

Výrobné procesy OTP:

90% organických materiálov a chemikálií sa vyrába niektorou z uvedených procesov:

1. Hydrogenáciou
2. Oxidáciou
3. Nitráciou
4. Sulfonáciou
5. Halogenáciou, (chloráciou, bromáciou, atď.)
6. Alkyláciou
7. Polymerizáciou, polyadáciou, polykondenzáciou, atď.

Tieto procesy sú pri vetvení stromu OTP. Napr. z eténu

- **alkyláciou** robíme etylbenzén potom styrén a polystyrén, ABS, kaučuky,
- **oxidáciou** oxirán, potom chladiacu kvapalinu do aut, šampóny, emulgátory, pracie prostriedky
- **hydratáciou** alkohol,
- **halogenáciou** vinylchlorid, PVC, ...
- **polymerizáciou** LDPE, HDPE,....

V tejto časti budeme preberať aj dôležité skupiny produktov, ako napr. polyamidy, polyestery, polyuretány, epoxidové živice, antioxidanty, tenzidy, atď. a dôležité skupiny produktov.

25. Hydrogenačné procesy, princípy

Hydrogenácia je exotermická rovnovážna reakcia, pri ktorej organická látka reaguje s plynným H_2 a preto dochádza k zmenšovaniu objemu reakčnej zmesi. Priaznivé je preto zvyšovanie tlaku a znižovanie teploty (reakciou sa znižuje počet mólov a uvoľňuje sa tepelná energia).

Hydrogenujú sa nenasýtené zlúčeniny, v ktorých uhlík je v sp^1 alebo sp^2 hybridizácii. Reakcia je exotermická, lebo energia dvoch nových C-H väzieb je vyššia ako energia pôvodných π a H-H väzieb.

Ak v dôsledku hydrogenácie dochádza k štiepeniu väzieb (C-S, C-N, C-O, C-X, C-C), hovoríme o hydrogenolyze.

Vodík: je veľmi reaktívny, má širokú oblasť výbušnosti v zmesi so vzduchom. Stlačený vodík pri dekompresii sa, na rozdiel od väčšiny plynov, zahrieva. Je chemikáliou budúcnosti. Pri horení vzniká voda, ktorá v životnom prostredí je vítaná. Vodíkový plameň je neviditeľný.

Príprava vodíka:

- pri reformovaní benzínu ako vedľajší produkt
- pri pyrolýze ako vedľajší produkt
- pri štiepení zemného plynu parným reformingom ako žiadaný produkt (podobne sa dá získať z každej organickej látky, ale s menším výťažkom a za vyššiu cenu)
- *budúcnosť* - fotochemickým rozkladom vody

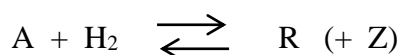
Na urýchlenie hydrogenácie sa pridávajú katalyzátory:

- ❖ najaktívnejšie sú platinové kovy (Pt, Pd, Rh): napr. pri reformovaní benzínu. Sú selektívne a účinné aj pri nižšej teplote, Uvedené kovy sa však sírnymi zlúčeninami dezaktivujú.

- ❖ Ni,Cu: sú menej aktívne a preto pracujú pri teplotách 100-150°C. Aj tieto kovy sa dezaktivujú sírnymi zlúčeninami
- ❖ sulfidické katalyzátory (Co, Mo, W) sa používajú predovšetkým pri odsírení palív. Sú relatívne málo aktívne a dostatočnú rýchlosť hydrogenácie dosahujú pri vyšších teplotách (300-350°C, aktívnou zložkou je CoMoS, MoS₂, preto zlúčeniny síry ich skôr aktivujú než deaktivujú).

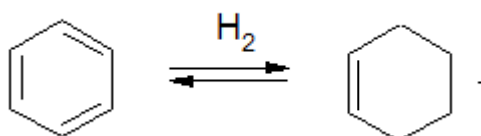
Katalyzátory štiepia molekulu vodíka na atómy, vodík na povrchu kovu vytvára hydrid kovu aj atomárny vodík, ktorý hydrogenuje organické látky.

Hydrogenácia je typická rovnovážna reakcia:



Parciálna hydrogenácia prebieha, ak nedochádza k úplnej hydrogenácii, hydrogenujú sa len vybrané väzby, napr.:

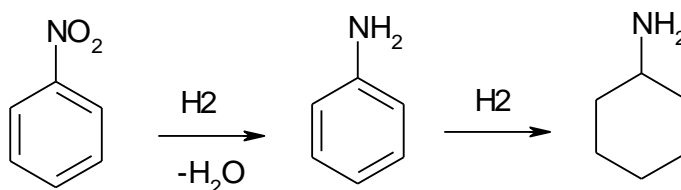
Keď sa nehydrogenujú všetky dvojité väzby – z benzénu vzniká cyklohexén:



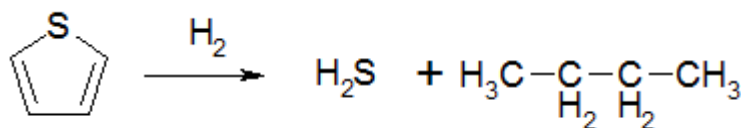
Dehydrogenácia je opakom hydrogenácie, je to endotermická reakcia, počet mólov sa zväčšuje, preto zvyšovanie teploty a znižovanie tlaku (parciálneho) priaznivo ovplyvňuje rovnováhu reakcie (príklad: dehydrogenácia alkylcyklohexánu na alkylbenzén pri reformovaní).

Hydrogenolýza - dochádza k štiepeniu väzieb, chemická rovnováha je výrazne posunutá v smere žiadaných produktov, väčšinou nie sú vratné reakcie.

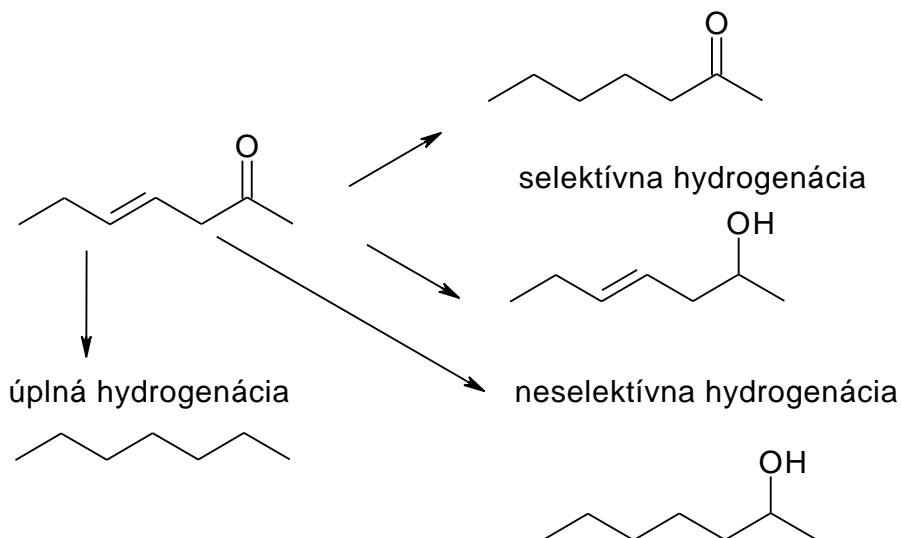
Príklady procesov: hydrogenácia



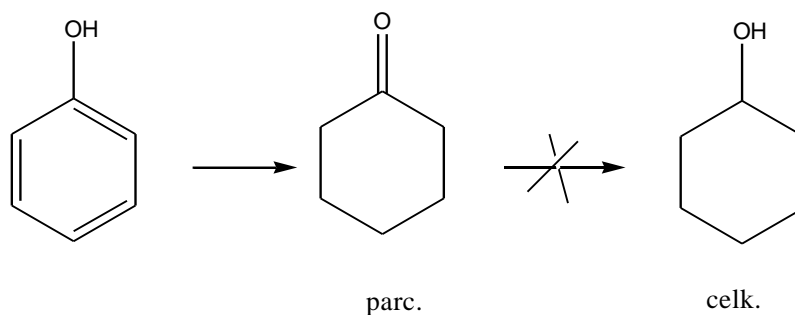
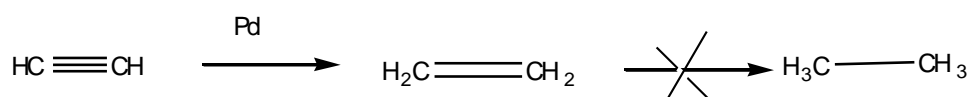
hydrogenolýza



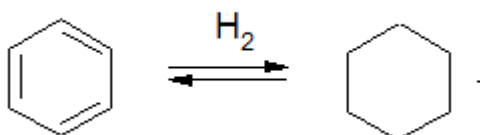
Iné hydrogenácie:



Iné selektívne hydrogenácie :



Iná neselektívna hydrogenácia aromatického jadra:



- Hlavné množstvo cyklohexánu sa získava hydrogenáciou benzénu (USA- viac ako 1 mil. ton ročne, Japonsko – viac ako 0,5 mil. ton ročne), výhodný je petrochemický benzén, menej výhodný je koksochemický benzén
- Vzhľadom na ďalšie oxidačné spracovanie je dôležité, aby vyrobený cyklohexán neobsahoval nenasýtené uhľovodíky a benzén. Preto je potrebné viesť hydrogenáciu do

úplnej konverzie benzénu. Navyše recyklovanie nezreagovaného benzénu je energeticky veľmi náročné (benzén a cyklohexán majú blízke teploty varu)

- Podmienky hydrogenácie sú určené termodynamikou procesu: pri teplotách pod 200°C sa dosahuje 100% konverzia s prebytkom vodíka už za atmosférického tlaku, pri 250°C – je nutné pracovať pri tlaku okolo 1,5 MPa.
- Katalyzátory – platinové alebo niklové (niklové môžu ďalej štiepiť cyklohexán, preto sa s Ni pracuje len pri teplotách pod 200 °C). Katalytická hydrogenácia benzénu sa môže uskutočňovať v kvapalnej i plynnej fáze. Rozdiel v efektívnosti je daný spotrebou energie, využitím reakčného tepla a výškou investičných nákladov.
- Surovina má obsahovať minimum síry – je katalytický jed. Alkény a alkány vadia pri čistení produktu
- Cyklohexán sa spracováva priamo v závode oxidáciou na zmes cyklohexanolu a cyklohexanónu.

Priemyselne sú dôležité hydrogenácie:

- jedlých olejov na tuky (úplne alebo čiastočne nasýtené mastné kyseliny, *nevhodné katalyzátory umožnia vznik karcinogénnych trans-mastných kyselín*)
- nitrozlúčenín a nitrilov na amíny (anilín, diaminotoluén, diaminy, mastné amíny)
- karbonylové a karboxylové zlúčeniny na alkoholy (mastné alkoholy, 2-propanol, škoricový alkohol,
- Alkínu na alkén (etín na etén na Pd)
- aromát na cyklán (benzén na cyklohexán, cyklohexén, naftalén na THN), fenol na cyklohexanon

Priemyselne dôležité dehydrogenácie:

- Cyklány na aromáty pri reformingu
- Etylbenzenu na styrén
- Alkohol na ketón (metanol na formaldehyd, cyklohexanol na cyklohexanón)

Priemyselne dôležité hydrogenolýzy:

- hydrogenačné odstránenie heteroatómov (S,O,N, X) : desulfurizácia fosilných palív, deoxygenácia biopalív, dealkylácia aromátov,..

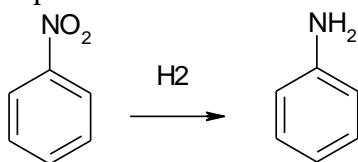
26. Dôležité amíny a diamíny

amín R-NH₂ napr. metylamín, etylamín, etanolamín, anilín...

Aromatické amíny

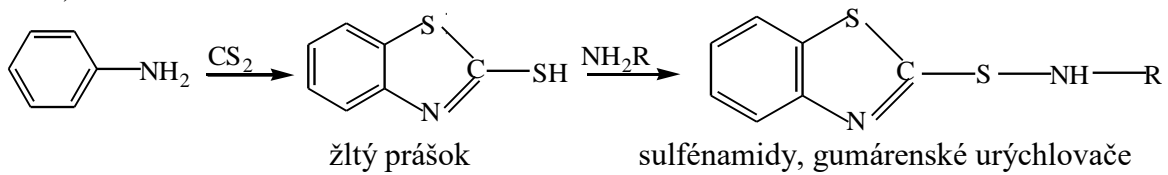
1. Anilín

Príprava:

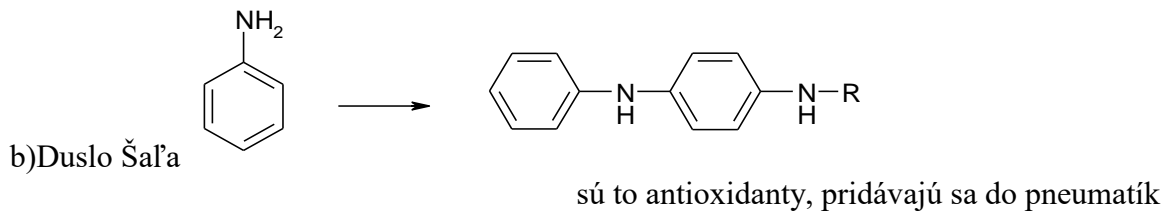


Použitie:

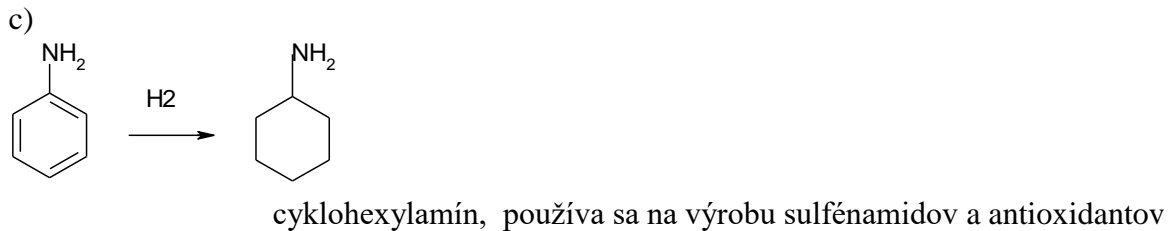
a) Istrochem



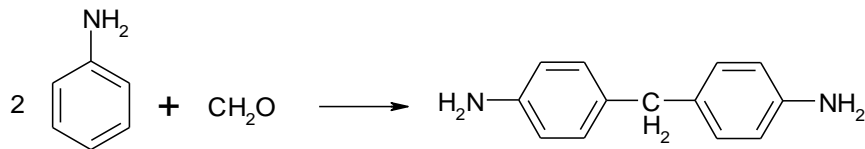
R- je najčastejšie cyklohexyl- alebo terc-butyl-



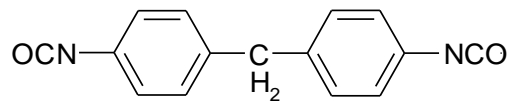
Duslo a.s. vyrába, asi 10% celosvetovej výroby dusíkatého antioxidantu



d) **4,4-Aminodifenylmetán**

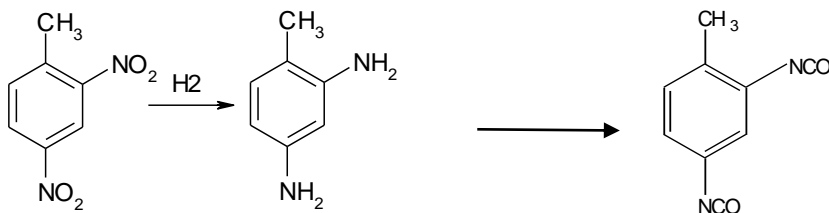


Po reakcii s fosgénom (COCl_2) vzniká **MDI**, použitie: polyuretány



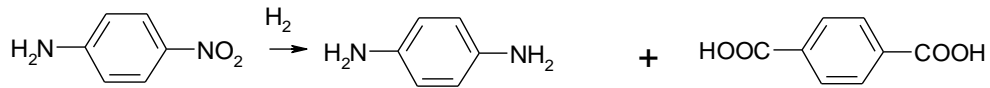
2. 2,4-Diaminotoluén

Príprava: z 2,4-dinitrotolúenu

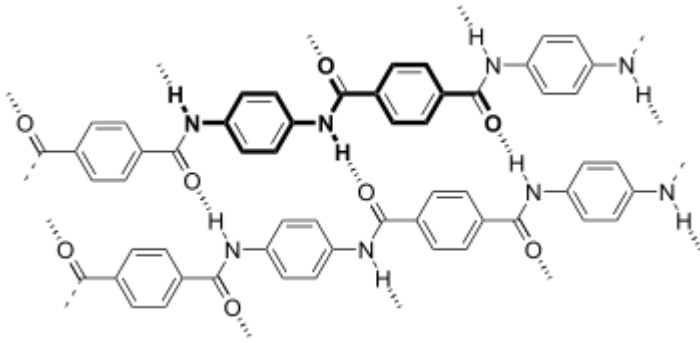


Použitie: pomocou fosgénu (COCl_2) sa výroba **TDI** a potom polyuretány

3. p-Fenyléndiamín

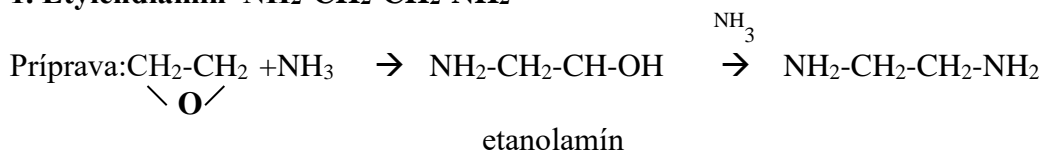


Použitie: výroba farbív (čierna farbivo používané vo vlasových farbách s dlhotrvajúcim a prechodným účinkom – vyvoláva alergiu), zložka farebnej vývojky fotografií, ale aj výroba polyamidu **Kevlar** reakciou a tereftálovou kyselinou.



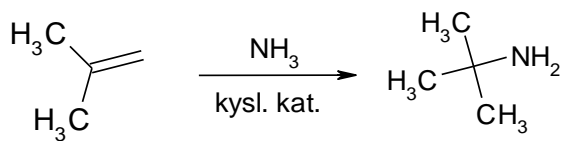
Alifatické amíny

1. Etyléndiamín $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$



Použitie: liečivá a pri výrobe epoxidových živíc, lepidiel

2. Tercbutylamín $\text{NH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$



izobutén z C4 frakcie

Použitie: gumársky priemysel - urýchľovače vulkanizácie pre pneumatiky, podobne ako cyklohexylamín v sulfonaxe.

3. Mastné amíny napr. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$

Príprava: z mastných kyselín s NH_3 na amónnu soľ, ďalej dehydratáciou až na $-\text{CN}$ a potom hydrogenácia na amín.

Použitie: výroba kvartérnych amóniových solí, kationaktívnych tenzidov \rightarrow emulgátory, krémy

3. 1,6-Hexametyléndiamín $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

príprava: z kyseliny adipovej (viď. otázku č. 25.)

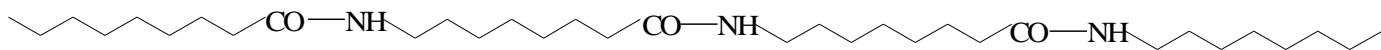
použitie: polyamidové vlákna – napr. polyamid 66, 86 a 126

Sektor amínov zahŕňa výrobcov etylénamínov,

- Etyléndiamín (EDA), ktorý sa používa na výrobu TAED (tetraacetyletyléndiamín), EDTA (kyselina etyléndiamíntetraoctová) a fungicídov
- Dietyléntriamín (DETA), ktorý sa používa predovšetkým ako vytvrdzovacie činidlo epoxidov a pri výrobe živíc pre papier odolný voči vlhkosti
- Vyššie amíny používané na výrobu prísad do mazacích olejov, motorových palív a asfaltu a výrobcov etanolamínov
- Monoetanolamín (MEA), používaný hlavne ako surovina na výrobu etylénamínov, detergentov a kvapalín na spracovanie kovov
- Diethanolamín (DEA), ktorý sa používa predovšetkým na sladenie plynu (odstránenie H_2S) a agrochemikálie
- Trietanolamíny (TEA)
- Aminoetyl-etanolamín (AEEA)

27. Polyamidy (PA)

Sú to látky obsahujúce skupinu $-\text{CO}-\text{NH}-$ (peptidická väzba ako v prírodnom hodvábe), najviac využívané v textilnom priemysle vo forme vlákien.

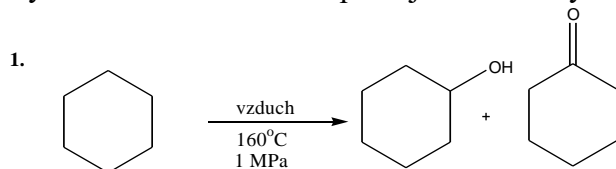


POLYAMID 6

Alkylová časť je $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$

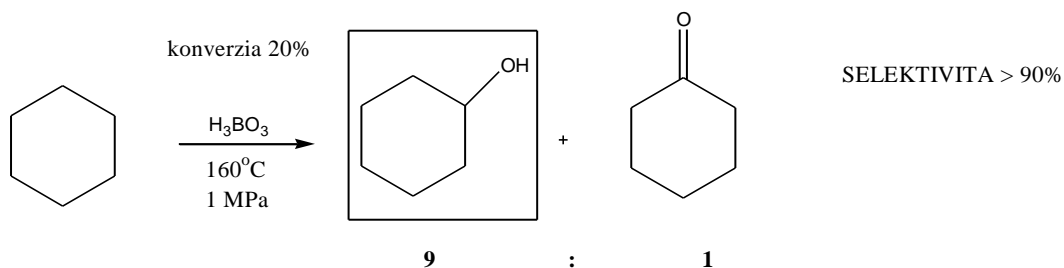
Výroba: benzén \rightarrow cyklohexán \rightarrow cyklohexanol a cyklohexanón \rightarrow cyklohexanónoxím \rightarrow kaprolaktám \rightarrow polyamid 6 - *hlavne na výrobu priemyselných vlákien*

Cyklohexán sa oxidačne spracuje na zmes cyklohexanónu a cyklohexanolu (2:1).



- konverzia je iba 4%, aby selektivita bola viac ako 80%, preto 96% cyklohexánu sa recykluje
- pri vyššej konverzii nastáva výrazné preoxidovanie produktov, lebo prvotné oxidačné produkty sú reaktívnejšie ako cyklohexán a preto vzniká veľa vedľajších produktov. Preto je preoxidovanie produktov nežiaduca reakcia.

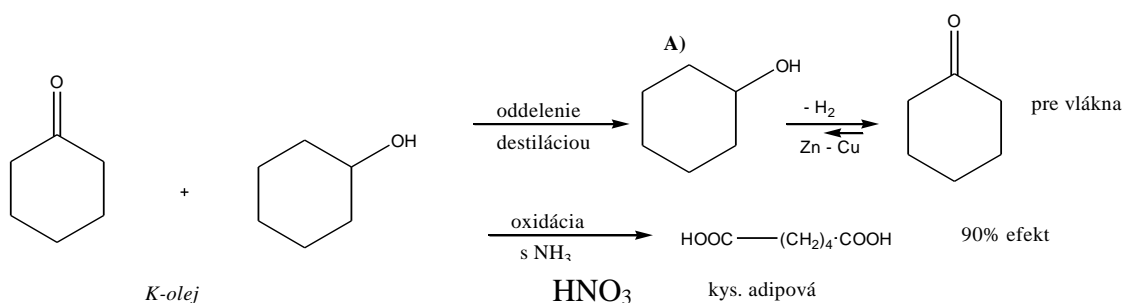
2.



- Vzniká prednostne cyklohexanol, lebo sa esterifikuje s H_3BO_3 , neskôr po hydrolyze sa H_3BO_3 vracia do procesu.

- Je to náročný proces, pretože sa musí regenerovať H_3BO_3 , ale energeticky je menej náročný ako proces 1., pretože tu je väčšia konverzia cyklohexánu.

Cyklohexanol sa delí destiláciou alebo celá zmes sa oxiduje kyselinou dusičnou na kyselinu adipovú.

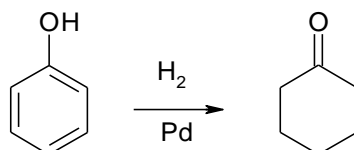


Oddelený cyklohexanol sa v ďalšom procese v plynnej fáze dehydrogenuje na cyklohexanón pri teplote 280°C na Zn-Cu katalyzátore, konverzia 70%.

Na dosiahnutie nízkeho obsahu cyklohexanolu v ketóne sa využívajú rektifikačné kolóny.

Cyklohexanón sa môže vyrábať aj hydrogenáciou fenolu v jednom alebo dvoch stupňoch.

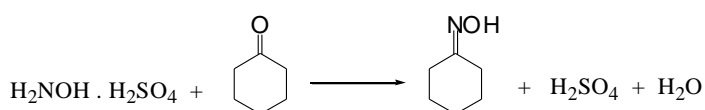
Na niklovom katalyzátore sa fenol hydrogenuje až na cyklohexanol, ktorý sa v druhom stupni dehydrogenuje na cyklohexanón. Na selektívnejšom Pd katalyzátore sa fenol priamo hydrogenuje na cyklohexanón.



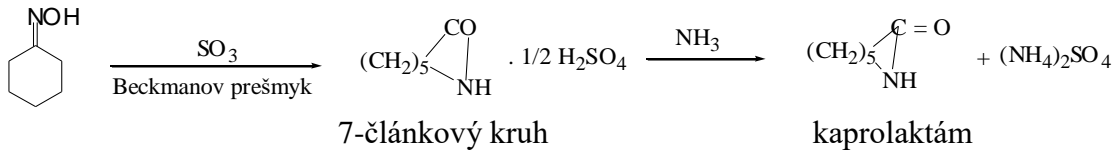
Raschigov postup výroby kaprolaktámu:



NOH . H



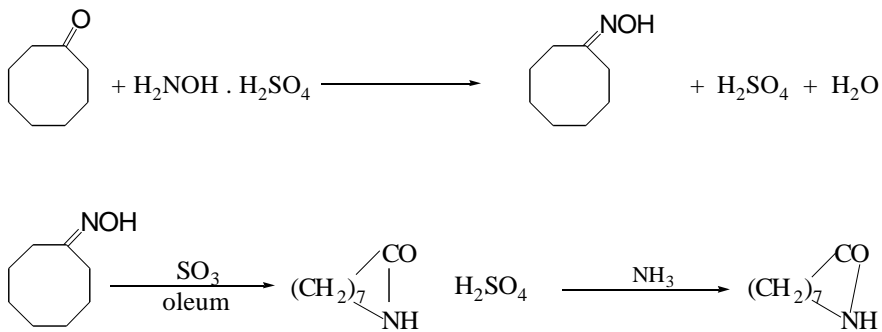
hydroxylamín vo forme síranu



Roztavený oxím sa vedie do kaskády miešaných reaktorov, mieša sa s oleom. Prešmyk je značne exotermický. Teplota 30 - 120°C sa udržiava intenzívnym chladením. Reakcia sa ukončí za niekoľko minút, pričom vzniká síran laktámu, ktorý sa vedie do neutralizátorov. Tam sa kaprolaktám uvoľní pridávaním amoniaku. Laktám sa extrahuje toluénom alebo chlórovanými uhl'ovodíkmi, z nich sa naspäť extrahuje do vody a v ďalších stupňoch sa čistí destiláciou. Nevýhodou bolo množstvo odpadného síranu amónneho (viac ako 4 t na 1 t kaprolaktámu), ktorý sa používa ako hnojivo. V SR po odstavení výroby kaprolaktámu v Žiline síran amónny začali vyrábať s určitým časovým odstupom v Šali. Síran ako hnojivo potrebujú najmä kapustovité rastliny ako je napr. repka olejná.

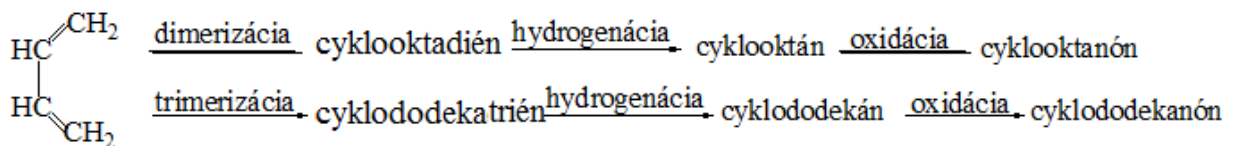
POLYAMID 8

Polyamid 8 sa pripravuje tak, že namiesto cyklohexanónu sa používa cyklooktanón (2 molekuly butadiénu sa dimerizujú a vznikne cyklooktadién, ktorý sa hydrogenuje cyklooktán):



POLYAMID 12

Polyamid 12 sa pripravuje z cyklododekanónu (trimerizácia butadiénu -- > cyklododekán)

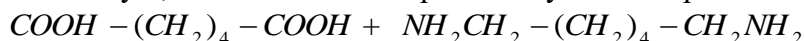


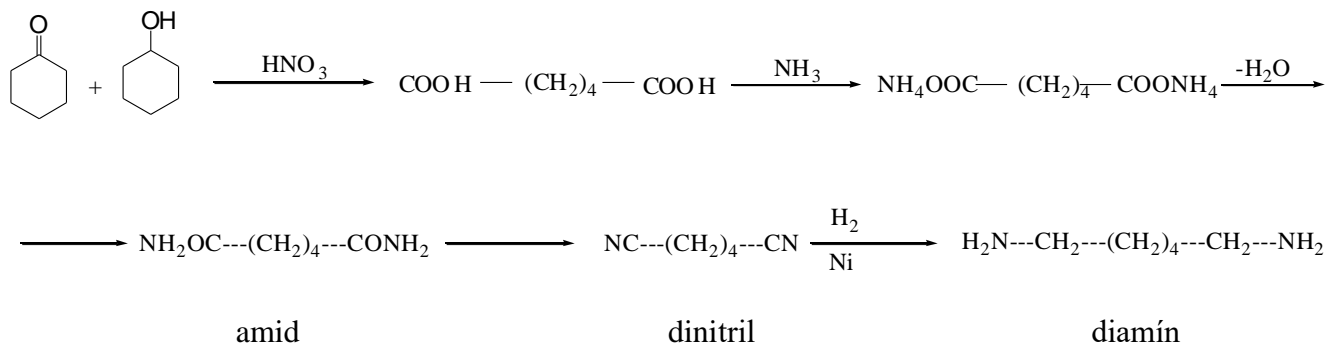
POLYAMID 4

butyrolaktám → polyamid 4

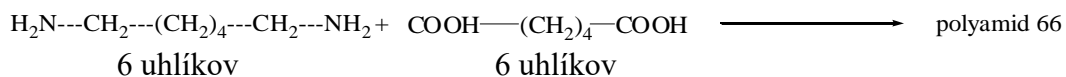
Polyamidy iného typu: polyamid 66, polyamid 86, polyamid 126

Líšia sa tým, že ako surovina sa používa kyselina adipová a diamín, Napr.:



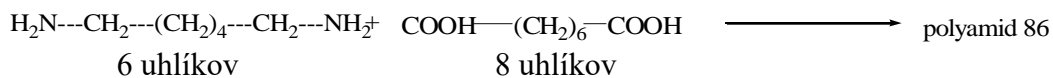


POLYAMID 66

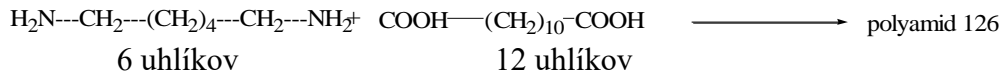


Použitie:
kordy (remene, pásy)

POLYAMID 86



POLYAMID 126

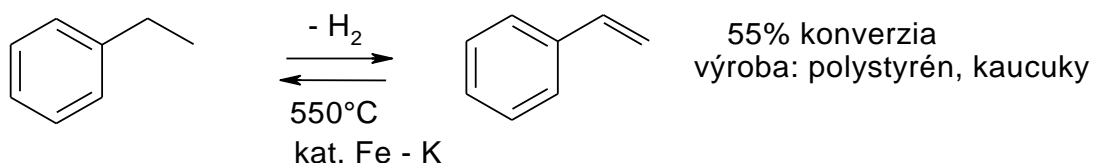


Kyseliny na prípravu polyamidu 86 a 126 vznikajú oxidáciou cyklooktanolu alebo cyklododekanolu s HNO_3 , podobne ako kyselina adipová z cyklohexanolu.

28. Styrén

Styrén (vinylbenzén) je veľmi dôležitý monomér na výrobu termoplastov a kaučukov. Vo veľkej miere sa používa na výrobu polystyrénu, styrénbutadiénových kaučukov - výroba pneumatík, gumy a ABS kaučukov. EÚ – produkcia: 2,5 mil. ton ročne

VÝROBA: katalytickou dehydrogenáciou etylbenzenu (ktorý získame alkyláciou benzenu s etylénom) pri vysokej teplote a nízkom tlaku.



Katalyzátory sú na báze oxidov železa, ktorých životnosť je asi 2 roky.

Dehydrogenácia prebieha v adiabatických reaktoroch, pričom katalyzátor tvorí nepohyblivú vrstvu.

Dehydrogenuje sa za prítomnosti vodnej pary, ktorá má nasledujúce funkcie:

1. *odáva potrebné teplo, zvyšuje tepelnú kapacitu reakčnej zmesi* (dehydrogenácia je endotermická) – potrebná teplota je 500 – 600 °C, výhodnejšie je používať pary etylbenzénu spolu s vodnou parou.
2. *znižuje parciálny tlak etylbenzénu a styrénu*
3. *priaznivo ovplyvňuje životnosť katalyzátora – máme stále čistý a aktívny katalyzátor-* styrén ako olefin je nestabilný, pri vysokej teplote sa polymerizuje. Na povrchu katalyzátora takto vznikne usadenina, ktorá sa odstraňuje pomocou vodnej pary

Styrén používaný na obklady obsahuje brómové zlúčeniny, kde bróm funguje ako zhášadlo, určitú dobu zabraňuje horeniu styrénu. Bróm sa uvoľní vo forme HBr, ktorý ľahko reaguje s najagresívnejšími H^\bullet , OH^\bullet , HOO^\bullet radikálmi za vzniku menej reaktívneho Br^\bullet radikálu a zháša (zachytáva) radikály R^\bullet , RO^\bullet a ROO^\bullet .

Izolácia čistého styrénu patrí medzi náročné priemyselné rektifikácie. Komplikuje ju ľahká polymerizácia styrénu – vyžaduje sa využitie inhibítorov polymerizácie.

Styrén sa používa pri výrobe polystyrénu (PS), latexov a nenasýtených polyesterových živíc: akrylonitril-butadién-styrén (ABS), styrén-akrylonitril (SAN), styrén-butadiénový kaučuk (SBR) ABS je tvrdý, tepelne odolný termoplast. Je používaný pre elektrické a iné spotrebiče a telefóny, kufre, športové prilby, potrubné tvarovky, automobilové diely a inde.

SAN sa používa hlavne v automobilovom, elektrickom a elektronickom priemysle, ako aj v domácnostiach a stavebných výrobkoch. Vďaka svojej vynikajúcej odolnosti voči oteru je SBR používaný v automobilových a nákladných pneumatikách.

Styren-butadiénový latex sa používa hlavne na podkladanie kobercov a na poťahovanie papiera. Ďalšie aplikácie zahŕňajú pásy, podlahoviny, izolácie drôtov a káblov a pre obuv ako lepidlo.

Polystyrén je používaný aj na výrobu jogurtových a dezertných nádob a vrchnáčikov.

Expandované a extrudované polystyrénové peny sa používajú v stavebných aplikáciách, kde vysoké izolačné schopnosti umožňujú udržiavanie teploty budov v zime v chladnom období alebo v lete s výrazným znížením spotreby energie.

Nenasýtené polyesterové živice obsahujúce styrén sa používajú hlavne v stavebníctve, stavbe lodí, automobilovom a elektrotechnickom priemysle. Novšie aplikácie zahŕňajú ich použitie vo veľkých veterných turbínach používaných na výrobu obnoviteľnej elektrickej energie.