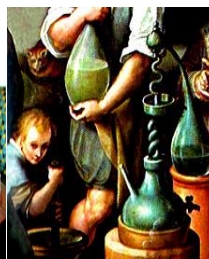




Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Aromatski ugljikovodici

Elvira Vidović



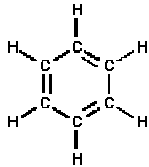
Benzen, Toluen, Ksileni (BTK, *BTX*)

~ 1/3 temeljnih organskih procesa i materijala osniva se na
aromatskim ugljikovodicima

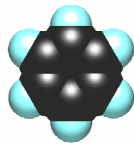
Svjetska proizvodnja 2003. g. > 55 milijuna tona, benzen > 35
milijuna tona

Benzen

Benzen - 1825. godine otkrio engleski kemičar M. Faraday



BENZEN



Proizvodi:

- etilbenzen (45 %) → stiren: PS, SBR, ABS
- kumen (20 %)
 - fenol: PF, kaprolaktam
 - acetone: MMA, MiBK
- cikloheksan (15 %)
 - adipinska kiselina → PA66
 - kaprolaktam → PA6
- anhidrid maleinske kiseline
- nitrobenzen → anilin → MDI, boje, lijekovi, pesticidi...
- otapalo

Kratice: PS – polistiren, SBR – stiren/butadienski kaučuk, ABS – terpolimer akrilonitril/butadien/stiren, PF – fenol-formaldehidna smola, MMA – metil-metakrilat, MiBK – metil-izo-butil-keton, PA – poliamid, MDI – difenilmetandizocijanat,

Toluen

Proizvodi:

- benzen (hidrodealkilacija, disproportioniranje)
- otapalo
- dinitrotoluen → TDI → PU
- trinitrotoluen (eksploziv)

Kratice: TDI – toluen-diizocijanat, PU – poliuretan

Ksileni

Proizvodi:

KSILEN	[<i>o</i> -ksilen → anhidrid ftalne kiseline
		<i>m</i> -ksilen → izoftalna kiselina
		<i>p</i> -ksilen → tereftalna kiselina, dimetil-tereftalat → PET

Kratice: **PET** – poli(etilen-tereftalat)

Dobivanje aromatskih ugljikovodika

Temeljne sirovine

Aromatski ugljikovodici - u velikom broju kemijskih sirovina, a najvažnije su:

- a) katran kamenog ugljena, frakcija nazvana *benzol* (> 80 % BTK) ~ 2 %
 - b) pirolitički benzin (> 60 % BTK)
 - c) reformat-benzin (> 50 % BTK)
- } ~ 98 %

Prosječni sastav sirovinskih izvora aromatskih ugljikovodika

Sirovina					
Reformat-benzin / %		Pirolitički benzin / %		Katranska frakcija / %	
benzen	5	benzen	32	benzen	67
toluen	24	toluen	14	toluen	16
etilbenzen	4	ksileni i etilbenzen	11	ksileni (C ₈)	7
<i>o</i> -ksilen	4	C ₉₊ -aromati	24	C ₉₊ -aromati	7
<i>m</i> -ksilen	9				
<i>p</i> -ksilen	5				
C ₉ - i C ₁₀ -aromati	4				
aromati	55	aromati	81	aromati, ukupno	98
nearomati*	45	nearomati	19	nearomati	2

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

U SAD sirovina BTK je reformat-benzin. Sadrži malo benzena - dio izoliranog toluena se zasebnim procesom hidrodealkilacije prevodi u benzen.

Odvajanje pojedinih BTK ugljikovodika i procesi njihove pretvorbe

1. Izdvajanje otapalima (kapljevinska ekstrakcija)

Aromatski ugljikovodici (BTK) izdvajaju se iz temeljne sirovine.

2. Destilacija BTK-ugljikovodika

Odvajaju se: **benzen** ($t_v = 80\text{ °C}$), **toluen** ($t_v = 110,8\text{ °C}$) i smjesa **C₈-aromata** (*o*-, *m*- i *p*-ksilen, te etilbenzen).

3. Odvajanje C₈-aromata

Destilacijom se dobivaju: *o*-ksilen, etilbenzen, smjesa *m*- i *p*-ksilena.

4. Odvajanje izomera ksilena

Metode odvajanja *m*- od *p*-ksilena:

a) selektivna kristalizacija, b) adsorpcija ili c) kompleksiranje.

5. Dealkiliranje toluena

Dobiva se benzen, procesima toplinske ili katalitičke dealkilacije.

6. Izomerizacija C₈-aromatskih ugljikovodika

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

Proizvodi navedenih procesa su čisti aromatski ugljikovodici: **benzen, toluen, etilbenzen, o-ksilen, m-ksilen i p-ksilen.**

Izdvajanje otapalima (kapljevinska ekstrakcija)

Razdvajanje **aromatskih** od **parafinskih** i **naftenskih ugljikovodika (nearomati)** iz njihove smjese - *ekstrakcija otapalima*, odnosno **kapljevinska ekstrakcija**.

- ekstraktivna i azeotropna destilacija, apsorpcijski postupak s čvrstim apsorbensima i sl.

Reformat-benzin (iz primarnog benzina) - direktna ekstrakcija.

Pirolitički benzin - potrebno je ukloniti nepoželjne sastojke: diolefine, olefine i sumporove spojeve - proces obradbe s vodikom.

Ukupan proces provodi se u dva stupnja i dva reaktora, jedinstvenim postupkom:

- a) hidriranje diolefina (katalizator **Pd** ili **Ni**)
- b) hidriranje olefina i hidrodesulfurizacija (katalizator **Co-Mo/Al₂O₃**)

Metoda ekstrakcije otapalima, kapljevinska ekstrakcija, temelji se na većoj topljivosti aromata prema nearomatima u odgovarajućim **polarnim otapalima**.

Parcijalni pozitivni dio otapala privlači aromatske jezgre (elektronski oblak!) i tako ih odvaja od nepolarnih parafinskih i naftenskih ugljikovodika.

Otapalo: vrlo selektivno, mora imati znatno **više vrelište** (> 40 °C) od najvišeg vrelišta aromatskog ugljikovodika, moguće njegovo lako i potpuno odvajanje destilacijom, a također i **veliku toplinsku postojanost** da se ne razgrađuje tijekom dugotrajne uporabe.

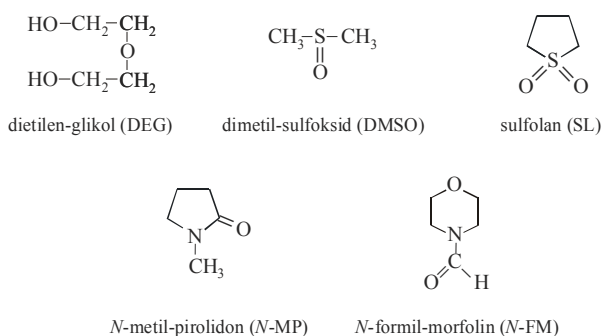
Pojedini postupci ekstrakcije razlikuju se prema vrsti otapala, što uvjetuje i razlike u procesnim uvjetima.

Povijest

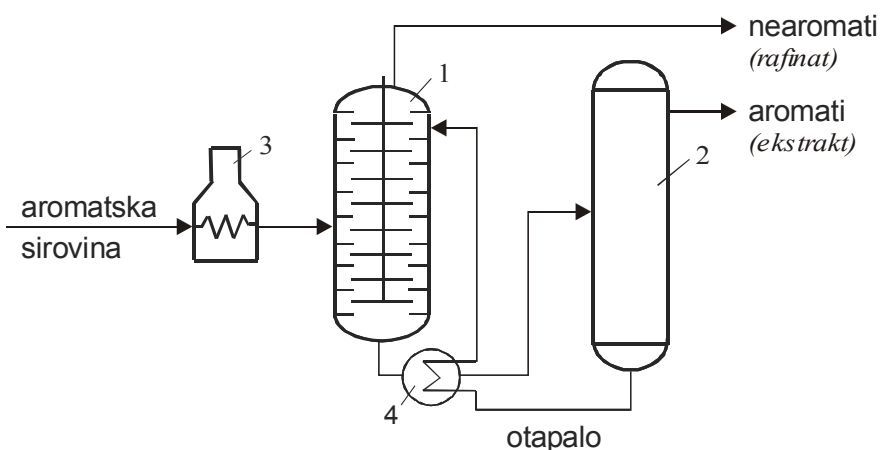
Prvi proces ekstrakcijskog odvajanja aromata proveo je rumunjski kemičar **Edeleanu**, 1912. godine, s **tekućim SO₂** - dearomatizacija rasvjetnog petroleja.

Vrlo selektivno otapalo, SO₂ se smanjenjem tlaka lako odvaja od aromata ($t_v = -10\text{ °C}$), ali je vrlo **korozivan** i **otrovan**, posebice u nazočnosti vlage, pa se više ne upotrebljava.

Najviše primjenjivana selektivna otapala jesu:



Kapljevinska ekstrakcije aromatskih ugljikovodika iz reformat-benzina



Djelotvornost nekih otapala značajno se povećava dodavanjem manjih udjela vode, čime se povećava, odnosno homogenizira polarnost sustava.

- Jedan od najstarijih postupaka je **Udexov proces**, ekstraktno sredstvo je smjesa **di- i trietilen-glikola** uz dodatak vode. Zbog relativno slabe topljivosti aromata u glikolima, potreban je **veliki omjer otapalo/sirovina od 6/1 do čak 20/1**.

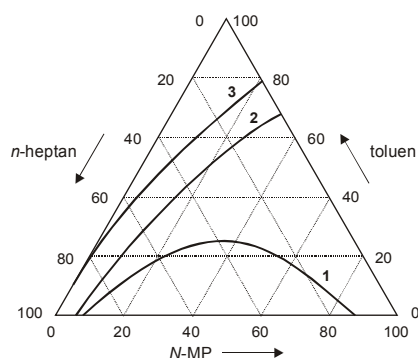
- Proces uz **sulfolan**, bolje otapalo, pa je potreban manji njegov udjel. Velika selektivnost prema BTK (povoljan omjer otapalo/sirovina) i visoko vrelište, sulfolan je i toplinski i kemijski vrlo stabilno otapalo.

Veliki utjecaj vode u otapalu na djelotvornost ekstrakcije posebno je izražen za *N*-MP i DMSO pa im se dodaje u udjelima 10...15 %. Njezin utjecaj prikazan je faznim dijagramom za modelnu smjesu ugljikovodika (CH):
aromatski CH/ nearomatski CH/otapalo, odnosno toluen/*n*-heptan/*N*-MP.

- Djelotvorni procesi velike iskoristivosti, više od 98 %.

Uspješnost ekstrakcije značajno se povećava povećanjem udjela vode u *N*-metil-pirolidonu kao otapalu.

Iznad granične linije (1, 2 ili 3) - **topljivi sastavi (prave otopine)**, ispod razdjelnih krivulja područja raslojavanja smjese na **ekstrakt i rafinat**.



Fazni dijagram smjese toluen/*n*-heptan/*N*-metilpirolidon (*N*-MP) u ovisnosti o udjelu vode:

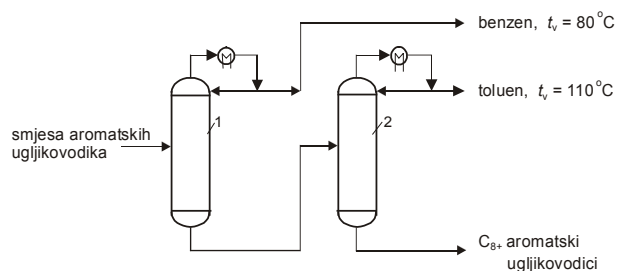
1 – *N*-MP (bez vode), **2** – *N*-MP (10 % vode), **3** – *N*-MP (25 % vode)

Odvajanje smjese aromatskih ugljikovodika

Destilacijsko odvajanje benzena i toluena

Benzen i **toluen** dobivaju se iz BTK-smjese **atmosferskom destilacijom**, jednostavno i potpuno odvajanje u koloni s oko 60 teorijskih plitica.

Destilacijska frakcija s dna toluenske kolone smjesa **C₈₊-aromatskih** ugljikovodika (*ksileni i etilbenzen*) koji se odvajaju posebnim postupcima.



1 – benzenska kolona, 2 – toluenska kolona

Odvajanje izomera ksilena

Vrlo bliska vrelišta C₈-ugljikovodika (*o*-, *m*-, *p*-ksilena i *etilbenzena*), **značajne razlike u talištima, brzini adsorpcije na čvrstim adsorbensima i stabilnosti kompleksa** koje stvaraju sa smjesom HF/BF₃.

Na temelju razlika u navedenim svojstvima *o*-, *m*-, *p*-ksilena i etilbenzena, razvrstavaju se i procesi njihova odvajanja:

- selektivna kristalizacija,*
- adsorpcija,*
- kompleksiranje.*

Sastav i neka svojstva C₈-aromatskih ugljikovodika

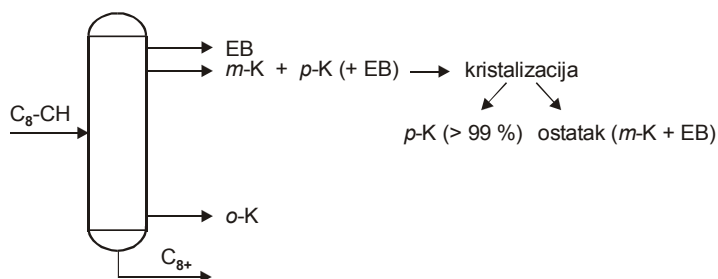
Svojstvo	Etilbenzen	Ksileni		
		<i>p</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -
Sastav / %	20	17	40	23
Vrelište / °C	136,2	138,3	139,1	144,4
Talište / °C	-95,0	13,3	-49,7	-25,2
Relativna adsorpcija	0,5	1,0	0,3	0,2
Stabilnost kompleksa *		1	20	2

* Kompleks ksilena i HF/BF₃

Proces selektivne kristalizacije (odvajanje ksilena)

Talište *p*-ksilena ($t_f = 13,3\text{ }^\circ\text{C}$) značajno je iznad tališta ostalih C_8 -izomera, što omogućuje njegovo odvajanje selektivnom kristalizacijom.

Zbog lakšeg odvajanja prethodno se **destilacijom** odvajaju *o*-ksilen i primjese C_{8+} ugljikovodika. S obzirom na malu razliku u vrelištima *o*- i *m*-ksilena (samo $5,3\text{ }^\circ\text{C}$), za njihovo odvajanje potrebna je vrlo djelotvorna destilacijska kolona (s oko 150 tavana, uz refluksni omjer 1/10). Dobiva se tehnički *o*-ksilen (95 %). Drugi dio procesa odvajanja je **kristalizacija smjese *p*-K/*m*-K/EB**, uz odvajanje čistog *p*-ksilena.

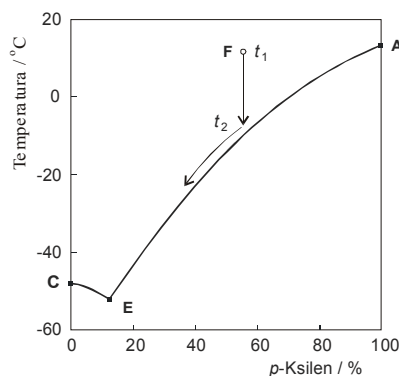


Fazni dijagrama *m*-/*p*-ksilena

Granični sastav i temperatura čvrsto/kapljevito određeni su razdjelnom krivuljom **A-E-C**, točka **E** eutektički sastav.

Dobiveni "sirovi" *p*-ksilen, čistoće 90 %, otapa se i ponovno kristalizira do visoke čistoće, više od 99 %.

Nedostatci procesa: *niska iskoristivost* (do 60 %), *velika količina energije potrebna za hlađenje*, te *relativno skupi uređaji*.

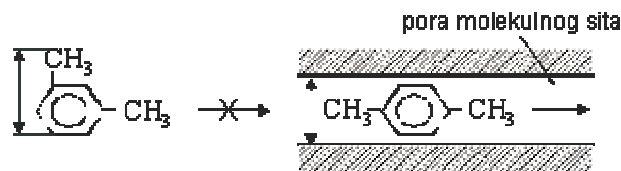


Proces adsorpcije (odvajanje ksilena)

Parax proces (prema *engl.* para-xylene), tvrtke **UOP**, SAD, odvajanje C_8 -aromatskih ugljikovodika. Dobiva se *p*-ksilen velike čistoće, više od 99,6 % -podoban za proizvodnju tereftalne kiseline.

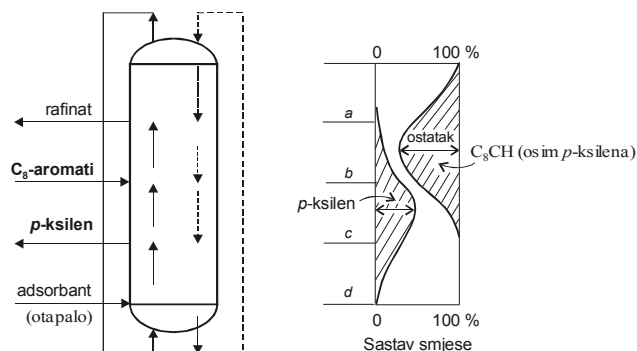
Selektivna adsorpcija C_8 -aromata na čvrstom adsorbensu (najčešće zeolitna molekularna sita) u adsorpcijskoj koloni, a zatim desorpcija s pogodnim neutralnim otapalom (*toluen ili dietilbenzen*) koje se potom odvaja destilacijom.

U ravnoteži postoji razlika u sastavu kapljevine unutar i izvan pora zeolita, a selektivnost je rezultat kemisorpcije, razlika u vremenu zadržavanja u koloni, s tim da je najveće za *p*-ksilen prema drugim C_8 ugljikovodicima.



Proces

- dodatak otapala i početak adsorpcije C_8 -ugljikovodika (0 – a),
- adsorpcija *p*-ksilena (a – b),
- desorpcija C_8 -ugljikovodika (osim *p*-ksilena) (b – c),
- desorpcija *p*-ksilena (c – d).



A – adsorpcijska kolona, **B** – raspodjela sastavnica smjese u koloni

Proces selektivnoga kompleksiranja

Postupak je japanske tvrtke Japan Gas Chem. Co., a *detalji nisu dostupni*. Smjesa C₈-aromata razrijedi se u pogodnom otapalu (heksan), hladi na 0...10 °C, dodaje kompleksirajuća smjesa HF/BF₃. Nastaje stabilan kompleks s *m*-ksilenom, koji se nakon odvajanja od drugih aromata, zagrijava pri temperaturi oko 65 °C. Smjesa HF/BF₃ se odvaja, odvodi ponovno u adsorpcijsku kolonu, a *m*-ksilen destilira do 99 %-tne čistoće.

Zaostala smjesa *p*-ksilena i *o*-ksilena odvaja se destilacijom ($\Delta t = 6,1$ °C).

Benzen od toluena

Veća potrošnja benzena od toluena - dio dobivenog toluena prevodi se u benzen.

Najpoznatija su dva postupka:

1. hidradealkilacija toluena (*toplinsko ili katalitičko dealkiranje*)
2. disproporcioniranje toluena

Hidradealkilacija toluena



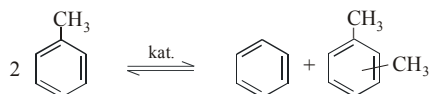
Toplinska hidradealkilacija, provodi se pri temperaturi 800 °C i tlaku 30...50 bara, iskoristivost je oko 97 % (INA, Rafinerija Rijeka).

Katalitička se provodi pri temperaturi oko 500 °C uz metalne okside, najčešće Cr₂O₃/Al₂O₃, u reaktorima s fiksnim katalitičkim slojem.

Disproporcioniranje toluena u benzen

- toluen se prevodi u benzen i ksilene.

Također su moguće i reakcije i procesi *izomerizacije*, posebice ksilena, uz nastajanje pretežito *p*-izomera:



Proizvodi benzena

Od svih aromatskih ugljikovodika benzen je najvažnija sirovina za veliki broj proizvoda, i po ukupno proizvedenoj količini ($> 35 \cdot 10^6$ t, 2003.).


Raspodjela potrošnje benzena prema vrsti proizvoda

Proizvod	Europa / %	SAD / %
Etilbenzen (stiren)	45	57
Kumen (fenol)	22	19
Cikloheksan	16	14
Ostalo	17	10

Tri navedena najvažnija proizvoda na temelju benzena služe za proizvodnju odgovarajućih polimernih materijala: **polistirena i kopolimera**, **fenolnih smola** i **poliamida**.

Druge primjene benzena, znatno manje po količini, međutim su važne sirovine; posebice *halogeni i nitro-derivati* za proizvodnju **bojila**, **pesticida i dodataka** u proizvodnji gume i plastičnih materijala, te *dugolančani alkilirani benzeni*, koji služe kao sirovine za proizvodnju **detergenata i lijekova**, te **anhidrid maleinske kiseline**.

Stiren

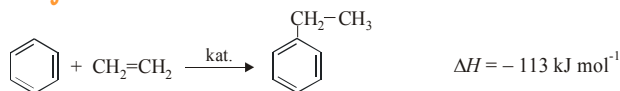
Kemijska formula:  , $t_v = 145$ °C

Stiren je najvažniji aromatski monomer i služi pretežito za proizvodnju polistirena i brojnih kopolimera.

Svjetska proizvodnja stirena je oko $21,5 \cdot 10^6$ t (2003.).

Stiren se pretežito proizvodi **dehidrogenacijom etilbenzena** (u manjem obimu kao koproizvod pri proizvodnji **propilen-oksida**).

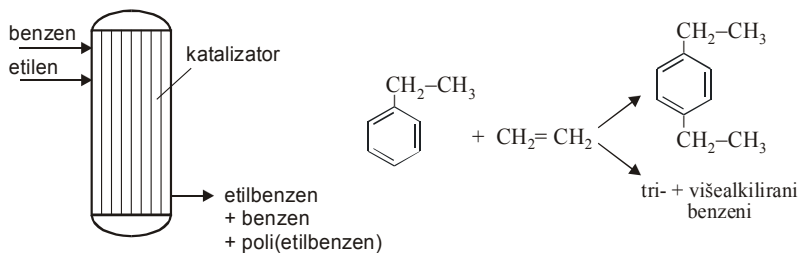
Temeljna reakcija alkilacije benzena:



Proizvodni procesi prema vrsti katalizatora reakcije alkiliranja i fazama reaktanata:

- katalizator iz skupine **Friedel-Craftsovih katalizatora (najviše AlCl_3)**,
- zeolitni katalizator,
- proces u kapljevitj ili plinovitoj fazi

Najzastupljenija sporedna reakcija, uz uvijek nazočnu reakciju *koksiranja*, nastajanje je **višealkiliranih benzena**, posebice **dietilbenzena**.
 Pri uvjetima procesa alkilacije, nastali etilbenzen, budući da je reaktivniji od benzena, nastavlja reakciju s etilenom:



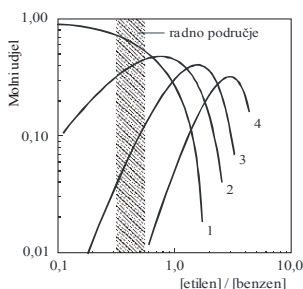
Najjednostavniji način smanjenja nastajanja višealkiliranih benzena je promjena omjera koncentracije početnih reaktanata (etilena i benzena) - mijenja se i sastav proizvoda. Uz manje etilena (od stehiometrijskog udjela) nastaje i manje višeetiliranog benzena, ali je i iskoristivost reakcije manja.

Procesni čimbenici i procesi

Povećanjem omjera koncentracije [etilen]/[benzen], odnosno koncentracije benzena, raste iskoristivost na etilbenzen, uz maksimalnu vrijednost pri stehiometrijskom omjeru (1/1). Međutim, tada istovremeno raste i udjel nastalog dietilbenzena, a optimalni učin postiže se pri omjeru $[etilen]/[benzen] = 0,55 \dots 0,65$.

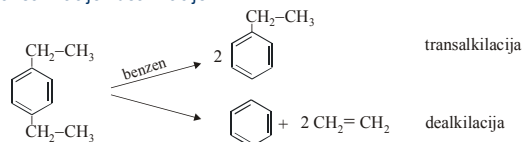
Ako se smjesa reaktanata sastoji od **1 mola benzena** i **0,58 mola etilena**, dobiva se proizvod sastava: **0,51 mola benzena**; **0,41 mola etilbenzena** i **0,08 mola dietilbenzena**.

Nereagirani benzen, nakon odvajanja destilacijom, miješa se s dodatnim benzenom, zagrijava i dozira u reaktor; uzrok povećanih troškova proizvodnje i zato je potrebno utvrditi optimalne čimbenike omjera sirovina i utroška energije.



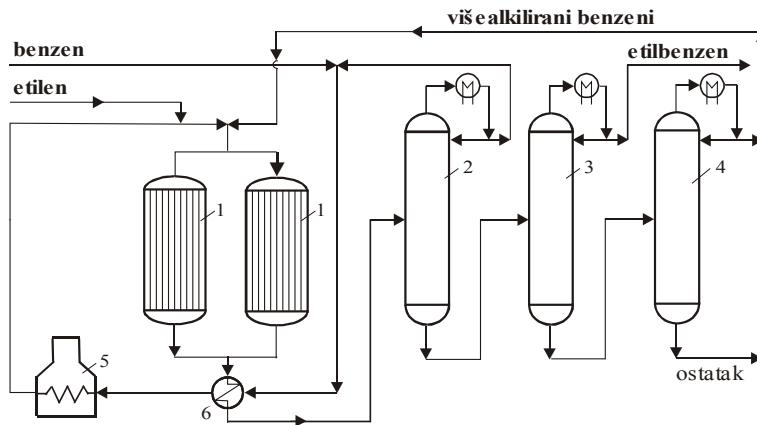
1 – benzen, 2 – etilbenzen,
 3 – dietilbenzen, 4 – trietilbenzen

Višealkilirani benzeni, posebice dietilbenzen, pod uvjetima procesa alkilacije, podložni su dealkilaciji, reakcijom transalkilacije i dealkilacije:



Zato se odvajaju destilacijom i zajedno s nereagiranim benzenom doziraju u reaktor.

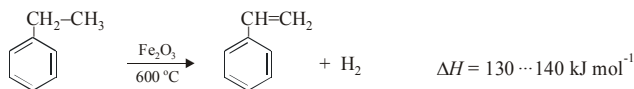
Mobil-Badgerov proces



1 – reaktori-regeneratori, 2 – destilacijska kolona (benzen), 3 – destilacijska kolona (etilbenzen), 4 – destilacijska kolona (polialkilirani benzeni), 5 – peć, 6 – izmjenjivač topline

Heterogena katalitička reakcija, temperaturai procesa oko 400 °C i tlaku 15…20 bara; dealkiliranja nastalih višealkiliranih benzena je potpuna.

Temeljna reakcija dehidrogenacija etilbenzena u stiren :

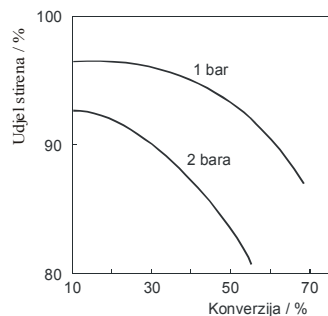


- **endotermna reakcija** katalizirana metalnim oksidima pri niskom tlaku i temperaturi oko 600 °C. Uz stiren i vodik (85…90 %), u manjem udjelu nastaju i sporedni proizvodi: **benzen, toluen i metan**.

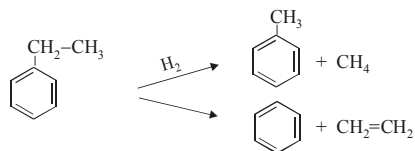
Konstanta ravnoteže raste s porastom temperature / visoke temperature povećavaju i brzinu reakcije koksiranja i zato je najviša procesna temperatura do 600 °C.

Le Chatelierov princip

Optimalna konverzija etilbenzena/prolazu je 50…70 %.



Najzastupljenije **sporedne reakcije** pri dehidrogenaciji etilbenzena su reakcije dealkilacije i koksiranja



Učin vodene pare

Proces se provodi uz vodenu paru, najčešće u omjeru etilbenzen/vodena para = 1/2.

- osigurava toplinu reakcije i izotermne procesne uvjete
- smanjuje parcijalni tlak etilbenzena (p_{CH}), i tako povećanu iskoristivost na stirenu
- kemijski reagira s nastalim ugljikom (koksom), održavajući stalnu aktivnost katalizatora:

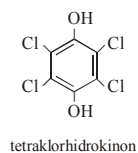
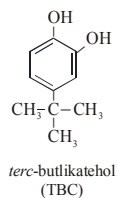
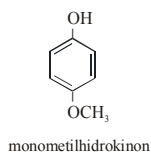


- smanjuje adsorpciju ugljikovodika na katalizator i na taj način smanjuje brzinu reakcije koksiranja,
- smanjuje brzinu polimerizacije stirena

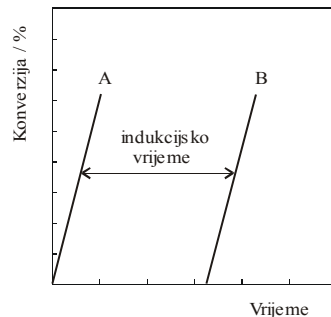
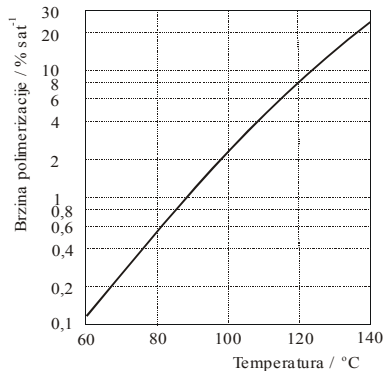
Inhibicija reakcije polimerizacije stirena

Stiren i većina drugih vinilnih monomera skloni su pri zagrijavanju spontanoj, nekataliziranoj reakciji polimerizacije, u procesu proizvodnje, transporta ili skladištenja.

Inhibitori, nazočni i u malim koncentracijama zaustavljaju tu reakciju. Najpoznatiji inhibitori reakcije polimerizacije stirena jesu: **fenotiazin**, **dinitrofenol**, **derivati hidrokinona i katehola** (monometilhidrokinon, *terc*-butilkatehol, tetraklorhidrokinon), **sumpor** i **kisik**:



Reakcija spontane, toplinske polimerizacije stirena ovisi o temperaturi



Utjecaj inhibitora na konverziju reakcije polimerizacije:
A – bez inhibitora, B – s inhibitorom

Potpuno zaustavljanje reakcije spontane polimerizacije pri sobnoj temperaturi, ~ 50 mg kg⁻¹ TBC, a povećava se s porastom temperature i vremenom zagrijavanja.

Inducijsko vrijeme ovisi o vrsti i koncentraciji inhibitora i temperaturi reakcije.

Prije procesa polimerizacije uklanjaju se, prolaskom stirena (ili drugih vinilnih monomera), kroz adsorpcijsku kolonu (selektivno se adsorbira samo inhibitor) ili što je češći slučaj, inhibitor se neutralizira viškom inicijatora

Procesi dehidrogenacije etilbenzena

1. Adijabatski proces

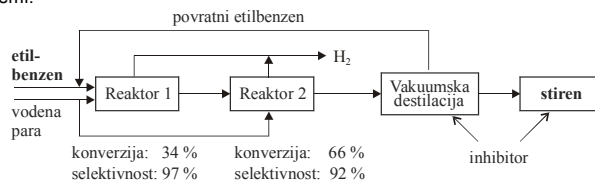
- a) toplinska dehidrogenacija
- b) oksidacijska dehidrogenacija

2. Izotermni proces

Adijabatski proces

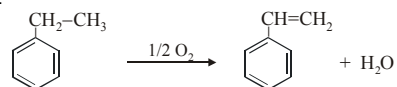
a) toplinska dehidrogenacija

Proces se uobičajeno provodi u 2 do 3 serijski spojena kotlasta reaktora s katalizatorom uz potpuno povećanje konverzije, prema shemi:



b) oksidacijska dehidrogenacija

Proces je u razvitku. Uvjeti su slični adijabatskom procesu s tim da u reakciji, uz etilbenzen (i vodenu paru) sudjeluje i kisik, kojim se ubrzava reakcija dehidrogenacije:



Izotermni proces

Odvija se u cijevnom reaktoru, ispunjenom granulama katalizatora. U smjesi je manji udjel vodene pare prema etilbenzenu (1,2/1), veća je iskoristivost na stirenu i bolja ekonomičnost procesa.

Nedostatak procesa jesu relativno veliki investicijski troškovi.

Polimeri stirena

- polistiren (67 %)
- terpolimer akrilonitril-butadien-stiren (ABS, 11 %)
- stiren/butadienski kaučuk (SBR, 7 %)
- nezasićeni poliesteri (UP, 4 %)

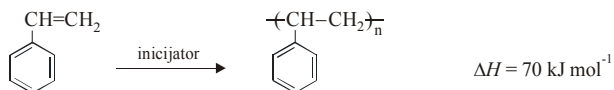
Polistiren

- proziran, amorfan i staklu sličan materijal

E. Simon 1839. g., prirodna smola **Stirax**

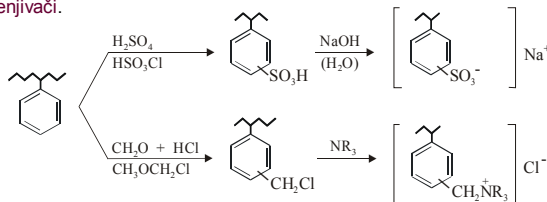
1961. prva proizvodnja polistirena u Chromosu, Zagreb,

1963. u većim postrojenjima u OKI-ju, Zagreb (danas DIOKI)



Ionski izmjenjivači

Umreženi kopolimer - reakcijom kopolimerizacije stirena i divinilbenzena + funkcionalna skupina = kationski i anionski izmjenjivači.



Fenol

Kemijska formula: Oc1ccccc1 , $t_f = 40,9^\circ\text{C}$

Primjena: polimeri (40 %), bisfenol A (25 %), ϵ -kapolaktam (10 %), adipinska kiselina (4 %), alkilirani fenoli za detergente (7 %), anilin (5 %), boje, insekticidi, antioksidansi i drugo (9 %).

Dobivanje:

- od katrana kamenog ugljena (od godine 1834. do Drugoga svjetskog rata, danas zanemarivo),
- od benzena, danas pretežit proces (kumenski postupak),
- od toluena, preko benzojeve kiseline.

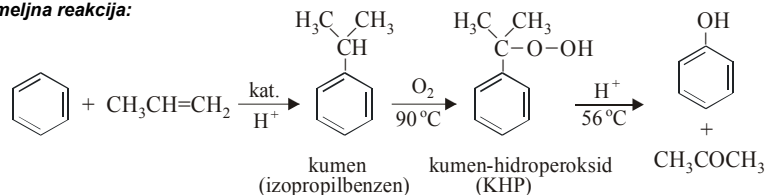
Kumenski postupak

Danas najvažniji proces dobivanja *fenola* s više od 90 % svjetske proizvodnje.

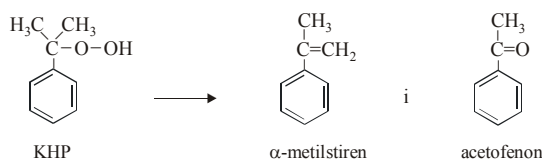
- **aceton** kao koprodukt

Naziva se i **Hockov proces**, a proces se osniva na oksidaciji kumena (izopropilbenzen) u kumenhidroperoksid (KHP) njegovom kiselinskom pregradnjom u fenol i aceton.

Temeljna reakcija:



Sporedne reakcije:



1. kumen (alkilacija benzena s propilenom)

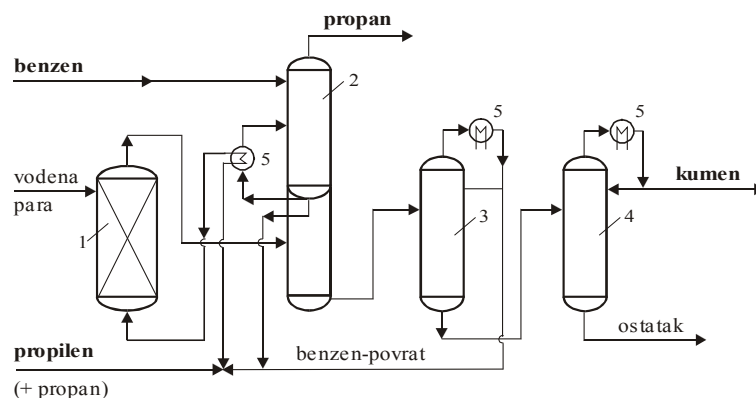
2. kumenhidroperoksid (oksidacija kumena sa zrakom)

3. fenol i aceton (razgradnja kumenhidroperoksida)

Proces - Alkiliranje u plinovitoj fazi.

Predgrijana smjesa **benzena** i **propilena** (5:1) (vodena para zasebno), uvodi se u reaktor (katalizator $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, temperatura $250\cdots 350^\circ\text{C}$, tlak $30\cdots 45$ bara).

Kumen (**99,9 %**) i polialkilbenzeni; **selektivnost reakcije > 96 %**.



1 – reaktor, 2 – frakcijska kolona, 3 – benzenska destilacijska kolona,

4 – kumenska destilacijska kolona, 5 – izmjenjivači topline

Polimeri na temelju fenola

Najvažniji polimeri na temelju fenola jesu:

- 1) fenol-formaldehidni polimeri
- 2) epoksidne smole
- 3) polikarbonati

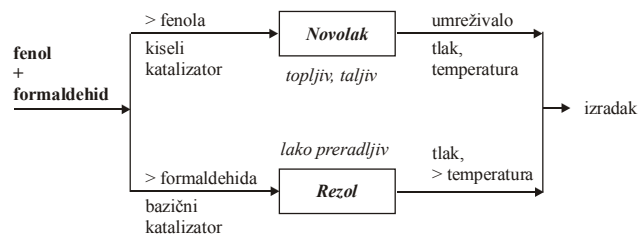
Polimerizacija *smjese fenol / formaldehid*, postupna je reakcija (polikondenzacija), a provodi se u dva stupnja:

- a) dobivanje prepolimera, niskomolekulnog linearnog oligomera ($M_w = 500 \dots 1500$),
- b) umreživanje prepolimera (umreživalo i povišena temperatura).

Nastaje čvrst polimerni materijal.

Dvije su vrste prepolimera:

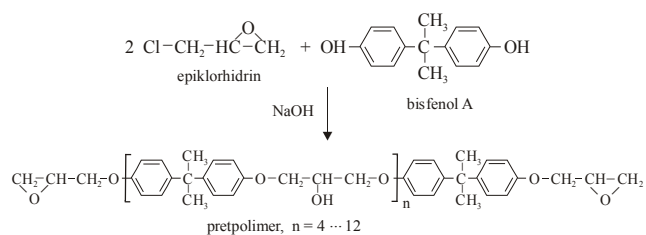
- 1) **novolak** i
- 2) **rezol**.



Struktura ovisi o omjeru reaktanata, fenola i formaldehida.

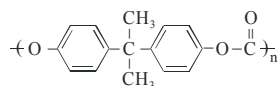
Epoksidne smole

Epoksidne smole su polimeri nastali povezivanjem linearnih molekula koje sadrže najmanje dvije funkcionalne oksiranske, odnosno epoksidne skupine.



Polikarbonati

Polikarbonati su poliesteri ugljične kiseline i dihidroksi spojeva, a komercijalni proizvodi su plastomerni materijali linearnih makromolekula na osnovi *2,2-bis(4-hidroksifenil)propana* (bisfenol A) opće formule:



Polikarbonati su bezbojni, prozirni (90 % prozirnosti stakla), amorfni materijali visokog sjaja površine, dobrih mehaničkih svojstava, relativno visoke toplinske postojanosti, pa se mogu upotrebljavati pri temperaturama do 120 °C, bez obzira na visoke temperaturne promjene.