H \rightarrow ROSO_2OH + HCl$

Za sulfamaciju (dobivanje N-sulfonata) upotrebljava se $ClSO_2H$:

$$3\ C_6H_{11}NH_2 + ClSO_2H \rightarrow C_6H_{11}NHSO_3 \cdot H_2NC_6H_{11} + C_6H_{11}NH_2\ HCl$$

Kinetika, mehanizam i termodinamika

Sulfoniranje aromatskih spojeva tipična je reakcija elektrofilne supstitucije. Sulfoniranje je reverzibilno, reakcijska temperatura može znatno utjecati na položaj sulfo-skupine. Mehanizam reakcije sulfoniranja aromatskog spoja detaljno je proučavan tako da su četiri čestice predložene kao pravi agensi sulfoniranja: $H_3SO_4^+$, SO_3 ili metalna sol, HSO_3^+ ili solvati i S_2O_6 (dimerni SO_3). Porast koncentracije H_2O usporava reakciju sulfoniranja.
Poznavanje toplinskih efekata pri sulfoniranju i sulfatiranju važno je radi projektiranja optimalne opreme. Reakcije mogu tijekom trajanja procesa, od početka do završetka, biti od jako egzotermnih do endotermnih. Postupak se u industriji izvodi kontinuirano i diskontinuirano. Oprema postrojenja je od lijevanog željeza koje je otporno na 75···100 % sumpornu kiselinu u dosta širokom temperaturnom intervalu, a također se koristi čelik obložen raznim materijalima (staklom, emajlom, metalima Pb, Ni).

4.9. HIDROLIZA I HIDROLITIČKA RAZGRADNJA MASTI I ULJA

Masti i ulja su trigliceridi koji se javljaju u prirodi, biljnog su ili životinjskog podrijetla, zapravo su esteri glicerola (1,2,3-propan triola) i zasićenih i / ili nezasićenih masnih kiselina. Pri normalnim okolnostima ulja su kapljevita, a masti su čvrste. Opća im je formula:

$$RCOOCH_2{-}CH(OOCR')-CH_2OOCR''$$

gdje su R, R´ i R˝ alkilne ili alkenilne skupine. Glicerol je obično esterificiran s različitim masnim kiselinama, pa su trigliceridi mješoviti.
Ulja i masti su uz proteine i ugljikohidrate jedna od triju glavnih skupina hrane. 80% svjetske proizvodnje ulja i masti koristi se za ljudsku prehranu, a svega 14% za oleokemijsku

industriju. Međutim, ulja i masti postaju sve interesantniji kao obnovljive sirovine i traže se sintezni putevi za dobivanje različitih kemikalija od triglicerida.

Ulja se dobivaju prešanjem sirovine ili ekstrakcijom sirovine otapalima (npr. heksanom). Nakon prešanja u uljnom kolaču ostane 3···5% ulja, a nakon ekstrakcije u sirovini ostaje manje od 1% ulja. Ekstrakcijom se dobije smjesa ulja i otapala, tzv. *miscela*, iz koje se otapalo uklanja destilacijom i vraća ponovno u proces na ekstrakciju svježe sirovine. Moderan način odvajanja ulja od sjemenki ili plodova uljarica umjesto konvencionalnih otapala upotrebljava ekstrakciju superkritičnim CO_2 koji se inače upotrebljava za dobivanje proizvoda visoke cijene, primjerice za uklanjanje kofeina iz kave, ekstrakciju aromatičnih ulja za parfumerijsku industriju i sl. Postupak je predložen kao alternativni postupak i za dobivanje jestivih ulja iz uljarica jer nakon uklanjanja CO_2 u ulju nema ni tragova otapala niti mikrobioloških kontaminata.

Ekstrahirano ulje podvrgava se rafinaciji, tj. nizu postupaka pročišćavanja: degumiranju, bijeljenju, parnoj dezodorizaciji, hidrogenaciji, alkalnoj rafinaciji i možebitnoj frakcionaciji. U procesu degumiranja pranjem ulja vrućom vodom ili razrijeđenom kiselinom uklanjaju se fosfolipidi ili fosfatidi koji se istalože i uklone iz ulja kao mulj koji se suši u vakuumu. Mulj sadrži četiri glavna sastojka, estere fosfatidnih kiselina: 1,2-digliceride s fosforno-kiselom skupinom na trećem C-atomu koja je esterificirana holinom, etanolaminom, serinom ili inositolom. U ovu skupinu spojeva spada i lecitin koji se upotrebljava prvenstveno kao kationski tenzid, odnosno emulgator, u hrani i specijalnim proizvodima. Npr. dodaje se margarinu da spriječi „prskanje“ ili čokoladi da spriječi „cvjetanje“ sastojaka.
U procesu bijeljenja ulje se dekolorira adsorpcijom obojenih tvari na bentonitnim ili montmorilonitnim glinama, koje se nakon dekoloracije odvoje filtriranjem od ulja.

Dezodoracijom ulja uklanja se jaki miris povezan s vegetabilnim uljima i to kombinacijom visokog vakuuma (0,004···0,008 bara) i visoke temperature (240···260 °C) kroz 15···40 minuta. Ovo je inačica parne destilacije u vakuumu kojom se uklanjaju neželjene hlapljive tvari dok trigliceridi ostaju netaknuti. Dezodorirani destilat sadrži obojene tvari i male količine dvaju vrijednih proizvoda: jedan je tokoferol, prekursor vitamina E odnosno izvor prirodnog vitamina E, a drugi je smjesa sterolâ koja sadrži stigmasterol i druge sterole koji se konvertiraju u kortizon.

Hidrogenacijom ulja uz Ni-katalizator ulje „očvrsne“, povisuje mu se talište. U procesu očvršćivanja smanjuje se broj dvostrukih veza, dolazi do *cis-trans* izomerizacije i pomicanja dvostrukih veza uzduž lanca. Margarin je tipičan proizvod hidrogenacije ulja.

U vegetabilnim uljima obično ima i slobodnih masnih kiselina koje su nastale enzimskom razgradnjom ulja. Ako se ulje koristi kao hrana ove kiseline treba ukloniti obradom ulja alkalijama. Dobiju se Na-soli masnih kiselina, sapuni, koji se odvoje od ulja. Zakiseljavanjem sapuna ponovno se mogu osloboditi masne kiseline.

4.9.1. Masne kiseline

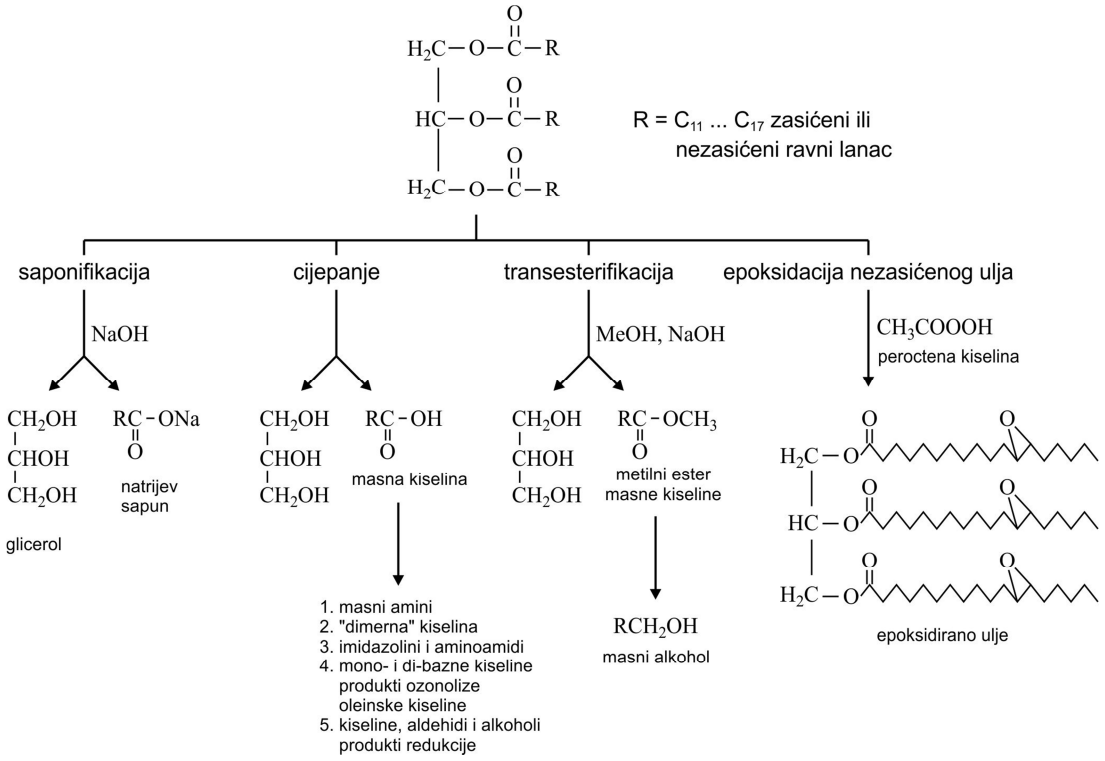
Masne kiseline koje su uobičajene u sastavu triglicerida dane su u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Uobičajene masne kiseline

Formula	Trivijalno ime kiseline	Talište/ °C	Položaj dvostruke veze i stereometrija	Izvor
n-$C_{11}H_{23}COOH$	laurinska	44,2	/	Kokosovo ulje, ulje palminih koštica
n-$C_{13}H_{27}COOH$	miristinska	53,9	/	Kokosovo ulje, ulje palminih koštica
n-$C_{15}H_{31}COOH$	palmitinska	63,1	/	Većina vegetabilnih ulja i životinjskih masti
n-$C_{17}H_{35}COOH$	stearinska	69,6	/	Većina vegetabilnih ulja i životinjskih masti
n-$C_{17}H_{33}COOH$	oleinska[a]	16,0	*cis*-9	Većina vegetabilnih ulja i životinjskih masti (maslinovo, orahovo, ulje graška, tall ulje)
n-$C_{17}H_{31}COOH$	linolna[a]	- 9,5	*cis*-9, *cis*-12	Talovo ulje, većina vegetabilnih ulja (šafranovo, suncokretovo, sojino)
n-$C_{17}H_{29}COOH$	α-linolenska[a]	- 11,3	*cis*-9, *cis*-12, *cis*-15	Laneno ulje
n-$C_{17}H_{29}COOH$	γ-linolenska		*cis*-6, *cis*-9, *cis*-12	Ulje jaglaca
n-$C_{17}H_{29}COOH$	α-eleostearinska	48,5	*cis*-9, *trans*-11, *trans*-13	Tungovo ulje
n-$C_{17}H_{29}COOH$	β-eleostearinska	71,5	*trans*-9, *trans*-11, *trans*-13	Tungovo ulje
n-$C_{17}H_{32}(OH)COOH$	ricinolna[a]	5,0	*cis*-9	Ricinusovo ulje
n-$C_{19}H_{29}COOH$	eikosapentenska		*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, *cis*-14, *cis*-17	Riblje ulje
n-$C_{19}H_{29}COOH$	arahidonska	- 49,5	*cis*-5, *cis*-8, *cis*-11, cis-14	Životinjske masti i organi
n-$C_{21}H_{41}COOH$	eruka	33,5	cis-13	Repičino ulje, riblje ulje
n-$C_{21}H_{31}COOH$	dokosaheksenska	22,6	*cis*-4, *cis*-7, *cis*-10, *cis*-13, *cis*-16, *cis*-19	

[a] oleinska kiselina: $CH_3(CH_2)_7CH{=}{=}CH(CH_2)_7COOH$
linolna kiselina: $CH_3(CH_2)_4CH{=}{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
linolenska kiselina: $CH_3CH_2CH{=}{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
ricinolna kiselina: $CH_3(CH_2)_4CH_2CH(OH)CH_2CH{=}{=}CH(CH_2)_7COOH$

Trigliceridi se mogu podvrći raznim reakcijama u kojima nastaju masne kiseline, glicerol, esteri…(slika 4.21). Iz ovih oleokemikalija mogu se dalje dobivati intermedijeri ili odgovarajući proizvodi.



Slika 4.21. Kemijske reakcije ulja i masti

Saponifikacijom ulja i masti nastaju glicerol i Na-soli masnih kiselina, odnosno sapun. Mnogo je šira primjena triglicerida za dobivanje slobodnih masnih kiselina reakcijom „cijepanja“, tj. kontinuiranom nekatalitičkom hidrolizom pri visokoj temperaturi i tlaku. U manjim postrojenjima provodi se katalitičko kontinuirano autoklavno cijepanje triglicerida uz oksidne katalizatore, npr. ZnO, dok mali pogoni koriste šaržne procese s tzv. *Twitchellovim* katalizatorom koji je kombinacija sumporne i sulfonske kiseline. Dosta se istražuje i enzimska hidroliza masti, ali praktičan proces koji se odvija prihvatljivom brzinom nije pronađen.

Masne kiseline najnižih molekulnih masa u tablici 4.6, laurinska i miristinska (C_{12} i C_{14}), nalaze se u uljima kokosovih i palminih sjemenaka. Palmitinska i stearinska kiselina (C_{16} i C_{18}) dolaze u sastavu većine ulja i masti, dok je oleinska ($C_{18=}$) glavni sastojak mnogih vegetabilnih ulja, ali i komponenta u životinjskim mastima. Ricinolna kiselina jedina je hidroksi kiselina, a nalazi se u ricinusovom ulju. Najveća količina ovog ulja upotrebljava se u proizvodnji premaznih sredstava. Dehidracijom ricinolne kiseline nastaje izomer linoleinske

kiseline koji se upotrebljava u zaštitnim premazima protiv žućenja (engl. *nonyellowing protective coatings*). Dehidracijom ricinusovog ulja dobije se sušivo ulje, a sulfatacijom ricinusova ulja sumpornom kiselinom nastaje tursko crveno ulje (engl. *Turkey red oil*) koje se u tekstilnoj industriji upotrebljava kao egalizator obojenosti. Cijepanjem ricinolne kiseline s konc. otopinom NaOH pri 275 °C nastaju 2-oktanol i Na-sebacat:

$$\underset{\text{ricinolna kiselina}}{CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH} \rightarrow \underset{\text{2-oktanol}}{CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3} + \underset{\text{Na-sebacat}}{NaOOC(CH_2)_8COONa}$$

2-oktanol se do početka primjene silikona upotrebljavao kao sredstvo protiv pjenjenja, a ricinusovo ulje dugo je bilo jedini izvor sebacinske kiseline. Ova kiselina polimerizira s heksametilendiaminom u poliamid, Nylon 610. Esterifikacijom kiseline dobiva se dioktilni ester sebacinske kiseline koji je izvrsno omekšavalo pri preradi PVC-a.

Suhom destilacijom Na- ili Ca-soli ricinolne kiseline pri 500 °C ugljikov lanac se cijepa i nastaju *n*-heptaldehid i undecenska kiselina. Redukcijom aldehida dobiva se *n*-heptanol, alkohol za proizvodnju omekšavala. Reakcijom undecenske kiseline s HBr u prisutnosti peroksida, a zatim zamjenom broma s amino skupinom dobije se ω-amino undekanska kiselina, monomer za proizvodnju specijalnog poliamida, Nylona 11. Undecenska kiselina i njene soli djelotvorni su fungicidi protiv atletskog stopala.

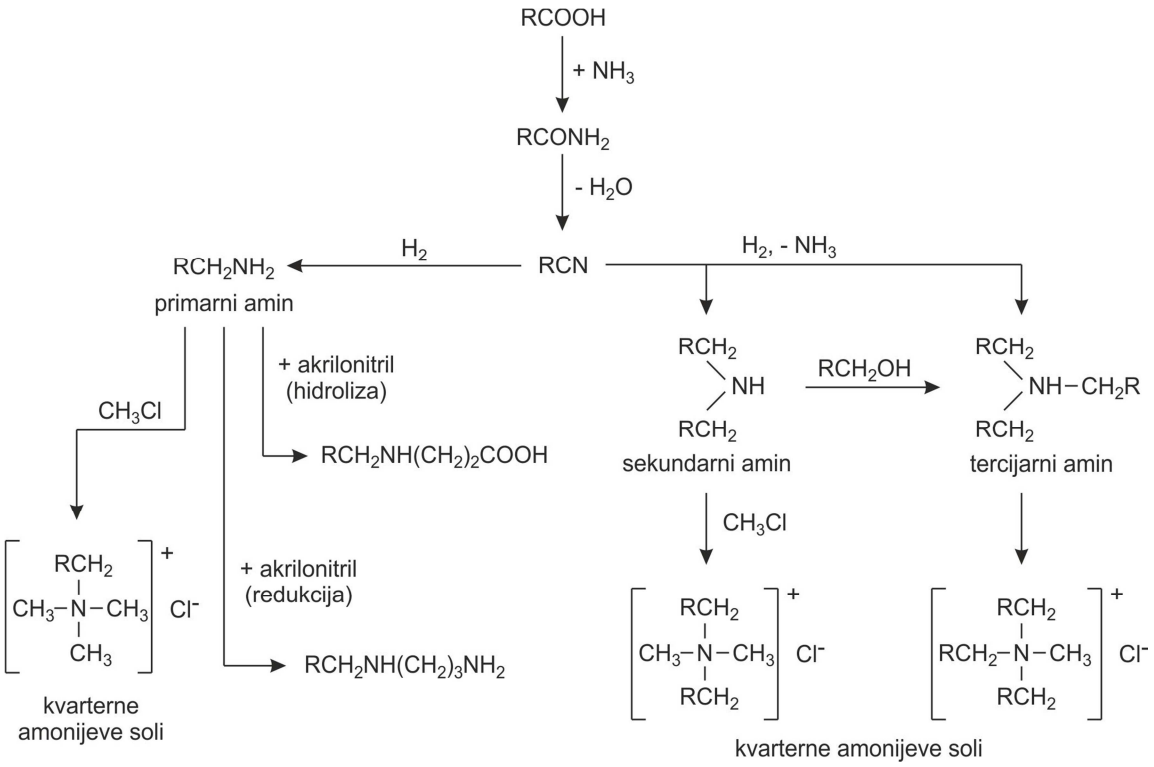
Linolna kiselina nalazi se u mnogim vegetabilnim uljima, posebno lanenom i suncokretovom. Ona se inače uvelike dobiva iz talovog ulja koje nije triglicerid, već smjesa smolnih i masnih kiselina, a dobiva se kao sporedni proizvod u proizvodnji papira iz pulpe nekih vrsta bora. Kraftov postupak upotrebljava NaOH za odvajanje celuloznih vlakana od lignina (polimera fenilpropanskih monomera), smole, masnih kiselina i drugih tvari iz drva. Masne i smolne kiseline prelaze u Na-soli, a zakiseljavanjem dobivaju se smolne (engl. *rosin*, oko 90% kiselina vezanih na djelomično hidrogenirani fenantren i 10% neutralne tvari) i masne kiseline (uglavnom oleinska i linolna) koje se mogu odvojiti destilacijom. 90% smolnih kiselina u kolofoniju (tvar koja ostaje nakon destilacije hlapljivih sastojaka iz borove smole) izomeri su abietinske kiseline. Velike količine kolofonija upotrebljavaju se u premazima, dok Na-soli imaju značajnu primjenu u proizvodnji papira.

Masne kiseline s više od 18 C-atoma nađene su u ribljim uljima. One su interesantne jer su u ljudskom organizmu prekursori prostaglandina, leukotriena, tromboksana i prostaciklina koji se u organizmu ne mogu sintetizirati i moraju se dobiti prehranom.

Masne kiseline se osim iz prirodnih izvora proizvode i sintetskim putem oksidacijom parafinskih voskova. Veliki dio tako proizvedenih kiselina pretvara se u sapune. Sapuni za domaćinstvo koji se dobivaju hidrolizom masti ili ulja smjesa su Na-soli masnih kiselina, a glavne komponente su Na-stearat i Na-palmitat. Sapuni se također upotrebljavaju kao maziva u preradi gume i polimera. Razgradnjom sapuna s HCl-om (Chevreul, 1923. god.) nastaje smjesa masnih kiselina nazvana *stearin* i NaCl. Soli masnih kiselina, laureati ili stearati metala poput Pb, Ba, Ca, Sr i Zn, upotrebljavaju se kao stabilizatori PVC-a. Soli Co, Pb, Mn, Ca i Zn upotrebljavaju se kao sikativi, dodatci uljnim premazima koji ubrzavaju njihovo sušenje tj. atmosfersku oksidaciju masnih kiselina. Također se upotrebljavaju i kao ugušćavala u mineralnim uljima kod proizvodnje mazivih masti.

4.9.1.1. Dušikovi masni spojevi

Od masnh kiselina može se dobiti niz dušikovih spojeva od kojih su najvažniji primarni, sekundarni i tercijarni masni amini i kvaterne amonijeve soli. Amini imaju svojstva površinske aktivnosti i aktivne su komponente u tenzidima. Neki od ovih spojeva prikazani su na slici 4.22.

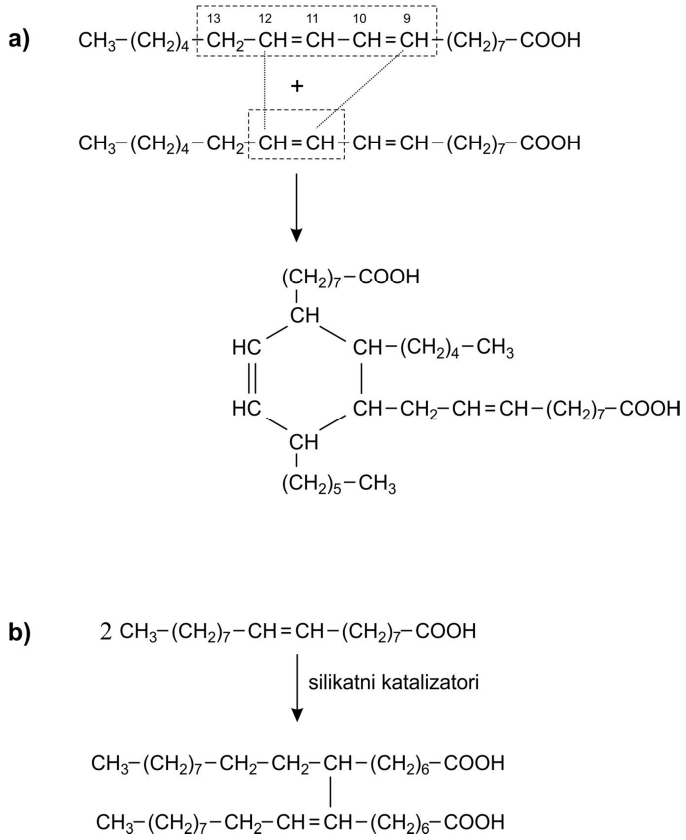


Slika 4.22. Kemijske reakcije dušikovih masnih spojeva

Primjerice, najvažnija primjena distearildimetilamonijeva klorida (kvarterne soli) je u sredstvima za omekšavanje tekstila pri pranju. Ovaj klorid i odgovarajuće kvaterne soli također reagiraju s bentonitnim glinama i modificiraju ih tako da se mogu dispergirati u organskim otapalima. Osnova su za proizvodnju mazivih masti visokih svojstava koje se proizvode dispergiranjem organske gline u mineralnom ulju. Ove organo-gline također se dosta upotrebljavaju u premazima na bazi ulja dajući im potrebno svojstvo tiksotropije.

4.9.1.2. „Dimerne“ kiseline

Masne kiseline podliježu brojnim složenim reakcijama koje su interesantne stoga što se mnogi produkti ovih reakcija ne proizvode iz petrokemijskih sirovina. Jedan od primjera je sinteza „dimerne kiseline“. Linolna kiselina, koja ima dvostruke veze na 9. i 12. C-atomu, pri zagrijavanju izomerizira u 10,12- ili 9,11-konjugirane oblike. Diels-Alderovom reakcijom 9,11-dienske kiseline s originalnom molekulom linolne kiseline ili drugim konjugiranim izomerima nastaje tipičan Diels-Alderov adukt, cikloheksen sa četiri postrana lanca od kojih dva sadrže COOH skupinu (slika 4.23).



Slika 4.23. „Dimerne“ kiseline iz linolne (a) i oleinske (b) kiseline

Konjugacijska reakcija može se odvijati u dva smjera, a produkti mogu reagirati s dvostrukim vezama iz 9,12-; 10,12- ili 9,11- kiselina. Nadalje, adicija može biti glava-glava (kao na slici 4.23 a) ili glava-rep tako da su ukupno moguća 24 produkta.

Linolna kiselina manje je dostupna i mnogo skuplja od oleinske pa se tražio način dimerizacije jeftinije oleinske kiseline. Međutim, oleinska kiselina ima jednu dvostruku vezu i ne može se podvrći Diels-Alderovoj reakciji ali dimerizira na katalizatoru, prirodnoj kiseloj glini, npr. montmorilonitu. Glina se sastoji od slojeva odijeljenih ionima, npr. metala, koji funkcioniraju kao nosači. U prostorima između slojeva mogu se odvijati reakcije u kojima sudjeluju velike organske molekule.

Dimerizacija oleinske kiseline prikazana je na slici 4.23 b). Produkt je poznat kao „dimerna“ oleinska kiselina, sadrži različite kemijske strukture od kojih svaka ima 36 C-atoma i dvije karboksilne skupine. Ova dimerna dibazična kiselina upotrebljava se za proizvodnju specijalnih poliamidnih oligomera („*Versamida*“) koji imaju neobična adhezijska i pokrivna svojstva. Ovi oligomeri praktički su jedini materijal topljiv u alkoholu koji prianja na polietilen (PE) i stoga se upotrebljavaju kao vezivo za tintu pri tiskanju (engl. *printing inks*) PE-filma. Topljivost ovih oligomera u alkoholu važna je zato jer aromatski ugljikovodici koji su jača otapala za oligomere otapaju tiskarske valjke izrađene od prirodne gume.

Reakcijom dimerne kiseline s dietilentriaminom, trietilentetraminom ili višim polialkilenskim aminima nastaje amin koji sadrži poliamidni oligomer. On je važan ko-reaktant za epoksi smole (u izradi ljepila i posebno za zadržavanje premaza na metalu). Smola koja sadrži amin otporna je prema koroziji budući da kemijski reagira s metalnim oksidom (Fe_2O_3), gornjim slojem željeza izloženog zraku. Reakcijom hidratiziranih amino skupina kiseline i osnovnog hidratiziranog metalnog oksida nastaju soli.

Specijalna primjena estera dimerne kiseline, npr. di-(2-etilheksil)estera, interesantna je kao zamjena za mineralno mazivo ulje u motorima čamaca na jezerima (npr. u Švicarskoj) koja bi se mogla zagaditi odbačenim motornim uljem.

4.9.1.3. Aminoamidi i imidazolini

Mala količina masnih kiselina prevodi se u aminoamide i imidazoline. Masna kiselina reagira s poliaminom, npr. dietilentriaminom, dehidracijom najprije nastaje aminoamid koji se dehidracijom ciklizira u imidazolin:

$$\underset{\text{masna kis.}}{RCOOH} + \underset{\text{dietilentriamin}}{H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2} \rightarrow \underset{\text{aminoamid}}{RCONH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2} \rightarrow \text{imidazolin}$$

Imidazolin ima mnoga svojstva masnih dušikovih spojeva; ako se kvaternizira s metilkloridom ili sulfatom, nastaju spojevi koji se upotrebljavaju kao omekšavala za tekstil ili češće inhibitori korozije, a također kao emulgatori bitumena.

4.9.1.4. Azelainska, pelargonska i petroselinska kiselina

Cijepanjem dvostruke veze oleinske kiseline djelovanjem ozona (ozonolizom) nastaju pelargonski i azelainski aldehid:

$$\underset{\text{oleinska kiselina}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH} \xrightarrow{O_3} \underset{\text{pelargonski aldehid}}{CH_3(CH_2)_7CHO} + \underset{\text{azelainski aldehid}}{OHC(CH_2)_7CHO}$$

Oksidacijom ovih aldehida kisikom nastaju odgovarajuće kiseline s neparnim brojem C atoma u molekuli, pelargonska i azelainska. Kiseline s neparnim brojem C-atoma rijetke su u prirodi i u industrijskoj kemiji, a najučestalije su upravo azelainska i pelargonska.

Tvrtka Celanese razvila je proces proizvodnje pelargonske kiseline iz petrokemikalija umjesto iz prirodnih izvora. Pelargonski aldehid dobije se hidroformilacijom 1-oktena, a oksidacijom nastalog aldehida pelargonska kiselina:

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7CHO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7COOH$$

Azelainska i pelargonska kiselina sirovine su za proizvodnju specijalnih polimera i poliestera koji se upotrebljavaju kao sintetička maziva. Prva tipična generacija sintetičkih automobilskih maziva za upotrebu pri vrlo niskim tempereturama bio je diizodecilni ili tridecilni ester azelainske kiseline. Pelargonska kiselina upotrebljava se u sintetičkim mazivima preko pentraeritritol pelargonata. Međutim, danas je najvažniji trimer 1-decena. Mazivo koje se danas upotrebljava u automobilima zapravo je mješavina triju maziva. U usporedbi s naftnim mazivima sintetička maziva osiguravaju veću mazivost, bolju zaštitu motora i manju potrošnju goriva. Mogu se također lako reciklirati i miješati s ugljikovodicima na bazi nafte koji snizuju cijenu maziva, ali otežavaju recikliranje.

U cilju traženja prirodnih proizvoda koji mogu zamijeniti petrokemikalije pokušavalo se koristiti ulje sjemenki koriandera koje su bogate petroselinskom kiselinom, izomerom

oleinske kiseline (sa cis-6 dvostrukom vezom). Ozonolizom i daljnjom oksidacijom petroselinske kiseline nastaju laurinska i adipinska kiselina, spojevi traženiji od azelainske i pelargonske kiseline. Međutim, adipinska kiselina uspješno se proizvodi iz petrokemijskih sirovina.

$$\underset{\text{petroselinska kiselina}}{CH_3(CH_2)_{10}CH{=}CH(CH_2)_4COOH} \xrightarrow{(1)\ O_3,\ (2)\ O_2} \underset{\text{laurinska}}{CH_3(CH_2)_{10}COOH} + \underset{\text{adipinska}}{HOOC(CH_2)_4COOH}$$

4.9.2. Glicerol

Glicerol se dobiva iz trigliceridâ (ulja i masti) saponifikacijom, hidrolizom i transesterifikacijom (alkoholizom s metanolom) (slika 4.21). Glavna primjena glicerola je u kozmetičkim proizvodima, sredstvima za osobnu higijenu (engl. *toiletries*), u hrani i bezalkoholnim pićima za vlaženje, podmazivanje i omekšavanje. Glicerol je također sredstvo za održavanje vlažnosti u duhanu i omekšavalo za celofan.

Nitrirani glicerol, trinitroglicerin, adsorbiran na drvenoj kaši poznati je eksploziv, dinamit. Upotrebljava se i u medicini kao koronarni vazodilatator kod *angine pectoris*.

Glicerol se kao i drugi polioli (etilen-glikol, pentaeritritol i sorbitol) upotrebljava za sintezu polietera koji su monomeri za proizvodnju poliuretana u reakciji s diizocijanatima.

Najvažnija kemijska upotreba glicerola je u alkidnim smolama i nešto manje u nezasićenim poliesterskim smolama. Alkidi su kondenzati glicerola (ili pentaeritritola) i ftalnog anhidrida ili ftalne kiseline. Oni su glavno vezivo u premazima na bazi ulja, ali njihova upotreba se smanjuje zbog proizvodnje premaza na bazi neotapala.

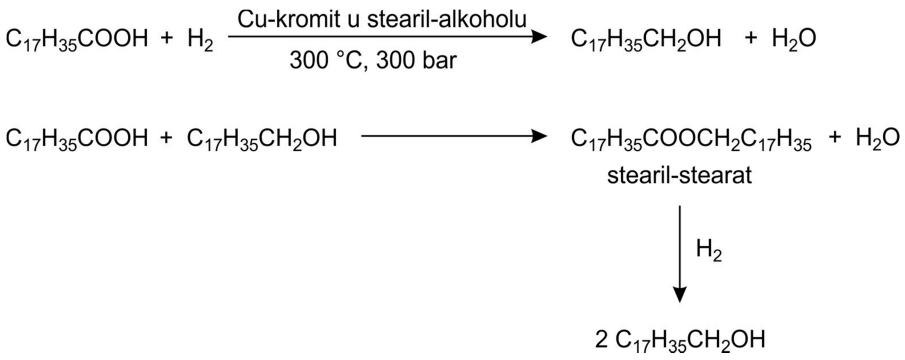
Glicerolni monoesteri, npr. monooleat i monostearat, upotrebljavaju se kao neionski tenzidi, posebno u prehrambenoj industriji. Glicerol triacetat je antifungicid protiv atletskog stopala i omekšavalo u filterima cigareta.

4.9.3. Masni alkoholi

Masti i ulja lako se cijepaju u masne kiseline, ali mogu se također hidrogenolizom prevesti u smjesu masnih alkohola i glicerola. Hidrogenoliza se izvorno provodila s natrijem u etanolu, a danas se za hidrogenolizu upotrebljava vodik pri visokim tlakovima uz katalizator bakrov kromit. U produktu ove hidrogenolize sve dvostruke veze u masnom alkoholu zasićene su vodikom, dok u prvom postupku veze ostaju netaknute kao i pri hidrogenolizi uz novije

kromitne katalizatore.

Masne kiseline iz triglicerida lako se prevode u metilni ester alkoholizom triglicerida s metanolom. Iz nastalog estera hidrogenolizom se dobiva odgovarajući alkohol. Mnogi alkoholi upravo se proizvode na ovaj način iz vegetabilnih ulja. Puno je teže provesti izravnu redukciju masnih kiselina u masne alkohole (slika 4.24). Katalizator za ovu redukciju je bakrov kromit razmuljen u masnom alkoholu. Međutim, kromit osim redukcije kiseline katalizira i esterifikaciju nastalog alkohola s malom količinom kiseline. Hidrogenolizom nastalog estera dobiva se masni alkohol koji esterificira veću količinu masne kiseline u ester koji se dalje hidrogenolizira. Hidrogenoliza metilnih estera ili masnih kiselina odvija se pri 250···300 °C i 200···300 bara.

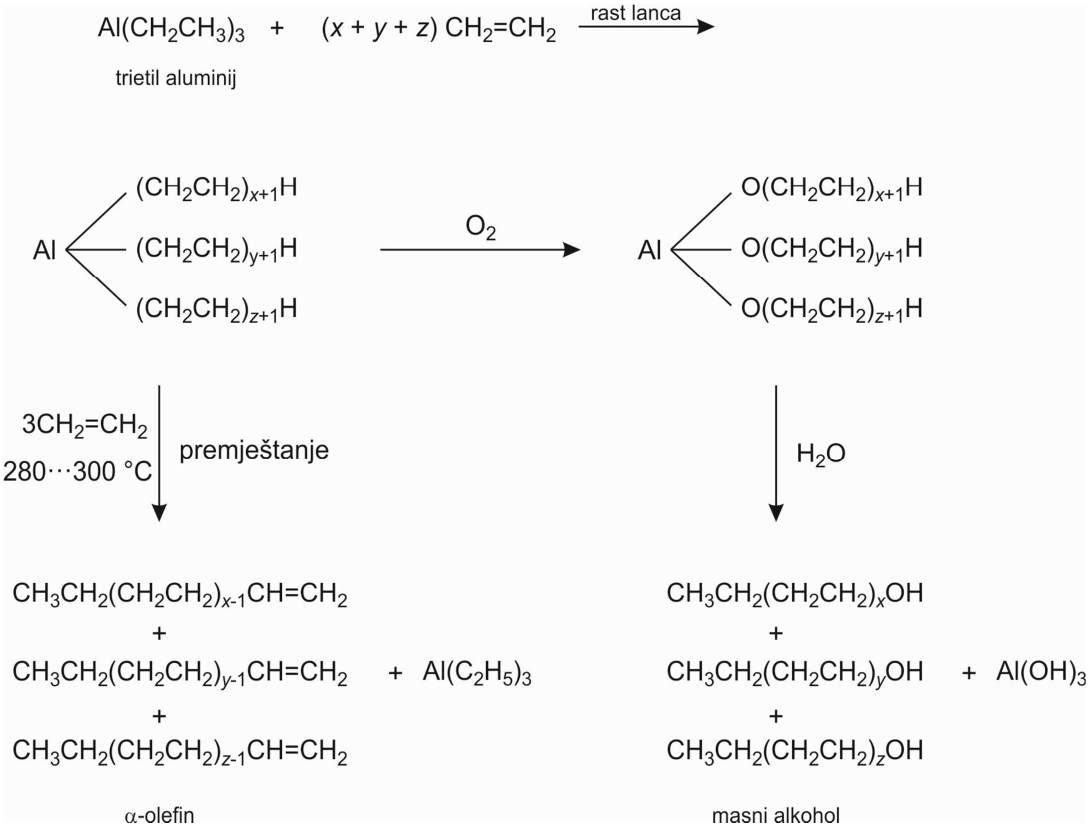


Slika 4.24. Hidrogenoliza masnih kiselina

Međutim, iako visoko molekulni ester reagira mnogo sporije s vodikom nego metilni ester, ovaj proces proizvodnje alkohola još se industrijski upotrebljava.

Masni alkoholi, kao i α-olefini, mogu se proizvesti iz petrokemikalija, npr. SHOP procesom ili oligomerizacijom etilena uz trialkil aluminij koja se provodi pri 100 °C i 100 bara. Nastaje spoj koji se oksidira s kisikom u aluminijev alkoksid, a hidrolizom alkoksida dobivaju se masni alkoholi (slika 4.25).

Postupci proizvodnje viših alkohola iz biljnih ulja konkurentni su proizvodnji alkohola iz petrokemijskih sirovina, posebno ako je cijena biljnog ulja niska. O mogućnosti izravne hidrogenolize triglicerida dugo se raspravljalo. Preporučeni katalizator je Cu-kromit, a reakcija se izvodi pri 180···250 °C do 280 bara.



Slika 4.25. Oligomerizacija etilena uz Zieglerov katalizator

Ravnolančani primarni alkoholi vrlo su značajni za proizvodnju deterdženata ne samo zbog izvrsnih detergentnih svojstava nego također zbog toga što se proizvodi na bazi ovih alkohola mnogo brže biorazgrađuju od onih koji sadrže benzenov prsten. Osim toga, razgradnjom deterdženata koji sadrže benzenov prsten (npr. alkilbenzensulfonat) nastaju fenoli koji su otrovni za ribe.

4.9.4. Epoksidirana ulja

Nezasićene masti i ulja mogu se epoksidirati tako da se djelovanjem peroctene kiseline neke od dvostrukih veza u trigliceridu zamijene epoksidnim skupinama. Epoksidirana ulja često se zajedno s metalnim sapunima (toplinskim stabilizatorima) dodaju PVC-u da se pri preradi spriječi njegova razgradnja utjecajem svjetlosti i topline. Epoksidirana ulja upotrebljavaju se također kao sekundarna omekšavala za PVC, odnosno pojačavaju djelovanje dobrih omekšavala. Epoksidiranjem estera masne kiseline, npr. butil- ili heksil oleata, dobije se primarno omekšavalo za PVC koje se naveliko upotrebljava u SAD-u jer se sojino ulje proizvodi u velikim količinama.

4.9.5. Goriva i maziva na bazi masnih kiselina

Briga za biorazgradivost, smanjenje onečišćenja okoliša i smanjenje neobnovljivih izvora sirovina doveli su do razvoja goriva i maziva na bazi ulja i masti. Tako se početkom 1990. godine pojavilo biodizelsko gorivo sastavljeno od metilnih estera životinjskih ili biljnih ulja (repičinog, suncokretovog) ili loja pomiješano s aditivima sličnim onima koji se koriste u dizelskom gorivu iz nafte. Goriva na bazi triglicerida, za razliku od naftnih, ne sadrže sumpor i pri izgaranju proizvode manje dima, ugljikovodika i CO, ali nije smanjena emisija dušikovih oksida.

Premda su biorazgradiva goriva ekološki privlačna ostaju dva pitanja: prvo kako raspolagati velikom količinom glicerola, suproizvoda nastalog transesterifikacijom. Problem se također povećava s nenutritivnim mastima jer izgleda da se metilni esteri primarno proizvode metanolizom iz masti. Drugi problem je opskrba sirovinom. Primjerice, u devedesetim godinama prošlog stoljeća u svijetu se proizvodilo oko 85 milijuna tona masti i ulja godišnje, od čega se 90% koristilo kao hrana. 1992. god. samo u SAD-u trošilo se oko 90 milijuna tona dizelskog goriva, pa je dvojbeno hoće li se proizvodnja masti i ulja povećavati do količina koje će povećati potrebu tržišta za biodizelom na štetu poljoprivrednog zemljišta. Europskim protokolom predviđeno je do 2020. godine 20% dizelskog goriva zamijeniti biodizelom. U visoko ekološki osviještenom dijelu svijeta dimerni esteri kiseline upotrebljavaju se kao gorivo u dvotaktnim motorima.

Upotreba biorazgradivih masnih materijala (maziva) ima također veliko značenje. Mazivost masnih materijala poznata je još od naših predaka koji su biljne masti upotrebljavali za podmazivanje pokretnih dijelova kočija, 1 400 godina prije Krista. Esteri s mazivim svojstvima poznati su od II. svjetskoga rata, a sintetička maziva za automobile danas mogu sadržavati tetraestere pentaeritritola i estere dibazične kiseline kao što je di-(2-etilheksil)ester azelainske kiseline. Takvi spojevi bolje se biorazgrađuju u obliku njihovih masnih kiselina. Predlaže se njihova upotreba u automobilima, zatim kao maziva za obradu metala, kao turbinska ulja, hidraulične kapljevine i kao funkcionalni fluidi općenito.

4.10. PROCESI POLIMERIZACIJE

Reakcije polimerizacije izuzetno su važne za organsku kemijsku industriju, jer oko 50% njene proizvodnje otpada na proizvodnju polimera. Prema *Global Industry Analysts*. Inc. (GIA)

potrošnja plastike u svijetu 2015. godine bila je 297,5 milijuna tona. Predviđa se da će uz godišnji porast od 4,68% proizvodnja u 2021. doseći 332,4 milijuna tona, a prema prognozi Nova Institute (Germany) čak oko 400 milijuna tona. Međutim, uz povećanu proizvodnju plastike, treba riješiti njeno recikliranje i tražiti načine proizvodnje bioplastike, koja će prema navedenom Institutu 2020. doseći 12 milijuna tona, što se uglavnom odnosi na proizvodnju PET-a, PE-a i PP-a na bazi bioetanola iz šećerne trske.

Tijekom 2008. i 2009. vladala je mala kriza u proizvodnji plastike, ali nakon toga nastavljen je trend porasta proizvodnje, posebno u azijskim zemljama. Najveći proizvođač plastike u svijetu sa 23,9% je Kina. U Europi se proizvodi 20,4% svjetske plastike od čega se 39,4% troši za proizvodnju ambalaže, u građevinarstvu 20,3%, u automobilskoj industriji 8,8%, u elektrici i elektronici 5,5%, u poljoprivredi 4,2%, i 22,4% za ostalo uključivši široku potrošnju, namještaj, sport, zdravlje i zaštitnu opremu.

Plastika, od obične do inženjerske, predstavlja jedan od sveprisutnih materijala koji se upotrebljava u mnogim industrijama i raznim djelatnostima te u širokoj potrošnji. U odnosu na tradicijske materijale staklo, čelik i papir koji se odavno proizvode, velika proizvodnja plastike upravo započinje. Tijekom zadnjih dekada svjetska proizvodnja plastike povećavala se od 1950. godine (1,5 milijuna tona) do 2007. s prosječnim godišnjim porastom 8%. Već u kasnim 1980. volumen proizvedene plastike prešao je onaj čelika. U drugoj polovini 20. stoljeća plastika je dakle, postala univerzalni višenamjenski materijal u svjetskom gospodarstvu, ali i bitan dio našeg modernog načina života jer bez plastike ne bismo uživali u LCD monitorima televizora (engl. *liquid crystal display*) ili pametnim telefonima i tabletima (engl. *touch-screen smartphones*), ne bismo mogli zamisliti većinu sportova jer su rekviziti i oprema izrađeni od plastike: lopte, plivačka i ronilačka odijela, čizme, reketi, kacige, skije, daske za surfanje, a čak je i formula 1 izrađena od plastičnih dijelova radi poboljšanja performanci. U području medicine i zaštite plastika se koristi za deblokadu krvnih žila, za izradu umjetnih rožnica, slušnih aparata, proteza, raznih implatanata, itd. Plastika je također nezamijenjiva u izradi zaštitne opreme kao što su kacige, vatrogasna odijela (od vlakana Kevlara i Nomexa, aromatskih poliamida) i pancirne košulje (od PE-a vrlo velike molekulne mase).

Na tržištu plastike prevladavaju polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC) i polistiren (PS). Ovi polimeri zajedno čine 84% ukupne svjetske proizvodnje termoplastičnih

polimera. Monomeri za njihovu proizvodnju uglavnom se dobivaju iz petrokemijskih sirovina, ali danas se traže mogućnosti proizvodnje monomera, odnosno polimera, iz obnovljivih izvora (biljnih ulja, ugljikohidrata). Biljna ulja veliki su potencijal kao alternativni izvor za proizvodnju polimernih materijala. Trigliceridi, glavni sastojci biljnih ulja, visoko su funkcionalne molekule prikladne za sintezu umreženih polimera. Kao prvo, prirodne funkcionalne skupine triglicerida (dvostruke veze, alkoholne ili epoksidne skupine) mogu polimerizirati različitim postupcima i drugo, kemijskom modifikacijom triglicerida može se povećati reaktivnost prirodnih triglicerida uvođenjem funkcionalnih skupina koje lako polimeriziraju i proširuju mogućnosti sinteze.

Polimerizacija je kemijska reakcija kojom iz malih molekula, monomera, nastaju polimeri, tvari velike molekulne mase čije su molekule sastavljene su od velikog broja ponavljanih jedinica (mera) međusobno povezanih kovalentnim vezama.
Sve polimerizacijske reakcije, prema sastavu ili strukturi monomera, dijele se prema Carothersu u tri kategorije (starija podjela):

1. kondenzacije u kojima reakcijom di- ili višefunkcionalnih monomernih molekula nastaje polimer uz oslobađanje malih molekula (npr. vode, metanola, HCl, itd.)
2. adicije ako je monomer nezasićen spoj, primjerice olefin, karbonilni spoj ili neka druga nezasićena molekula
3. polimerizacije uz otvaranje prstena, ako su monomeri ciklički spojevi (npr. etilen-oksid, ε-kaprolaktam), odvijaju se cijepanjem prstena nakon čega slijedi adicija tih monomera na kraj rastućeg lanca.

Nova podjela polimerizacijskih reakcija prema Floryju temeljena na reakcijskom mehanizmu obuhvaća dvije skupine reakcija:

1. postupne ili stupnjevite polimerizacije (engl. *step reactions*)
2. lančane polimerizacije (engl. *chain reactions*)

4.10.1. Postupne polimerizacije

Monomeri za postupnu polimerizaciju trebaju imati barem po dvije funkcionalne skupine. Polimerizacijske reakcije provode se bez katalizatora ili se kataliziraju jakim mineralnim (najčešće H_2SO_4) ili organskim kiselinama. Polimerizacija započinje zagrijavanjem monomera, a rast lanca odvija se na polagan, stupnjevit način: dvije monomerne molekule

reagiraju dajući dimer, dimer dalje može reagirati s monomerom pa nastaje trimer ili s drugim dimerom pa nastaje tetramer, itd. Dakle, reakcijom bilo kojih dviju molekula prisutnih u reakcijskom sustavu nastaju stabilni intermedijeri. Monomer nestaje u ranoj fazi polimerizacije vrlo brzo (pri 1% konverziji), molekulna masa polimera raste postupno tijekom reakcije i odvija se reakcijom između monomera, oligomera i polimera. Krajnje skupine nastalih polimernih molekula reaktivne su tijekom cijelog procesa polimerizacije i nema terminacijskog stupnja. Isti reakcijski mehanizam vrijedi kroz cijeli polimerizacijski proces koji završava kada se potroši monomer. Polimer velike molekulne mase nastaje tek pri visokoj konverziji, oko 98% uz uvjet da je početni omjer funkcionalnih skupina stehiometrijski.

Ako oba monomera koji polimeriziraju imaju po dvije funkcionalne skupine nastaje termoplastični polimer u kojemu su linearni lanci povezani sekundarnim vezama. Polimer je topljiv u otapalima i pri zagrijavanju omekšava (ili se tali). Ako barem jedan monomer ima više od dvije funkcionalne skupine polimerizacijom nastaje termoreaktivni polimer umrežene strukture u kojemu su lanci povezani primarnim kemijskim vezama. Umreženi polimer je netopljiv u otapalu i netaljiv pri zagrijavanju.

Mehanizam postupne polimerizacije prikazan je na primjeru monomera koji ima 2 različite funkcionalne skupine:

monomer + monomer → dimer + voda

dimer + monomer → trimer + voda

trimer + monomer → tetramer + voda

dimer + dimer → tertamer + voda

trimer + dimer → pentamer + voda

tetramer + dimer → pentamer + voda

tetramer + dimer → pentamer + voda

trimer + trimer → heksamer + voda

tetramer + dimer → heksamer + voda

tetramer + trimer → heptamer + voda, itd.

Općenito: n-mer + m-mer → (n+m)-mer + voda

Dakle, tijekom polimerizacije bilo koje dvije vrste prisutne u reakcijskoj smjesi mogu reagirati jedna s drugom i dati stabilni intermedijer, što znači da se polimerizacijska reakcija može prekinuti u bilo kojem trenutku.

Primjeri postupne polimerizacije tipične su polikondenzacijske reakcije, sinteza poliestera i poliamida. Polimeri mogu nastati na dva načina:

- kondenzacijom dvaju različitih difunkcionalnih monomera:

$$\underset{\text{diol}}{n\ \mathrm{HO{-}R{-}OH}} + \underset{\text{dikiselina}}{n\ \mathrm{HOOC{-}R'{-}COOH}} \rightarrow \underset{\text{poliester}}{\mathrm{H{-}(O{-}R{-}OOC{-}R'{-}CO)}_n\mathrm{{-}OH}} + \underset{\text{voda}}{(2n\text{-}1)\ \mathrm{H_2O}}$$

$$\underset{\text{diamin}}{n\ \mathrm{H_2N{-}R{-}NHH}} + \underset{\text{dikiselina}}{n\ \mathrm{HOOC{-}R'{-}COOH}} \rightarrow \underset{\text{poliamid}}{\mathrm{H{-}(HN{-}R{-}NH{-}CO{-}R'{-}CO)}_n\mathrm{{-}OH}} + \underset{\text{voda}}{(2n\text{-}1)\ \mathrm{H_2O}}$$

(Izraz unutar zagrada u polimernoj molekuli predstavlja ponavljanu ili osnovnu jedinicu).

- kondenzacijom iz jednog monomera koji sadrži dvije različite funkcionalne skupine, primjerice hidroksilnu i karboksilnu (za poliester) ili amino i karboksilnu (za poliamid).

$$\underset{\text{hidroksi kiselina}}{n\ \mathrm{HO{-}R{-}COOH}} \rightarrow \underset{\text{poliester}}{\mathrm{H{-}(O{-}R{-}CO)}_n\mathrm{{-}OH}} + (n - 1)\ \mathrm{H_2O}$$

$$\underset{\text{amino kiselina}}{n\ \mathrm{HHN{-}R{-}CO{-}OH}} \rightarrow \underset{\text{poliamid}}{\mathrm{H{-}(NH{-}R{-}CO)}_n\mathrm{{-}OH}} + (n - 1)\ \mathrm{H_2O}$$

Poliester koji se danas najviše proizvodi je poli(etilen-tereftalat), PET, a dobiva se polimerizacijom tereftalne kiseline (1,4-benzen dikarbonske kiseline, $\mathrm{HOOC{-}C_6H_4{-}COOH}$) ili dimetil-tereftalata ($\mathrm{H_3COOC{-}C_6H_4{-}COOCH_3}$) s dietilen-glikolom.
Najpoznatiji alifatski poliamid je Nylon 66 koji se dobiva polimerizacijom adipinske kiseline i heksametilendiamina ($\mathrm{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2}$), a od aromatskih to su Nomex i Kevlar koji nastaju polimerizacijom diaminobenzena i diklorida benzen dikarbonske kiseline.
Ostali primjeri termoplastičnih postupnih polimera su: polikarbonati (PC) (bisfenol A i fozgen ili di(fenilkarbonat)), polisiloksani, polisulfoni, poliuretani i drugi. Sinteza poliuretana formalno je adicijska reakcija, ali prema mehanizmu spada u postupne polimerizacije:

$$\underset{\text{diizocijanat}}{n\ \mathrm{O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O}} + \underset{\text{diol}}{n\ \mathrm{HO{-}R'{-}OH}} \rightarrow \underset{\text{poliuretan (PUR)}}{\mathrm{{-}(CO{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}O)}_n\mathrm{{-}}}$$

Od termoreaktivnih postupnih polimera najpoznatiji su: fenolformaldehidne smole (fenol i formaldehid), alkidne smole (ftalni anhidrid ili kiselina i glicerol ili pentaeritritol) i epoksidne smole (bisfenol A i epiklorhidrin).

4.10.1.1. Linearni (termoplastični) polimeri

Ako se postupnom polimerizacijom želi dobiti polimer velike molekulne mase reaktanti trebaju biti visoke čistoće i u stehiometrijskim količinama, reakciju treba provoditi tako da se postrane reakcije ne odvijaju ili su minimalne, koncentracije monomera trebaju biti visoke da brzina polimerizacije bude najveća i da se reakcije ciklizacije svedu na najmanju mjeru. Ponekad se žele proizvesti upravo polimeri male molekulne mase, a nju se kontrolira dodatkom monofunkcionalnih reaktanata u reakcijsku smjesu ili upotrebom viška jednog od bifunkcionalnih monomera.

Većina postupnih polimerizacija odvija se relativno malim brzinama pri normalnim temperaturama, a da bi se postigle prihvatljive reakcijske brzine koriste se visoke temperature (150···200 °C i više). Međutim, brzine reakcije nisu niti pri ovim temperaturama velike, osim nekoliko izuzetaka, npr. za polimerizaciju halida kiseline s alkoholom. Kod rada pri višim reakcijskim temperaturama može doći do gubitaka jednog ili drugog reaktanta razgradnjom ili hlapljenjem i do oksidacijske razgradnje polimera, ali ona se može spriječiti radom u inertnoj atmosferi (N_2, CO_2). Postupne polimerizacije uglavnom su ravnotežne reakcije pa ravnotežu treba pomicati u smjeru nastajanja polimernog produkta. Vodu ili druge male molekule koje su sporedni produkt reakcije treba kontinuirano uklanjati iz reakcijske smjese destilacijom ili primjenom vakuuma.
Postupne polimerizacije provode se dvama postupcima, polimerizacijom u masi i polimerizacijom na međupovršini.

<u>Polimerizacija u masi</u>
To je najjednostavniji postupak provedbe postupne polimerizacije budući da ona uključuje samo reaktante i po potrebi katalizatore. Mogućnosti onečišćenja sustava su najmanje, a odvajanje produkta jednostavno. Budući da visokomolekulni polimer nastaje tek kod vrlo visokih stupnjeva konverzije, viskoznost sustava tijekom polimerizacije relativno je niska pa je miješanje reakcijske smjese lako provedivo. Nadalje, reakcijska toplina se kontrolira relativno lako jer većina postupnih polimerizacija nije jako egzotermna.
Kod postupnih polimerizacija mogu se primijeniti različiti reaktanti za dobivanje istog tipa polimera. Odabir reaktanata za sintezu polimera ovisi o nekoliko faktora: dostupnosti monomera, lakoći pročišćavanja i svojstvima monomera i o stupnju odvijanja sporednih reakcija. Mogućnost dobivanja polimera velike molekulne mase ovisi o tome je li ravnoteža

pogoduje nastajanju produkta. Ako to nije, kao u mnogim primjerima, onda će uspješnost ovisiti o lakoći postizanja potpunosti reakcije. Održavanje stehiometrije u postupnoj polimerizaciji veoma je važno radi postizanje velike molekulne mase.

Polimerizacija na međupovršini

Polimerizacija se odvija na međupovršini (engl. *interfacial polymerization*) dviju kapljevitih faza od kojih svaka sadrži jedan od reaktanata (monomera).

Većina polimera koji se proizvode pri visokim temperaturama mogu se dobiti i pri nižim temperaturama, od 0 do 50 °C, primjenom brzih *Shotten-Baumannovih* reakcija u kojima umjesto dikiseline sudjeluju kiseli kloridi. Tako se poliesteri i poliamidi mogu dobiti sljedećim reakcijama:

$$n\ \mathrm{ClOC{-}R{-}COCl} + n\ \mathrm{HO{-}R'{-}OH} \rightarrow \mathrm{-(OC{-}R{-}COO{-}R'{-}O{-})}_n\mathrm{-} + 2n\ \mathrm{HCl}$$

$$n\ \mathrm{ClOC{-}R{-}COCl} + n\ \mathrm{HHN{-}\ R'{-}NHH} \rightarrow \mathrm{-(OC{-}R{-}CONH{-}R'{-}NH{-})}_n\mathrm{-} + 2n\ \mathrm{HCl}$$

Primjerice, poliamidizacija se provodi pri sobnoj temperaturi stavljanjem vodene otopine diamina iznad organske faze koja sadrži klorid dikiseline. Reaktanti difundiraju svaki iz svoje faze i polimeriziraju na međupovršini dviju nemješivih faza. Nastali polimer taloži se (precipitira) i kontinuirano izvlači u obliku kontinuiranog filma ili filamenta ako ima dovoljnu mehaničku čvrstoću. Brzina polimerizacije obično je kontrolirana difuzijom, jer su brzine difuzije monomera manje od brzina reakcije funkcionalnih skupina.

Polimerizacija na međupovršini mehanistički je različita od uobičajene postupne polimerizacije jer monomeri koji difundiraju prema međupovršini reagiraju samo s krajevima polimernih lanaca. Reakcijske brzine su tako velike da klorid dikiseline i diaminske molekule reagiraju s krajevima rastućeg polimernog lanca prije nego li bi mogli penetrirati kroz polimerni film da bi započeo rast novih lanaca. Stoga, u ovoj polimerizaciji nastaje polimer velike molekulne mase i pritom ne treba biti ispunjen uvjet stehiometrijskog omjera reaktanata. Naime, stehiometrija je osigurana na međupovršini gdje se odvija reakcija, jer uvijek postoji dotok obaju reaktanata koji difundiraju iz organske i vodene faze. Visokomolekulni polimer nastaje na međupovršini bez obzira na konverziju ukupne količine reaktanata.

Da bi se polimerizacija na međupovršini provela uspješno vodena faza treba sadržavati anorgansku bazu koja će neutralizirati nastali HCl koji bi vezao diamin i posljedično znatno smanjio reakcijsku brzinu. Pri niskim polimerizacijskim brzinama klorid kiseline može

hidrolizirati u dikiselinu, smanjiti brzinu polimerizacije i znatno ograničiti molekulnu masu polimera jer je dikiselina nereaktivna pri temperaturama koje se primjenjuju za polimerizacije na međupovršini. Što je brzina polimerizacije manja problem hidrolize je veći jer kiseli klorid ima više vremena za difuziju kroz međupovršinu do vodenog sloja. Kisela hidroliza dakle onemogućava sintezu poliestera primjenom međupovršinske polimerizacije jer je reakcija relativno spora ($k \sim 10^{-3}$ L $mol^{-1}s^{-1}$). Nasuprot, reakcija klorida dikiseline s diaminom je tako brza ($k \sim 10^{4} \cdots 10^{5}$ L $mol^{-1}s^{-1}$) da se hidroliza uopće ne događa.

Za kontrolu molekulne mase polimera važan je izbor organskog otapala, budući da se polimerizacija na međupovršini u većini sustava odvija na strani organskog otapala. Poželjno je da otapalo taloži visokomolekulni polimer a ne niskomolekulne frakcije. Preuranjeno taloženje polimera sprječava dobivanje produkta velike molekulne mase. Poželjno je da precipitirani polimer bubri u otapalu tako da se poveća difuzija reaktanata do mjesta reakcije. Optimalni omjer koncentracija dvaju reaktanata koji će dati najveće iskorištenje i/ili visoku molekulnu masu polimera nije uvijek 1 : 1 i često se mijenja promjenom organskog otapala, odnosno optimalan je onaj omjer koji rezultira približno jednakim brzinama difuzije reaktanata prema međupovršini.

4.10.1.1.1. Proizvodnja poli(etilen-tereftalata)

Poli(etilen-tereftalat), PET, je polimer koji se nalazi na 5. mjestu liste polimera koji se najviše proizvode (tzv. široko primjenjivih). Njegova proizvodnja godišnje se povećava više od 15%, jer se upotrebljava kao vlakno velike čvrstoće, u obliku filmova i folija, ali i sve više kao ambalažni materijal za izradu plastenki. Svjetska proizvodnja PET-a iznosila je 49,2 milijuna tona 2009. godine, od čega se 2/3 trošilo za vlakna a oko 34% za ambalažu i filmove. U 2012. godini proizvodnja PET vlakana činila je 50% ukupne svjetske proizvodnje vlakana. Iz navedenih razloga prikazat će se proces proizvodnje PET-a kao predstavnika termoplastičnih postupnih polimera.

PET se komercijalno počeo proizvoditi tek 1953. godine. Engleski kemičari J. R. Whinfield i J. T. Dickson patentirali su 1941. godine postupak dobivanja PET-a kondenzacijom tereftalne kiseline i etilen-glikola pri čemu su dobili poliester velike molekulne mase, vlakno izvrsnih svojstava. Komercijalna proizvodnja PET-a započela je nakon II. svjetskog rata u tvrtkama ICI (Engleska), Du Pont (USA) i Hoechst (Njemačka). Vlakna proizvedena iz PET-a dolaze na tržište pod zaštićenim imenima Mylar, Terilen, Dakron i Trevira, ali polimer se uvelike,

osim kao sintetičko vlakno, upotrebljava također kao plastomerni materijal.

Proces dobivanja PET-a provodi se kroz dva stupnja:

1. reakcijom transesterifikacije dimetil-tereftalata (DMT) s etilen-glikolom ili esterifikacijom tereftalne kiseline (TFK) s etilen-glikolom kojom nastaje di(2-hidroksi-etil)tereftalat:

$$CH_3OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_3 + 2HOCH_2CH_2OH \rightarrow HOCH_2CH_2OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_2CH_2OH + 2CH_3OH$$

$$HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + 2\ HOCH_2CH_2OH \rightarrow HOCH_2CH_2OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_2CH_2OH + 2\ H_2O$$

Transesterifikacija DMT-a provodi se u kapljevitoj fazi s viškom etilen-glikola pri oko 100 °C i 50 bara uz katalizator Cu-, Co- ili Zn-acetat uz stalno odvajanje metanola iz reakcijske smjese da bi se postigla visoka konverzija.

Esterifikacija TFK provodi se također u kapljevitoj fazi pri 90···130 °C i 20···30 bara uz bazične katalizatore, amine ili kvarterne alkilamonijeve soli.

Novi postupak dobivanja di(2-hidroksi-etil)tereftalata provodi se izravnom esterifikacijom tereftalne kiseline s etilen-oksidom:

$$HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + 2\ CH_2(O)CH_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_2CH_2OH \quad \Delta H = -100\ \text{kJ mol}^{-1}$$

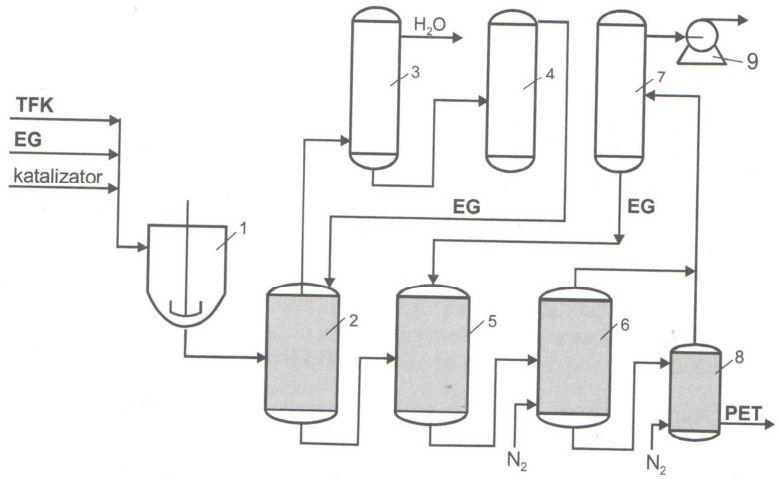
2. reakcijom polikondenzacije diestera, di(2-hidroksi-etil)tereftalata, pri 280 °C i 0,1 bar uz katalizator Sb_2O_3, nastajaju poliester PET i etilen-glikol. Ovaj stupanj odvija se u taljevini jer je reakcijska temperatura viša od tališta PET-a (270 °C).

$$n\ HOCH_2CH_2OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_2CH_2OH \rightarrow \text{-}(OC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_2CH_2O)_n\text{-} + n\ HOCH_2CH_2OH$$

Etilen-glikol se uklanja primjenom vakuuma (66···133 Pa). Osim glavne reakcije u procesu se odvijaju i sporedne reakcije: nastajanje glikolnih etera, toplinska razgradnja nastalog polimera i etilen-glikola zbog visokih temperatura reakcije. Kontrola temperature i izbor katalitičkog sustava kritični su za potiskivanje postranih reakcija na najmanju mjeru.

Proces dobivanja PET-a iz tereftalne kiseline i etilen-glikola prikazan je na slici 4.26. Monomeri i katalizator pomiješaju se u suspenzijskoj posudi (1) i doziraju u prvi reaktor (2) gdje se pri 100 °C odvija reakcija esterifikacije. Višak EG i reakcijska voda odvode se u destilacijsku kolonu (3) sa vrha koje se odvajaju voda i anhidrid octene kiseline, a EG sa dna vraća se preko kolone (4) u reaktor (2). Reakcijska smjesa sa dna reaktora (2) odvodi se u drugi esterifikacijski reaktor (5) u koji se također dovodi višak EG iz vakuumske destilacijske

kolone (7). Iz reaktora (5) diester se odvodi u oligomerizacijski reaktor (6) gdje nastaju oligomeri nižih molekulnih masa. Smjesa oligomera odlazi u reaktor (8) gdje pri 0,1 bar i oko 280 °C uz katalizator Sb_2O_3 ili Sb-triacetat u struji dušika polimerizacijom nastaje PET odgovarajuće molekulne mase. Reakcije oksidacije i toplinske razgradnje sprječavaju se snažnim miješanjem reakcijske mase strujom dušika.



Slika 4.26. Dobivanje poli(etilen-tereftalata) (PET) iz tereftalne kiseline (TFK) i etilen-glikola (EG): 1 – suspenzijska posuda, 2, 5 – esterifikacijski reaktori, 3,4 – destilacijske kolone, 6 – oligomerizacijski reaktor, 7 – vakuumska destilacijska kolona, 8 – polikondenzacijski reaktor, 9 – vakuumska crpka

Molekulna masa poliestera ovisit će o djelotvornom odvajanju etilen-glikola, stoga treba osigurati snažno miješanje radi stalnog odvajanja nastalog etilen-glikola i sporednih produkata. Proces se provodi u nekoliko uzastopnih reaktora dok se ne postignu odgovarajuća svojstva polimera. Sa vrha reaktora (8) potpuno se uklanja EG i preko kolone (7) vraća u reaktor (5). Proces polikondenzacije traje 4···6 sati nakon čega se iz reaktora (8) ispušta taljevina polimera i odvodi na ekstrudiranje. Dobivene granule naglo se ohlade i spremne su za daljnju preradu.

Poli(etilen-tereftalat) ima visoko talište i krute polimerne lance i stoga dobra mehanička svojstva, dobru kemijsku i hidrolitičku otpornost, te otpornost prema otapalima. Najveća količina PET-a troši se za proizvodnju vlakana, koja se mogu miješati s pamučnim i drugim celuloznim vlaknima da se postigne bolji osjećaj i propusnost vlage. PET vlakna upotrebljavaju se za izradu odjeće, zavjesa, jedara, konaca, konopa, prekrivanje namještaja i izradu industrijskih filtera. Polimer veće molekulne mase prerađuje se injekcijskim prešanjem

ili ekstruzijom (izrada ambalaže).

Zamjenom EG-a s 1,4-butilen-glikolom u vrlo sličnim procesnim uvjetima dobiva se poli(butilen-tereftalat), PBT, kristalast polimerni materijal veće toplinske i oksidacijske postojanosti od PET-a. Pretežito se upotrebljava za izradu filmova i folija.
Predviđa se da će ukupna proizvodnja PET-a i PBT-a u 2019. godini doseći vrijednost 47,4 milijarde dolara.

4.10.1.2. Umreženi (termoreaktivni) polimeri

Umreženi polimer nastaje postupnom polimerizacijom kada monomeri imaju prosječnu funkcionalnost, f_{prosj}, veću od dva. Umreženje započinje pri kritičnoj konverziji ($p_c = 2/f_{prosj.}$), u tzv. gel-točki u kojoj je stupanj polimerizacije beskonačan. Kontrola umreživanja kritična je za proizvodnju termorektivne plastike i to za reakcije prije gel i nakon gel točke. Period nakon gel točke obično se označava kao period otvrdnjavanja (engl. *curing period*). Prebrzo ili presporo umreživanje može biti opasno za svojstva željenog proizvoda. Primjerice, ako se u proizvodnji termoreaktivnog pjenastog proizvoda umreživanje odvija presporo pjenasta struktura može biti srušena; ili ako je umreženje prebrzo čvrstoća proizvedenog proizvoda može biti niska.
Proizvodnja predmeta iz termoreaktivnih i termoplastičnih polimera sasvim je različita. U slučaju termoplastičnog polimera polimerizacijska reakcija je završena u proizvođača. Tijekom prerade ovaj se polimer primjenom topline i tlaka omekšava i u tom stanju oblikuje u konačne, željene predmete.
Situacija je sasvim različita kod termoreaktivnih polimera. Ako je termoreaktivni polimer potpuno polimeriziran on ne može zagrijavanjem omekšati (taliti se) pa se ne može niti prerađivati. Stoga prerađivači plastike od proizvođača dobivaju (kupuju) nepotpuno polimerizirani polimer, tzv. *pretpolimer*, čija će polimerizacija (i umreženje) završiti tijekom prerade. Primjerice, pretpolimer se izlije u kalup, a očvrsne tek završetkom polimerizacije kada nastane konačan proizvod (predmet). Pretpolimeri obično imaju molekulnu masu od 500 do 5 000, mogu biti kapljeviti ili čvrsti. Termoreaktivni pretpolimeri klasificiraju se prema postignutoj konverziji kao A, B i C stanje polimera obzirom na kritičnu konverziju p_c:

- A - stanje, konverzija je manja od kritične. U ovom stanju polimer je topljiv i taljiv.
- B - stanje, konverzija je blizu kritične, ali manja od nje. Polimer je još taljiv, ali teško topljiv.

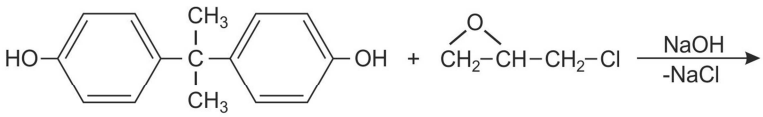
- C - stanje, konverzija je veća od kritične. Polimer je visoko umrežen, netaljiv je i netopljiv.

Prerađivači primjenjuju pretpolimere obično u B- ili u A-stanju, a naknadnom polimerizacijom prevode ih u C-stanje.

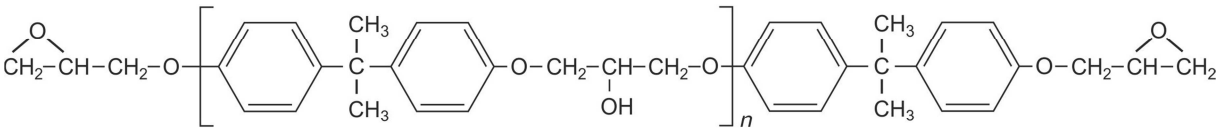
Termoreaktivni polimeri grupiraju se u dva tipa ovisno o tome je li se pretpolimer sinzetizira i umrežava istom kemijskom reakcijom ili su te reakcije različite. Stariji termoreaktivni materijali uključuju statističko umrežavanje difunkcionalnih monomera s monomerima funkcionalnosti f > 2. Pretpolimer se dobije u prvom stupnju polimerizacije prekidom reakcije, obično hlađenjem, kao A- ili B- stanje pri konverziji manjoj od kritične. Polimerizacija završava tijekom drugog stupnja, tj. u procesu prerade, umreživanjem koje je obično izazvano zagrijavanjem a odvija se istom kemijskom reakcijom kao u prvom stupnju. Noviji termoreaktivni polimeri uključuju pretpolimere specifičnije strukture koji se u drugom stupnju umrežavaju kemijskom reakcijom različitom od one u prvom stupnju kojom je nastao pretpolimer. Naime, u ovom slučaju jedan ili više monomera imaju funkcionalne skupine koje mogu reagirati pod drugim uvjetima, npr. s funkcionalnim skupinama dodanog koreaktanta. Takvi su pretpolimerni sustavi prikladniji jer je moguća bolja kontrola reakcija polimerizacije i umreživanja, kao i strukture konačnog proizvoda.

4.10.1.2.1. Proizvodnja epoksidne smole

Primjer umreženog polimera je epoksidna smola (EP). Epoksidi su spojevi koji sadrže više od jedne epoksidne (oksiranske) skupine, − $CH(O)CH_2$. Prva epoksidna smola proizvedena je 1930. godine u IG Farben Industrie. Oko 90% epoksidnih smola proizvodi se reakcijom bisfenola A i epiklorhidrina uz katalizator NaOH.



bisfenol A epiklorhidrin



pretpolimer

U reakciji zapravo sudjeluje Na-sol bisfenola A (Na-bisfenolat) jer se polimerizacija provodi pri 50···95 °C u prisutnosti ekvivalentne količine NaOH uz izdvajanje NaCl. Da bi nastao pretpolimer s dvije krajnje epoksidne skupine reakciju je potrebno kontrolirati. Kontroliranjem molekulne mase tijekom sinteze nastaje kapljeviti ili čvrsti pretpolimer. Tipične vrijednosti za broj ponavljanih jedinica u kapljevitim pretpolimerima su $n < 4$, a za čvrste $n = 20···30$.

Očvršćivanje (engl. *curing*) epoksi smole, t.j. prevođenje pretpolimera u termoreaktivno stanje, odvija se preko epoksidnih ili hidroksilnih skupina kemijskom reakcijom kojom nastaje trodimenzijska mreža. Za reakciju očvršćivanja upotrebljavaju se različiti ko-reaktanti, tzv. umreživala, a najjednostavniji su amini. Uz amine dolazi do otvaranja epoksidnog prstena i adicije amina na C-atom prstena. Primijenjuju se reaktivniji primarni ili sekundarni amini, a budući da je svaka N−H veza iz amina reaktivna, u reakciji otvrdnjavanja primarne i sekundarne amino skupine su di- i monofunkcionalne.
Umreživanje epoksidne smole može se provesti i preko hidroksilne skupine iz ponavljne jedinice, što se koristi za pretpolimere s niskim sadržajem epoksidnih skupina. Najčešći umrežavajući agens u tom slučaju je ftalni anhidrid. Epoksidne smole očvršćivaju brzo i lako praktički pri svakoj temperaturi od 5 do 150 °C, ovisno o upotrebljenom sredstvu za očvršćivanje.

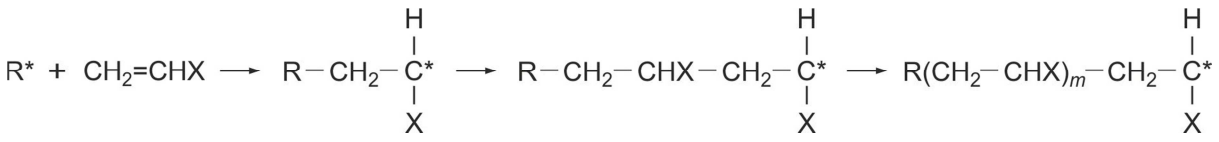
Epoksidne smole su termoreaktivni polimeri koji se upotrebljavaju kao ljepila, premazi visokih performanci, materijali za kapsuliranje. Imaju odlična električna svojstva, dobru adhezivnost na metale i otpornost na vlagu, kemikalije, toplinske i mehaničke udare. Mogu izdržati temperature do 500 °C. Najviše se primjenjuju za antikorozijsku zaštitu i prevlačenje metala (oko 50%), u automobilskoj industriji, električnoj i elektronskoj industriji, u prehrambenoj za unutarnju zaštitu limene ambalaže, u kemijskoj industriji za prevlačenje spremnika i cjevovoda te zaštitu predmeta i uređaja izloženih utjecaju morske vode.

4.10.2. Lančane polimerizacije

Monomeri za lančane polimerizacije trebaju imati barem jednu nezasićenu vezu, najčešće je to C=C veza. Polimerizacija započinje inicijacijom monomera dodatkom inicijatora. Rast lanca dešava se samo na krajevima „iniciranih“ lanaca i odvija se brzom adicijom monomernih molekula na rastući kraj lanca (na reaktivnim mjestima). Koncentracija

monomera smanjuje se tijekom reakcije sporo i u bilo kojem trenutku reakcijska smjesa idealno sadrži samo monomer i rastuće lance velike molekulne mase, koji nastanu brzo iz svakog „iniciranog“ monomera. Intermedijerne vrste ne mogu se izolirati. Duljim reakcijskim vremenom povećava se broj polimernih molekula, ali ne i njihova molekulna masa.

Lančana polimerizacija monomera inicira se reaktivnim vrstama R* koje mogu biti slobodni radikali ili ioni (anioni ili kationi), a nastaju razlaganjem inicijatora (I). R* se adira na nezasićenu monomernu molekulu otvaranjem π-veze tako da nastaje novi radikalni ili ionski centar i tako počinje polimerizacijska reakcija. Proces se ponavlja daljnjim adiranjem monomernih molekula i nastavlja se rast preko reaktivnog centra:



Rastući lanac brzo postiže veliku molekulnu masu adiranjem monomernih molekula. Tijekom polimerizacije smanjuje se koncentracija monomera u reakcijskoj smjesi, a broj molekula visokog polimera se povećava. U svakom trenutku polimerizacijskog procesa reakcijska smjesa sadrži samo monomer, rastuće lance i visoki polimer. Tijekom trajanja polimerizacije molekulna masa polimera ostaje relativno nepromijenjena iako se konverzija monomera u polimer povećava. Rast lanaca završava kada se iz reakcijske smjese potroši monomer ili kada se unište reaktivni centri odgovarajućom reakcijom.

U lančanoj polimerizaciji mogu se prepoznati četiri stupnja procesa:

1. Početak rasta lanca (inicijacija) u kojemu nastaju visoko reaktivne prijelazne molekule ili reaktivni centri (radikali ili ioni). Ovaj stupanj kinetički je spor.
2. Rast lanca (propagacija), adicija monomernih molekula na reaktivni kraj lanca uz istovremeno obnavljanje krajnjeg reaktivnog centra. Ovaj stupanj kinetički je vrlo brz.
3. Prijenos rasta lanca (transfer) u kojemu se odvija prijenos reaktivnog centra s rastućeg lanca na drugu molekulu (npr. monomer, otapalo). Molekula koja je izgubila reaktivni centar „mrtva“ je i dalje ne raste, dok molekula koja je prihvatila reaktivni centar može otpočeti rast novoga lanca.
4. Završetak rasta lanca (terminacija) je reakcija u kojoj se prekida rast lanaca, odnosno reakcija u kojoj se uništavaju reaktivni centri.

Lančana polimerizacija, ovisno o vrsti reaktivne čestice *R**, može biti:

1. Radikalna ako je kidanje dvostruke veze u monomeru (npr. C=C) homolitičko pri čemu se elektronski par razdijeli tako da po jedan elektron prijeđe na svaki od C-atoma.

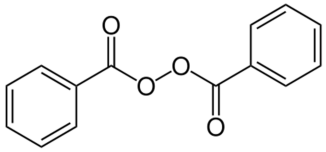
2. Ionska ako je kidanje dvostruke veze u monomeru heterocikličko pri čemu elektronski par u cjelini prijeđe na jedan od C-atoma koje je povezivao tako da taj C-atom postaje negativan, a drugi pozitivan.

4.10.2.1. Radikalne lančane polimerizacije

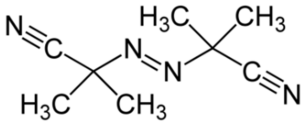
Velika većina monomera koji sadrže C=C vezu (olefinski spojevi) polimerizira radikalnom lančanom polimerizacijom. Da bi reakcija započela monomeru se mora dodati inicijator, koji se razlaže spontano ili utjecajem vanjskih faktora (dovođenjem energije) dajući par slobodnih radikala. Inicijatori su najčešće spojevi s vezama O−O, S−S, N−N i energijom disocijacije veze 100···165 kJ mol^{-1}, koji pripadaju sljedećim skupinama:

1. Organski peroksidi ili hidroperoksidi, npr. benzoil peroksid (topljiv u monomeru), vodikov peroksid (topljiv u vodi), di-*terc*-butil peroksid, kumil hidroperoksid
2. Redoks agensi
3. Azospojevi, npr. azobisizobutironitril
4. Organometalni spojevi, npr. srebrni alkili
5. Toplina, svjetlost, UV ili visoko energijsko zračenje
6. Elektrolitički prijenos elektrona

Brzina polimerizacije povećava se porastom koncentracije inicijatora ili povišenjem temperature, ali prosječna duljina lanaca polimernih molekula pritom se smanjuje. Stoga, treba naći kompromis između optimalne brzine polimerizacije i potrebe dobivanja polimera velike molekulne mase. Budući da se radikalna polimerizacija obično provodi pri temperaturi nižoj od 150 °C kako bi se spriječilo odvijanje postranih reakcija, lista inicijatora ograničena je na organske perokside i hidroperokside, azospojeve i metalne alkile. Najviše se upotrebljavaju benzoil peroksid i azobisizobutironitril, koji se toplinski razlažu na radikale $C_6H_5COO\cdot$ odnosno $(CH_3)_2(CN)C\cdot$ i molekulu dušika.



benzoil peroksid



azobisizobutironitril

Rast lanca započinje adicijom slobodnog radikala na dvostruku vezu monomerne molekule. Nastaje novi radikal i proces adicije monomera se ponavlja. Slobodnoradikalni lanci završavaju rast u reakciji s drugim slobodnim radikalom iz sustava koji može biti: radikal inicijatora što se u praksi sprječava držanjem brzine inicijacije dovoljno niskom tako da se primarni radikali inicijatora potrebni za aktiviranje monomernih molekula ne troše u ovoj i drugim sporednim reakcijama; polimerni radikal u reakciji *kombinacije* ili *disproporcioniranja.* Reakcijom kombinacije molekulna masa polimera znatno se povećava, dok u reakciji disproporcioniranja (prijenosom atoma, obično vodika, s jednog polimernog radikala na drugi) nastaju dvije polimerne molekule koje zadržavaju svoju molekulnu masu. Reakcije kombinacije imaju nižu energiju aktivacije pa one prevladavaju pri nižim temperaturama polimerizacije, a reakcije disproporcioniranja pri višim.

Elementarne reakcije uključene u radikalnu lančanu polimerizaciju po stupnjevima su:

$I \rightarrow 2\,R'$	nastajanje slobodnih radikala
$R' + M \rightarrow R_1$	inicijacija monomera
$R_1 + M \rightarrow R_2$	propagacija lanca
$R_2 + M \rightarrow R_3$	
itd.	
$R_n + M \rightarrow R_{n+1}$	
$R_n + R_m \rightarrow P_{n+m}$	terminacija lanaca kombinacijom
$R_n + R_m \rightarrow P_n + P_m$	terminacija lanaca disproporcioniranjem

(I – inicijator, M – monomer, R_i – radikali, R_n i R_m rastući radikali stupnja polimerizacije *n* i *m*, P_n i P_m – terminirani lanci).

4.10.2.2. Ionske lančane polimerizacije

Ionska polimerizacija je adicijska polimerizacija u kojoj rastući krajevi lanaca nose pozitivni (anionska) ili negativni (kationska) naboj. Ova dva mehanizma povezana su s različitim inicijatorima (katalizatorima) i različitim reakcijskim uvjetima. Ionska polimerizacija obično ima tri osnovna stupnja: inicijaciju, propagaciju i terminaciju.

Kinetika ionske polimerizacije bitno je različita od radikalne jer reakcije inicijacije u ionskoj polimerizaciji imaju vrlo nisku aktivacijsku energiju, a terminacija se obično odvija unimolekulnom reakcijom rastućih lanaca ili reakcijom prijenosa (na monomer ili otapalo), umjesto sudarom rastućih iona. U ionskoj polimerizaciji jako je izražen utjecaj otapala na

mehanizam reakcije. U otapalu velike dielektrične konstante (voda, alkoholi) polimerizacija se odvija preko slobodnih iona, a u otapalu niske dielektrične konstante preko ionskih parova (u blizini rastućeg polimernog lanca nalazi se protuion) ili preko ionskih parova i slobodnih iona. Utjecaj otapala na mehanizam polimerizacije u radikalnoj polimerizaciji ne spominje se.

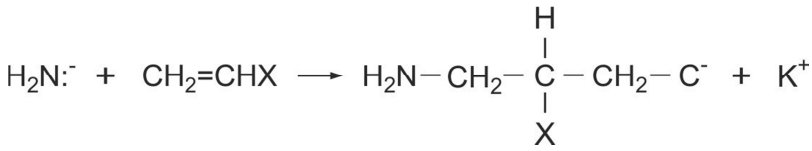
4.10.2.2.1. Anionske lančane polimerizacije

Tipični monomeri koji polimeriziraju anionskim mehanizmom su: stiren, metil-metakrilat, akrilonitrili, butadien. Zajedničko im je da sadrže supstituente velike sposobnosti privlačenja elektrona (engl. *electron accepting*). Kod mnogih anionskih polimerizacija količina dodanog katalizatora (inicijatora) određuje duljinu nastalih polimernih lanaca. U principu svaka molekula katalizatora stvorit će jedan polimerni lanac što znači da će uz veću količinu dodanog katalizatora prosječna molekulna masa nastalog polimera biti manja.

Inicijatori anionske polimerizacije su: suspenzije alkalnih metala (npr. natrija u THF ili u $NH_{3(l)}$), alkil ili aril litijevi reagensi (n-C_4H_9Li), Grignardovi reagensi (RMgX, R-alkil ili aril, X-halogen), aluminijski alkili (AlR_3), organski radikalni anioni (natrijev naftalenid), neki Ziegler-Natta katalizatori ($TiCl_4$ + AlR_3), π-alilni kompleksi prijelaznih metala ($(\pi\text{-}C_4H_7)_2Ni$, oksidi prijelaznih metala (V, Ti, Cr, Co, Ni ili W), ionizacijsko zračenje (X-zrake, γ-zrake ili elektroni).

Inicijacija započinje razlaganjem inicijatora na ione i zatim adicijom aniona na dvostruku vezu monomera, primjerice:

$$KNH_2 \rightarrow K^+ + H_2N:^-$$



Rast lanca nastavlja se sukcesivnom adicijom monomera na rastući anion. Ovisno o otapalu u kojemu se odvija polimerizacija rastući anion može se ponašati kao slobodni ion (kao gore), kao ionski par ili oboje. Tijekom propagacije monomerne molekule ubacuju se u krajnju „ionsku“ vezu, a rast lanca nastavlja se dok se ne potroši sav monomer ili dok ne završi reakcija. Prijenos rasta lanca ne odvija se u znatnijoj mjeri, posebno ne pri niskim temperaturama uobičajenim za provedbu anionskih polimerizacija. Terminacija lanaca događa se slučajno ili kada aktivni kraj lanca reagira s molekulom CO_2 ili vode, alkohola ili drugih protonskih reagensa. Međutim, ako u reakcijskoj smjesi nema terminacijskog agensa, rastući

polimerni lanci mogu teorijski beskonačno dugo ostati aktivni, a neterminirani polimeri nazivaju se „živući“ (engl. *living polymers*). Rast ovih lanaca može se nastaviti dodavanjem nove količine istog ili drugog monomera u reakcijski sustav.

4.10.2.2.2. Kationske lančane polimerizacije

Monomeri koji polimeriziraju kationskom polimerizacijom obično sadrže supstituirajuće skupine koje daju elektrone (engl. *electron suppling*). To su olefini svih vrsta, vinilni eteri, ciklički eteri, stiren i derivati, inden i derivati, sulfidi, imini, aldehidi, oksalati, laktoni, laktami, itd. Kationska polimerizacija odvija se preko karbonium iona, odnosno karbokationa. Inicijatori (katalizatori) polimerizacije su:

1. jake protonske kiseline: H_2SO_4, $HClO_4$, HCl
2. Lewisove kiseline: BF_3, BCl_3, $TiCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$

Jake protonske kiseline disociranjem daju protone:

$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$

$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$

Lewisove kiseline djeluju kao inicijatori u prisutnosti kokatalizatora (koinicijatora), spojeva koji su donori protona (npr. voda, alkoholi, HX, RCOOH). Nastaje kompleks koji je stvarni katalizator polimerizacije, odnosno donor protona.

$BF_3 + H_2O \rightarrow F_3B{:}OH_2 \rightarrow F_3BOH^- + H^+$

$BF_3 + CH_3OH \rightarrow F_3B{:}OHCH_3 \rightarrow F_3BOCH_3^- + H^+$

Inicijacija monomerne molekule odvija se adicijom protona (ili ionskog para katalizatora) na dvostruku vezu monomera. Proton se veže na C-atom iz dvostruke veze koji ima veću gustoću elektrona i nastaje stabilniji karbonium ion. Uzastopnim umetanjem monomernih molekula u kation-anion „vezu“ odvija se propagacija. Reakcija se pri niskim temperaturama odvija brzo bez znatnijeg prijenosa lanca. Primjerice, izobutilen polimerizira pri -100 °C kroz nekoliko sekundi i nastane polimer prosječne molekulne mase od nekoliko milijuna. Od svih polimerizacijskih reakcija kationska je najbrža.

Prijenos rasta lanca u kationskoj polimerizaciji postaje značajan tek pri temperaturama blizu sobne, a ova reakcija smanjuje prosječnu molekulnu masu polimera. Terminacija kationske polimerizacije odvija se reakcijom prijenosa (na monomer, polimer, otapalo, nečistoću) ili gubitkom protona na X^- protuionu. Terminacija se također odvija reakcijom kraja rastućeg

lanca s tragovima vode ili drugog protoničnog reaktanta.

Primjer mehanizma odvijanja kationske polimerizacije preko ionskih parova:

C – katalizator ili inicijator, RX – kokatalizator i M – monomer

$C + RX \rightarrow R^{+}...CX^{-} \rightarrow R^{+} + CX^{-}$

ionski par slobodni ioni inicijacija

$R^{+}CX^{-} + M \rightarrow RM^{+}CX^{-}$ propagacija

$RM^{+}CX^{-} + M \rightarrow RMM^{+}CX^{-}$

.....

$RM_{n-1}M^{+}CX^{-} + M \rightarrow RM_{n}M^{+}CX^{-}$

$RM_{n}M^{+}CX^{-} + M \rightarrow R'M^{+}CX^{-} + RM_{n}M'$ prijenos lanca

$RM_{n}M^{+}CX^{-} \rightarrow RM_{n+1}X + C$ terminacija

U gornjim reakcijama prikazane su samo reakcije u kojima sudjeluju ionski parovi. Međutim, istovremeno se može pojaviti polimerizacijski lanac koji nosi slobodne ione $RM_{n}M^{+}$, a ravnoteža koja uključuje ionske parove i slobodne ione postoji za ionske parove svih veličina.

4.10.2.2.3. Stereospecifične (koordinacijske) polimerizacije

Većina poznatih reakcija ovoga tipa pokazuje mnoge sličnosti s anionskim polimerizacijama tako da se „koordinacijska polimerizacija“ često uzima kao dio podjele u ionskoj polimerizaciji. Primjerice, polimerizacije katalizirane Grignarovim reagensima, RMgX, odvijaju se anionskim mehanizmom. Nastaje kompleks monomer-katalizator u kojemu katalizator zadržava specijalnu orijentaciju prema monomeru. Takav kompleks sposoban je usmjeravati sljedeće (nadolazeće) molekule monomera, npr. molekule MMA pri polimerizaciji u PMMA, u specifičnoj orijentaciji prije njihove adicije na kraj lanca. Stoga se ovi katalizatori nazivaju stereospecifični.

Tipični stereospecifični katalizatori su Ziegler-Natta katalizatori (Z-N). Karl Ziegler je 1950. god. otkrio da reakcijom etilena s Al-alkilima pri visokom tlaku nastaju organometalni oligomeri polietilena:

$$AlEt_3 + 3\,n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow Al[(CH_2{-}CH_2)_n{-}Et]_3$$

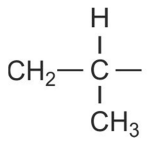
Dodatkom kokatalizatora, halida prijelaznih metala (npr. $TiCl_4$ ili VCl_4), aluminijskom alkilu etilen može polimerizirati pri *atmosferskom tlaku* i *sobnoj temperaturi*. Barbotiranjem etilena

kroz suspenziju katalizatora u ugljikovodičnom mediju dobiven je visokomolekulni polietilen. Do tada su u tehnološkim procesima polimerizacije etilena u polietilen katalizatori bili organski peroksidi, a reakcija se provodila pri visokom tlaku (200 MPa) i visokoj temperaturi (> 200 °C).

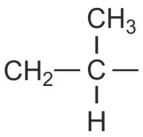
Katalizator $TiCl_4$ / Al-alkil nije bio podesan za polimerizaciju propilena i drugih α-olefina. Međutim, Natta je modificirao katalizator i uspješno proveo polimerizaciju propilena što do tada nije bilo moguće. Naime, propilen se mogao samo oligomerizirati do malih molekulnih masa, a polipropilen je tehnički upotrebljiv samo ako je u kristalnom obliku. Određivanjem strukturnih parametara polimera Natta i suradnici utvrdili su da polimerizacijom uz Z-N katalizator nastaje kristalni, stereoregulani polimer (pravilni polimer čije su molekule sastavljene samo od jedne vrste stereoregularnih jedinica povezanih istim slijedom). Otkriće ovih katalizatora i stereospecifične polimerizacije smatra se najvećim otkrićem u polimernoj kemiji u drugoj polovini 20. stoljeća i označilo je početak primjene „stereospecifične polimerizacije“. Ziegler i Natta za svoj su rad 1963. godine dobili Nobelovu nagradu.

Stereospecifična (koordinacijska polimerizacija) spada mehanistički u skupinu adicijskih polimerizacija, najbliža je anionskoj polimerizaciji, ali mehanizam nije u potpunosti objašnjen. Ova polimerizacija nije nova vrsta polimerizacije već stereospecifični polimeri imaju specijalnu orijentaciju liganada u prostoru i posebna svojstva kao materijal. Polimeri sa specifičnim stereokemijskim rasporedom bočnih skupina mogu se pripremiti od monomera (npr. propilena) koji su asimetrični (imaju kiralni C-atom) u odnosu na položaj bočnih skupina oko dvostruke veze. Ziegler-Natta katalizatori osiguravaju pri polimerizaciji visoki stupanj stereoregularnosti polimera koji ovisi o brojnim faktorima uključivši homogenu ili heterogenu prirodu katalizatora, detaljan sastav i pripremu katalizatora i prirodu bočne skupine monomera.

Primjerice, polipropilen (PP) s ponavljanom konstitucijskom jedinicom $-CH(CH_3)CH_2-$ ima obzirom na kiralni C-atom dvije osnovne konfiguracijske jedinice (1) i (2):



(1)



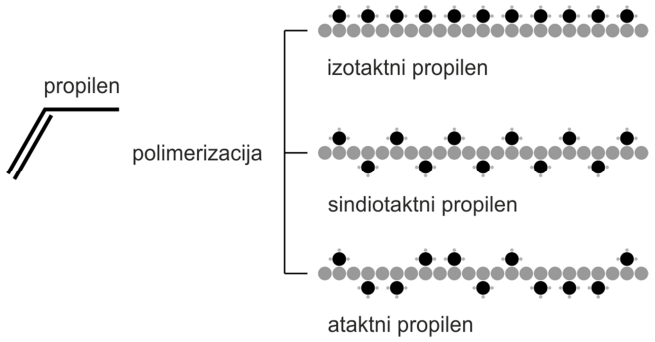
(2)

Polimerizacijom propilena može nastati ataktni, izotaktni ili sindiotaktni polipropilen.

Ataktni polimer je pravilni polimer kojemu se molekule sastoje od jednakog broja mogućih

osnovnih konfiguracijskih jedinica s nasumičnom raspodjelom sekvencija (IUPAC).

Izotaktni polimer je pravilni polimer čije se molekule sastoje od samo jedne vrste osnovnih konfiguracijskih jedinica (s kiralnim atomima u glavnom lancu) povezanih istim slijedom (IUPAC). Sve metilne skupine kiralnog (asimetričnog) C-atoma na istoj su strani osnovnog lanca. Ovdje je ponavljana konfiguracijska jedinica identična osnovnoj konfiguracijskoj jedinici.



Sindiotaktni polimer je pravilni polimer kojemu se molekule sastoje od naizmjenično vezanih osnovnih konfiguracijskih jedinica u enantiomernom odnosu (IUPAC). U sindiotaktičnom PP-u ponavljana konfiguracijska jedinica sastoji se od dvije osnovne konfiguracijske jedinice koje su enantiomeri (konfiguracijske jedinice koje se izvode iz iste konstitucijske jedinice, a odnose se kao predmet i njegova zrcalna slika). Metilne skupine su u izmjeničnom položaju u odnosu na osnovni C-lanac.

Ataktni polipropilen je amorfan i slabih je mehaničkih svojstava dok izotaktni i sindiotaktni polimeri imaju kristalnu strukturu (tališta 165 °C i 140 °C) i dobra mehanička svojstva.

Ziegler-Natta katalizatori sastavljeni su od dviju komponenata:

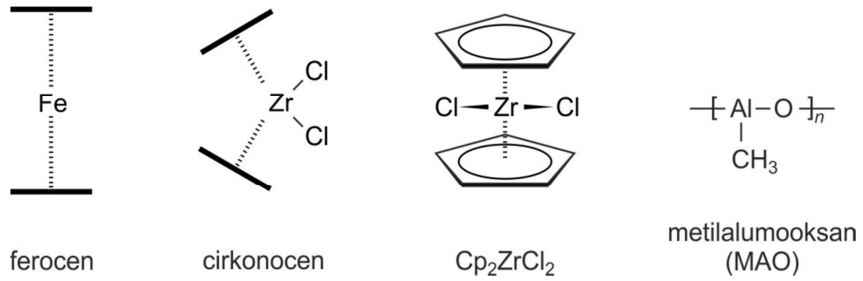
- spojeva prijelaznih metala od IV B do VIII B skupine periodnog sustava elemenata, najčešće halida ili oksihalida Ti, V, Cr, Mo ili Zr.
- organometalnih spojeva, obično izvedenih iz metala I A - III A skupine, najčešće alkila, arila ili hidrida Al, Li, Mg ili Zn.

Katalizatorski sustav može biti heterogen (neki sustavi na bazi Ti) ili homogen (uglavnom sadrži vanadij). Najpoznatiji Z-N sustav je $TiCl_4$ ili $TiCl_3$ i trialkil aluminij, AlR_3. Promjenom sastava katalizatora (prijelaznog metala ili dodataka katalizatoru) može se značajno promijeniti iskorištenje na polimeru, prosječna duljina lanaca i stupanj stereoregularnosti (primjerice za PP može biti od 35% čak do 97%). Dakle, dobiva se isti polimer, ali različitih svojstava.

Priroda Ziegler-Natta katalizatora još uvijek je predmet raspravljanja. Pravi katalizatori nisu jednostavni adukti sačinjeni od polaznog metalnog halida i aluminijevog alkila. Naime, da bi katalizator postigao najveću aktivnost potreban je kritični period „starenja“ tijekom kojega se odvijaju složene reakcije. Između dvaju metala (Al i Ti) odvija se početna izmjena supstituenata. Nastali organotitanovi halidi nestabilni su i podliježu redukcijskom raspadu kojim nastaju $TiCl_3$, $RTiCl_2$ i $TiCl_2$. Redukcija prijelaznog metala do stanja niže valencije u kojemu metal ima nepopunjena mjesta liganada jedan je od najvažnijih stupnjeva. Spojevi nižih valencija vjerojatno su stvarni katalizatori ili prekursori stvarnih katalizatora. Naime, olefin (monomer) i prijelazni metal Z-N katalizatora stvaraju prijelazni π-kompleks preklapanjem *d*-orbitala prijelaznog metala s π- orbitalama olefina.

Nakon otkrića stereospecifične polimerizacije olefina uslijedila je industrijska primjena Z-N katalizatora. Započela su istraživanja radi povećanja djelotvornosti katalizatora, kontrole molekulne mase polimera i raspodjele molekulnih masa te kontrole gustoće kratkolančane i dugolančane granatosti. Istraživanja i razvoj katalizatora u polimerizaciji propilena bili su usmjereni na povećanje iskorištenja izotaktičnog PP uz zadržavanje brzine polimerizacije. Konvencionalni Z-N katalizatori ($TiCl_3 \cdot 0{,}33\ AlCl_3$ / $AlEt_3$ ili $AlEt_2Cl$) upotrebljavali su se dulje od 25 godina za proizvodnju PP i PE (iskorištenje 1,5 kg PE/1g metala za 1 h pri tlaku $\approx$ 1 bara). Značajan napredak postignut je pripremom katalizatora na nosaču (mljevenom kristalnom $MgCl_2$ uz dodatak akceptora elektrona), oznake CW i složenog sastava, uz koji se dobivalo 30 kg PE/g metala za 1 h pri tlaku $\approx$ 1 bara. Još veće iskorištenje na PE (75 kg PE/1 g metala, 1 h i tlaku $\approx$ 1 bara) postiže se uz tzv. CH-katalizator čiji je nosač priređen otapanjem $MgCl_2$ i 2-etilheksanola u dekanu uz dodatak etil-benzena i anhidrida ftalne kiseline. Razvoj ovih katalizatora na nosaču doveo je do razvoja kontinuirane polimerizacije etilena i olefina, tzv. polimerizacije u plinovitoj fazi.

Svi katalizatori, koji su se rabili industrijski bili su heterogeni, a primjenom tada poznatih homogenih katalizatora nije se postizao željeni stupanj stereospecifičnosti pri polimerizaciji α-olefina sve do početka 80. godina prošlog stoljeća. Tada su Kaminsky i sur. (Hamburg) objavili radove o primjeni homogenih katalizatora, tzv. *metalocena*, za proizvodnju PE i PP. Metalocenski katalizatori nova su generacija stereospecifičnih katalizatora za polimerizaciju olefina. Jedna komponenta katalizatora bio je cirkonocen-klorid a druga kokatalizator metilalumooksan, MAO (n = 4···20). Nekoliko metalocenskih katalizatora različitih sastava prikazano je na slici:



Osim sa Zr polimerizacija se izvodila i s drugim metalima (Ti, Hf, Sc, Th, rijetkim zemljama: Y, Yb, Sm, Lu, Nd, itd.), dok su najčešći ciklički ligandi u katalizatoru ciklopentadienil, indenil i fluorenil. Kokatalizator metilalumoksan priprema se reakcijom trimetilaluminija s vodom.

Tijekom polimerizacije etilena može se podešavati molekulna masa polimera mijenjanjem koncentracije katalizatora Cp_2ZrCl_2, temperature te dodatkom male količine komonomera ili vodika. Aktivnost Cp_2ZrCl_2 vrlo je visoka tako da se po 1 g metala pri tlaku od jednog bara za 1 sat dobije 330 kg PE i uža raspodjela molekulnih masa nego uz Z-N katalizatore. Polietilen proizveden uz homogeni katalizator ima gustoću 0,980 g/mL i talište 140 °C. Uz ovaj katalizator kopolimerizacijom etilena i heksena u homogenoj fazi dobiven je linearni polietilen niske gustoće, PE-LLD. U novije vrijeme metalocenski katalizator Cp_2ZrCl_2 / MAO znatno je poboljšan zamjenom dijela kokatalizatora MAO s trimetil-aluminijem, TMA.
Cirkonocenski katalizatori uspješno se rabe i za polimerizaciju propilena u sindiotaktni PP uz iskorištenje 200 kg PP/1g cirkonija za 1 sat, također za sintezu izotaktnog polipropilena. Mijenjanjem temperature polimerizacije od -20 °C do 60 °C molekulna masa PP mijenja se od 300 000 do 1 500.

Prednosti metalocenskih katalizatora u usporedbi s konvencionalnim Z-N katalizatorima su: visoka aktivnost uz blage uvjete polimerizacije, mogu polimerizirati gotovo svaki vinilni monomer (u patentnoj literaturi navodi se više od 50 monomera), dobiveni polimeri ili kopolimeri imaju ujednačena svojstva i usku raspodjelu molekulnih masa te pravilnu raspodjelu funkcionalnih skupina ili komonomernih jedinica, mogu se primijeniti kod svih tehnologija proizvodnje PE i mogu se primijeniti na nosačima.
Nedostatci metalocenskih katalizatora su visoka ukupna cijena, otežana prerada dobijenog poliolefina zbog uske raspodjele molekulnih masa što zahtjeva promjenu uvjeta prerade. Ovaj se problem rješava dodavanjem Z-N katalizatora metalocenskom katalizatoru u reakcijskoj

šarži da se dobije bimodalna krivulja raspodjele molekulnih masa ili dodatkom komonomera. Primjenom metalocenskih katalizatora u polimerizaciji omogućena je kontrola svojstava, npr. gustoće polimera. Smanjenjem gustoće povećava se propusnost za kisik pa su ovi materijali prikladni za pakiranje namirnica.

Prvu industrijsku proizvodnju polimera uz metalocenski katalizator proveo je *Exxon* (1991.), zatim *Dow* (1993.) u visokotlačnom postrojenju kapaciteta 15 000 t/god. Već 1995. u svijetu je proizvedeno 350 000 t PE na osnovu metalocenskih katalizatora. Metalocenski katalizatori mogu se primijeniti u neznatno modificiranim postrojenjima postojećih tehnologija, uključujući tehnologiju polimerizacije u plinovitoj fazi. Metalocenska polimerizacija učinila je veliki preokret u proizvodnji plastike. Ona je omogućila proizvodnju polietilena molekulne mase 6···7 milijuna, mnogo veće nego uz Z-N katalizatore. Ovaj novi PE bolji je od Kevlara, i upotrebljava se za izradu zaštitnih (pancirnih) prsluka jer može zaustaviti pušćana zrna.

4.10.2.3. Tehnička provedba procesa polimerizacije

Tehnička provedba procesa polimerizacije zahtjeva određene uređaje i djelotvorno odvođenje topline radi održavanja konstantne temperature procesa. Potrebno je naći rješenje za potpunu konverziju monomera u polimer i za uklanjanje malih količina ostatnog monomera iz polimera. Postrojenja su uglavnom visoko automatizirana, a postupci mogu biti kontinuirani i diskontinuirani. U prvima iskorištenja su veća i niži su investicijski troškovi, dok je prednost diskontinuiranih postupaka u tome što se u njima može proizvoditi više različitih proizvoda.
Od fizikalnih parametara na proces polimerizacije najviše utječe toplina. Sve polimerizacije jako su egzotermne, a posebno lančane. Tijekom polimerizacije, uslijed povećanja konverzije monomera u polimer, povećava se viskoznost reakcijske smjese što otežava miješanje i održavanje izotermnih uvjeta reakcije. Posljedično se povećavaju brzina polimerizacije i molekulna masa polimera. Ovo povećanje brzine uzrokovano povećanjem konverzije naziva se samoubrzanje, autoakceleracija ili gel-efekt. Napredovanjem procesa smanjuju se koncentracije monomera i inicijatora te prirast konverzije, ali nakon nekog vremena može doći do značajnog povećanja konverzije jer se zbog povećane viskoznosti sustava smanjuju pokretljivost makro radikala i brzina terminacije ($k_t \cdot \eta$ = konst.) koja postaje kontrolirana difuzijom. U izvjesnoj mjeri smanjuje se i brzina propagacije, međutim za ukupnu brzinu polimerizacije presudan je omjer konstanti brzina propagacije i terminacije $k_p / k_t^{1/2}$.

Ovisno o mediju u kojemu se provode, polimerizacijski procesi razvrstavaju se u dvije skupine:

Homogene procese

a) polimerizacija u masi

b) polimerizacija u otopini

Heterogene procese

a) heterogena polimerizacija u masi

b) heterogena polimerizacija u otopini

c) suspenzijska polimerizacija

d) emulzijska polimerizacija

e) polimerizacija u plinskoj fazi

f) međupovršinska polimerizacija

Za određeni monomer i svojstva polimera odabire se optimalni proces polimerizacije.

Homogeni procesi

Polimerizacija u masi

Ovaj postupak primijenjuje se kada je polimer topljiv u vlastitom monomeru. U reaktor se šaržiraju monomer(i), inicijator i dodatci, primjerice prijenosnik lančane reakcije. Polimerizacijom nastaje polimer vrlo velike čistoće pa je to osnovna prednost ovog postupka. Tijekom lančanih polimerizacija teško se održava stalna temperatura reakcijske smjese pa se reakcija provodi do nižih konverzija ili se konverzija povećava povišenjem temperature reakcije što rezultira širokom raspodjelom molekulnih masa polimera. Polimerizacija u masi uobičajen je postupak za provedbu postupnih polimerizacija, jer se viskoznost reakcijske smjese znatno povećava tek pri visokim konverzijama (iznad 95%). Također se lako provodi miješanje, lako se odvodi reakcijska toplina i održava konstantna temperature polimerizacije.

Polimerizacija u otopini

Homogena polimerizacija provodi se u otapalu u kojemu su dobro topljivi i monomer i nastali polimer. Temperatura procesa kontrolira se lako odvođenjem topline i održavanjem homogenosti smjese. Nakon završetka polimerizacije iz polimera treba ukloniti otapalo, osim u onim slučajevima kada se polimerna otopina izravno upotrebljava za proizvodnju premaza, ljepila, laštila, itd. Polimerizacija u otopini redovito se koristi za provedbu ionskih lančanih polimerizacija, a vrlo rijetko za radikalne polimerizacije jer otapalo djeluje kao prijenosnik lančane reakcije što smanjuje molekulnu masu polimera. Postupni polimeri ovim se

postupkom proizvode rijetko, uglavnom samo onda kada se polimerizacija provodi pri nižim temperaturama ili se proizvode polimeri relativno složene strukture.

Heterogeni procesi

Polimerizacija u masi

Heterogena polimerizacija u masi provodi se kada polimer nije topljiv u vlastitom monomeru. U tom slučaju već i pri malim konverzijama dolazi do odvajanja (taloženja) polimera i nastaje dvofazni sustav polimer-monomer pa se ova polimerizacija naziva i "precipitirajuća". Brzina polimerizacije i molekulna masa nastalog polimera veće su nego kod homogene polimerizacije u masi, jer je smanjena brzina reakcije terminacije.

Primjeri monomera i u njima netopljivih polimera su: vinil-klorid, vinil-fluorid, viniliden-klorid, akrilonitril i tetrafluoroetilen.

Polimerizacija u otopini

Ovaj polimerizacijski postupak provodi se u slučajevima kada je monomer topljiv, a nastali polimer netopljiv u određenom otapalu. Prednost ovog procesa pred homogenim je relativno mala viskoznost reakcijske smjese, moguće je brže miješanje i brzi prijenos reakcijske topline. Tipičan primjer heterogene polimerizacije u otopini je polimerizacija α-olefina uz koordinativne katalizatore, te polimerizacija izobutena u metilen-kloridu. Polimer (do 20 mas. %) uobičajeno se dobiva u obliku čestica suspendiranih u otapalu (engl. *slurry*).

Suspenzijska polimerizacija

U procesu suspenzijske polimerizacije, reakcija se odvija u kapljicama monomera koje su dispergirane u vodenom mediju (monomer/voda = 0,5···1,0) što se postiže snažnim miješanjem sustava. Da se spriječi koalescencija nastalih monomernih kapljica, a potom i monomer-polimer čestica, u reakcijski sustav dodaje se stabilizator koji tvori zaštitni sloj oko čestica i time ih stabilizira. Stabilizatori su zaštitni koloidi topljivi u vodi, obično derivati celuloze, poli(vinil-alkohol), poli(vinil-pirolidon), poli(akrilna kiselina) ili vrlo usitnjeni minerali (trikalcijev fosfat, barijev sulfat, bentonit). Ukupna stabilnost suspenzije i veličina njenih čestica ovise o: vrsti monomera, vrsti i količini stabilizatora, obliku reaktora i mješala, brzini miješanja, omjeru faza monomer/voda i ukupnoj brzini polimerizacijske reakcije. Stalnim miješanjem reakcijske smjese sprječava se odvajanje faza tijekom trajanja procesa uslijed različitih gustoća dispergirane i kontinuirane faze.

Inicijatori polimerizacije obično su peroksidi ili azo spojevi topljivi u monomeru tako da se

polimerizacija odvija u kapljicama monomera. Napredovanjem polimerizacije viskoznost kapljica se povećava, a njihovo moguće sljepljivanje sprječava stabilizator. Prednosti ovog postupka pred polimerizacijom u masi su: laka izmjena topline i jednostavno održavanje procesne temperature, mala viskoznost sustava koja je stalna tijekom polimerizacije a određena je viskoznošću kontinuirane vodene faze, te jednostavno odvajanje nastalog polimera. Završetkom polimerizacije dobije se suspenzija čvrstih polimernih čestica (zrnaca) veličine 0,1···5 mm. Nedostatak postupka je mogućnost destabilizacije monomer-polimer disperzije spajanjem čestica u veće nakupine što često rezultira sljepljivanjem ukupne mase u reaktoru.

Suspenzijska polimerizacija najčešće se provodi diskontinuirano u kotlastim reaktorima dvostrukih stijenki preko kojih se reakcijska smjesa zagrijava, odnosno hladi. Reaktori su izrađeni od visoko poliranog čelika ili emajliranog željeza čime se sprječava sljepljivanje čestica na stijenke reaktora. Najvažniji polimeri koji se proizvode suspenzijskom polimerizacijom su: polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat).

Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija je postupak u kojemu se organski monomer, inače netopljiv u vodi, emulgira u vodi dodatkom emulgatora (površinski-akivne tvari). Ova polimerizacija naziva se i disperzijska polimerizacija, jer se završetkom reakcije polimerizacije dobije koloidna disperzija čestica polimera veličine 0,1···3 μm, tzv. *lateks*. Proces se uspješno primjenjuje za polimerizaciju monomera relativno male topljivosti u vodi uz inicijatore topljive u vodi (kalijev- ili amonijev persulfat i vodikov peroksid; redoks inicijator persulfat, vodikov peroksid ili kumil hidroperoksid uz željezov sulfat). Odvođenje reakcijske topline jednostavno je u usporedbi s drugim procesima, brzina polimerizacije je velika i dobije se polimer velike molekulne mase. Polimerna disperzija ima malu viskoznost, a sadrži i do 60 mas. % polimera. Nedostatak emulzijske polimerizacije je onečišćenost nastalog polimera emulgatorom i potreba sušenja lateksa, t.j. uklanjanje vode raspršivanjem lateksa u struji toplog zraka. Ako će se lateks izravno upotrijebiti za pripremu premaza i ljepila sušenje se ne provodi.

Emulzijska polimerizacija najčešće se primjenjuje za proizvodnju sintetičkog kaučuka, poli(stiren-co-butadiena) (SBR), poli(vinil-klorida), poli(vinil-acetata), polimernih emulzija na bazi estera akrilne kiseline, poli(tetrafluoroetilena), cijepljenog terpolimera akrilonitril/butadien/stirena (ABS), polikloroprena i drugih.

Na početku polimerizacijskog procesa reakcijski sustav sadrži: monomer(e), inicijator

emulgator i dispergijski medij, uglavnom vodu. Emulgator smanjuje površinsku napetost između nemješljivih kapljevina, monomera i vode pa nastaje termodinamički stabilan jednofazni sustav. Molekule emulgatora sastavljene su od hidrofobnog (najčešće je to dugolančani ugljikovodik) i hidrofilnog dijela (anionske, kationske ili neionske skupine). Najstariji anionski emulgatori su sapuni, a danas se uglavnom upotrebljavaju soli alkilnih sulfata (natrijev lauril sulfat), alkilaril sulfonati (Na-dodecilbenzen sulfonat) ili alkilirani fosfati kao anionski emulgatori. Kationski emulgatori, hidrokloridi ili acetati alkilamina i soli kvaterne baze, upotrebljavaju se rjeđe jer utječu na djelotvornost inicijatora. Neionski emulgatori uglavnom su niskomolekulni kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, esteri polihidroksilnih alkohola ili alkil fenola.

U početnom stadiju polimerizacije, pri odgovarajućem miješanju, veći dio monomera dispergiran je u obliku kapljica koje su stabilizirane površinski adsorbiranim molekulama emulgatora, a veličina kapljica ovisi o geometriji miješanja i obično je oko 1 μm. Pri niskim koncentracijama emulgator je otopljen u vodi i daje pravu molekulnu otopinu, dok pri koncentraciji emulgatora koja je jednaka *kritičnoj micelnoj koncentraciji* (KMK) (engl. *critical micelar concentration*, CMC) nastaju nakupine molekula (kuglaste, pločaste) sastavljene od 50···100 molekula eulgatora, tzv. *micele*. U micelama su molekule emulgatora orijentirane tako da je njihov hidrofilni dio okrenut prema vodi, a hidrofobni prema unutrašnjosti micele. U vodenim otopinama uspostavi se ravnoteža u kojoj je većina molekula emulgatora organizirana u micelama, a ostatak emulgatora je u obliku slobodnih molekula. Inače, KMK-a karakteristična je veličina svakog emulgatora; primjerice, za natrijev dodecilsulfat pri 45 °C iznosi 2,6 g L^{-1}, a za natrijev dodecilbenzensulfonat 0,65 g L^{-1}. Povećanjem koncentracije emulgatora u vodi do KMK površinska napetost između organske i vodene faze naglo se smanjuje, a nakon KMK ostaje praktično konstantna. Dakle, emulgator se u polimerizacijski sustav dodaje u koncentraciji jednakoj njegovoj KMK.

Monomer je slabo topljiv u vodi, ali u prisutnosti emulgatora topljivost se povećava tako da se pretežiti dio monomera nalazi u unutrašnjosti micela (u hidrofobnom dijelu). U tipičnom sustavu koncentracija micela je oko 10^{18} čestica/mL, a monomernih kapljica oko 10^{10}···10^{11} čestica/mL, pa je površina micela znatno veća od površine monomernih kapljica. Slobodni radikali nastali razlaganjem inicijatora u vodenoj fazi gotovo isključivo difundiraju u micele (zbog njihove velike ukupne površine), odnosno u nastale čestice lateksa, te iniciraju monomer na reakciju polimerizacije. Dolazi do brze reakcije propagacije koja traje toliko dugo dok sljedeći primarni radikal ne difundira u micelu i terminira polimerni radikal. Proces se ponavlja difundiranjem novog primarnog radikala u micelu. Taj ciklus naizmjenične

propagacije i zaustavljanja rasta polimernih molekula nastavlja se do potpune konverzije monomera u polimer.

Polimerizacija u plinovitoj fazi

Ovaj polimerizacijski postupak primjenjuje se uobičajeno za proizvodnju poliolefina i kopolimera niskotlačnim postupkom pri temperaturama koje su za 20···50 °C niže od omekšavališta polimera. Reakcija se odvija u reaktoru s fluidiziranim česticama vrlo aktivnog inicijatora, obično Ziegler-Natta katalizatora, na kojima u reakciji s plinovitim monomerom nastaje polimer u obliku praha. Monomer se tijekom reakcije polimerizacije tako dozira da se čestice polimera uvijek održavaju u fluidiziranom stanju, čime se osiguravaju izotermni uvjeti reakcije. Nereagirani monomer se recirkulira, a praškasti polimer odvaja i upotrebljava bez posebnog pročišćavanja.

Polimerizacija u superkritičnom CO_2

Superkritični fluid je tvar koja se nalazi iznad svoje kritične temperature i kritičnog tlaka. Kritična temperatura je najviša temperatura pri kojoj neka tvar može postojati kao plin, a kritični tlak je tlak potreban da se plin ukapne pri kritičnoj temperaturi. Iznad kritične temperature i kritičnog tlaka tvar ima svojstva i plinova i tekućina, tj. gustoću poput tekućine, ali svojstva tečenja (viskoznost) poput plina. Ova kombinacija svojstava daje superkritičnom fluidu velike prednosti kada se upotrebljava kao otapalo, jer gustoća dopušta superkritičnom fluidu da otapa tvari, dok svojstva tečenja osiguravaju velike reakcijske brzine.

CO_2 se ponaša kao superkritična tekućina (sc-CO_2) iznad svoje kritične temperature 31,1 °C i kritičnog tlaka 73,8 bara. Superkritični CO_2 ima mnoge primjene kao otapalo, jer se u usporedbi s organskim otapalima lako uklanja iz smjese i nije štetan za okoliš. Zadnjih dvadesetak godina istražuje se primjena tekućeg i superkritičnog CO_2 kao "zelenog" (okolišno neštetnog) otapala za provedbu raznih kemijskih reakcija, tako i polimerizacije. CO_2 je netoksičan, nezapaljiv i jeftin, može se dobiti iz prirodnih izvora ili oporabiti kao sporedni produkt iz industrijskih kemijskih procesa (u kojima se tretira kao onečišćivač) tako da nije potrebna nova proizvodnja CO_2 i ne povećava se količina stakleničkih plinova. Mnoge male molekule, uključujući otapala visokog napona pare kao što su metanol, aceton i THF topljive su u CO_2, kao i mnogi vinilni monomeri te azo i peroksi inicijatori, dok su voda i ionski spojevi netopljivi kao i većina polimera.

Samo su dvije klase polimera topljive u CO_2 pri relativno blagim uvjetima (T < 100 °C, P <

350 bara) i to amorfni fluoropolimeri (polimeri niskog tališta) i polimeri na bazi silikona. Stoga se fluoropolimeri mogu dobiti homogenom polimerizacijom u otopini CO_2, dok se polimeri netopljivi u CO_2 proizvode postupcima heterogene polimerizacije, obično emulzijskom (disperzijskom) polimerizacijom jer su mnogi vinilni monomeri i radikalni inicijatori topljivi u CO_2, a mogu se pripremiti i emulgatori (polimerni tenzidi) topljivi u CO_2. Postupne polimerizacije također se mogu provoditi u CO_2 s prednošću pred drugim postupcima.

Dakle, većina polimera do sada sintetiziranih u CO_2 spada u tri skupine: fluoropolimere, disperzijske polimere i postupne polimere. Sinteza fluoropolimera u CO_2 dio je „zelene“ kemije, jer se ovi polimeri inače sintetiziraju u klorofluorougljikovodicima (CFC) i drugim fluoriranim otapalima. Zbog štetnog djelovanja CFC spojeva na ozonski omotač i okoliš, kao i troška za fluorirana otapala traži se zamjena za ova otapala. Amorfni fluoropolimeri, poput visokofluoriranog metakrilata i perfluoropolietera, dobro su topljivi u CO_2 i mogu se dobiti polimerizacijom (u otopini) u superkritičnom CO_2. Polukristalni, fluoropolimeri visokih tališta, poput PTFE, nisu topljivi u CO_2 te se polimeriziraju u CO_2 različitim heterogenim postupcima.

Fluorirani akrilatni polimeri mogu se proizvesti homogenom polimerizacijom monomera 1,1-dihidroperfluorooktilakrilata (FAO) u otopini pri 60 °C i 207 bara upotrebom inicijatora azobisizobutironitrila. Visokomolekulni polimer PFAO topljiv je u superkritičnom CO_2 i identičan je onome koji se dobiva polimerizacijom u CFC-u.

Perfluoroeteri koji se primjenjuju kao sintetička maziva visokih performanci i fluidi za prijenos topline čine drugu klasu fluoropolimera koji se mogu sintetizirati u CO_2. Monomer heksafluorpropilen (HFP), iniciran fotokemijski, polimerizira u tekućem CO_2 pri -40 °C i dobije se perfluoropolieter topljiv u CO_2.

Tetrafluoroetilen (TFE) polimerizira do velikih molekulnih masa u dvofaznoj smjesi CO_2 i vode heterogenim postupkom koji je sličan industrijskim suspenzijskim i disperzijskim procesima. Upotrebom persulfatnog inicijatora bez prisutnosti tenzida nastaju agregati promjera 0,3···3 μm nalik zrnatom PTFE-u, koji se dobije konvencionalnom suspenzijskom polimerizacijom u vodi. U prisutnosti tenzida topljivog u vodi nastaju polimerne čestice promjera 100···200 nm slične onima koje se proizvode konvencionalnom emulzijskom polimerizacijom u vodi.

U prvoj kontinuiranoj polimerizaciji u CO_2 koja je izvedena 1999. godine proizvedeni su

poli(viniliden-fluorid) (PVDF) pri 75 °C i 275 bara kroz 15 minuta i poli(akrilna kiselina) kroz 40 minuta precipitacijskom polimerizacijom u reaktoru s miješanjem.

CO_2 je vrlo prikladan disperzijski medij za provedbu disperzijske (emulzijske) polimerizacije budući da je većina vinilnih polimera i polimerizacijskih inicijatora topljiva u CO_2 dok su nastali polimeri netopljivi. Tenzidi koji se primjenjuju za stabilizaciju koloidnih polimernih čestica moraju biti topljivi u CO_2 i moraju se adsorbirati ili kemijski graftirati na polimerne čestice. Iz polimernog lateksa, nastalog polimerizacijom u CO_2, ne treba uklanjati hlapljiva organska otapala. Značajno se smanjuje i utrošak energije za proces sušenja budući da CO_2 ima toplinu isparavanja koja je niska u tekućem stanju i nula u superkritičnom. Nadalje polimer se može transportirati suh, kao 100% čvrsta tvar, umjesto da se prevozi teški vodeni lateks i tako se štedi energija i novac za transport.

4.10.2.4. Proizvodnja lančanih polimera

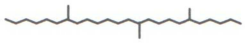
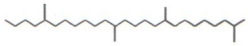
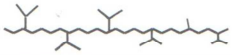
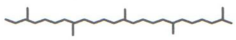
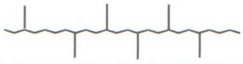
Najpoznatiji polimeri koji se dobivaju lančanom polimerizacijskom reakcijom odgovarajućih monomera (etilena $CH_2{=}CH_2$, vinil-klorida $CH_2{=}CHCl$, propilena $CH_2{=}CHCH_3$ i stirena $C_6C_5CH{=}CH_2$) su redom: polietilen (PE), $-(CH_2-CH_2)_n-$; poli(vinil-klorid) (PVC), $-(CH_2-CHCl)_n-$; polipropilen (PP), $-(CH_2-CHCH_3)_n-$ i polistiren (PS), $-(CH_2-CHC_6H_5)_n-$. Na ova četiri polimera otpada oko 85 % cjelokupne proizvodnje sintetičkih polimera pa se oni nazivaju široko primjenjivi polimeri.

4.10.2.4.1. Proizvodnja polietilena

Polietilen (PE) je plastomerni materijal koji se proizvodi polimerizacijom etilena i to najviše od svih polimera. 2008. god. njegova proizvodnja iznosila je više od $75 \cdot 10^6$ tona. Svjetska proizvodnja polietilenskih polimera godišnje raste 4% pa se predviđa da će u 2018. godini iznositi 99,6 milijuna tona, ukupne vrijednosti 164 milijarde dolara.
Morfološka struktura PE-a sastoji se od kristalnih i amorfnih područja, a o njihovom udjelu ovise temeljna mehanička svojstva (žilavost i elastičnost) polimera. Makromolekule PE-a samo su u idealnom slučaju potpuno linearne, tj. obično sadržavaju bočne skupine (grane) koje mogu biti kratkolančane (metilne, etilne, butilne ili vinilne, $C_{1\cdots5}$) ili dugolančane. Stupanj kristalnosti PE-a ovisi o strukturi njegovih makromolekula pri čemu veći stupanj kristalnosti rezultira većom gustoćom polietilena. Granatost molekula smanjuje gustoću

polietilena, primjerice PE granatosti 3 metilne skupine na 1 000 C-atoma osnovnoga lanca ima kristalnost oko 90%, dok 40 metilnih skupina na 1 000 C-atoma smanjuje kristalnost polimera na 55%. U tablici 4.4 dane su temeljne vrste polietilenâ i njihove molekulne građe.

Tablica 4.4. Temeljne vrste polietilena i shematski prikaz njihove molekulne građe

Naziv	Kratica	Molekulna struktura	Gustoća / g cm^{-3}	Kristal-nost / %
Polietilen visoke gustoće	PE-HD		0,941···0,960	> 90
Polietilen srednje gustoće	PE-MD		0,926···0,940	> 70
Polietilen niske gustoće	PE-LD		0,910···0,925	< 60
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD		0,925···0,940	> 60
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD		< 0,910	< 50

Dva su osnovna postupka proizvodnje polietilena:

1. visokotlačni u kojemu se proizvodi PE niske gustoće pri 2000···3000 bara i temperaturi oko 200 °C uz peroksidne katalizatore ili kisik
2. niskotlačni u kojemu se proizvodi PE visoke gustoće pri tlaku do 100 bara i temperaturi 60···180 °C uz Ziegler-Natta katalizator.

4.10.2.4.1.1. Polietilen niske gustoće

Polietilen niske gustoće (PE-LD, engl. *polyethylene low density*) proizvodi se visokotlačnim postupkom. Dobijen je 1939. godine u laboratorijima ICI-a, 1943. počela je proizvodnja u Union Carbidu, a velika proizvodnja počela je 1950. god. Polimerizacija se provodila u cijevnom ili u autoklavnom (kotlastom) reaktoru s miješanjem pri visokim ili niskim temperaturama uz različite inicijatorske sustave (radikalne) sastavljene od jednog ili dvaju peroksida uz dodatak kisika ili bez kisika. Polimerizacijskom reakcijom oslobađa se velika količina topline (3 320 kJ/kg) koja se uklanja hlađenjem cijevnog reaktora preko vanjskog plašta ili u slučaju autoklava miješanjem, tj. apsorpcijom hladnog etilena. Budući da je kontrola temperature slaba, konverzijske brzine u procesu s autoklavom općenito su niže nego brzine u cijevnom reaktoru. Međutim, cijena opreme je niža za autoklavni postupak i proces radi pri nižem tlaku. Mnogi proizvođači koriste oba načina proizvodnje PE-LD-a, u autoklavu

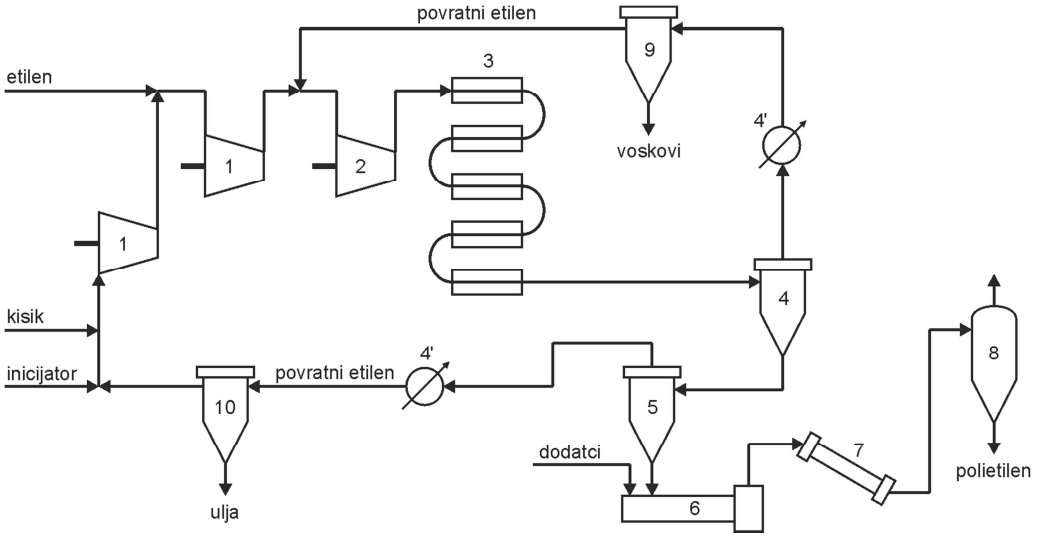
i u cijevnom reaktoru.

Napredak u proizvodnji polietilena napravljen je prelaskom od visokotlačnog PE-LD-a na niskotlačni linearni PE niske gustoće (PE-LLD, engl. *low density linear polyethylene*). Porasla je također upotreba PE-LD-a koji sadrži olefinske komonomere (npr. heksen, okten) ili polarne komonomere (vinil-acetat, butil-acetat, akrilnu kiselinu) čime se poboljšavaju svojstva PE-a, posebice prozirnost, savitljivost i elastičnost te se proširuje područje primjene.

Postupci dobivanja PE-LD

1. Polimerizacija etilena u cijevnom reaktoru

Postupak polimerizacije etilena u cijevnom reaktoru prikazan je na slici 4.27. Etilen se osuši i postupno tlači, najprije u niskotlačnom kompresoru (1) na oko 200 bara zajedno s inicijatorom i kisikom i dalje u visokotlačnom kompresoru (2) na oko 2 500 bara zajedno s povratnim etilenom. Peroksidni inicijator, obično 0,5···1,0 g/kg etilena, injektira se u sirovinu zagrijan na oko 60 °C i uvodi se u cijevni reaktor (3). Reaktor je sastavljen od brojnih sekcija u obliku dugačke spirale (300···800 m, promjera 8 cm) s plaštem za hlađenje.



Slika 4.27. Proizvodnja PE niske gustoće u cijevnom reaktoru: 1 i 2 − niskotlačni i visokotlačni kompresor, 3 − cijevni reaktor, 4´ – izmjenjivači topline, 4 i 5 − srednjetlačni i niskotlačni separator, 6 − ekstruder, 7 − sušionik, 8 − spremnik, 9 − separator voskova, 10 − separator ulja

Polimerizacija započinje pri 140···180 °C ovisno o upotrijebljenom inicijatoru, a temperatura

se napredovanjem reakcije brzo povisuje na 300 °C. U višezonskim cijevnim reaktorima, reakcijska smjesa se slabo hladi pa se polimerizacija ponovno inicira dodatkom peroksida. Najpopularniji inicijatorski sustavi smjese su nisko temperaturnih peroksida (terc-butil) i visoko temperaturnih peroksida (di-terc-butil-hidroksiperoksida) koji osiguravaju stalnu koncentraciju primarnih radikala pri postupnom porastu temperature reakcijske smjese.

Rastaljeni polimer iz reaktora (3) prolazi kroz odjeljivače (separatore) u kojima se uklanja nereagirani monomer otplinjavanjem kroz dva stupnja, u srednjetlačnom separatoru (4) pri 200 bara i niskotlačnom (5) pri 80 bara. Sa vrha separatora (4) dio produkta nakon prolaska kroz izmjenjivač topline (4´) odlazi u odjeljivač voskova (9) u kojemu se odvoji nereagirani etilen od polimera niske molekulne mase (voskova) i vraća u proces (2). Produkt sa dna separatora (4) odlazi u niskotlačni separator (5) u kojemu se od polimera odvoje uljasti produkti i etilen. U separatoru (10) odvoji se ulje od etilena koji se vraća u proces. Rastaljeni polimer koji izlazi sa dna separatora (5), pomiješa se s dodatcima i peletizira u ekstruderu (6). Nakon sušenja u (7) šalje se u spremnik (8).

U cijevnom reaktoru polimerizacija se provodi do 38% konverzije da bi se mogla kontrolirati temperatura i viskoznost sustava. Međutim, ukupna konverzija uz recikliranje etilena je preko 95%. Prijenos reakcijske topline na vanjski rashladni oblog treba biti djelotvoran da se postigne velika brzina polimerizacije, a izlazni tlak smanjuje se na mahove što također pomaže kontroli reakcije i poboljšanju polimernih svojstava.

Fizikalna svojstva polimera kontroliraju se izborom vrste i koncentracije inicijatora te volumenom dodanog komonomera. U cilju "krojenja" proizvoda različite raspodjele molekulnih masa s kratkim i dugolančanim grananjem, potrebno je optimirati izvedbu reaktora i reakcijskih uvjeta da se ostvare zahtjevani kriteriji. Premda se u cijevnim reaktorima kao primarni inicijator može upotrijebiti kisik, noviji procesi nastoje raditi s organskim peroksidima. Terc-amil-peresteri ili per-neodekanoati aktivniji su pri nižim temperaturama pa su postali veoma značajni.

2. Polimerizacija etilena u autoklavu s miješanjem

Ovaj proces koristi jednostupanjski autoklav (kotlasti reaktor) s ponovnim miješanjem (engl. *back mixing*) ili višestupanjski autoklav bez miješanja između stupnjeva. Pročišćeni etilen ulazi izravno u autoklav u kojemu je vruća reakcijska smjesa, razrijeđena otopina inicijatora u parafinskom ulju i regulator molekulne mase. Smjesa se miješa mehanički. Temperatura etilena se povisuje, a temperatura reakcijske smjese snižava dok se brzina polimerizacije

kontrolira podešavanjem brzine protjecanja nadolazećeg etilena. Polimerizacijska reakcija provodi se pri 200···300 °C i tlaku oko 1 700 bara. Nastali polimer odvaja se od reakcijske smjese te otplinjava kao i u prethodnom postupku.

Primjena polietilena PE-LD

PE-LD ima relativnu molekulnu masu 90 000, gustoću 0,91···0,93 g cm^{-3} pri 20 °C, točku omekšanja po Vicatu 93 °C i indeks taline (engl. *melt indeks*) 0,2···3,3 g/10 min. Najviše ovoga polimera, 50% od ukupne potrošnje, primjenjuje se za izradu folija (filmova) za pakovanje hrane, industrijska oblaganja spremnika, paleta i stegnuto zamatanje, za izradu vreća za teške uvjete. Folije koje ne služe za pakiranje služe za izradu vreća za skladištenje, kao industrijske i poljoprivredne folije. Oko 10% PE-LD-a troši se za oblaganje električnih i komunikacijskih kablova, 8% za ekstruziju i za presvlačenje papira i dasaka. Ovi se proizvodi koriste za pakovanje kapljevina (mlijeka, voćnih sokova i bezalkoholnih pića) i u drugim primjenama kao barijera za vlagu. Folija u višeslojnim strukturama također se prekriva s PE-LD-om kako bi se mogla toplinski slijepiti.

Drugo veliko područje primjene PE-LD-a (oko 40% ukupne proizvodnje) troši se za injekcijsko prešanje, proizvodnju igračaka, proizvoda za kućanstvo, zatvarača svih vrsta itd.

4.10.2.4.1.2. Polietilen visoke gustoće i linearni polietilen niske gustoće

Otkriće Ziegler-Natta katalizatora omogućilo je polimerizaciju etilena pri nižim tlakovima i temperaturama od onih ranije primjenjivanih. Katalizatori su derivati prijelaznih metala (titana, vanadija ili cirkonija) s organoaluminijskim spojevima, a mogu također biti na bazi kromovog ili molibdenovog oksida na silicijevom ili silicij-aluminij oksidu (Phillipsov postupak). Polimer dobiven ovim procesom je polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD), sadrži samo malo kratkolančanih grana te ima kristalnu strukturu veću od 90% i gustoću 0,94···0,96 g cm^{-3}.

Komercijalna proizvodnja polietilena upotrebom Z-N katalizatora započela je kasnih pedesetih godina 20. st. Točan sastav katalizatora koji se upotrebljavaju za polimerizaciju drži se u tajnosti, premda su glavne sastavnice poznate. Način proizvodnje katalizatora određuje njegovu djelotvornost i kontrolira molekulnu masu nastalog polimera. Kao regulator molekulne mase polimera upotrebljava se vodik. Nakon originalnih Zieglerovih katalizatora razvili su se visoko djelotvorni katalizatori na bazi $MgCl_2$ potpomognuti titanom. Time je omogućena kontrola fizikalnih svojstava polimera i to molekulne mase, stereospecifičnosti i

stupnja kopolimerizacije. Ako se etilenu dodaje α-olefin (komonomer) nastaje polimer koji ima gustoću sličnu polietilenu niske gustoće, ali linearnost PE-a visoke gustoće. Ovaj se polimer naziva linearni PE niske gustoće (engl. *linear low density polyethylene* PE-LLD). Primjenom metalocenskih katalizatora u proizvodnji PE-LLD mogu se dobiti polimeri vrlo uske raspodjele molekulnih masa.

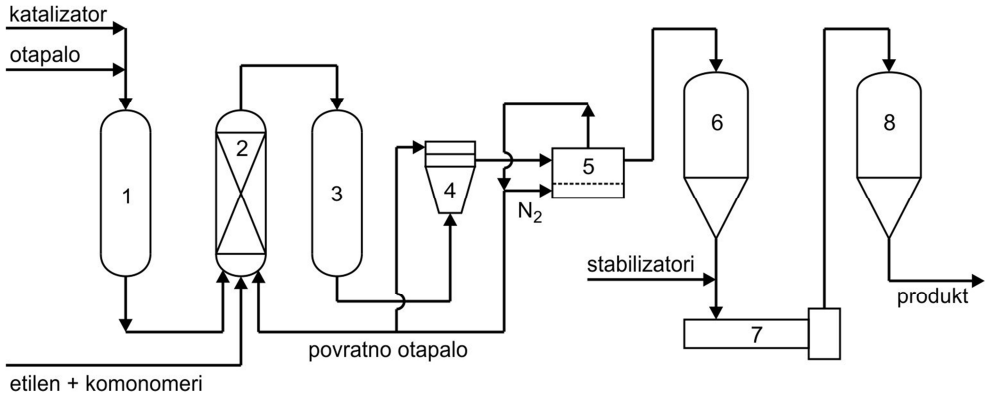
Za proizvodnju PE-HD-a, kao i za proizvodnju PE-LLD-a, mogu se primijeniti postupci suspenzijske polimerizacije, polimerizacije u otopini i polimerizacije u plinovitoj fazi. Suspenzijska polimerizacija bila je 1960. i 1970. dominantan proces dok je to danas polimerizacija u plinovitoj fazi, najnovija i moderna tehnologija uvedena u Union Carbidu. 70% novih kapaciteta za proizvodnju PE-HD i PE-LLD primjenjuju polimerizaciju etilena u plinovitoj fazi. Reakcijom koja se izvodi pri niskom tlaku može se u jednom reaktoru proizvesti polietilen širokog raspona svojstava. Sadašnji način proizvodnje usmjeren je prema sirovini i procesima koji štede energiju i posebnim proizvodima s visoko dodanom vrijednošću. Na tržištu polietilena 2005. god. bilo je oko 40% PE-HD i 32% PE-LLD. Dvije dominantne kompanije za proizvodnju PE su Union Carbide i BP Chemicals.

Postupci dobivanja PE-HD i PE-LLD polietilena

1. Polimerizacija etilena u suspenziji

Suspenzijska polimerizacija originalna je tehnologija proizvodnje polietilena, a upotrebljava se zbog njene fleksibilnosti. Suspenzijski polimer uglavnom se prerađuje tehnikom puhanja za izradu cijevi i filmova.

Polimerizacija etilena u suspenziji prikazana je na slici 4.28. Katalizator razmuljen u otapalu (razrijeđivaču) (1) i etilen s komonomerom kontinuirano se pune u reaktor (2). Tip reaktora ovisi o upotrijebljenom katalizatoru: fluidizirani reaktori rade s katalizatorima na bazi kroma, a „*loop*“ reaktori sa Ziegler-Natta katalizatorima. Kao razrjeđivač često se upotrebljava ugljikovodik niskog vrelišta, primjerice heksan, ali također izopentan i izobutan. Polimerizacija se provodi pri 85···100 °C i 5···10 bara. Umuljeni katalizator i nastale polimerne čestice cirkuliraju velikom brzinom kroz reaktor da se omogući djelotvorno uklanjanje viška topline vanjskim hlađenjem i da se spriječi onečišćenje polimera. Obično se primjenjuju visoko aktivni katalizatori na bazi titana ili kroma tako da se nakon polimerizacije ne uklanjaju iz polimera.



Slika 4.28. Proizvodnja PE-HD polimerizacijom etilena u suspenziji: 1 − priprema katalizatora, 2 − reaktor, 3 − spremnik, 4 − centrifuga, 5 – sušenje u fluidiziranom sloju, 6 − spremnik praha, 7 − granulator, 8 − spremnik granulata

Kada nastane oko 60 mas. % polimera, suspenzija se iz reaktora prebaci u spremnik (3), a zatim u centrifugu (4). Centrifugiranjem se ukloni više od 90% razrjeđivača koji se bez daljnje obrade vraća u reaktor (2). Zaostali razrjeđivač ukloni se iz polimera stripiranjem parom nakon čega se polimer suši strujom dušika (5) i osušen odlazi u spremnik praha (6). Osušenom polimeru dodaju se stabilizatori prije granuliranja u (7), a granulat odvodi u spremnik (8).

2. Polimerizacija etilena u otopini

Polimerizacija u otopini primjenjuje se ako se želi proizvesti polimer niske molekulne mase. Etilen otopljen u otapalu (cikloheksanu), katalizator i vodik (za kontrolu molekulne mase polimera) uvode se u reaktor pri 80 bara. Za inicijaciju polimerizacije može se primijeniti niz katalizatorskih sustava: $TiCl_4$, VOCl (vanadijov oksiklorid) i tributil aluminij $(C_4H_9)_3Al$, $TiCl_4$ i triizobutil aluminij modificiran amonijakom ili krom acetilacenoat i tributil aluminij na podlozi SiO_2. Polimerizacija se provodi pri 200···300 °C, vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru je oko 2 min, a nastali PE topljiv je u cikloheksanu. Reakcija se provodi dok se postigne 35% koncentracija polimera. Nakon napuštanja reaktora, fleširanjem (u isparivaču) odvoje se nereagirani monomer i otapalo od vrućeg polimera.

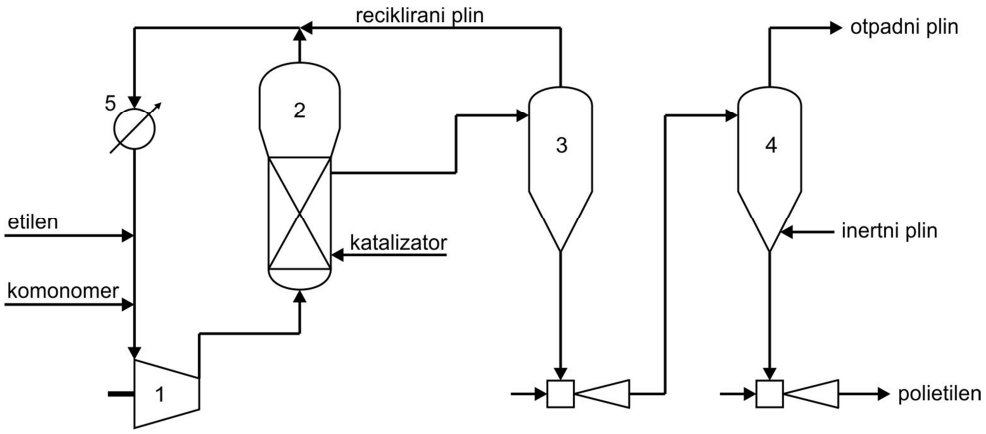
Du Pont je uveo promjene u zadnje stupnjeve procesa polimerizacije u otopini, tako da se nakon izlaska otopine iz reaktora iz nje uklanja katalizator deaktivirajućim agensom. Smjesa nakon toga prolazi preko sloja Al_2O_3 na kojemu se adsorbiraju ostatci deaktiviranog

katalizatora prije isparavanja otapala i uklanjanja nereagiranog monomera.

Prednosti postupka u otopini su u tome što se ovim postupkom može proizvesti široko područje komonomernih tipova polietilena, a gustoća proizvoda ovisi o upotrijebljenom katalizatoru.

3. Polimerizacija u plinovitoj fazi

Polimerizacija etilena u plinovitoj fazi na nosaču od PE-granula, uz čvrsti katalizator, najnovija je i moderna tehnologija uvedena u Union Carbidu. Reakcijom koja se provodi pri niskom tlaku može se u jednom reaktoru proizvesti polietilen širokog raspona svojstava. Polimerizacija etilena u plinovitoj fazi prikazana je na slici 4.29.



Slika 4.29. Polimerizacija etilena u plinovitoj fazi u PE-HD: 1 − kompresor, 2 – reaktor s fluidiziranim slojem katalizatora, 3 − otplinjač, 4 − spremnik, 5 − izmjenjivač topline

Etilen, komonomer i vodik šaržiraju se preko razdjelnika i kompresora (1) u dno reaktora (2) s fluidiziranim slojem, tako da se osigura raspodjela plinova u koje se izravno ubacuje visoko aktivni katalizator na bazi titanovog i magnezijevog klorida. Kao komonomer etilena upotrebljava se 4-metil-penten-1, heksen-1 ili neki drugi olefin, ovisno o tome koja se fizikalna svojstva polimera očekuju. Polimerizacija se provodi pri 60···120 °C i 22 bara. Kontrola temperature održava se reguliranjem količine katalizatora i prijenosa topline da se spriječi nekontrolirano odvijanje reakcije polimerizacije i taljenje čestica katalizatora.

Nastale polimerne čestice održavaju se u fluidiziranom stanju pomoću struje plina (etilena) da se sprječi aglomerizacija i osigura homogenost. Polimer napušta reaktor u obliku bijelog praha i odvodi se u otplinjač (3) sa vrha kojega se uklanjaju nereagirani olefini pomoću struje dušika i vraćaju u reaktor (2). Polimerni prah pneumatski se prebacuje do krajnje fluidizacije

gdje mu se dodaju aditivi i stabilizatori prije ulaska u spremnik (4). Nereagirani vršni plinovi iz reaktora ohlade se u izmjenjivaču topline (5), pomiješaju s etilenom i komonomerom da se zadrži potreban sastav, stlače se i vraćaju u reaktor.
Prednosti postupka polimerizacije u plinovitoj fazi u odnosu na druge postupke su rad pri nižoj temperaturi, niža cijena proizvodnje, i mogućnost proizvodnje različitih proizvoda u istom reaktoru.

Najnoviji polimerizacijski postupci upotrebljavaju metalocenske katalizatore koji daju polimere uske raspodjele molekulnih masa. Metaloceni su dosta skuplji od konvencionalnih katalizatora, ali su reaktivniji. Djelotvorno uklanjanje topline iz reaktora postiže se ubacivanjem tekućeg ugljikovodika direktno u fluidizirani sloj što također pomaže dispergiranju katalizatora. Postupak je uveo Dow Chemical. Sredinom prve dekade 21. stoljeća proizvodilo se oko 10% PE na bazi metalocena.

Primjena polietilena PE-HD
Polietilen je bezbojna, prozirna čvrsta tvar zamućene površine. Vrlo je otporan na slabe kiseline, alkalije i anorganske kemikalije.
Glavna upotreba PE-HD koja obuhvaća preko 27% ukupne potrošnje polimera je u procesima puhanja za proizvodnju boca za mlijeko, spremnika za pakovanje, tankova goriva za automobile, igračaka i predmeta za kuću. Daljnjih 20% polimera troši se za proizvodnju filmova i folija koji se naširoko upotrebljavaju za pakovanje (omatanje), izradu kesica, vrećica i industrijska oblaganja.
Injekcijskim prešanjem PE-HD-a (oko 18%) proizvode se velike košare, palete, kontejneri i poklopci, premazi za limenke, roba za kućanstvo i igračke,. Ekstrudirane cijevi za vodu, plin i navodnjavanje, oblaganje žica i izolaciju kablova troše oko 7% PE-HD-a.
Brzina rasta potrošnje PE-HD-a do 2005. godine u svijetu iznosila je 5,5···6,0% godišnje i PE-LD-a 9,5% godišnje, ali očekuje se i daljnji porast. Polimeri na bazi metalocena daju veliku žilavost poliolefinskom tržištu posebno ako ono može konkurirati cijenom. Najveći pokazatelj bit će proizvodnja PE-LLD-a ako nastavi zamjenjivati PE niske gustoće. Inače, najveći dio PE-LLD-a (77% ukupne proizvodnje) troši se za izradu filmova.

4.10.2.4.2. Proizvodnja polipropilena

Polipropilen (PP) je prvi put proizveden 1950. god. nakon otkrića Ziegler-Natta katalizatora.

Proizvodi se u tri stereoizomerna oblika i to kao: izotaktni, sindiotaktni i ataktni polimer. Izotaktni polimer ima visoku kristaličnost i stereoregularnost, svojstva potrebna za proizvodnju plastike i vlakana i obično sadrži manje od 5% ataktnog PP-a.
Propilenu se pri polimerizaciji često dodaju male količine drugih monomera, poput etilena, da se prošire njegova svojstva. Primjerice, statistički kopolimer propilena s 2···4 mas. % etilena ima veću otpornost na udarac (engl. *impact resistance*), veću prozirnost i veću fleksibilnost od homopolimera PP-a. Blok polimeri polipropilena i polietilena imaju bolju savojnu žilavost (engl. *impact strength*) pri nižim temperaturama i više talište od statističikh kopolimera.

Polimerizacija propilena može se provoditi u suspenziji, u masi i u plinovitoj fazi. Polipropilen se tradicionalno proizvodio polimerizacijom u suspenziji u ugljikovodičnom razrjeđivaču, upotrebom katalizatora titanovog trioksida i Al-alkila. Proces ima dva glavna nedostatka: prvi, nakon polimerizacije katalizator treba deaktivirati s alkoholom i zatim ga ekstrahirati iz polimera i drugi, ekstrakcijom treba također ukloniti nepoželjni ataktni polimer. Koncentracija katalizatora koja može ostati ugrađena u polimer je do 300 ppm.

Proces polimerizacije propilena poboljšan je 1970. godine razvojem katalizatora visoke aktivnosti, sastavljenog od $TiCl_3$ na $MgCl_2$ s modificiranim aluminijevim alkilnim aktivatorima, tako da je uklanjanje katalizatora i ataktnog polimera postalo nepotrebno. Ovi katalizatori također su omogućili proizvodnju različitih gradacija PP specifičnih primjenskih svojstava kao i provedbu procesa polimerizacije u plinovitoj fazi s propilenom manje čistoće (95%) od 99,5% i time znatno poboljšali ekonomičnost polimerizacijskog procesa. Cijena proizvodnje PP-a smanjena je i zbog manjeg gubitka katalizatora uslijed njegove ugradnje u polimer i nepotrebnih ekstrakcijskih stupnjeva, a prednost procesa je što polimer iz reaktora izlazi kao suhi prah.
Primjenom metalocenskih katalizatora dobije se polimer uske raspodjele molekulnih masa, koji ima bolja mehanička svojstva, ali teže se prerađuje. Premda su mnogo skuplji od konvencionalnih katalizatora, metaloceni omogućuju „krojenje“ polimernih svojstava i otvaraju nova tržišta za PP. BASF istražuje upotrebu ovako proizvedenog PP-a za izradu žilavog materijala i materijala za vlakna.

Pojava novih procesa dovela je do brzog porasta proizvodnje PP-a i zamjene starih postrojenja s onima koji primjenjuju novu generaciju katalizatora. U ukupno instaliranim kapacitetima proizvodnje PP-a još prevladavaju suspenzijski procesi polimerizacije iako se smanjuju zbog

rastuće važnosti polimerizacije u plinovitoj fazi. Glavninu svjetske proizvodnje PP-a zaštićenih imena u ovoj tehnologiji imaju kompanije: Union Carbide/Shells (*Unipol*), BASF (*Novolen*), Himots (*Spheripol*). Najveći svjetski proizvođač polipropilena je Shell. Predviđa se da će najbrži porast proizvodnje između deset (10) top polimera na tržištu plastike imati upravo polipropilen zbog njegove upotrebe za proizvodnju filmova i folija, vlakana, za injekcijsko prešanje itd.

Postupci proizvodnje polipropilena

1. Polimerizacija propilena u plinovitoj fazi

Kapljeviti propilen prolazi kroz molekulno sito da se iz njega uklone vlaga i nečistoće. Dodaje mu se katalizator, suspenzija Ti-klorida i dietilaluminijevog klorida u otapalu, a polimerizacija se provodi pri 70···90 °C i 25···35 bara uz koncentraciju katalizatora 200 ppm prema sirovini. Isparavanjem kapljevitog propilena hladi se reaktor i pomaže održavanje reakcijske temperature kao i aeraciju katalizatorskog sloja. Alternativno, može se primijeniti fluidizirani katalizator. Plinovi (nereagirani propilen) koji izlaze iz reaktora hlade se u izmjenjivaču topline, ukapljuju i recirkuliraju. Molekulna masa polimera kontrolira se kontinuiranim dodatkom vodika. Prolaskom mješavine praškastog polimera i propilenskog plina kroz ciklone plin se odvoji od polimera. Preostali propilen ukloni se iz polimernog praha propuhivanjem s dušikom.

Ako se želi proizvesti polimer visoke žilavosti, prah se šaržira u drugi reaktor gdje se provodi daljnja polimerizacija dodatkom propilena i etilena. Reakcijska temperatura je 50···70 °C i tlak 11···25 bara tako da se prah iz prvog reaktora prebacuje u drugi pomoću razlike tlakova. Količina katalizatora je dovoljna da se nastavi polimerizacija, a dodatnom količinom vodika kontrolira se molekulna masa kopolimera. Dobiveni polimerni prah pomiješan s aditivima ekstrudira se i reže u pelete, suši i stripuje parom da se ukloni preostalo otapalo.

Prednosti procesa u plinovitoj fazi su: dobije se suhi polimer, a uz nove stereospecifične katalizatore veće je iskorištenje i veća selektivnost bez potrebe njihovog uklanjanja iz polimera; molekulna masa polimera i sadržaj komonomera lako se kontroliraju tako da se mogu dobiti polimeri širokog područja molekulnih masa, a sastav proizvoda može se brzo promijeniti promjenom plina koji se dodaje u reaktor.

2. Polimerizacija propilena u suspenziji

Propilen, 95% čistoće, kontinuirano ulazi u reaktor u kojemu su katalizator, otopina Al-alkila i $TiCl_3$, i razrjeđivač heksan ili heptan, a u nekim slučajevima kapljeviti propilen. Polimerizacija se provodi u kapljevitoj fazi pri 65···70 °C i 5···30 bara, a nastali polimer suspendiran je u razrjeđivaču. Nakon završene polimerizacije suspenzija se prebaci u zagrijani tank, popuštanjem tlaka flešuje (istjeruje) se nereagirani propilen, koji se ohladi i reciklira. Polimerna suspenzija opere se etanolom ili vodom da se deaktivira i ukloni katalizator i neželjena količina ataktnog polimera. Otapalo se odvoji centrifugiranjem, a fine granule polipropilena operu se acetonom ili izopropanolom radi uklanjanja otopljenog katalizatora. Polimer se suši pri 100···120 °C, može mu se dodati stabilizator pa se prodaje kao prah ili se ekstrudira u granule. U nekim procesima, polimer se od katalizatorskih ostataka odvoji ekstrakcijom pa nije potrebno centrifugiranje. Pri upotrebi visokoaktivnih katalizatora sadržaj ataktnog polimera u PP je nizak i nije ga potrebno uklanjati.

3. Polimerizacija u masi

U procesu polimerizacije u masi, umjesto inertnog otapala upotrebljava se kapljeviti propilen kao razrjeđivač. Katalitički sustav isti je kao u suspenzijskom postupku. Nastali polimerni mulj izvlači se iz cijevnog reaktora, a nereagirani monomer se flešuje. Deaktivacija katalizatora i daljnja prerada ista je kao kod suspenzijske polimerizacije.

Primjena polipropilena

Polipropilen je bezbojan i proziran polimer, staklene površine. Vrlo je otporan na kiseline, lužine i anorganske kemikalije, ali i na organske kemikalije s izuzetkom ugljikovodika i kloriranih spojeva. Gustoća PP-a je 0,88···0,91 g cm^{-3} pri 20 °C, točka omekšanja (Vicat) 154 °C i talište 170···172 °C. Nedostatak mu je krtost ispod 0 °C.

Skoro polovina ukupno proizvedenog PP-a prerađuje se injekcijskim prešanjem. Za prešane predmete koji se upotrebljavaju za pakiranje troši se 10% PP-a, u elektronici i elektrici 11%, za namještaj 6% te nadalje za izradu predmeta za kućanstvo, igračaka i za prtljagu (torbe, kofere). Zbog čvrstoće i laganosti, oko 11% PP troši se za izradu: kučišta baterija u motornim vozilima, cijevi, trim-staza, uređaja za zagrijavanje i kondicioniranje zraka.

Polipropilen se može preraditi u vlakna, a zbog kombinacije čvrstoće i otpornosti ovih vlakana konopi i užad izrađeni od sisala i jute zamijenjeni su propilenskim. PP se može preraditi u filmove i folije, a trakasti film upotrebljava se u podlogama za tapete i vunene vreće. Oko 26% PP prerađuje se u vlakna i filamente, a 19% u filmove i folije.

Ekstrudiranjem PP-a proizvode se cijevi i vodovi, žice i kablovi. PP se koristi za izradu spremnika i zatvarača, kao i za medicinske potrebe. Ataktni PP primjenjuje se za prekrivanje papira i kao ljepilo.

Od ranih 1990. preko 50% porasta proizvodnje PP-a bio je rezultat zamjene PVC-a, polistirena i poliamida ovim polimerom, 13% zamjene konvencionalnih materijala (papira, stakla i metala), a 3% nove primjene. Nove primjene PP-a, posebno za izradu filmova i vlakana, omogućila je proizvodnja PP uz metalocenske katalizatore.

Postrojenja za proizvodnju PP-a kapaciteta većih od 300 000 t/g imaju: Amoco i Borealis (Belgija), DSM (Nizozemska), Amoco (SAD), Montell, Solvay (SAD), itd. Globalna potrošnja PP-a u 2013. godini bila je 55,1 milijuna tona, 2017. oko 85 milijuna tona, a do 2021. predviđa se godišnji porast potrošnje 5,8%.

4.10.2.4.3. Proizvodnja poli(vinil-klorida)

Poli(vinil-klorid), PVC, najviše je upotrebljavani termoplastični polimer iza poliolefina. Svjetska proizvodnja PVC-a u 2013. god. bila je 39,3 milijuna tona, a u 2017. predviđeno je bilo ostvariti oko 49 milijuna tona. S godišnjim porastom proizvodnje od 3,2% u 2020. godini očekuje se 55,2 milijuna tona. Najveći proizvođač i potrošač PVC-a je Kina.

Za proizvodnju PVC-a primjenjuju se suspenzijski i emulzijski postupci te polimerizacija u masi i u otopini. Svi procesi upotrebljavaju radikalne inicijatore topljive u monomeru (za suspenzijsku i masenu polimerizaciju) ili u vodenoj otopini (za emulzijsku polimerizaciju). Najviše PVC-a proizvodi se suspenzijskom polimerizacijom jer suspenzijski polimer ima široko područje primjene. Maseni polimeri dobri su za više upotreba, emulzijski za pripremu pasta, dok se polimer dobiven u otopini primjenjuje za površinske premaze.

Zbog krutosti i ograničene toplinske postojanosti PVC-a, prije prerade polimeru se dodaju aditivi (omekšavala, stabilizatori, polimeri), a miješanje sastojaka provodi se prolaskom preko zagrijanih valjaka koji gnječe mješavinu. Omekšavala povećavaju fleksibilnost polimera i omogućuju preradu pri nižim temperaturama, a obično su to ftalatni esteri koji se dodaju u količini 40···60 dijelova na 100 dijelova polimera. Dodatkom stabilizatora povećava se toplinska postojanost PVC-a, a kopolimerizacijom vinil-klorida s vinil-acetatatom, viniliden-kloridom, akrilonitrilom, akrilnim esterima, etilenom ili propilenom proširuje se područje svojstava PVC-a

Postupci proizvodnje poli(vinil-klorida)

U reaktor za suspenzijsku polimerizaciju šaržira se demineralizirana voda i disperzijsko sredstvo (stabilizator), npr. poli(vinil-alkohol) ili karboksimetil-celuloza. Dodaje se i vodena otopina Na- ili Mg-hidroksida koja puferuje kiselost sustava jer tijekom polimerizacije nastaje i nešto HCl. Monomer se uvodi u evakuirani reaktor pod tlakom i dispergira u vodi mehaničkim miješanjem. Sustavu se dodaje inicijator topljiv u monomeru, obično azobisizobutilonitril, dibutilperoksid karbonat ili benzoil peroksid. Reakcijska smjesa zagrije se na 60···70 °C, a nastali slobodni radikali inicijatora iniciraju polimerizaciju koja se odvija u monomernim kapljicama. Sljepljivanje kapljica u ranoj fazi polimerizacije sprječava suspenzijski agens. Reakcijska toplina uklanja se preko obloge reaktora hlađene vodom. Kada se postigne 90% konverzija monomera u polimer reakcija se prekida prebacivanjem suspenzije u otplinjač gdje se parnim stripiranjem (fleširanjem) odvoji nereagirani monomer. Nakon toga suspenzija polimera se filtrira, a zaostala voda iz polimera ukloni se centrifugiranjem i sušenjem.

Polimerizacija vinil-klorida u masi obično se izvodi kroz dva stupnja da se poboljša kontrola reakcijske topline i prebrode problemi vezani uz veličinu polimernih zrna jer polimer najprije nastaje u otopini, a kasnije u suhoj fazi. U prvom reaktoru polimerizacija se provodi u kapljevitom vinil-kloridu u prisutnosti inicijatora dibutilperoksi-dikarbonata. Kontroliranjem količine inicijatora polimerizacija se zaustavi pri 10% konverziji monomera. Reakcijska smjesa zatim se odvodi u drugi reaktor, doda se još inicijatora i smjesa se zagrijava. Tijekom drugog stupnja polimerizacije polimerna suspenzija pretvara se u prah. Reakcija se provodi do 80 % konverzije, višak monomera ukloni se otplinjavanjem i prolaskom inertnog plina kroz polimer. Osušeni polimer pneumatski se prebaci u silos za skladištenje.

U emulzijskoj polimerizaciji monomer se dispergira u vodenoj otopini, a homogenost sustava postiže se dodatkom emulgatora, *sek*-alkil sulfonata ili sulfosukcinata. Inicijatori su topljivi u vodi, a polimerizacija se provodi pri 40···65 °C i 0,05 bara u micelama emulgatora. Reakcija se zaustavi pri 80% konverziji monomera. Nastali polimer je u obliku lateksa koji se suši raspršivanjem u struji vrućeg zraka da se dobije vrlo fini prah.

Primjena poli(vinil-lorida)

PVC je bijeli, amorfni prah bez mirisa. Topljiv je u nitrobenzenu, cikloheksanonu i THF-u ali

je netopljiv u vinil-kloridu. Otporan je na razrijeđene alkalije i kiseline, a osjetljiv na koncentrirane kiseline, dušičnu i kromovu. Otporan je na gorenje, ali otpornost mu smanjuju omekšavala. PVC ima ograničenu toplinsku stabilnost, iznad 80 °C počinje otpuštati HCl i obojava se.

Proizvode se dva tipa homopolimera: tvrdi (oko 65% proizvodnje) i meki. Iz tvrdog PVC-a izrađuju se cijevi i vodovi, fitinzi, dijelovi za automobile.... Cijevi i vodovi koriste se u građevinarstvu i industriji za vodu, plin i drenažu te su najveći potrošači PVC-a (oko 32%), dok se za tvrde profile troši oko 17%. Omekšani PVC upotrebljava se za proizvodnju folija kalandriranjem, za presvlačenje žica i kablova, podova, automobilskih sjedišta i namještaja. Za filmove i folije troši se oko 13% PVC-a, za žice i kablove oko 9%.

U Europi se između 1980. i 1990. godine dogodilo značajno pregrupiranje proizvođača polimera, posebno PVC-a. Postrojenja za proizvodnju PVC-a kapaciteta većeg od 245 000 t/g imaju: Solvay (Francuska), Hoechst i Vestolit (Njemačka), Formosa Plastics (USA) i Tajvan.

4.10.2.4.4. Proizvodnja polistirena

Komercijalna proizvodnja polistirena započela je 1930. godine s kapacitetima koji su rasli brzo za vrijeme II. svjetskog rata da bi opskrbili sirovinom postrojenja za proizvodnju sintetske gume.

Stiren polimerizira spontano pri zagrijavanju u atmosferi bez kisika, ali za potpunu polimerizacija stirena pri nižim temperaturama dodaje mu se katalizator. Katalizatori mogu biti kationski ili anionski, Zieglerovi ili slobodnoradikalni poput peroksida ili azo spojeva. Najveću komercijalnu važnost imaju ovi zadnji. Difunkcionalni radikalni inicijatori primjenjuju se da se smanji vrijeme polimerizacije i osigura djelotvorna kontrola molekulne mase, a s anionskim katalizatorima poput organo-metalnih spojeva mogu se postići velike polimerizacijske brzine.

Polimerizacija stirena može se provesti postupcima emulzijske i suspenzijske polimerizacije, polimerizacijom u otopini i polimerizacijom u masi pri čemu se dobivaju različiti tipovi polimera. Glavna prednost procesa u masi je prozirnost i izvrsna boja polimera u usporedbi sa suspenzijskim polimerom koji se lako priprema s različitim molekulnim masama.

Ekspandirani ili pjenasti polistiren (EPS) proizvodi se dodavanjem ekspandirajućeg sredstva (*izo*- ili *n*-pentana) stirenu prije završetka suspenzijske polimerizacije. Isparivanje pentana izaziva ekspandiranje zrnaca polimera i nastaje celularni oblik. Dodatkom stabilizatora

reakcijskoj smjesi nastaju veća zrnca koja će zadržati ekspandirajuće sredstvo.

Kompanije Idemitsu i Dow Chemicals razvile su postupak proizvodnje sindiotaktnog PS-a pomoću metalocenskih katalizatora. Za razliku od konvencionalnog PS-a koji ima ataktnu strukturu, ovaj materijal je inženjerska plastika tališta 270 °C i gustoće 1,27 g cm^{-3}.
Za proizvodnju PS-a uglavnom se primjenjuju kontinuirane polimerizacije u masi i u suspenziji. Prednosti postupka u masi su niski sadržaj ostatnog monomera i polimer visoke čistoće, a poteškoće su povezane uz veliku viskoznost reakcijske smjese. Suspenzijski postupak popularan je za pripremu specijalnih tipova kristalastog i žilavog polistirena.

Postupci proizvodnje polistirena

U suspenzijskoj polimerizaciji stiren i demineralizirana voda molnog omjera 1/(1···2) pune se u reaktor obložen plaštom i opskrbljen miješalicom. Smjesi se dodaje inicijator, npr. benzoil peroksid, a stiren se miješanjem dispergira u vodi u obliku kapljica. Vodena faza stabilizira se dodatkom 0,5 mas. % suspenzijskog agensa, poli(vinil-alkohola) ili derivata celuloze. Reakcijska mješavina zagrije se na 80···90 °C da započme reakcija. Višak reakcijske topline uklanja se vodenom fazom da bi se održavala temperatura ispod 140 °C. Sljepljivanje kapljica stirena sprječava se suspenzijskim agensom. Pri kraju polimerizacije može se dodati još inicijatora da se poveća reakcijska brzina. Nakon hlađenja produkta, suspenzija polimernih kuglica ispušta se u tank gdje se uklanja nereagirani monomer. Dodatkom kiseline razruši se stabilizator, suspenzija se opere, centrifugira i osuši.

Polimerizacija u otopini provodi se kontinuirano ili šaržno u razrjeđivaču (otapalu), etilbenzenu. Ovo omogućava kontrolu polimerizacije ako se ona provodi uz anionske inicijatore kada je brzina reakcije tako velika da bi se bez razrjeđivača mogla dogoditi eksplozija. Stiren i etilbenzen pune se kontinuirano u prvi od tri reaktora. Inicijator se dodaje uzastopno. Polimerizacija se provodi pri 90···170 °C i 0,5···2 bara do 60···90% konverzije. Toplina oslobođena reakcijom uklanja se rashladnim sredstvom koje cirkulira oko reaktora. Nekonvertirani monomer i razrjeđivač uklanjaju se u vakuumu. Nakon otplinjavanja, polimerna otopina koja napušta reaktor može se pomiješati sa stabilizatorom i bojilima prije nego li se ekstrudira pod vodom. Mješavina stirena i otapala kondenzira se i vraća u reaktor.

Kod postupka polimerizacije u masi stiren i razrjeđivač predgriju se prije ulaska u

predpolimerizator. Kada se postigne 30···40% konverzija monomera viskozna masa prebaci se u polimerizacijsku kolonu. Napredovanjem reakcije oslobađa se toplina, a temperatura procesa kontrolira se pomoću unutrašnjih rashladnih spirala. Sa dna kolone uklanja se kapljeviti PS i odvodi u otplinjač gdje se u vakuumu od polimera odvoji nekonvertirani stiren koji se recirkulira. Polimer se ekstrudira i dobiveni peleti skladište.
Kopolimerizacija stirena s drugim monomerima također se provodi polimerizacijom u masi.

Emulzijska polimerizacija stirena provodi se upotrebom inicijatora topljivog u vodi. Monomer se u vodi emulgira uz dodatak emulgatora, npr. sapuna. Polimerizacija započme u sapunskoj miceli, a konačno se dobije polistiren velike molekulne mase. Ovaj polimer ima manju prozirnost nego polimer dobijen drugim postupcima.

Primjena polistirena

Polistiren je topljiv u cikloheksanu, etil-benzenu, etil-acetatu i CS_2, a netopljiv u eteru, acetonu, fenolu i zasićenim ugljikovodicima. Gori čađavim plamenom. Gustoća polistirena pri 20 °C je 1,05 g cm^{-3}, a točka razmekšanja po Vicatu 96 °C.
Od ukupne količine proizvedenoga PS-a 31% primijenjuje se za pakiranje kao ambalažni materijal. Tu su uključeni spremnici za hranu i mliječne proizvode, poklopci, čaše, posude za jogurt, košare, kutije za jaja, čašice u automatima i kontejneri za brzu hranu. Ostalih 19% troši se za izradu trajne robe, uključujući kućne potrepštine i dijelove pokućstva. Za izradu dijelova frižidera, zamrzivača, klima uređaja, malih električnih aparata troši se 8% PS-a. Ostalih 11% troši se za audiovizualne proizvode, posebno radio aparate, TV- kabinete, držače video kaseta i kompakt diskova. Oko 20% polistirena troši se za proizvodnju ekspandiranog PS-a (stiropora) koji se upotrebljava u građevinarstvu kao toplinska i zvučna izolacija, a ostatak u prehrambenoj industriji za pakiranje hrane, ribe i mesa. Veliku primjenu imaju kopolimeri stirena. Kopolimer stirena i butadiena (SBR) je važna sintetička guma. Kopolimer s akrilonitrilom (SAN) ima veću vlačnu čvrstoću (engl. *tensile strenght*) i bolju kemijsku i toplinsku otpornost od stirena. Kopolimer akrilonitril-butadien-stiren (ABS) je inženjerska plastika izvrsnih mehaničkih svojstava. Može se miješati s drugim plastomerima radi daljnjeg poboljšanja svojstava, npr. s PVC-om za izradu proizvoda otpornih na gorenje. Najveća primjena ABS-a je za izradu ekstrudiranih cijevi i fitinga, vrata rashladnih uređaja i u automobilskoj industriji. Glavni proizvođači polistirena s kapacitetima većim od 160 000 t/g su: BASF (Antwerp-Belgija), Dow Chemicals, BP Chemicals (Wingles-Francuska), BASF (Ludwigshafen-Njemačka), EniChem (Mantua-Italija) itd.

Pogovor

Kao predmetni nastavnik osjećala sam jaku obvezu da gradivo koje sam više godina predavala napišem u nekom sređenijem obliku od onoga kojega sam davala studentima tijekom predavanja. Nažalost, to nisam uradila ranije. Sada sam sretna jer sam konačno završila pisanje skripata koje sam započela pri kraju moga radnog vijeka, a nastavila „duboko“ u mirovini. I moram priznati da je mnogo lakše bilo govoriti nego pisati. Pisana riječ mora biti stručno, gramatički i pravopisno ispravna, jer dana je na uvid čitateljima. Trudila sam se da to tako bude, ali i pored toga moguće su greške i propusti. Recenzenti, prof. dr. sc. Ante Jukić i prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, temeljito su „pregledali“ moj pisani materijal, dali primjedbe i korisne savjete koje sam prihvatila, a zahvaljujući kojima je materijal znatno poboljšan.

Osim duga prema studentima, još je jedan razlog koji me potaknuo na pisanje skripata. Naime, već u mojim studentskim danima bila sam „očarana“ snagom naftne industrije, koja je od njenog početka, dakle kroz razdoblje od oko 160 godina, kao energent ili izvor petrokemikalija, pokrenula mnoge industrije i druge grane gospodarstva te znatno unaprijedila kvalitetu života ljudi na Zemlji. Civilizacijskih dosega, koji su ostvareni upravo zahvaljujući nafti, današnji Zemljani teško bi se odrekli, a izumi našeg sunarodnjaka Antona Lučića na polju naftne industrije smatraju se mjerljivim s izumima slavnoga Nikole Tesle na području elektrotehnike.

Danas svjedočimo brzim promjenama u brojnim područjima ljudskog djelovanja, u gospodarstvu općenito. Velika je povika na fosilna goriva te se traže zamjenski izvori energije. Hoće li u nadolazećem razdoblju nafta preživjeti i koliko dugo, ili ćemo je „zbrisati“ iz upotrebe? Ako se to i dogodi nafti kao energentu, ne mogu vjerovati da će se tako brzo i lako naći zamjenski izvori za sve kemikalije i nadalje za brojne međuproizvode i proizvode koji se iz nje dobivaju. U tom smislu, neka barem ostane ovdje skromno zapisano zašto smo naftu toliko voljeli i zašto se zbog te divne crne „tekućine“ ratovalo i/ili se ratuje.

Na kraju najljepše zahvaljujem svima koji su mi na bilo koji način pomogli u pripremi ovih skripata, a posebno recenzentima profesorima Anti Jukiću i Nataši Stipanelov Vrandečić, te Eniju Generaliću, dipl. inž. koji je s velikim strpljenjem iscrtao sheme i uredio tekst.

A moja obitelj će nakon ove moje umirovljeničke „avanture“ pisanja, koja je vremenski potrajala znatno dulje od planiranog, odahnuti. Hvala joj na razumijevanju i podršci.

LITERATURA

Knjige

1. *Hrvatska enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2015. (Online). www.enciklopedija.hr

2. *Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1976.

3. Hobson, G. D., *Modern petroleum technology*, 4th ed., Applied Science Publ., The Institute of Petroleum (Great Britain), London, 1973.

4. Janović, Z., *Naftni i petrokemijski procesi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2. izd., Zagreb, 2011.

5. Prohaska, B., *Tehnologija prerade nafte*, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1987.

6. Širola, D., *Oprema, strojevi i uređaji u naftno-petrokemijskoj industriji*, Školska knjiga, Zagreb, 1986.

7. Matiša, Ž.: *Knjiga o nafti i plinu*, Kigen d.o.o., Zagreb i INA d.o.o. Zagreb, 2007.

8. Cerić, E., *Tehnologija nafte*, Školska knjiga, Zagreb, 1984.

9. Cerić, E., *Nafta procesi i proizvodi*, INA Industrija nafte d.d. Zagreb, Zagreb, 2006.

10. Mandaković, R., *Englesko - hrvatski rječnik maziva i srodnih proizvoda*, GOMA, Zagreb, 2014.

11. Cheremisinoff, N. P., *Handbook of chemical processing equipment*, Butterworth Heinemann, Boston, 2000.

12. Wittcoff, H. A., Reuben, B. G., *Industrial organic chemicals*, J. Wiley, New York, 1996.

13. Wells, G. M., *Handbook of petrochemicals and processes*, Ashgate Publishing Ltd, Hampshire, 1999.

14. Matar, S., Hatch, L. F., *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd ed., Gulf Professional Publishing, Boston, 2001.

15. Kent, J. A., (editor), *Kent and Reagle´s Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, (Online) vol. 1, 11th ed., Springer, 2007. htpp://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical Technology/7550.html, [23.4.2016.]

16. Groggins, P. H., *Tehnološki procesi u organskoj sintezi*, Građevinska knjiga, Beograd, 1967.

17. Ulrich, H., *Row materials for industrial polymers*, Hanser Publishers, Vienna, 1988.

18. Allcock, H., Lampe, F.W., *Contemporary polymer chemistry*, Prentice-Hall Inc., New Yersey, 1986.

19. Ravve, A., *Principles of polymer chemistry*, Plenum Press, London, 1995.

20. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.

21. Odian, A. G., *Principles of polymerization*, 4th ed., Wiley, New York, 2004.

22. Klarić. I., Tehnološki procesi organske industrije (I. dio), interna skripta recenzirana, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split. 2008.

23. Grupa autora Zavoda za organsku tehnologiju. Vježbe iz "Tehnoloških procesa organske industrije", interna skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1990.

Časopisi

1. Odluka o nacionalnoj klasifikaciji djelatnosti 2007.-NKD 2007, *Narodne novine* 58/2007.

2. Jukić, M., Đaković, S., Filipović-Kovačević. Ž. i sur., Dominantni trendovi "zelene" kemije, *Kemija u industriji*, 54 (2005) 5, str. 255-272

3. Mađer I., Prirodni plin, *Energetika*, ECE, 1 (1998) 1, str. 45-48

4. Kranjčec. A., Desetogodišnji plan razvoja plinskog transportnog sustava Republike Hrvatske 2017. – 2026., *plinacro*, p.p. 1-80, Zagreb, veljača 2017. Online (14. 2. 2017.). http://www.plinacro.hr

5. Abramov B., Ukorak s vremenom, *Glasilo udruge pomorskih strojara*, 47 (2013), str. 66-71.

6. Fricki, D., Novak-Zorre, S., Treći međunarodni znanstveno-stručni skup o naftnom gospodarstvu, Izvješće sa znanstvenog skupa, *Polimeri*, 26 (2005) 3, str. 155.

7. Dragović D. I., *Zdravstveni bilten Zemlje*, 25. 3. 2008.

8. Zakon o energiji, *Narodne novine* 120/2012.

9. Opći uvjeti opskrbe plinom, *Narodne novine* 50/2018.

10. Khirsariya, P., Mewada, R.K., Single Step Oxidation of Methane to Methanol– Towards Better Understanding – ScienceDirect, , *Procedia Engineering*, (Online), 51 (2013), pp.409-415. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705813000581, [17.5.2017.]

11. Fini, T., Patz, C., Wentzel, R., Oxidative Coupling of Methane to Ethylene[1].pdf (15. 4. 2014.), (obnovljeno: 21. 12. 2016.), [17.5.2017.]

12. Takanabe, K., Shahid, S., Dehydrogenation of ethane to ethylene via radical pathways enhanced by alkali-metal based catalyst in oxysteam condition, *AIChE Journal*, (Online) 63 (2017), pp.105-110.

13. Liu,Y., Li, D., Wang, T., et al., Efficient Conversion of Methane to Aromatics by Coupling Methylation Reaction, *ACS Catalysts*, 6 (2016) 8, pp. 5366-5370

14. Dharia D., Letzsch W., Kim H. et al., Increase olefins production (New methods based on process FCC technology provide additional olefin sources), *Hydrocarbon Processing*, April 2004, pp. 61-66.

15. Zhang L., Wilkinson L., Ogunde L. et al., Alkylation Technology Study, Final Report, *Norton Engineering* (Online), Huston 2016, pp. 1-41, [9.9.2016]

16. Wood, C. B., Vander Laan, J., Shoemaker L. W., Consider improved liquid alkylation catalysts, *Hydrocarbon Processing*, February 2001, pp. 79-84

17. *Hydrocarbon Processing*, March 1999, p.142

18. *Hydrocarbon Processing*, November 1998, p.69

19. *Hydrocarbon Processing*, March 1999, p.103

20. Special Report: Gas Processing Developments 2004, *Hydrocarbon Processing magazine*, 2004.

21. Foley T., CYCLAR Process Produces High-Quality Aromatic Products, *Technology and More, Newsletter*, (Online), (2013) 17, https://www.uop.com/cyclar-process-produces-high-quality-aromatic-products/, [25.4.205.]

22. Rosvoll J. S., Grande K., Moljord K. et al., Case History: Desulfurization of FCC Naphtha, *Hydrocarbon Processing*, February 2004, pp. 55-59

23. Yilmaz, B., Müller, U., Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry, *Topics Catalysis*, (Online), 52 (2009) 6-7, pp. 888-895.

24. Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the *Large Volume Organic Chemical Industry*, Final Draft (8 February 2017) LVOC_Final_Draft_February_2017_website [1].pdf, [2. 5. 2017.]

25. Shale_gas_and_coal_bed_methane_Pottential_sources_of_sustained_energy_in_the_ future (1).pdf (13. 12. 2010.)

26. China's Largest Propane Dehydrogenation Unit Using Honeywell UOP Technology, *Eurasian Chemical Market International Magazine*, (4.5.2017.). Dostupno na: http://chemmarket.info/en/news/view/33253/, [5. 5. 2017.]

27. Malaika, A., Wover, K., Kozlowski, M., Chemically modified activated carbons as catalyst of oxidative dehydrogenation on *n*-butane, *Acta Physica Polonica*, 118 (2010) 3, pp. 459-464.

28. Pandya, J. M., Patel, L., Implementation of Cleaner Production Principles in Formaldehyde Production, *International Journal of Modern Engineering Research* (IJMER), (Online), 2 (2012) 3, pp. 1111-1118. www.ijmer.com

29. Jones, J. H., The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid, *Platinum Metals Rev*., 44 (2000) 3, pp. 94-105.

30. Chemical reactors, *The Essential Chemical Industry*, (Online), (18. 3. 2013.). http://essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors.html#fixed_bed, [15. 5. 2017.]

31. Phenol, *The Essential Chemical Industry*, (Online), ((02. 01. 2014.). http://essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol.html, [25.01.2017.]

32. A New, Environmental-Friendly Phenol Production Method, *Advanced Industrial Science and Technology* (AIST), (Online), December 10, 2004. http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2002/20020109.html, [22. 4. 2008.].

33. Espinosa, L. M., Meier, M. A. R., Plant oils: The perfect renewable resources for *polymer* science?!, *European Polymer Journal*, (Online), 47 (2011) 5, pp. 837-852. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020

34. Warwel, S., Bruse, F. et al., Polymers and surfactants on the basis of renewable resources, *Chemosphere*, (Online), 43 (2001) 1, pp. 39-48. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00322-2

35. Global Plastics Consumption to Reach 297, 5 Million Tons by 2015, *Global Industry Analysts. Inc*. (GIA), (Online), (San Jose), February 2012. http://www.prweb.com/releases/plastics_bioplastics/engineering_plastics/preweb9194821.htm, [13. 3. 2017.]

Internetske stranice

1. Chemical industry –Wikipedia, (June 2010). https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_industry, [20. 5. 2017.]

2. Moore, J. T., Hren, C., Mikulecky P. J., *Top 10 Industrial Chemicals – dummies*, in U Can: Chemistry for Dummies (August 2015). http://www.dummies.com/education/science/chemistry/the-top-10-industrial-chemicals/, [20. 5. 2017.]

3. http://pubs.acs.org/cen/coverstory/83pdf/8328production.pdf

4. www.plinacro-2008

5. *Općenito o kvaliteti prirodog plina – Gradska plinara Zagreb opskrba*. https://www.gpz-opskrba.hr/opcenito-o-kvaliteti-prirodnog-plina-254/254, [13.8.2018]

6. htpp://www.ina.hr/print.aspx?id=38&benzid=, [6. 2. 2014.]

7. Malone, N., *At the End of the Earth: the Longest, Deepest Oil Wells in the World* (1. 8. 2011.). http://www.popsci.com/technology/article/2011-06/end-earth-longest-deepest-oil-wells…[28. 3. 2017.].

8. OSHA Technical Manual (OTM) / Section IV: Chapter 2 – *Petroleum Refining Process/Occupational*, (Online), (February, 2008). https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html),

9. *Alkylation unit*, (27 January 2017). https://en.wikipedia.org/wiki/Alkylation_unit, [2. 2. 2017.]

10. *Aviation fuel – Jet* A/*Jet* A-1, ExxonMobil aviation. https://www.exxonmobil.com/en/aviation/products-and-services/products/jet-a-jet-a-1, [4. 9. 2018.]

11. DuPont USA /*Solid Catalyst Alkylation/DuPont Sustainable Solutions*. http://www.dupont.com/products-and-services/clean-technologies/articles/solid-alkylation, [2. 2. 2017.]

12. *Oxidative coupling of methane*, (19. 2. 2016). https://en.wikipedia.org/wiki/Heterogeneous_catalysis, [17. 5. 2017.]

13. *Best Available Techniques (BAT)* Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Draft 1 (April 2014). http://eippcb.jrc.ec.europa.eu

14. Stephan, D., *Shale gas and coal bed methane: Potential sources of sustained energy in the future 2*, Ernst &Young, (13. 12. 2010.), www.wy.com/Publication/vwLUAssets/Shale_gas_and_coal_bed_methane/, [25. 4. 2017.]

15. The Royal Swedish Academy of Sciences, *The Nobel Prize in Chemistry* 2005, http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/chemadv05.pdf

16. The Nobel Prize in Chemistry 2005, *Methathesis-a-change-your partners dance*, The Royal Swedish Academy of Sciences, Supplementary information to Press, 5 Oct 2005 1(7). www.kva.se

17. Foster, J., *Can shale gale save the naphta crackers*? (January 2013). www.platts.com.petrochemicals, [5. 2. 2017.]

18. Loosdrecht, J., Niemantsverdriet, J.W., *Synthesis gas to hydrogen, methanol and synthetic fuels* in: Chemical energy storage (Schloeg, R., ed.) Synthesis gas chemistry and synthetic fuels, (Online), fundamental research project (Berlin, 2013). http://www.syngachem.com/syngaschem, [9. 3. 2016.]

19. *Otkrivena čista metoda za proizvodnju metanola*, energetika-net.com (5.3.2014.) http://www.energetika-net.com/vijesti/obnovljivi-izvori-energije/otkrivena-cista-metoda..., [12. 1. 2017.]

20. *The methanol industry* - METHANOL INSTITUTE. http://www.methanol.org/the-methanol-industry, [4. 4. 2017.]

21. *Carbonylation of Methanol to Acetic Acid*. http://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical Technology/7550.html, [23.4.2016.]

22. *Acetic Acid* - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Market (December, 2016), https://www.ihs.com/products/acetic-acid-chemical-economics-handbook.html

23. *Ethylene Oxide / CRI Catalyst*. http://www.cricatalyst.com/cricatalyst/catalysts/ethylene-oxide.html, [15. 5. 2017.].

24. Milligen, H., VanderWilp, B., Wells, G. J., *Enhancements in ethylene oxide/ethylene glycol manufacturing technology*, Shell Global Solutions, (13. 3. 2017.) Ethylene-oxide-ethylene-glycol-white-paper [1].pdf, [15. 5. 2017.]

25. *OMEGA process*, (2 March 2015). https://en.wikipedia.org/wiki/omega_process, [15. 5. 2017.]

26. *Acetone Market-Global Industry Analysis, Size and Forecast*, 2016 *to* 2026, (20.10.2016.). http://www.futuremarketinsights.com/reports/acetone-market, [6. 4. 2017.]

27. *Adipic Acid* - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Market, (April 2015) https://www.ihs.com/products/adipic-acid-chemical-economics-handbook.html [19.5.2017.]

28. *Adipic acid*, (3 March 2017). htpps://en.wikipedia.org/wiki/Adipic_acid, [19.5.2017.]

29. Smock, D., *Nylon Engineering Plastics Supply Plentiful*, (4. 12. 2013.). Dostupno na: http://www.mypurchasingcenter.com/commodities/commodities-articles/nylon-engineering-plastics-supply-, [6. 4. 2017.]

30. *Vinyl Chloride Monomer (VCM)* - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Market, (Online), (November 2015). https://www.ihs.com/products/vinyl-chloride-monomer-chemical-economics-handbook.html, [9. 3. 2017.]

31. *Vinyl chloride*, (5. 3. 2017.). htpps://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl_chloride. [6. 4. 2017.]

32. *Global Polyurethane market to reach 9.6 mln tons by 2015, PU Foams, Thermoplastic Elastomers* (30 August 2011). http://www.plastemart.com/plastic-technical-articles/global-polyurethane-market-to-reach-9-6-mln-tons-by-2015/1674, [21. 5. 2017.]

33. *Polyurethane (PU) Market Size Worth $105.2 Billion By 2025*, (February 2017), http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-polyurethane-pu-market

[21. 5. 2017.]

34. *Bio-based polymer production to treble by 2020*, (8 March 2013). http://www.plasticsnewseurope.com/article/20130308/PNE/303089978/bio-based-polym, [4. 4. 2017.]

35. *Global Plastic Production Rises, Recycling Lags*, Worldwatch Institute (Vision for a Sustainable World), (28. 1. 2015.). http:// www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0, [14. 3. 2017.]

36. *Top 10 Plastics Market by Type (Polyethylene, Polypropylene, Expanded Polystyrene, Polyethylene Terephtalate, Poly(Vinyl Chloride), Application (Automotive, Building & Construction, Packaging, Electronics & Consumer, Textile) - Global Forecast to 2021*, (13.2.2017). https://www.giiresearch.com/report/mama444487-top-10-plastics-market-by-type-polyethylene.html

37. *Global Demand for Polyethylene to Reach 99,6 Million Tons in 2018*. https://pgj.online.com/2014/12/10/global-demand-for-polyethylene-to-reach-99-6-million-tons-in-2…, [8. 5. 2017.]

38. *Global demand of PP will reach 85 million tons by 2017*. htpp://216.169.121.148./upload/Literature/Global-polypropylene-PP-demand-2017.asp., [26. 3. 2017.]

39. *Research and Markets: Polyvinyl Chloride (PVC) Global Supply Dynamics to 2020 – China Emerges as the Leader in Global Production*, (13. 2. 2017.). htpp://businesswire.com/news/home/20110110006117/en/Research-Markets-Polyvinyl-Chloride-, [9. 3. 2017.]

40. *Global PVC market estimated to exceed US$ 65 bln in 2019, demand to increase at* 3,9% *annual*, (30. 4. 2013.). http://www.plastemart.com/plastic-technical-articles7global-pvc-poly-vinyl-chloride-mar, [09. 3. 2017.]

41. *Market Study Poly*(*Vinyl Chloride*)/3rd ed. http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyvinyl-chloride/, [9. 3. 2017.]

42. Smock, D., *Shale Gas Revolutionizes Plastic Industry*. http://www.mypurchasingcenter.com/commodities/commodities_articles/shale-gas-revolutionizes-plastics, [16. 4. 2017.]