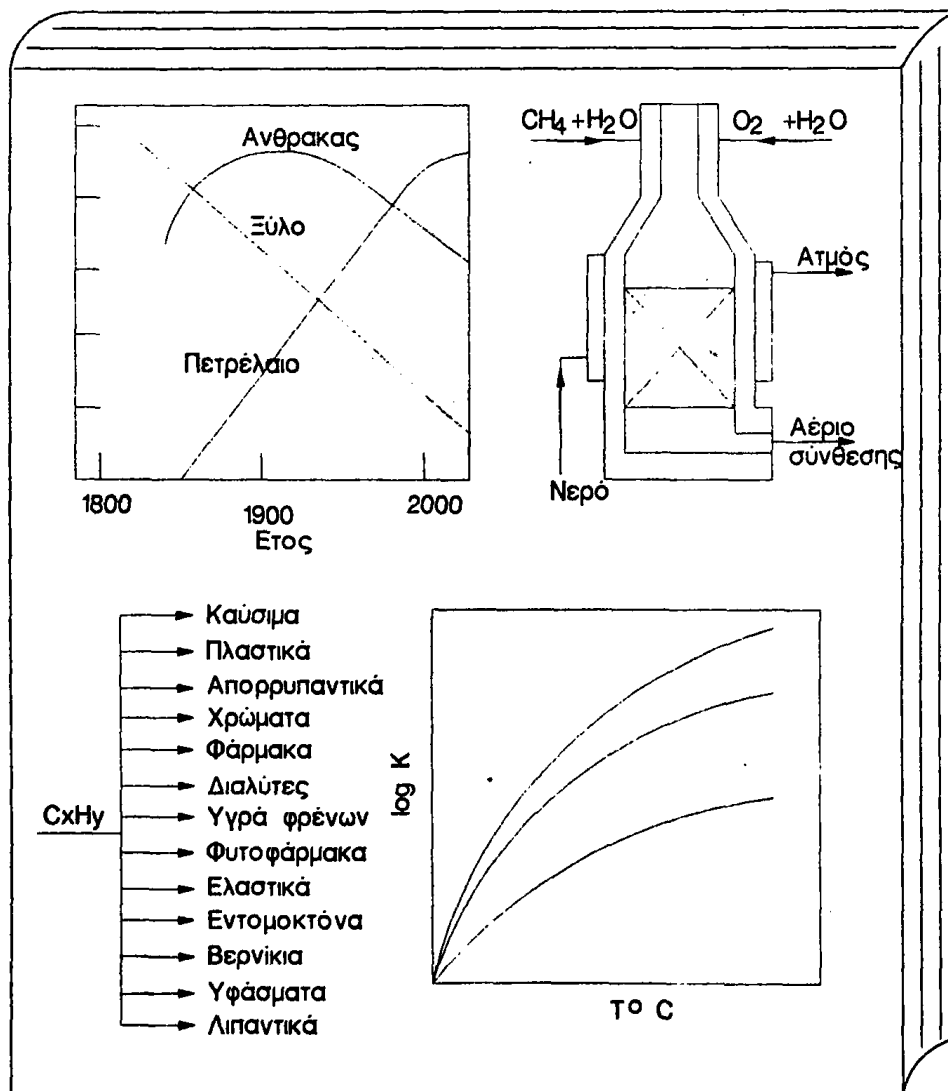


# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000290559



660  
704

δρχ 5000

ΠΡΩΤΟ ΤΟΜΟΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΑΓΩΓΙΚΟ ΕΡΓΟ

*Στην Ευγενία,  
στον Γιάννη  
και στην Αθηνά*



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....i-ix

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

#### ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΝΘΡΑΚΑ .....1

1.1. Η αερίοποίηση του άνθρακα.....1	1
1.1.1. Θερμοδυναμική ισορροπία.....2	2
1.1.2. Μηχανισμός.....5	5
1.1.3. Κινητική.....8	8
1.1.4. Καταλύτες.....10	10
1.1.5. Η μονάδα.....15	15
1.2. Η υγροποίηση του άνθρακα.....17	17
1.3. Η σύνθεση Fischer-Tropsch.....25	25
1.3.1. Παραγωγή CH <sub>4</sub> .....26	26
1.3.1.1. Θερμοδυναμική ισορροπία.....26	26
1.3.1.2. Μηχανισμός.....28	28
1.3.1.3. Κινητική.....29	29
1.3.1.4. Καταλύτες.....31	31
1.3.1.5. Η μονάδα.....32	32
1.3.2. Παραγωγή ανωτέρων υδρογονανθράκων.....35	35
1.3.2.1. Η κατανομή των προϊόντων στην σύνθεση FT.....35	35
1.3.2.2. Μηχανισμός.....38	38
1.3.2.3. Καταλύτες.....40	40

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΓΡΩΝ

#### ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ. ....43

2.1. Γενικά και οικονομική σημασία.....43	43
2.2. Απόσταξη του αργού πετρελαίου.....44	44
2.3. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας αργού πετρελαίου.....45	45
2.3.1. Διάσπαση (cracking) των υδρογονανθράκων.....45	45
2.3.1.1. Θερμοδυναμική ισορροπία.....45	45
2.3.1.2. Μηχανισμός.....47	47
2.3.1.3. Κινητική.....54	54
2.3.1.4. Ο σχηματισμός κώκ (πίσσας).....56	56
2.3.1.5. Καταλύτες.....61	61
2.3.1.6. Η μονάδα.....72	72
2.3.2. Μετατροπή (reforming) των υδρογονανθράκων.....74	74
2.3.2.1. Θερμοδυναμική ισορροπία.....76	76
2.3.2.2. Κινητική.....78	78
2.3.2.3. Καταλύτες.....78	78





2.3.2.4. Μηχανισμός.....	82
2.3.2.5. Ο σχηματισμός κώκ, η γήρανση και η αναγέννηση του καταλύτη.....	91
2.3.2.6. Η μονάδα.....	95
2.3.3. Αποθείωση των υδρογονανθράκων.....	99
2.3.3.1. Μηχανισμός.....	102
2.3.3.2. Κινητική.....	103
2.3.3.3. Καταλύτες.....	106
2.3.3.4. Γήρανση του καταλύτη.....	109
2.3.3.5. Η μονάδα.....	113

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗ- ΧΑΝΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ...117

3.1. Κύριες πρώτες ύλες της βιομηχανικής οργανικής σύνθεσης και διεργασίες παραλαβής τους.....	124
3.2. Διεργασίες μονοανθρακικών πρώτων υλών (C <sub>1</sub> ) και λαμβανόμενα προϊόντα.....	126
3.3. Διεργασίες παραλαβής κατώτερων παραφινών (C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> ) από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο.....	128
3.4. Μέθοδοι παραλαβής-σύνθεσης ανώτερων παραφινών.....	130
3.5. Παραγωγή ακετυλενίου και λαμβανόμενα προϊόντα οργανικής σύνθεσης απ' αυτό.....	132
3.6. Παραγωγή δι-ολεφινών και αντίστοιχα προϊόντα σύνθεσης.....	134
3.7. Σχηματικά παραδείγματα συνθέσεων βασιζόμενα στο CO.....	136
3.8. Προϊόντα οργανικής σύνθεσης βασιζόμενα στο αιθυλενοξειδίο και οι αντίστοιχες διεργασίες.....	138
3.9. Προϊόντα οργανικής σύνθεσης βασιζόμενα στην ακεταλδεΐδη και οι αντίστοιχες διεργασίες.....	140
3.10. Μέθοδοι σύνθεσης κατώτερων αλκοολών από τις αντίστοιχες πρώτες ύλες.....	142
3.11. Μέθοδοι σύνθεσης ανώτερων και πολυ-αλκοολών καθώς και οι αντίστοιχες διεργασίες.....	144
3.12. Μέθοδοι σύνθεσης βινυλ- και οξυ- βινυλο- παραγώγων.....	146
3.13. Μέθοδοι σύνθεσης πολυαμιδίων.....	148
3.14. Προϊόντα λαμβανόμενα από προπένιο και οι αντίστοιχες διεργασίες.....	152



3.15. Μέθοδος παραγωγής αρωματικών ουσιών από άνθρακα ή αργό πετρέλαιο.....	154
3.16. Μέθοδοι σύνθεσης παραγώγων πρώτου σταδίου του βενζολίου.....	156
3.17. Μέθοδος σύνθεσης παραγώγων δευτέρου σταδίου του βενζολίου.....	158
3.18. Προϊόντα οξείδωσης ξυλολίνων και ναφθαλενίων.....	160

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΟΞΕΙΔΩΣΗ.....163

4.1. Γενικές αρχές οξείδωσης.....	163
4.2. Ομογενής οξείδωση.....	168
4.2.1. Μηχανισμός οξείδωσης.....	168
4.2.2. Κινητική της οξείδωσης.....	172
4.2.3. Εκλεκτικότητα.....	177
4.2.4. Χημικοί αντιδραστήρες.....	179
4.2.5. Οξείδωση παραφινών.....	181
4.2.6. Οξείδωση ναφθενίων.....	185
4.2.7. Οξείδωση αλκυλοαρωματικών ενώσεων-Παραγωγή τερεφθαλικού οξέος-Οξείδωση κουμενίου.....	193
4.3. Ετερογενής καταλυτική οξείδωση.....	200
4.3.1. Καταλύτες και μηχανισμός.....	201
4.3.2. Κινητική και εκλεκτικότητα.....	203
4.3.3. Χημικοί αντιδραστήρες.....	208
4.3.4. Οξείδωση ολεφινών-Παραγωγή ακρολείνης και ακρυλικού οξέος.....	209
4.3.5. Αμμοξείδωση ολεφινών-Παραγωγή ακρυλονιτριλίου.....	211
4.3.6. Οξείδωση αρωματικών ενώσεων-Παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη.....	214
4.3.7. Οξείδωση αιθυλενίου-Παραγωγή αιθυλενοξειδίου.....	217

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.....221

5.1. Γενικά περί διεργασιών υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.....	221
5.1.1. Κατάταξη διεργασιών.....	221
5.1.2. Θερμοδυναμική ισορροπία.....	225
5.1.3. Μηχανισμοί, καταλύτες και κινητική.....	230
5.2. Διεργασίες αφυδρογόνωσης.....	235
5.2.1. Αφυδρογόνωση αλκοολών-Παραγωγή φορμαλδεύδης.....	236
5.2.2. Αφυδρογόνωση αλκυλοαρωματικών ενώσεων	



Παραγωγή στυρολίου.....	239
5.2.3. Αφυδρογόνωση παραφινών και ολεφινών- Παραγωγή βουταδενίου και ισοπρενίου.....	243
5.3. Διεργασίες υδρογόνωσης.....	250
5.3.1. Υδρογόνωση ακορέστων υδρογονανθράκων.....	251
5.3.2. Υδρογόνωση οξυγονούχων ενώσεων.....	257
5.3.3. Υδρογόνωση αζωτούχων ενώσεων.....	261
5.3.4. Τεχνολογία υδρογόνωσης στην υγρή φάση.....	263
5.3.5. Τεχνολογία υδρογόνωσης στην αέρια φάση.....	266
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΕΣ ΣΤΟ CO.....</b>	<b>271</b>
6.1. Σύνθεση της μεθανόλης.....	271
6.1.2. Ο αντιδραστήρας και η μονάδα παραγωγής.....	274
6.2. Σύνθεση αλδεϋδών (υδροφορμυλίωση ή σύνθεση OXO).....	279
6.2.2. Τεχνολογία και προϊόντα της σύνθεσης OXO.....	284
6.3. Σύνθεση καρβοξυλικών οξέων (καρβοξυλίωση ή σύνθεση Reppe).....	289
6.3.1. Κατάλυση με σύμπλοκα.....	290
6.3.2. Κατάλυση με οξέα.....	291
6.3.3. Κατάλυση με βάσεις.....	292
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΟΥΛΦΩΣΗ, ΣΟΥΛΦΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΝΙΤΡΩΣΗ.....</b>	<b>295</b>
7.1. Σούλφωση ακοολών και ολεφινών και παραγωγή επιφανειοδραστικών αλκυλοθειικών εστέρων.....	295
7.1.1. Χημικές αρχές σούλφωσης.....	295
7.1.2. Τεχνολογία σούλφωσης.....	299
7.2. Σούλφωση αλκενίων και αρωματικών ενώσεων.....	303
7.2.1. Σουλφόνωση αρωματικών ενώσεων.....	304
7.2.2. Τεχνολογία σουλφόνωσης.....	306
7.3. Σουλφοχλωρίωση και σουλφοξειδωση παραφινών.....	308
7.4. Νίτρωση.....	312
7.4.1. Νίτρωση αρωματικών ενώσεων.....	312
7.4.2. Νίτρωση παραφινών.....	314
7.4.3. Τεχνολογία νίτρωσης.....	315
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΛΟΓΟΝΩΣΗ.....</b>	<b>319</b>
8.1. Γενικές αρχές αλογόνωσης οργανικών μορίων.....	319
8.2. Αλογόνωση αντικατάστασης μέσω αλυσωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών.....	322



8.2.1. Εκλεκτικότητα κατά την χλωρίωση οργανικών μορίων.....	326
8.2.2. Τεχνολογία χλωρίωσης αντικατάστασης.....	329
8.3. Αλογόνωση προσθήκης ιοντο-καταλυτική μορφής..	334
8.3.1. Προσθήκη ελευθέρων αλογόνων.....	335
8.3.2. Προσθήκη υδραλογόνου.....	340
8.3.3. Αλογόνωση αρωματικού πυρήνα.....	343
8.3.4. Αλογόνωση οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο.....	345
8.4. Διεργασίες χλωρίωσης συνοδευόμενες απο διάσπαση ή οξείδωση.....	347
8.4.1. Σύνθεση βινυλοχλωριδίου απο αιθυλένιο.....	350
8.4.2. Επεξεργασία καταστροφής οργανικών χλωροπαραγώγων.....	352
8.5. Διεργασίες φθορίωσης.....	354
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ.....</b>	<b>359</b>
9.1. Γενικά περί αλκυλίωσης.....	359
9.2. Αλκυλίωση σε άτομο άνθρακα.....	363
9.2.1. Αλκυλίωση αρωματικών μορίων.....	364
9.2.1.1. Χημικές αρχές αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων.....	364
9.2.1.2. Τεχνολογία αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων.....	367
9.2.2. Αλκυλίωση παραφινών.....	372
9.3. Αλκυλίωση σε άτομα οξυγόνου, θείου και αζώτου.....	375
9.3.1. Αλκυλίωση σε άτομο οξυγόνου-Σύνθεση αιθέρων.....	375
9.3.2. Αλκυλίωση σε άτομο θείου - Σύνθεση μερκαπτανών.....	377
9.3.3. Αλκυλίωση σε άτομο αζώτου - Σύνθεση αμινών.....	379
9.3.3.1. Σύνθεση αμινών μέσω χλωροπαραγώγων.....	380
9.4. Αλκυλίωση μέσω α-οξειδίων.....	384
9.4.1. Χημικές αρχές σύνθεσης μέσω α-οξειδίων.....	385
9.4.1. Τεχνολογία σύνθεσης α-οξειδίων.....	388
9.5. Αλκυλίωση πυριτίου και αργιλίου.....	392
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΕΦΥΔΑΤΩΣΗ, ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....</b>	<b>399</b>
10.1. Βασικές χημικές αρχές εφυδάτωσης.....	399
10.2. Εφυδάτωση ολεφινών.....	404
10.3. Διεργασίες αφυδάτωσης.....	407



10.4. Εστεροποίηση.....	411
10.4.1. Βασικές χημικές αρχές.....	411
10.4.2. Τεχνολογία σύνθεσης εστερών των καρβοξυλικών οξέων.....	416
10.4.3. Εστέρες του ανθρακικού και του φωσφορικού οξέος.....	420
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>423</b>



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημική Τεχνολογία διαιρείται παραδοσιακά, και κατά ένα συμβατικό (ως τρόπο, σε Άνόργανη και Οργανική. Στην πρώτη αντιμετωπίζονται συστηματικά οι βιομηχανίες ανοργάνων βιομηχανικών προϊόντων όπως της αμμωνίας, του νιτρικού οξέος, του θειικού οξέος, των ανόργανων λιπασμάτων, των πυριτικών υλικών (υάλων, τσιμέντων κ.λ.π) των βιομηχανικών αερίων (άζωτο, οξυγόνο, υδρογόνο κ.λ.π) και συναφή θέματα. Στην δεύτερη εξετάζονται οι βιομηχανίες που έχουν σαν βάση ανθρακούχες ενώσεις, όπως υδρογονάνθρακες, το ξύλο, καθώς και τον ίδιο τον άνθρακα, οργανικά χρώματα και άλλα σχετικά πεδία.

Από τις Οργανικές Χημικές Βιομηχανίες το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές των υδρογονανθράκων και του άνθρακα. Το μεγαλύτερο ποσοστό από αυτά τα υλικά καταναλώνεται, μετά τις κατάλληλες επεξεργασίες, σαν καύσιμο ενώ ένα μικρότερο ποσοστό για την παραγωγή πετροχημικών που στην συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης (πλαστικά, νήματα, φάρμακα, χρώματα κ.λ.π.).

Στη χώρα μας η πετροχημική βιομηχανία, δηλαδή η Βιομηχανική Οργανική σύνθεση, είναι ελάχιστα ανεπτυγμένη. Αντίθετα υπάρχουν υπολογισιμες μονάδες επεξεργασίας αρχού πετρελαίου, (διύλιστήρια) που παράγουν διάφορα είδη καυσίμων (βενζίνες, μαζούτ, φωτιστικό πετρέλαιο κ.λ.π) καθώς και μονάδες εξαέρωσης άνθρακα (λιχνίτη στην προκειμένη περίπτωση) με την βοήθεια ύδατος προς CO και H<sub>2</sub> τα οποία στην συνέχεια χρησιμοποιούν για την παραγωγή αμμωνίας.

Για τους λόγους αυτούς, αλλά και λόγω του γενικότερου ενδιαφέροντος το οποίο παρουσιάζουν στην μελέτη τους, θεωρήσαμε ότι στα κεφάλαια που ακολουθούν έπρεπε να περιληφθούν κατ'αρχήν σαν αυτοτελή αυτά που αναφέρονται στον άνθρακα και την εξαέρωσή του καθώς και στους υδρογονάνθρακες και στις χημικές διεργασίες (cracking - reforming - αποθεώση) που υφίστανται στα διύλιστήρια. Στο τρίτο κεφάλαιο, το οποίο αναφέρεται στις πρώτες ύλες της Οργανικής Βιομηχανικής και πετροχημικής σύνθεσης αναφέρονται οι σημαντικότερες από αυτές καθώς και, σαν διαγράμματα ροής, οι γενικοί τρόποι, ή χημισμοί, με τους οποίους λαμβάνονται τα



παράγωγα διαφόρων σταδίων έως τα τελικά εμπορικά προϊόντα. Οι κυριώτεροι από τους χημισμούς αυτούς και συγκεκριμένα η οξειδωση, η αναγωγή, η σύνθεση με βάση το CO, η σούλφωση και η νίτρωση, η αλογόνωση, η αλκυλίωση και η εστεροποίηση αναφέρονται στα επόμενα, μετά το 3ο, 4ο, 5ο, 6ο, 7ο, 8ο, 9ο και 10ο κεφάλαιο αντίστοιχα.

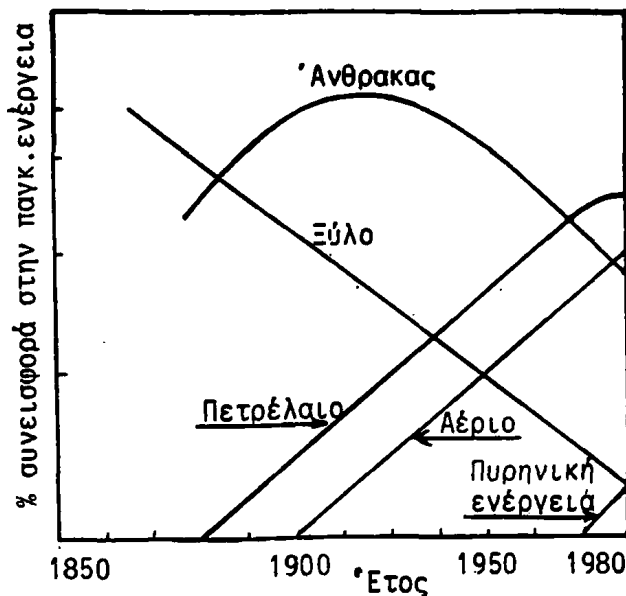
Σε όλα τα κεφάλαια του κειμένου οι επί μέρους διεργασίες που περιγράφονται έγινε προσπάθεια να αντιμετωπισθούν με μια κατά το δυνατόν ενιαία τακτική. Έτσι για κάθε διεργασία εκτίθεται κατ'αρχήν η μεθοδολογική κατάταξη αυτής σε επί μέρους διακριτά πεδία, όπου αυτό είναι δυνατόν. Ακολουθεί η θερμοδυναμική της θεώρηση στην οποία τίθενται τα προβλήματα της χημικής ισορροπίας για την συγκεκριμένη χημική διεργασία. Ακολουθώς αντιμετωπίζονται τα προβλήματα της χημικής κινητικής και της ταχύτητας της διεργασίας, πολλές φορές σε συνάφεια με τον μηχανισμό ή μηχανισμούς της πορείας καθώς και με τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες. Σε ορισμένες περιπτώσεις όταν η σπουδαιότητα του θέματος το απαιτεί αντιμετωπίζοντας σε επί μέρους υποκεφάλαια οι ιδιότητες των καταλυτών ή οι λεπτομέρειες της κινητικής των αντιδράσεων. Ακολουθώς τίθενται τα τεχνολογικά θέματα του χημικού αντιδραστήρα, ή αντιδραστήρων, στην οποία εκτελείται η διεργασία και τέλος εκτίθενται το τεχνολογικό διάγραμμα ροής της μονάδας.

Τα προϊόντα, τελικά ή ενδιάμεσα, που λαμβάνονται από τις εξεταζόμενες διεργασίες είναι ίσως πολλές εκατοντάδες. Επομένως καθίσταται απαγορευτική, και ίσως περιορισμένου ενδιαφέροντος, η λεπτομερής εξέταση παραγωγής κάθε ενός προϊόντος χωριστά. Παρ' όλα αυτά επιλέχθηκε και αναπτύχθηκε με σχετικά λεπτομερή τρόπο η παραγωγή περιορισμένων προϊόντων που θεωρήθηκαν αντιπροσωπευτικά και των οποίων η σύνθεση έχει μεγάλη οικονομική σημασία όπως η παραγωγή του PVC, η παραγωγή του ακρυλονιτριλίου, η σύνθεση βουταδιενίου, η οξειδωση του κουμηνίου κ.λ.π.

Θα θέλαμε να επισημάνουμε ότι το κείμενο αυτό δεν φιλοδοξεί να εξαντλήσει ένα τέτοιας έκτασης πεδίο όπως η Οργανική Βιομηχανική Χημική Τεχνολογία αλλά να περιγράψει τις αντιπροσωπευτικότερες διεργασίες και πως αυτές βασίζονται και προκύπτουν από την γνώση βασικών αρχών της Χημείας, κυρίως Οργανικής και Φυσικοχημείας, καθώς και της Χημικής Τεχνολογίας, και κυρίως των φυσικών και Χημικών Διεργασιών αυτής.



Θα έπρεπε ίσως να επανέλθουμε στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απο τον ορυκτό άνθρακα και το αργό πετρέλαιο που αποτελούν και τις φυσικές πρώτες ύλες της Βιομηχανικής Οργανικής Σύνθεσης, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό σαν καύσιμο σε μηχανές ή για θέρμανση, και να τονίσουμε ότι τα αποθέματά τους δεν είναι ανεξάντλητα. Ο άνθρωπος ξοδεύει τα υλικά αυτά με ρυθμό πολύ μεγαλύτερο απο αυτό που δημιουργήθηκαν και δημιουργούνται στη φύση. Συγκεκριμένα, το 1850, τότε δηλαδή που άρχιζε η λεγόμενη βιομηχανική επανάσταση, ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο παρείχαν το 5% της καταναλούμενης παγκοσμίως ενέργειας το δε υπόλοιπο 95% εκαλύπτετο απο την μυϊκή δύναμη ανθρώπων και ζώων. Υπολογίζεται ότι σήμερα η κατάσταση είναι ακριβώς η αντίστροφη, δηλαδή μονο 5% καλύπτεται



Σχήμα 1: Μεταβολή του ποσοστού συνεισφοράς των διαφόρων μορφών ενέργειας (ξύλο, άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, πυρηνική ενέργεια) στο χρονικό διάστημα 1850-1980. Ο άξονας της συνεισφοράς είναι σε log log κλίμακα, που σε κανονική κλίμακα δίνει καμπύλες της μορφής S.

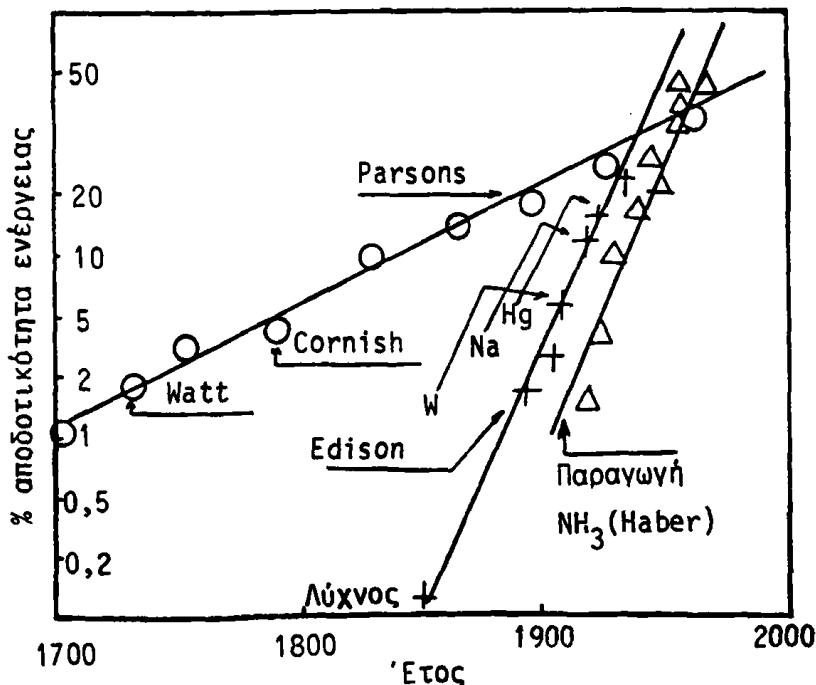




από την μυϊκή ενέργεια ενώ το 95% προέρχεται από τις διάφορες μορφές καυσίμων.

Στο σχήμα 1 φαίνεται ο τρόπος μεταβολής του ποσοστού συνεισφοράς των διαφόρων μορφών της ενέργειας στο διάστημα 1850-1980. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η ιστορική τάση ήταν πάντα προς τις μορφές ενέργειας με μεγαλύτερη αποδοτικότητα: Η αλλαγή από το λιγότερο αποδοτικό, αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες ευρισκόμενο στην φύση άνθρακα, στους αποδοτικότερους, αλλά σε μικρότερη ποσότητα, υδρογονάνθρακες είναι σαφής έστω και αν αυτό απαίτησε την δημιουργία ενός ευρύτατου δικτύου διανομής των.

Η στροφή προς μεγαλύτερη αποδοτικότητα συνέβη όχι μόνο στις μορφές ενέργειας αλλά και στον τρόπο χρησιμοποίησής της. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2 σαν αύξηση με τον χρόνο, του ωφέλιμου έργου των ατμομηχανών, της αποδόσεως των λαμπτήρων φωτισμού και της αποδόσεως της ενέργειας για την σύνθεση της  $NH_3$  με την μέθοδο Haber.

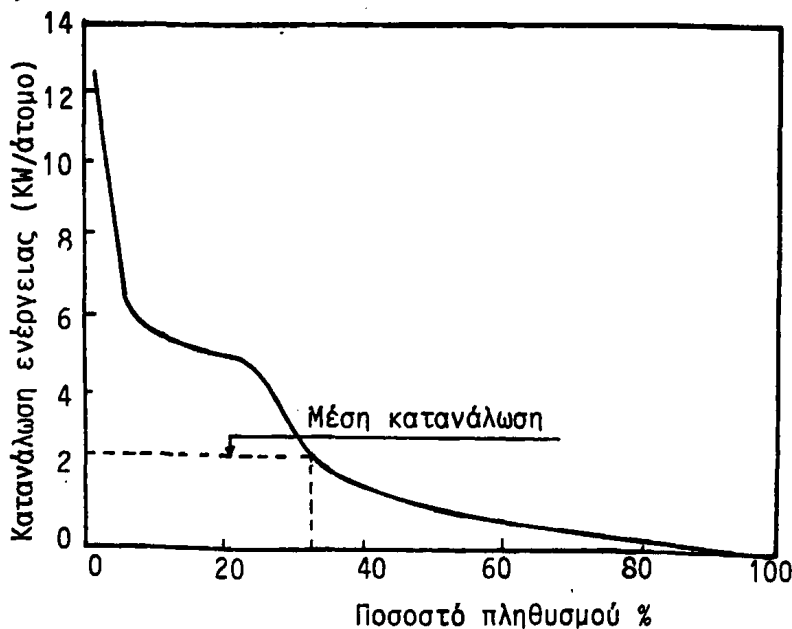


Σχήμα 2: % απόδοση της ενέργειας στην κίνηση των ατμομηχανών, στον φωτισμό και στην παραγωγή  $NH_3$  κατά την μέθοδο Haber στο διάστημα 1700-2000. Ο άξονας της απόδοσης είναι σε  $\log \log$  κλίμακα.



Η ολική ενέργεια που καταναλώνεται σε παγκόσμια κλίμακα κατανέμεται μεταξύ του πληθυσμού της Γης όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Για το 1975 το ολικό ποσό καταναλούμενης ενέργειας παγκοσμίως ήταν περίπου  $8,2 \cdot 10^9$  kW και ο παγκόσμιος πληθυσμός περίπου  $4 \cdot 10^9$  άτομα. Άρα η μέση κατανάλωση ήταν 2,1 kW/άτομο. Τα πλουσιώτερα 5% όμως του πληθυσμού της καταναλώνουν 10 kW/άτομο ενώ τα φτωχότερα 50% λιγότερο από 1 kW/άτομο. Η μέση κατανάλωση 2,1 kW/άτομο αντιστοιχεί σε κατανάλωση περίπου 1 τόννου άνθρακα ανά άτομο τον χρόνο.

Στοιχεία τα οποία υπολογίστηκαν στο διάστημα 1970-1975 δείχνουν ότι τα παγκόσμια αποθέματα συμβατικών καυσίμων είναι περίπου αυτά που φαίνονται στον πίνακα 1. Τα παγκόσμια αποθέματα ουρανίου εξ άλλου αντιστοιχούν κατά πάσα πιθανότητα, σε δεκάδες φορές ισοδύναμη ενέργεια των αποθεμάτων του ίδιου πίνακα.



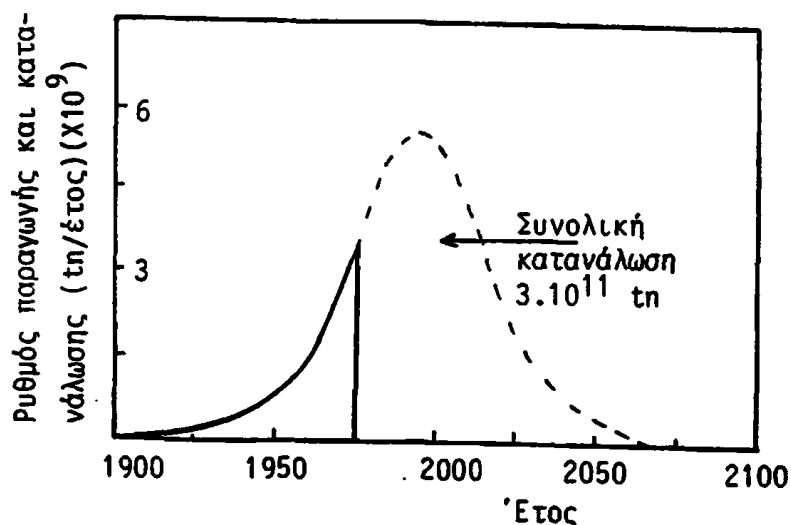
Σχήμα 3: Κατανομή της παγκοσμίως καταναλούμενης ενέργειας ανά ποσοστό πληθυσμού της Γης.



Πίνακας 1: Εκτιμούμενα παγκόσμια αποθέματα καυσίμων.

Παγκόσμια αποθέματα άνθρακα	- 55.10 <sup>11</sup> τόννοι
" " πετρελαίου	- 3.10 <sup>11</sup> τόννοι
" " φυσικού αερίου	- 2.10 <sup>11</sup> τόννοι

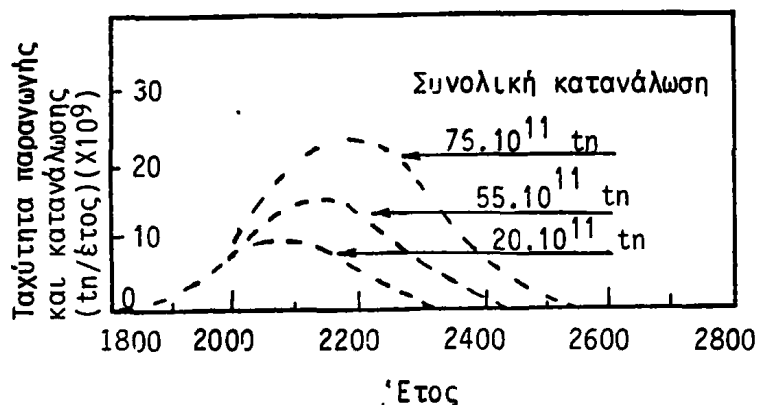
Τα αποθέματα των συμβατικών καυσίμων (πετρέλαιο και άνθρακας) έχει υπολογισθεί ότι θα καταναλωθούν ανάλογα με τον βαθμό εξάντλησής τους όπως φαίνεται στα σχήματα 4 και 5.



Σχήμα 4: Προβλεπόμενος ρυθμός κατανάλωσης των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου.

Τα αποθέματα του ουρανίου εξ'άλλου περιέχονται σε διαφόρων ειδών ορυκτά από τα οποία εκμεταλλεύονται τα πλουσιότερα. Η υπάρχουσα στην Γη ποσότητα ουρανίου είναι αρκετή μεγάλη αλλά είναι θέμα αφ'ενός τεχνικό ως ποιά σημείο μπορούμε να εκμεταλλευθούμε τα φτωχά σε ουράνιο ορυκτά και αφ'ετέρου κοινωνικό και πολιτικό αν αποδεχόμαστε την χρήση των πυρηνικών αντιδραστήρων για παραγωγή ενέργειας δεδομένων των κινδύνων από πιθανές βλάβες ή διαρροές ραδιενέργειας.



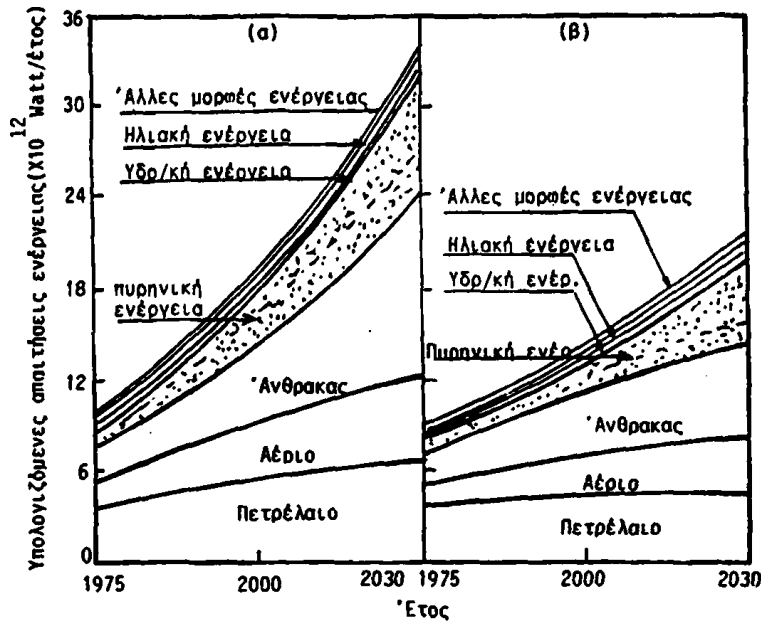


Σχήμα 5: Προβλεπόμενος ρυθμός κατανάλωσης των παγκοσμίων αποθεμάτων ορυκτού άνθρακα. Οι τρεις γραμμές αντιστοιχούν σε μια αισιόδοξη, μια απαισιόδοξη και μια μέση εκτίμηση.

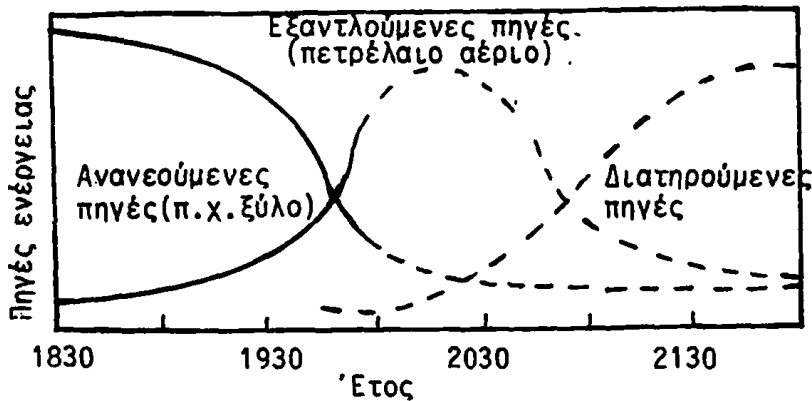
Εν πάσει περιπτώσει έχει υπολογισθεί ότι η προβλεπόμενη αύξηση πληθυσμού της Γης και οι αυξανόμενες απαιτήσεις του αυξημένου αυτού πληθυσμού για ενέργεια, θα απαιτήσουν έναν τριπλασιασμό ή τετραπλασιασμό των  $8,2 \cdot 10^{12}$  Watts για το έτος 1975 σε  $22-36 \cdot 10^{12}$  Watts για το έτος 2030. Η υπόθεση αυτή βασίζεται σε μια αύξηση του πληθυσμού της Γης από  $4 \cdot 10^9$  άτομα σε  $6 \cdot 10^9$  κατά το έτος 2030, τα οποία θα καταναλώνουν διπλάσια έως τριπλάσια ενέργεια από την σημερινή, δηλαδή 4-6 kW ανά άτομο κατά μέσο όρο. Αυτή η μεταβολή φαίνεται στο σχήμα 6α και 6β. Τα δύο διαγράμματα της εικόνας 6 βασίζονται αντίστοιχα στην μέγιστη και ελάχιστη υπολογιζόμενη τιμή της απαιτούμενης μελλοντικά ενέργειας, δηλαδή  $36 \cdot 10^{12}$  και  $22 \cdot 10^{12}$  W αντίστοιχα.

Από την ολικά απαιτούμενη ενέργεια, τα αποθέματα πετρελαίου και φυσικού αερίου υποτίθεται ότι θα καλύπτουν ένα συνεχώς μειούμενο ποσοστό, λόγω της επικείμενης εξαντλήσεώς τους, ενώ ο άνθρακας θα καλύπτει ένα μάλλον αυξανόμενο ποσοστό λόγω των σχετικών μεγάλων αποθεμάτων του. Η πυρηνική ενέργεια θα καλύπτει ένα συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό λόγω γνωστής τεχνολογίας.





**Σχήμα 6:** Εκτιμώμενη συνεισφορά των διαφόρων μορφών ενέργειας στην ολική ενέργεια που θα απαιτηθεί παγκοσμίως στο κοντινό μέλλον. Τα δύο διαγράμματα αντιστοιχούν σε ένα μέγιστο ( $36 \cdot 10^{12}$  Watts) και ένα ελάχιστο ( $22 \cdot 10^{12}$  Watts) απαιτούμενο ποσό.



**Σχήμα 7:** Συνεισφορά και ανανεούμενων, (π.χ. ξύλο), εξαντλούμενων, (π.χ. πετρέλαιο) και διατηρούμενων (π.χ. ηλιακή ενέργεια) πηγών ενέργειας στο διάστημα από το 1830 έως το προσεχές μέλλον.



Η υδροηλεκτρική ενέργεια δεν αφήνει μεγάλα περιθώρια για αύξηση του ποσοστού εκμεταλλεύσεως της ενώ η ηλιακή ενέργεια παρουσιάζει προς το παρόν απογοητευτικά μικρό ποσοστό απόδοσης. Στην έβδομη εικόνα δεν αναφέρεται καθόλου η ενέργεια συντήξεως που αποτελεί ως αυτή την στιγμή άλυτο επιστημονικό πρόβλημα.

Στο διάστημα που θα διαρκέσει έως τα μέσα ή το τέλος του ερχόμενου αιώνα η ιστορία της ανθρωπότητας θα μοιάζει να συναγωνίζεται τον χρόνο: Οι διατηρούμενες πηγές ενέργειας (πυρηνική-ηλιακή-σύντηξη) θα πρέπει να γίνουν αποδοτικά εφικτές πριν τελειώσουν οι εξαντλούμενες πηγές ενέργειας (πετρέλαια - άνθρακες - φυσικό αέριο) γιατί τότε φυσικά θα είναι αργά. Η μετατόπιση αυτή φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 7.

Έτσι η ανθρωπότητα καλείται να κάνει μια μετάπτωση παρόμοια με αυτή που έκανε στην Νεολιθική εποχή όταν ο τρόπος εξευρέσεως τροφής άλλαξε από την συλλογή και το κυνήγι στην καλλιέργεια της Γής και την διατροφή των ζώων. Η μετάπτωση στον καιρό μας θα είναι από τις ανανεούμενες ή εξαντλούμενες πηγές ενέργειας (ξύλο, πετρέλαιο, αέριο) σε διατηρούμενες πηγές ενέργειας (ηλιακή, πυρηνική, σύντηξη).



Исторический процесс развития культуры и искусства в России связан с формированием национального самосознания и гражданской ответственности. В условиях сложившейся ситуации необходимо укреплять единство народа и поддерживать высокие моральные ценности. Это достигается через развитие образования, культуры и спорта, способствующих формированию патриотических чувств и активной гражданской позиции у молодежи. Важно также укреплять сотрудничество с зарубежными партнерами, способствующее развитию отечественной экономики и культуры.



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1: ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι διάφοροι ορυκτοί άνθρακες είναι δυνατό να υποστούν διάφορες χημικές μετατροπές και να καταλήξουν σε διάφορα προϊόντα. Οι σπουδαιότερες διεργασίες που υφίστανται είναι:

- Καύση με σκοπό την παραγωγή θερμικής ενέργειας, η οποία στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική.
- Ξηρή απόσταξη (απανθράκωση) με σκοπό την παραγωγή μεταλλουργικού κωκ, φωταερίου και λιθανθρακόπισσας.
- Αεριοποίηση με την βοήθεια ύδατος με σκοπό την παραγωγή αρχικά μίγματος  $CO+H_2$  το οποίο στην συνέχεια μπορεί να χρησιμεύσει σαν συνθετικό αέριο για την παραγωγή αλκοολών, την παρασκευή αμμωνίας και την σύνθεση υδρογονανθράκων σύμφωνα με τη μέθοδο Fischer-Tropsch.
- Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες για την σε εμπορική κλίμακα υδροποίηση του άνθρακα, την μετατροπή του δηλαδή σε υδρογονάνθρακες οι οποίοι είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο στις μηχανές εσωτερική καύσεως.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε λεπτομερέστερα την αεριοποίηση και υδροποίηση του ορυκτού άνθρακα και την σύνθεση Fischer-Tropsch επειδή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από χημικής, τεχνολογικής και βέβαια οικονομικής σκοπιάς.

### 1.1. Η αεριοποίηση του άνθρακα

Από το 1670 ήταν ήδη γνωστό ότι ήταν δυνατόν να παραχθεί φωταέριο θερμαίνοντας άνθρακα σε ένα κλειστό δοχείο. Περίπου 100 χρόνια αργότερα η διαδικασία αυτή τέθηκε σε βιομηχανική εφαρμογή στην Αγγλία για φωτισμό και βασίζεται στην αλληλεπίδραση ερυθροπυρωμένου άνθρακα με υδρατμούς οπότε παράγεται κυρίως  $CO$  και  $H_2$ .

Για την εκτέλεση της διεργασίας χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνολογικές μέθοδοι οι αντιπροσωπευτικότερες από τις οποίες είναι: Η μέθοδος Winkler που βασίζεται στην αρχή της ρευστοποιημένης κλίνης, η μέθοδος Lurgi κινούμενης κλίνης και η μέθοδος Koppers-Totzek διασκορπισμένου λεπτοκόκκου άνθρακα, στις





οποίες θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στα επόμενα.

Σημειώνουμε ότι την δεκαετία του 1960 υπήρχαν 30 περίπου μεγάλες μονάδες αεριοποίησης άνθρακα στον κόσμο και κυρίως βέβαια σε χώρες που διαθέτουν κοιτάσματα άνθρακα. Στην δεκαετία του 1970 και 1980 το ενδιαφέρον για τέτοιες μεθόδους παραγωγής καυσίμων παρουσιάζεται αυξημένο σαν αντίδραση στις υψηλές τιμές του πετρελαίου.

### 1.1.1 Θερμοδυναμική ισοροπία

Η αεριοποίηση του άνθρακα περιλαμβάνει αντιδράσεις των μορίων  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$  με τον στερεό άνθρακα, πρόκειται δηλαδή για ετερογενή διεργασία που συχνά επιταχύνεται καταλυτικά. Το σύστημα περιλαμβάνει πέντε είδη μορίων και δύο ισοζύγια μάζας, π.χ. του άνθρακα και του  $O_2$ , οπότε καθορίζεται αυτόματα βέβαια και το ισοζύγιο του υδρογόνου. Επομένως απαιτούνται τρεις χημικές αντιδράσεις για να το περιγράψουν. Η κύρια αντίδραση είναι η αεριοποίηση του C προς  $CO+H_2$  με  $H_2O$  σε  $T=920^\circ C$ .



Ακολουθως το  $CO$  υφίσταται την αντίδραση "μετατόπισης" προς  $CO_2$  (shift reaction)

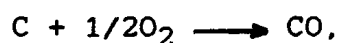


Τέλος το μίγμα  $CO + H_2$  υφίσταται την λεγόμενη αντίδραση μεθανοποίησης



Από τις παραπάνω αντιδράσεις η (1-1) λαμβάνει χώρα σε μεγάλη κλίμακα και απαιτεί υψηλή θερμοκρασία ( $920^\circ C$ ) και μεγάλα ποσά ενέργειας τα οποία παρέχονται από μερική καύση του άνθρακα με ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου.

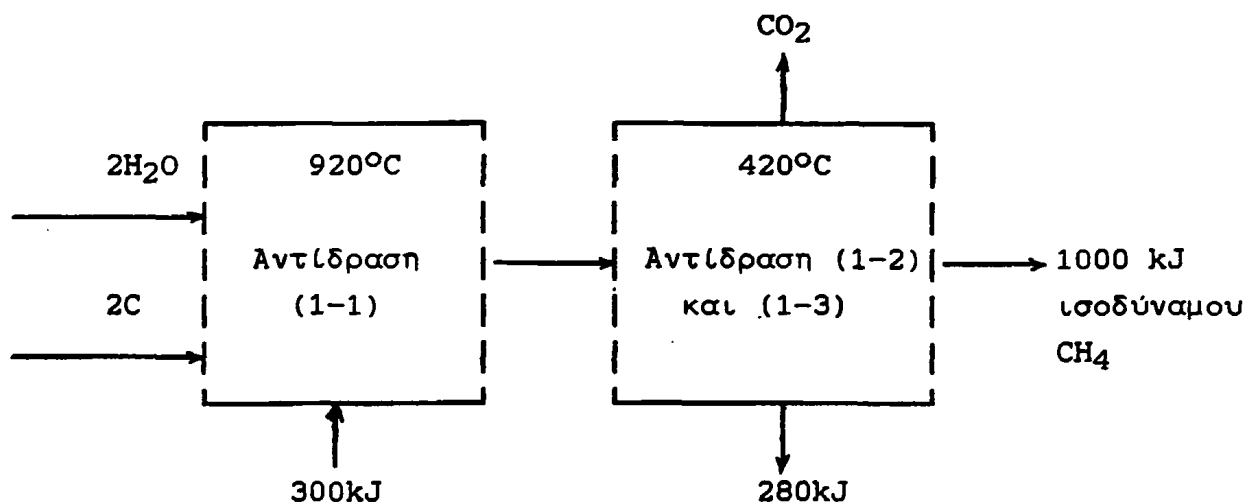




$$\Delta H = -112 \text{ kJ/mol} \quad (1-4)$$

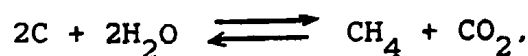
Το παραγόμενο CO ακολούθως υφίσταται την αντίδραση μετατόπισης (1-2). Η αντίδραση (1-3) είναι επίσης πολύ επιθυμητή και σημαντική. Δυστυχώς όμως αλληλοαποκλείεται, όπως και η (1-2) άλλωστε, με την (1-1) επειδή είναι εξώθερμες διεργασίες και απαιτούν χαμηλή θερμοκρασία ενώ η (1-1) είναι ενδόθερμη και απαιτεί υψηλή θερμοκρασία.

Για να αποφευχθεί αυτή η αλληλοεξουδετέρωση, εκτελείται η μεν αεριοποίηση (αντίδραση 1-1) σε χωριστό αντιδραστήρα σε  $T=920^\circ\text{C}$ , τα δε προϊόντα διοχετεύονται σε δεύτερο αντιδραστήρα χαμηλότερης θερμοκρασίας ( $T=420^\circ\text{C}$ ) και υφίστανται τις αντιδράσεις (1-2), και (1-3). Διαγραμματικά αυτό φαίνεται στο σχήμα 1-1 με τα αντίστοιχα ισοζύγια θερμότητας.



Σχήμα 1-1: Διάγραμμα διεργασίας για την θερμική αεριοποίηση του άνθρακα προς  $\text{CH}_4$ .

Σημειώνουμε ότι η ολική αντίδραση στους  $920^\circ\text{C}$



$$\Delta H = +10 \text{ kJ/mol} \quad (1-5)$$

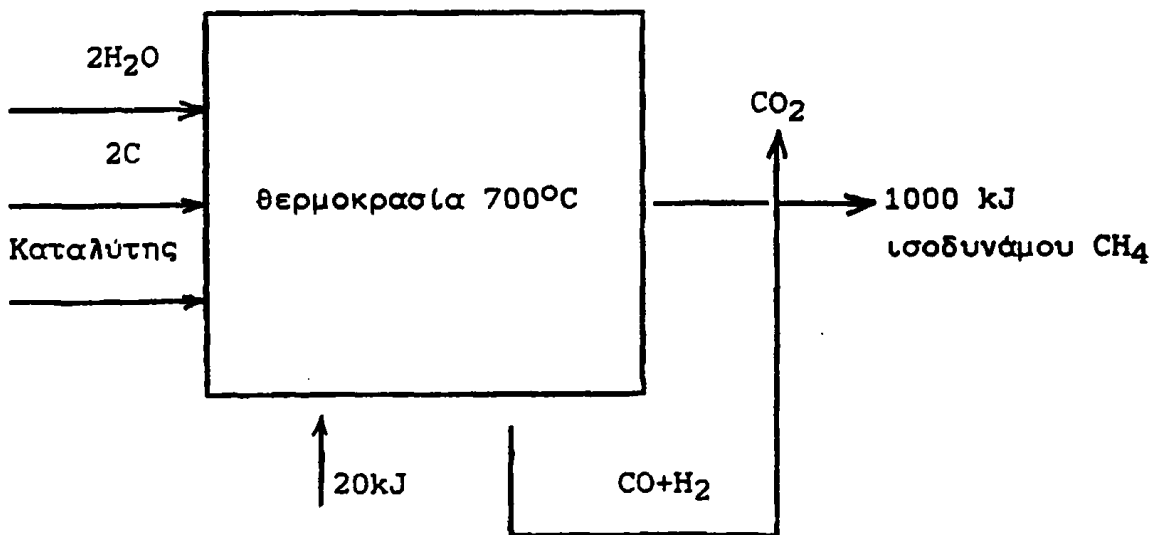


είναι θερμοδυναμικά σχεδόν ουδέτερη όπως προκύπτει από τις σχέσεις (1-1), (1-2) και (1-6),



οι οποίες αθροιζόμενες δίδουν την (1-5).

Η αεριοποίηση του άνθρακα μπορεί να γίνει και καταλυτικά οπότε συμβάλουν στον ίδιο αντιδραστήρα η αεριοποίηση και η αντίδραση "μετατόπισης" του CO προς CO<sub>2</sub>. Ο αντιδραστήρας εργάζεται στην περίπτωση αυτή στους 700°C και σχηματικά η διεργασία φαίνεται στο σχήμα 1-2.



Σχήμα 1-2: Διάγραμμα διεργασίας για την καταλυτική αεριοποίηση του άνθρακα.



Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται διάφορες ενώσεις αλκαλίων ή στοιχείων μεταπτώσεως στους οποίους θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στα επόμενα.

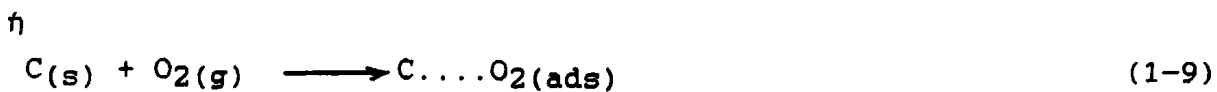
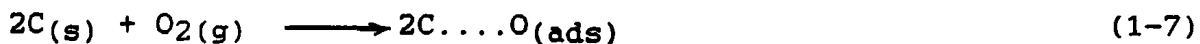
### 1.1.2 Μηχανισμός

Όπως ήδη αναφέραμε στα προηγούμενα η αεριοποίηση του άνθρακα μπορεί να εκτελεσθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά. Θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στον μηχανισμό της μη καταλυτικής αεριοποίησης ενώ στην παράγραφο για τους καταλύτες θα εξετάσουμε τον καταλυτικό μηχανισμό.

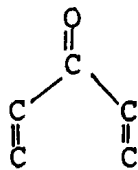
Η αεριοποίηση του άνθρακα περιλαμβάνει αλληλεπίδραση των συστημάτων C-O<sub>2</sub>, C-CO<sub>2</sub>, C-H<sub>2</sub>O και C-H<sub>2</sub>, δηλαδή δράση αερίων επί στερεού. Αναλυτικά οι δράσεις αυτές έχουν ως εξής:

#### Η αντίδραση C-O<sub>2</sub>

Το οξυγόνο προσροφάται συνήθως διϊστάμενο στον άνθρακα και ακολούθως εκροφάται σαν CO με μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub>.



Η προσρόφηση του οξυγόνου σε ατομική μορφή στον άνθρακα έχει εξακριβωθεί με φασματοσκοπία IR οπότε εμφανίζεται η χαρακτηριστική απορρόφηση του καρβονυλίου:



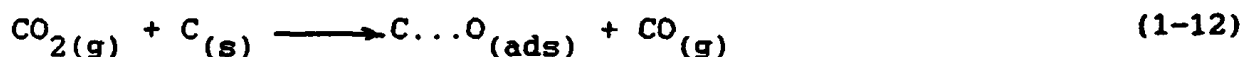
Το προσροφημένο οξυγόνο καλύπτει μόνο μικρό μέρος της θεωρούμενης δραστικής επιφάνεια του άνθρακα.

### Η αντίδραση C-CO<sub>2</sub>

Το CO<sub>2</sub> προσροφάται στον άνθρακα σχηματίζοντας CO



Πιστεύεται ότι ο μηχανισμός της πορείας είναι ο εξής:



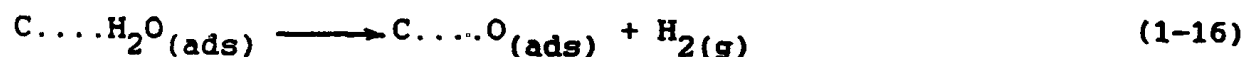
Η αντίδραση (1-12) συμβαίνει γύρω στους 500-600°C ενώ η (1-13) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από κινητικά δεδομένα πιστεύεται ότι και η αντίδραση



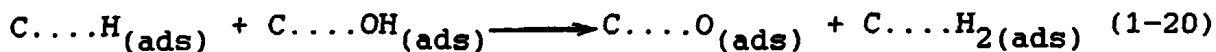
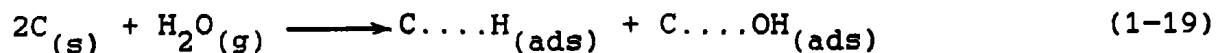
συμβαίνει σε αρκετή έκταση.

### Η αντίδραση C-H<sub>2</sub>O

Για την αντίδραση αυτή έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί. Ο πρώτος είναι:



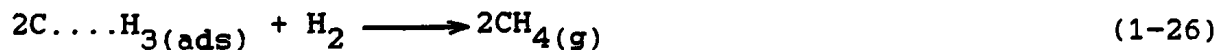
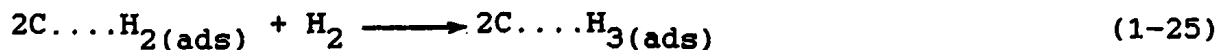
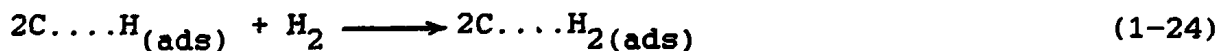
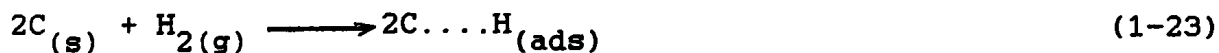
Σύμφωνα με τον δεύτερο το  $H_2O$  προσροφάται διϊστώμενο σε H και OH



Πιστεύεται ότι ο δεύτερος μηχανισμός είναι επικρατέστερος και ότι το σχηματιζόμενο OH δρα σαν ισχυρό οξειδωτικό.

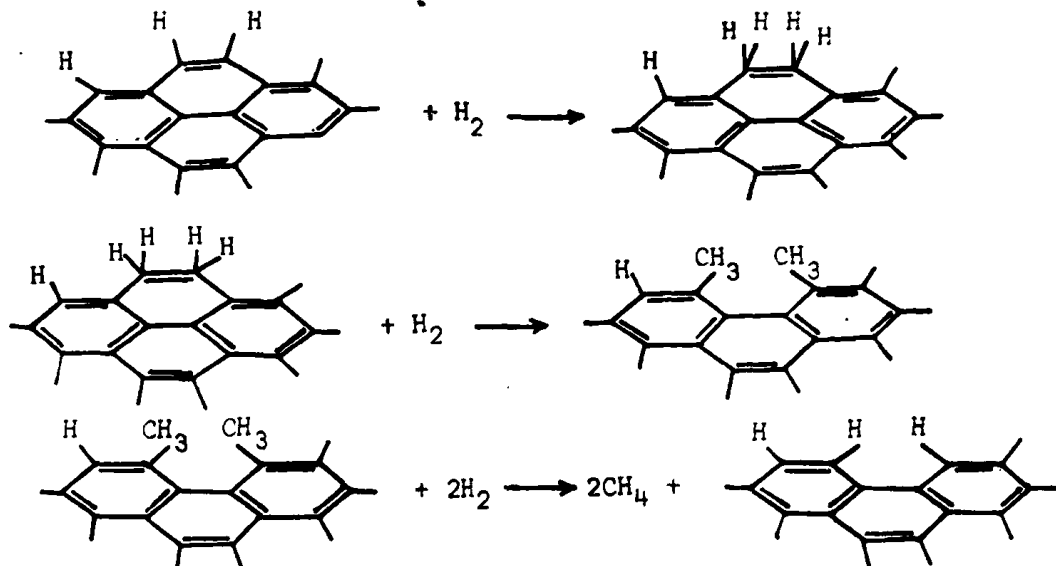
#### Η αντίδραση C-H<sub>2</sub>

Η αντίδραση αυτή είναι σχετικά βραδεία και πιστεύεται ότι περιλαμβάνει τα διαδοχικά στάδια:



Σχηματικά η πορεία μπορεί να παρασταθεί ως εξής:





Το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα από τις παραπάνω αντιδράσεις πιστεύεται ότι είναι το (1-24), (1-25) ή (1-27α,β,γ).

### 1.1.3 Κινητική

Οι ταχύτητες των αντιδράσεων που περιγράψαμε στα προηγούμενα διαφέρουν μεταξύ τους κατά οκτώ τάξεις μεγέθους όπως φαίνεται στον Πίνακα 1-1. Η ταχύτερη από αυτές είναι με οξυγόνο, κατόπιν με  $H_2O$  και  $CO_2$  και τέλος η βραδύτερη με  $H_2$ .

Πίνακας 1-1: Σχετικές ταχύτητες αντιδράσεων αεριοποίησης του άνθρακα σε  $800^{\circ}C$  και  $P=0,1atm$

Αντίδραση	Σχετική ταχύτητα	$E_a$ (kJ/mol)
C-O <sub>2</sub>	$10^5$	200-250
C-H <sub>2</sub> O	3	250-350
C-CO <sub>2</sub>	1	250-400
C-H <sub>2</sub>	$10^{-3}$	50-200

Στον ίδιο πίνακα φαίνονται και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης ανάλογα με το είδος του άνθρακα και τον βαθμό μετατροπής.

Οι σχέσεις που περιγράφουν τις ταχύτητες είναι τυπικές για ετερογενή συστήματα.



Αντίδραση C-O<sub>2</sub>

Ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$R = \frac{k_1 K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (1-28)$$

Η σχέση αυτή γίνεται πρώτης τάξης ως προς το οξυγόνο για μικρές πιέσεις οξυγόνου και μηδενική για μεγάλες πιέσεις.

Αντίδραση C-CO<sub>2</sub>

Ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$R = \frac{k_2 K_{CO_2} P_{CO_2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (1-29)$$

Η σχέση αυτή υπονοεί παρεμπόδιση εκτός από το CO<sub>2</sub> και από το CO. Το γεγονός αυτό υποστηρίζει την άποψη ότι ο μηχανισμός προχωρεί μέσω σχηματισμού CO (βλέπε σχέση 1-14) που προσροφάται στην επιφάνεια.

Αντίδραση C-H<sub>2</sub>O

Ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$R = \frac{k_3 K_{H_2O} P_{H_2O}}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (1-30)$$

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση παρεμποδίζεται σε υψηλές πιέσεις H<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O.

Αντίδραση C-H<sub>2</sub>

Η εξίσωση ταχύτητας είναι:

$$R = \frac{k_4 K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} P_{H_2} \quad (1-31)$$

Η δεύτερης τάξης εξάρτηση από την πίεση του H<sub>2</sub> σημαίνει ότι το βραδύ βήμα του μηχανισμού είναι η αντίδραση του αερίου H<sub>2</sub> με το ήδη προσροφημένο H<sub>2</sub> (σχέσεις 1-24, 1-25 και 1-27).





#### 1.1.4 Καταλύτες

Εχουν γίνει πολλές προσπάθειες να ευρεθούν κατάλληλα στερεά που να δρουν καταλυτικά στην αεριοποίηση του άνθρακα. Ήδη στους ορυκτούς άνθρακες υπάρχουν ορισμένα ανόργανα άλατα, όπως ανθρακικά, που επιταχύνουν την διεργασία. Ο μηχανισμός όμως της δράσης τους, τόσο στα φυσικά συστήματα όσο και σε μοντέλα που μελετώνται στο εργαστήριο, δεν είναι πλήρως γνωστός. Οι καταλύτες που επιδρούν στην αεριοποίηση υπάγονται σε δύο κατηγορίες, στα μέταλλα μετάπτωσης και ενώσεις των αλκαλίων. Θα εξετάσουμε λεπτομερέστερα την δράση των δύο αυτών ομάδων καταλυτών.

#### Μέταλλα μεταπτώσεως

Η αεριοποίηση του C με H<sub>2</sub> προς CH<sub>4</sub> έχει μελετηθεί με διάφορα μέταλλα σαν καταλύτες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 1-2. Από τον Πίνακα αυτό παρατηρούμε ότι στους 496°C το Ru είναι 27 φορές δραστικότερο και το Rh είναι 23 φορές πιο δραστικό από τον Pt. Αυτή η διαφορά βέβαια σχεδόν αντιστρέφεται στους 607°C. Εξ'άλλου παρατηρούμε ότι ο Pb, το Co και το Ni δεν παρουσιάζουν καταλυτική δράση, πράγμα που είναι δύσκολο να εξηγηθεί.

Η αεριοποίηση διαφόρων τύπων ανθράκων με H<sub>2</sub> παρουσιάζει ενέργεια ενεργοποίησης γύρω στα 230 kJ/mol που είναι περίπου ίση με την ενέργεια διασπάσεως του μορίου του H<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι αυτό είναι και το ρυθμιστικό βήμα. Εξ'άλλου ο νόμος ταχύτητας δείχνει εξάρτηση από την τετραγωνική ρίζα της μερικής πίεσης του H<sub>2</sub> πράγμα που συνηγορεί στην υπό διάσταση προσρόφηση του υδρογόνου. Ο μηχανισμός της δράσης πιστεύεται ότι είναι ο εξής:





Πίνακας 1-2: Ταχύτητες σχηματισμού CH<sub>4</sub> κατά την αντίδραση C+H<sub>2</sub> με καταλύτες διάφορα μέταλλα υποστηριζόμενα σε αδρανές υπόστρωμα.

Μέταλλο	%κ.β.	Ταχύτητα σχηματισμού CH <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> . min <sup>-1</sup> . gr <sup>-1</sup> καταλύτη)		
		496°C	552°C	607°C
-	-	0	0,07	5,8
Pt	5	2,7	33	57
Ru	5	73	10	7
Rh	5	62	68	9
Pd	5	0	0	0
Co	5	0	0	0
Ni	5	0	0	0

Περιορισμοί λόγω διάχυσης εμφανίζονται στο σύστημα Pt-H<sub>2</sub> σε υψηλούς βαθμούς μετατροπής.

Εκτός από την αεριοποίηση με H<sub>2</sub> και η αεριοποίηση του άνθρακα με υδρατμό καταλύεται από διάφορα μέταλλα μετάπτωσης αλλά λιγότερο αποτελεσματικά (Πίνακας 1-3). Από αυτόν φαίνεται ότι ο Pt είναι ο πλέον δραστήσιμος καταλύτης, ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η ενέργεια ενεργοποίησης που παρατηρείται για το σύστημα C-H<sub>2</sub>O/Pt είναι περίπου σταθερή και ίση προς 450 kJ/mol που αντιστοιχεί περίπου στην ενέργεια διασπάσεως του μορίου του ύδατος σε OH και H. Από το γεγονός αυτό πιστεύεται ότι το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα είναι η διάσπαση του μορίου του ύδατος.



Πίνακας 1-3: Ταχύτητα αντιδράσεως  $C+H_2O$  με διάφορα μέταλλα σαν καταλύτες.

Μέταλλο	% κ.β.	Ταχύτητα σχηματισμού ( $CO+H_2$ ) σε μίγμα 2,4% $H_2O$ και $P=1atm$				
		524°C	552°C	580°C	607°C	635°C
-	-	0	0,20	0,22	0,65	1,9
Pt	0,8	0,37	1,10	2,80	7,0	15
Ru	0,8	0,41	0,80	2,10	5,3	11
Ni	0,8	0,10	0,43	1,10	2,2	3,1
Co	0,8	-	-	0,22	0,97	1,6
Fe	0,8	-	-	-	0,09	0,26

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι ο καταλύτης για να είναι δραστικός πρέπει να μην συσσωματώνεται με την θέρμανση αλλά να έχει την τάση να διασπείρεται στον άνθρακα και επί πλέον να διατηρεί την αρχική του μορφή χωρίς να υφίσταται οξειδωση όπως π.χ. ο Fe και το Co.

#### Αλκαλικές ενώσεις

Διάφορες ενώσεις των αλκαλίων, όπως ανθρακικά και χλωρικά άλατα, έχει διαπιστωθεί ότι ευνοούν την αεριοποίηση του άνθρακα με υδρατμούς προς  $CO$  και  $H_2$ . Η δράση αυτή φαίνεται στο σχήμα 1-3. Από την σύγκριση της δραστικότητας των ανθρακικών αλκαλίων με το σ.τ. αυτών παρατηρούμε προκύπτει κάποια σχέση μεταξύ των δύο, δηλαδή τα πιο δραστικά έχουν χαμηλότερο σ.τ.

Η δράση άλλων ουσιών στην αεριοποίηση του άνθρακα φαίνεται στον Πίνακα 1-4. Από τον Πίνακα αυτό παρατηρούμε ότι το  $Na_2CO_3$  είναι το περισσότερο δραστικό υλικό.

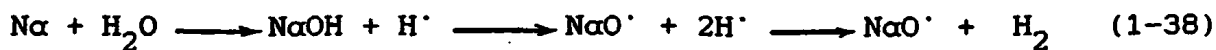
Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την επεξήγηση της καταλυτικής δράσης του  $K_2CO_3$  και του  $Na_2CO_3$ . Ένας από αυτούς τους μηχανισμούς περιλαμβάνει την εξής ακολουθία αντιδράσεων:

- Το  $Na_2CO_3$  ανάγεται σε μεταλλικό Na από τον άνθρακα





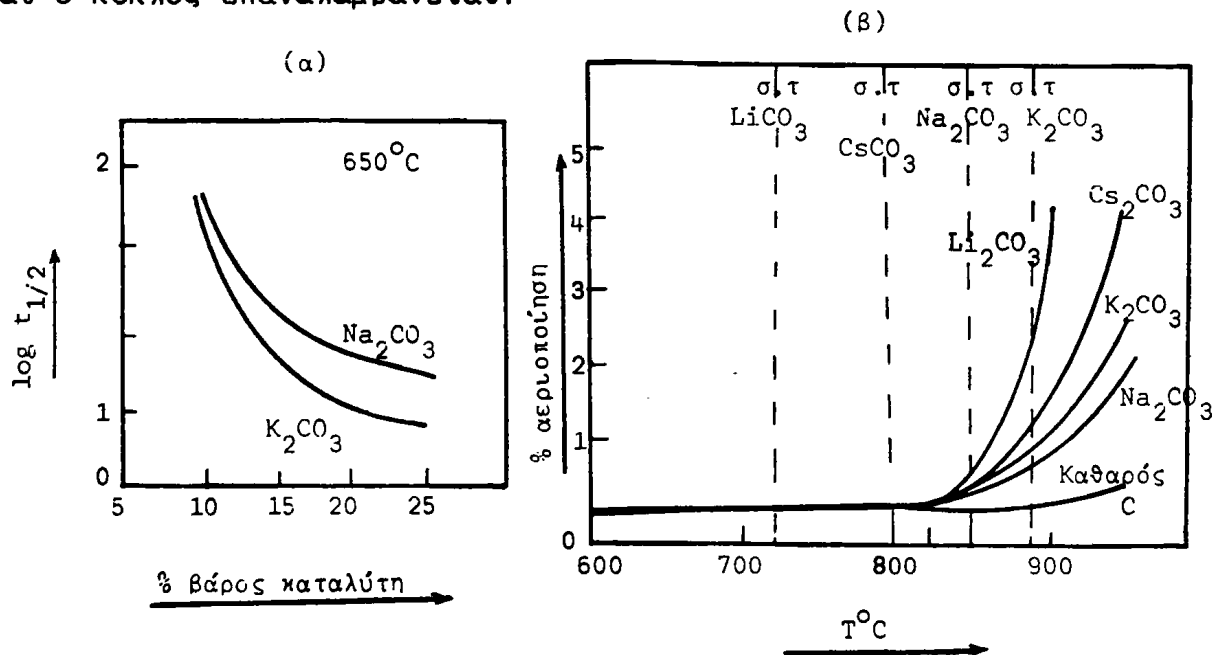
- Το μεταλλικό Na αντιδρά κατόπιν με αέρια μόρια  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  δίνοντας  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$



Το παραγόμενο  $\text{NaO} \cdot$  αντιδρά με  $\text{C}$  δίδοντας  $\text{Na}$  και  $\text{CO}$



και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.



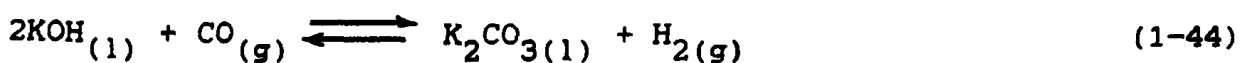
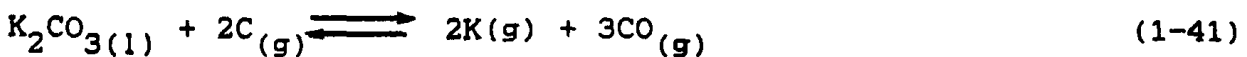
**Σχήμα 1-3:** Επίδραση διαφόρων ανθρακικών αλάτων αλκαλίων στην αεριοποίηση του άνθρακα. α) Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στον χρόνο υποδιπλασιασμού για την αντίδραση  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ . β) Επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό αεριοποίησης του στερεού για την αντίδραση  $\text{C} + \text{CO}_2$ . Σημειώνονται τα σ.τ. των αντιστοιχων αλάτων.



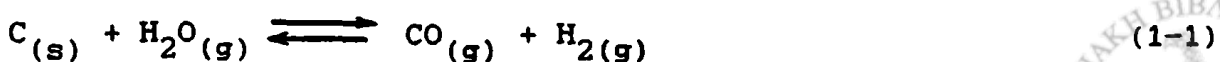
Πίνακας 1-4: Καταλυτική δράση στην αντίδραση αεριοποίησης κώκ με υδρατμούς.

Ατμός (lt/h)	% Διάσπαση ατμού			
	Καθαρό κώκ	κώκ + CaO	κώκ + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	κώκ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	68	84	94	99
10	61	82	91	99
15	56	81	90	98
20	51	78	87	98

Πιστεύεται ότι η ύπαρξη μεταλλικού Na υπό μορφή ατμών, ώστε να αποφεύγεται η συσσωμάτωση, είναι κυρίως υπεύθυνη για την υψηλή δραστηριότητα του συστήματος. Στην μορφή αυτή το Na, όπως και το K, σχηματίζουν με τον άνθρακα φυλλόμορφες στρωματικές ενώσεις της μορφής C<sub>n</sub>M όπου M=K, Na και n=8, 24, 36, 48, 60. Στις ενώσεις αυτές το μέταλλο υπάρχει σαν μορφή δισδιάστατου στρώματος μεταξύ των φύλλων του άνθρακα. Πιστεύεται ότι τέτοιες ενώσεις υπεισέρχονται στον μηχανισμό μετατροπής, όπως φαίνεται στην ακολουθία αντιδράσεων:



και συνολικά



Παρόμοιος μηχανισμός έχει προταθεί και κατά την επίδραση βάσεων στην αεριοποίηση. Η διαδικασία στην περίπτωση αυτή αρχίζει με την αντίδραση:



που στην συνέχεια ακολουθείται από τις αντιδράσεις (1-41), (1-42) και (1-43).

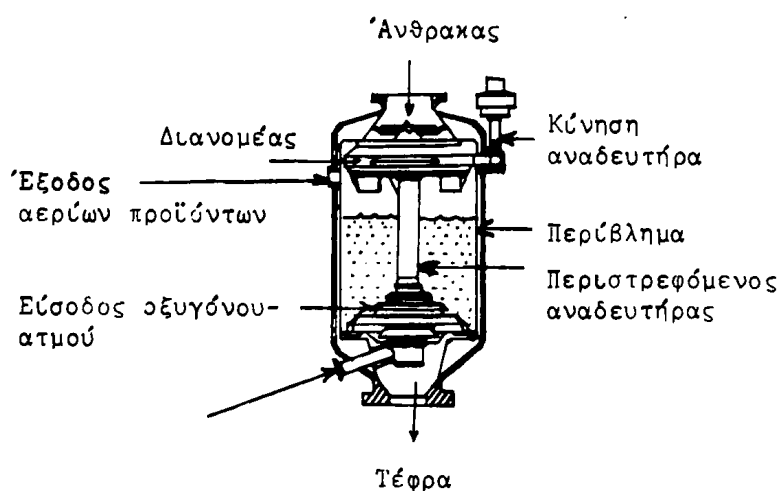
Δηλητήρια των καταλυτών είναι διάφορες θειούχες ενώσεις που υπάρχουν συχνά στους ορυκτούς άνθρακες.

### 1.1.5 Η μονάδα

Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται για την αεριοποίηση του άνθρακα είναι, όπως αναφέραμε στην αρχή, κυρίως τριών ειδών:

- Η μέθοδος Lurgi κινούμενης κλίνας
- Η μέθοδος Winkler ρευστοποιημένης κλίνας και
- Η μέθοδος Koppers-Totzek διασκορπισμού λεπτόκοκκου άνθρακα.

Κατά τη μέθοδο Lurgi (σχήμα 1-4) ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με άνθρακα ορισμένης διαμέτρου από το επάνω μέρος ενώ κατ'αντιρροή διοχετεύεται οξυγόνο και υδρατμός. Το σύστημα

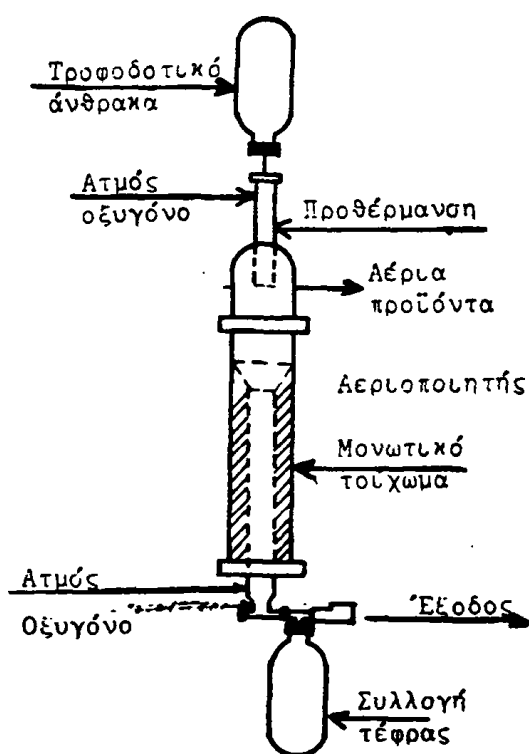


Σχήμα 1-4: Αντιδραστήρας Lurgi υψηλής πίεσης για αεριοποίηση του άνθρακα.



βρίσκεται υπό πίεση 300 psi ( 20 atm) και αναδεύεται. Τα παραγόμενα αέρια διαφεύχουν από το επάνω μέρος του αντιδραστήρα ενώ η κλίνη κινείται συνεχώς προς τα κάτω όπου και διαφεύγει η στάχτη.

Η μέθοδος Winkler βασίζεται σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Οι διαστάσεις της κλίνης είναι 4-5 μέτρα διάμετρος και 15-20 μέτρα ύψος, τροφοδοτείται δε με κονιοποιημένο άνθρακα ορισμένου διαμέτρου ( 8mm) (σχήμα 1-5). Ο αέρας ή οξυγόνο και ατμός διοχετεύονται από το επάνω και κάτω μέρος του αντιδραστήρα.



Σχήμα 1-5: Αντιδραστήρας Winkler για αεριοποίηση του άνθρακα.

Η μέθοδος Koppers-Totzek βασίζεται στον διασκορπισμό λεπτοκόκκου άνθρακα και λειτουργεί υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας. Ο θάλαμος αεριοποίησης είναι ένας οριζόντιος κύλινδρος με μια κύρια έξοδο των αερίων στο κέντρο. Άνθρακας, οξυγόνο και ατμός διοχετεύονται από αντίθετες πλευρές του κυλίνδρου προκαλώντας



υψηλό βαθμό τυρβώδους ανάδευσης.

Τέλος υπάρχουν μονάδες που συνδυάζουν κάποια από τις παραπάνω μεθόδους με την χρήση καταλυτών, όπως  $K_2CO_3$  κλπ. Στον Πίνακα 1-5 δίνονται τα κυριώτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας των αντιδράσεων-μεθόδων Lurgi, Winkler και Koppers-Totzek αεριοποιημένου άνθρακα.

Πίνακας 1-5: Σύγκριση μονάδων αεριοποίησης του άνθρακα.

	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek
Τύπος κλίσης	Σταθερή	Ρευστοποιημένη	Σε αιώρηση
Πίεση (atm)	20	1	1
Απομάκρυνση τέφρας	Ξηρή	Ξηρή	Ξηρή
Τροφοδοσία αερίων	$O_2$ +ατμός	$O_2$ +ατμός	$O_2$ +ατμός
Μέγεθος άνθρακα	0,5x2,5cm	0,8cm	200mesh
Σύνθεση αερίων % κ.ο.			
CO <sub>2</sub>	30	16	13
CO	16	44	51
H <sub>2</sub>	43	36	34
CH <sub>4</sub>	9	1	-

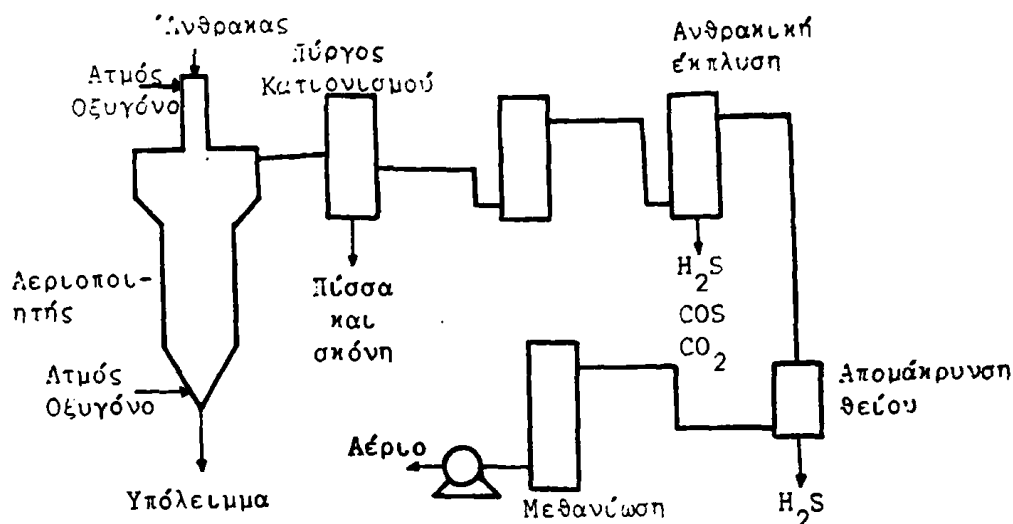
Πάντως σημειώνεται ότι οι τεχνολογίες που αναφέρθηκαν παραπάνω υφίστανται συνεχή βελτίωση σε συνδυασμό με το αυξημένο ενδιαφέρον για την αεριοποίηση του άνθρακα. Στο σχήμα 1-6 δίδεται ένα γενικευμένο τεχνολογικό διάγραμμα ροής για την αεριοποίηση του άνθρακα με ατμό ή  $H_2$  και των σταδίων που ακολουθούνται έως την λήψη των τελικών προϊόντων.

### 1.2. Η υδροποίηση του άνθρακα

Οι προσπάθειες υδροποίησης του άνθρακα άρχισαν την δεκαετία του 1930 από τον Bergius και για ένα χρονικό διάστημα κατά την διάρκεια του 2ου Παγκόσμιου Πολέμου η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υγρών καυσίμων σε βιομηχανική







**Σχήμα 1-6:** Τεχνολογικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή συνθετικού αερίου από άνθρακα.

κλίμακα. Μετά τον πόλεμο και την ανακάλυψη άφθονων και φθηνών πηγών αργού πετρελαίου η μέθοδος έχασε το εμπορικό της ενδιαφέρον. Μετά την αύξηση όμως της τιμής του αργού πετρελαίου (1973) και την επικείμενη εξάντληση των αποθεμάτων του το ενδιαφέρον για παραγωγή υγρών καυσίμων από ορυκτούς άνθρακες αναζωπυρώθηκε. Μέχρι το 1980 η πρόοδος των προσπαθειών αυτών έχει ως εξής:

- Εως 1960, εργαστηριακά πειράματα, παραγωγή 20 lt/ημέρα.
- 1960-1977, μεγάλης κλίμακας εργαστηριακά πειράματα, παραγωγή 1500 lt/ημέρα.
- 1977-1980, Pilot plants, 270.000 lt/ημέρα.

Στον Πίνακα 1-6 δίδονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά στοιχεία διαφόρων τύπων εγκαταστάσεων για υγροποίηση, δηλαδή μετατροπή του ορυκτού άνθρακα, με την προσθήκη  $H_2$ , σε υδρογονάνθρακες.

Σε όλες τις διεργασίες του Πίνακα 1-6 κοινά χαρακτηριστικά είναι: α) Η υψηλή απαίτηση σε υδρογόνο, β) αρχική υγροποίηση μέρους του άνθρακα, και γ) επανακύκλωση στον αντιδραστήρα για περαιτέρω υδρογόνωση των προϊόντων. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται προϊόντα που περιέχουν μεγάλο ποσοστό από πολυκυρηνικούς υδρογονάνθρακες και αρκετό θείο και άζωτο που πρέπει να απομακρυνθεί πριν την τελική χρήση του προϊόντος.

Από τα διάφορα είδη του άνθρακα την μεγαλύτερη απόδοση σε



Πίνακας 1-6: Διάφοροι τύποι μονάδων για την υγροποίηση του άνθρακα.

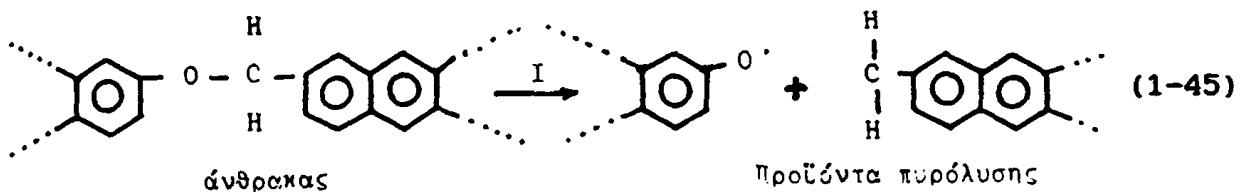
Διεργασία	Τύπος αντιδραστήρα	Καταλύτης	Θερμ οC	P atm	Κύρια χαρακτηριστικά της διεργασίας
Τύπου Bergius- ένα στάδιο για υγροποίηση κ' υδρογόνωση	Αναθευόμενος αντιδραστήρας αυθενούς λειτουργίας	Οξείδια του σιδήρου	465	200	Ο καταλύτης απορρίπτεται
Τύπου SRC (Solvent Reflined Coal) Ένα στάδιο για υγροποίηση και υδρογόνωση, ανακύκλωση του υγρού προϊόντος	Αυλωτός αντιδραστήρας	Ανόργανα άλατα του ορυκτού άνθρακα	450	140	Δεν προστίθεται επί πλεον καταλύτης
Τύπου H-Coal. Ένα ή περισσότερα στάδια. Υγροποίηση και υδρογόνωση του υγρού προϊόντος στον ίδιο αντιδραστήρα	Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης	CoO, MoO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	200	Υγροποίηση και υδρογόνωση στο ίδιο στάδιο-ταχεία γήρανση του καταλύτη
Τύπου EDS (Exxon Donor Solvent) Πρώτο στάδιο η υγροποίηση παρουσία πλούσιου δότη σε υδρογόνο. Δεύτερο στάδιο υδρογόνωση του υγρού προϊόντος	Πρώτο στάδιο αυλωτός αντιδραστήρας. Δεύτερο στάδιο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης	Στο 1ο στάδιο ανόργανα άλατα του άνθρακα. Στο 2ο στάδιο CoO-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	120	Παρουσία πλούσιου δότη σε υδρογόνο, όπως τετραλίνη, δίνει υγρά προϊόντα. Εκλεκτική υδρογόνωση στο δεύτερο στάδιο. Διάρκεια ζωής του καταλύτη μεγάλη

υγρά προϊόντα παρουσιάζουν οι καλής ποιότητας άνθρακες και την φτωχότερη απόδοση οι λιγνίτες. Τα προϊόντα που λαμβάνονται διακρίνονται στο διαλυτό στο εξάνιο κλάσμα (πετρελαϊκοί υδρο/κες), το διαλυτό στο βενζόλιο κλάσμα (ασφαλτένια) και το διαλυτό σε πυριδίνη κλάσμα (ασφαλτόλες).

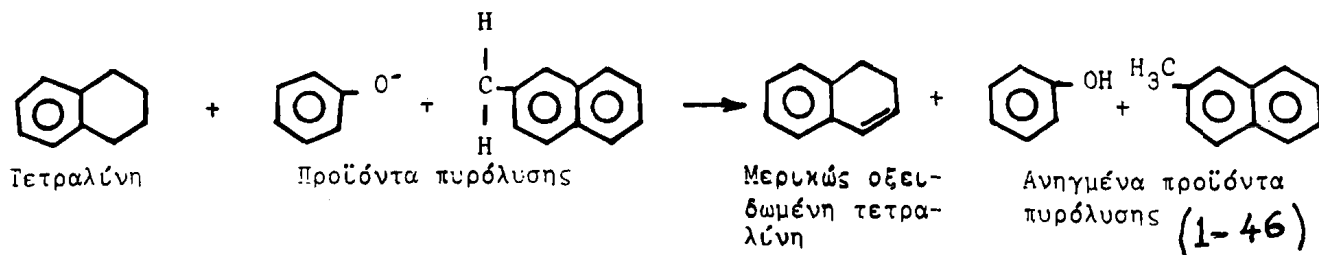
Σαν πρώτο στάδιο της υγροποίησης θεωρείται η πυρολυτική διάσπαση των δεσμών C-C, που όπως και στην αεριοποίηση, δημιουργεί ελεύθερες μονάδες συγγενείας που μπορούν να προσροφήσουν υδρογόνο. Η πρώτη αυτή πυρολυτική διάσπαση, όπως και στην αεριοποίηση του άνθρακα, ευνοείται από αλκαλικά άλατα που περιέχει ο άνθρακας ενώ η ακολουθούσα υδρογόνωση ευνοείται από χαρακτηριστικούς καταλύτες οξειδία CoO και MoO<sub>3</sub> υποστηριζόμενα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι καταλύτες αυτοί υποβοηθούν τόσο την αποθείωση όσο και την απαζώτωση του προϊόντος μετατρέποντας το S και N σε πτητικά H<sub>2</sub>S και NH<sub>3</sub>. Τα χρησιμοποιούμενα σαν καταλύτες οξειδία υφίστανται θείωση κατά την διάρκεια της διεργασίας. Για το λόγο αυτό ο καταλύτης διατίθεται συχνά στο εμπόριο υπό μορφή σουλφιδίων.

Η δράση του καταλύτη είναι να διευκολύνει την μεταφορά υδρογόνου σε ακόρεστες οργανικές ενώσεις που λαμβάνονται από την αρχική πυρόλυση. Η προσθήκη τετραλίνης (1,2,3,4 τετραυδροναφθαλίνης) στην μέθοδο EDS έχει σαν σκοπό να αποδόσει υδρογόνο που θα υδρογονώσει τις ακόρεστες μονάδες συγγενείας. Η τετραλίνη υφίσταται ταυτόχρονα μερική μετατροπή σε ναφθαλίνη, και αφού υδρογονωθεί με την βοήθεια του καταλύτη σε τετραλίνη επαναφέρεται στην διαδικασία κ.ο.κ. Ο κύκλος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μπορεί να προσεγγισθεί σύμφωνα με τις επόμενες αντιδράσεις:

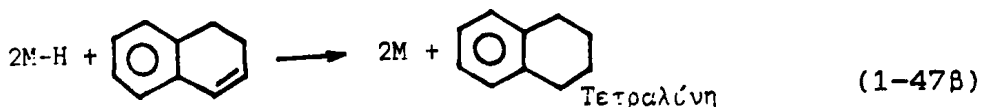
### 1. Πυρόλυση με τη βοήθεια θέρμανσης



2. Υδροχόνωση προϊόντων πυρόλυσης με τη βοήθεια τετραλίνης

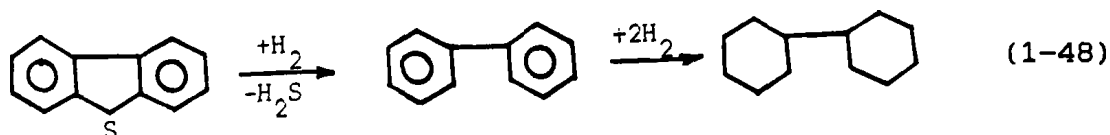


3. Υδροχόνωση της μερικής οξειδωμένης τετραλίνης με υδροχόνο προσροφημένο στον καταλύτη

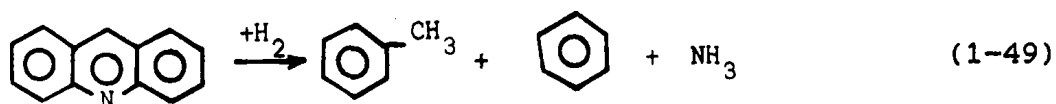


κ.ο.κ. επανάληψη των βημάτων (1-46) και (1-47α,β).

Στην περίπτωση που ο άνθρακας περιέχει και θελο τότε αυτό υδρογονώνεται προς  $\text{H}_2\text{S}$  και απομακρύνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις



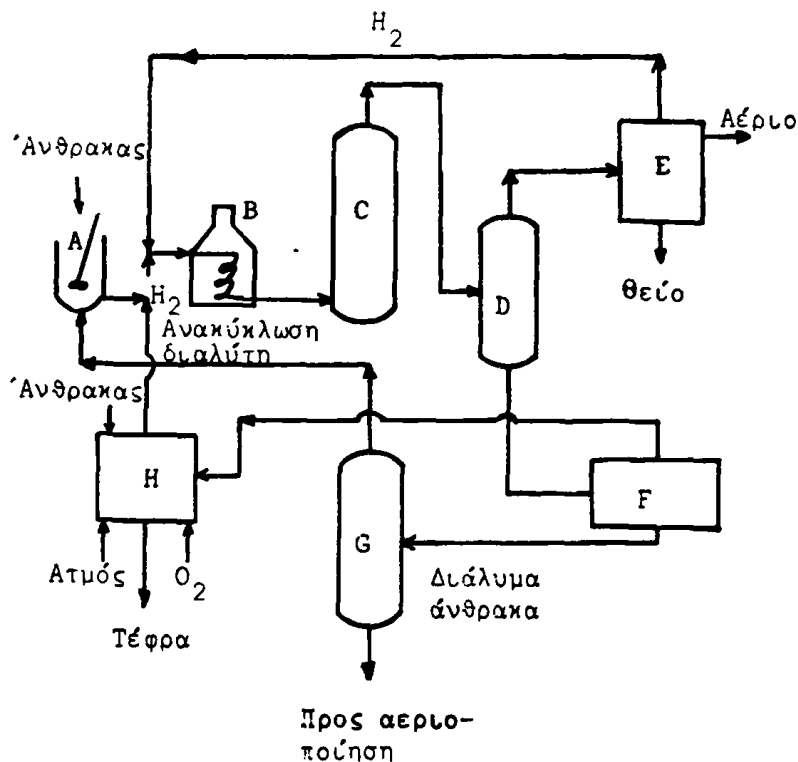
Αν ο άνθρακας περιέχει άζωτο αυτό απομακρύνεται υπό μορφή  $\text{NH}_3$ .



Γενικά η απαζώτωση είναι περισσότερο προβληματική από την αποθειωση. Ο λόγος είναι η ισχύς του δεσμού C-N για την διάσπαση του οποίου δεν υπάρχουν γνωστοί καταλύτες όπως υπάρχουν για τον δεσμό C-S οι σουλφωμένες μορφές των οξειδίων του Mo.

Στα σχήματα 1-7, και 1-8 φαίνονται διαγραμματικά οι διεργασίες SRC και EDS του Πίνακα 1-6 που χρησιμοποιούνται για υδροχόνωση άνθρακα.





**Σχήμα 1-7:** Διάγραμμα μεθόδου SRC για την υγροποίηση του άνθρακα A-μίγμα τροφοδοσίας, B-προθέρμανση 430°C, C-αντιδραστήρας, D-διαχωρισμός αερίων, E-αποθείωση του αερίου και λήψη H<sub>2</sub>S, F-διαχωρισμός υγρών-στερεών, G-παραλαβή διαλύτη, H-μονάδα αεριοποίησης του άνθρακα.

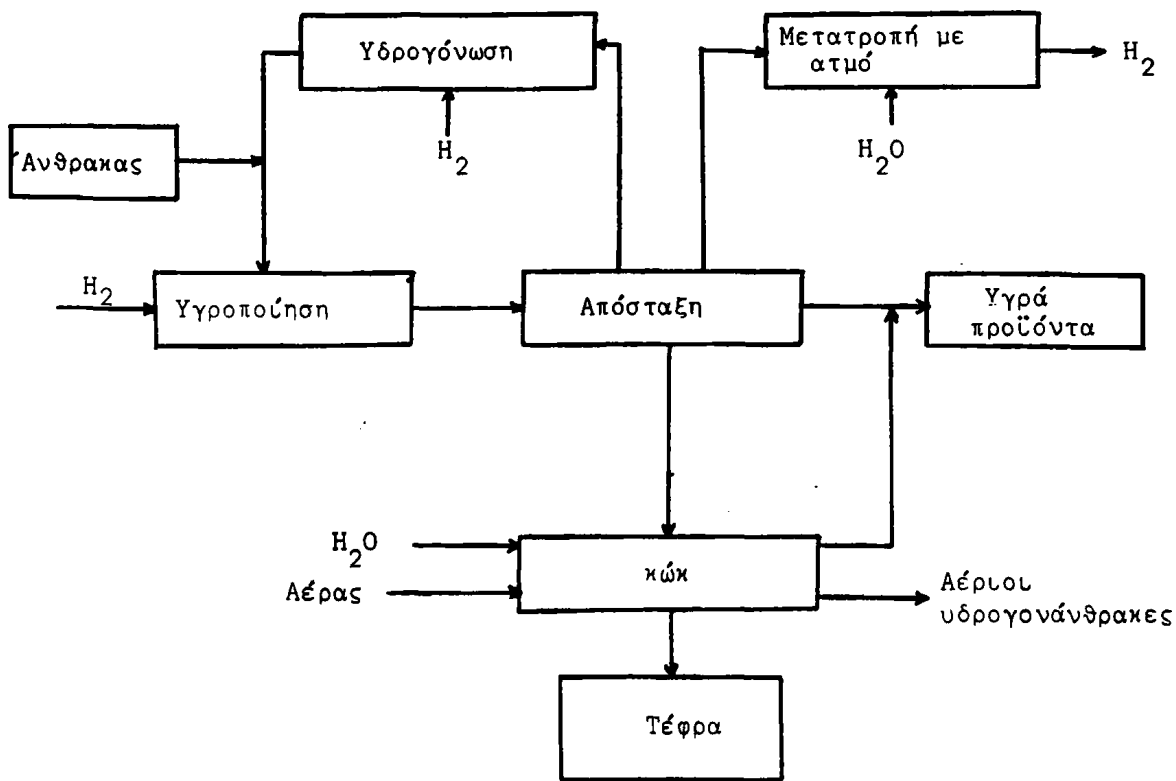
Κατά την μέθοδο SRC (σχήμα 1-7) κονιοποιημένος άνθρακας αναμιγμένος με υδρογονάνθρακες (A) από τα προϊόντα υγροποίησης, αναμιγνύεται με H<sub>2</sub> και αφού προθερμανθεί (B) διοχετεύεται στον αντιδραστήρα (C) που λειτουργεί υπό πίεση 140atm και T=450°C.

Εκεί ο άνθρακας υδρογονώνεται μερικώς και το μίγμα (H<sub>2</sub>+C+C<sub>χ</sub>H<sub>ψ</sub>) διαχωρίζεται (D) σε αέρια και μίγμα στερεού C και υγρών υδρογονανθράκων (F). Το αέριο μίγμα υφίσταται αποθείωση (E) και το παραμένον H<sub>2</sub> επανακυκλώνεται. Το ρευστό-στερεό μίγμα διαχωρίζεται (F) σε στερεό άνθρακα που τροφοδοτεί μονάδα αεριοποίησης (H) για παραγωγή H<sub>2</sub>. Οι υγροί υδρογονάνθρακες επανακυκλώνονται στο σύστημα (C) για περαιτέρω υδρογόνωση ενώ παραμένει ένα υπόλειμα άνθρακα με σ.τ. 175-200°C.

Κατά την μέθοδο EDS (σχήμα 1-8) ο κονιοποιημένος άνθρακας υφίσταται υγροποίηση σε αυλωτό αντιδραστήρα παρουσία H<sub>2</sub> και ενός

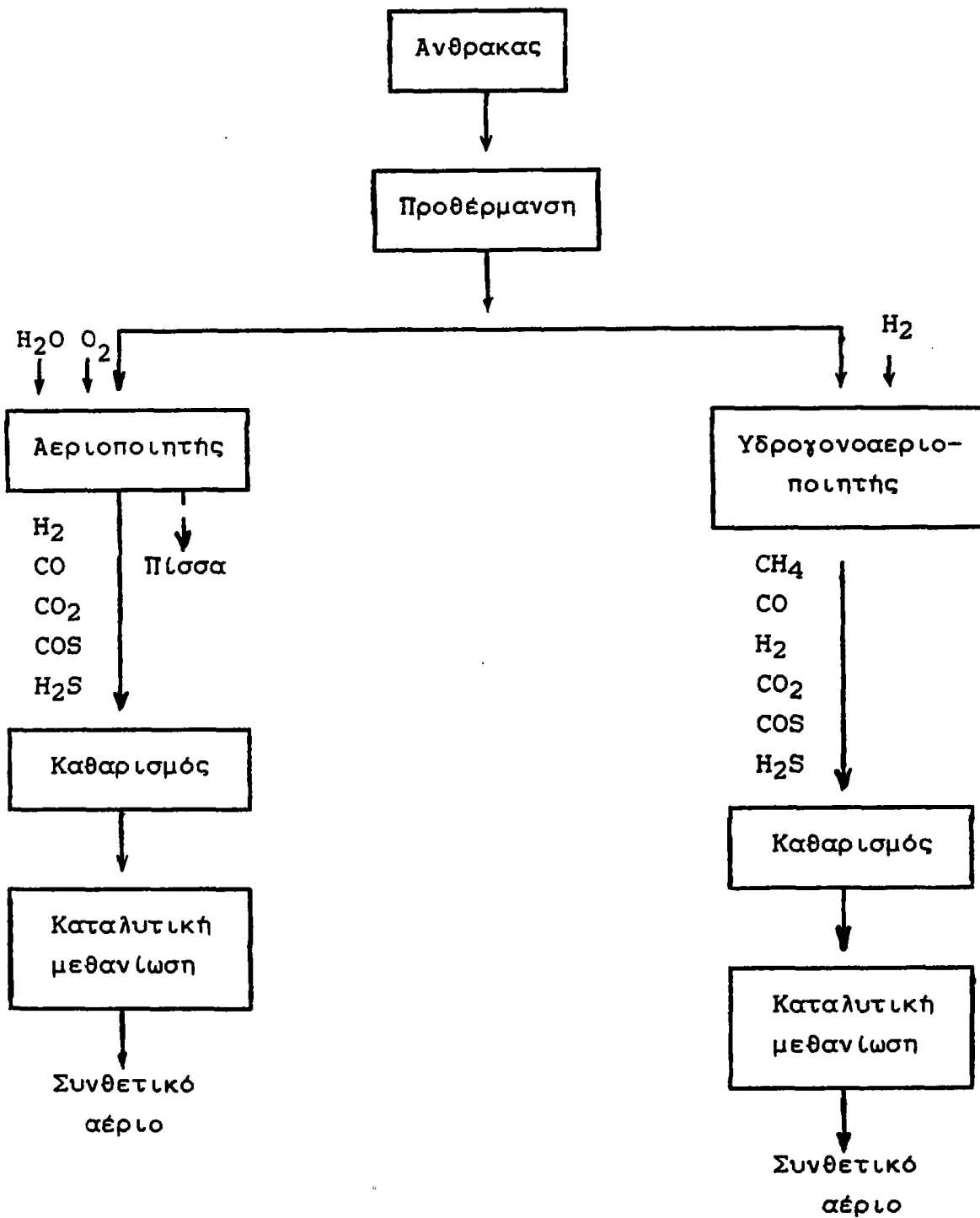


διαλύτη - δότη  $H_2$  όπως τετραλίνη. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε  $P=100-200\text{atm}$  και  $T=200-450^\circ\text{C}$ . Τα προϊόντα διαχωρίζονται με απόσταξη από τον διαλύτη που υφίσταται υδρογόνωση και επανακύκλωση. Τα υγρά προϊόντα απομακρύνονται τα δε αέρια υφίστανται μετασχηματισμό με ατμό (reforming) προς  $H_2$ . Αεριοποίηση υφίσταται επίσης το στερεό υπόλειμμα της απόσταξης (κώκ) δίνοντας υδρογονάνθρακες και τέφρα.



Σχήμα 1-8: Υγροποίηση του άνθρακα με την μέθοδο EDS.





Σχήμα 1-6: Διεργασίες για την παραγωγή συνθετικού αερίου από άνθρακα με  $H_2O + O_2$ .



### 1.3. Η σύνθεση Fischer-Tropsch

Με τον όρο σύνθεση Fischer-Tropsch (FT) εννοούμε την παρασκευή υδρογονανθράκων και αλκοολών από CO και H<sub>2</sub> όπως φαίνεται στον Πίνακα 1-7.

Πίνακας 1-7: Προϊόντα σύνθεσης Fischer-Tropsch.

Μεθάνιο	$3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Παραφίνες	$(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2$
Ολεφίνες	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
Μεθανόλη	$2\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Ανώτερες αλκοόλες	$2n\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

Η σύνθεση υδρογονανθράκων από CO και H<sub>2</sub> ανακαλύφθηκε από τους Fischer και Tropsch στις αρχές του αιώνα μας και χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλη έκταση στην Γερμανία κατά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, μαζί με την μέθοδο Bergius υδροποίησης του άνθρακα, για την παραγωγή πετρελαίου και βενζίνης. Μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο η ύπαρξη φθηνού πετρελαίου είχε σαν αποτέλεσμα να ανασταλεί το ενδιαφέρον και οι προσπάθειες για βελτίωση και επέκταση της μεθόδου. Μόνο στην Νότια Αφρική λόγω ειδικών συνθηκών δημιουργήθηκε στο διάστημα αυτό ένα συγκρότημα εμπορικής κλίμακας, το SASOL για παραγωγή υγρών υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων.

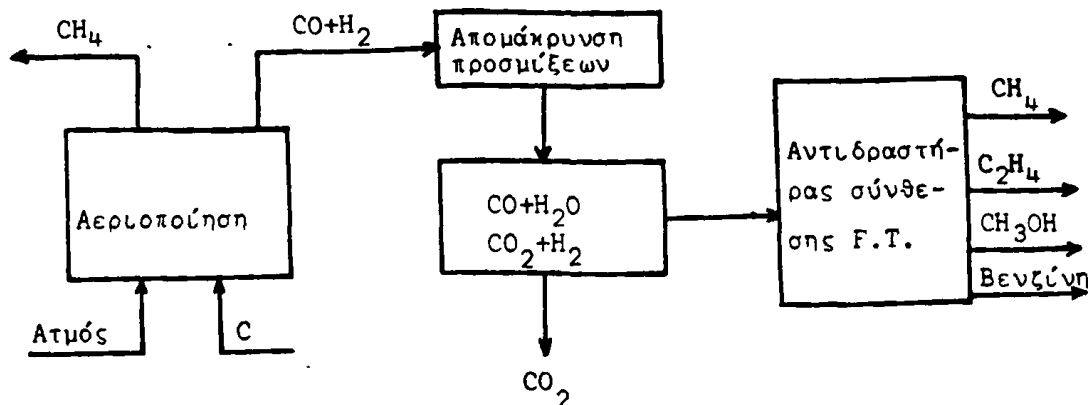
Μετά το 1973 και την αύξηση των τιμών πετρελαίου, και εν όψη των εξαντλούμενων αποθεμάτων πετρελαίου, σε αντίθεση με τα σχετικά μεγάλα κοιτάσματα άνθρακα, επαναζωπυρώθηκε το ενδιαφέρον για παρόμοιες συνθέσεις.

Γενικά στη σύνθεση FT χρησιμοποιείται CO και H<sub>2</sub> που προέρχεται από την αεριοποίηση του άνθρακα που εξετάσαμε στα προηγούμενα. Μια τέτοια μονάδα φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 1-9.

Το μίγμα CO+H<sub>2</sub> διοχετεύεται στον αντιδραστήρα FT σε τέτοιες αναλογίες (Πίνακας 1-7) και τέτοιους καταλύτες ώστε να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν. Γενικά τα προϊόντα που είναι δυνατόν







Σχήμα 1-9: Διάγραμμα σύνθεσης FT από προϊόντα αεριοποίησης του άνθρακα.

να ληφθούν από σύνθεση FT ανήκουν σε μια από τις επόμενες κατηγορίες:

- Μεθάνιο
- Υδρογονάνθρακες
- Αλκοόλες

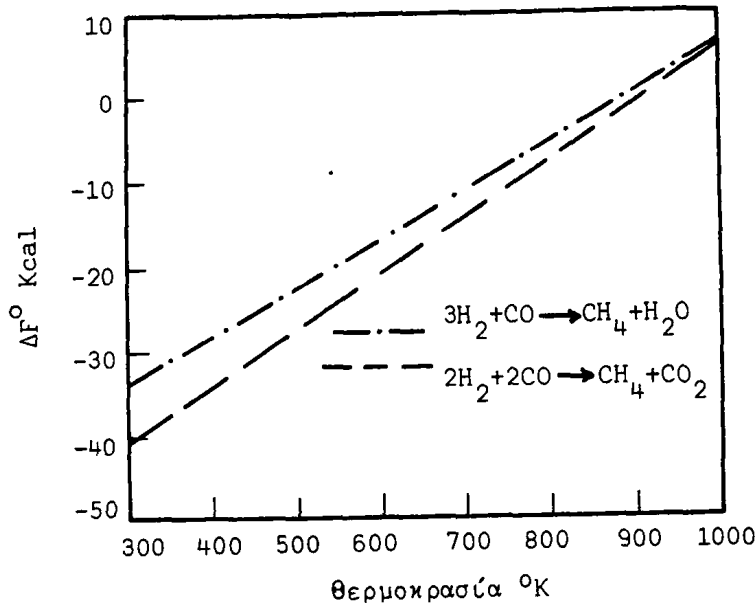
Κάθε ένα από τα προϊόντα αυτά απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες. Θα εξετάσουμε τις δύο πρώτες από αυτές τις περιπτώσεις επειδή παρουσιάζουν το μεγαλύτερο σχετικά ενδιαφέρον σαν πηγές καυσίμων.

### 1.3.1. Παραγωγή CH<sub>4</sub>

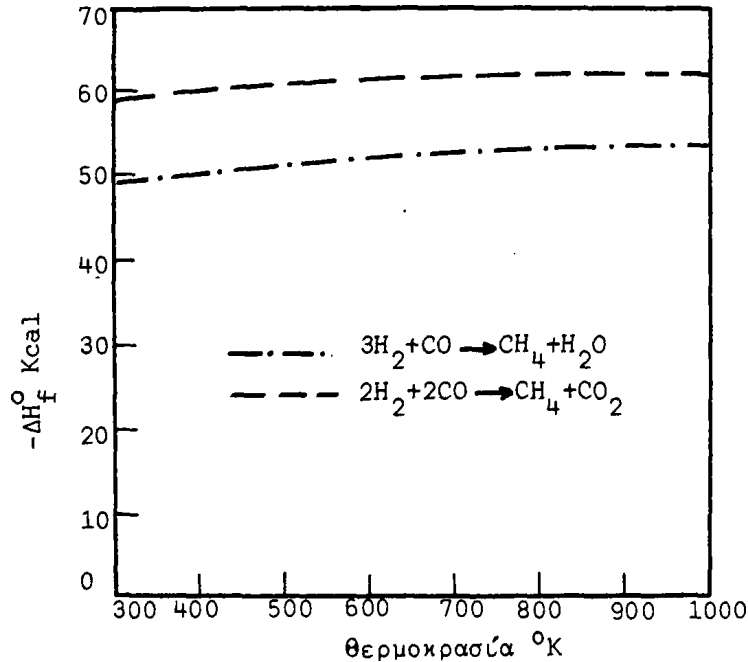
#### 1.3.1.1. Θερμοδυναμική ισορροπία

Η σύνθεση CH<sub>4</sub> από CO και H<sub>2</sub> είναι δυνατή επειδή η τιμή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του είναι αρνητική σε συμβατικές θερμοκρασίες όπως φαίνεται στο σχήμα 1-10 και μηδενίζεται γύρω στους 900°K. Στο σχήμα 1-11 φαίνεται επίσης η μεταβολή της θερμότητας αντιδράσεως για την σύνθεση CH<sub>4</sub> σε διάφορες αναλογίες CO και H<sub>2</sub>. Στα ίδια σχήματα δίδονται και οι αντίστοιχες τιμές για διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την μεθανίωση. Επειδή οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες, η ισορροπία τους μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα με την αύξηση θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1-12, αλλά τότε η ταχύτητα της διεργασίας είναι πολύ βραδεία.



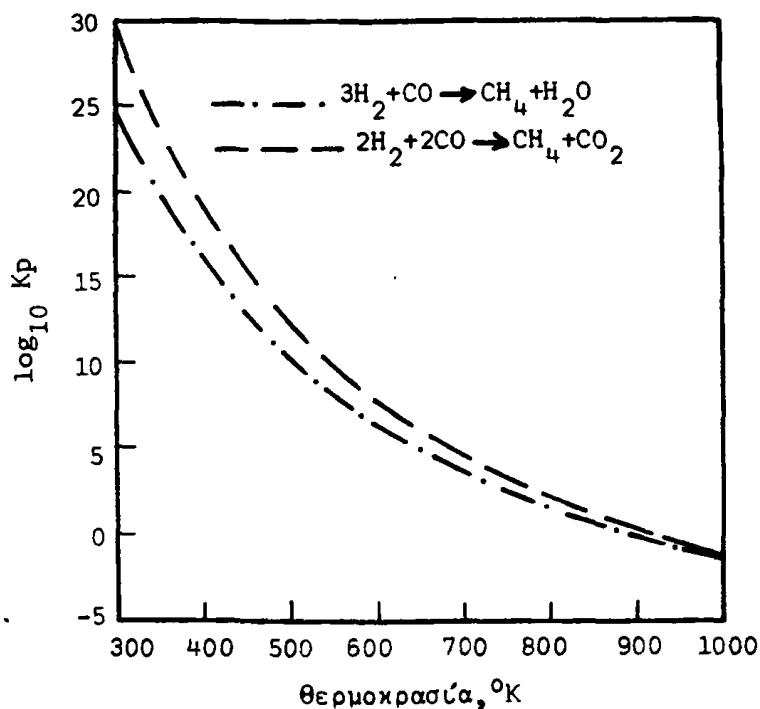


Σχήμα 1-10: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta F^\circ$ ) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις σημειωμένες αντιδράσεις.



Σχήμα 1-11: Μεταβολή της θερμότητας ( $\Delta H_f^\circ$ ) των σημειούμενων αντιδράσεων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.





**Σχήμα 1-12:** Μεταβολή των σταθερών ισορροπίας ( $\log_{10}K$ ) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις σημειούμενες αντιδράσεις.

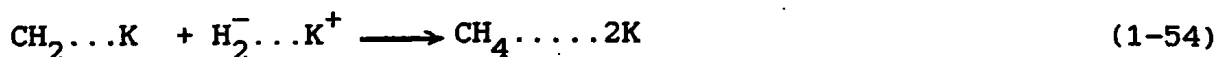
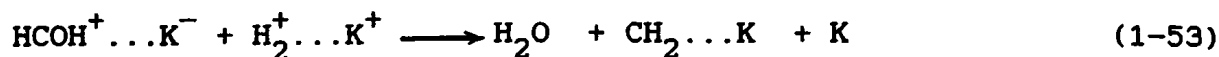
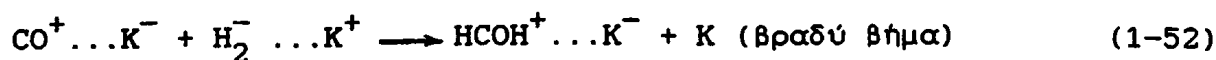
Για να επιτευχθεί ικανοποιητική ταχύτητα χρησιμοποιούνται καταλύτες τους οποίους θα εξετάσουμε λεπτομερώς στα επόμενα.

### 1.3.1.2 Μηχανισμός

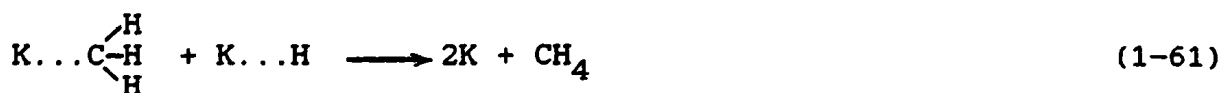
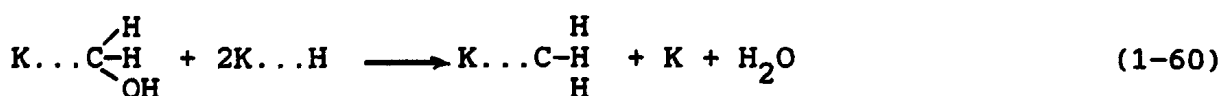
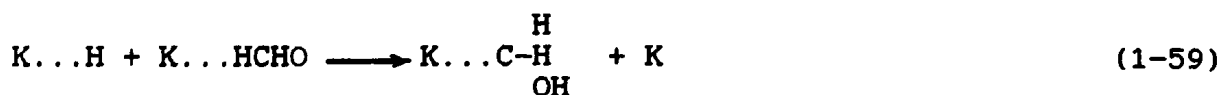
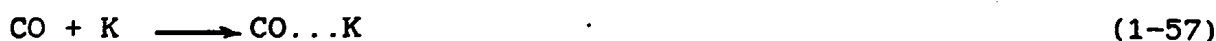
Οι Fischer και Tropsch πρότειναν ότι η διεργασία προχωρεί μέσω σχηματισμού καρβιδίων. Η υπόθεση αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι τα μέταλλα Fe, Co και Ni που είναι δραστικά σαν καταλύτες αντιδρούν με C σχηματίζοντας καρβίδια. Κατόπιν όμως έγινε φανερό ότι και άλλα μέταλλα που δεν σχηματίζουν καρβίδια είναι δραστικοί καταλύτες και σαν αποτέλεσμα η θεωρία αυτή εγκαταλείφθηκε.

Προς το παρόν υπάρχουν δύο επικρατέστερες θεωρίες, που παραδέχονται ότι κατ'αρχήν σχηματίζεται το ενδιάμεσο HCHO, αλλά στη συνέχεια διαφοροποιούνται. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία ο μηχανισμός είναι ο εξής:





Σύμφωνα με την δεύτερη θεωρία ο μηχανισμός προχωρεί με τα εξής βήματα:



Στις παραπάνω αντιδράσεις καταλύτης K είναι κάποιο μέταλλο, οι δε μηχανισμοί που αναφέρθηκαν βασίζονται σε φάσματα IR τα οποία δίδουν στοιχεία για την φύση των δεσμών μετάλλου και προσροφημένων μορίων.

### 1.3.1.3 Κινητική

Πειράματα κινητικής τα οποία έχουν γίνει σε διάφορες



συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με διάφορους καταλύτες και σε διαφορετικούς αντιδραστήρες δίδουν διάφορα αποτελέσματα.

Σε αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς ροής σε  $P=1\text{atm}$  και  $T=300-350^\circ\text{C}$  με καταλύτη Ni υποστηριζόμενο σε γή διατόμων και λόγω μερικών πιέσεων  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}=1,2/4$  η ταχύτητα σχηματισμού  $\text{CH}_4$  βρέθηκε ότι υπακούει στην σχέση

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})^4} \quad (1-62)$$

Προκύπτει δηλαδή ότι το  $\text{CO}$ , όπως και το  $\text{CH}_4$  καθώς και το  $\text{CO}_2$ , που εμφανίζεται σαν παραπροϊόν, παρεμποδίζουν την διεργασία.

Σε καταλύτη Ru η σχέση ταχύτητας βρέθηκε

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}^{0,13}} \quad (1-63)$$

δείχνοντας ξανά την επιβραδυντική δράση του  $\text{CO}$ .

Πάντως τα περισσότερα κινητικά δεδομένα φαίνεται ότι υπακούουν στην σχέση

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0,5}}{1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4}} \quad (1-64)$$

Η σχέση αυτή ανάγεται στην μορφή

$$R_{\text{CH}_4} = k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0,5} \quad (1-65)$$

αν οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου και του μεθανίου είναι αρκετά μικρές.



### 1.3.1.4 Οι καταλύτες

Οι δραστικοί καταλύτες για την σύνθεση του μεθανίου είναι, κατά σειρά δραστικότητας, Ru>Ni>Co>Fe>Mo . Από τα μέταλλα αυτά το ρουθίνιο είναι βέβαια το ακριβότερο, πράγμα που μοιραία περιορίζει την χρήση του. Το αμέσως επόμενο νικέλιο παρουσιάζει προβλήματα επειδή δηλητηριάζεται σχετικά εύκολα από θειούχες ενώσεις. Οι καταλύτες αυτοί χρησιμοποιούνται με διάφορες προσμίξεις όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στον Πίνακα 1-8.

Πίνακας 1-8: Σύσταση διαφόρων καταλυτών μεθανίωσης (FT)

Ru	0,5% Ru σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni	35% Ni, 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O 58% Ni σε γη διατόμων 50-55% Ni-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo	Mo 12% - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Σημειώνουμε ότι ο καταλύτης με βάση το Ru παρουσιάζει την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην δηλητηρίαση με θειούχες ενώσεις.

Στο σχήμα 1-13 δίδεται η σύσταση των προϊόντων που λαμβάνονται με καταλύτη 0,5% Ru σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για διάφορες θερμοκρασίες, συστάσεις και βαθμούς μετατροπής. Παρόμοια σύγκριση συνθηκών και προϊόντων για διάφορους καταλύτες γίνεται και στο σχήμα 1-14. Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι ενώ η σειρά δραστικότητας των μετάλλων βάση της θερμοκρασίας που απαιτείται για ορισμένη μετατροπή είναι Ru>>Rh>>Re>Pt>Pd>Os, η εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub> είναι αντίστροφη, Pd>Re>Os, Rh>>Pt>>Ru. Παρόμοιες κατανομές προϊόντων λαμβάνονται και με καταλύτες Ni, Fe ή Mo.

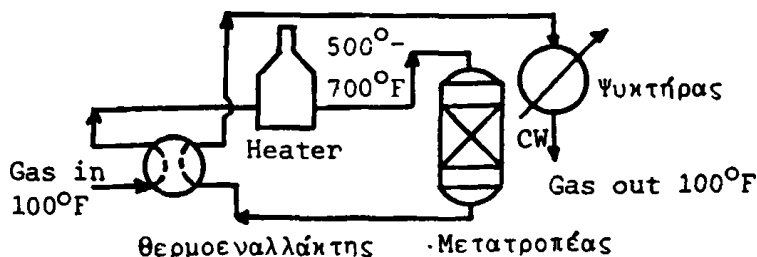


Η αντίδραση της μεθανοποίησης παρουσιάζει περιορισμούς διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στο σχήμα 1-15, όπου σε  $T < 200^{\circ}\text{C}$  η σταθερά ταχύτητας υπακούει στην σχέση Arrhenius ενώ πάνω από  $200^{\circ}\text{C}$  γίνονται εμφανείς οι περιορισμοί λόγω διάχυσης.

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες, εκτός από την δηλητηρίαση που υφίστανται από θειούχες ενώσεις, υφίστανται συχνά απενεργοποίηση λόγω σχηματισμού κώκ. Για αποφυγή δηλητηριάσεων του καταλύτη από  $\text{H}_2\text{S}$  είναι απαραίτητη η αποθείωση έως λιγότερο από 1ppm θείου στην τροφοδοσία. Το κώκ εξ'άλλου σχηματίζεται συνήθως σε μικρές τιμές του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1-16. Στο σχήμα αυτό η εναπόθεση του άνθρακα συμβάλει κάτω από την καμπύλη που αντιστοιχεί σε κάθε πίεση. Επομένως πρέπει να γίνεται η κατάλληλη επιλογή θερμοκρασίας σε κάθε τροφοδοσία για να αποφευχθεί αυτή η ανεπιθύμητη διεργασία.

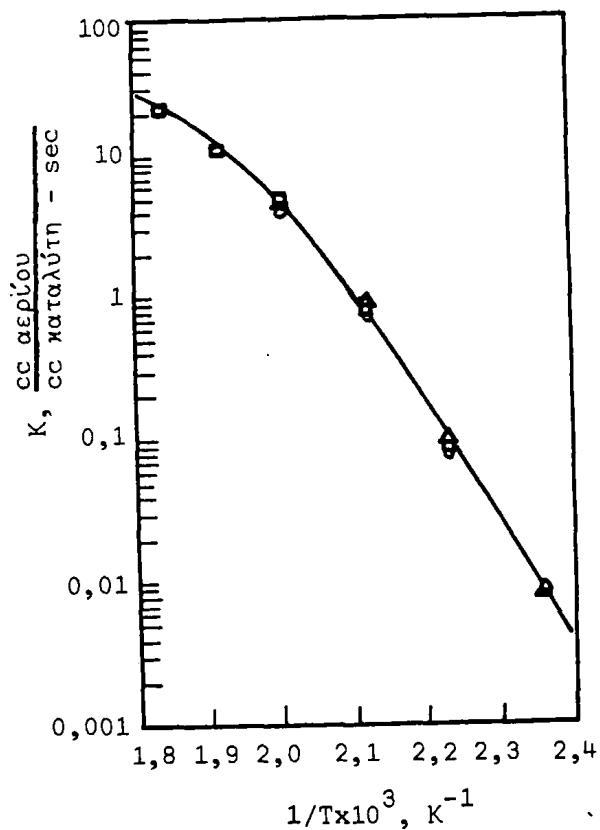
### 1.3.1.5 Η μονάδα

Μια απλή μονάδα μεθανώσης φαίνεται στο σχήμα 1-17. Το μίγμα  $3\text{H}_2 + \text{CO}$  αφού υποστεί προθέρμανση από τα θερμά προϊόντα εισέρχεται στον θερμαντήρα και θερμαίνεται σε  $200-300^{\circ}\text{C}$ . Κατόπιν εισέρχεται στον αντιδραστήρα και αφού μετατραπεί σε  $\text{CH}_4$  περνάει από τον θερμοεναλλάκτη και τέλος ψύχεται, απομακρύνεται το  $\text{H}_2\text{O}$  και το απομένον  $\text{CH}_4$  δίδεται στην κατανάλωση.

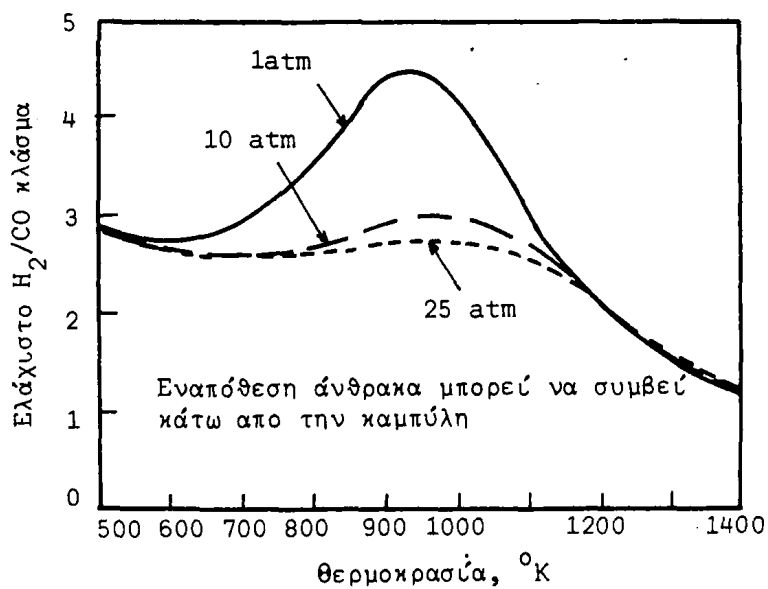


Σχήμα 1-17: Διάγραμμα μονάδας μεθανώσης.





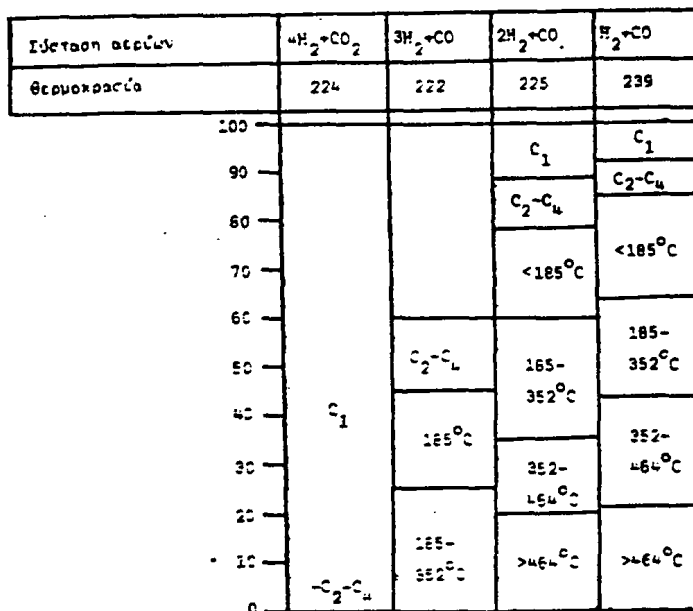
**Σχήμα 1-15:** Γραμμή Arrhenius για μεθανοποίηση. Καταλύτης 0,5% Ru σε  $Al_2O_3$ .  $P=1\text{atm}$ , αντιδραστήρας σταθερής κλίνης,  $T=150-275^\circ\text{C}$ ,  $CO/H_2 = 0,0005(P)$ ,  $0,0011(A)$  και  $0,0035(O)$ .



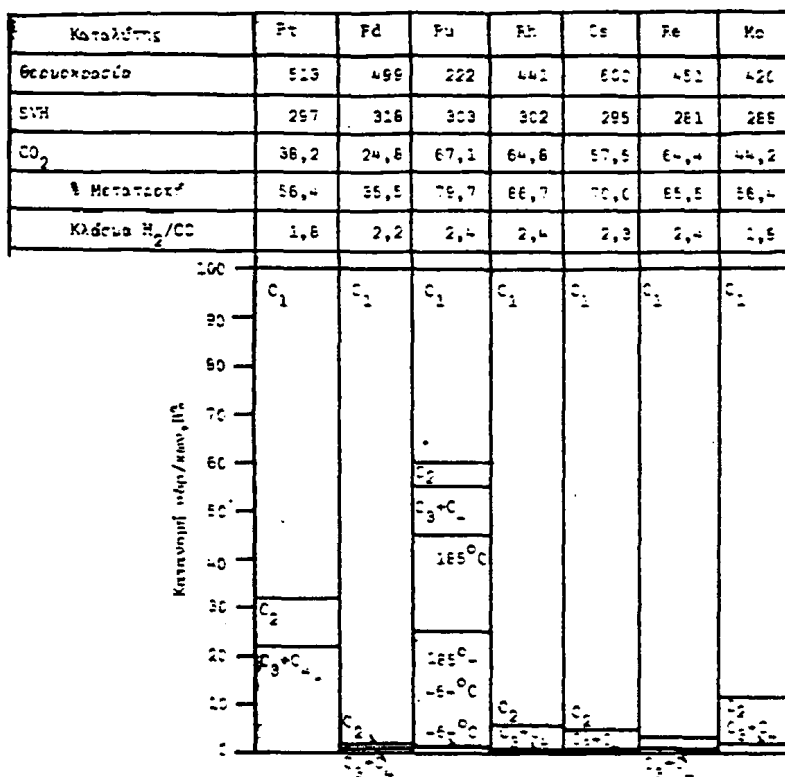
**Σχήμα 1-16:** Συνθήκες σχηματισμού κώκ κατά την αντίδραση μίγματος  $CO + H_2$ .







Σχήμα 1-13: Συνθήκες λειτουργίας και προϊόντα μεθανώσεως σε 0,5% Ru σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P=21,4 atm, LHSV(h<sup>-1</sup>) =300.



Σχήμα 1-14: Σύγκριση συνθηκών λειτουργίας και προϊόντων για την αντίδραση  $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  σε διάφορους καταλύτες.



Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας μιας μονάδας μεθανίωσης δίδονται στον Πίνακα 1-9. Στον ίδιο πίνακα δίδεται και η σύσταση τυπικών αερίων μιγμάτων τροφοδοσίας της μονάδας που προκύπτουν από την αεριοποίηση άνθρακα ή από διαδικασίες reforming διύλιστηρίων.

Πίνακας 1-9 Τυπικές συνθήκες λειτουργίας μονάδων μεθανίωσης

Θερμοκρασία εισόδου (°C)	250-300
Θερμοκρασία εξόδου (°C)	270-300
Πίεση (atm)	1-250
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1000-10000
Σύσταση εισόδου (%)	
H <sub>2</sub>	5-35
CO	1-10
CO <sub>2</sub>	1-20
CH <sub>4</sub>	70-80

### 1.3.2. Παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων

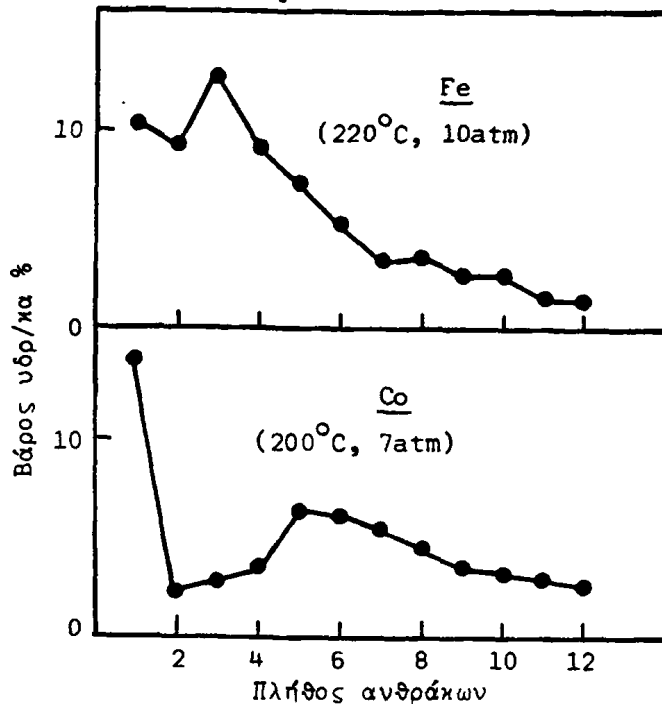
Εκτός από την παραγωγή CH<sub>4</sub>, η αντίδραση FT παρέχει, ανάλογα με τις συνθήκες, και ανώτερους υδρογονάνθρακες και αλκοόλες. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στην ιδιομορφία που παρουσιάζει η σύνθεση των ανωτέρων υδρογονανθράκων από μίγμα CO+H<sub>2</sub>.

Στο σχήμα 1-18 φαίνεται η κατανομή των παραγομένων υδρογονανθράκων και οι αντίστοιχες συνθήκες. Αντίθετα με τους καταλύτες Co και Fe που δίδουν προϊόντα μικρού μοριακού βάρους, το Ru σε χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ υψηλές πιέσεις δίδει προϊόντα πολύ μεγάλου μοριακού βάρους (σχήμα 1-19). Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι πάνω από 30% κ.β. των προϊόντων έχει μοριακό βάρος πάνω από 200.000.

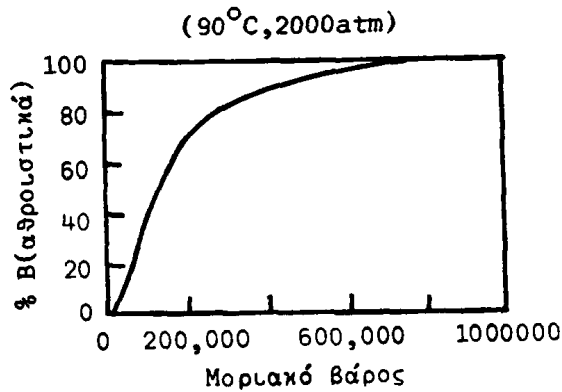
#### 1.3.2.1 Η κατανομή των προϊόντων στην σύνθεση FT

Η διεργασία FT παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με μια αντίδραση πολυμερισμού, η οποία παρουσιάζει τα εξής τρία στάδια:





Σχήμα 1-18: Κατανομή προϊόντων (υδρογονανθράκων) σε σύνθεση FT: Fe, 220°C, 10atm:  $C_nH_{2n+2}$ =46,4%,  $C_nH_{2n}$ =33,1%, Αλκοόλες=20,5%, Co, 200°C, 7atm:  $C_nH_{2n+2}$ =79%,  $C_nH_{2n}$ , Αλκοόλες=1%. Οι αναλογίες είναι σε moles.



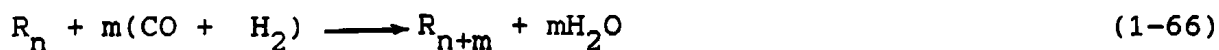
Σχήμα 1-19: Αθροιστική κατανομή προϊόντων σύνθεσης FT με καταλύτη Ru.

- Έναρξη αλύσου
- Αύξηση αλύσου
- Τερματισμός αλύσου.

Η έναρξη της αλύσου μπορεί να γίνει όπως αναφέραμε στην μεθανίωση, οπότε είναι δυνατόν να σχηματισθούν στην επιφάνεια του καταλύτη ρίζες με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα, π.χ.  $CH_3^-$ .



θεωρώντας ότι η αλυσος αυξάνεται με διαδοχικές προσθήκες ομάδων  $-CH_2-$  μπορούμε να γράψουμε την αντίδραση επεκτάσεως αυτής ως εξής:



όπου  $R_i$  είναι ριζα με  $i$  άτομα άνθρακα ( $i=n, n+m$ ).

Τέλος ο τερματισμός της αλύσου μπορεί να συμβεί με αντίδραση δύο ριζών ή μιας ριζας και ενός ατόμου υδρογόνου.

Οι ταχύτητες αυξήσεως  $r_1$  και τερματισμού  $r_2$  της αλύσου με  $n$  άτομα άνθρακα μπορούν να περιγραφούν από τις σχέσεις:

$$r_1 = k_1 \theta_{R_n} \quad (1-67)$$

και

$$r_2 = k_2 \theta_{R_n} \quad (1-68)$$

αντίστοιχα, όπου οι σταθερές  $k_1$  και  $k_2$  είναι ψευδοπρώτης τάξεως και περιλαμβάνουν την σε περίσσεια συγκέντρωση του  $CO$  και  $H_2$  και  $\theta_R$  είναι το κλάσμα της επιφάνειας καλυμένο με ριζες της μορφής  $C_nH_{2n+1}$ .

Από τις σχέσεις (1-67) και (1-68) προκύπτει

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \text{σταθερά } \alpha \quad (1-69)$$

Η σταθερά  $\alpha$  αντιστοιχεί στον λόγο της ταχύτητας αυξήσεως της αλύσου προς την ολική ταχύτητα κατανάλωσης των αντιδρώντων. Τότε η διεργασία που περιγράφει η σχέση (1-66) θα δίνεται από την σχέση

$$[R_{n+m}] = \alpha [R_n] \quad (1-70)$$

όπου οι αγκύλες σημαίνουν συγκέντρωση. Η πιθανότητα να επαναληφθεί η σχέση (1-70)  $x$  φορές είναι  $\alpha^x$ , επομένως:



$$[R_{n+xm}] = \alpha^x [R_n] \quad (1-71)$$

και λογαριθμίζοντας

$$\log[R_{n+xm}] = x \log \alpha + \log[R_n] \quad (1-72)$$

Για  $m=1$ , η σχέση (1-72) γράφεται

$$\log[R_{n+x}] = x \log \alpha + \log[R_n] \quad (1-73)$$

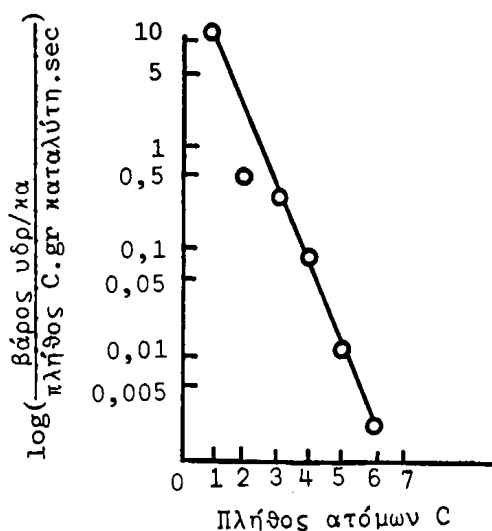
Η σχέση αυτή υποδηλώνει ότι αν παραστήσουμε γραφικά τον  $\log$  της συγκέντρωσης κάθε προϊόντος - υδρογονάνθρακα σαν συνάρτηση του αντιστοίχου αριθμού των ατόμων του άνθρακα θα λάβουμε ευθεία γραμμή με κλίση  $\log \alpha$  (σχήμα 1-20). Η σχέση (1-73) ονομάζεται σχέση Schulz-Flory και αποδείχθηκε αρχικά για προϊόντα πολυμερισμού, αλλά αργότερα έγινε φανερό ότι ισχύει και για τα προϊόντα σύνθεσης FT. Μικρές τιμές του  $\log \alpha$ , δηλαδή της κλίσης της καμπύλης, σημαίνουν ότι ο τερματισμός της αλύσου είναι ταχεία διεργασία και τα προϊόντα περιέχουν κυρίως  $CH_4$  και μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων μεγάλου μοριακού βάρους. Αντίθετα μεγάλη τιμή του  $\alpha$  σημαίνει προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους. Η τιμή του  $\alpha$  εξαρτάται από την πίεση, την θερμοκρασία, τον καταλύτη και τον λόγο  $H_2/CO$ . Έτσι το Ni είναι καταλύτης που δίδει κυρίως  $CH_4$  (μικρό  $\alpha$ ) ενώ το Ru δίδει μεγάλα μοριακά βάρη (μεγάλο  $\alpha$ ). Εξ'αλλου μεγάλες θερμοκρασίες και μεγάλες τιμές του λόγου  $H_2/CO$  ευνοούν τον τερματισμό της αλύσου.

#### 1.3.2.2 Μηχανισμός

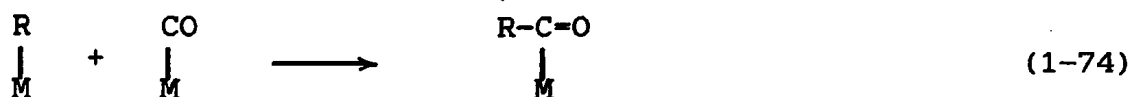
Ο λεπτομερής μηχανισμός παραγωγής υδρογονανθράκων με την μέθοδο FT μπορεί να χωρισθεί σε τρεις περιπτώσεις:

Περίπτωση πρώτη: Η μονοανθρακική μονάδα που προστίθεται κάθε φορά και αυξάνει την αλυσσο περιέχει δεσμό C-O, είναι δηλαδή το CO που αντιδρά με προσροφημένη ρίζα.

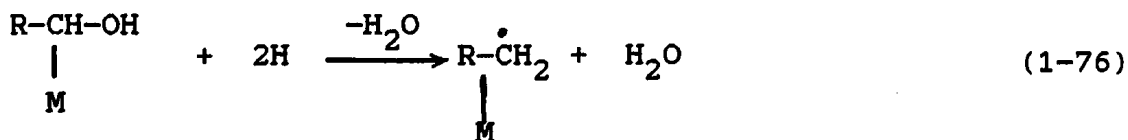
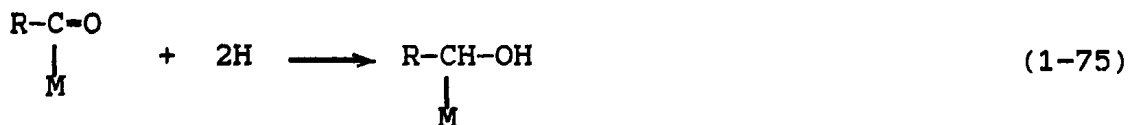




**Σχήμα 1-20:** Γραφική παράσταση της σχέσης Schulz-Flory (1-73). Άξονας χ: πλήθος ατόμων άνθρακα, άξονας ψ: μάζα υδρογονάνθρακα ανά πλήθος άνθρακων, βάρος καταλύτη και sec. Καταλύτης Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=523°K, τροφοδοσία 3,5 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

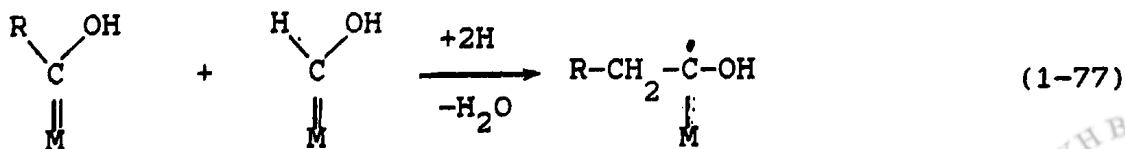


Ακολουθως προστίθεται υδρογόνο



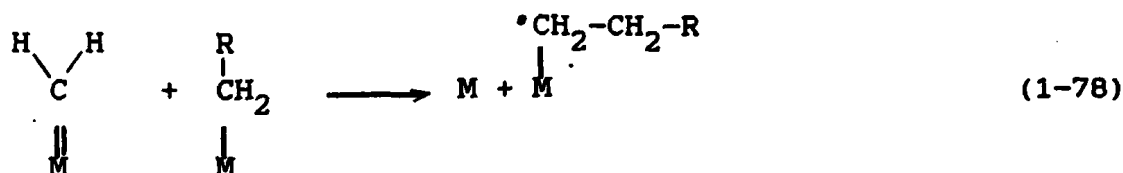
και τελικό προϊόν είναι υδρογονάνθρακες.

**Περίπτωση δεύτερη:** Η μονο-άνθρακική μονάδα προσθήκης περιέχει δεσμό C-O και C-H είναι δηλαδή αλδευδη

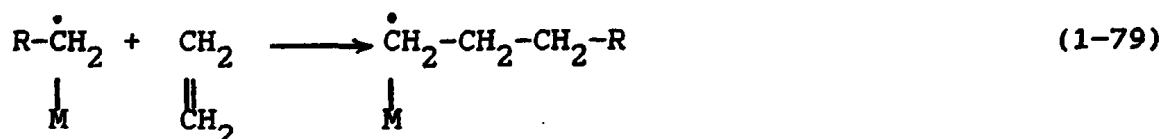


και τελικό προϊόν είναι αλκοόλες.

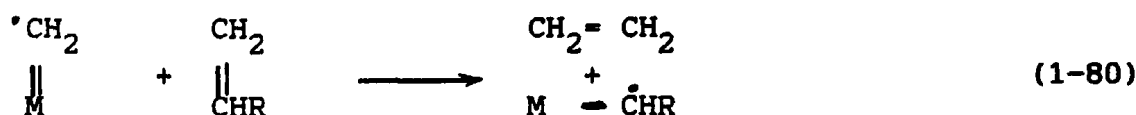
Περίπτωση τρίτη: Η μονο-ανθρακική μονάδα προσθήκης περιέχει δεσμό C-H είναι δηλαδή υδρογονάνθρακας



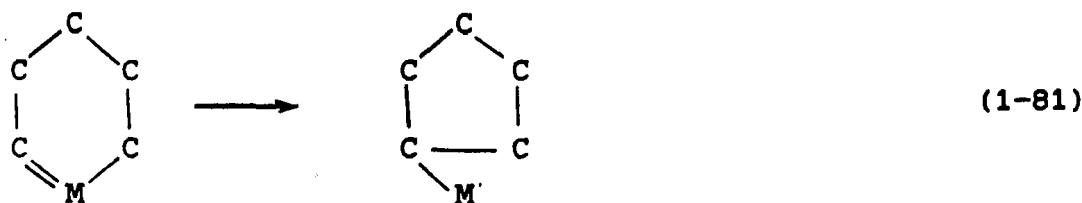
και τελικό προϊόν είναι επίσης υδρογονάνθρακες. Σημειώνουμε ότι ο τελευταίος μηχανισμός μοιάζει με άλλους γνωστούς χημισμούς όπως π.χ. τον πολυμερισμό του αιθυλενίου κατά Ziegler-Natta



τους μηχανισμούς αντιδράσεων μετάθεσης



και την αφυδρογόνοκυκλοποίηση που συμβαίνει στο reforming των υδρογονανθράκων



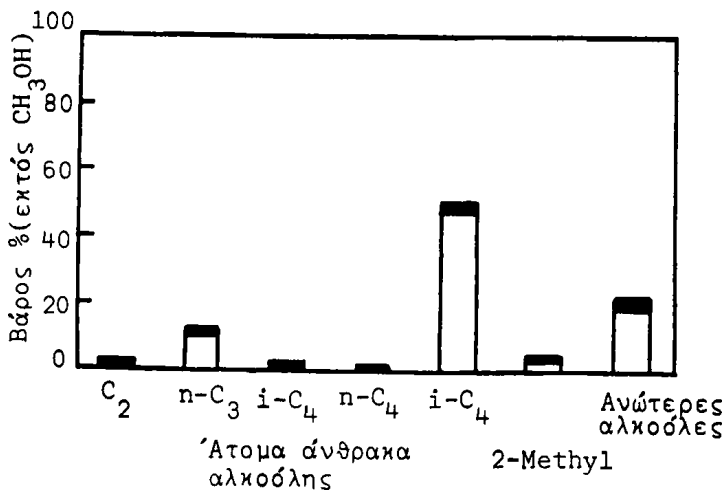
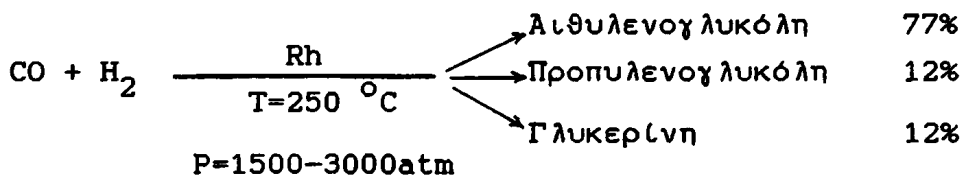
### 1.3.2.3 Οι καταλύτες

Όπως ήδη φάνηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου οι καταλύτες παίζουν καθοριστικό ρόλο για τα προϊόντα που θα ληφθούν από την σύνθεση FT καθώς και στην κατανομή τους. Από το σχήμα 1-18



παρατηρούμε ότι αλλαγή του καταλύτη αλλάζει την κατανομή των προϊόντων και ο Fe δίδει μόρια C<sub>3</sub> το δε C δίδει CH<sub>4</sub>. Πάντως υπάρχει μια κατανομή που παρομοιάζει με την θεωρητική εξήγηση της σχέσης Schulz-Flory, τουλάχιστον για ορισμένη περιοχή προϊόντων, (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> για τον Fe και C<sub>6</sub>-12 για το Co).

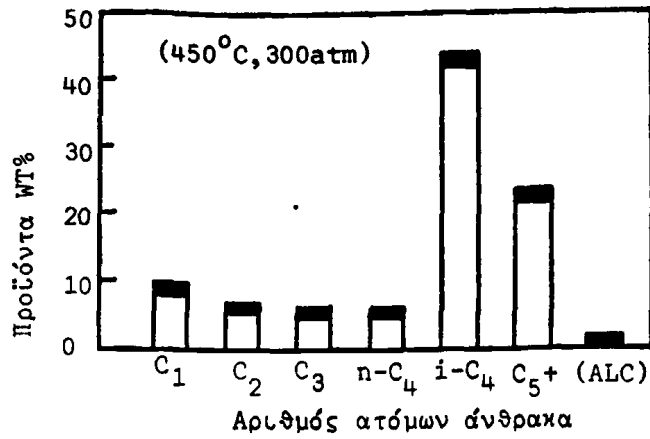
Εν τούτοις τροποποίηση του καταλύτη με προσθήκη διαφόρων ενώσεων έχει σαν αποτέλεσμα δραματική αλλαγή στα λαμβανόμενα προϊόντα. Έτσι με καταλύτη 14% K<sub>2</sub>O/ZnO λαμβάνονται αλκοόλες όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα (1-21). Εξ'άλλου καταλύτης ThO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δίδει κυρίως ισοβουτάνιο (σχήμα 1-22). Επίσης είναι δυνατή η σύνθεση πολυαλκοολών σύμφωνα με το σχήμα



**Σχήμα 1-21:** Κατανομή αλκοολών κατά την σύνθεση FT σε καταλύτη 14% K<sub>2</sub>O/ZnO, T=410°C, P= 375atm.







Σχήμα 1-22: Κατανομή προϊόντων σύνθεσης FT σε καταλύτη  $\text{ThO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   $P=300\text{atm}$  και  $T=450^\circ\text{C}$ .

Τα παραδείγματα αυτά δείχνουν τις δυνατότητες της σύνθεσης και την ποικιλία των προϊόντων τα οποία μπορεί να ληφθούν από αυτήν.

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2: ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

### 2.1. Γενικά και οικονομική σημασία

Η πρώτη γεώτρηση, βάθους 20 περίπου μέτρων, για εξαγωγή πετρελαίου έγινε το 1859 στις ΗΠΑ. Από τότε μέχρι σήμερα η ανάπτυξη που έχουν γνωρίσει η παραγωγή, η επεξεργασία, και οι διάφορες χρήσεις των προϊόντων του πετρελαίου είναι τεράστια. Το πετρέλαιο αποτελεί την κυριότερη, προς το παρόν, μορφή ενέργειας και είναι η πρώτη ύλη για την κατασκευή, ή παρασκευή, ενός μεγάλου αριθμού αντικειμένων καθημερινής χρήσης. Αν και υπολογίζεται ότι η διάρκεια ζωής των αποθεμάτων πετρελαίου του πλανήτη μας είναι μάλλον μικρή, προς το παρόν εν τούτοις παρουσιάζει αμείωτη οικονομική σπουδαιότητα.

Η σύσταση του αγρού πετρελαίου είναι 83-87% άνθρακας και 11-15% υδρογόνο. Περιέχει επίσης μικρές ποσότητες θείου, αζώτου και οξυγόνου. Οι υδρογονάνθρακες από τους οποίους συνίσταται το πετρέλαιο είναι παραφινικοί,  $C_nH_{2n+2}$ , ολεφινικοί,  $C_nH_{2n}$ , διολεφινικοί,  $C_nH_{2n-2}$ , ναφθενικοί μονοκυκλικοί,  $C_nH_{2n}$ , και ναφθενικοί πολυκυκλικοί, επεκτείνονται δε από τα πρώτα μέλη των σειρών έως και τα εικοσάνια.

Το αγρό πετρέλαιο είναι ένα μαύρο παχύρευστο υγρό και μετά την εξαγωγή του από τις πετρελαιοπηγές μεταφέρεται στους τόπους επεξεργασίας του όπου μετατρέπεται σε χρήσιμα προϊόντα. Οι επεξεργασίες τις οποίες υφίσταται είναι φυσικές και χημικές. Στις πρώτες υπάγονται η απαέρωση, η αφάλατωση, η αφυδάτωση και η απόσταξη. Στις δεύτερες υπάγονται η διάσπαση (cracking), αναμόρφωση (reforming) και η αποθελωση του αγρού πετρελαίου. Οι διεργασίες αυτές αποσκοπούν στην βελτίωση των κλασμάτων του πετρελαίου που λαμβάνονται από την απόσταξη, ώστε το τελικό προϊόν να παρουσιάζει καλή συμπεριφορά κατά την καύση του στους κινητήρες. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στις τρεις αυτές διεργασίες.



## 2.2. Απόσταξη του αργού πετρελαίου

Η κυριότερη φυσική επεξεργασία την οποία υφίσταται το αργό πετρέλαιο, μετά την εξαγωγή του από τη γη, είναι η απόσταξη. Κατά την διεργασία αυτή οι διάφοροι υδρογονάνθρακες που συνιστούν το πετρέλαιο διαχωρίζονται ανάλογα με το σημείο ζέσεως. Τα προϊόντα που λαμβάνονται φαίνονται στον Πίνακα 2-1. Από τα λαμβανόμενα κλάσματα η βενζίνη χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμο στις μηχανές αυτοκινήτων. Η νάφθα χρησιμοποιείται σε μηχανές αεροπλάνων ή υφίσταται αναμόρφωση προς βενζίνη. Η κηροζίνη, ή φωτιστικό πετρέλαιο, χρησιμοποιείται για καύσιμο σε μηχανές αφού υποστεί ανάμιξη με άλλα ελαφρότερα κλάσματα. Το ντήζελ

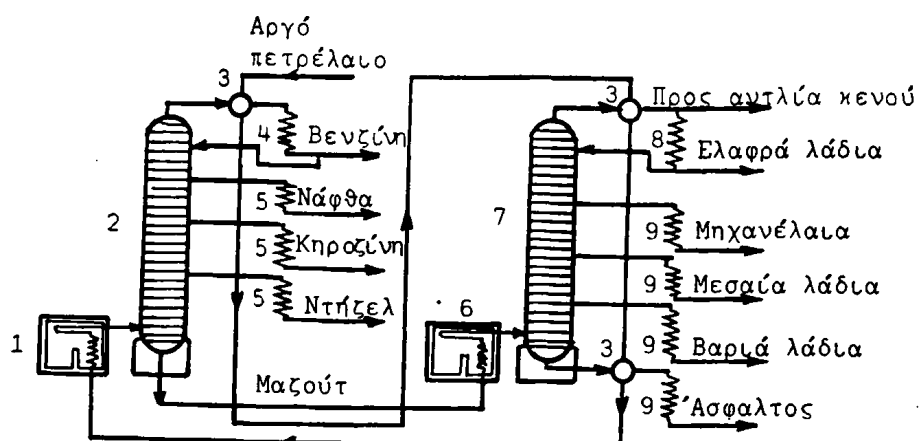
Πίνακας 2-1: Κλάσματα που λαμβάνονται από την απόσταξη αργού πετρελαίου

Κλάσμα	σ.ζ.	% ποσότης κ.β.*
- Ελαφρή βενζίνη	<170	~15
- Νάφθα ή λιγροΐνη	160-200	~10
- Κηροζίνη ή φωτιστικό πετρέλαιο	200-300	~20
- Αερίελαιο ή Ντήζελ	300-350	~10
- Υπόλειμμα ή Μαζούτ	>350	~50

\* Μόνο ενδεικτικά επειδή εξαρτάται από το είδος του αργού

χρησιμοποιείται για καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Τέλος το μαζούτ είναι δυνατόν να υποστεί εκ νέου απόσταξη υπό κενό για να αποφευχθεί η διάσπαση των συστατικών του. Τα προϊόντα που λαμβάνονται έτσι είναι κυρίως λιπαντικά λάδια και τελικό υπόλειμμα παραμένει η άσφαλτος. Ένα σχηματικό διάγραμμα διπλής απόσταξης πετρελαίου φαίνεται στο σχήμα 2-1.





Σχήμα 2-1: Διάγραμμα αποστακτικής μονάδας πετρελαίου: 1,6,2,7- πύργοι απόσταξης, 3- θερμοεναλλάκτης, 4,8- συμπυκνωτήρες, 5,9- ψυκτήρες. Η πρώτη αποστακτική στήλη λειτουργεί υπό ατμοσφαιρική πίεση και η δεύτερη υπό κενό.

Η βενζίνη που περιέχει το πετρέλαιο είναι ένα σχετικά μικρό ποσοστό (15-20%). Η μεγάλη ζήτηση όμως για αυτό ακριβώς το καύσιμο στις μηχανές αυτοκινήτων είχε σαν αποτέλεσμα την αναζήτηση μεθόδων για την αύξησή του. Έτσι αναπτύχθηκαν χημικές μέθοδοι διάσπασης (cracking) των μεγάλων μορίων των υδρ/κων σε μικρότερα και αναμόρφωση (reforming) των τελευταίων σε τέτοιες μορφές (κυκλικά ή διακλαδισμένα μόρια) ώστε να παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά στην καύση. Στα επόμενα θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στις διεργασίες αυτές.

### 2.3. Χημικές μέθοδοι επεξεργασίας αργού πετρελαίου

#### 2.3.1 Διάσπαση (cracking) των υδρ/κων

##### 2.3.1.1 Θερμοδυναμική ισορροπία

Όλες οι αντιδράσεις διάσπασης των υδρ/κων περιλαμβάνουν διάσπαση του δεσμού C-C. Οι ακόλουθες αντιδράσεις είναι δυνατές:



1. Διάσπαση παραφίνης σε μια παραφίνη και μια ολεφίνη



όπου  $n = m + p$

2. Διάσπαση ολεφινών σε μικρότερες ολεφίνες

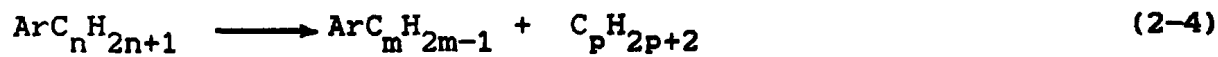


όπου  $n = m + p$

3. Απο-αλκυλίωση αρωματικών υδρογονανθράκων



4. Διάσπαση του αλκυλίου αρωματικών υδρογονανθράκων



όπου  $n = m + p$ .

Οι αρωματικοί πυρήνες χωρίς υποκαταστάτη δεν διασπώνται εύκολα λόγω της σταθερότητας του βενζολικού δακτυλίου.

5. Διάσπαση κυκλοπαραφινών (ναφθενίων) σε ολεφίνες



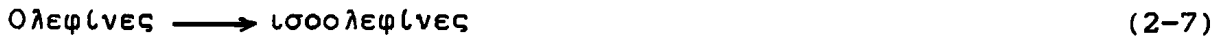
όπου  $n = m + p$

Αν όμως η κυκλοπαραφίνη είναι κυκλοεξάνιο δεν διασπάται.

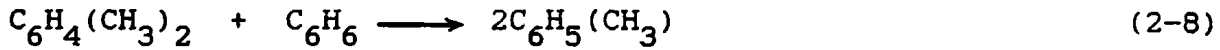
6. Μεταφορά υδρογόνου από ναφθένιο σε ολεφίνη



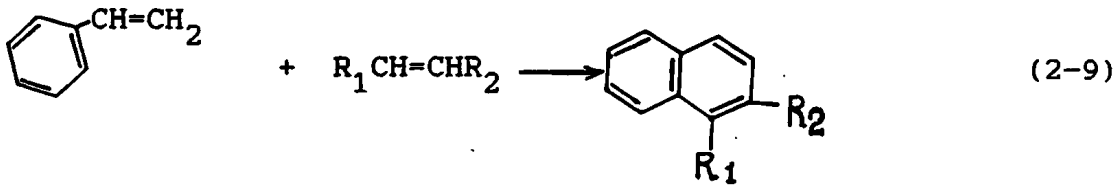
7. Ισομερισμός



8. Μεταφορά αλκυλίου



9. Αντιδράσεις συμπύκνωσης



Από τις αντιδράσεις αυτές οι αντιδράσεις διάσπασης του δεσμού C-C είναι ισχυρά ενδόθερμες, οι αντιδράσεις ισομερισμού παρουσιάζουν μικρό θερμοτονισμό ενώ οι αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου είναι εξώθερμες. Γενικά όμως οι ενδόθερμες αντιδράσεις είναι επικρατέστερες σε παρόμοιες διεργασίες.

Στις συνθήκες που διεξάγεται η διεργασία (θερμοκρασία 500°C) οι υδρ/κες, στην ισορροπία, αποσυντίθενται σε άνθρακα (κωκ) και υδρογόνο. Ο χρόνος επαφής όμως αυτών με την ζώνη αντίδρασης που περιέχει τον καταλύτη περιορίζεται σε 5-7sec και έτσι αποφεύγεται η κωκοποίηση. Στον Πίνακα 2-2 δίδονται το μέγεθος της σταθεράς ισορροπίας K για μερικές από τις αντιδράσεις που περιγράψαμε.

2.3.1.2 Μηχανισμός

Οι αντιδράσεις διάσπασης των υδρ/κων προχωρούν μέσω σχηματισμού καρβονιόντων ή καρβανιόντων.



όπου E είναι η αντίστοιχη ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H.

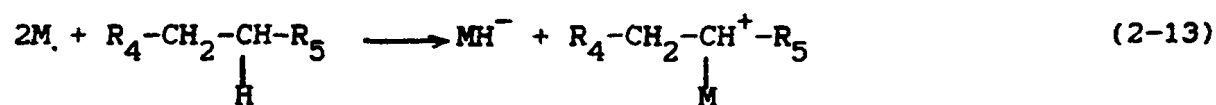
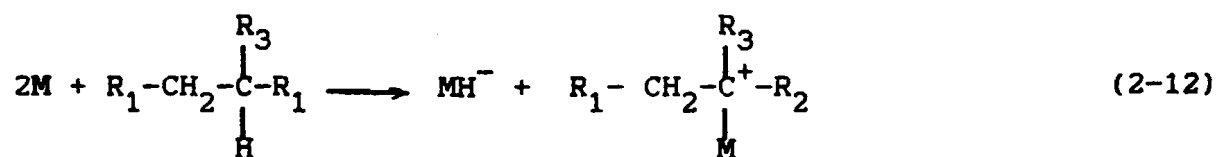


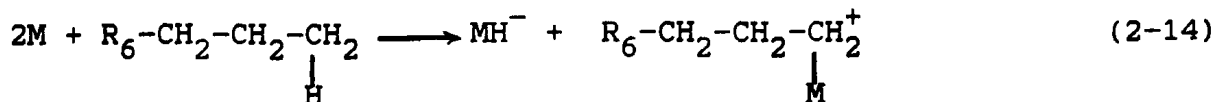
Επομένως η σταθερότητα των καρβονιόντων εξαρτάται από το μέγεθος της ενέργειας σχηματισμού  $E^+$  ή  $E^-$ . Ο λόγος των  $E^+$  για τον σχηματισμό πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών καρβονιόντων είναι όπως οι αριθμοί 21:14:1 και σαν αποτέλεσμα η δραστηκότητα τους προχωρεί προς την αντίθετη κατεύθυνση. Πράγματι η

Πίνακας 2-2: Αντιδράσεις cracking και σταθερές ισορροπίας.

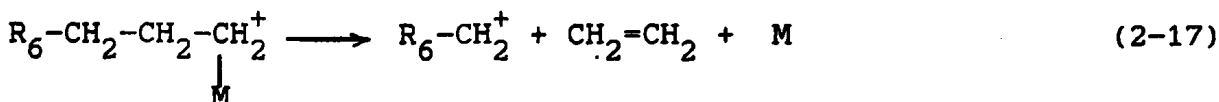
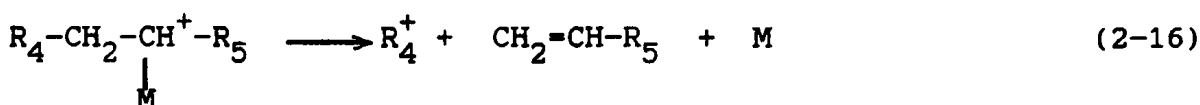
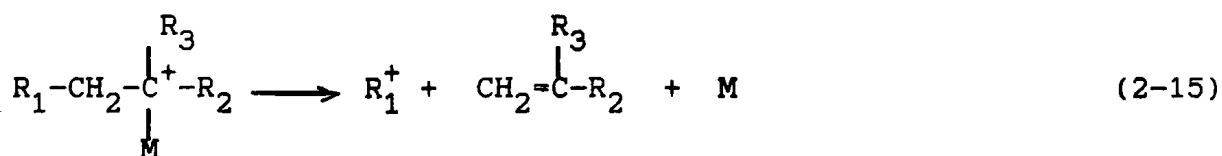
Αντίδραση	K σε 420°C
$C_xH_\psi \longrightarrow xC + \psi/2H_2$	Πολύ μεγάλη
$C_xH_\psi \longrightarrow CH_4 + C_{x-1}H_{\psi-4}$	"
Παραφίλη $\longrightarrow$ παραφίλη + ολεφίλη	"
Ολεφίλη $\longrightarrow$ δύο ολεφίνες	"
Παραφίλη $\longrightarrow$ αρωματικός υδρ/κας + $4H_2$	"
Παραφίλη + $H_2 \longrightarrow$ δύο παραφίνες	"
Υδροαρωματικός υδρ/κας + ολεφίλη $\longrightarrow$ αρωματικός υδρ/κας + παραφίλη	"
Κυκλοποίηση ολεφινών σε ναφθένια	Μέση
Ισομερίωση ολεφινών	"
Ισομερίωση παραφινών	Μικρή
Αφυδροχόνωση + κυκλοποίηση παραφινών	"

δραστηκότητα του πρωτοταγούς, δευτεροταγούς και τριτοταγούς άνθρακα κατά τις αντιδράσεις cracking προσεγγίζει την σχέση 1:2:20. Συνήθως το πρώτο βήμα μιας διεργασίας cracking είναι ο σχηματισμός του καρβονιόντος με την βοήθεια καταλύτη M, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Το επόμενο βήμα είναι η λεγόμενη β-διάσπαση σύμφωνα με την οποία ο δεσμός C-C διασπάται στον β-άνθρακα από αυτόν που φέρει το φορτίο. Έτσι οι αντιδράσεις 2-12, 2-13 και 2-14 προχωρούν αντίστοιχα ως εξής:



Τα δημιουργούμενα με τον τρόπο αυτό νέα καρβονιόντα αν είναι πρωτοταγή ή δευτεροταγή είναι πιθανόν να μετασχηματισθούν στα σταθερότερα τους δευτεροταγή ή τριτοταγή αντίστοιχα, κατόπιν ακολουθεί μια νέα β- διάσπαση κ.ο.κ. μέχρις ότου η αλυσος είναι τόσο μικρή ώστε δεν επιτρέπεται άλλη ελάττωση του μορίου ή η αντίδραση σταματήσει από επανασύνδεση του καρβονιόντος R<sup>+</sup> με υδρογόνο. Η όλη διεργασία δηλαδή είναι μια αλυσωτή αντίδραση. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η αλυσωτή αυτή διεργασία μπορεί να συμβεί και μη καταλυτικά π.χ. θερμικά. Ο ρόλος του καταλύτη στην προκειμένη περίπτωση είναι να υποβοηθήσει την δημιουργία του πρώτου καρβονιόντος (έναρξη αλύσου) αποσπώντας ένα άτομο υδρογόνου με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Μια τέτοια απόσπαση μπορεί γενικά να επιτευχθεί με δέσμευση του υδρογόνου με ένα οξύ τύπου Lewis όπως:

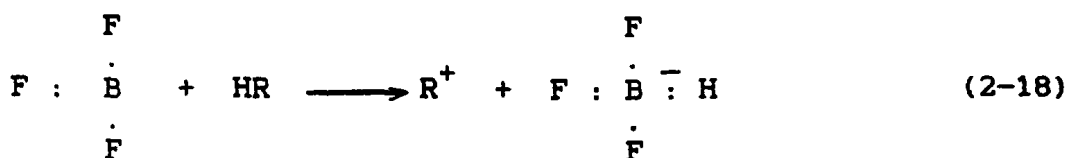




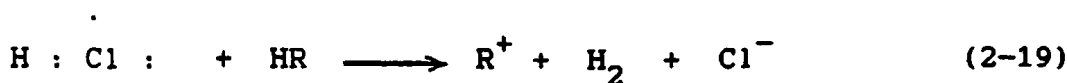
ή με ένα οξύ τύπου Bronsted όπως



Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση της απόσπασης υδρογόνου από τον υδρογονάνθρακα είναι



Στην περίπτωση οξέος Bronsted η αντίδραση είναι



Σημειώνουμε ότι στην πράξη χρησιμοποιούνται στερεοί καταλύτες όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ή ζεόλιθοι (βλέπε παρακάτω) που διαθέτουν στην επιφάνειά τους θέσεις οξέων Bronsted (διαθέσιμο υδρογονοϊόν) ή Lewis (διαθέσιμη οπή ζεύγους ηλεκτρονίων) και προκαλούν την έναρξη της αλυσωτής διάσπασης με αντιδράσεις παρόμοιες με τις (2-18) και (2-19).

Η μελέτη του cracking γίνεται κυρίως με διάσπαση καθαρών ουσιών. Οι παρατηρούμενες ταχύτητες διασπάσεως κυμαίνονται μεταξύ 0,01 έως 0,5 μόρια διασπώμενα ανά καταλυτική θέση και sec ανάλογα με την θερμοκρασία και το είδος του υδρογονάνθρακα. Στο σχήμα 2-2 και στον Πίνακα 2-3, δίδεται η δραστηριότητα διαφόρων υδρ/κων σε αντιδράσεις cracking.

Από το σχήμα 2-2 παρατηρούμε ότι οι κανονικές παραφίνες διασπώνται πιο δύσκολα από τα αρωματικά ή κυκλικά μόρια. Από τον Πίνακα 2-3 επίσης βλέπουμε ότι τα μεγαλύτερα μόρια διασπώνται πιο εύκολα (σύγκρινε n-επτάνιο, n-δωδεκάνιο και n-δεκαεξάνιο) και ότι η ύπαρξη τριτοταγή άνθρακα, π.χ. στο 2,7 διμεθυλοοκτάνιο, έχει σαν αποτέλεσμα την ευκολότερη διάσπαση του μορίου σε σύγκριση π.χ. με το n-δωδεκάνιο. Αυτό συμβαίνει επειδή σύμφωνα



με όσα αναφέραμε προηγούμενα ο σχηματισμός του τριτοταγούς καρβονιόντος είναι ευχερέστερος.

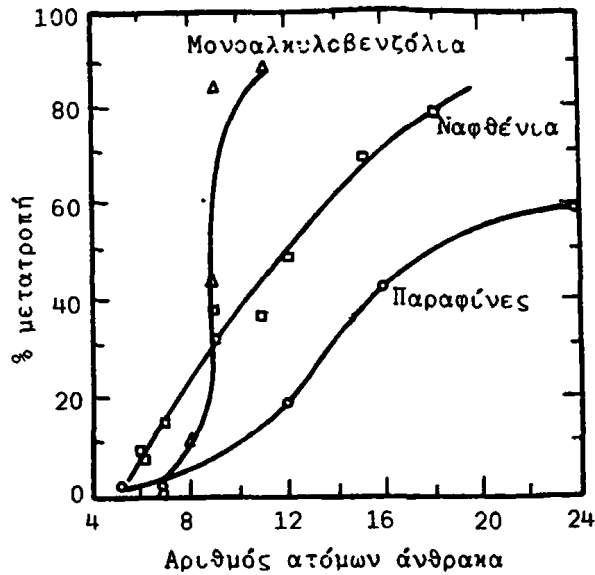
Οι γενικές αρχές του μηχανισμού της καταλυτικής διάσπασης μεγάλων μορίων έχουν διερευνηθεί λεπτομερώς στην περίπτωση του n-δεκαεξάνιου. Η κατανομή των προϊόντων διάσπασης αυτού έχει προβλεφθεί θεωρητικά και συμπίπτει ικανοποιητικά με τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2-3. Οι κανόνες που ισχύουν είναι οι εξής:

1. Από το n-δεκαεξάνιο σχηματίζονται καρβονιόντα με τυχαία αφαίρεση υδρογονοϊόντος από οποιαδήποτε δευτεροταγή θέση.
2. Τα σχηματισθέντα δευτεροταγή ιόντα διασπώνται σε β-θέση ως προς τον φορτισμένο άνθρακα και σχηματίζεται μια ολεφίνη  $C_nH_{2n}$  και ένα πρωτοταγές καρβοϊόν  $C_{16-n}H_{33-2n}$ . Όλες οι β-θέσεις έχουν ίση πιθανότητα να διασπασθούν εκτός και σχηματίζεται θραύσμα με λιγότερα από τρία άτομα άνθρακα οπότε δεν συμβαίνει διάσπαση.
3. Τα σχηματισθέντα πρωτοταγή καρβονιόντα  $C_{16-n}H_{33-2n}$  ισομερίζονται σε δευτεροταγή και υφίστανται εκ νέου διάσπαση. Υποτίθεται ότι η κατανομή των δευτεροταγών αυτών καρβονιόντων είναι στατιστικώς τυχαία.
4. Όταν το σχηματισθέν καρβονιόν περιέχει έξη ή λιγότερα άτομα άνθρακα μετετρέπεται σε ολεφίνη με αφαίρεση υδρογόνου.
5. Από τις ολεφίνες με 7 ή περισσότερα άτομα άνθρακα οι μισές πρωτονιόνονται σε καρβονιόντα, που υφίστανται διάσπαση όπως αναφέρθηκε προηγούμενα και οι υπόλοιπες μετατρέπονται σε παραφίνες με προσθήκη υδρογόνου και ταυτόχρονο σχηματισμό κώκ.

Τα σπουδαιότερα προϊόντα που λαμβάνονται από το cracking αγρού πετρελαίου είναι τα κλάσματα  $C_5$  που αποτελούν το βασικό συστατικό της βενζίνης. Η παραγωγή αυτών των κλασμάτων σαν συνάρτηση του βαθμού μετατροπής φαίνεται στο σχήμα 2-4. Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι υπάρχει μια οριακή τιμή μετατροπής που δίδει το μέγιστο ποσό βενζίνης και ότι πέρα από το όριο αυτό η απόδοση σε βενζίνη  $C_5$ , ή ολεφίνη  $C_5$ , δεν μεταβάλλεται αισθητά ή και μειώνεται.

Η εύρεση της φαινομένης σταθεράς ταχύτητας  $k_{eff}$  από εργαστηριακά πειράματα διάσπασης είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό των στοιχείων σχεδιασμού μεγαλύτερων μονάδων.





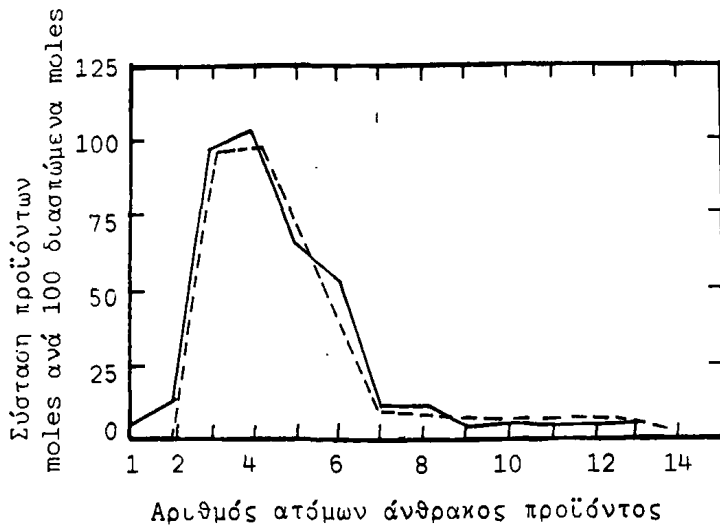
Σχήμα 2-2: Καταλυτική διάσπαση διαφόρων υδρ/κων. Καταλύτης-  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , θερμοκρασία  $500^{\circ}C$ , τροφοδοσία- 13.7 moles υδρ/κα ανά 1t καταλύτη και ώρα, διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα με επανατροφοδοσία 1 ώρα. Η απόδοση παρουσιάζεται ολοκληρωμένη στο διάστημα αυτό.

Πίνακας 2-3: Διάσπαση διαφόρων υδρ/κων\*

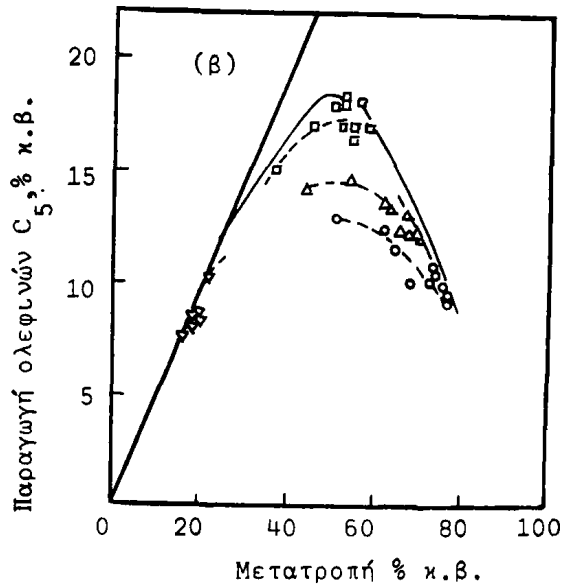
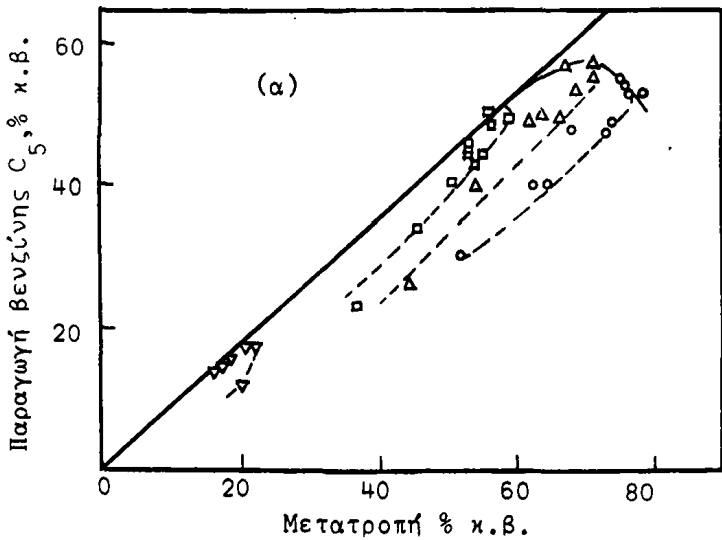
Υδρογονάνθρακας	Ατομα άνθρακα	% Μετατροπή
n- Εξάνιο	6	3
n- Δωδεκάνιο	12	18
n- Δεκαεξάνιο	16	42
2,7 Διμεθυλοοκτάνιο	10	46
Δεκαλίνη	10	44
Μεσιτυλένιο	9	20
Ισοπροπυλοβενζόλιο	9	84
Κυκλοεξάνιο	6	62

\* Οι συνθήκες είναι αυτές του σχήματος 2-2.





Σχήμα 2-3: Καταλυτική διάσπαση του n- δεκαεξανίου: (—) πειραματικά αποτελέσματα, (---) θεωρητική πρόβλεψη. Συνθήκες: Καταλύτης  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $T=500^\circ\text{C}$ , ωριαία ταχύτητα χώρου= $10(\text{h}^{-1})$  Μετατροπή= 24%.

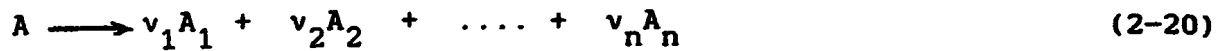


Σχήμα 2-4: Παραγωγή α) βενζίνης C<sub>5</sub> και β) ολεφινών C<sub>5</sub> σαν συνάρτηση του βαθμού μετατροπής. Συνθήκες: αντιδραστήρας σταθερής κλίσης,  $T=500^\circ\text{C}$ , τροφοδοσία με αργό πετρέλαιο πλούσιο σε παραφίνες, κλάσμα καταλύτη: αργό πετρέλαιο: (O) 0,25, (Δ) 0,05, ( ) 0,01, ( ) 0,0034



2.3.1.3 Κινητική

Η κινητική μελέτη του cracking μπορεί να γίνει έχοντας υπόψη την γενική αντίδραση διάσπασης ενός μορίου A.



καθώς και την εξίσωση σχεδιασμού του σωλητού αντιδραστήρα στον οποίο συμβαίνει η καταλυτική διάσπαση

$$F_A dx = R dl \quad (2-21)$$

όπου F η τροφοδοσία του συστατικού A, x ο βαθμός μετατροπής, R η ταχύτητα διάσπασης εκφραζόμενη ανά μονάδα μήκους της καταλυτικής κλίνης και l το μήκος του αντιδραστήρα.

Είναι γνωστό ότι για παρόμοιες επιφανειακές αντιδράσεις

$$R = k \theta_A \quad (2-22)$$

όπου k η σταθερά ταχύτητας και  $\theta_A$  το κλάσμα της ενεργής επιφάνειας που καλύπτει το A. Εξ'άλλου σύμφωνα με την ισόθερμο προσρόφησης του Langmuir

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + \sum K_i P_i} \quad (2-23)$$

όπου  $K_A$ ,  $K_i$  οι αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας και  $P_A$ ,  $P_i$  οι μερικές πιέσεις των συστατικών A,  $A_1$ ,  $A_2$ , ...  $A_n$ . Από τα προϊόντα της διάσπασης οι πολυπηρηνικοί υδρ/κες προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνεια σχηματίζοντας το κώκ, ενώ τα λιγώτερο ακόρεστα, καθώς και τα γραμμικά μόρια, προσροφούνται ασθενώς. Τότε στον παρονομαστή της σχέσης (2-22) μπορούμε να αγνοήσουμε του όρους που αναφέρονται στα ασθενώς προσροφούμενα μόρια και να γράψουμε:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{\sum K_{is} P_{is}} \quad (2-23)$$



όπου  $K_{is}$ ,  $P_{is}$ , αναφέρεται στα ισχυρώς προσροφούμενα θραύσματα.  
Επομένως η σχέση σχεδιασμού (2-21) γράφεται

$$F_A dx = k \frac{K_A P_A}{K_{is} P_{is}} dl \quad (2-24)$$

Δεδομένου ότι

$$P_A = P_t \frac{1 - x}{1 + \beta x - x} \quad (2-25)$$

και

$$P_{is} = P_t \frac{v_{is} x}{1 + \beta x - x} \quad (2-26)$$

όπου  $P_t$  η ολική πίεση και  $\beta = v_1 + v_2 + \dots + v_n$ , η σχέση (2-24)  
γράφεται:

$$F_A dx = k \frac{K_A}{\sum K_{is} v_{is}} \frac{1 - x}{x} dl \quad (2-27)$$

ή

$$\frac{x dx}{1 - x} = \frac{k K_A}{F_A \sum K_{is} v_{is}} dl \quad (2-28)$$

Θέτοντας  $kK_A/F_A \sum K_{is} v_{is} = B$  προκύπτει

$$\frac{x dx}{1 - x} = B dl \quad (2-29)$$

Ολοκλήρωση δίδει

$$[ - \ln(1-x) - x ] = B l \quad (2-30)$$

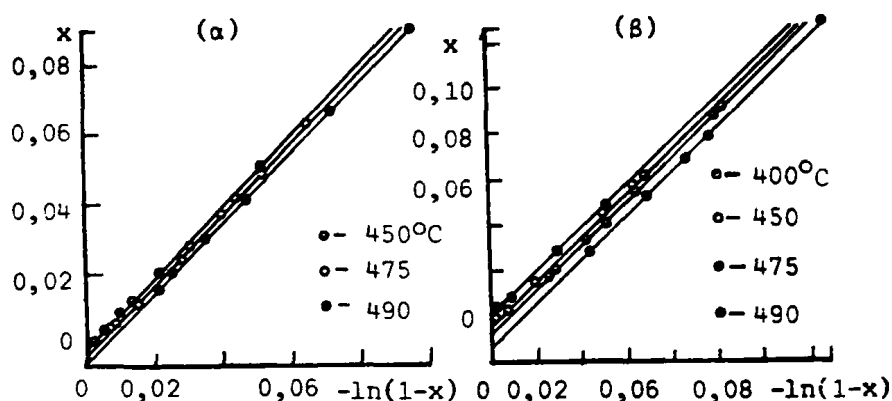
ή

$$[ - \ln(1-x) ] = B l + x \quad (2-31)$$

Γραφική παράσταση του  $[-\ln(1-x)]$  σαν συνάρτηση του  $x$  (βλέπε



σχήμα 2-5) πρέπει να έχει κλίση ίση με την μονάδα και τεταγμένη B1. Αν είναι γνωστό το μήκος l και η τροφοδοσία F<sub>A</sub> είναι επομένως δυνατόν να μετρηθεί το μέγεθος kK<sub>A</sub>/ΣK<sub>iS</sub>v<sub>iS</sub> που αντιπροσωπεύει μια φαινομένη σταθερά ταχύτητας k<sub>eff</sub> για το σύστημα. Με βάση τα στοιχεία αυτά είναι δυνατόν να σχεδιασθεί ο αντιδραστήρας.

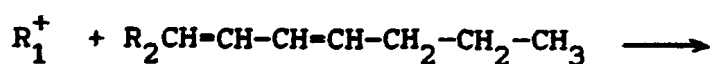
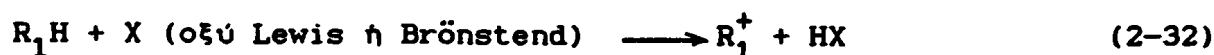


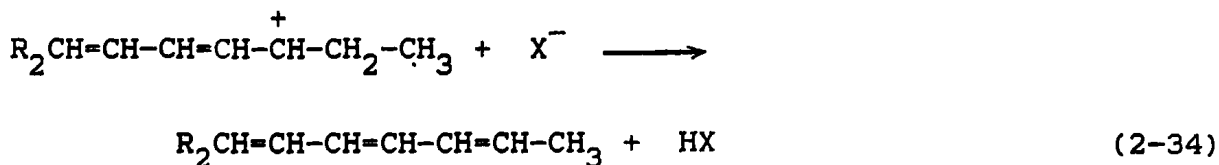
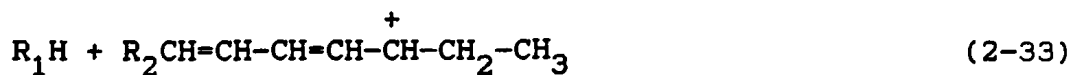
Σχήμα 2-5: Γραφική παράσταση της σχέσης (2-31) για την καταλυτική διάσπαση αργού πετρελαίου σε διάφορους καταλύτες. α) καταλύτης 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 95% SiO<sub>2</sub>, β) καταλύτης 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 70% SiO<sub>2</sub>.

#### 2.3.1.4 Ο σχηματισμός κώκ (πίσας)

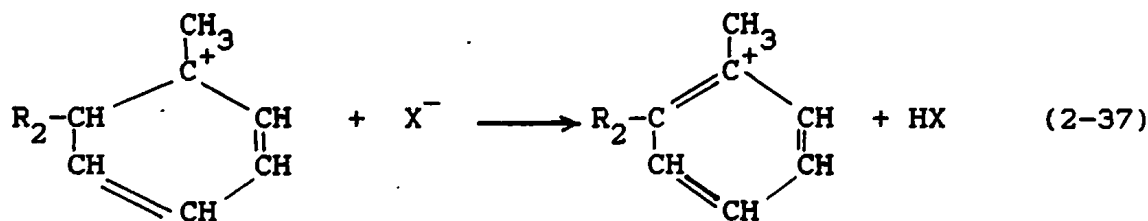
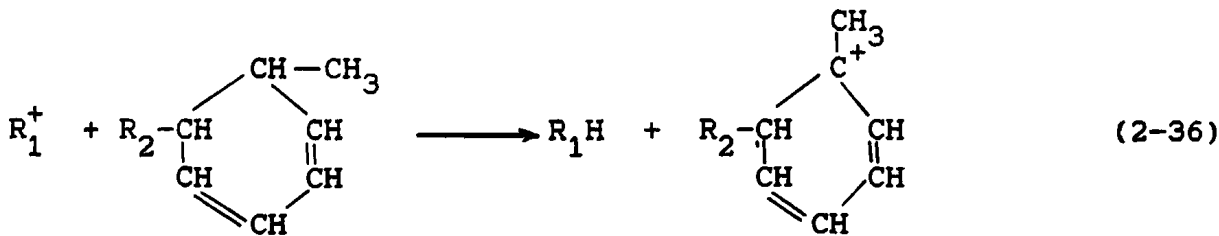
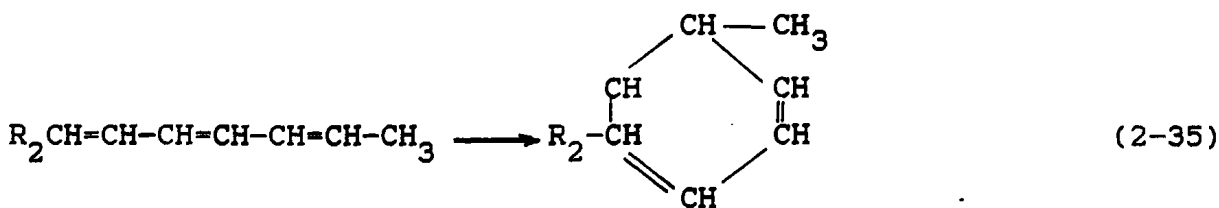
Κατά τις διεργασίες cracking των υδρ/κων σχηματίζεται συχνά κώκ (πίσσα) δηλαδή ένα ανθρακοποιημένο υπόλειμμα υψηλού μοριακού βάρους και μεγάλου βαθμού ακορεστότητας στην επιφάνεια του καταλύτη. Γενικά ο σχηματισμός του κώκ δεν έχει διευκρινισθεί επακριβώς. Πιστεύεται όμως ότι προχωρεί μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων.

Κατ'αρχήν είναι δυνατόν μεγάλα κορεσμένα μόρια να μεταπέσουν σε ακόρεστα μόρια τριενίων με την ακόλουθη διεργασία:





Κατόπιν τα τριένη μεταπίπτουν σε αρωματικούς πυρήνες



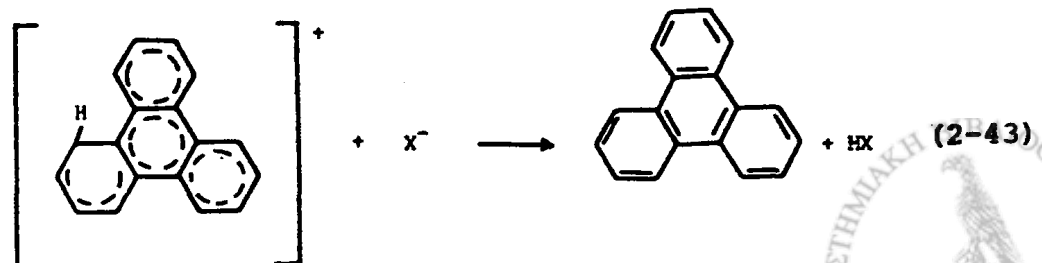
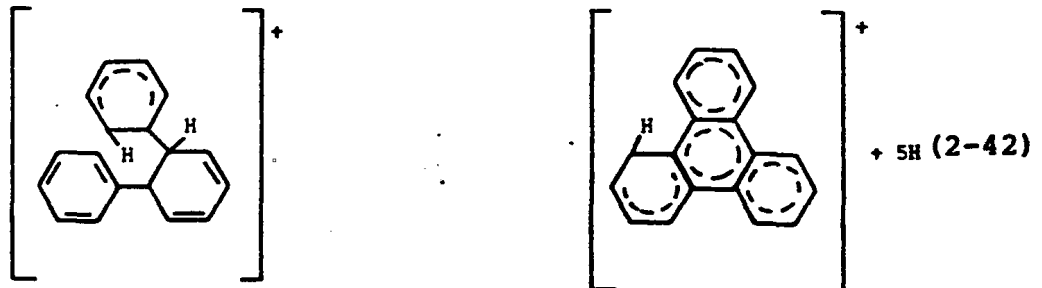
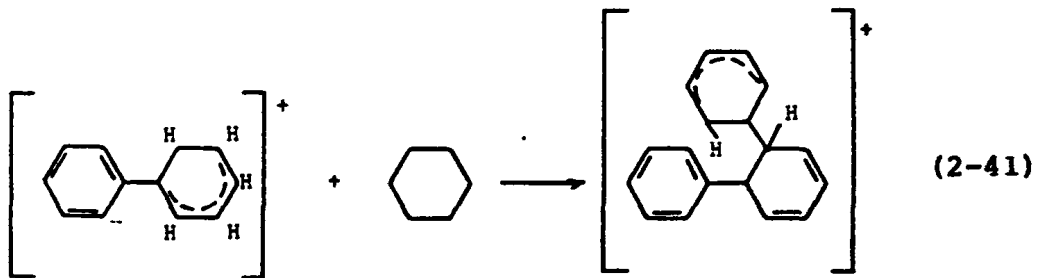
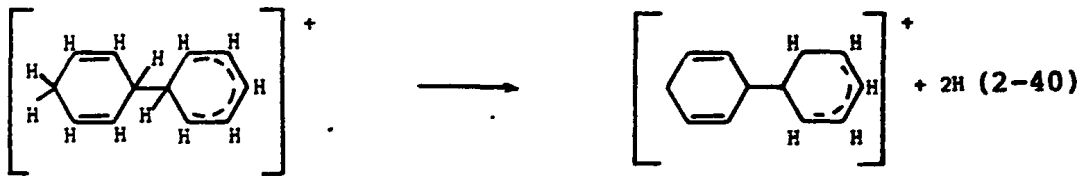
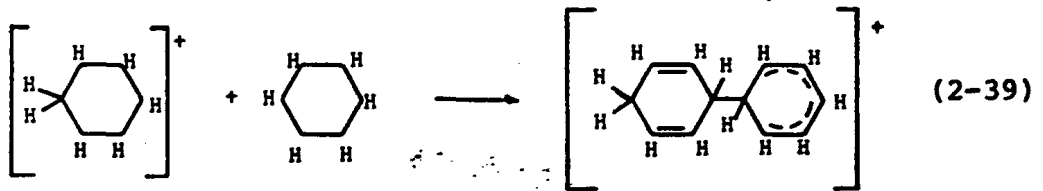
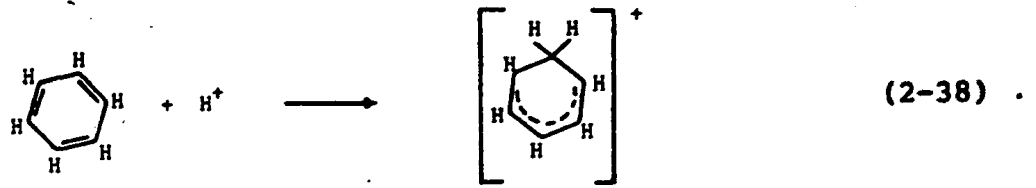
Από την στιγμή που θα σχηματισθούν οι αρωματικοί πυρήνες αρχίζει η συμπύκνωση προς το κώκ (πίσσα) (αντιδράσεις 2-38 έως 2-43).

Λόγω της μεγάλης σταθερότητας του το πολυπυρηνικό καρβοκατιόν (βήμα 2-42) μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο στην επιφάνεια.

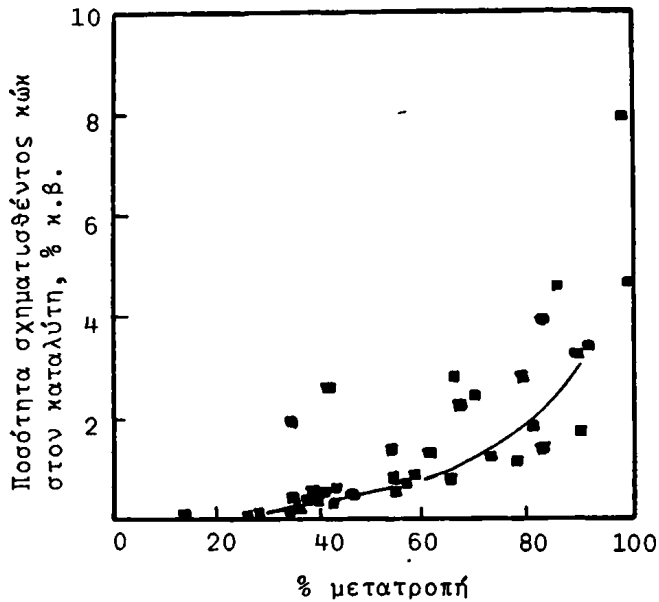
Γενικά η παραγωγή του κώκ αυξάνεται με την παρουσία ισχυρών







οξέων και με την σταθερότητα του ενδιαμέσου καρβονιόντος. Από μελέτες cracking καθαρών υδρογονανθράκων έχει παρατηρηθεί ότι η ποσότητα του κώκ αυξάνεται με την % μετατροπή (σχήμα 2-6).

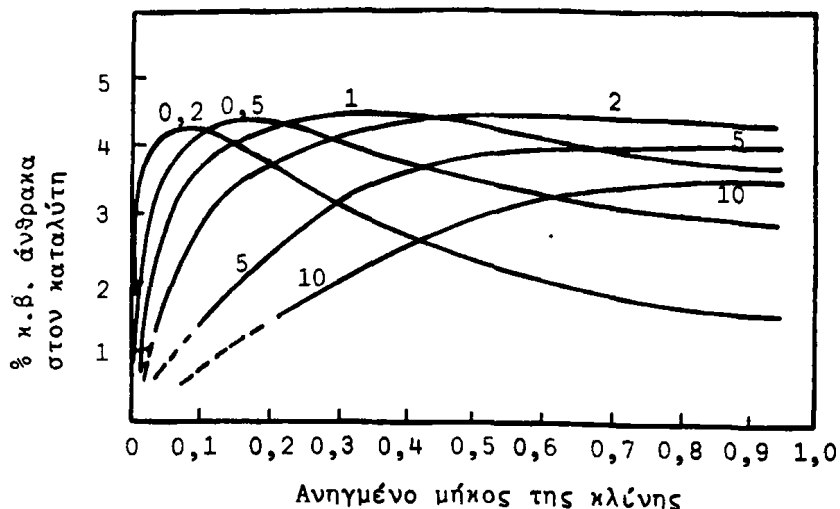


Σχήμα 2-6: Ποσότητα σχηματιζόμενου κώκ πάνω σε καταλύτη  $Al_2O_3-SiO_2$  σαν συνάρτηση του βαθμού μετατροπής διαφόρων καθαρών υδρ/κων.

Επίσης μελέτες με η-δεκαεξάνιο σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και καταλύτη  $Al_2O_3-SiO_2$  έδειξαν ότι η μετατροπή σε κώκ μεταφέρεται προς την έξοδο της κλίνης καθώς αυξάνεται η ταχύτητα χώρου. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στο σχήμα 2-7 και εξηγείται από το γεγονός ότι το κώκ δημιουργείται από δευτερεύουσες αντιδράσεις που εκκινούν από τις ολεφίνες που σχηματίζονται στα πρώτα στάδια του cracking.

Για να επαναφερθεί ο καταλύτης στην αρχική του δραστηριότητα αναγεννάται με θέρμανση ώστε να απομακρυνθούν τα πτητικά συστατικά του κώκ και κατόπιν με καύση του απομένουστος άνθρακα σε ρεύμα αέρα. Η διεργασία αυτές συμβαίνουν σε τμήμα μονάδας που ονομάζεται αναγεννητής (βλέπε παρακάτω).





**Σχήμα 2-7:** Προφίλ συγκεντρώσεως κώκ από την διάσπαση η-δεκαεξανίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που περιέχει  $Al_2O_3-SiO_2$  σε  $500^\circ C$ . Οι αριθμοί σε κάθε καμπύλη δείχνουν τον όγκο του ρευστού που διέρχεται από τον όγκο της κλίνης ανά ώρα.

Η πτώση της δραστηκότητας  $A$  του καταλύτη υπακούει σε κινητική της μορφής

$$-\frac{dA}{dt} = k A^m \quad (2-44)$$

Η εξίσωση (2-44) ολοκληρούμενη δίδει

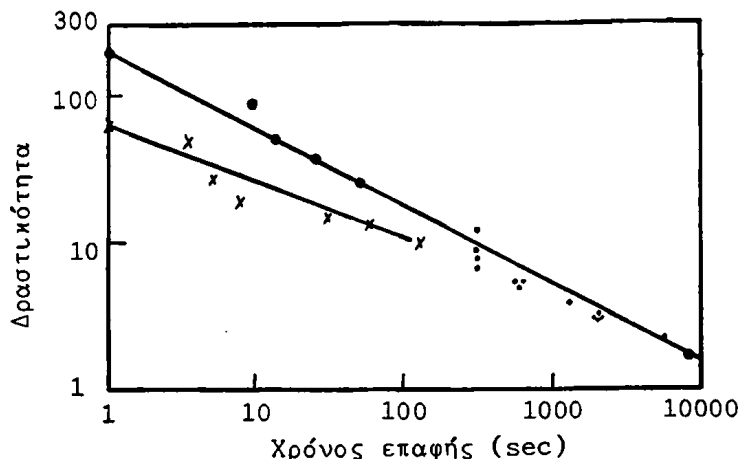
$$A = A_0 t^{1/(1-m)} \quad (2-45)$$

όπου  $A_0 = (m+1)^{1/(1-m)} k^{1/(1-m)}$ . Η σχέση (2-45) αποδίδει αρκετά ικανοποιητικά την πτώση της δραστηκότητας για  $m=3$ . Στην περίπτωση αυτή αντικατάσταση του  $m$  και λογαριθμηση δίδει:

$$\log A = \log A_0 - 0,5 \log t \quad (2-46)$$



όπου  $t$  είναι ο χρόνος επαφής του καταλύτη με το αντιδρόν ρεύμα. Η επιβεβαίωση της σχέσης (2-46) φαίνεται στο σχήμα 2-8 που απεικονίζονται διάφορα πειραματικά δεδομένα.



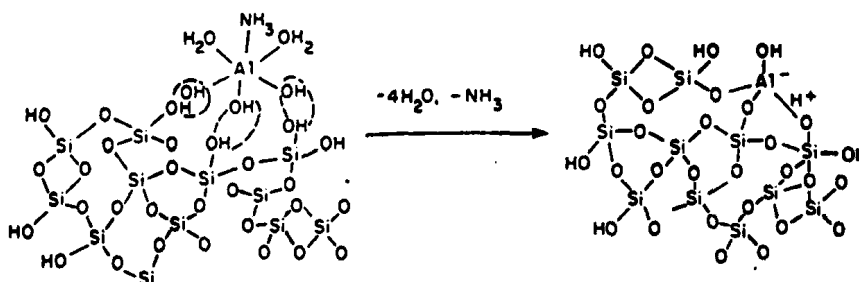
Σχήμα 2-8: Πτώση της καταλυτικής δραστηκότητας καταλύτη λόγω σχηματισμού κώκ. Η ευθεία γραμμή υπακούει στην σχέση 2-46.

### 2.3.1.5 Οι καταλύτες

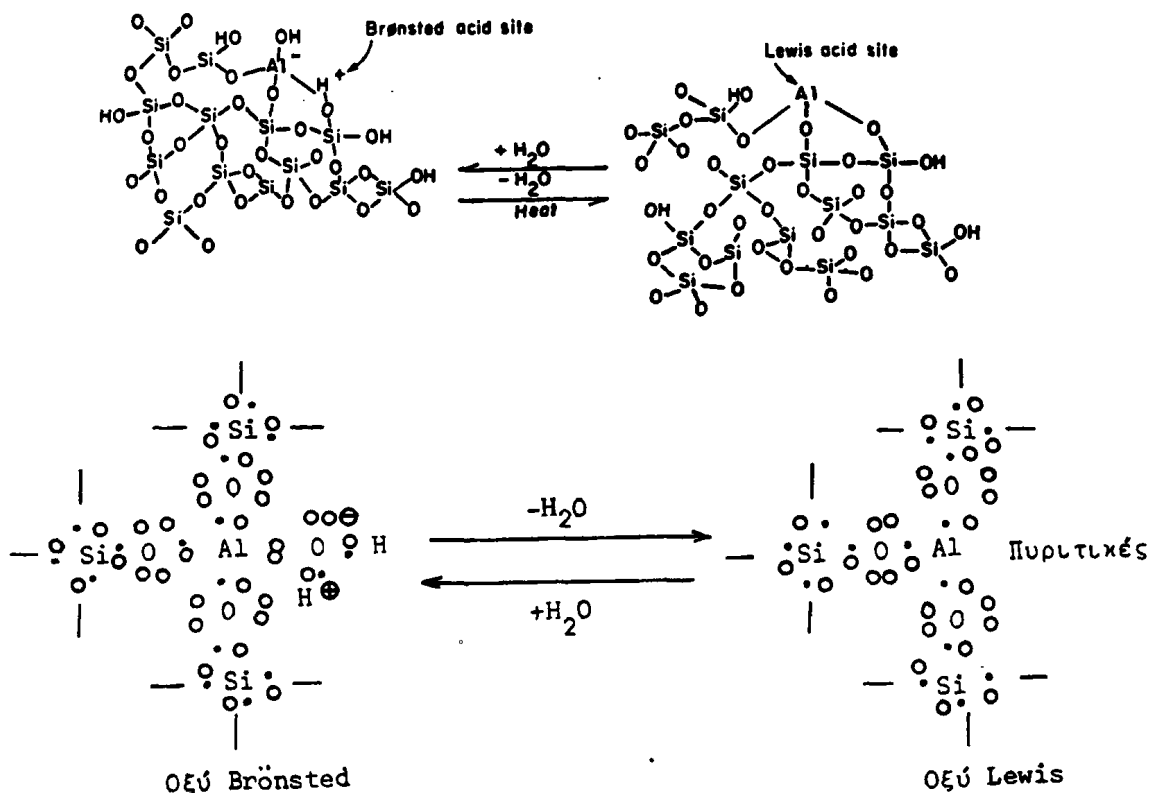
Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα η διάσπαση των μεγαλομορίων του αργού πετρελαίου σε ελαφρότερα κλάσματα διευκολύνεται σε μεγάλο βαθμό από καταλύτες που φέρουν στην επιφάνειά τους όξινες ομάδες Lewis ή Bronsted. Οι χαρακτηριστικότεροι τέτοιοι καταλύτες είναι τα αρχιλοπυριτικά άλατα και οι ζεόλιθοι.

Το  $Al_2O_3$  και το  $SiO_2$  μόνα τους ή σε μηχανικό μίγμα δεν παρουσιάζουν καταλυτική δράση. Συγκαταβίθηση όμως πυριτικών και αρχιλικών αλάτων και στην συνέχεια ξήρανση δίδει άμορφο στερεό, επιφάνειας  $200-600 \text{ m}^2/\text{gr}$  με μεγάλη δραστηκότητα. Ο τρόπος δέσμευσης των αρχιλλικών και πυριτικών ομάδων γίνεται με αφυδάτωση όπως φαίνεται στο σχήμα 2-9. Οι θέσεις οξέως Lewis και Bronsted που δημιουργούνται στην επιφάνεια μπορούν να μεταπέσουν η μια την άλλη με αφαίρεση ή προσθήκη ύδατος όπως φαίνεται στο σχήμα 2-10. Γενικά οι αρχιλοπυριτικοί καταλύτες περιέχουν κυρίως  $SiO_2$  και μικρότερες ποσότητες (10-12%)  $Al_2O_3$ .





**Σχήμα 2-9:** Συμπύκνωση υδροξειδίου του Al με υδρο-γέλι του Si για την παρασκευή καταλυτών cracking. Η μέθοδος συνίσταται: α) στην διαλυτοποίηση  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  σε όξινο διάλυμα, β) ξήρανση, γ) προσθήκη άλατος Al και διαλυτοποίηση σε όξινο περιβάλλον, δ) καταβύθιση με  $\text{NH}_3$ , στ) ξήρανση.



**Σχήμα 2-10:** Μετατροπή όξινης θέσεως Lewis σε όξινη θέση Bronsted σε αρχιλλοπυριτικό καταλύτη. Η αποβολή ύδατος γίνεται με θέρμανση.



Σε αντίθεση με τους αρχιλλοपुरιτικούς καταλύτες οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά στερεά που αποτελούνται από τετράεδρα  $SiO_4^{4-}$  και  $AlO_4^{4-}$  στις κορυφές των οποίων υπάρχουν τα ιόντα οξυγόνου και στο κέντρο το Si ή Al. Το κάθε ανιόν οξυγόνου διαμοιράζεται μεταξύ δύο κατιόντων και για μὲν τα τετράεδρα του Si τα φορτία εξουδετερώνονται αμοιβαία για δε τα τετράεδρα του Al απαιτείται ένα επί πλέον θετικό φορτίο για ηλεκτρική ισορροπία. Τα επί πλέον αυτά ιόντα M είναι συνήθως Na που υπάρχουν ήδη από διάλυμα κατά την παρασκευή του ζεόλιθου. Είναι όμως δυνατόν με ιοντοεναλλαγή να τοποθετηθούν στην δομή των ζεολιθών και άλλα κατιόντα.

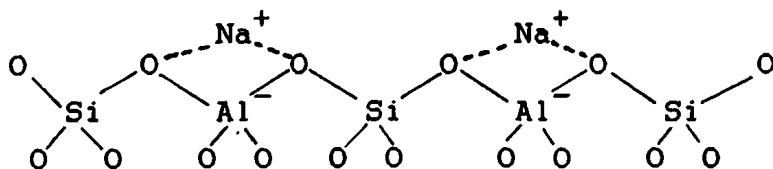
Ο γενικός τύπος των ζεολιθών είναι:

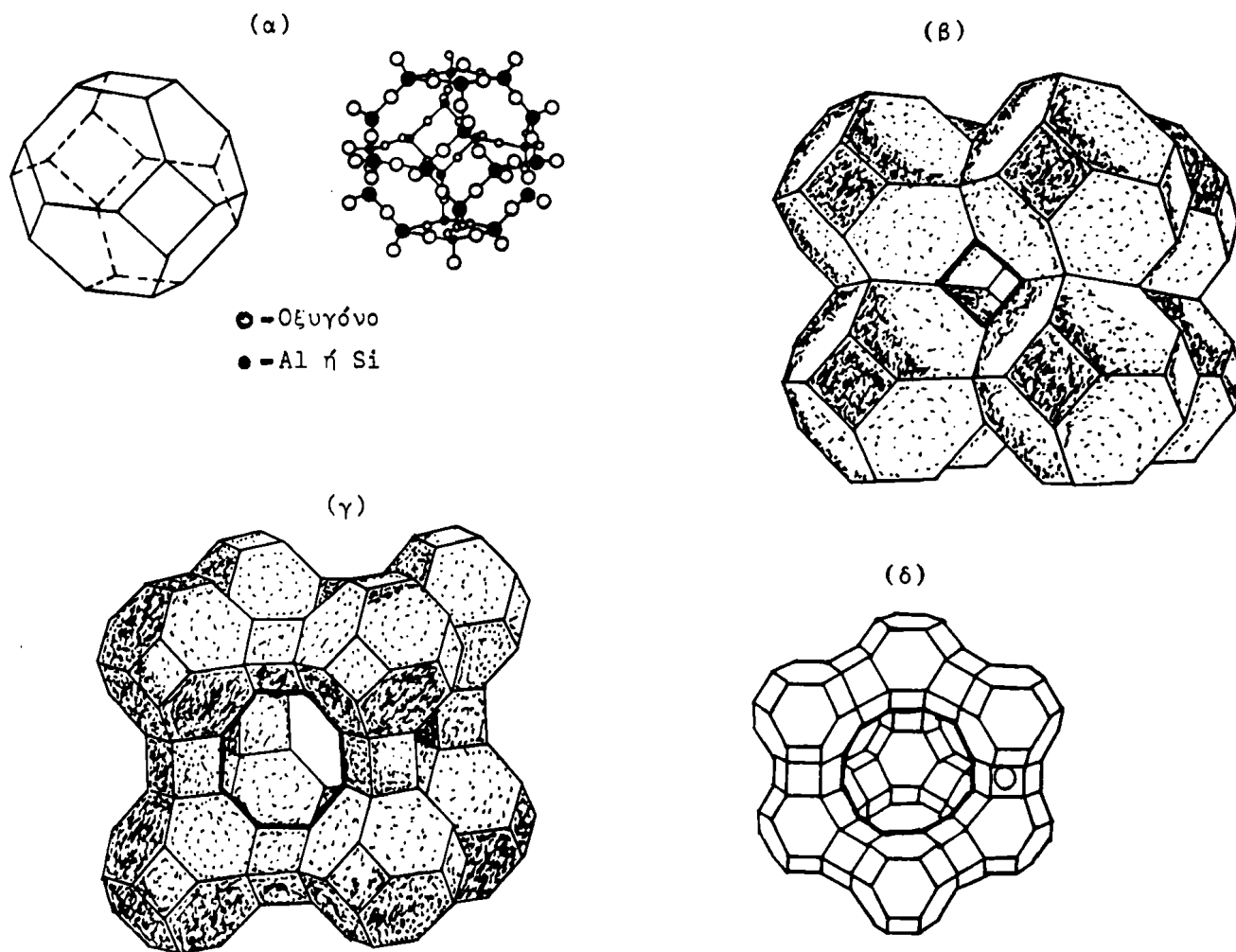


όπου M είναι το επί πλέον κατιόν με σθένος n. Ο συντελεστής ψ ρυθμίζεται κατά την παρασκευή οπότε αλλάζει και η κρυσταλλική δομή του προϊόντος. Πάντα όμως οι ζεόλιθοι έχουν χαρακτηριστική δομή με πόρους των οποίων η διάμετρος ορίζεται από τον δακτύλιο των οξυγόνων που την καθορίζουν (βλ. σχήμα 2-11). Για αριθμό οξυγόνων 4, 6, 8, 10 ή 12 η διάμετρος των πόρων είναι 2,6, 3,6, 4,2, 6,3, και 7,4 Å αντίστοιχα. Οι δύο τελευταίες δομές βρίσκουν την μεγαλύτερη χρησιμότητα στην κατάλυση επειδή οι μικρότεροι πόροι δεν επιτρέπουν διέλευση μορίων από αυτούς.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι ζεόλιθοι στην διάσπαση των υδροκων είναι οι A, X, Y καθώς και ο Μορντενίτης. Διάφορες μορφές ζεολιθών φαίνονται στο σχήμα 2-11. Η επιφάνεια των ζεολιθών μπορεί να παρουσιασθεί απλοποιημένα όπως φαίνεται στα επόμενα.

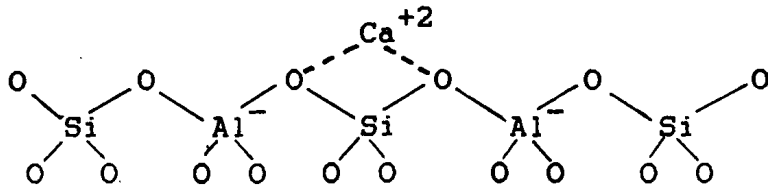
Δομή κλασσικού ζεολιθού:



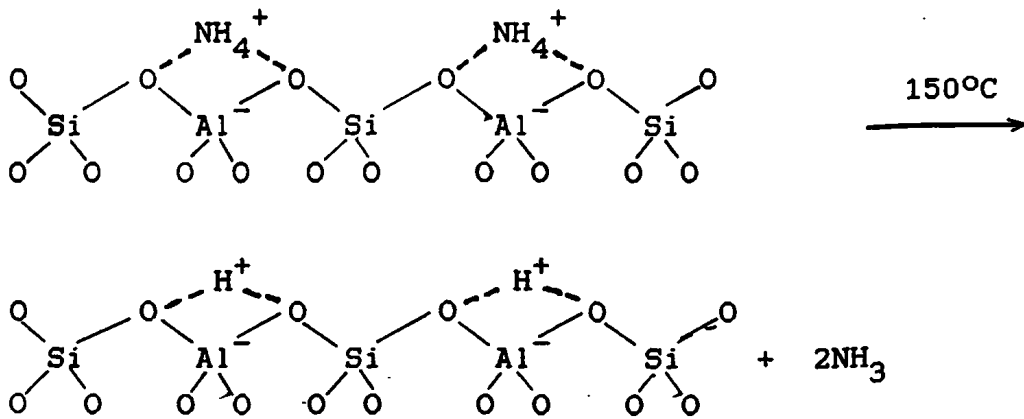


Σχήμα 2-11: Διάφορες δομές ζεολιθων. α) Η βασική δομική μονάδα του ζεολίθου σοδαλίτη είναι ένα κανονικό κολοβό οκτάεδρο. Αριστερά φαίνεται αναλυτικά η θέση των ατόμων O, Al και Si β) Διευθέτηση των οκταέδρων που δίδει την συνολική δομή του ζεολίθου σοδαλίτη. Η είσοδος του πόρου είναι τετράπλευρη γ) Διευθέτηση των οκταέδρων που δίδει την συνολική δομή του ζεολίθου A. Η είσοδος του πόρου είναι οκτάπλευρη δ) Δομή του ζεολίθου φαουγιαζίτη. Η είσοδος του πόρου είναι δωδεκάπλευρη.

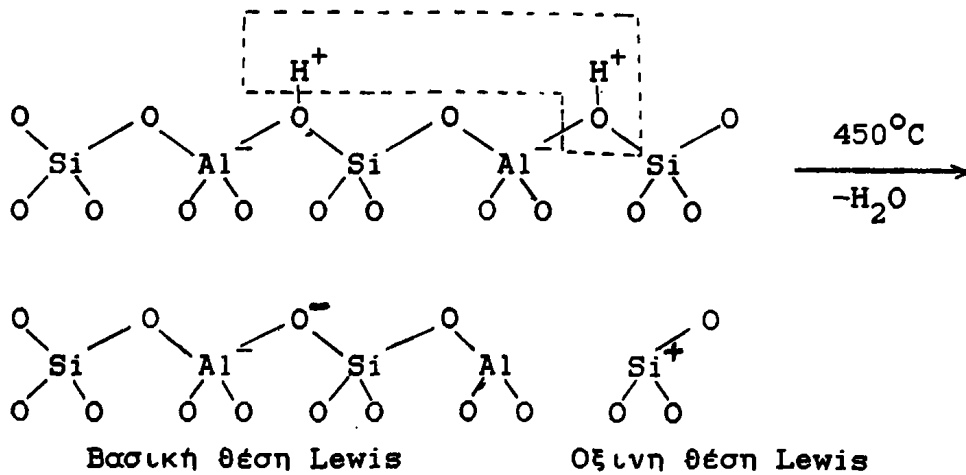
Αντικατάσταση των δύο  $\text{Na}^+$  με ένα  $\text{Ca}^{++}$  δίδει την εξής σχηματική δομή:



Είναι δυνατόν το ιόν  $\text{Na}^+$  να αντικατασταθεί με  $\text{NH}_4^+$  που με θέρμανση διασπάται σε  $\text{NH}_3$  που απομακρύνεται ενώ το  $\text{H}^+$  παραμένει στη θέση του αρχικού  $\text{Na}^+$ .

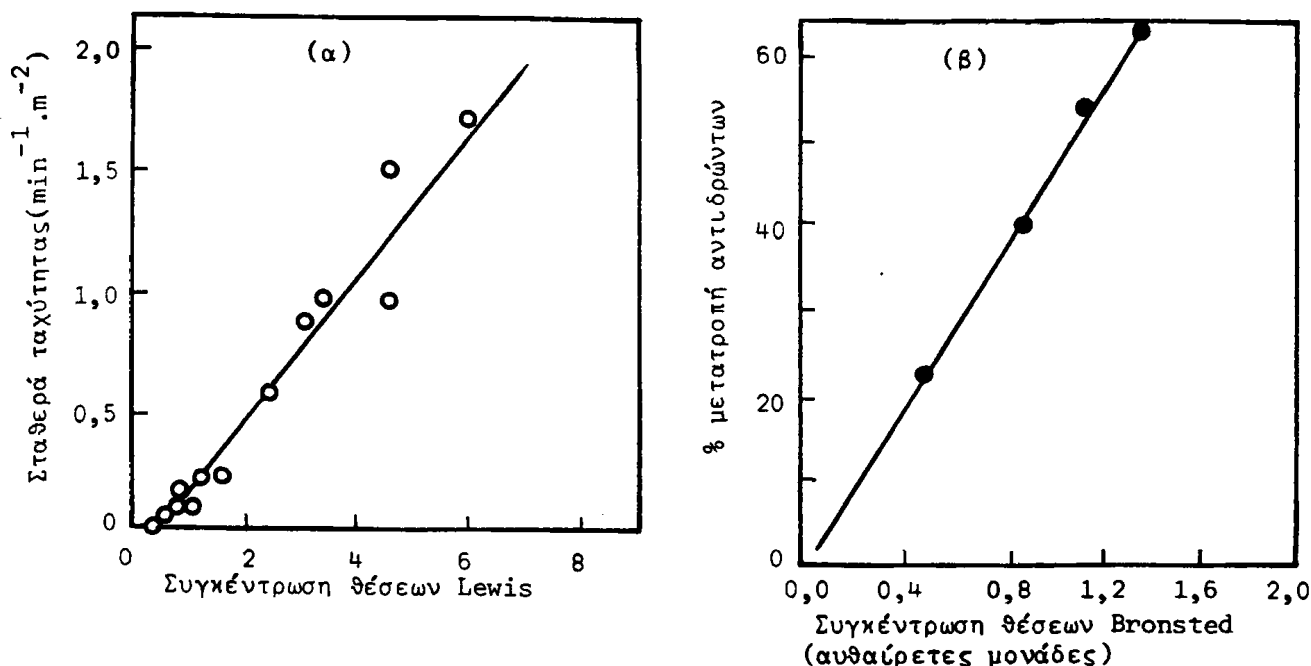


Τα  $\text{H}^+$  είναι συνήθως ενωμένα με οξυγόνα υπό μορφή υδροξυλίων που αποτελούν οξίνες θέσεις Brønsted. Θέρμανση στους  $450^\circ\text{C}$  προκαλεί αφυδάτωση μεταξύ δύο τέτοιων επιφανειακών υδρο-ξυλομάδων κατά την οποία δύο θέσεις οξέων Bronsted καταστρέφονται δημιουργώντας μια θέση οξέως Lewis και μια συζυγή θέση βάσεως Lewis όπως φαίνεται στο επόμενο παράδειγμα.





Όπως αναφέραμε στα προηγούμενα η καταλυτική δραστηριότητα τέτοιων στερεών σε αντιδράσεις cracking συνδέεται στενά με την ύπαρξη στην επιφάνειά τους ακριβώς τέτοιων οξείων θέσεων Lewis ή Bronsted.

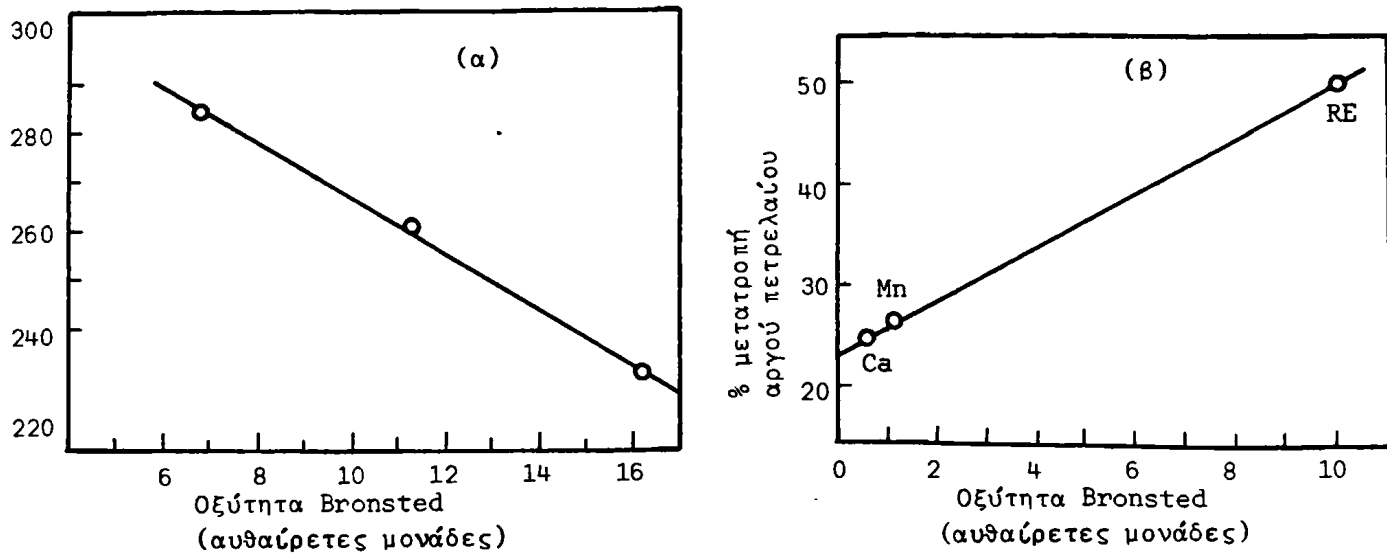


**Σχήμα 2-12:** Μεταβολή της καταλυτικής δραστηριότητας σαν συνάρτηση της επιφανειακής οξύτητας του καταλύτη. α) διάσπαση του ισοβουτανίου, β) ισομερισμός του ο-ξυλολλίου. Ο καταλύτης και στις δύο περιπτώσεις είναι  $Al_2O_3 + SiO_2$  σε διάφορες αναλογίες.

Στο σχήμα 2-12 φαίνεται πως σχετίζεται η συγκέντρωση οξείων θέσεων Lewis και Bronsted σε ένα αρχιλλοπυριτικό καταλύτη με την καταλυτική δράση αυτού για την διάσπαση του ισοβουτανίου και τον ισομερισμό του ο-ξυλολλίου. Ο καταλύτης και στις δύο περιπτώσεις είναι  $Al_2O_3 + SiO_2$  σε διαφορετικές αναλογίες  $Al_2O_3$ . Παρόμοιας μορφής συσχετίσεις φαίνονται και στο σχήμα 2-13.

Η επιφανειακή οξύτητα κατά Bronsted μεταβάλλεται με την θερμοκρασία επειδή τότε αποβάλλονται υδροξύλια. Σαν αποτέλεσμα η δράση των καταλυτών μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμική τους επεξεργασία όπως φαίνεται στο σχήμα 2-14.





**Σχήμα 2-13:** α) Συσχέτιση μεταξύ καταλυτικής δραστηριότητας, όπως εκφράζεται με την θερμοκρασία που απαιτείται για 25% μετατροπή του ο-ξυλολλίου, και της επιφανειακής οξύτητας ενός REX ζεολίθου β) Συσχέτιση μεταξύ καταλυτικής δραστηριότητας για την διάσπαση αργού πετρελαίου και της επιφανειακής οξύτητας CaX, MnX και REX ζεολίθων (RE αντιστοιχί σε σπάνια γαία - Rare Earth).

Η καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων ζεολίθων καθώς και καταλυτών  $SiO_2-Al_2O_3$  για την διάσπαση του n-εξανίου φαίνονται στον Πίνακα 2-4.

Παρατηρούμε ότι η αισθητά μεγαλύτερη δραστηριότητα μερικών ζεολίθων σε σύγκριση με τους καταλύτες  $SiO_2-Al_2O_3$  παρουσιάζεται στις μορφές εκείνες που έχουν στην επιφάνειά τους ιόντα αμμωνίου ή σπάνιες γαίες ή και τα δύο. Επί πλέον αυτή πρέπει να οφείλεται στην δυνατότητα μεγάλης συγκέντρωσης προσροφημένων υδρογονανθράκων στους πόρους τους. Αυτό γίνεται φανερό αν συγκρίνουμε την δραστηριότητα του ζεολίθου 5A, διαμέτρου πόρων 5A και του καταλύτη  $SiO_2-Al_2O_3$  για την % μετατροπή n-εξανίου και του ισομερούς του 3-μεθυλοπεντανίου (Πίνακας 2-4).



Πίνακας 2-4: Καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων ζεολιθων σε σύγκριση με SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για την διάσπαση του n-εξανλου.

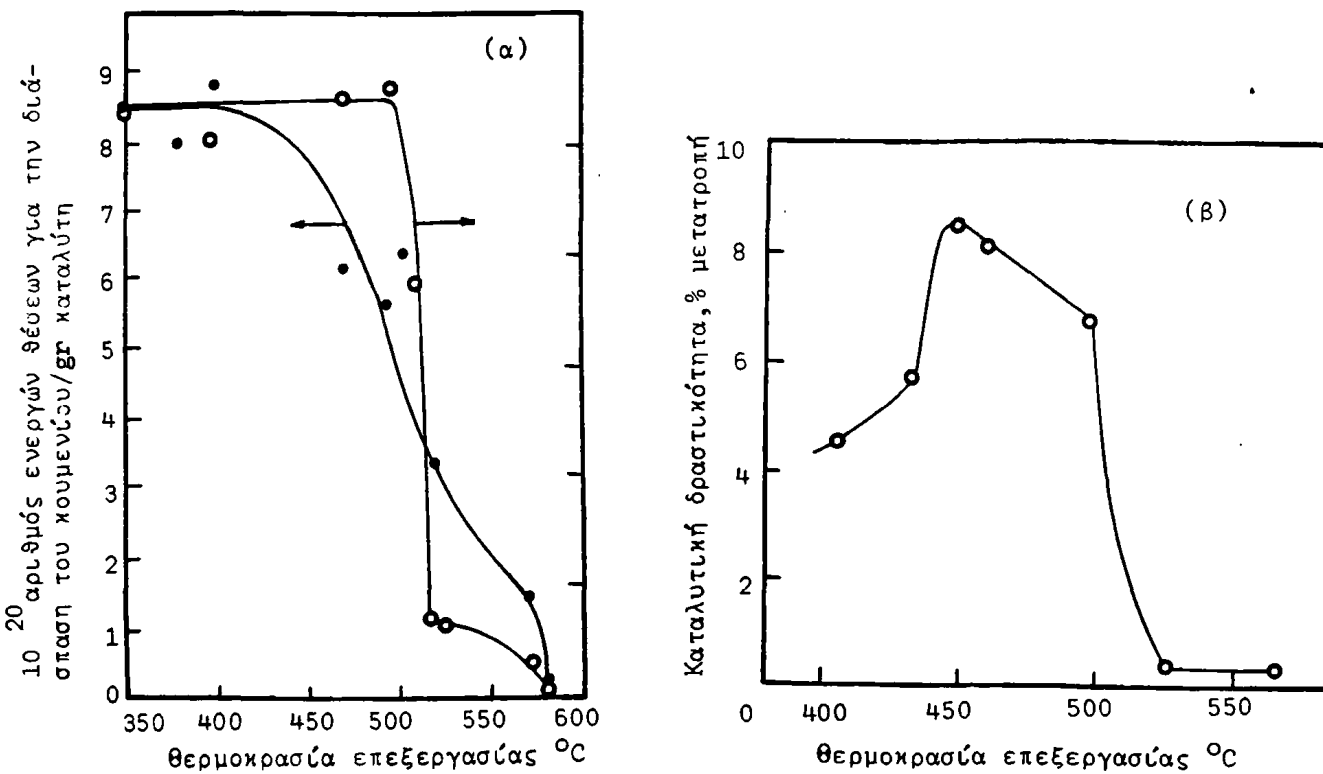
Καταλύτης	Κύρια κατι- όντα που περιέχει	Ανάλυση % κ.β.					Δραστικ. (°C) για 20% μετατροπή	Σχετική δραστικ. ως προς SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na,	Ca,	RE*				
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-						540	1
Φαουγιαζίτης	Ca <sup>+2</sup>	47,8	31,5	7,7	12,3	-	530	1,1
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	75,7	23,1	0,7	-	-	350	6400
	RE	-	-	0,39	-	28,8	270	10000
	RE, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,0	33,4	0,22	-	26,5	270	10000
Ζεόλιθος A	Ca <sup>+2</sup>	42,5	37,4	7,85	13,0	-	560	0,6
Μορντενίτης	Ca <sup>+2</sup>	77	-	1,01	-	-	520	1,8
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	270	10000
	H <sup>+</sup>	80,1	13,4	0,3	1,54		300	2500
Γκμελινίτης	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	200	10000
Χαλαζίτης	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	270	10000
Στιλβίτης	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	370	120
Ολφετίτης	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	270	10000

\*RE σημαίνει σπάνιες γαίες (Rare Earths).

Πίνακας 2-5: Σύγκριση ζεόλιθου 5A και SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην μετατροπή n-εξανλου και 3-μεθυλοπεντανίου σε 500°C και χρόνο επαφής 5 sec.

Υδρ/κες	Καταλύτες		
	Κανέννας	Ζεόλιθος 5A	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
n-εξάνιο	1,1	9,2	12,2
3-μεθυλοπεντάνιο	1,0	1,0	28,8

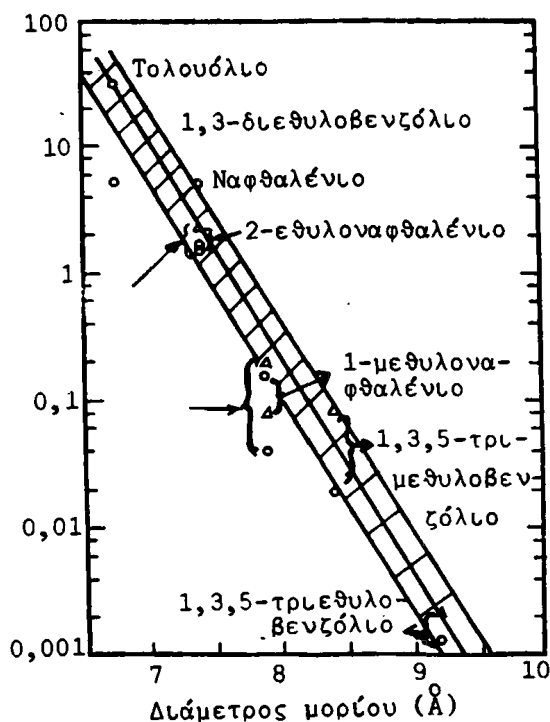




Σχήμα 2-14: Μεταβολή της επιφανειακής οξύτητας, και σαν αποτέλεσμα και της καταλυτικής δραστηριότητας, απο την θερμοκρασία επεξεργασίας των ζεολιθων. α) Καταλύτης ζεόλιθος NaHY για την διάσπαση του κουμενίου σε 325°C. β) Καταλύτης ζεόλιθος NaHY για την διάσπαση του 2,3-διμεθυλοβουτανίου στους 400°C.

Η μικρή δράση του ζεολίθου στην δεύτερη περίπτωση οφείλεται στο ότι η διάμετρος των μορίων του 3-μεθυλοπεντανίου είναι μεγαλύτερη των 5Å και επομένως δεν μπορεί να εισέλθει στους πόρους του ζεολίθου και δεν διασπάται. Η διάχυση στους πόρους εξαρτάται απο το φαινόμενο συντελεστή διάχυσης  $D_{eff}$  που εξαρτάται κυρίως από την διάμετρο των μορίων. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2-15, όπου παρατηρούμε μείωση του  $D_{eff}$  σχεδόν κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους για αύξηση της διαμέτρου του μορίου από 6,5 σε 9,5 Å.



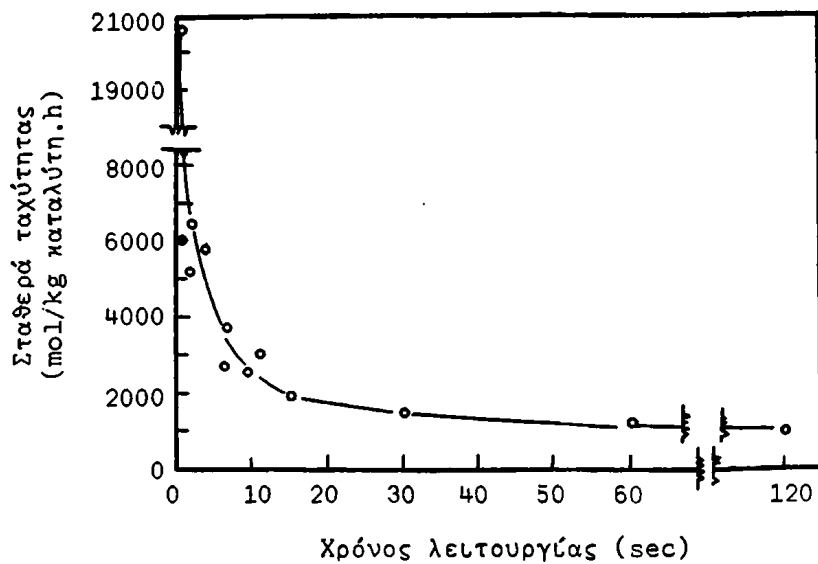


**Σχήμα 2-15:** Μεταβολή του φαινομένου συντελεστή διαχύσεως  $D_{eff}$  σε ζεόλιθο NaY με το μέγεθος των μορίων που προσροφώνται στους πόρους.

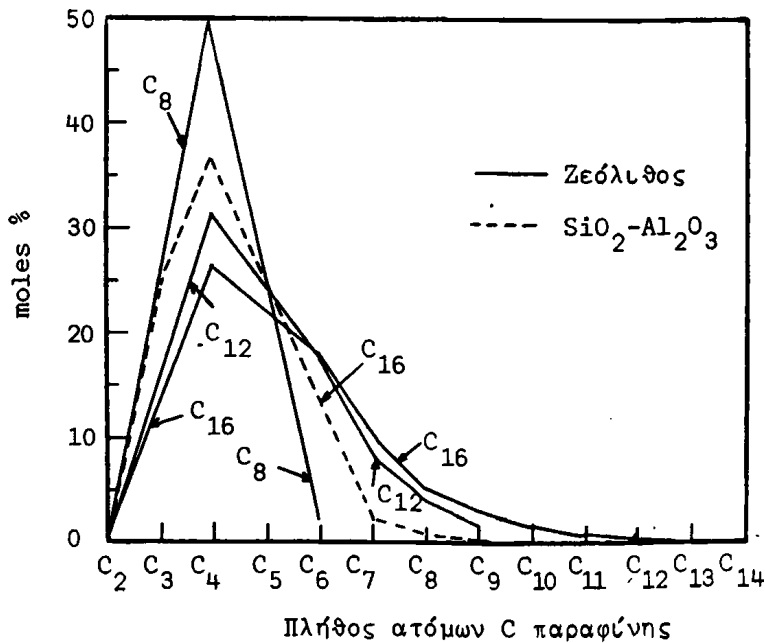
Αυτή η εξάρτηση του  $D_{eff}$  από την διάμετρο των μορίων, σε σύγκριση βέβαια με την διάμετρο των πόρων, σημαίνει βέβαια ότι μικρή εναπόθεση κώκ στην είσοδο του πόρου μπορεί να μειώσει την δραστηριότητα αισθητά. Η μεταβολή αυτή φαίνεται στο σχήμα 2-16 όπου η σταθερά ταχύτητας μειώνεται με τον χρόνο χρησιμοποιήσεως του καταλύτη λόγω ακριβώς σχηματισμού κώκ στην είσοδο του πόρου.

Γενικά οι ζεόλιθοι δίνουν περισσότερα προϊόντα στην περιοχή C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> και λιγότερα στην περιοχή C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, δηλαδή περισσότερους υδρογονάνθρακες στην περιοχή κλασμάτων βενζίνης και λιγότερο κώκ και ελαφρά προϊόντα. Στο σχήμα 2-17 φαίνεται ακριβώς η κατανομή των προϊόντων διάσπασης διαφόρων παραφινών με καταλύτη SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ζεόλιθο. Η σύγκριση των προϊόντων διάσπασης αργού πετρελαίου σε ζεόλιθους και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> φαίνεται στο σχήμα 2-18. Και στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι οι ζεόλιθοι δίνουν περισσότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και παραφίνες σε αντίθεση με τα μίγματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> που δίνουν ολεφίνες και ναφθένια.



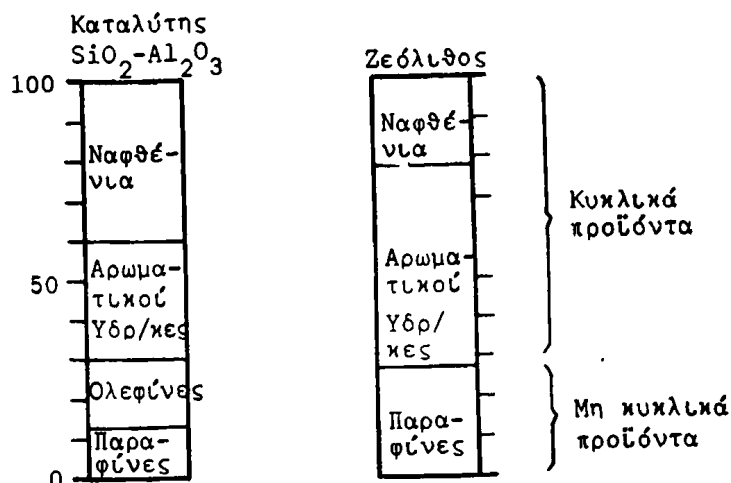


Σχήμα 2-16: Μείωση της δραστηριότητας ενός REHX καταλύτη λόγω σχηματισμού κώκ κατά την διάσπαση η-δεκαεξανίου σε 482°C



Σχήμα 2-17: Κατανομή των προϊόντων cracking διαφόρων παραφινών (οκτανίου, δωδεκανίου, δεκαεξανίου) με καταλύτη ζεόλιθους REHX (—) και SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(---).





**Σχήμα 2-18:** Σύγκριση προϊόντων διάσπασης πετρελαίου με καταλύτες και ζεολίθους.

### 2.3.1.6 Η μονάδα

Μια μονάδα διάσπασης (cracking) υδρο/κων φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 2-19. Αυτή αποτελείται από έναν αυλωτό αντιδραστήρα ανερχόμενης κλίσης εμβολικής ροής (PFR) στον οποίο διοχετεύεται από το κάτω μέρος το αρχό πετρέλαιο, καταλύτης και ατμός. Η ροή των ρευστών προς τα επάνω παρασύρει και τα τεμάχια του καταλύτη με διαφορετική ταχύτητα. Η πίεση είναι περίπου 2,5 ατμόσφαιρες και ο χρόνος παραμονής του προς διάσπαση μίγματος στον αντιδραστήρα 5-7 sec. Τα προϊόντα απομακρύνονται από το επάνω μέρος, διαχωρίζονται από τον καταλύτη σε κυκλώνα και οδηγούνται στην αποστακτική στήλη για κλασματικό διαχωρισμό. Ο καταλύτης απομακρύνεται συνεχώς από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα και, για να αποκτήσει την αρχική του δραστηριότητα, οδηγείται με πνευμομεταφορά και υφίσταται αναγέννηση σε έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίσης αναδευόμενου δοχείου συνεχούς λειτουργίας (CSTR).

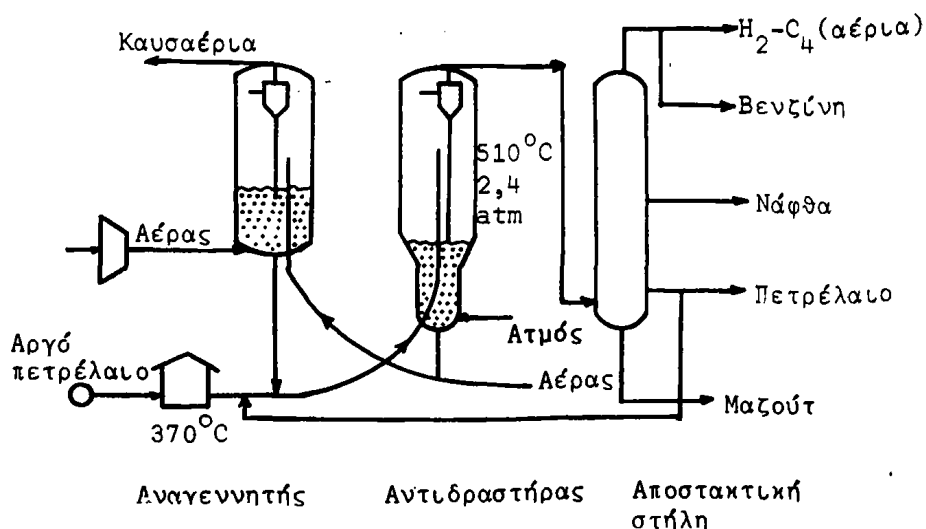
Στο δοχείο αυτό διοχετεύεται αέρας που προκαλεί ρευστοποίηση και καίει το σχηματισθέν κώκ προς CO και CO<sub>2</sub> τα δε παραγόμενα θερμά αέρια θερμαίνουν το αρχό πετρέλαιο και παράγουν ατμό. Ο χρόνος παραμονής του καταλύτη στον αντιδραστήρα αναγέννησης είναι 80 sec και στο διάστημα αυτό η ποσότητα του κώκ μειώνεται από 1-08% σε λιγότερο από 0.1%. Κατόπιν ο καταλύτης επανέρχεται στο



κύκλωμα. Στοιχεία για την λειτουργία μιας μεγάλης εμπορικής μονάδας (θερμοκρασίες, πιέσεις, ροές) φαίνονται στον Πίνακα 2-6.

Πίνακας 2-6: Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα cracking

Καταλύτης	Ζεόλιθος REHY σε $Al_2O_3+SiO_2$
Θερμοκρασία ατμού στην είσοδο	476°C
Θερμοκρασία καταλύτη στην είσοδο	548°C
Θερμοκρασία στην έξοδο	474°C
Ταχύτητα χώρου (όγκος υγρού/όγκο αντι/ρα, h)	1,0
Κλάσμα καταλύτη/υδρ/κες (όγκος/όγκο)	1,0
Ανακυκλούμενο κλάσμα καταλύτη (όγκος ανακυκλ./όγκο νεοπροστιθ.)	0,84
% κ.β. ατμός στην τροφοδοσία	3,6
Ολική τροφοδοσία (bbl/ημέρα)	12.900
Κυκλοφορία καταλύτη (kg/h)	136.000
Καύση του κώκ (kg/h)	2270
Μετατροπή υδρογονανθράκων (κ.ο.%)	74%
Αποδοτικότητα (% όγκος βενζίνης/όγκο μετατραπέντων υδρ/κων)	78%



Σχήμα 2-19: Διάγραμμα μονάδας cracking.





### 2.3.2 Μετατροπή (reforming) των υδρογονανθράκων

Με τον όρο μετατροπή των υδρογονανθράκων, η reforming, εννοούμε ένα πολύπλοκο σύνολο αντιδράσεων ισομερισμού, υδροχόνωσης, αφυδροχόνωσης και κυκλοποίησης, τις οποίες υφίσταται το κλάσμα της βενζίνης (νάφθας) που προκύπτει από την απόσταξη του αργού πετρελαίου ή και από την διάσπαση (cracking) των υδρογονανθράκων ώστε να δώσει καύσιμα υψηλής ποιότητας, όπως αυτή υπολογίζεται από τον αριθμό οκτανίων. Η μετατροπή αυτή είναι δυνατή με την βοήθεια καταλυτών οι οποίοι αποτελούνται από μικρούς κρυστάλλους Pt, ή κραμάτων Pt, υποστηριζόμενους σε αλουμίνα. Στον Πίνακα 2-7 φαίνεται ο αριθμός οκτανίου διαφόρων καθαρών υδρογονανθράκων.

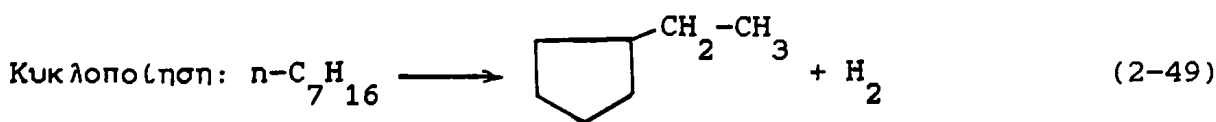
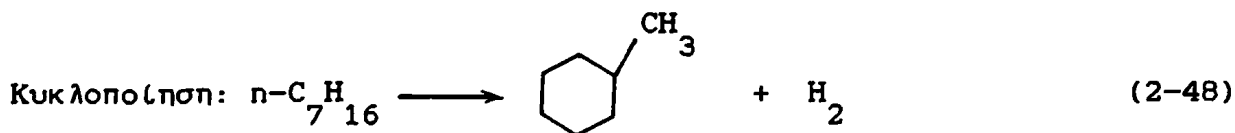
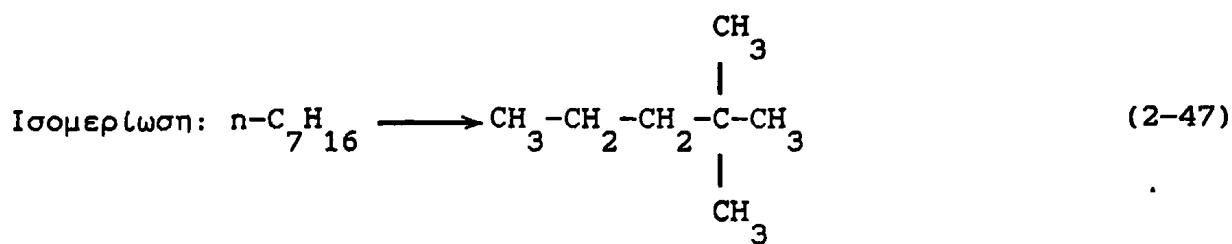
Πίνακας 2-7: Αριθμοί οκτανίου διαφόρων υδρ/κων

Βουτάνιο	113	1,1 Διμεθυλοκυκλοπεντάνιο	96
Πεντάνιο	62	Κυκλοεξάνιο	110
Εξάνιο	19	Μεθυλοκυκλοεξάνιο	104
Επτάνιο	0	Αιθυλοκυκλοεξάνιο	43
Οκτάνιο	-19	Βενζόλιο	99
2 Μεθυλοεξάνιο	41	Τολουόλιο	124
2,2 Διμεθυλοπεντάνιο	89	1,3 Διμεθυλοβενζόλιο	145
2,2,3 Τριμεθυλοβουτάνιο	113	Ισοπροπυλοβενζόλιο	132
Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	107	1,3,5 Τριμεθυλοβενζόλιο	171

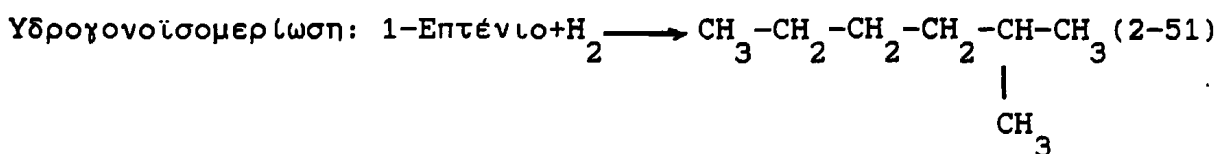
Τυπικές αντιδράσεις μετασχηματισμού υδρογονανθράκων χαμηλού αριθμού οκτανίων σε υδρογονάνθρακες με υψηλό αριθμό οκτανίων περιλαμβάνουν τις παρακάτω:

Παραφίνες: Οι τυπικές παραφίνες με ευθεία άλυσσο, που συχνά αποτελούν το 15-17% της νάφθας ή των προϊόντων cracking, έχουν αριθμό οκτανίου μικρότερο του 50 που αυξάνεται με ισομερισμό, κυκλοποίηση ή υδρογονοδιάσπαση:

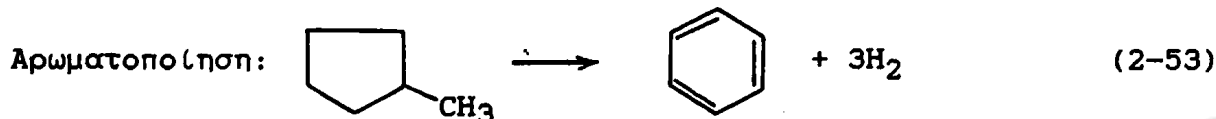
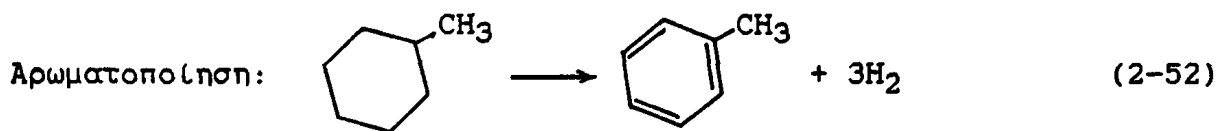




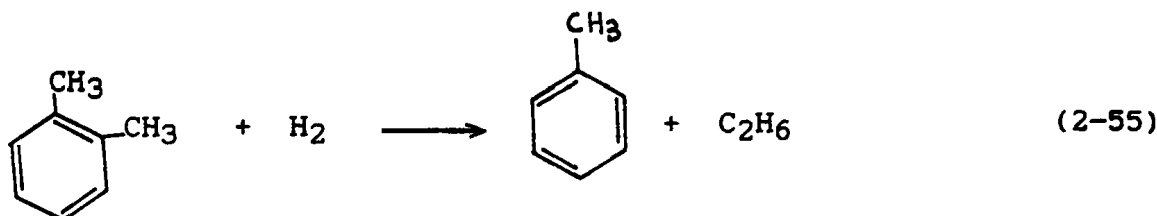
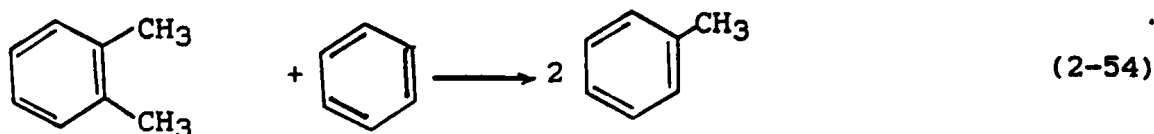
Ολεφίνες: Οι ολεφίνες δεν ανευρίσκονται στην νάφθα αλλά είναι δυνατόν να προκύψουν από διεργασίες cracking. Συνήθως υφίστανται υδρογονοϊσομερίωση:



Ναφθένια: Υπάρχουν σε ποσοστό 18 έως 50% στην τροφοδοσία των διυλιστηριών, κυρίως σαν κυκλοπεντάνια και κυκλοεξάνια. Και οι δύο κατηγορίες ενώσεων υφίστανται αρωματοποίηση.



Ακόρεστοι αρωματικοί υδρο/κες: Υπάρχουν στην νάφθα ή δημιουργούνται στο cracking. Υφίστανται διάφορες αντιδράσεις με τελικά προϊόντα αρωματικούς υδρο/κες:



### 2.3.2.1 Θερμοδυναμική ισορροπία

Οι μεταβολές της ενθαλπίας και οι σταθερές ισορροπίας για μερικές αντιδράσεις μετασχηματισμού υδρο/κων καθώς και η επίδραση της πίεσης και θερμοκρασίας στην μετατροπή κατά την ισορροπία φαίνονται στον πίνακα 2-8. Παρατηρούμε ότι οι κυριώτερες αντιδράσεις μετασχηματισμού στις οποίες ανήκουν οι τρεις πρώτες του πίνακα αυτού (αφυδρογονώσεις προς αρωματικά μόρια) είναι ενδόθερμες. Επομένως για να αυξηθεί η ταχύτητα επιλέγεται υψηλή σχετικά θερμοκρασία και για να αυξηθεί η μετατροπή χαμηλή σχετικά πίεση. Έτσι συνήθως οι συνθήκες λειτουργίας των μονάδων reforming είναι  $T=450-510^\circ\text{C}$  και  $P=6-50\text{atm}$ .

Στο σχήμα 2-20 φαίνεται πως μεταβάλλεται η ισορροπία κυκλοεξάνιο  $\rightarrow$  βενζόλιο+υδρογόνο σαν συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι μεγαλύτερη μετατροπή λαμβάνουμε σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις σε συμφωνία με τα θερμοδυναμικά στοιχεία του πίνακα 2-8.

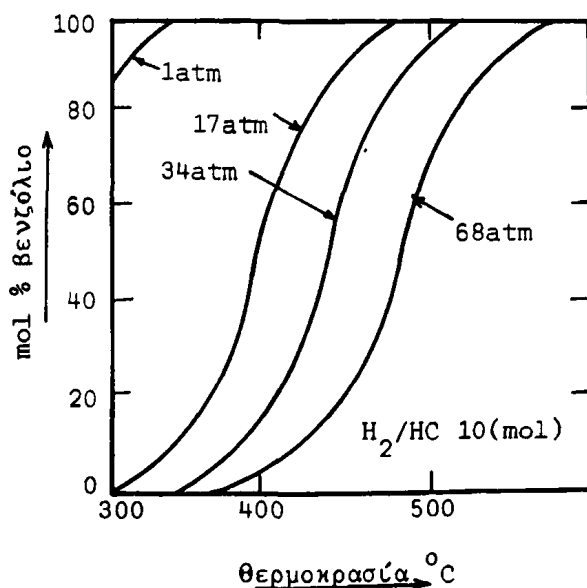
Σαν γενική παρατήρηση σημειώνουμε ότι η αφυδρογόνωση και ο ισομερισμός καθώς και υδρογονοδιάσπαση αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου αισθητά ενώ η ισομερίωση και η αφυδρογονοκυκλοποίηση λιγότερο.



Πίνακας 2-8: Συμπεριφορά αντιδράσεων reforming υδρ/κων σε μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας

Αντίδραση		$\Delta H(kJ.mol^{-1})$	$\log K(500^{\circ}C)$	P	T
Αφυδρογόνωση	$N_6 \rightarrow A$	+190	6	-	+
Αφυδρογονοϊσομερίωση	$N_5 \rightarrow A$	+190	5	-	+
Αφυδρονοκυκλοποίηση	$P \rightarrow A$	+240	5	-	+
Αφυδρογόνωση	$P \rightarrow O$	+120	-2	-	+
Ισομερίωση	$N_5 \rightarrow N_6$	-10	-1		
Ισομερίωση	$P \rightarrow iP$	-5	0		
Υδρογονοδιάσπαση	$P \rightarrow P+P$	-50	4	+	-
Υδρογονοαπακλιλίωση	$A \rightarrow A+P$	-50	4	+	-

$N_5$ ,  $N_6$ -Πενταμελές ή εξαμελές ναφθένιο, P -παραφίνη, A -αρωματικοί υδρ/κες, O=Ολεφίνη: Τα σύμβολα (+) και (-) δείχνουν την επίδραση της P και T στην μετατροπή.



Σχήμα 2-20: Ισορροπία του συστήματος  $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$



### 2.3.2.2 Κινητική

Η σχετική ταχύτητα των διαφόρων αντιδράσεων μετασχηματισμού των υδρογονανθράκων μαζί με το αποτέλεσμα της πίεσης στην ταχύτητα φαίνεται στον Πίνακα 2-9. Από αυτόν προκύπτει ότι η αφυδρογόνωση των παραφινικών και των κυκλικών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων και η ισομερίωση των παραφινών είναι σχετικά γρήγορα βήματα ενώ η κυκλοποίηση και η υδρογονοδιάσπαση, δηλαδή ταυτόχρονη αφυδρογόνωση και διάσπαση, είναι βραδείες διεργασίες. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η όλη διεργασία παράγει υδρογόνο επειδή οι αντιδράσεις παραγωγής του είναι περισσότερες και συμβάλουν σε μεγαλύτερη κλίμακα από αυτές της κατανάλωσής του.

Επομένως το reforming των υδρογονανθράκων είναι και μια μέθοδος παραγωγής υδρογόνου που μπορεί να τροφοδοτήσει μονάδες για σύνθεση αμμωνίας ή άλλες ανάγκες.

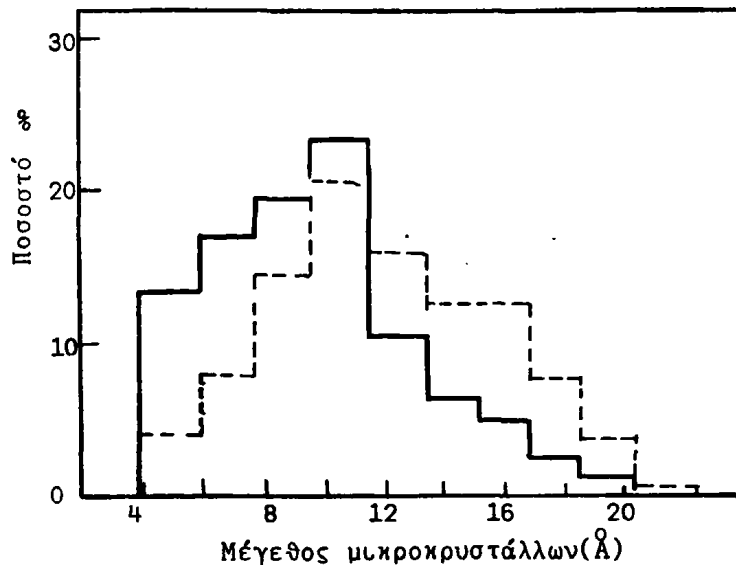
### 2.3.2.3 Καταλύτες

Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν αρχικά κατά την δεκαετία του 1950 για την μετατροπή των υδρογονανθράκων ήταν οξειδία του Cr και του Mo υποστηριζόμενα σε αλουμίνα. Κατόπιν όμως αναπτύχθηκαν οι καταλύτες Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt+Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι οποίοι είναι πολύ δραστικότεροι. Σ' αυτούς τους καταλύτες το μέταλλο είναι το κέντρο που προωθεί τις διεργασίες υδρογονώσεως-αφυδρογονώσεως και τα όξινα σημεία της αλουμίνας είναι τα κέντρα διασπάσεως (cracking). Η σχετική δραστικότητα διαφόρων καταλυτών σε αντιδράσεις αφυδρογονώσεως του κυκλοεξανίου είναι στον Πίνακα 2-10. Σ' αυτόν παρατηρούμε την αξιοσημείωτη δραστικότητα του Pt. Για να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση στην αντίδραση και ταυτόχρονα οικονομία, ο Pt διασπείρεται στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε πολύ μικρά τεμαχίδια το μέγεθος και η κατανομή των οποίων φαίνεται στο σχήμα 2-21. Το επικρατέστερο μέγεθος των κρυσταλλίσκων Pt είναι γύρω στα 6Å με τάση εμπλουτισμού της επιφάνειας σε μεγαλύτερα συσσωματώματα σε σύγκριση με όλη την μάζα του καταλύτη.



Πίνακας 2-9: Συμπεριφορά της ταχύτητας αντιδράσεων reforming υδρογονανθράκων σε μεταβολές της πίεσης

Τύπος αντίδρασης	Σχετική ταχύτητα	Επίδραση P
Υδρογονοδιάσπαση	Πολύ αργή	Αυξάνει
Αφυδρογονοκυκλοποίηση	Αργή	Καμιά
Ισομερίωση παραφινών	Ταχεία	Μειώνει
Ισομερίωση κεκ/νων κυκλικών	Ταχεία	Μειώνει
Αφυδρογόνωση παραφινών	Αρκετά ταχεία	Μειώνει
Αφυδρογόνωση κεκ/νων κυκλικών	Πολύ ταχεία	Μειώνει

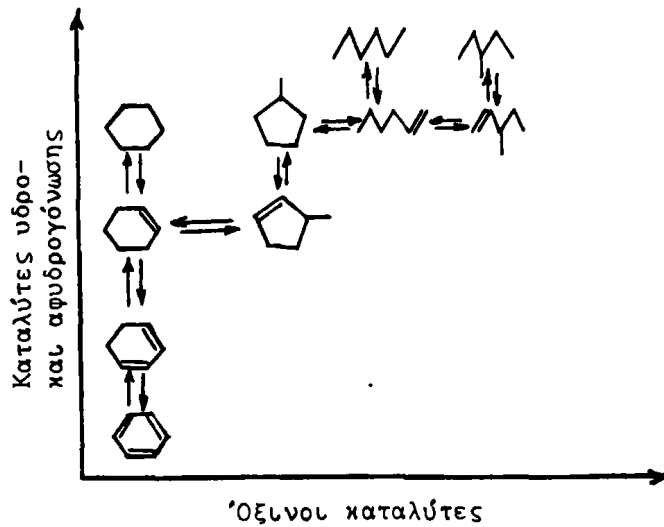


Σχήμα 2-21: Κατανομή μεγέθους μικροκρυστάλλων Pt σε  $Al_2O_3$ . Η περιεκτικότητα του δείγματος είναι 2,4% κ.β. Pt. Η συνεχής γραμμή δείχνει την ολική και η διακεκομμένη την επιφανειακή κατανομή μεγέθους των κόκκων.



Πίνακας 2-10: Δραστικότητα καταλυτών για αφυδρογόνωση C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (μ mol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/gr καταλύτη).

Καταλύτης % κ.β.			Δραστικότητα
34%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
10%	MoO <sub>3</sub>	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
5%	Ni	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
1%	Pd	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200
1%	Ph	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	890
0,5%	Pt	σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400-4000



Σχήμα 2-22: Δράση καταλύτη reforming. Οι μετατροπές υδρογόνωσης - αφυδρογόνωσης που συμβαίνουν πάνω στο μέταλλο του καταλύτη (Pt) έχουν γραφεί κατά μήκος του κάθετου άξονα. Οι μετατροπές διασπάσεως συμβαίνουν πάνω στο οξειδίο (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και έχουν σημειωθεί κατά μήκος του οριζόντιου άξονα.

Οι διεργασίες που συμβαίνουν σε κάθε συστατικό του καταλύτη (Pt ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) φαίνονται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2-22.



Πίνακας 2-11: Δηλητήρια καταλυτών reforming και η επίδραση της ηλεκτρονιακής δομής στη δράση τους.

Στοιχείο	Ενώσεις που είναι δηλητήρια	Ενώσεις που δεν είναι δηλητήρια
S, Se, Te	$\text{H:S:H}$ <p>Επίσης για S=Se, Te</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O:S:O} \\ \text{O} \end{array} \right]^{-2}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O:S:O} \\ \text{O} \end{array} \right]^{-2}$ <p>Επίσης για S=Se, Te</p>
P, As, Sb	$\text{RSH, R}_2\text{S, H:P:H}$ <p>Επίσης για P=As, Sb</p>	$\text{RSO}_3\text{H, R}_2\text{SO}_2$ <p>Επίσης για P=As</p>
N	$\text{NH}_3, \text{πυριδίνη, πιπεριδίνη}$	$\text{NH}_4^+, \text{πυριδινικό ιόν, πιπεριδινικό ιόν}$

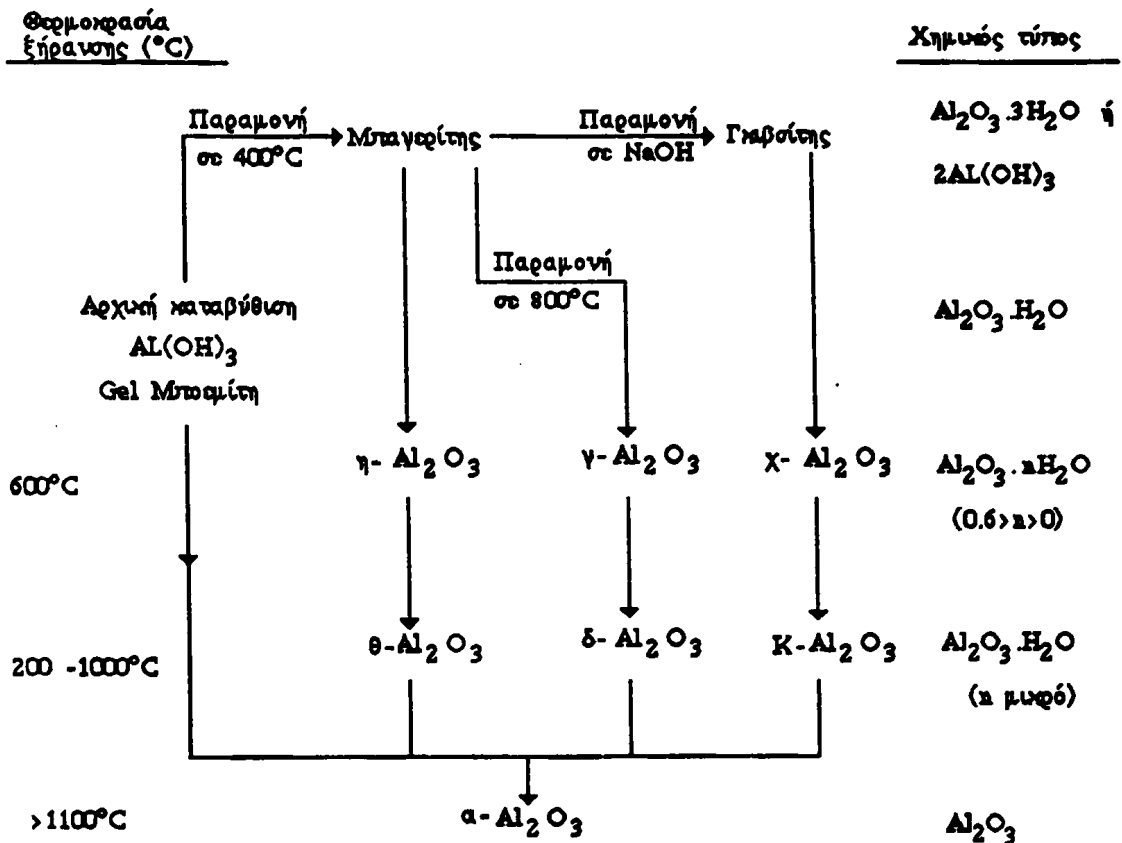
Στα δηλητήρια του καταλύτη υπάγονται ενώσεις οι οποίες αντιδρούν ισχυρά με τα καταλυτικά δραστικά κέντρα του στερεού, και τέτοιες ενώσεις δημιουργούν τα στοιχεία της V (N, P, As, Sb) και της VI (O, S, Se, Te) ομάδας του περιοδικού συστήματος. Στον Πίνακα 2-11 φαίνονται τα χαρακτηριστικά δηλητήρια του καταλύτη. Από τη δομή των ενώσεων προκύπτει ότι αυτές είναι βάσεις κατά Bronsted, περιέχουν δηλαδή στην δομή τους ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο δεσμεύει τις όξινες θέσεις της αλουμίνας. Οι θειούχες ενώσεις από τις παραπάνω καλύπτουν επί πλέον την επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζοντας σουφλίδια.

Η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη συνίσταται στην ανάμιξη της πορώδους αλουμίνας με διάλυμα άλατος του λευκόχρυσου, συνήθως  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Το μίγμα ξηραίνεται στον αέρα οπότε το χλωρολευκόχρυσικό οξύ μετατρέπεται σε  $\text{PtO}_2$  και στην συνέχεια ανάγεται με  $\text{H}_2$  ώστε να ληφθεί το μέταλλο με σθένος μηδέν.

Η αλουμίνα παρασκευάζεται με καταβίθωση από αλκαλικό διάλυμα







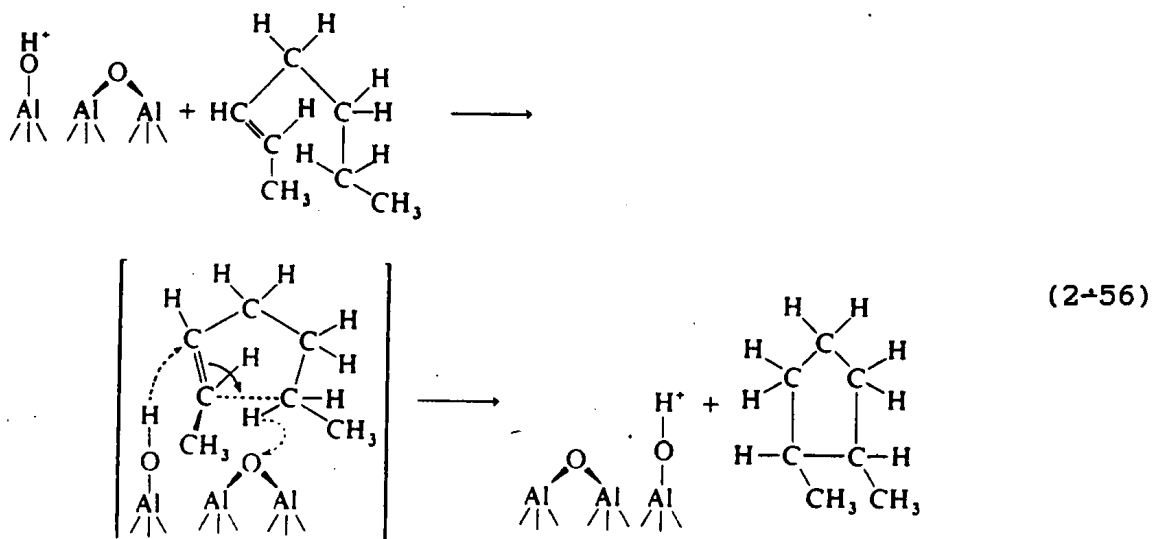
Σχήμα 2-23: Διαδοχικός μετασχηματισμός του  $Al(OH)_3$  σε  $Al_2O_3$ .

που περιέχει  $Al^{+++}$  και στην συνέχεια ξήραση. Ανάλογα με τον χρόνο και την θερμοκρασία ξήρασης λαμβάνονται διάφορες μορφές αλουμίνας που χαρακτηρίζονται σαν α, κ, δ, θ, η, γ και χ αλουμίνες και διαφέρουν μεταξύ τους κατά την κρυσταλλογραφική τους δομή. Στο σχήμα 2-23 φαίνεται ο διαδοχικός μετασχηματισμός του αρχικού  $Al(OH)_3$  σε τελική μορφή  $\alpha-Al_2O_3$ .

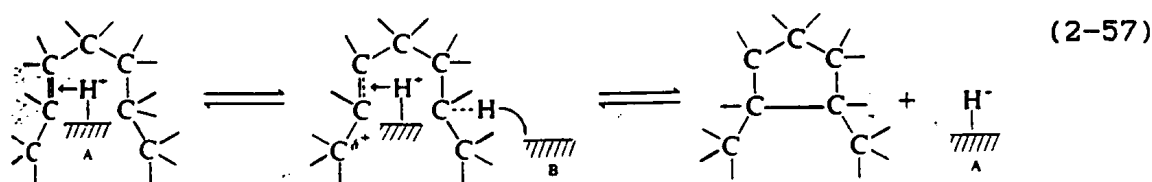
#### 2.3.2.4 Μηχανισμός

Οι πολύπλοκες αντιδράσεις του reforming συμβαίνουν όπως αναφέραμε επάνω και στα δύο συστατικά του καταλύτη, Pt και  $Al_2O_3$ . Οι αντιδράσεις υδρ/κων επί  $Al_2O_3$  βασίζονται στις αντιδράσεις σχηματισμού καρβονιόντων που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο σχετικά με το cracking και περιλαμβάνουν προσρόφηση σε όξινα ή και βασικά κέντρα. Έτσι π.χ. η κυκλοποίηση του επτενίου μπορεί να συμβεί με τον παρακάτω μηχανισμό:

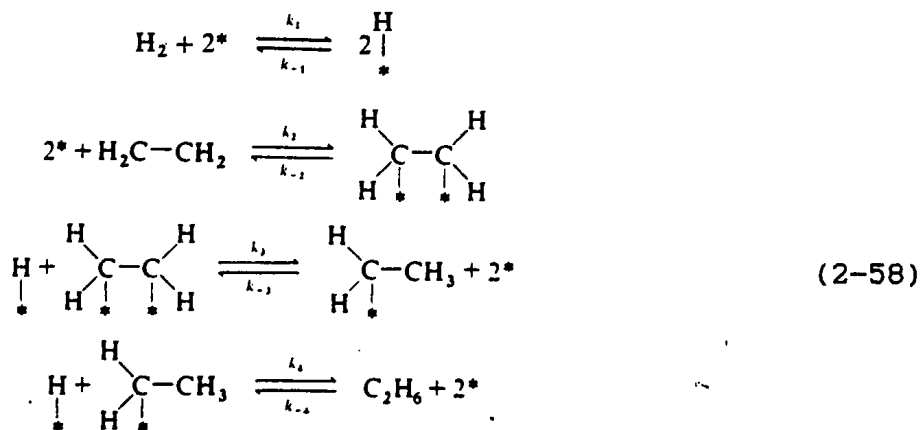




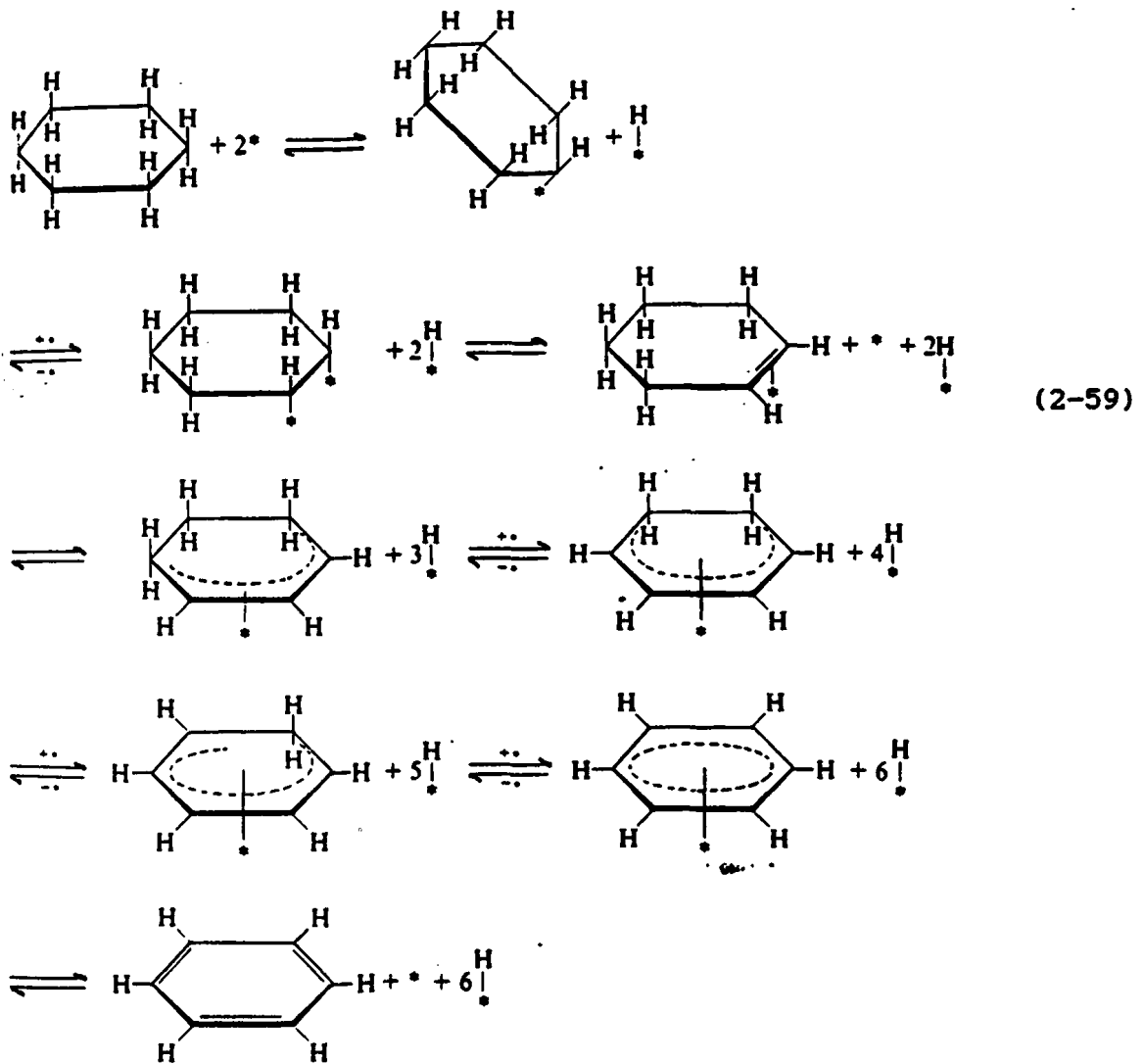
ή απλούστερα



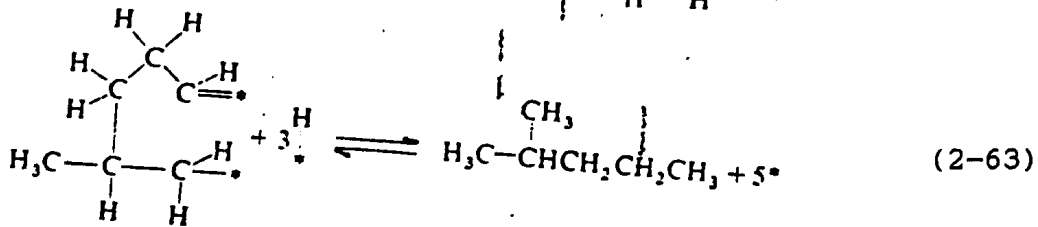
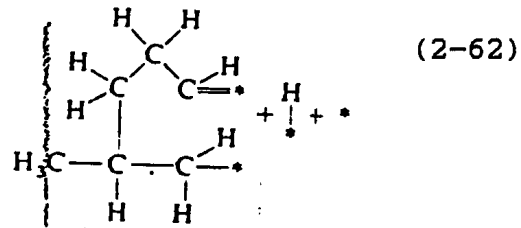
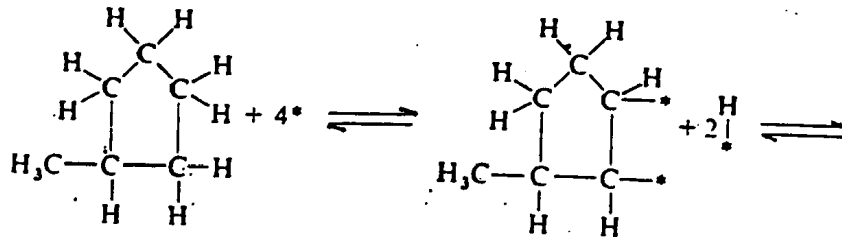
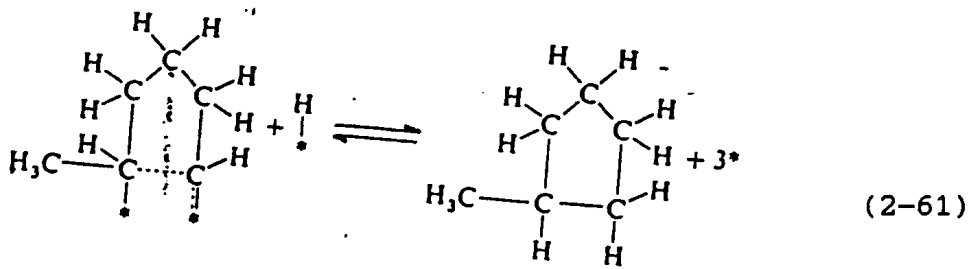
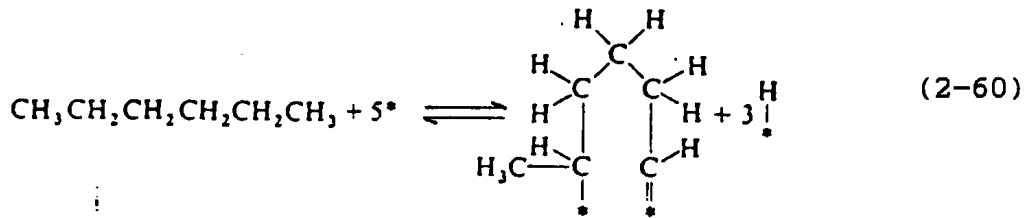
Οι αντιδράσεις πάνω στο μεταλλικό συστατικό του καταλύτη περιλαμβάνουν συνήθως διάσπαση του προσροφούμενου  $H_2$ . Έτσι οι αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης προχωρούν ως εξής:



Χαρακτηριστικά το  $H_2$  προσροφάται υπό διάσπαση και προστίθεται σε δύο βήματα στο προσροφημένο αιθυλένιο. Αντίστοιχα για την αρωματοποίηση του κυκλοεξανίου σε βενζόλιο έχει προταθεί η πορεία που περιγράφεται από την ακολουθία αντιδράσεων (2-59). Σ' αυτήν παρατηρούμε ότι ο κυκλικός πυρήνας προσροφάται αρχικά με μια κορυφή, αφυδρογώνεται τοπικά και στην συνέχεια η διαδικασία προχωρεί διαδοχικά με αφαίρεση ενός κάθε φορά υδρογόνου, έως ότου απομακρυνθούν και τα έξι υδρογόνα.

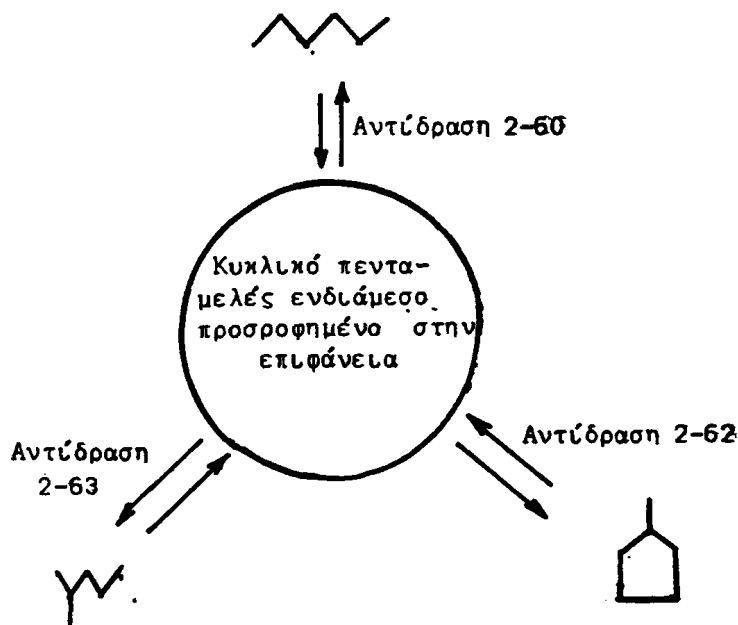


Αντιδράσεις ισομερισμού n-αλκανίων μπορούν επίσης να συμβούν στην μεταλλική επιφάνεια, όπως φαίνεται στα επόμενα για το n-εξάνιο, με την ακολουθία αντιδράσεων:



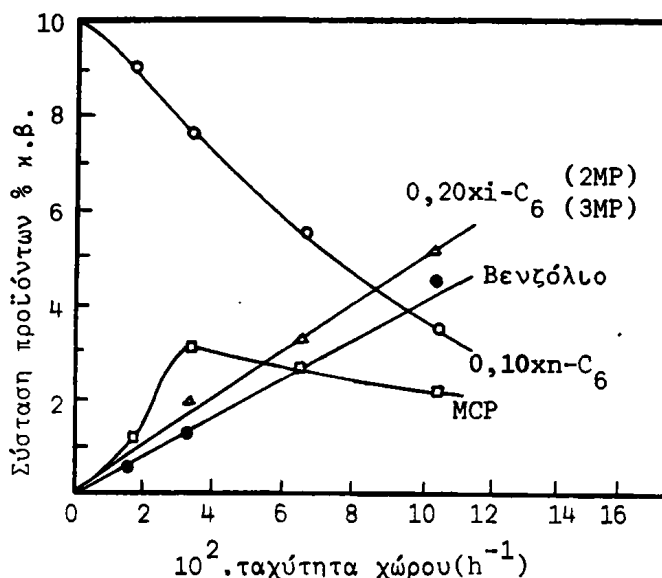
Στο σχήμα 2-24 φαίνονται διαγραμματικά τα διάφορα προϊόντα που είναι δυνατόν να προκύψουν από το κυκλικό ενδιάμεσο σαν αυτό της αντίδρασης (2-60) προσροφημένο στην επιφάνεια του μετάλλου. Τα προϊόντα αυτά μπορεί να είναι είτε ισομερή (αντίδραση 2-63) είτε κυκλικά (αντίδραση 2-61) είτε βέβαια το ίδιο το αρχικό μόριο.

Η κατανομή των προϊόντων μετασχηματισμού του υδρογονάνθρακα μεταβάλλεται με την ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα. Έτσι π.χ. για το  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  που αναφέραμε πιο πάνω και για το 2-μεθυλοπεντάνιο η σύσταση του μίγματος προϊόντων φαίνεται στα σχήματα 2-25α και 2-25β. Για κάθε ένα από τα λαμβανόμενα προϊόντα υπάρχει μια βέλτιστη ροή πράγμα που εξηγείται από τις σχετικές ταχύτητες των επί μέρους αντιδράσεων μετασχηματισμού.

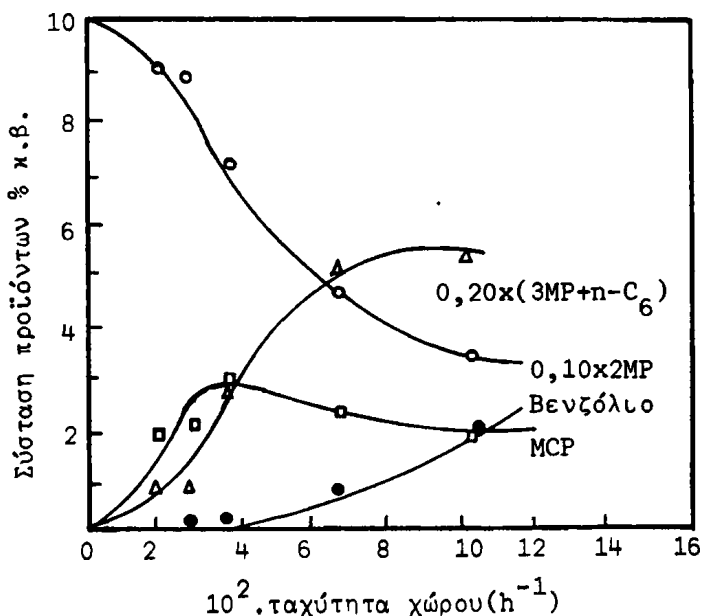


Σχήμα 2-24: Τρόποι ισομερισμού του  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  σε μεταλλική επιφάνεια





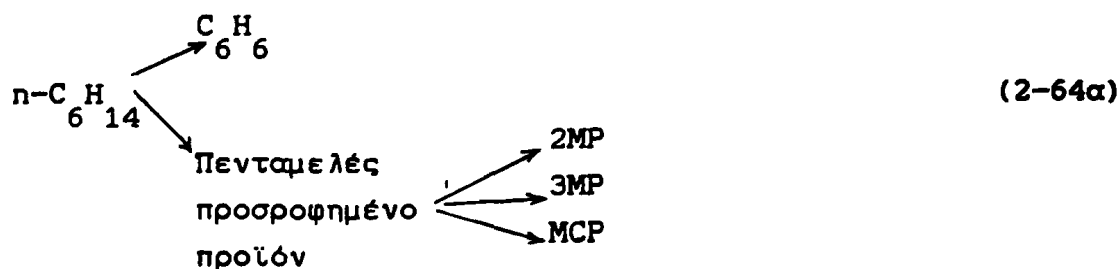
Σχήμα 2-25α: Σύσταση προϊόντων ισομερισμού του n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> σαν συνάρτηση της ταχύτητας χώρου (h<sup>-1</sup>). Συνθήκες: τροφοδοσία -H<sub>2</sub>:n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=4, καταλύτης -0,5%Pt σε μη όξινη αλουμίνα, πίεση -9,5 atm, T=440°.



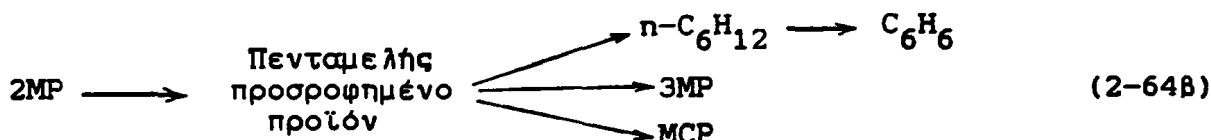
Σχήμα 2-25β: Σύσταση προϊόντων ισομερισμού 2-μεθυλοπεντάνιου. Συνθήκες: τροφοδοσία -H<sub>2</sub>:2MP=4, καταλύτης -0,5% Pt σε μη όξινη αλουμίνα, πίεση= 9,5 atm, T= 440°·C.



Αναλυτικότερα η ακολουθία αντιδράσεων για τις μετατροπές αυτές είναι για το εξάνιο (σχήμα 2-25α) η εξής:

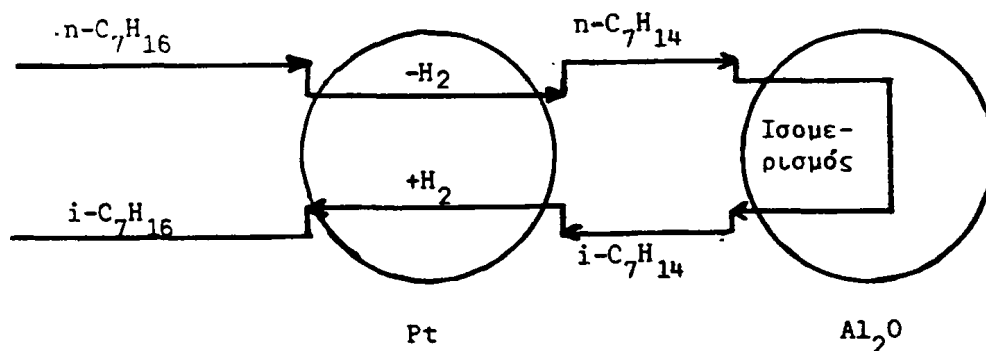


Για το 2-μεθυλοπεντάνιο (σχήμα 2-25β) η αντίστοιχη ακολουθία είναι



Στο τελευταίο διάγραμμα το  $C_6H_6$  έχει γραφεί σαν δευτερεύον προϊόν πράγμα που συνάγεται από το σχήμα 2-25β όπου σε μικρές ροές έχουμε μηδαμινή παραγωγή βενζολίου.

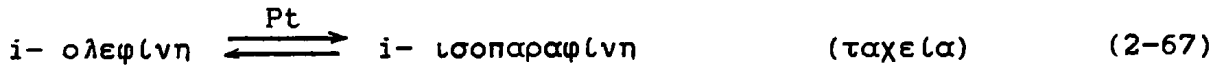
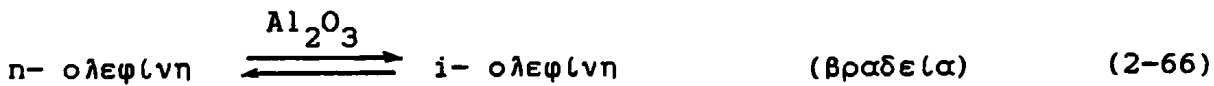
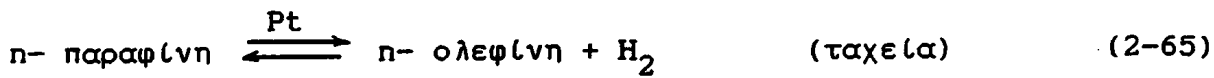
Η συνδυασμένη δράση  $Al_2O_3+Pt$  κατά τον ισομερισμό του  $n-C_7H_{16}$  μπορεί να παρασταθεί όπως φαίνεται στο σχήμα 2-26.



Σχήμα 2-26: Διαγραμματική βαθμιαία μετατροπή του  $n-C_7H_{16}$  σε  $i-C_7H_{16}$  σε καταλύτη Pt/ $Al_2O_3$ .

Ο μηχανισμός που περιγράφει το σχήμα αυτό μπορεί να εκφρασθεί με τις εξισώσεις:





Στην παραπάνω ακολουθία αντιδράσεων η ταχύτητα R της διεργασίας ρυθμίζεται από το βραδύ βήμα (2-66)

$$R = k [n\text{- ολεφίνης}] \quad (2-68)$$

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση της ολεφίνης στην επιφάνεια δίδεται από την ισόθερμο Langmuir

$$[n\text{- ολεφίνης}] = \frac{K P_{n\text{- ολεφίνης}}}{1 + K P_{n\text{- ολεφίνης}}} \quad (2-69)$$

προκύπτει η σχέση ταχύτητας

$$R = \frac{k K P_{n\text{- ολεφίνης}}}{1 + K P_{n\text{- ολεφίνης}}} \quad (2-70)$$

Η  $P_{n\text{- ολεφίνης}}$  μπορεί να βρεθεί από την σχέση (2-65) αν είναι γνωστή η σταθερά ισορροπίας,

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{n\text{- ολεφίνης}}}{P_{n\text{- παραφίνης}}} \quad (2-70)$$

και επομένως

$$P_{n\text{- ολεφίνης}} = K_{eq} \frac{P_{n\text{- παραφίνης}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (2-70)$$

Επομένως η ταχύτητα R μπορεί να βρεθεί σαν συνάρτηση των μερικών πιέσεων της n- παραφίνης και του H<sub>2</sub>:

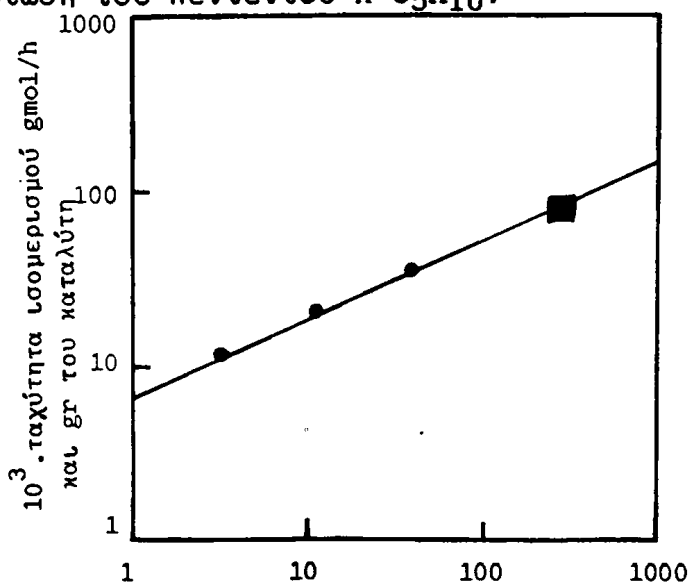




$$R = \frac{k K K_{eq} \frac{P_{n- \text{ παραφίνης}}}{P_{H_2}}}{1 + K P_{eq} \frac{P_{n- \text{ παραφίνης}}}{P_{H_2}}} \quad (2-73)$$

$$= \frac{k_1 P_{n- \text{ παραφίνης}}}{P_{H_2} + k_2 P_{n- \text{ παραφίνης}}} \quad (2-74)$$

όπου  $k_1 = k K K_{eq}$  και  $k_2 = K K_{eq}$ . Η τελευταία σχέση δηλώνει ότι η ταχύτητα ισομερισμού της παραφίνης εξαρτάται μόνο από τον λόγο  $P_{\text{παραφίνης}}/P_H$  και πρέπει να είναι ίδια με αυτήν του ισομερισμού της ολεφίνης. Επαλήθευση της σχέσης (2-74) φαίνεται από τα πειραματικά στοιχεία που απεικονίζονται στο σχήμα 2-27. Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται η ταχύτητα ισομερισμού του n-πεντανίου n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Σε συμφωνία με τα προηγούμενα για μικρές μερικές πιέσεις του n-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> η ταχύτητα ισομερίωσης υπακούει στην ίδια σχέση δηλαδή εμφανίζεται σαν αντίδραση πρώτης τάξης, όπως ακριβώς και η ισομερίωση του πεντενίου n-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.



**Σχήμα 2-17:** Εξάρτηση της ταχύτητας ισομερίωσης του n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> από την μερική πίεση του n-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> στο μίγμα (●) και σύγκριση με την ταχύτητα ισομερίωσης του n-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (■) σε ίδιες συνθήκες.



Πίνακας 2-12: Επίδραση του θείου στην παραγωγή κυκλικών προϊόντων από η-επτάνιο σε καταλύτη Pt/C(α).

% επτάνιο μετατραπέν προς	0ppm θειοφαινίου	100ppm θειοφαινίου
ECP(β)	1,99	-
1,1,DMCP(γ)	0,01	-
1,2,DMCP	1,33	0,11
1,3,DMCP	0,15	-
Τολουόλιο	1,45	0,01
3- C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,74	0,76

(α) Συνθήκες: T= 482°C, P<sub>H</sub> = 12atm, P<sub>n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub></sub> = 1,13atm, P<sub>o</sub> ή n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> = 16cm<sup>3</sup>/h, βάρος καταλύτη 0,25 grPt/C.

(β) Εθυλο-κυκλο-πεντάνιο (γ) Δι-μεθυλο-κυκλο-πεντάνιο.

Η αφυδροκυκλοποίηση συμβαίνει με μηχανισμό που περιλαμβάνει αφυδρογόνωση στο μέταλλο και κυκλοποίηση στα όξινα κέντρα του καταλύτη, η αφυδρογόνωση και κυκλοποίηση στο μέταλλο. Η σχετική σημασία των συστατικών του καταλύτη γίνεται σαφής από τα στοιχεία του πίνακα 2-12 και 2-13.

Από τον πίνακα 2-12 παρατηρούμε ότι η προσθήκη θειοφαινίου, που δηλητηριάζει τα όξινα κέντρα σχεδόν μηδενίζει την κυκλοποίηση αλλά δεν επηρεάζει τον ισομερισμό που συμβαίνει στο μέταλλο.

Στον πίνακα 2-13 παρατηρούμε ότι ανάμιξη των δύο συστατικών (Pt+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) δεν επηρεάζει τον ισομερισμό αλλά επηρεάζει την κυκλοποίηση.

#### 2.3.2.5 Ο σχηματισμός κώκ, η χήρανση και η αναγέννηση του καταλύτη

Ο σχηματισμός κώκ συζητήθηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο που αναφερόταν στο cracking. Στις αντιδράσεις reforming η έκτασή του είναι αρκετά μειωμένη λόγω παρουσίας υδρογόνου που εμποδίζει τον



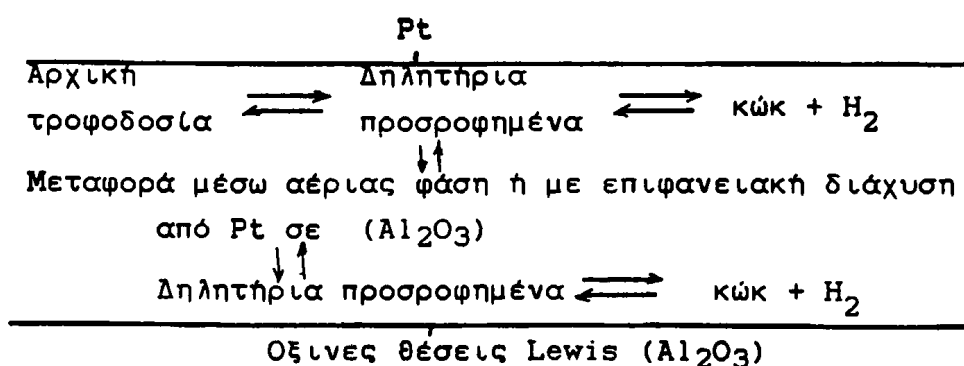
Πίνακας 2-13: Επίδραση των συστατικών Pt και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του καταλύτη στην κυκλοποίηση n- επτανίου(α).

% επάνιο μετατραπέν προς	0,25 grPt/C(A)	Καταλύτης 0,5 gr Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	0,75 gr(A+B)
ECP	-	0,02	0,28
1,1, DMCP	-	-	0,04
1,2, DMCP	0,11	0,06	1,03
1,3, DMCP	-	0,07	1,04
Τολουόλιο	0,01	0,01	0,77
3- C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,76	-	0,65

(α) Συνθήκες ίδιες με αυτές του πίνακα 2-12.

σχηματισμό πολυκυκλικών αρωματικών. Ο σχηματισμός κώκ πιστεύεται ότι αρχίζει από το μεταλλικό μέρος του καταλύτη (σχήμα 2-18) και μεταφέρεται με επιφανειακή διάχυση, ή μεταφορά στην αέρια φάση, στα όξινα κέντρα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που δηλητηριάζονται πολύ πιο ισχυρά από το μέταλλο.

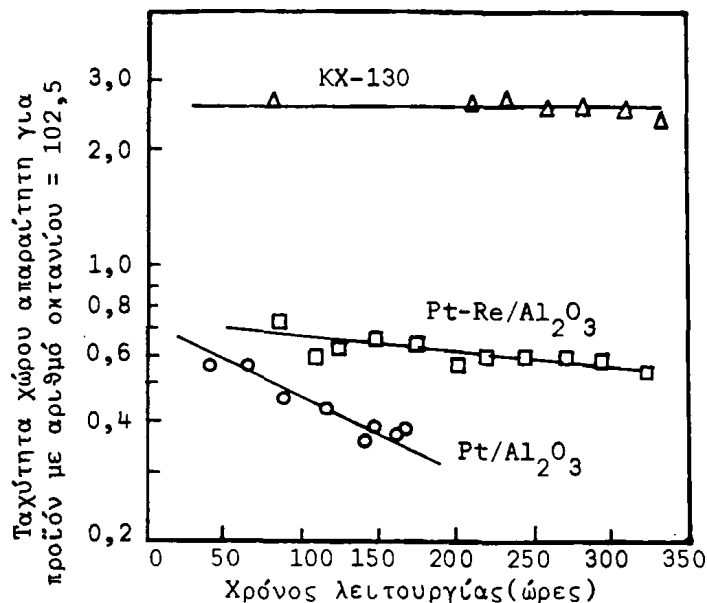
Γενικά ο σχηματισμός του κώκ αποφεύγεται σε υψηλές πιέσεις υδρογόνου, οπότε η ζωή του καταλύτη φθάνει τον ένα χρόνο. Αντίθετα σε χαμηλές πιέσεις υδρογόνου η ζωή του καταλύτη φθάνει μόνο μερικές μέρες.



Σχήμα 2-18: Σχηματισμός κώκ σε καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ο δηλητηριασμός αρχίζει από το μέταλλο και μεταφέρεται στα όξινα κέντρα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Για την βελτίωση της συμπεριφοράς του καταλύτη προστίθενται σ' αυτόν διάφορες ενώσεις ή στοιχεία. Έτσι προσθήκη Re στον καταλύτη Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μειώνει τον ρυθμό αδρανοποίησής του, όπως φαίνεται στο σχήμα 2-19.



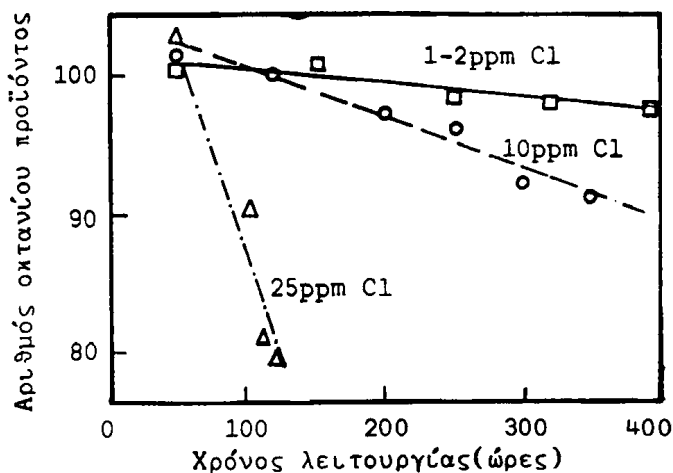
Σχήμα 2-19: Μεταβολή της σχετικής δραστηριότητας Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt+Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και πολυμεταλλικού καταλύτη KX-130/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: συνθήκες T=500°C, P=9,2 atm.

Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με διάφορους πολυμεταλλικούς καταλύτες σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η αυξημένη δραστηριότητα με την προσθήκη Re ύστερα από μεγάλους χρόνους λειτουργίας οφείλεται σε αυξημένη δραστηριότητα του μεταλλικού μέρους του καταλύτη στην αντίδραση αφυδρογονοκυκλοποίησης που υπό άλλες συνθήκες είναι βραδεία.

Μεταβολή της δράσης ενός συστατικού του καταλύτη, π.χ. του μεταλλικού, επιβάλλει αντίστοιχη μεταβολή και στην δράση του άλλου συστατικού, δηλαδή των όξινων θέσεων, για να διατηρηθεί η ποιότητα του προϊόντος σταθερή. Για τον λόγο αυτό και επειδή το μέταλλο αδρανοποιείται από τον σχηματισμό κώκ, στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα προστίθενται συνεχώς Cl<sup>-</sup> ή F<sup>-</sup> υπό μορφή χλωριωμένων ή φθοριωμένων υδρ/κων που ρυθμίζουν τον αριθμό των όξινων θέσεων. Την ίδια επίδραση μπορεί να έχει η προσθήκη



ύδατος. Στα σχήματα 2-20 και 2-21 φαίνεται η επίδραση του  $\text{Cl}^-$  και του  $\text{H}_2\text{O}$  στην δραστηριότητα του καταλύτη.

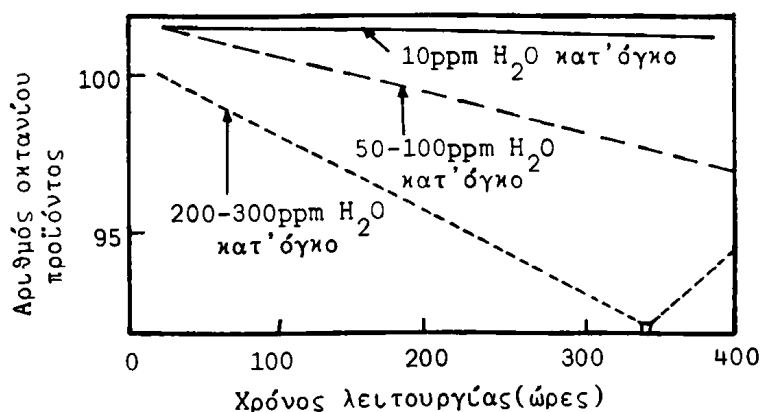


Σχήμα 2-20: Επίδραση του  $\text{Cl}^-$  στην δραστηριότητα ενός καταλύτη reforming. Συνθήκες:  $T=496^\circ\text{C}$ , ταχύτητα χώρου  $3\text{h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{HC}=6$ ,  $P=150\text{atm}$ .

Ο απενεργοποιημένος καταλύτης υφίσταται ενεργοποίηση με κάψιμο του κώκ, που μπορεί να φθάνει το 20% του βάρους του, με ρεύμα 0,5-1%  $\text{O}_2$  σε  $\text{N}_2$ . Η διαδικασία γίνεται πολύ αργά (κρατάει μερες) ώστε να μην ανέλθει η θερμοκρασία ανεξέλεγκτα, πράγμα που μπορεί να προκαλέσει σύντηξη των κρυστάλλων του Pt και καταστροφή του καταλύτη.

Μετά την οξειδωση του κώκ ο αντιδραστήρας ψύχεται σε ρεύμα  $\text{N}_2$  και διοχετεύεται  $\text{H}_2$  που ανάγει τα οξείδια προς μέταλλο. Κατόπιν αρχίζει η λειτουργία του αντιδραστήρα με ειδικό μίγμα που περιέχει αυξημένη ποσότητα θειούχων ενώσεων (300-500ppm) ώστε να δηλητηριασθεί ελαφρά ο Pt και να μειωθεί η αρχική υψηλή του δράση σε αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης. Χωρίς αυτή την διαδικασία τα προϊόντα είναι ελαφροί υδρ/κες και παράγονται μεγάλα ποσά θερμότητας που είναι δυνατόν να προκαλέσουν σύντηξη και αχρήστευση του καταλύτη. Η ίδια διαδικασία (περιορισμένη δηλητηρίαση) χρησιμοποιείται και στην αρχή της λειτουργίας καινούργιου καταλύτη.





Σχήμα 2-21: Επίδραση του H<sub>2</sub>O στην δραστηρότητα ενός καταλύτη reforming. Συνθήκες όμοιες με το σχήμα 2-20.

#### 2.3.2.6 Η μονάδα

Ο σχεδιασμός των μονάδων reforming καθορίζεται από συνδυασμό των θερμοδυναμικών και των κινητικών παραμέτρων (πίνακες 2-8 και 2-9). Υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις ευνοούν τις ενδόθερμες αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και αρωματοποίησης ενώ ισχύει το αντίστροφο για τις εξώθερμες αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης των παραφινών και υδρογονοαπακτύλωσης των αρωματικών. Αντίθετα η ισορροπία των αντιδράσεων ισομερισμού δεν επηρεάζεται από την πίεση και την θερμοκρασία. Πάντως οι ενδόθερμες αντιδράσεις είναι συνήθως περισσότερες με αποτέλεσμα η διεργασία να απαιτεί θέρμανση.

Στην πράξη χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες σε σειρά με ενδιάμεση θέρμανση (σχήμα 2-22). Επειδή μερικές ενδόθερμες αντιδράσεις, όπως η αφυδρογόνωση των κεκορεσμένων κυκλικών είναι γρήγορες (πίνακας 2-9) ο πρώτος αντιδραστήρας είναι πάντα μικρότερος από τον δεύτερο ενώ ο τρίτος είναι ακόμα μεγαλύτερος. Στον πρώτο αντιδραστήρα προχωρούν οι ταχείες αντιδράσεις και η



Πίνακας 2-14: Συνθήκες λειτουργίας και προϊόντα μονάδας reforming

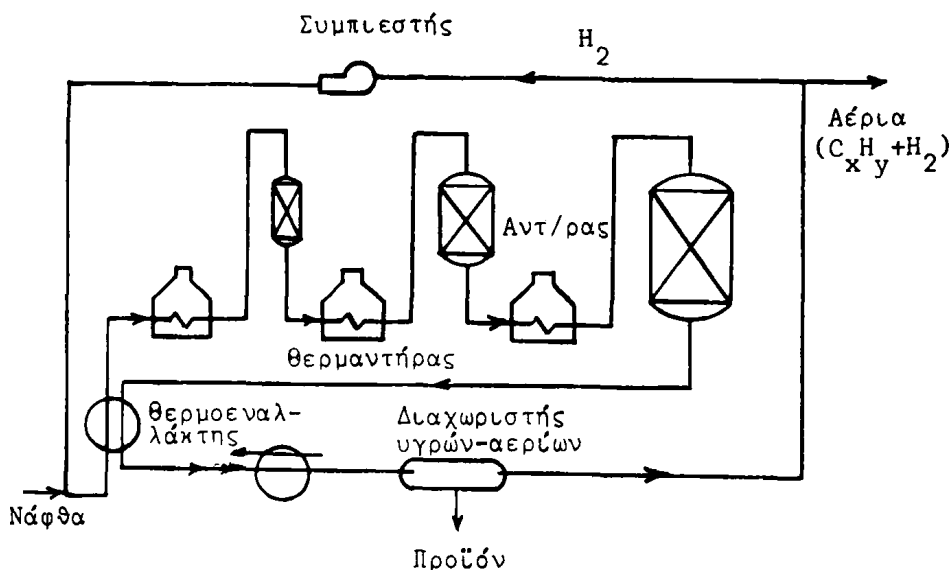
	Αντιδραστήρας			
	1ος	2ος	3ος	4ος
Κατανομή καταλύτη	1	2	2,75	3,5
Ταχύτητα χώρου ( $h^{-1}$ )	27,7	11,3	8,3	6,5
Θερμοκρασία εισόδου ( $^{\circ}C$ )	506	506	506	511
Θερμοκρασία εξόδου ( $^{\circ}C$ )	436	456	487	509
Πτώση θερμοκρασίας ( $^{\circ}C$ )	70	50	19	3
Προϊόντα: Παραφίνες $C_6$	76,0	79,2	75	42,5
(moles) Ναφθένια $C_6$	80,0	39,6	12,7	4,9
Αρωματικά $C_6$	74,7	109,5	129,4	140,1
Ολικά $C_6$	230,7	228,3	217,1	187,5
Ανάλυση τελικών προϊόντων (moles):				
	$H_2$	252,5		
	$C_1$	24,5		
	$C_2$	24,5		
	$C_3$	24,5		
	i- $C_4$	12,2		
	n- $C_4$	12,2		
	i- $C_5$	16,3		
	n- $C_5$	8,2		
	Παραφίνες $C_6$	42,5		
	Ναφθένιο $C_6$	4,9		
	Αρωματικά $C_6$	140,1		
	Σύνολο	562,4		
Αριθμός οκτανίου υγρών προϊόντων: 95,4				

θερμοκρασία μειώνεται. Στην συνέχεια το μίγμα αφού επαναθερμανθεί διοχετεύεται στον δεύτερο αντιδραστήρα ο οποίος έχει μεγαλύτερο όγκο, άρα τα αντιδρώντα θα παραμένουν περισσότερο στην ζώνη αντίδρασης. Στον αντιδραστήρα αυτό προχωρούν οι μετρίως γρήγορες



αντιδράσεις (π.χ. ισομερίωση κορεσμένων κυκλικών, βλ. πίνακα 2-9). Το μίγμα εξέρχεται, ξαναθερμαίνεται και οδηγείται στην τρίτη και μεγαλύτερη κλίση όπου συμβαίνουν οι πλέον βραδείες αντιδράσεις (π.χ. υδρογονοδιάσπαση). Η διεργασία συνολικά παράγει υδρογόνο το οποίο επανακυκλώνεται με συμπιεστή στην τροφοδοσία για να μειωθεί ο σχηματισμός κώκ. Η μοριακή αναλογία στην τροφοδοσία φθάνει 10:1 moles  $H_2$ :moles υδρ/κων. Συνήθεις συνθήκες λειτουργίας μιας τέτοιας μονάδας είναι θερμοκρασία γύρω στους  $500^{\circ}C$ , πίεση γύρω στις 30 atm και ταχύτητα χώρου  $1-2 \text{ l.l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Στον Πίνακα 2-14 φαίνονται οι συνθήκες λειτουργίας και τα προϊόντα για μια παρόμοια μονάδα με τέσσερις αντιδραστήρες στην σειρά.

Επειδή ο καταλύτης απενεργοποιείται πολύ γρήγορα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την ενεργοποίηση αυτού. Μία πρώτη μέθοδος είναι η αποσύνδεση ενός από τους αντιδραστήρες, ενεργοποίηση του καταλύτη όπως περιγράφηκε στα προηγούμενα, και επανασύνδεσή του στο σύστημα. Ένας δεύτερος τρόπος είναι η συνεχής απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων καταλύτη, η αναγέννησή του σε χωριστή μονάδα που ονομάζεται αναγεννητής, και η επαναφορά του στο σύστημα.



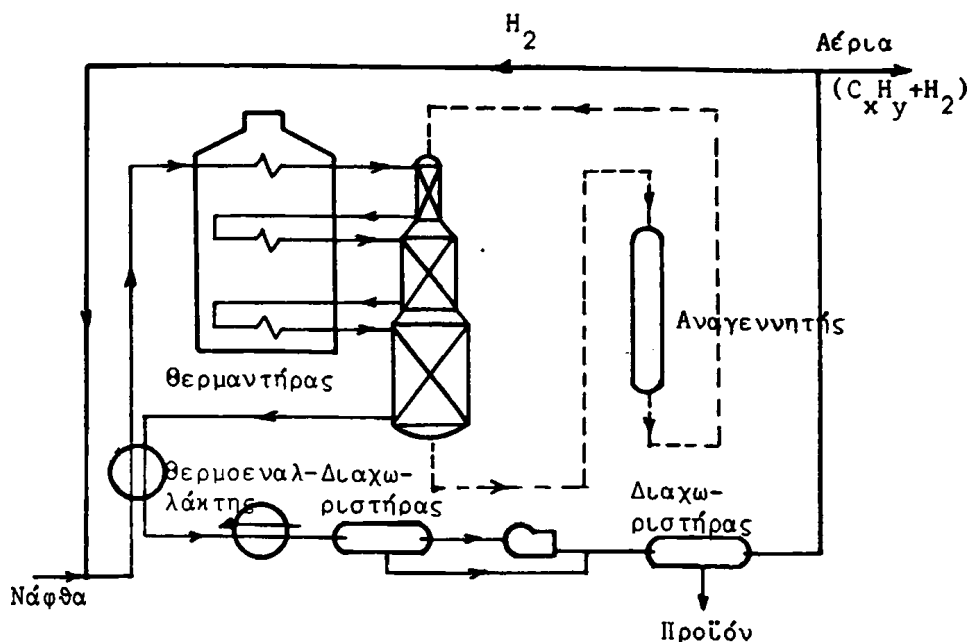
**Σχήμα 2-22:** Διάγραμμα μονάδας reforming με τρεις αντιδραστήρες σε σειρά.

Μια μονάδα reforming με συνεχή αναγέννηση του στερεού καταλύτη





φαίνεται στο σχήμα 2-23.



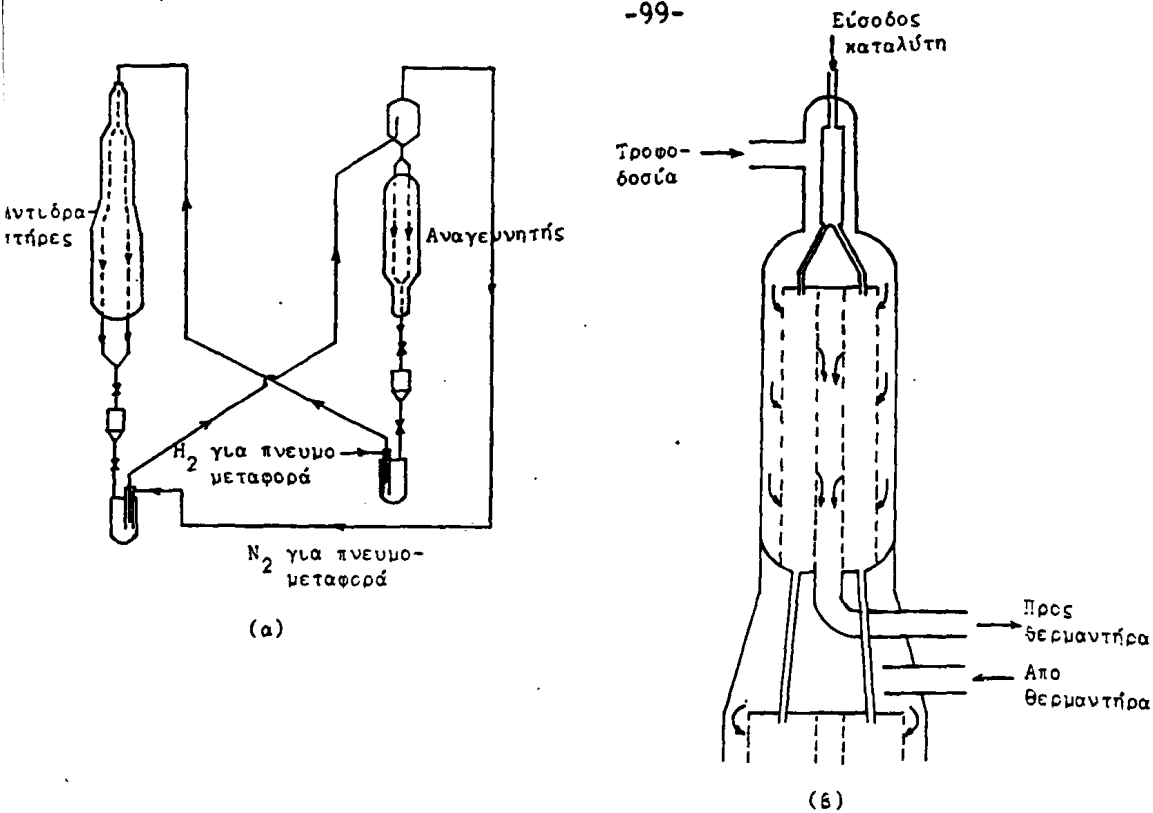
**Σχήμα 2-23:** Διάγραμμα ροής μονάδας reforming με συνεχή αναγέννηση του καταλύτη και τρεις επάλληλους αντιδραστήρες.

Στην μονάδα αυτή οι τρεις αντιδραστήρες είναι τοποθετημένοι ο ένας επάνω στον άλλο με ενδιάμεση θέρμανση. Λεπτομέρειες για την ροή και την κατασκευή της μονάδας φαίνονται στο σχήμα 2-24. Το άζωτο χρησιμοποιείται για την πνευμομεταφορά του καταλύτη από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα στην κορυφή του αναγεννητή και το υδρογόνο για πνευμομεταφορά του αναγεννημένου καταλύτη στην κορυφή του αντιδραστήρα.

Τα συστήματα συνεχούς λειτουργίας παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα διακοπτόμενα. Έτσι ο μεν αντιδραστήρας εργάζεται συνεχώς υπό αναγωγικές συνθήκες ο δε αναγεννητής υπό οξειδωτικές συνθήκες. Η μη εναλλαγή συνθηκών έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερη διάβρωση των κατασκευών. Επι πλέον τα συνεχή συστήματα παρουσιάζουν λιγότερο επικίνδυνες καταστάσεις, όπως αυτές που προκύπτουν κατά την διακοπή και επαναλειτουργία ενός αντιδραστήρα στα ασυνεχή συστήματα.

Τα συνεχή συστήματα παρουσιάζουν βέβαια μεγαλύτερο κόστος εγκατάστασης και πολυπλοκότερη λειτουργία αλλά παρέχουν βενζίνη





Σχήμα 2-24: Λεπτομέρειες ροής για μονάδα reforming με συνεχή αναγέννηση του καταλύτη.

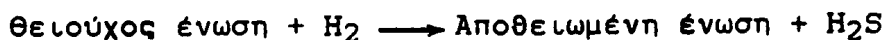
υψηλότερου αριθμού οκτανίων και τείνουν να υποκαταστήσουν τα ασυνεχή.

### 2.3.3. Αποθείωση των υδρογονανθράκων

Το αργό πετρέλαιο, το οποίο υφίσταται μια σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών για να δώσει χρήσιμα προϊόντα, περιέχει συχνά μικρές ποσότητες (ppm) θειούχων και αζωτούχων ενώσεων, καθώς και διάφορα μέταλλα, κυρίως βανάδιο και νικέλιο. Οι ουσίες αυτές είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν για διάφορους λόγους: Ο κυριότερος από αυτούς είναι ίσως η αποφυγή φόρτισης του περιβάλλοντος με  $SO_2$  και  $NO_x$  που θα προκύψουν από την καύση των υδρογονανθράκων. Ένας δεύτερος λόγος είναι ότι η ύπαρξη θειούχων ενώσεων προκαλεί δηλητηρίαση στους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην διάσπαση (cracking) ή στον μετασχηματισμό (reforming) των



υδρογονανθράκων. Για τους λόγους αυτούς τα διάφορα κλάσματα του πετρελαίου υφίστανται την διεργασία της αποθείωσης πριν το cracking ή το reforming σύμφωνα με την αντίδραση:



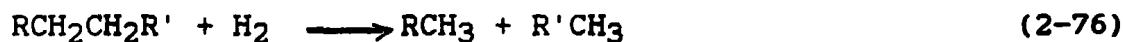
ενώ κατά παρόμοιο τρόπο συμβαίνει και η απαζώτωση. Σημειώνουμε ότι παρόμοια διεργασία αποθείωσης είναι απαραίτητη και στα προϊόντα που προκύπτουν από την υδροποίηση ή αεριοποίηση του άνθρακα.

Τα κλάσματα του πετρελαίου που υφίστανται αποθείωση φαίνονται στον πίνακα 2-15, ενώ στον πίνακα 2-16 φαίνονται οι κυριότερες θειούχες ενώσεις που είναι δυνατόν να περιέχουν.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι σε γενικές γραμμές της μορφής:



που συνεπάγεται διάσπαση του δεσμού C-S. Ταυτόχρονα συμβαίνουν αντιδράσεις cracking, διάσπασης δηλαδή δεσμού C-C

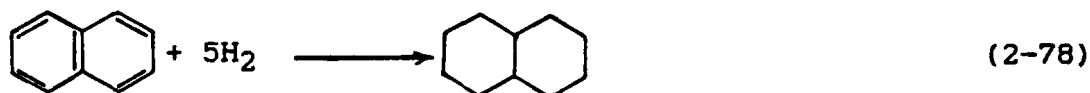


Είναι δυνατόν εξ'άλλου να συμβεί και ταυτόχρονη απαζώτωση



Η τελευταία αντίδραση είναι απαραίτητο να συμβεί όπως και η αποθείωση πριν το cracking επειδή οι βασικές ενώσεις του αζώτου (αμίνες) δηλητηριάζουν τις όξινες θέσεις του αρχιλοπυριτικού καταλύτη.

Είναι δυνατόν εξ'άλλου να συμβούν και υδρογονώσεις



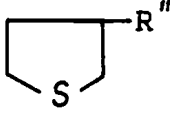
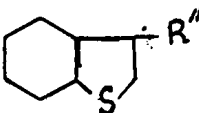
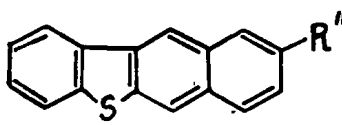
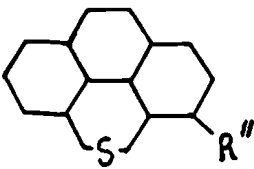
οι οποίες όμως δεν είναι επιθυμητές. Τέλος ταυτόχρονα με την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων συμβαίνει εναπόθεση πάνω στον



Πίνακας 2-15: Κλάσματα πετρελαίου για αποθείωση

Κλάσμα πετρελαίου	σ.ζ. (°C)
Ελαφρά: Βενζίνη (gasoline)	<160
Νάφθα για reforming	160-200
Κηροζίνη (βεζίνη jet)	200-300
Ντήζελ	300-350
Βαρέα : Βαρύ πετρέλαιο	>350

Πίνακας 2-16: Θειούχες ενώσεις που ανευρίσκονται στο αργό πετρέλαιο.

Θειόλες (μερκαπτάνες)	RSH
Δισουλφίδια	RSSR'
Σουλφίδια	RSR'
Θειοφαίνεια	
Βενζοθειοφαίνεια	
Βενζοναφθοθειοφαίνεια	
Βενζοδιβενζοθειοφαίνεια	
όπου R - ρίζα ή H	

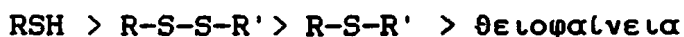
καταλύτη των μεταλλικών ιόντων που πιθανόν υπάρχουν στην τροφοδοσία, υπό μορφή θειούχων ενώσεων. Η διαδικασία αυτή, μαζί με τον σχηματισμό κώκ προκαλεί βαθμιαία αδρανοποίηση του



καταλύτη. Το κώκ είναι βέβαια δυνατόν να καεί και να αναγεννηθεί ο καταλύτης αλλά δεν μπορεί να συμβεί το ίδιο και με μεταλλικά ιόντα.

### 2.3.3.1 Μηχανισμός

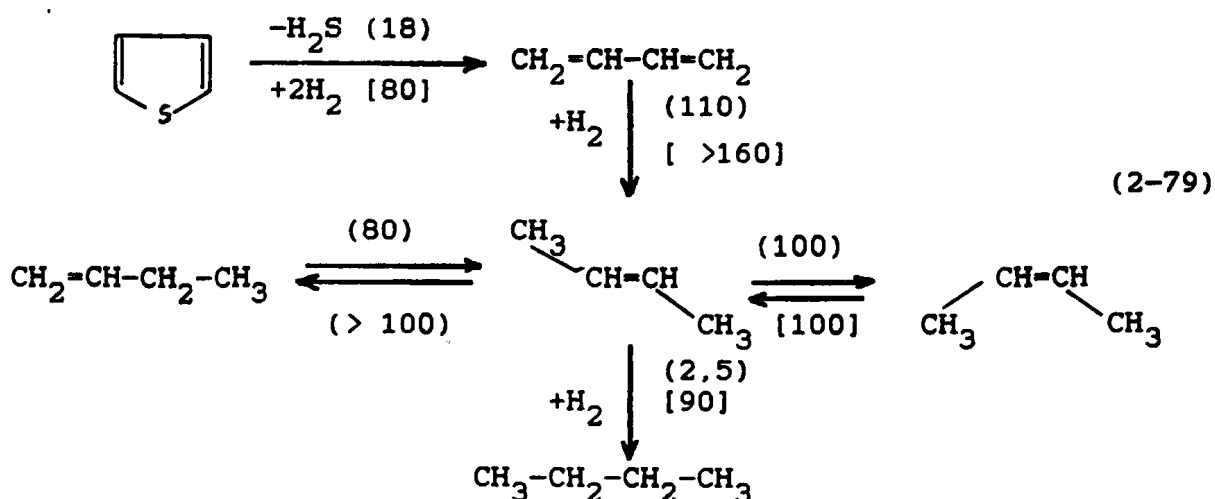
Από τις θειούχες ενώσεις που αναφέραμε στον πίνακα 2-16 η σειρά δραστηκότητας τους για αντιδράσεις αποθείωσης, είναι



και για τα θειοφαινικά παράγωγα

θειοφάνιο > βενζοθειοφάνιο = διβενζοθειοφάνιο > αλκυλο-βενζοθειοφάνεια

Από τις ενώσεις αυτές το θειοφάνιο έχει χρησιμοποιηθεί σαν πρότυπο για την μελέτη της δραστηκότητας διαφόρων καταλυτών. Τα προϊόντα αποθείωσης αυτού μπορεί να είναι βουτάνιο, διάφορα βουτένια και βουταδιένιο. Πιστεύεται ότι η διαδικασία προχωρεί με την εξής ακολουθία αντιδράσεων:

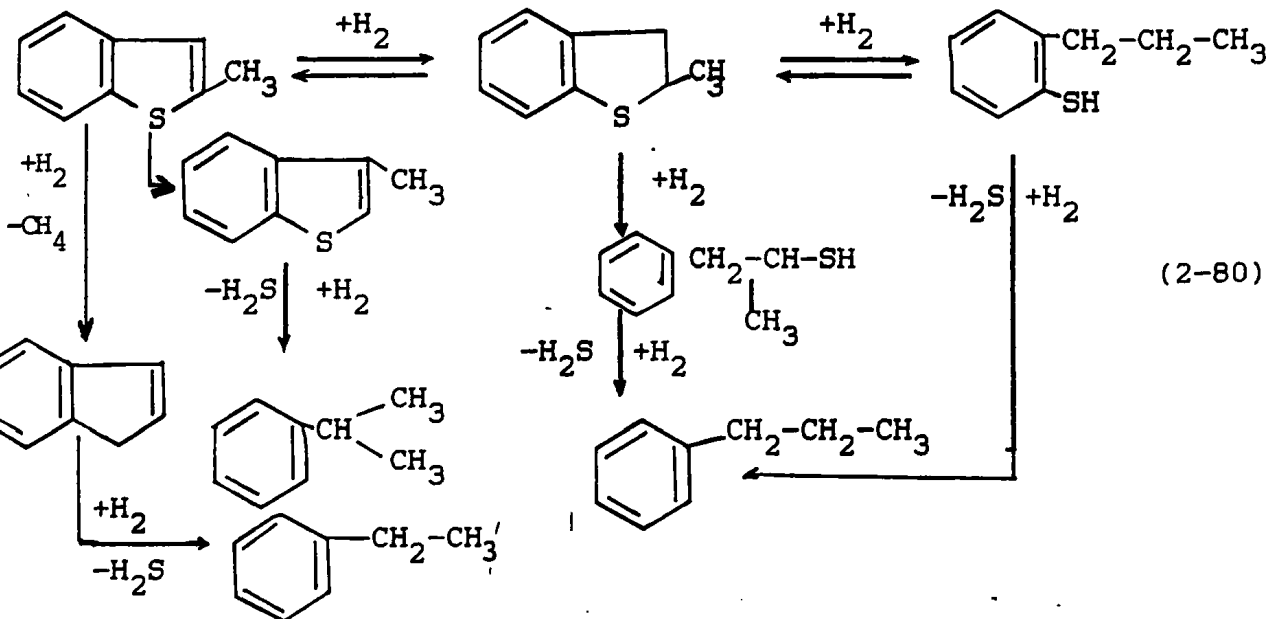


Στην ακολουθία αντιδράσεων 2-79 οι αριθμοί στις παρενθέσεις ή στις αγκύλες είναι οι ταχύτητες σε  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  για καταλύτη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι ο δεύτερος

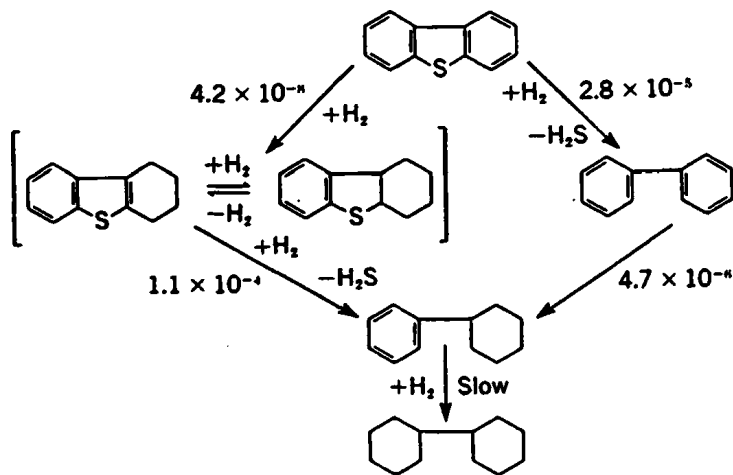


καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της μετατροπής σε μεγάλο βαθμό.

Για το μεθυλο-βενζο-θειοφαινείο η αποθείωση προχωρεί με την εξής ακολουθία αντιδράσεων πάνω σε Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Τέλος για το δι-βενζο-θειοφαινείο έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός αποθείωσης σε καταλύτη Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Στην παραπάνω ακολουθία αντιδράσεων σημειώνονται και οι αντίστοιχες σταθερές ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξης σε m<sup>3</sup>/kg του καταλύτη.

### 2.3.3.2 Κινητική

Η ταχύτητα R<sub>θ</sub> εξαφάνισης (υδρογονοδιάσπασης) του θειοφαινείου



και η ταχύτητα  $R_B$  σχηματισμού του βουτενίου σύμφωνα με τον μηχανισμό της αντίδρασης (2-79) δίδονται από τις σχέσεις

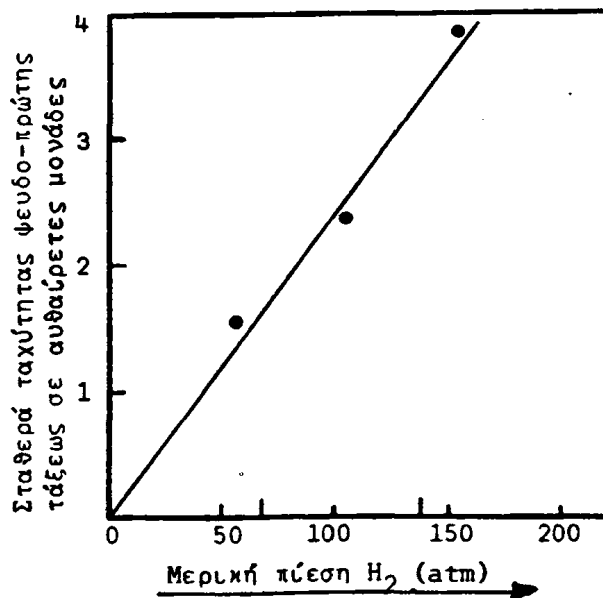
$$R_{\theta} = \frac{k P_{\theta} P_{H_2}}{(1 + K_{\theta} P_{\theta} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (2-81)$$

και

$$R_B = \frac{k' P_B P_{H_2}}{(1 + K_B P_B + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (2-82)$$

όπου  $P_{\theta}$ ,  $P_H$ ,  $P_{H_2S}$  και  $P_B$  είναι οι μερικές πιέσεις του θειοφαινίου, του  $H_2$ , του  $H_2S$  και του βουτενίου αντίστοιχα.

Η σχέση 2-81 έχει εξαχθεί για το θειοφάνιο, αλλά ισχύει και για την αποθείωση αργού πετρελαίου όπως φαίνεται στο σχήμα 2-25 όπου η σταθερά ταχύτητας της αποθείωσης εξαρτάται με σχέση 1ου βαθμού από την μερική πίεση του  $H_2$ .



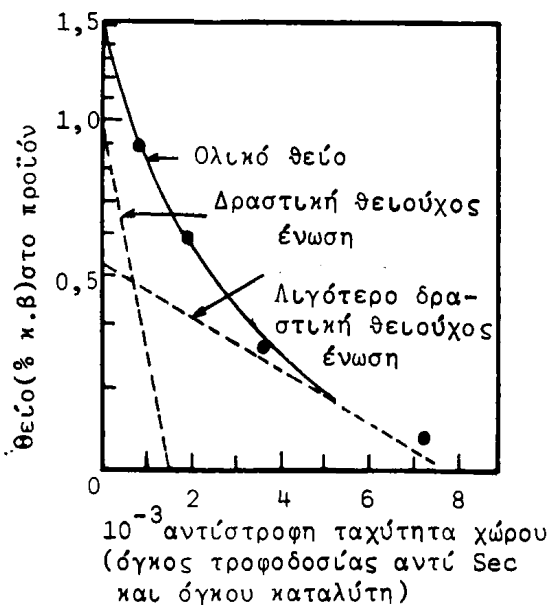
**Σχήμα 2-25:** Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας για την αποθείωση αργού πετρελαίου από την μερική πίεση του υδρογόνου.



Για αποθείωση αργού πετρελαίου, που περιέχει διάφορες θειούχες ενώσεις, η ολική ταχύτητα αποθείωσης  $R_t$  μπορεί να θεωρηθεί το άθροισμα των επι μέρους ταχυτήτων αποθείωσης των θειούχων ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Έτσι είναι συχνά αρκετό να παραδεχθούμε δύο θειούχες ενώσεις σε συγκεντρώσεις  $C_S'$  και  $C_S''$  και να υποθέσουμε ότι η  $R_t$  είναι ο γραμμικός συνδυασμός των δύο ταχυτήτων αποθείωσης

$$R_t = R_1 + R_2 = \left( - \frac{dC_S'}{dt} \right) + \left( - \frac{dC_S''}{dt} \right) = k_1' C_S' + k_1'' C_S'' \quad (2-83)$$

Αν η  $P_H$  λαμβάνει μεγάλες τιμές, όπως συνήθως συμβαίνει κατά την διάρκεια της τροφοδοσίας, τότε η  $R_1$  και η  $R_2$  ανάγονται σε αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης και η μετατροπή (βαθμός αποθείωσης) θα εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2-26 για δύο θειούχα συστατικά, ένα περισσότερο δραστικό που απομακρύνεται γρηγορότερα και ένα λιγώτερο δραστικό που απομακρύνεται με βραδύτερο ρυθμό.



**Σχήμα 2-26:** Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως για αποθείωση αργού πετρελαίου σύμφωνα με την εξίσωση 2-83.





Σημειώνεται ότι συχνά στην σχέση 2-83 απαιτείται και η προσθήκη τρίτου όρου όταν το προς αποθείωση προϊόν περιέχει περισσότερες θειούχες ενώσεις.

Για τον σχεδιασμό αντιδραστήρων αποθείωσης η σχέση ταχύτητας που χρησιμοποιείται συχνά είναι:

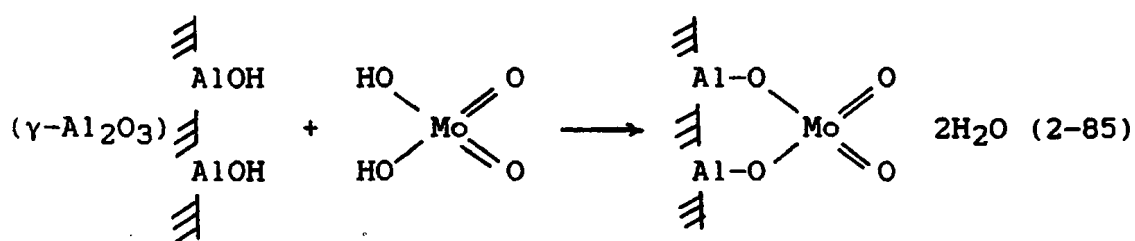
$$R = \frac{k' P_{H_2} C_S}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2S} P_{H_2S} + K_{ar} P_{ar}} \quad (2-84)$$

όπου  $P_{ar}$  αναφέρεται στα αρωματικά μόρια, συμπεριλαμβανομένου και του θειοφαινείου, και  $C_S$  η ολική συγκέντρωση των θειούχων.

### 2.3.2.3. Καταλύτες

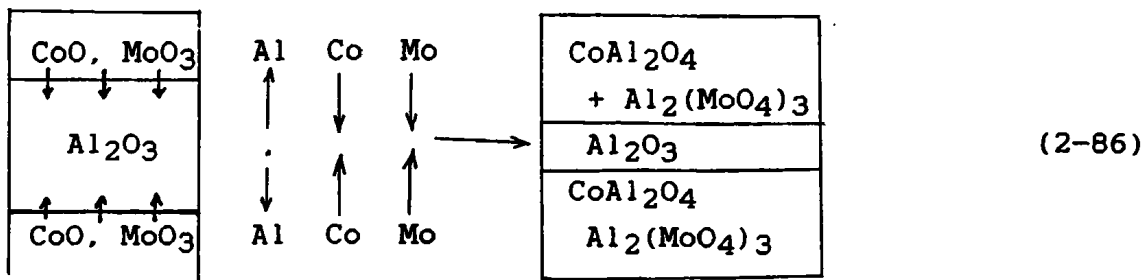
Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αποθείωση είναι μίγματα οξειδίων μετάλλων Mo (ή W) και Co (ή Ni) σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  που υφίστανται πλήρη ή μερική σουλφωση κατά την διεργασία και μεταπίπτουν σε σουλφίδια. Μια τυπική αρχική σύσταση του καταλύτη είναι 12%  $\text{MoO}_3$ , 4% Co, 84%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το Mo (ή W) είναι δραστικά αλλά η δράση τους αυξάνει με την προσθήκη Co (ή Ni).

Το  $\text{MoO}_3$  πιστεύεται ότι εναποτίθεται επί της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σύμφωνα με την αντίδραση



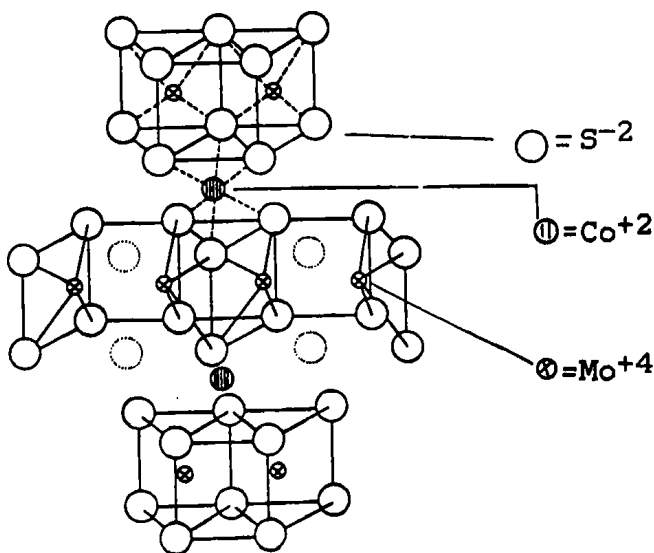
Το Co και το Mo εναποτίθεται αρχικά στην  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε επιφανειακό στρώμα, συνήθως υπο μορφή νιτρικών αλάτων που θερμαινόμενα μεταπίπτουν σε οξείδια. Στην επιφάνεια της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  πιστεύεται ότι σχηματίζονται ενώσεις της μορφής  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  και  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (βλέπε αντίδραση 2-85) με διάχυση των κατιόντων, όπως φαίνεται σχηματικά στην χημική μετατροπή που απεικονίζεται στην σχέση (2-86).





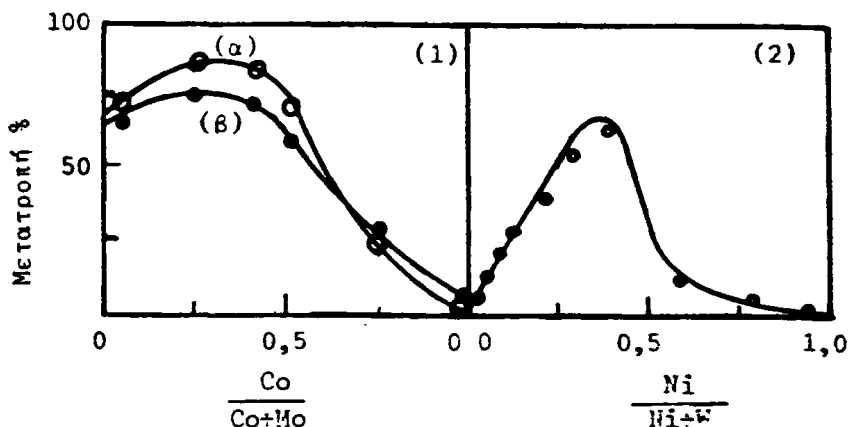
Όπως αναφέραμε και πιο πάνω στις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας αποθελώσης τα οξείδια που σχηματίζονται στην επιφάνεια της  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  μετατρέπονται βαθμιαία σε σουφλίδια. Έχει προταθεί ότι η δομή του επιφανειακού στρώματος μετά την σουφλίωση είναι  $\text{Co}_9\text{S}_8 + \text{MoS}_2$ . Η δομή των θειούχων αυτών ενώσεων πιστεύεται ότι έχει την δομή στρωματικών ή φυλλόμορφων ενώσεων με εναλλασσόμενα στρώματα  $\text{S} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{S}$  κ.λ.π. όπως φαίνεται στο σχήμα 2-27. Εξ άλλου η αναλογία  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ , ή  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$  που παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστηριότητα σε αντιδράσεις αποθελώσης είναι γύρω στο 0,25-0,30 σε αναλογία δηλαδή  $\text{Co}/\text{Mo} = 0,3-0,4$  (σχήμα 2-28).

Ο μηχανισμός αποθελώσης πάνω στον καταλύτη πιστεύεται ότι ακολουθεί την διαδικασία που φαίνεται στο σχήμα 2-29 ενώ στο σχήμα 2-30 φαίνεται η διαδικασία υδρογόνωσης του παραγόμενου



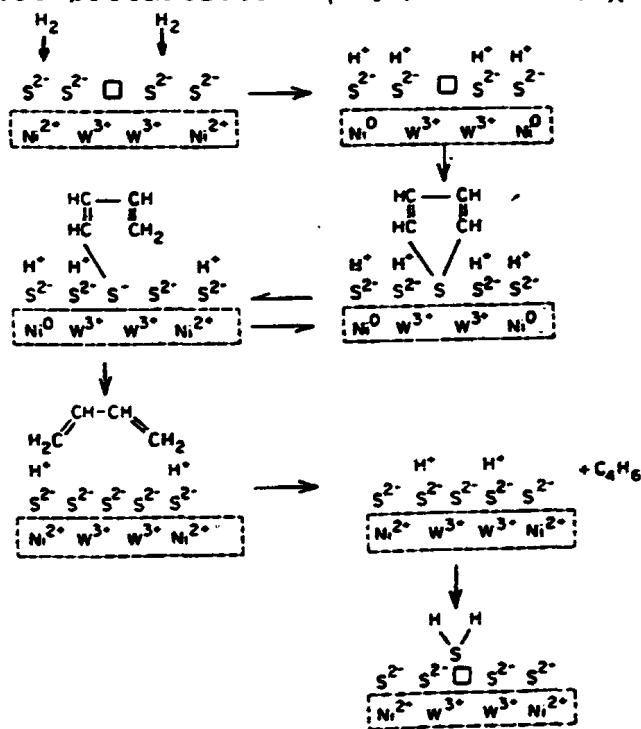
Σχήμα 2-27: Φυλλόμορφη δομή των στρωμάτων  $\text{MoS}_2 + \text{CoS}$  σε θειωμένο καταλύτη.





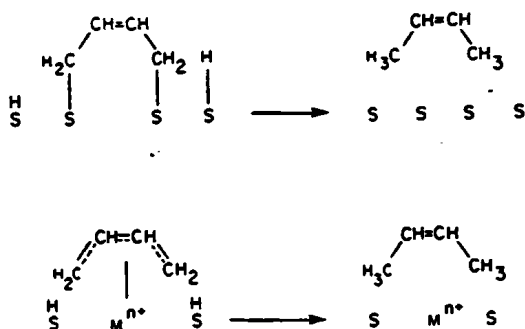
Σχήμα 2-28: Δραστηκότητα καταλύτη για την αποθείωση θειοφαινελου 1) σαν συνάρτηση του λόγου  $Co/(Co+Mo)$ . (α) οξειδία, (β) τα ίδια οξειδία σουλφωμένα, 2) σαν συνάρτηση του λόγου  $Ni/(Ni+W)$ .

βουταδιένιου. Στο πρώτο από αυτά τα σχήματα το υδρογόνο προσροφάται διίστάμενο στο στερεό και το θειοφαινέλιο σε διπλανές θέσεις (μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood). Τα γειτονικά αυτά μόρια αντιδρούν προς βουταδιένιο που εκροφάται ενώ το παραμένον στην επιφάνεια θείο ανάγεται προς υδρόθειο. Παρόμοια συμβαίνει και η υδρογόνωση του βουταδιενίου προς βουτένιο (σχ. 2-30).



Σχήμα 2-29: Διαγραμματική πορεία προσρόφησης  $H_2$  και θειοφαινελου στην επιφάνεια του καταλύτη, αντίδρασης και εκρόφησης βουταδιενίου.





Σχήμα 2-30: Πορείες υδρογόνωσης βουταδιενίου που προκύπτει από την υδρογόνωση του θειοφαινείου (α) μηχανισμός κατά τον οποίο σχηματίζεται ενδιάμεσο σύμπλοκο με σ- δεσμό στην επιφάνεια. β) μηχανισμός κατά τον οποίο το ενδιάμεσο σύμπλοκο συνδέεται με π- δεσμό στην επιφάνεια.

#### 2.3.3.4 Γήρανση του καταλύτη

Ο καταλύτης αποθελώσης παρουσιάζει βαθμιαία απώλεια της δραστηρότητάς του η οποία οφείλεται εφ'ένός στον σχηματισμό κώκ και αφ'ετέρου στην εναπόθεση στην επιφάνεια αυτού Ni και V, που συχνά υπάρχουν στο αρχό πετρέλαιο υπό μορφή οργανομεταλλικών μορίων. Συχνά το άθροισμα Ni+V στο αρχό πετρέλαιο φθάνει τα 100ppm και σπανιότερα τα 1000 ppm, κατανέμεται δε κατά 99% στα βαρύτερα κλάσματα. Αντίθετα οι θειούχες ενώσεις κατανέμονται σχεδόν κανονικά σε όλα τα κλάσματα της απόσταξης.

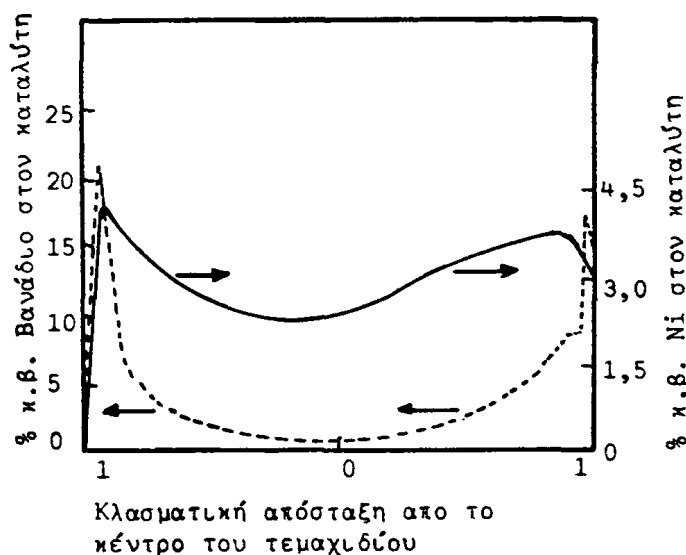
Το βαρύτερο κλάσμα της απόσταξης που συγκρατεί και τις μεγαλύτερες ποσότητες Ni+V ονομάζεται ασφαλτένιο και περιέχει πυκνότερα κολλοειδή υλικά που η δομή τους δεν είναι ακριβώς γνωστή. Το ολικό βάρος ενός μορίου ασφαλτενίου κυμαίνεται από 10.000-100.000 ατομικές μονάδες και η διάμετρος του μεταξύ 50-70 Å. Επομένως μόνο καταλύτες με σχετικά μεγάλους πόρους της τάξεως εκατοντάδων παρά δεκάδων Å μπορούν να υποδεχθούν τέτοια μόρια και να προκαλέσουν διάσπασή τους. Τα μεγάλα αυτά μόρια όταν εισέλθουν



στους πόρους υφίστανται διάσπαση και τα μέταλλα Ni+V εναποτίθενται σε ένα στρώμα στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων του καταλύτη που φθάνει το 10-20% του όγκου του. Αντίθετα το κώκ κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του τεμαχιδίου του καταλύτη. Στο σχήμα 2-32 φαίνεται μια τυπική κατανομή V και Ni σε τεμαχίδιο καταλύτη αποθείωσης.

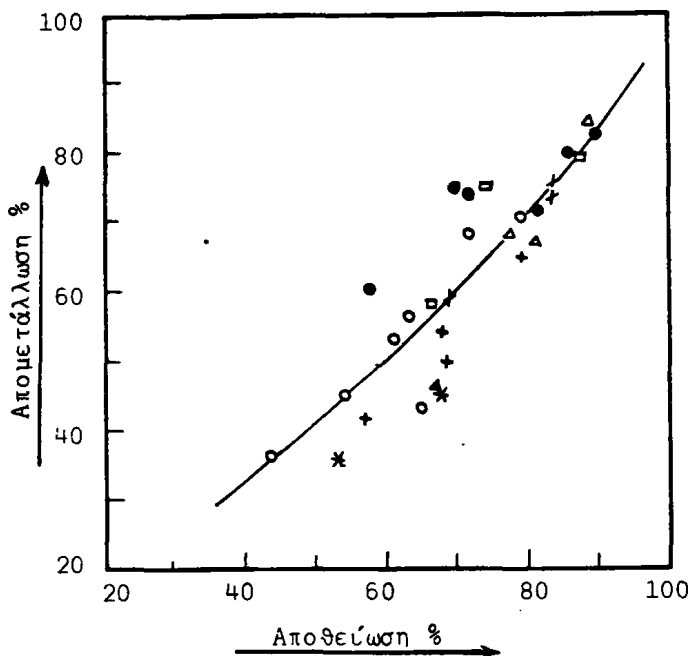
Από το σχήμα 2-31 παρατηρούμε ότι το V εναποτίθεται πλησιέστερα στην επιφάνεια ενώ το Ni τείνει να διασπαρεί σε όλο τον όγκο του στερεού τεμαχιδίου. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με την μεγαλύτερη δραστικότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων του βαναδίου σε σύγκριση με αυτές του νικελίου. Συνήθως ο βαθμός αποθείωσης προχωρεί παράλληλα με το βαθμό απομάκρυνσης των μετάλλων Ni+V όπως φαίνεται στο σχήμα 2-32.

Γενικά οι αντιδράσεις απομάκρυνσης των μετάλλων Ni+V ακολουθούν κινητική πρώτης τάξεως όπως φαίνεται στο σχήμα 2-33. Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του V είναι ταχύτερη από αυτή του Ni (μεγαλύτερες σταθερές ταχύτητας  $k$ ) και επίσης ότι



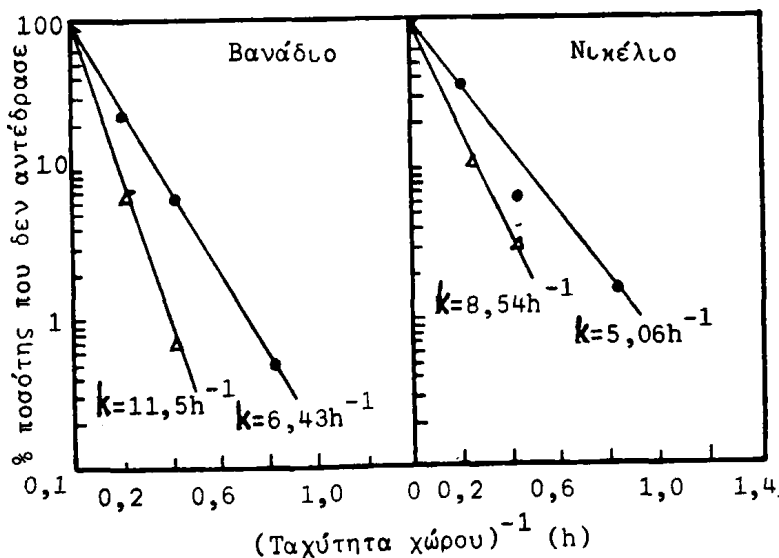
**Σχήμα 2-31:** Προφίλ συγκεντρώσεων V και Ni σε τεμαχίδιο καταλύτη αποθείωσης, διαμέτρου 1,5 mm.





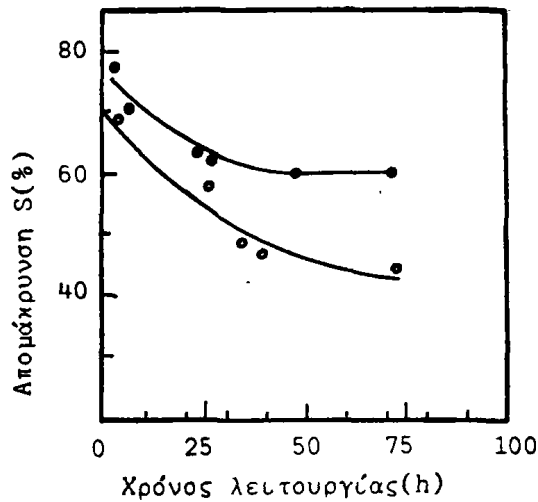
**Σχήμα 2-32:** Σχέση του βαθμού αποθείωσης με τον βαθμό απομάκρυνσης των μετάλλων Ni+V από διάφορα δείγματα αργού πετρελαίου.

οι αντιδράσεις αυτές ευνοούνται σε σωματίδια μεγάλου μάλλον παρά μικρού μεγέθους.



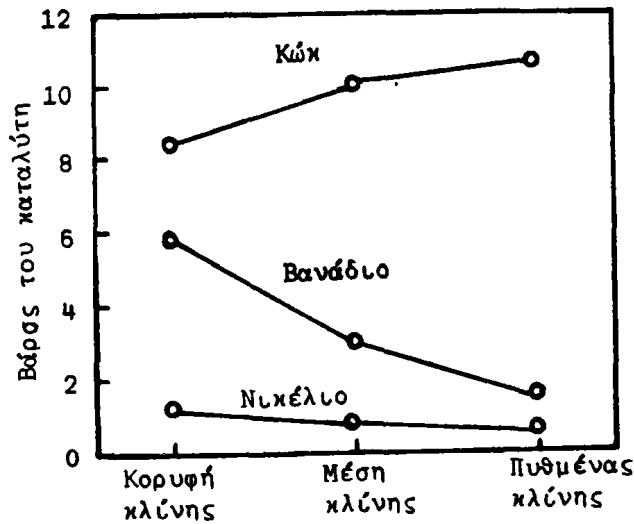
**Σχήμα 2-33:** Κινητική πρώτης τάξης για απομετάλλωση αργού πετρελαίου: (●) τεμαχίδια διαμέτρου 0,5-1,2 mm, (Δ) τεμαχίδια διαμέτρου 0,18-0,25 mm.





**Σχήμα 2-34:** Απώλεια της δραστηκότητας του καταλύτη με τον χρόνο για τεμαχίδια διαφόρων διαμέτρων: διάμετρος 6,35 mm, διάμετρος 0,5-1,0 mm, συνθήκες 410°C, ταχύτητα χώρου 1(h<sup>-1</sup>).

Γενικά η βαθμιαία πτώση της δραστηκότητας του καταλύτη, οφειλόμενη τόσο στο σχηματισμό κώκ όσο και στην εναπόθεση των μετάλλων, φαίνεται στην εικόνα 2-34 για διάφορες διαμέτρους των



**Σχήμα 2-35:** Εναπόθεση κώκ, βαναδίου και νικελίου σε κλίση καταλύτη αποθείωσης μετά 1000 ώρες λειτουργίας.

κόκκων του καταλύτη. Πάντως η εναπόθεση του κώκ συμβάλει συνήθως στον πυθμένα της καταλυτικής κλίσης του καταλύτη ενώ η



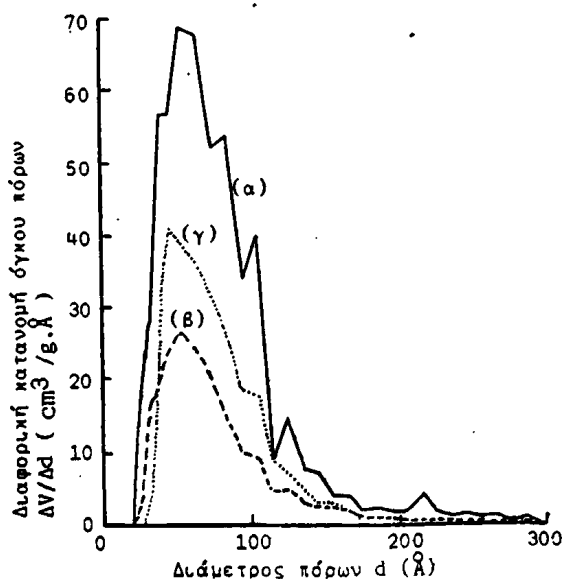
εναπόθεση των μετάλλων στην κορυφή (σχήμα 2-35).

Η αναγέννηση της κλίσης με καύση του κώκ δεν έχει επίδραση στην συγκέντρωση των εναποτιθεμένων μετάλλων. Έτσι ακόμα και ύστερα από αναγέννηση ο καταλύτης δεν αποκτά τον αρχικό όγκο πόρων (σχήμα 2-36). Με άλλα λόγια, ενώ μέρος των πόρων του στερεού έχει καλυφθεί μόνιμα από τα μέταλλα.

Η ζωή του καταλύτη κυμαίνεται από 1000 έως 10000 ώρες λειτουργίας, ανάλογα με την ποσότητα του θείου και των μετάλλων στο αργό πετρέλαιο. Η πρώτη τιμή ισχύει για πετρέλαια με μεγάλες περιεκτικότητες σε S και μετάλλων ενώ η δεύτερη για την αντίθετη περίπτωση.

### 2.3.3.5 Η μονάδα

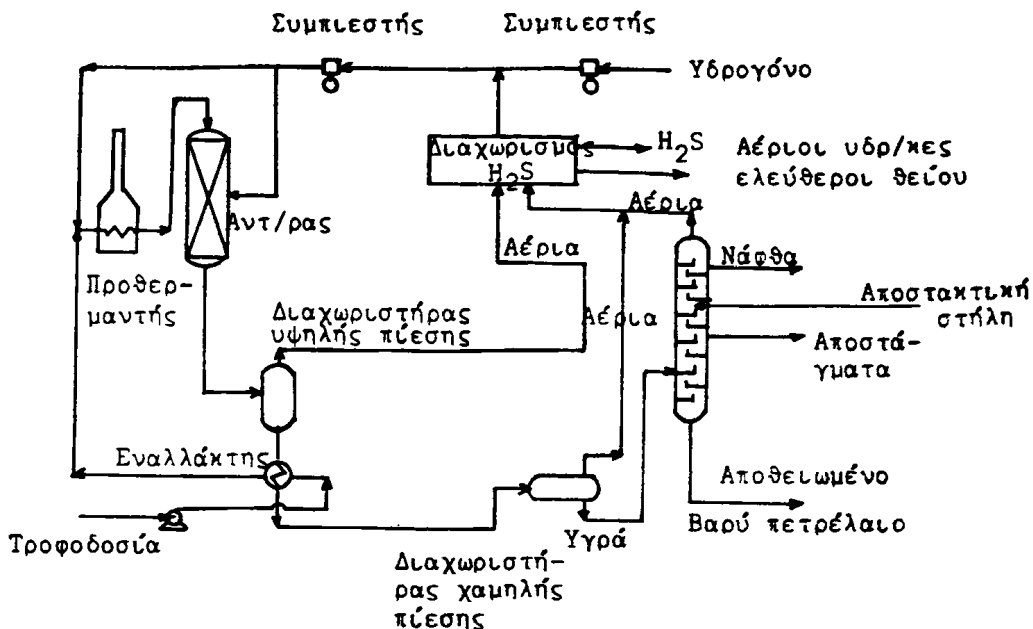
Το διάγραμμα μιας μονάδας αποθείωσης φαίνεται στο σχήμα 2-37. Στον αντιδραστήρα διοχετεύεται από πάνω προς τα κάτω αργό πετρέλαιο ή το προς αποθείωση κλάσμα, αφού προθερμανθεί, σε μίγμα με υδρογόνο. Μέρος του υδρογόνου διοχετεύεται χωρίς προθέρμανση για ψύξη του αντιδραστήρα που περιέχει τον καταλύτη σε τεμαχίδια διαμέτρου 1,5-3 mm σε σταθερή κλίση βάθους 3-10 m και διαμέτρου 1-2 m,



Σχήμα 2-36: Κατανομή πόρων καταλύτη αποθείωσης: (α) πριν την χρήση, (β) μετά 3500 ώρες λειτουργίας, (γ) μετά την αναγέννηση.







Σχήμα 2-37: Διάγραμμα μονάδα αποθειώσης αργού πετρελαίου.

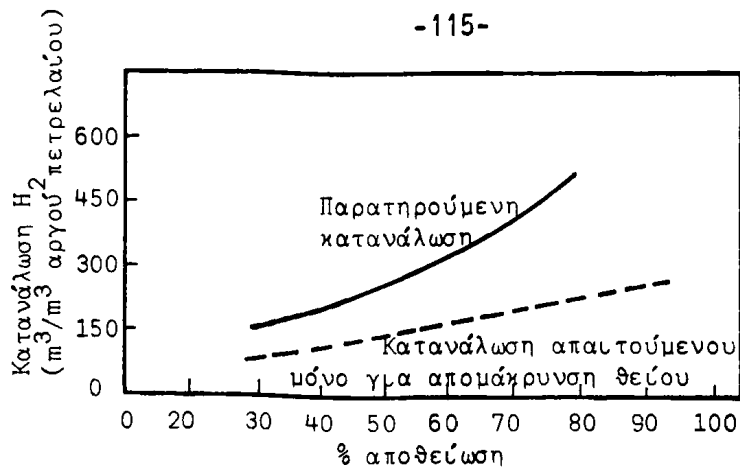
ανάλογα με την μονάδα. Ο αντιδραστήρας είναι συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα. Η ταχύτητα χώρου κυμαίνεται μεταξύ  $2-8 \text{ h}^{-1}$  και η πίεση στον αντιδραστήρα  $40-70 \text{ atm}$ . Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ  $350$  και  $450^\circ\text{C}$ . Συνήθως ο αντιδραστήρας αρχίζει να λειτουργεί σε χαμηλή θερμοκρασία,  $300-350^\circ\text{C}$ , η οποία βαθμιαία αυξάνεται σε  $400-450^\circ\text{C}$  για να αντισταθμισθεί η πτώση της δραστηρότητας του καταλύτη. Η κατανάλωση του υδρογόνου αυξάνει όσο μεγαλύτερος βαθμός αποθειώσης απαιτείται και κυμαίνεται μεταξύ  $150$  έως  $600 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3$  αργού πετρελαίου (σχ. 2-38). Αυτό συμβαίνει επειδή για να αυξηθεί ο βαθμός αποθειώσης αυξάνει η πίεση του  $\text{H}_2$ , τότε όμως αυξάνεται και η κατανάλωση του σε μη επιθυμητές αντιδράσεις (σχ. 2-39).

Τα προϊόντα αφού απομακρυνθούν από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα διαχωρίζονται υπό πίεση. Το  $\text{H}_2$  επανακυκλώνεται, μαζί με νέα τροφοδοσία, στον αντιδραστήρα ενώ το  $\text{H}_2\text{S}$  διαχωρίζεται από τους αέριους υδρο/κες και μέρος του καίγεται προς  $\text{SO}_2$ , το οποίο μαζί με το υπόλοιπο  $\text{H}_2\text{S}$  δίδει στοιχειακό θείο σύμφωνα με την αντίδραση

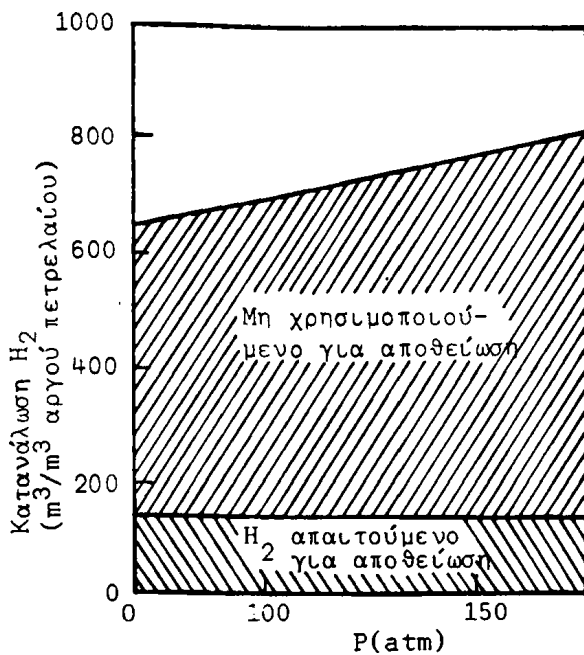


(2-87)





Σχήμα 2-38: Μεταβολή της κατανάλωσης H<sub>2</sub> με τον βαθμό αποθείωσης.

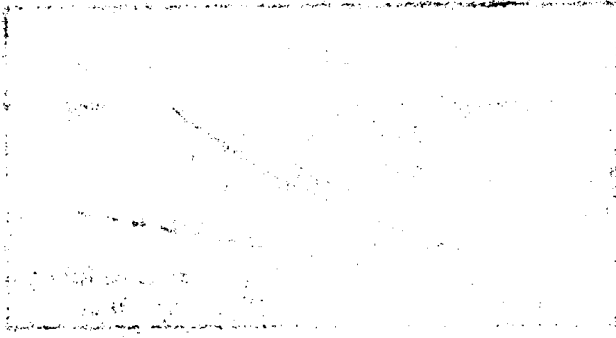


Σχήμα 2-39: Μεταβολή της κατανάλωσης H<sub>2</sub> με την πίεση κατά την αποθείωση.

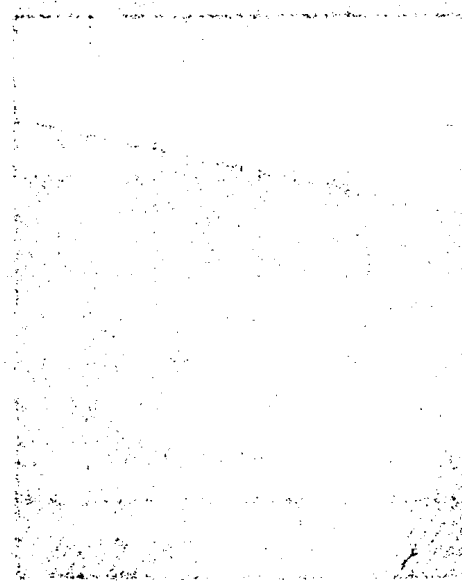
Τα υγρά κλάσματα υφίστανται διαχωρισμό με απόσταξη και στην συνέχεια αναμόρφωση (reforming) πριν δοθούν στην κατανάλωση.

Σημειώνουμε τέλος ότι παρόμοια διαδικασία αποθείωσης υφίστανται και προϊόντα που προκύπτουν από την υγροποίηση, του άνθρακα. Ο άνθρακας όμως συνήθως περιέχει περισσότερο θείο από το πετρέλαιο και οι συνθήκες λειτουργίας τέτοιων μονάδων είναι πιο άκραίες (υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση, υψηλότερη κατανάλωση H<sub>2</sub>, μικρότερος χρόνος ζωής του καταλύτη).





... ..



... ..

... ..



### Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 3: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Με τον όρο βιομηχανική οργανική σύνθεση εννοούμε την, σε μεγάλη κλίμακα, παραγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων ευρείας κατανάλωσης, τόσο σαν τελικά, όσο και σαν ενδιάμεσα προϊόντα για περαιτέρω σύνθεση περισσότερο πολύπλοκων χημικών ενώσεων. Ο όρος "πετροχημικά" οποίος χρησιμοποιείται συχνά για τα προϊόντα αυτά υποδηλώνει ότι οι πρώτες ύλες για την σύνθεσή τους προέρχονται συνήθως από τα προϊόντα διύλισης του πετρελαίου. Αυτό βέβαια δεν είναι πάντα τεχνικά απαραίτητο. Μπορούμε δηλαδή πολλά από τα προϊόντα της οργανικής σύνθεσης να τα λάβουμε είτε από τα προϊόντα των διύλιστηριων πετρελαίου είτε από οποιαδήποτε άλλη πηγή οργανικής ύλης, π.χ. φυτά ή ορυκτούς άνθρακες. Συνήθως όμως οικονομικοί λόγοι ωθούν στην πρώτη επιλογή.

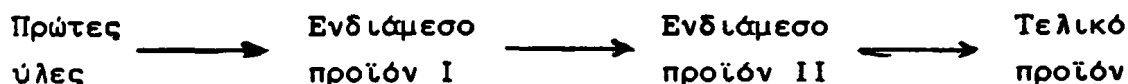
Οι ποσότητες και η ποικιλία των προϊόντων της σε βιομηχανική κλίμακα οργανικής σύνθεσης περιλαμβάνουν συνθετικές ρητίνες, ελαστικά, συνθετικές ίνες, κόλλες, χρώματα, βερνίκια, λιπαντικά, διαλύτες, εντομοκτόνα, αντιπηκτικά και εκρηκτικά, φαρμακευτικές ύλες, αρώματα κ.λ.π. Κάθε ένα από τα παραπάνω προϊόντα αποτελεί βέβαια χωριστό κλάδο της οργανικής σύνθεσης σε βιομηχανική κλίμακα.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αυτών των αγαθών είναι οι πρώτες ύλες που στην συνέχεια μετατρέπονται σε ενδιάμεσα και τέλος σε τελικά προϊόντα.

Οι πρώτες ύλες είναι συνήθως το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το προπυλένιο, το βουτυλένιο, το ακετυλένιο, το βενζόλιο, το τολουόλιο κ.λ.π. Οι υδρ/κες αυτοί λαμβάνονται κυρίως από το πετρέλαιο, με κατάλληλες φυσικές ή και χημικές μεθόδους. Παλαιότερα πολλές από τις πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας ελαμβάνοντο από το υπόλειμμα της ξηράς απόσταξης του κώκ. Η τάση αυτή έχει εγκαταλειφθεί όμως τα τελευταία χρόνια επειδή λαμβάνονται καθαρές και φθηνές πρώτες ύλες από το πετρέλαιο. Η πιθανή εξάντληση βέβαια των αποθεμάτων πετρελαίου είναι πιθανόν να οδηγήσει σε νέες πηγές αυτών των πρώτων υλών και συγκεκριμένα στον άνθρακα.



Τα ενδιάμεσα προϊόντα λαμβάνονται από επεξεργασία των πρώτων υλών που αναφέραμε πιο πάνω και χρησιμοποιούνται στην συνέχεια για την παραγωγή καταναλωτικών αγαθών. Τέτοια ενδιάμεσα είναι π.χ. το αιθυλενοξείδιο, η ακεταλδεύδη, η φαινόλη, το νιτροβενζόλιο κ.λ.π. Είναι βέβαια δυνατόν να υπάρξουν διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα έως ότου παραχθεί το τελικό προϊόν, σύμφωνα με το σχήμα:



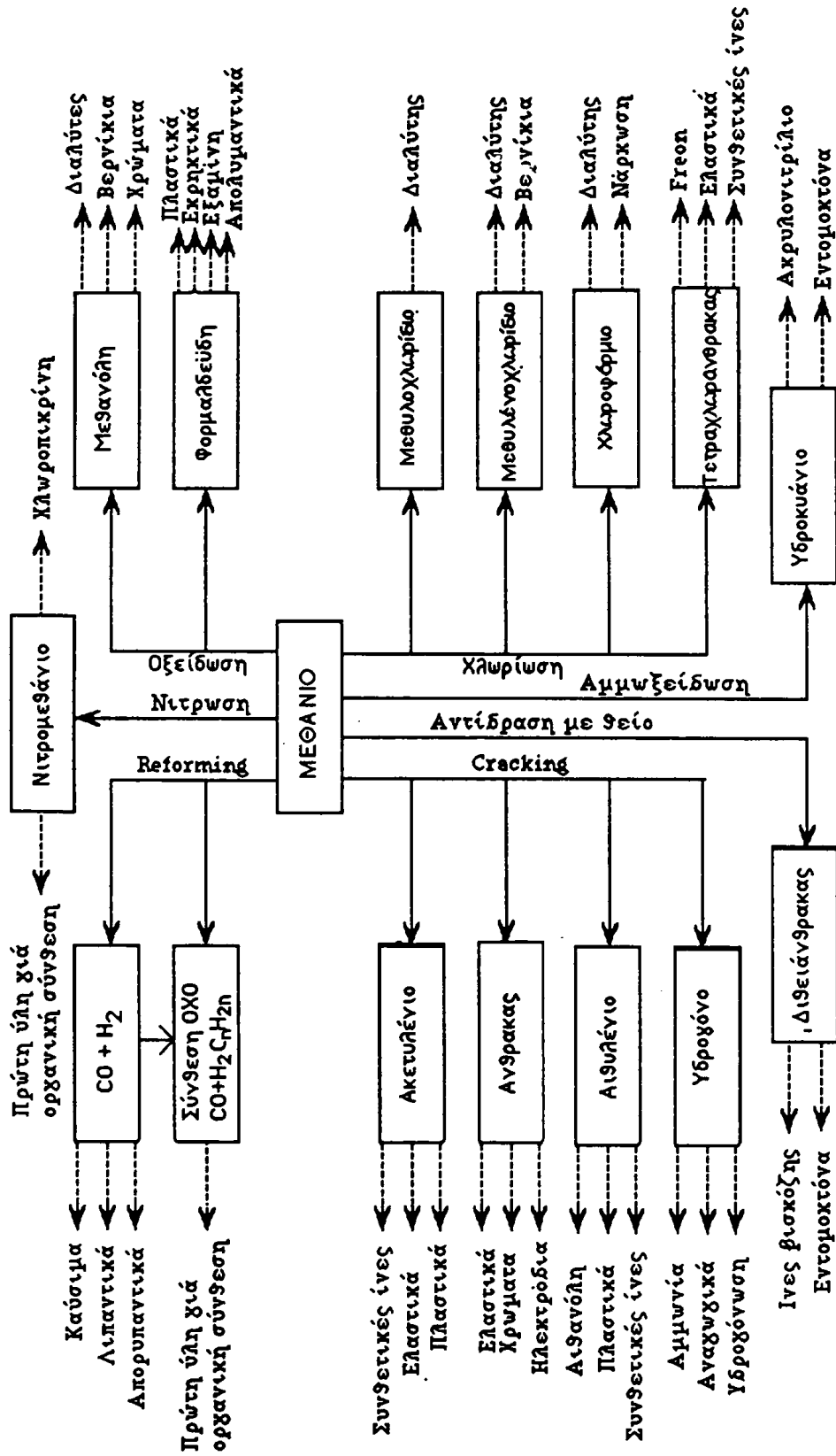
Τα παραπάνω θα γίνουν σαφή με αναφορά σε δύο παραδείγματα, το αιθυλένιο - που αποτελεί ίσως την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη στην βιομηχανική οργανική σύνθεση - και το βενζόλιο το οποίο επίσης χρησιμοποιείται ευρέως.

Το αιθυλένιο (σχ.3-2) είναι δυνατόν να οξειδωθεί προς το ενδιάμεσο αιθυλενοξείδιο το οποίο στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε άλλα ενδιάμεσα όπως αιθανολαμίνη, αιθυλενοχλωκώλη, οξεικό ανυδρίτη, διοξάνιο, αιθυλενοχλωρυδρίνη, στυρόλιο, κυανυδρίνη κ.λ.π. Στην συνέχεια αυτά τα ενδιάμεσα δευτέρου σταδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή συνθετικών ρητινών, συνθετικού ελαστικού, πλαστικών, βερνικιών, συνθετικών λινών, απορροπαντικών, αντιπηκτικών κ.λ.π.

Το βενζόλιο (σχ.3-4) είναι άριστος διαλύτης για λίπη, ρητίνες, ελαστικά κ.λ.π. Αποτελεί όμως ταυτόχρονα την πρώτη ύλη για την παρασκευή νιτροβενζόλιου, ανιλίνης, χλωροβενζόλιου, φαινόλης, αιθυλοβενζόλιου, στυρολίου, μηλεϊνικού ανυδρίτη, ισοπροπυλικής αλκοόλης, μονοσουλφονικού οξέος κ.λ.π. Αυτές οι χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται βέβαια και αυτές καθ'αυτές αλλά αποτελούν και το ενδιάμεσο στάδιο στην παραγωγή χρωμάτων, συνθετικού ελαστικού, πλαστικών, βερνικιών, εντομοκτόνων, φαρμακευτικών ουσιών, απολυμαντικών εκρηκτικών κ.λ.π.

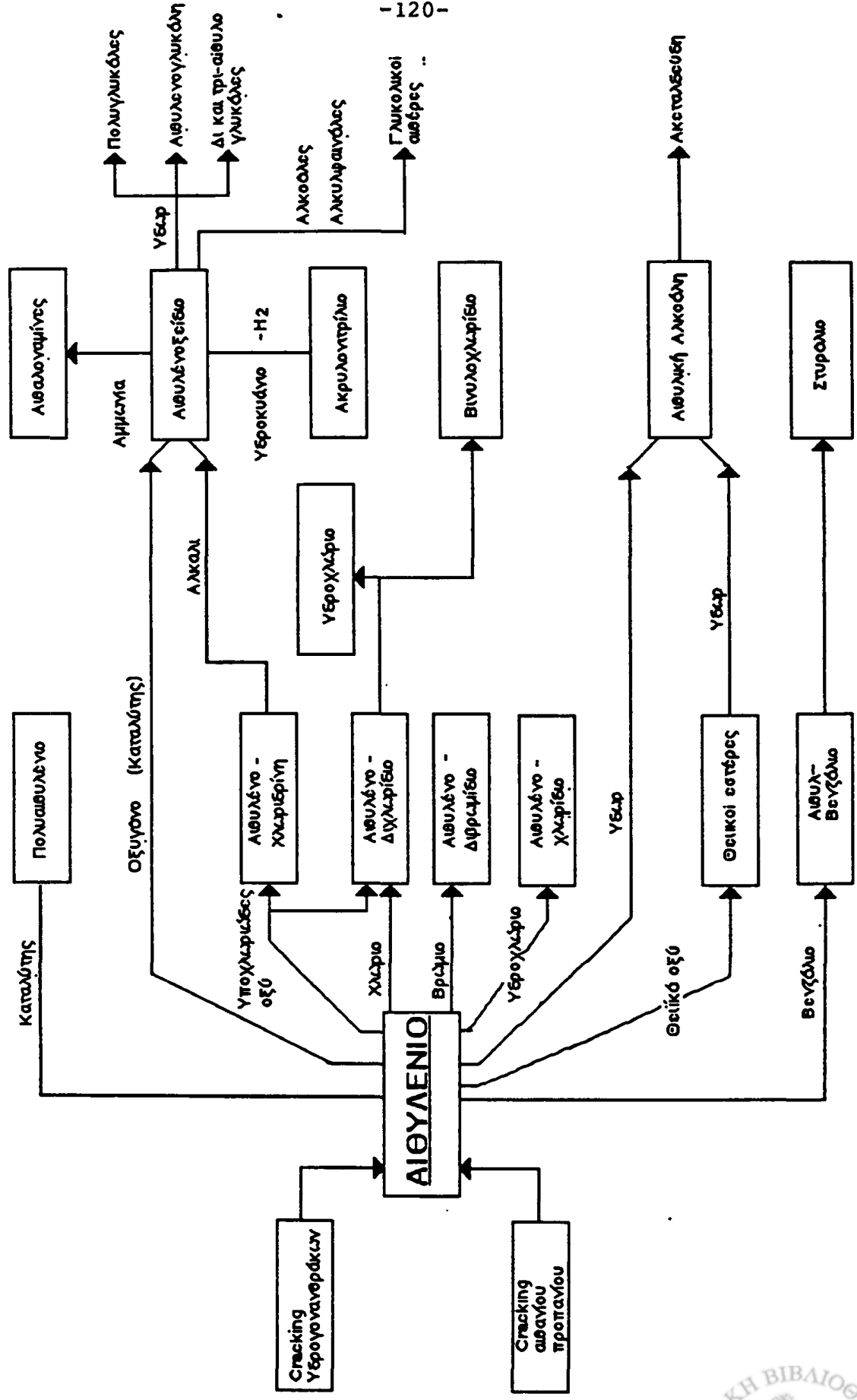
Στα σχήματα 3-1 και 3-3 δίδονται επίσης διαγραμματικά τα προϊόντα που είναι δυνατόν να ληφθούν σε διάφορα στάδια από το μεθάνιο και το ακετυλένιο. Στα ίδια σχήματα σημειώνονται και οι βασικές διεργασίες (οξειδωση, νίτρωση, cracking κλπ) με τις οποίες προκύπτουν τα διάφορα προϊόντα πρώτης ή δεύτερης γενεάς.





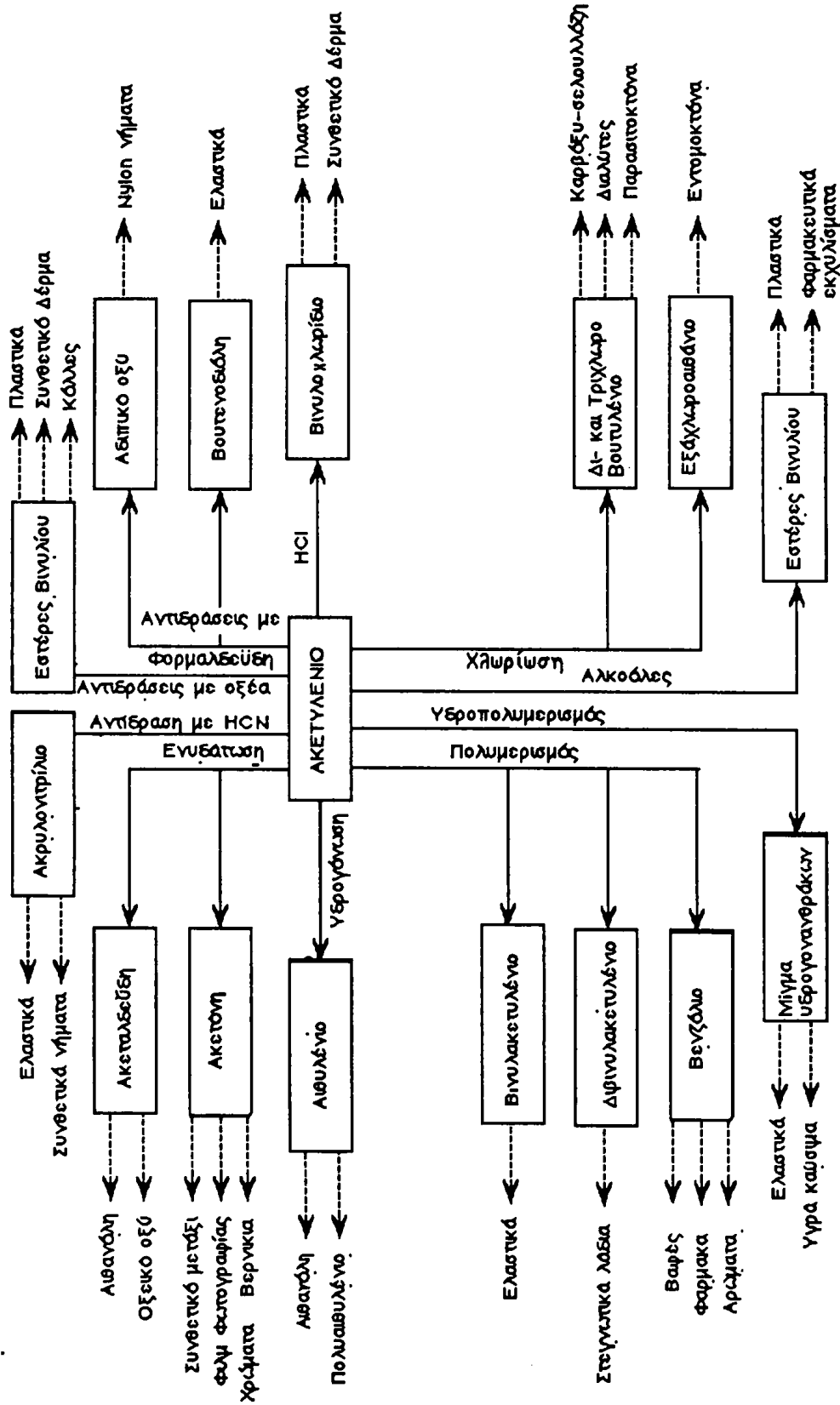
Σχήμα 3-1 : Διαεργασίες που υφίστανται το Μεθάνιο και τα προκύπτοντα προϊόντα





Σχήμα 3- 2. Διεργασίες που υφίστανται το Αιθυλένιο και τα προκύπτοντα προϊόντα

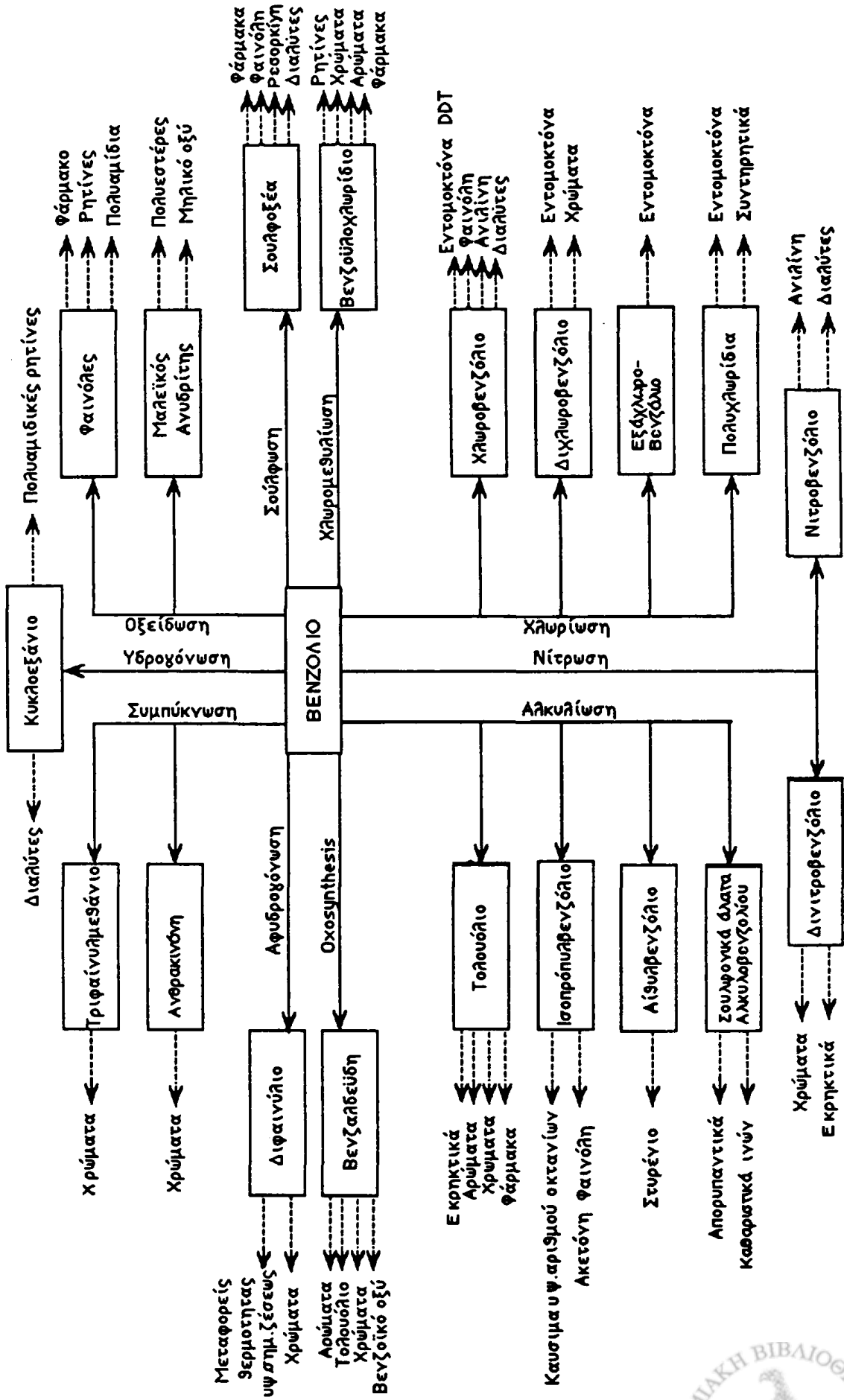




Σχήμα 3-3: Διεργασίες που υφίστανται το Ακετυλένιο και τα προκύπτοντα προϊόντα







Σχήμα 3-4 : Διεργασίες που υφίστανται το Βενζόλιο και τα προκύπτοντα προϊόντα



Από τα σχήματα αυτά παρατηρούμε ότι οι διεργασίες αυτές είναι κυρίως η οξειδωση, η αναγωγή, η χλωρίωση, η νίτρωση, η σουλφωση, η αλκυλίωση και ο πολυμερισμός. Με τις διεργασίες αυτές προκύπτουν τα ενδιάμεσα πρώτου σταδίου τα οποία είτε χρησιμοποιούνται ως έχουν, είτε υφίστανται περαιτέρω χημικές μετατροπές, σε ειδικές για κάθε περίπτωση συνθήκες, ώστε να δώσουν τα προϊόντα δευτέρου σταδίου, τελικά ή ενδιάμεσα, κ.ο.κ. Είναι βέβαιο φυσικό ότι οι ειδικές αυτές συνθήκες αλλάζουν για κάθε προϊόν.

Στα διαγράμματα 3-5 έως 3-23 φαίνονται σχηματικά οι σημαντικότερες στις πρώτες ύλες και οι κυριώτερες φυσικοχημικές διεργασίες με τις οποίες λαμβάνονται διάφορα κοινής χρήσεως προϊόντα. Οι διεργασίες αυτές και τα κυριώτερα προϊόντα περιγράφονται στην απέναντι από κάθε διάγραμμα σελίδα.



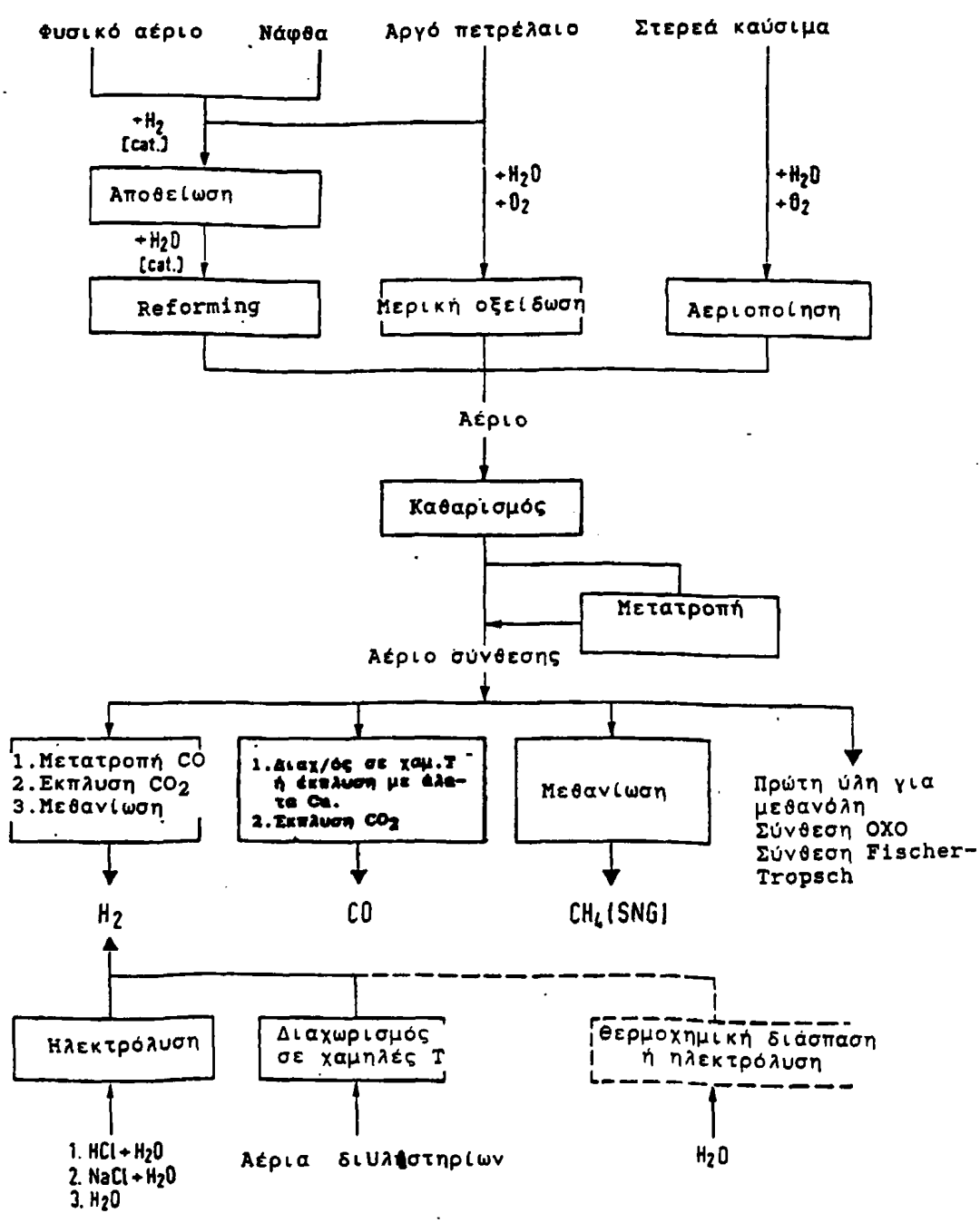
### 3.1 Κύριες πρώτες ύλες της Βιομηχανικής οργανικής σύνθεσης και διεργασίες παραλαβής τους

Το φυσικό αέριο και η Νάφθα που αποτελεί το κλάσμα μεταξύ 160-200°C της απόσταξης του αργού πετρελαίου (βλ. πίνακα 2-1) καθώς και βαρύ πετρέλαιο, είναι δυνατόν να υποστούν καταλυτική υδρογονοαποθείωση και στην συνέχεια reforming με ατμό προς αέριο σύνθεσης ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Στο ίδιο προϊόν (αέριο σύνθεσης) είναι δυνατόν να φθάσουμε μέσω οξειδωτικής μετατροπής των βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου η αεροποίηση στερεών καυσίμων όπως π.χ. άνθρακα.

Το λαμβανόμενο αέριο σύνθεσης αφού, υποστεί καθαρισμό και πιθανώς αντίδραση μετατόπισης (shift) για να αποκτήσει την κατάλληλη σύσταση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς. Τέτοιοι είναι η χρήση του σαν φορέα  $\text{H}_2$  ή  $\text{CO}$  ή η μετατροπή του προς  $\text{CH}_4$  καθώς και σαν πρώτη ύλη στη σύνθεση μεθανόλης, στη σύνθεση Fischer-Tropsch, στη σύνθεση OXO κλπ.

Επισημαίνεται ότι υδρογόνο μπορεί, εκτός από φυσικό αέριο, υδρογονάνθρακες ή άνθρακα, να ληφθεί και από ηλεκτρόλυση ή τα αέρια διυλιστηρίων.





Σχήμα 3-5: Κύριες πρώτες ύλες της Βιομηχανικής οργανικής σύνθεσης και διεργασίες παραλαβής τους.



### 3.2 Διεργασίες μονοανθρακικών πρώτων υλών (C<sub>1</sub>) και λαμβανόμενα προϊόντα

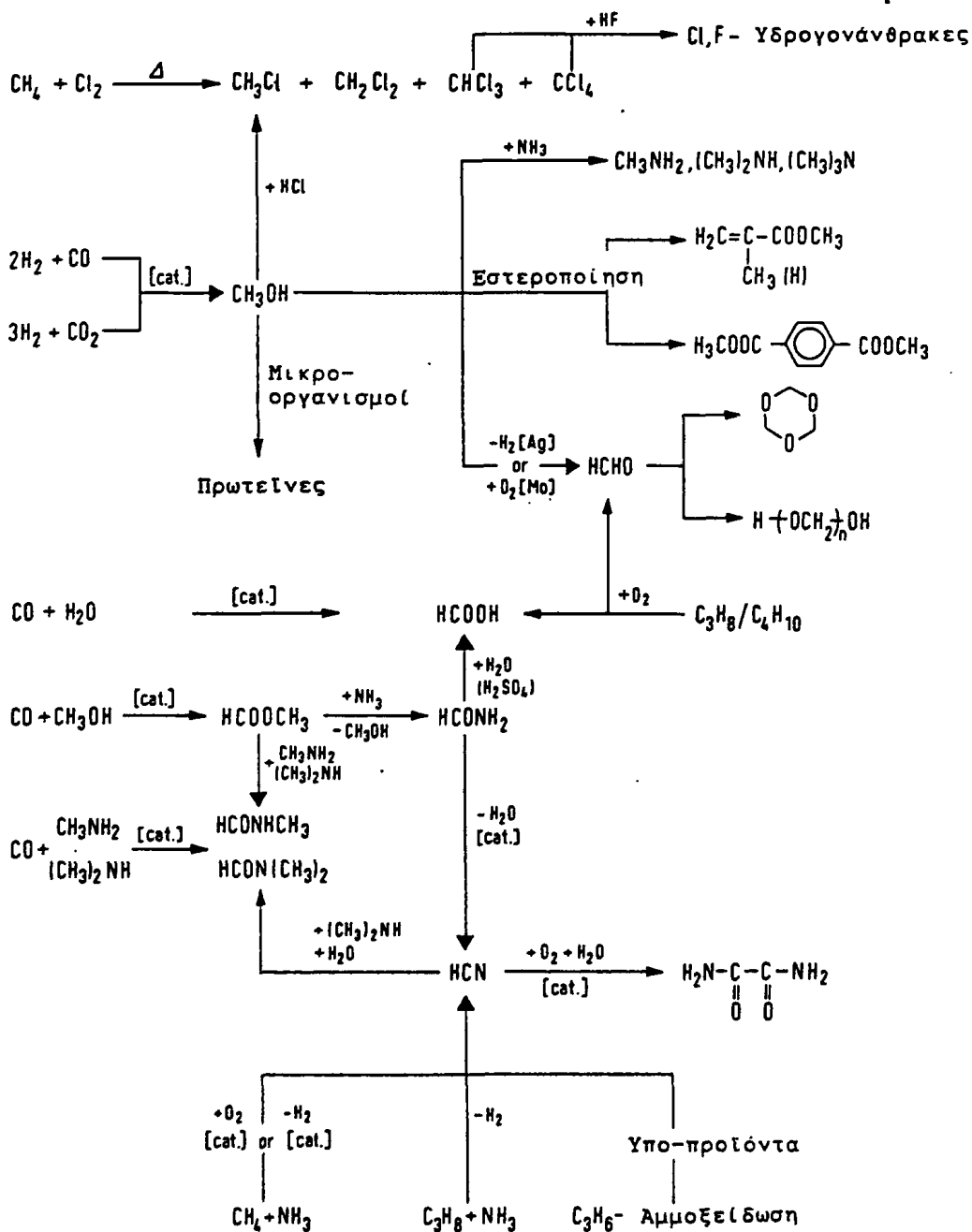
Οι μονοανθρακικές πρώτες ύλες περιλαμβάνουν το CH<sub>4</sub> και το CO. Το πρώτο υπάρχει άφθονο στο φυσικό αέριο και μπορεί να υποστεί διαδοχικές χλωριώσεις ώστε να δώσει μονο-, δι-, τρι- και τετραχλωριωμένα προϊόντα. Με αντικατάσταση του Cl από F λαμβάνονται φθοριομημένοι υδρογονάνθρακες. Το CH<sub>4</sub> μπορεί επίσης να μετατραπεί προς CH<sub>3</sub>OH, δυστυχώς όμως οι μέχρι σήμερα διεργασίες δεν έχουν ικανοποιητική απόδοση. Προσπάθειες γίνονται για την σύζευξη του CH<sub>4</sub> προς C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Το συνθετικό αέριο H<sub>2</sub> + CO μπορεί να μετατραπεί καταλυτικά προς CH<sub>3</sub>OH που στην συνέχεια μπορεί να χλωριωθεί προς CH<sub>3</sub>Cl. Η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υπόστρωμα ανάπτυξης μικροοργανισμών οι οποίοι αποτελούν πηγή πρωτεϊνών. Επίδραση αμμωνίας δίδει τις αντίστοιχες μονομεθυλο-, διμεθυλο-, και τριμεθυλο-αμίνες, ενώ εστεροποίηση με διάφορα οξέα δίδει χρήσιμα προϊόντα όπως τереφθαλικούς και ακρυλικούς μεθυλεστέρες. Καταλυτική υδρογόνωση ή μερική οξειδωση της CH<sub>3</sub>OH δίδει φορμαλδεΰδη που μπορεί να πολυμερισθεί προς πολυμερή φορμαλδεΰδης ή τριοξάνη.

Το ίδιο χρήσιμο προϊόν, δηλαδή HCHO, μπορεί να ληφθεί από οξειδωτική μετατροπή προπανίου ή βουτανίου, ενώ αν η οξειδωση προχωρήσει περισσότερο λαμβάνεται μυρμηγκικό οξύ. Το ίδιο μόριο μπορεί να ληφθεί από σύνθεση CO και H<sub>2</sub>O. Επίσης οξεικός μεθυλεστέρας, που μπορεί να ληφθεί από σύνθεση OXO (CO + CH<sub>3</sub>OH) είναι δυνατόν να υποστεί αμίνωση προς αμίδιο που μπορεί να υδρολυθεί είτε προς HCOOH είτε προς HCN.

Το μόριο αυτό (ισχυρότατο δηλητήριο) μπορεί να ληφθεί με διάφορους τρόπους όπως από τα υποπροϊόντα από την αμμοξείδωση του προπενίου προς ακρολεΐνη, την αφυδρογονωτική συμπύκνωση προπανίου και αμμωνίας και περισσότερο συχνά μέσω της σύνθεσης Andrussow από CH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub> με οξειδωτική ή μη αφυδρογόνωση σε καταλύτη Pt. Το HCN μπορεί να μετατραπεί με καταλυτική οξειδωση και εφυδάτωση προς οξείδιο ή με προσθήκη διμεθυλαμίνης και νερού προς διμεθυλοφορμαμίδιο. Το ίδιο μόριο και το αντίστοιχο μονομεθυλιωμένο παράγωγο λαμβάνεται και μέσω προσθήκης CO σε μεθυλαμίνη ή σε διμεθυλαμίνη.





Σχήμα 3-6: Διεργασίες μονοανθρακικών πρώτων υλών (C<sub>1</sub>) και λαμβανόμενα προϊόντα.



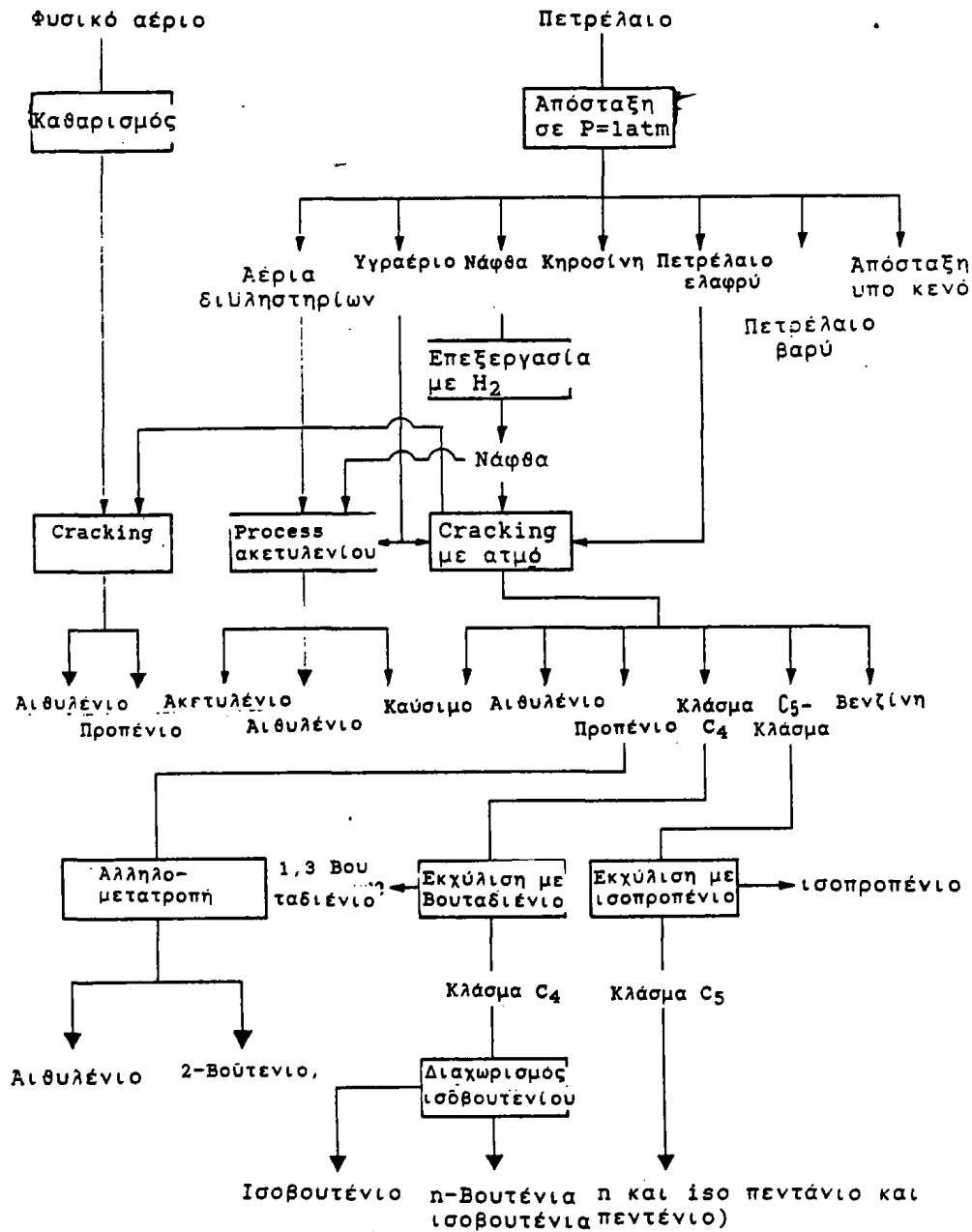
### 3.3 Διεργασίες παραλαβής κατώτερων παραφινών (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) από αρχό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο αφού υποστεί καθαρισμό από διάφορες προσμίξεις τις οποίες περιέχει (H<sub>2</sub>S κλπ) μπορεί να δώσει με καταλυτική ή θερμική διάσπαση (cracking) αιθυλένιο και προπένιο. Τα ίδια προϊόντα μπορούν να ληφθούν και από την νάφθα μέσω cracking.

Το αρχό πετρέλαιο υφίσταται αρχικά απόσταξη υπό ατμοσφαιρική πίεση δίνοντας διάφορα κλάσματα και υπόλειμμα που υφίσταται περαιτέρω απόσταξη υπό κενό οπότε παραλαμβάνονται τα διάφορα λιπαντικά λάδια. Τα κλάσματα που λαμβάνονται είναι: τα αέρια διύλισητων που μπορούν να μετατραπούν προς αιθυλένιο ή ακετυλένιο ή να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο. Τα ελαφρά κλάσματα απόσταξης (υγραέριο) που μπορούν να μετατραπούν στα ίδια προϊόντα ή να υποστούν cracking με ατμό υπό πίεση. Την ίδια διεργασία μπορεί να υποστεί και το επόμενο κλάσμα, ή νάφθα καθώς και το βαρύ κλάσμα gas oil, οπότε λαμβάνοντας μίγμα αιθυλενίου, προπενίου, βουτανίου και βουτενίου και πεντανίων ή πεντενίων και τέλος μίγμα βενζίνης. Η κηροσίνη χρησιμοποιείται κατ' ευθείαν σαν καύσιμο όπως και το βαρύ απόσταγμα (μαζούτ).

Από τα προϊόντα cracking το προπένιο μπορεί να υποστεί μετατροπή προς αιθυλένιο και 2-βουτένιο. Το μίγμα βουτενίων και βουτανίων διαχωρίζεται προς 1,3 βουταδιέλιο, χρήσιμη πρώτη ύλη για πολυμερή ελαστικό, και περαιτέρω προς βουτάνια και βουτένιο με απόσταξη υπό πίεση. Το μίγμα C<sub>5</sub> επίσης μετά τον διαχωρισμό του ισοπρενίου διαχωρίζεται προς τα κανονικά και ισομερή πεντένια και πεντάνια με απόσταξη.





Σχήμα 3-7: Διεργασίες παραλαβής κατώτερων παραφινών (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο.





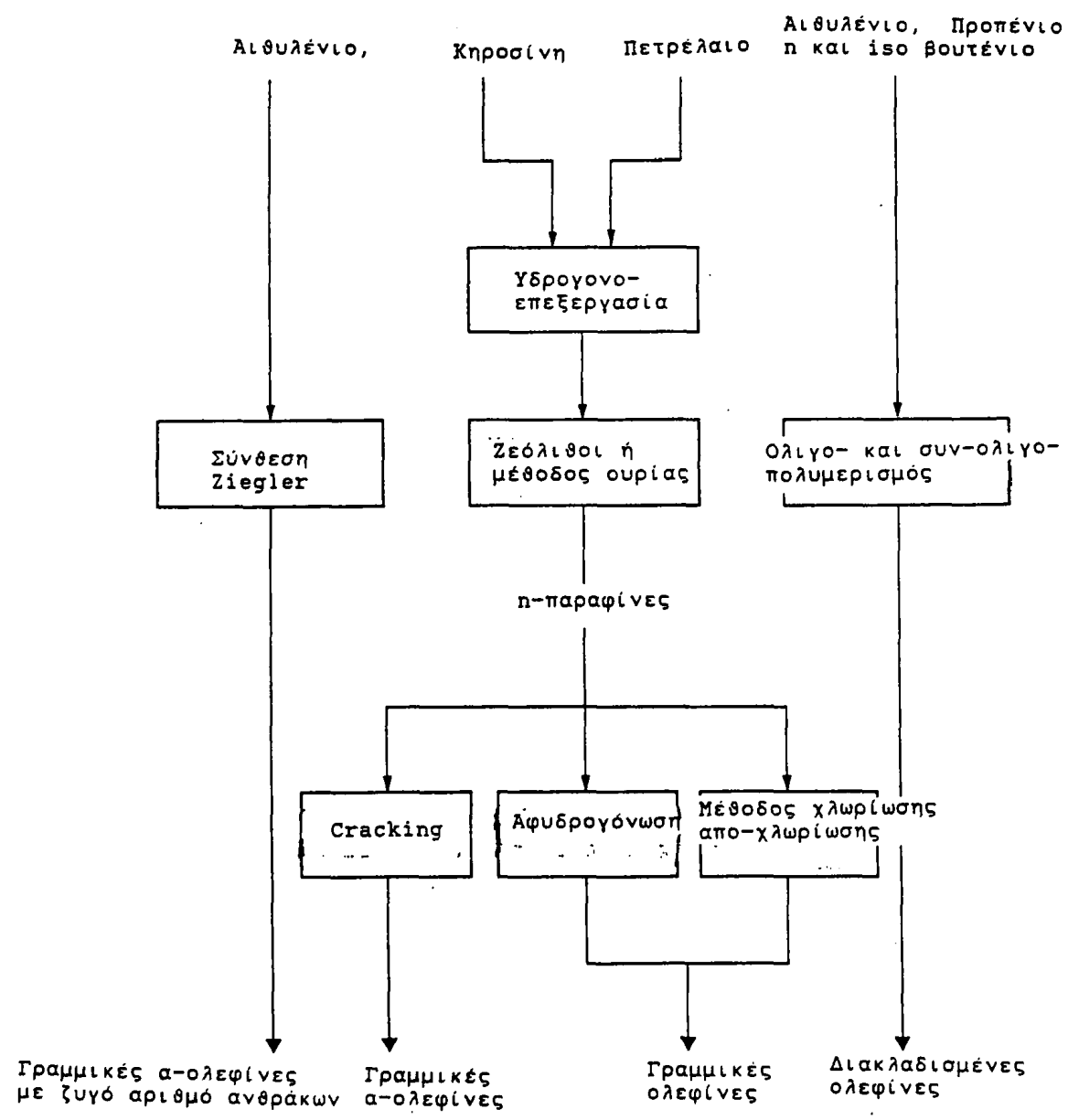
### 3.4 Μέθοδοι παραλαβής - σύνθεσης ανώτερων παραφινών

Οι ανώτερες παραφίνες μπορεί να ληφθούν είτε από τα κλάσματα απόσταξης του αργού πετρελαίου είτε συνθετικά από απλούστερους υδρογονάνθρακες. Μια πρώτη συνθετική μέθοδος είναι η σύνθεση Ziegler κατά την οποία το αιθυλένιο ή το προπυλένιο υφίσταται με κατάλληλο καταλύτη ( $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ ) πολυμερισμό και λαμβάνονται κορεσμένα μεγάλα μόρια τα οποία στην μεν περίπτωση του αιθυλενίου έχουν 2n άτομα άνθρακα στην δε περίπτωση του προπενίου 3n άτομα άνθρακα όπου n το πλήθος των επαναλαμβανομένων μονάδων.

Τα ίδια μόρια  $\text{C}_2\text{H}_4$  και  $\text{C}_3\text{H}_6$  καθώς και το n- και i- $\text{C}_4\text{H}_8$  είναι δυνατόν να υποστούν ολιγοπολυμερισμό ή συμπολι-ολιγο-πολυ-μερισμό για να δώσουν διακλαδωμένα μόρια ολεφινών.

Από τα κλάσματα του αργού πετρελαίου κηροσίνη ή gas oil είναι δυνατόν μετά υδρογονοεπεξεργασία και διαχωρισμό με ζεόλιθους να ληφθούν n- παραφίνες. Αυτές είναι δυνατόν να υποστούν θερμική ή καταλυτική διάσπαση (αφυδρογόνωση) προς α-ολεφίνες. Τα ίδια προϊόντα μπορούν να ληφθούν με χλωρίωση και αποβολή  $\text{HCl}$  από την χλωριωμένη παραφίνη.





Σχήμα 3-8: Μέθοδοι παραλαβής-σύνθεσης ανώτερων παραφινών.



### 3.5 Παραγωγή ακετυλενίου και λαμβανόμενα προϊόντα οργανικής σύνθεσης από αυτό

Το ακετυλένιο είναι από τις σημαντικώτερες πρώτες ύλες της οργανικής βιομηχανίας και παραδοσιακά λαμβανόταν από την υδρόλυση  $\text{CaC}_2$ . Σήμερα λαμβάνεται κυρίως από μεθάνιο, φυσικό αέριο, νάφθα ή γενικά αρχό πετρέλαιο με θερμόλυση (θερμική διάσπαση) σε κατάλληλες συνθήκες για κάθε πρώτη ύλη. Τα αέρια προϊόντα από την διάσπαση (cracking) της νάφθας περιέχουν επίσης μεγάλες ποσότητες  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

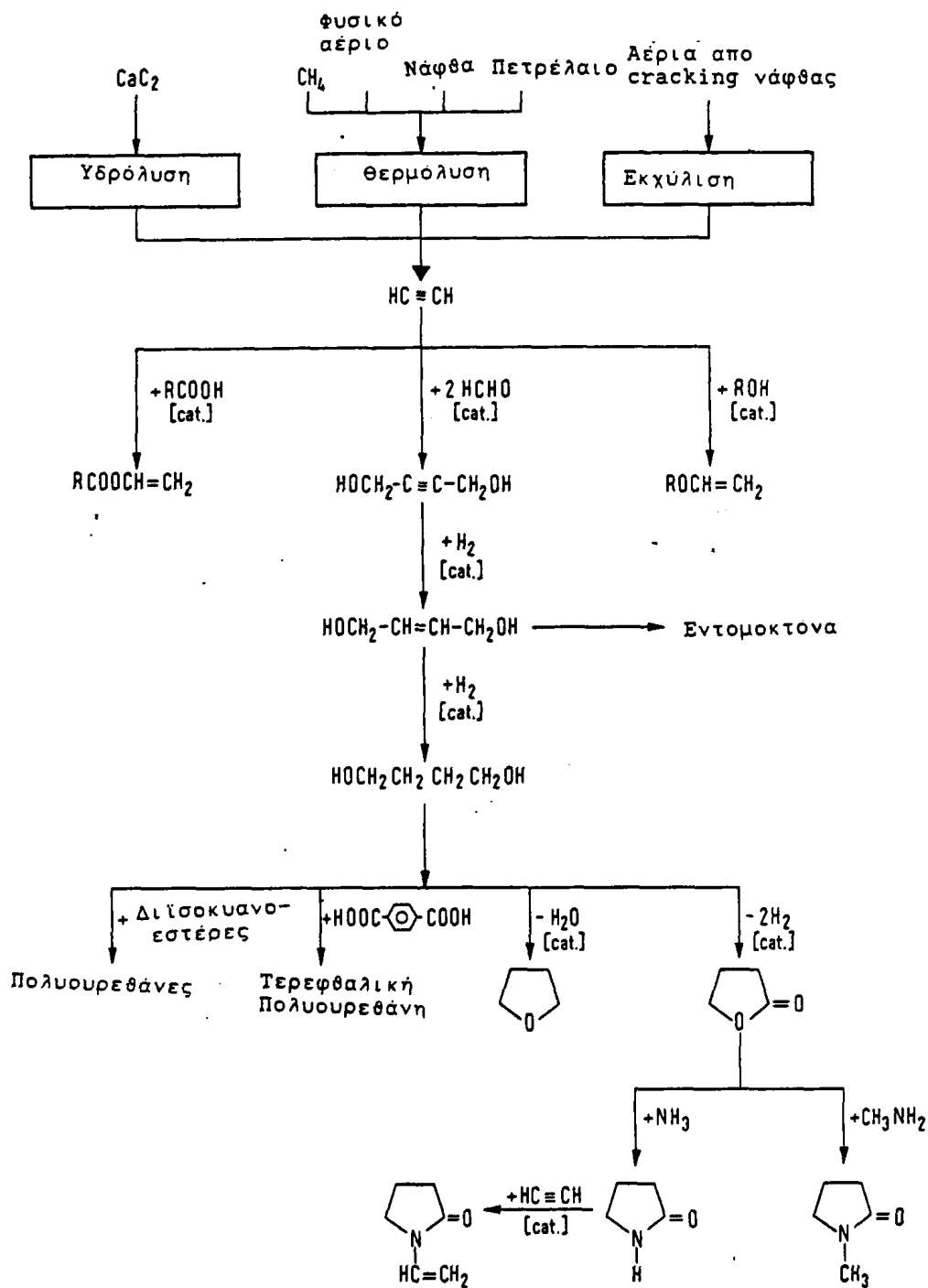
Το  $\text{C}_2\text{H}_2$  μπορεί να υποστεί μετασχηματισμούς προς διάφορα προϊόντα. Οι κυριώτεροι από αυτούς είναι: Καταλυτική σύνθεση με οργανικά οξέα οπότε λαμβάνονται βινυλο-εστέρες. Καταλυτική σύνθεση με αλκοόλες οπότε λαμβάνονται βινυλο-αιθέρες. Και τέλος σύνθεση με αλδεΐδες όπως π.χ.  $\text{HCHO}$  οπότε λαμβάνονται ακετυλεναλκοόλες, οι οποίες με περαιτέρω υδροχόνωση δίδουν αιθυλεναλκοόλες και τέλος κορεσμένες δι-αλκοόλες.

Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον δεδομένου ότι μπορούν να δώσουν πολύ χρήσιμα προϊόντα. Έτσι με προσθήκη δι-ισοκυανουούχων δίδουν πολυουρεθάνες, ενώ με σύνθεση τερεφθαλικού οξέος και αφυδάτωση δίδουν πολυβουτυλυ-τερεφθαλικό οξύ. Καταλυτική αφυδάτωση οδηγεί προς τετραΐδροφουράνιο και καταλυτική αφυδροχόνωση προς  $\gamma$ -βουτυρολακτόνη.

Τα τελευταίο αυτό μόριο μπορεί να υποστεί προσθήκη μεθυλαμίνης με αντικατάσταση του οξυγόνου του δακτυλίου οπότε λαμβάνεται η  $N$ -μεθυλοπυρολιδόνη ή αντικατάσταση του οξυγόνου του δακτυλίου με ιμινομάδα με την επίδραση  $\text{NH}_3$ , οπότε λαμβάνεται η  $\gamma$ -βουτυρολακτάμη ή 2-πυρολιδόνη.

Στη παραπάνω διαδικασία είναι σαφή τα διάφορα στάδια λήψεως διαδοχικών προϊόντων συνεχώς μεγαλύτερης πολυπλοκότητας που χρησιμεύουν σε διάφορες πρακτικές εφαρμογές.





Σχήμα 3-9: Παραγωγή ακετυλενίου και λαμβανόμενα προϊόντα οργανικής σύνθεσης απ' αυτό.



### 3.6 Παραγωγή δι-ολεφινών και αντίστοιχα προϊόντα σύνθεσης

Οι διολεφίνες αποτελούν χρήσιμα ενδιάμεσα για σύνθεση διαφόρων ειδών κοινής χρήσης, κυρίως πολυμερών. Οι συνηθέστερες διολεφίνες είναι το βουταδιένιο και το μεθυλο-βουταδιένιο.

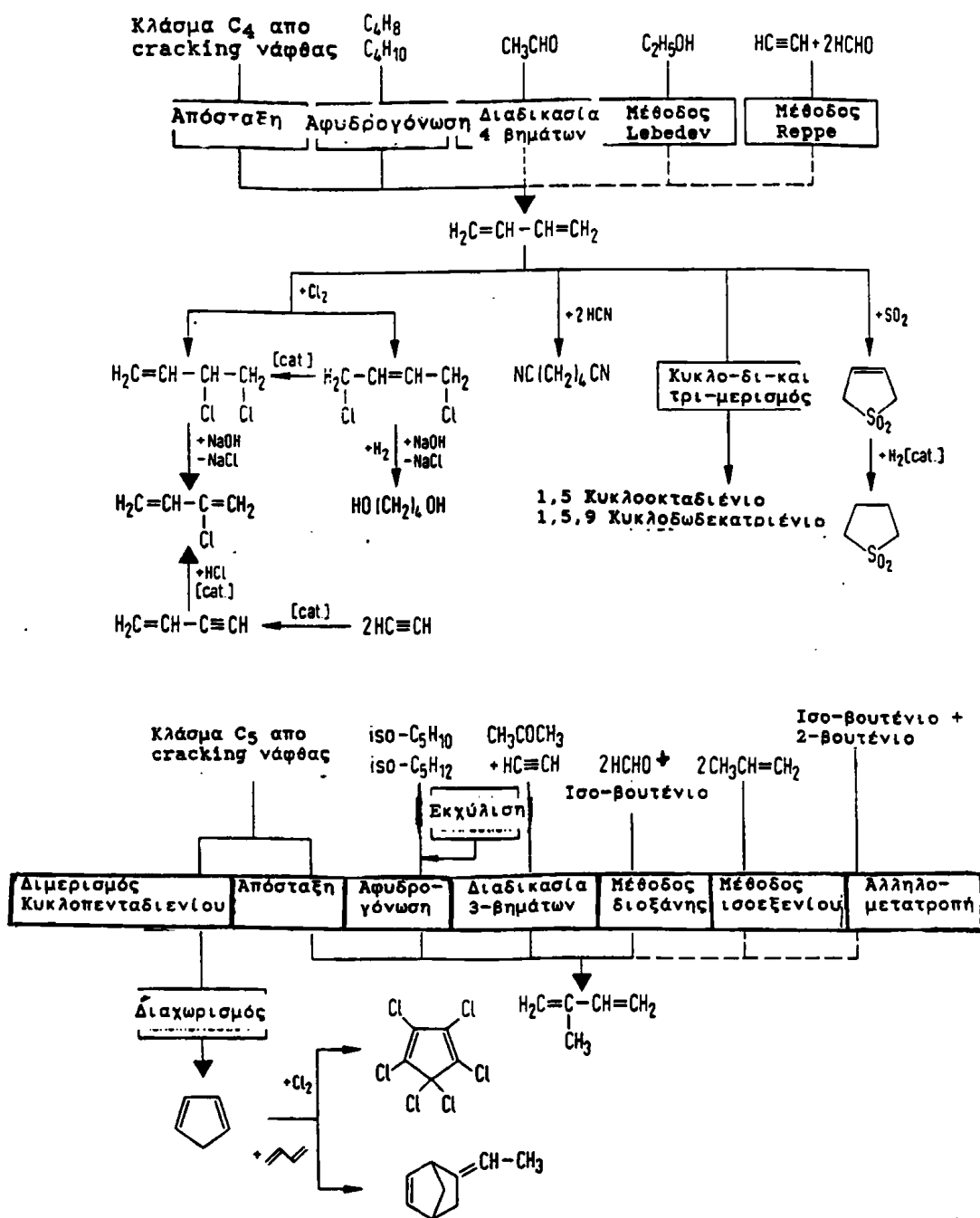
Το βουταδιένιο παρασκευάζεται με διάφορες μεθόδους, όπως από την σύνθεση Reppe, από ακετυλένιο και φορμαλδεΐδη, την μέθοδο Lebedev μέσω μεθανόλης, από ακεταλδεΐδη, από προπένιο και προπένιο με αφυδρογόνωση καθώς και από το C<sub>4</sub> κλάσμα της νάφθας με εκχυλιστική απόσταξη.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από το βουταδιένιο είναι διάφορα. Κατ' αρχήν με χλωρίωση λαμβάνονται τα χλωριομένα σε θέσεις 1,2 και 1,4 προϊόντα. Το πρώτο με επίδραση NaOH δίδει 2-μονο-χλωρο-βουταδιένιο που χρησιμεύει για παραγωγή πολυμερούς  $[CH_2-CH=CCl-CH_2]_n$ . Το ίδιο προϊόν μπορεί να ληφθεί με διμερισμό του ακετυλενίου και προσθήκη HCl. Το 1,4 διχλωρο-2-βουτένιο με επίδραση NaOH και H<sub>2</sub> δίδει 1,4 αλκοόλη, (δι-βουτανόλη). Επίδραση στο βουταδιένιο με HCN δίδει αδιπονιτρίλιο, ενώ κυκλικός διμερισμός ή τριμερισμός δίδει 1,5 κυκλοοκταδιένιο ή 1,5,9 κυκλοδωδεκατριένιο. Το τελευταίο είναι η πρώτη ύλη για το 1,10 δεκα-δικαρβονικό οξύ που σε περαιτέρω στάδια χρησιμεύει για παραγωγή συνθετικών ινών. Τέλος το βουταδιένιο με προσθήκη SO<sub>2</sub> δίδει σουλφολένιο και με περαιτέρω υδρογόνωση σουλφολάνιο, σταθερό απρωτικό βιομηχανικό διαλύτη που χρησιμεύει για εκχυλιστική απόσταξη αρωματικών.

Το 2-μεθυλο-1,3 βουταδιένιο (ισοπροπένιο) χρησιμεύει για παραγωγή πλαστικών μόνο του ή σε συμπολυμερή με στυρόλιο. Οι μέθοδοι παραγωγής αυτού είναι είτε μέσω του C<sub>5</sub> κλάσματος προϊόντων cracking είτε με σύνθεση μέσω απλούστερων μορίων, όπως σύνθεση μέσω ακετόνης και ακετυλενίου, μέσω σχηματισμού ισοεξανίου από προπένιο, μέσω σχηματισμού διοξάνης από ισοβουτένιο και φορμαλδεΐδη καθώς και αντίδραση 2-βουτενίου και ισοβουτανίου προς προπάνιο, ισοπρένιο και προπένιο.

Το κυκλοπενταδιένιο είναι επίσης μια χρήσιμη διολεφίνη που λαμβάνεται από το κλάσμα C<sub>5</sub> του cracking. Χρησιμεύει για σύνθεση Diels-Alder. Επίσης μπορεί να χλωριωθεί προς εξαχλωριωμένο προϊόν που χρησιμεύει για παραγωγή εντομοκτόνων και σαν αντιπυρικό.





Σχήμα 3-10: Παραγωγή δι-ολεφινών και αντίστοιχα προϊόντα σύνθεσης.



### 3.7 Σχηματικά παραδείγματα συνθέσεων βασιζόμενα στο CO

Οι σημαντικότερες συνθέσεις βασιζόμενες στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι η υδροφορμάλωση ή σύνθεση OXO, η σύνθεση Reppe καθώς και η καρβονυλίωση Koch.

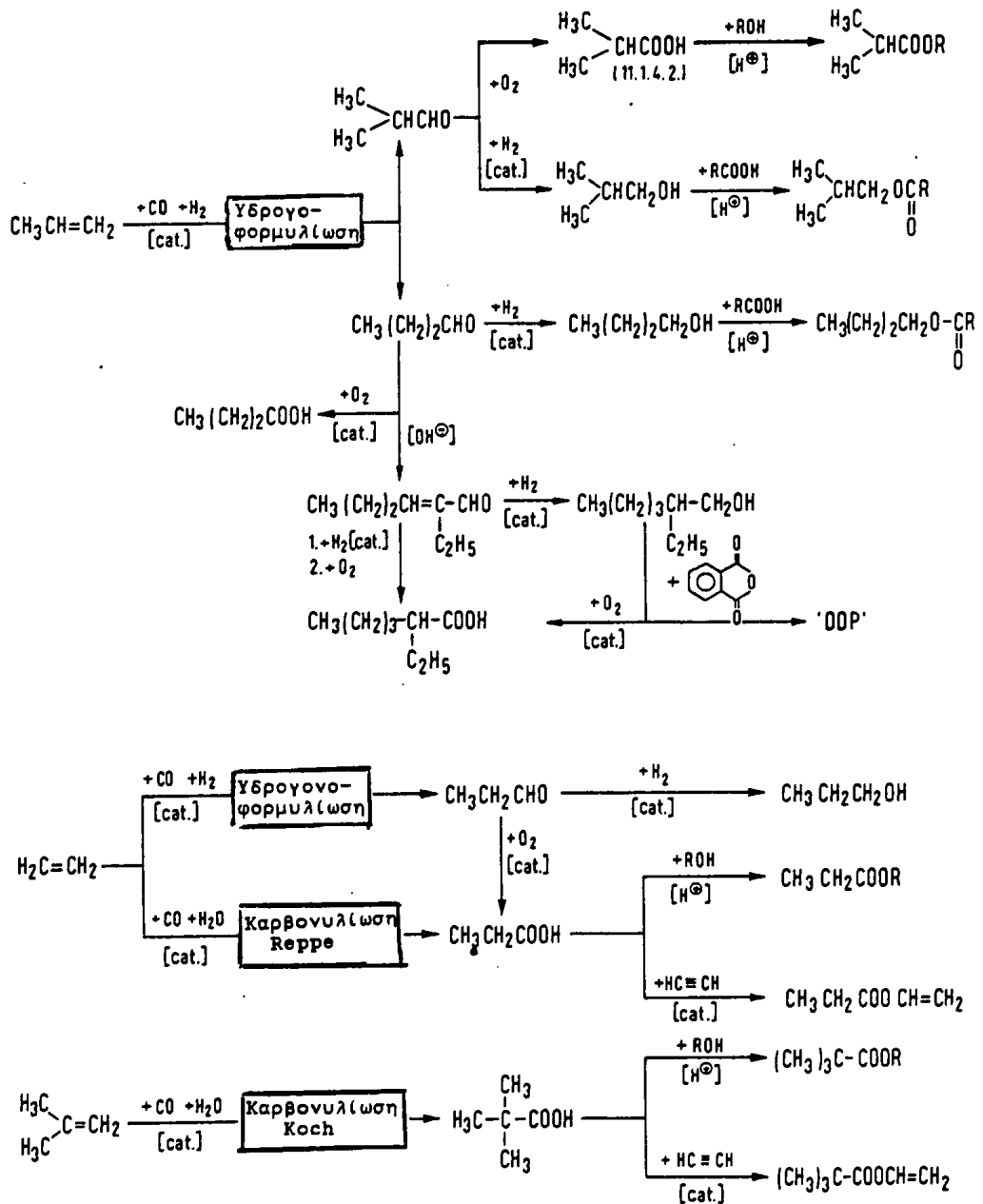
Χαρακτηριστικά παραδείγματα υδροφορμύλλωσης είναι αυτά του προπενίου και του αιθυλενίου. Στην δεύτερη περίπτωση τα προϊόντα είναι η προπυλική αλδεύδη η οποία μετατρέπεται με καταλυτική υδρογόνωση σε n-προπανόλη και με καταλυτική οξειδωση σε προπανικό οξύ. Το τελευταίο προϊόν μπορεί να ληφθεί κατ' ευθείαν μέσω της σύνθεσης Reppe από αιθυλένιο. Στην συνέχεια είναι δυνατόν το προϊόν να εστεροποιηθεί κατά κλασσικό τρόπο με αλκοόλες και ταυτόχρονη αφυδάτωση: Προσθήκη ακυτυλενίου καταλυτικά στο οξύ δίδει σαν τελικό προϊόν άκορεστο εστέρα.

Η υδροφορμύλλωση του προπενίου δίδει iso και n-βουτυλική αλδεύδη. Τόσο η πρώτη όσο και η δεύτερη μπορούν να υποστούν οξειδωση προς τα αντίστοιχα οξέα ή αναγωγή προς τις συζυγείς αλκοόλες. Και τα δύο αυτά προϊόντα μπορούν να εστεροποιηθούν με αλκοόλες ή οξέα αντίστοιχα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραγωγή της 2-αιθυλοεξανόλης της οποίας η σύνθεση με φθαλικό ανυδρίτη δίδει τον δι-οκτυλο-φθαλικό εστέρα (DOP) που χρησιμεύει σαν πλαστικοποιητής και σαν δι-ηλεκτρικό υγρό σε πυκνωτές όπου αντικαθιστά τις επικίνδυνες για το περιβάλλον χλωριωμένες δι-φαινυλικές ενώσεις. Η σύνθεση της 2-αιθυλοεξανόλης προχωρεί μέσω της 2-αιθυλοεξανόλης που με την σειρά της προκύπτει από την αφυδάτωση του προϊόντος της αλδευδικής συμπύκνωσης της n-βουτυραλδεύδης.

Τέλος η κατά Koch καρβονυλίωση του 2-μεθυλοβουτενίου δίδει 2,2 μεθυλοβουτυρικό οξύ που μπορεί να υποστεί οξινη εστεροποίηση με αλκοόλες ή καταλυτική εστεροποίηση με ακετυλένιο. Οι λαμβανόμενοι εστέρες, όπως και αυτοί που λήφθηκαν από συνθέσεις που αναφέραμε προηγουμένως χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες και πλαστικοποιητές.





Σχήμα 3-11. Σχηματικά παραδείγματα συνθέσεων βασιζόμενα στο CO.





### 3.8 Προϊόντα οργανικής σύνθεσης βασιζόμενα στο αιθυλενοξείδιο και οι αντίστοιχες διεργασίες

Το αιθυλενοξείδιο είναι μια σημαντικότερη πρώτη ύλη που παραλαμβάνεται μέσω εκλεκτικής επί  $\Delta\gamma$  οξειδωσης του αιθυλενίου ή χλωρίωση του αιθυλενίου προς 1,2, διχλωρο-αιθάνιο και υδρόλυση του τελευταίου. Το αιθυλενοξείδιο μπορεί να αντιδράσει με διάφορες ενώσεις της μορφής  $HA$  όπου  $A=OH, OR, NH, R$  ή και με  $CO_2$  δίδοντας μια ποικιλία προϊόντων.

Έτσι αντίδραση με  $H_2O$  δίδει αιθυλενογλυκόλη η οποία μπορεί να οξειδωθεί προς γλυοξάλη ή να συμπυκνωθεί με  $HCHO$  προς δι-οξαλόνη. Η αιθυλενογλυκόλη επίσης μπορεί να υποστεί κυκλική αφυδάτωση σε δύο στάδια (δύο μόρια) προς 1,4 διοξάνη ή πολυμοριακή αφυδάτωση προς προϊόντα συμπύκνωσης.

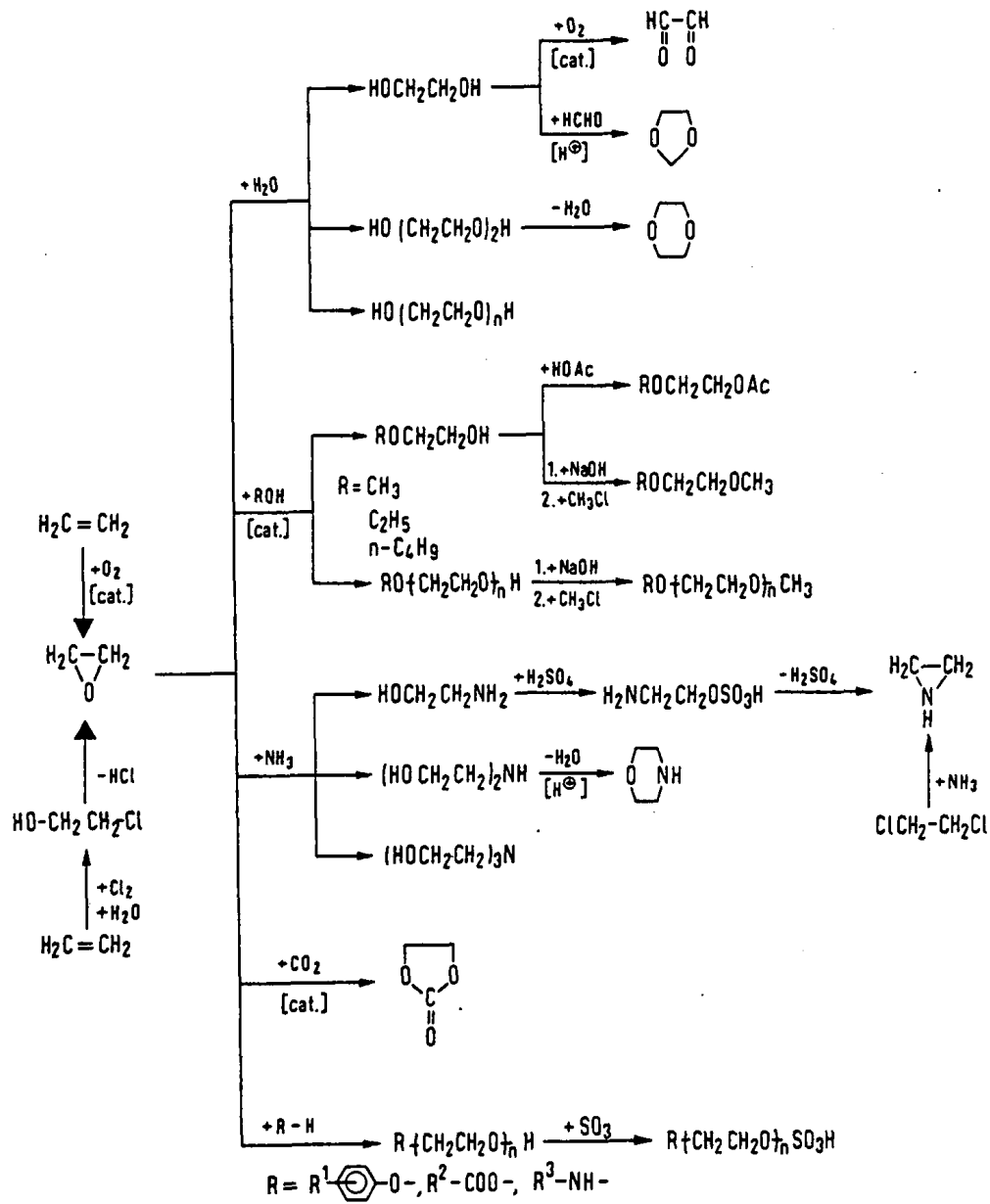
Αντίδραση του αιθυλενοξειδίου με αλκοόλες δίδει διάφορους μονο- ή δι- γλυκολικούς αιθέρες, που χρησιμοποιούνται ευρέως σαν διαλύτες, υγρά φρένων, γαλακτωματοποιητές κλπ.

Το αιθυλενοξείδιο αντιδρά με αμμωνία σε  $T=60-150^\circ C$  και  $P=60-150$  bar δίδοντας ένα μίγμα των τριών αιθανολαμινών  $H_2NC_2H_4OH$ ,  $HN(C_2H_4OH)_2$  και  $N(C_2H_4OH)_3$ . Εστεροποίηση της μονοαιθυλενοαμίνης με  $H_2SO_4$  και στην συνέχεια θέρμανση παρουσία  $NaOH$  δίδει αιθυλενομίλη, προϊόν που μπορεί να ληφθεί και από την αντίδραση  $NH_3$  και αιθυλενο-χλωρίδιο.

Επίσης αντίδραση αιθυλενοξειδίου με  $CO_2$  δίδει 1,2 ανθρακικό αιθυλένιο (1,2 ethylene carbonate) προϊόν που είναι χρήσιμος διαλύτης.

Τέλος αντίδραση του αιθυλενοξειδίου με φαινόλες, ανώτερες αλκοόλες και αμίνες δίδει διάφορα προϊόντα πολυ-αιθοξεικής φύσης που χρησιμοποιούνται σαν απορυπαντικά, διαβρεκτικά, γαλακτοματοποιητές κλπ.





Σχήμα 3-12: Προϊόντα οργανικής σύνθεσης βασιζόμενα στο αιθυλενοξείδιο και οι αντίστοιχες διεργασίες.



### 3.9 Προϊόντα οργανικής σύνθεσης βασιζόμενα στην ακεταλδεύδη και οι αντίστοιχες διεργασίες

Η ακεταλδεύδη είναι πολύ χρήσιμη πρώτη ύλη για ένα μεγάλο αριθμό προϊόντων δεύτερης γεννιάς, παρασκευάζεται δε κυρίως με καταλυτική οξειδωση του αιθυλενίου. Μπορεί να οξειδωθεί εύκολα προς  $\text{CH}_3\text{COOH}$  που και αυτό με την σειρά του είναι πρώτη ύλη για άλλα δεύτερης γεννιάς προϊόντα. Τόσο η ακεταλδεύδη όσο και το οξεικό οξύ μπορούν να ληφθούν και από εκλεκτική οξειδωση αλκανίων, αλκενίων ή αλκοολών.

Η ακεταλδεύδη εύκολα υφίσταται αλδολική συμπύκνωση. Το προϊόν (β-υδροξυ-βουτυλική αλδεύδη) μπορεί να μετατραπεί προς 1,3 βουτανοδιόλη με υδρογόνωση, αλλά η σημαντικότερη μετατροπή της είναι προς κροτονική αλδεύδη με αφυδάτωση. Η κροτονική αλδεύδη μπορεί να υποστεί διάφορες προσθήκες. Έτσι με υδρογόνωση δίδει η βουταλδεύδη ή η n-βουτανόλη και με οξειδωση κροτονικό οξύ που χρησιμοποιείται για διάφορα πολυμερή. Αντίδραση της κροτονικής αλδεύδης με κετένιο  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  δίδει σορβικό οξύ που χρησιμοποιείται ευρέως σαν συντηρητικό τροφίμων. Προσθήκη αλκοόλης στην κροτονική αλδεύδη δίδει 3-μεθυλοξυβουτανάλη που υδρογονούμενη δίδει 3-μεθυλοξυβουτανόλη.

Συμπύκνωση της ακεταλδεύδης (τέσσερα μόρια) με αμμωνία δίδει μίγμα αλκυλο-πυριδινών. Η 2-μεθυλο-5-αιθυλοπυριδίνη οξειδούμενη δίδει το νικοτινικό οξύ ή Νιασίνη.

Τέλος η αλδεύδη μπορεί να μετατραπεί σε οξεικό αιθυλεστέρα με την λεγόμενη αντίδραση Tishchenko που περιλαμβάνει ταυτόχρονη καταλυτική οξειδο-αναγωγική συμπύκνωση.

Τόσο η ακεταλδεύδη όσο και το οξεικό οξύ μετατρέπονται, η πρώτη μέσω οξειδωσης το δεύτερο μέσω αφυδάτωσης, σε οξεικό ανυδρίτη σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Το προϊόν αυτό αφυδατούμενο δίδει κετένιο  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ , το οποίο μπορεί να συμπυκνωθεί προς δικετένιο ή με φορμαλδεύδη να δώσει β-λακτονη (β-προπυλακτόνη) που υδρολύμενη δίνει αλκυλικό οξύ  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ . Προσθήκη αιθυλενίου σε οξεικό οξύ (μέθοδος Wacker) δίδει οξεικό βινυλεστέρα πολύ χρήσιμη πρώτη ύλη πολυμερών, ενώ χλωρίωση δίδει διαφόρου βαθμού χλωροξεϊκά οξέα.

Τέλος το οξεικό οξύ εστεροποιείται με διάφορες αλκοόλες δίδοντας αντίστοιχους εστέρες.





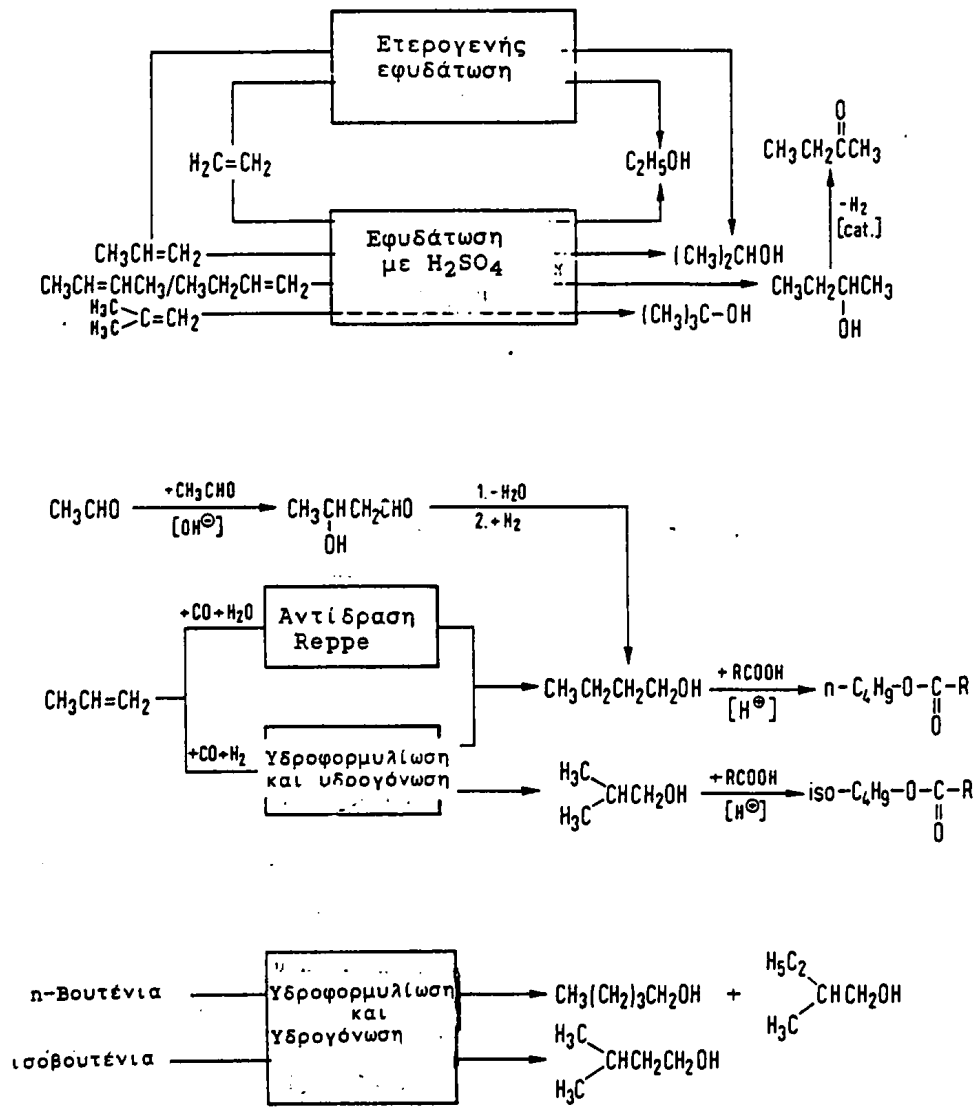
### 3.10 Μέθοδοι σύνθεσης κατώτερων αλκοολών από τις αντίστοιχες πρώτες ύλες

Οι συνηθέστερες μέθοδοι παρασκευής κατώτερων αλκοολών είναι η εφυδάτωση αλκενίων. Αυτή μπορεί να γίνει με την κλασσική εφυδάτωση μέσω σχηματισμού ημιεστέρα με  $H_2SO_4$ . Ένας άλλος κατ'ευθείαν τρόπος εφυδάτωσης είναι με την βοήθεια ετερογενών καταλυτών όπως  $H_3PO_4/SiO_2$  ή  $WO_3.ZnO/SiO_2$ .

Κατώτερες αλκοόλες επίσης λαμβάνονται με τις μεθόδους Reppe ( $+ CO + H_2O$ ) ή OXO ( $+ CO + H_2$ ) από αλκένια. Έτσι το προπένιο δίδει n-βουτανόλη (Reppe) ή i-βουτανόλη (OXO) που μπορούν να εστεροποιηθούν σε κατάλληλες συνθήκες με οργανικά οξέα. Η n-βουτανόλη λαμβάνεται από το προϊόν αυτοσυμπύκνωσης της ακεταλδεΐδης (ακεταλδόλη) με αφυδάτωση και επακολουθεί υδρογόνωση.

Κατά παρόμοιο τρόπο με το προπένιο, το κανονικό ή το ισο-βουτένιο δίδουν με υδροφορμύλωση (OXO) και υδρογόνωση της αντίστοιχες αμυλικές αλκοόλες (πεντανόλες).





Σχήμα 3-14: Μέθοδοι σύνθεσης κατώτερων αλκοολών από τις αντίστοιχες πρώτες ύλες



### 3.11 Μέθοδος σύνθεσης ανώτερων και πολυ-αλκοολών καθώς και οι αντίστοιχες διεργασίες

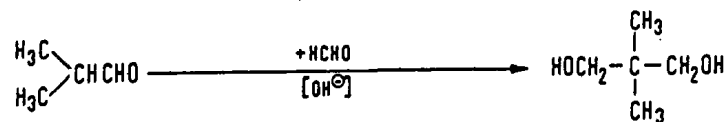
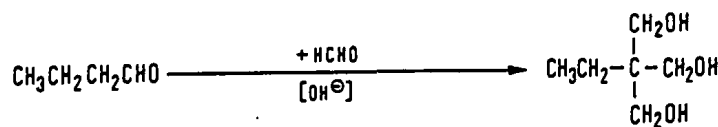
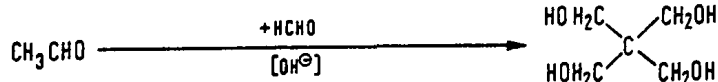
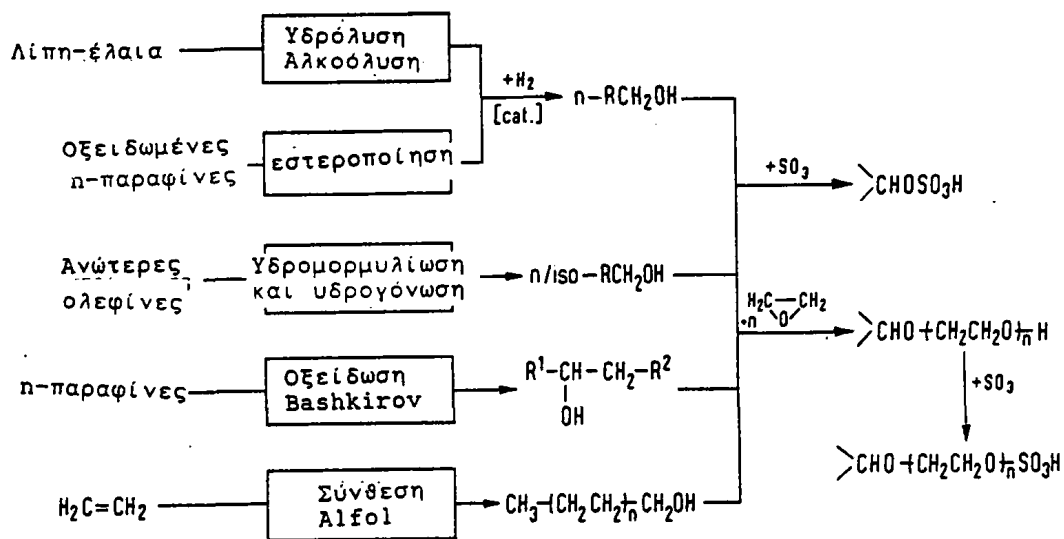
Οι ανώτερες αλκοόλες ( $>C_6$ ) λαμβάνονται από διάφορες πρώτες ύλες με μια ποικιλία μεθόδων. Έτσι είναι δυνατόν να ληφθούν:

- Από λίπη ή έλαια με υδρόλυση προς γλυκερίνη και οξέα και υδρογόνωση των οξέων προς αλκοόλες
- Από οξειδούμενες n- παραφίνες με εστεροποίηση και υδρογόνωση
- Από ανώτερες ολεφίνες με υδροφομύλιωση
- Από εκλεκτική οξείδωση (Bashkiron) με  $H_3BO_3$  παραφινών
- Και τέλος από αιθυλένιο μέσω της σύνθεσης  $Alfol$  με καταλύτες Ziegler  $AlH(C_2H_5)_2$ .

Τα προϊόντα μπορούν να υποστούν διάφορες μετατροπές π.χ. με προσθήκη  $SO_3$  προς θειικούς εστέρες ή με αιθυλενοξειδίο προς αλδεύδες.

Οι πολυ-αλκοόλες (γλυκόλες) παρασκευάζονται μέσω αλκοολικής συμπύκνωσης σε αλκαλικό μέσο. Έτσι συμπύκνωση  $CH_3CHO$  και  $HCHO$  δίδει πενταερυθρυτόλη, ενώ συμπύκνωση βουτανόλης και φορμαλδεύδης δίδει τριμεθυλο-προπανο-τριόλη. Τέλος συμπύκνωση ισο-βουτανόλης με  $HCHO$  δίδει νέο-πενταερυθρυτόλη. Η πενταερυθρυτόλη χρησιμεύει σε παρασκευή ρητινών, εκρηκτικών, πλαστικοποιητών, γαλακτωματοποιητών κλπ. Η τριμεθυλο-προπανο-τριόλη χρησιμεύει για παρασκευή πλαστικών, πολυουρεθάνης και η νεοπεντανο-γλυκόλη σε συνθετικά πολυμερή, χρώματα, λιπαντικά, πλαστικοποιητές κλπ.





Σχήμα 3-15: Μέθοδος σύνθεσης ανώτερων και πολυ-αλκοολών καθώς και οι αντίστοιχες διεργασίες.





### 3.12 Μέθοδοι σύνθεσης βινυλο- και οξυ-βινυλο-παραγώγων

Τα παράγωγα του βινυλίου λόγω της μεγάλης τους δραστηριότητας χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρώτες ύλες στην παραγωγή διαφόρων πολυμερών. Μεταξύ των μελών της σειράς των βινυλοπαραγώγων που περιλαμβάνουν το στυρόλιο, το ακρυλικό οξύ, το ακρυλονιτρίλιο κλπ. σημαντική θέση έχει το βινυλοχλωρίδιο και ο οξεικός βινυλεστέρας.

Το βινυλοχλωρίδιο (VC)  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  λαμβάνεται είτε με προσθήκη  $\text{HCl}$  στο ακετυλένιο είτε με χλωρίωση ή οξυ-υδρο-χλωρίωση του αιθυλενίου. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις το προϊόν (1,2 - διχλωροαιθάνιο) υφίσταται απομάκρυνση του  $\text{HCl}$  σε αλκαλικό περιβάλλον οπότε λαμβάνεται το βινυλοχλωρίδιο.

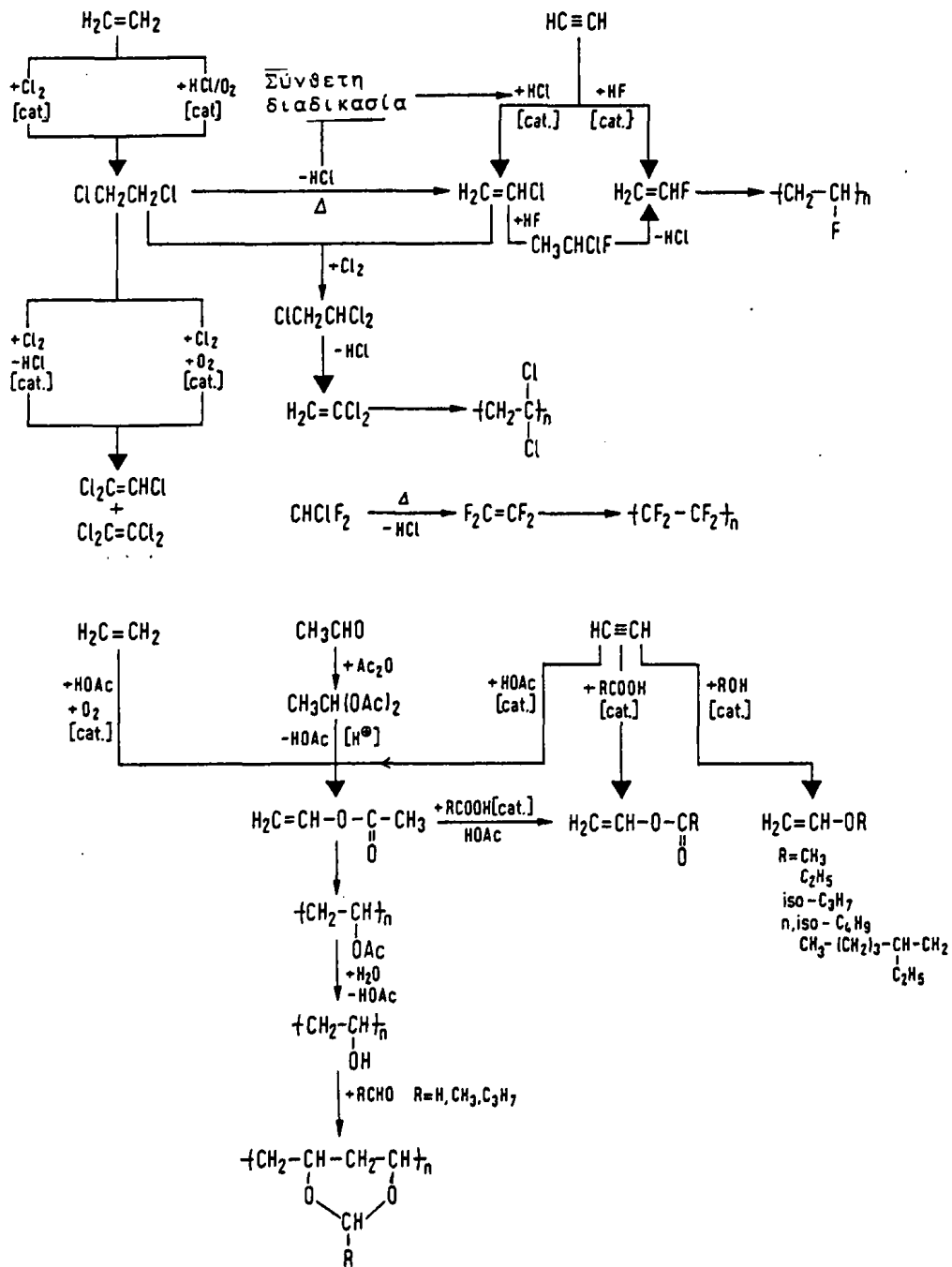
Το βινυλιδενοχλωρίδιο  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  λαμβάνεται με χλωρίωση του VC ή του  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  προς  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  και απομάκρυνση του  $\text{HCl}$  σε αλκαλικό περιβάλλον.

Το βινυλοφθορίδιο  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  λαμβάνεται είτε με καταλυτική προσθήκη  $\text{HF}$  στο ακετυλένιο είτε με προσθήκη  $\text{HF}$  στο VC και απομάκρυνση  $\text{HCl}$  από το προϊόν. Τριχλωρο- και τετραχλωρο-αιθυλένιο λαμβάνεται με χλωρίωση 1,2-διχλωροαιθανίου ή VC. Τα παράγωγα αυτά χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες καθαριστηρίων ρούχων, στην εκχύλιση φυσικών λιπών και ελαίων, σαν απορρυπαντικά επιφανειών κλπ. Τέλος το τετραφθοραιθυλένιο λαμβάνεται με θερμόλυση του διφθορο-χλωρο-μεθανίου.

Ο οξεικός βινυλεστέρας και βινυλαιθέρας είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα μονομερή για παραγωγή διαφόρων μονοπολυμερών και συμπολυμερών. Ο πρώτος λαμβάνεται με διάφορες μεθόδους όπως προσθήκη οξεικού οξέως στο ακετυλένιο και οξειδωτική απομάκρυνση του υδρογονου, αντίδραση οξεικού ανυδρίτη σε ακεταλδεΐδη και απομάκρυνση οξεικού οξέος ή προσθήκη οξεικού οξέος στο ακετυλένιο. Το προϊόν μπορεί να υποστεί πολυμερισμό ως έχει ή υδρολυμένο προς βινυλική αλκοόλη, ή συμπυκνωμένο με αλδεΐδη.

Οι βινυλαιθέρες προκύπτουν με καταλυτική προσθήκη αλκοολών στο ακετυλένιο. Τα προϊόντα χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολυμερών και στις βιομηχανίες χρωμάτων, κόλλας και συνθετικού δέρματος.





Σχήμα 3-16: Μέθοδοι σύνθεσης βινυλο- και οξυ-βινυλο-παραγώγων



### 3.13 Μέθοδοι σύνθεσης πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια είναι τα γνωστά Νάϋλον και προκύπτουν από τον πολυμερισμό δι-αμινών με δι-καρβονικά οξέα ή αμινο-καρβονικά οξέα καθώς επίσης και από πολυμερισμό λακταμών.

Το αδιπικό οξύ έχει την μεγαλύτερη βιομηχανική σημασία για την παρασκευή Νylon 6,6. Παρασκευάζεται μέσω καταλυτικής οξειδωσης κυκλοεξανίου ή καταλυτική υδρογόνωση φαινόλης, προς μίγμα ΚΑ (κετόνης-αλκοόλης) κυκλοεξανόνης-κυκλοεξανόλης. Το μίγμα ΚΑ χωρίς περαιτέρω διαχωρισμό οξειδώνεται με αέρα ή  $\text{HNO}_3$  προς αδιπικό οξύ. Επίδραση αμμωνίας στο προϊόν αυτό και αφυδάτωση του αμμωνιακού άλατος δίδει το αντίστοιχο αμίδιο και περαιτέρω αφυδάτωση το αδιπο-νιτρίλιο. Αυτό με καταλυτική υδρογόνωση δίδει εξαμεθυλενο-διαμίνη.

Το αδιπο-νιτρίλιο μπορεί να ληφθεί και μέσω ηλεκτροχημικού υδρογονοδιμερισμού του ακρυλονιτριλίου. Άλλη μέθοδος είναι η κατ'ευθείαν καταλυτική υδροκυανίωση του βουταδιενίου ή η έμμεση υδροκυάνωση κατόπιν χλωρίωσης και αντικατάστασης με  $\text{HCN}$ .

Το 1,12-δωδεκα-δυϊκό οξύ είναι πρώτη ύλη για παρασκευή του Νylon 6,12. Παρασκευάζεται μέσω του κυκλοδωδεκατριενίου που με την σειρά του προκύπτει από τριμερισμό του βουταδιενίου με καταλύτες Ziegler. Υδρογόνωση του τριενίου και κατόπιν καταλυτική οξειδωση του δακτυλίου δίδει μίγμα ΚΑ (κυκλοδωδεκανόλης-κυκλοδωδεκανόνης). Οξειδωση με  $\text{HNO}_3$  δίδει το οξύ.

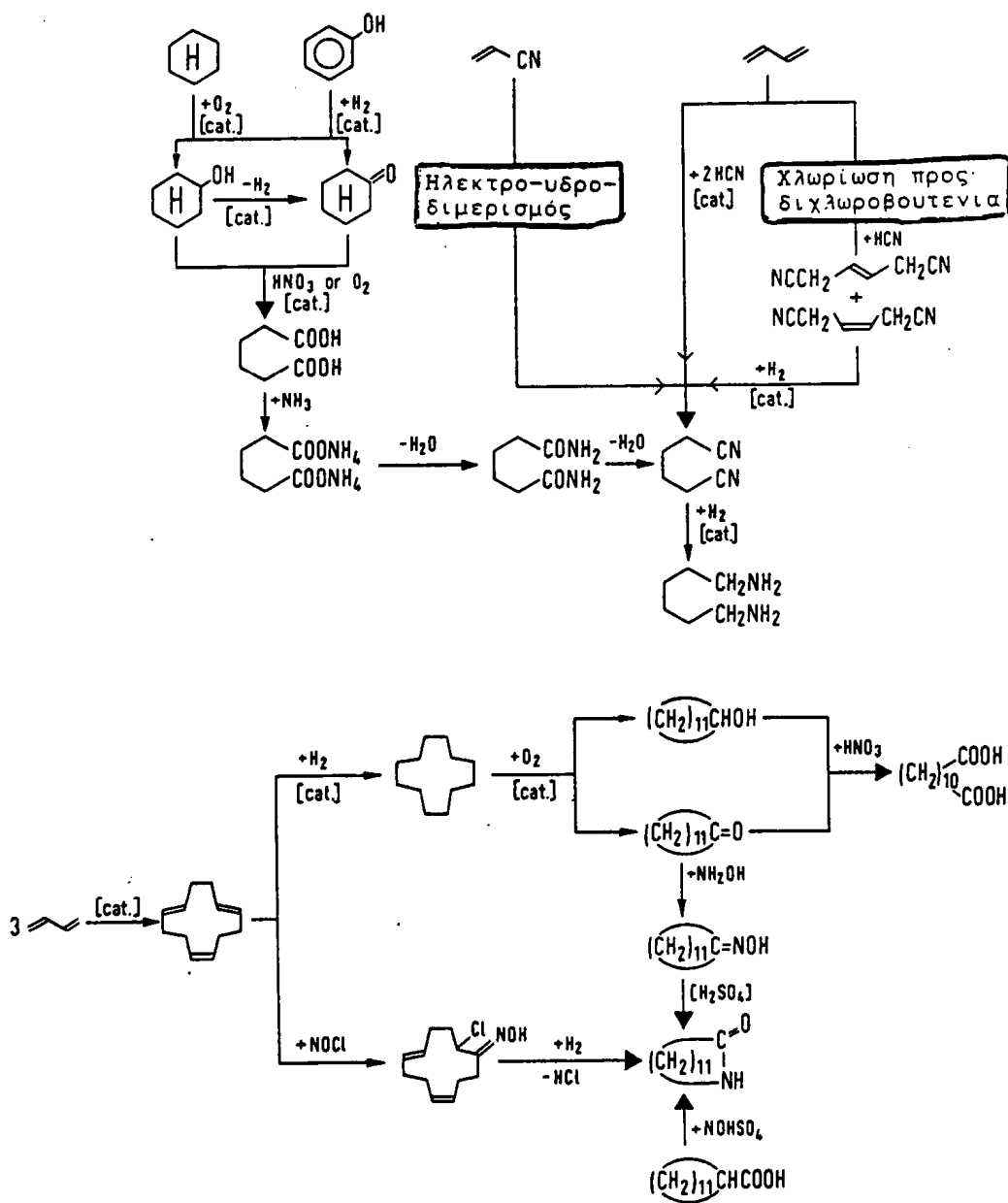
Αν στο μίγμα ΚΑ επιδράση υδροξυλαμίνη ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) τότε συμβαίνει αφυδάτωση προς οξίμη. Αυτή υφίσταται μετάθεση Beckmann με αφυδάτωση σε οίεum οπότε λαμβάνεται η λακρυλική λακτάμη, το μονομέρες του Νylon 12.

Η λακρυλική λακτάμη μπορεί επίσης να ληφθεί με επίδραση - προσθήκη  $\text{NOCl}$  στο κυκλοδωδεκατριένιο και επακόλουθη από υδροχλωρίωση. Επίσης από επίδραση κυκλοδωδεκα-καρβοξυλικού οξέως με νιτροζυλοθειϊκό οξύ.

Η ε-καπρολακτάμη είναι πολύ σημαντική ύλη για την παρασκευή του Νylon 6. Οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής αυτής είναι διάφορες.

Αρχίζοντας από τολουόλιο με καταλυτική οξειδωση με αέρα προς βενζοϊκό οξύ ακολουθεί υδρογόνωση προς κυκλο-εξανο-καρβοξυλικό





Σχήμα 3-17: Μέθοδοι σύνθεσης πολυαμιδίων.



οξύ. Επίδραση στο οξύ με νιτροζυλοθειικό οξύ δίδει κατ'ευθείαν το θειϊκό άλας της ε-καπρολακτάμης.

Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι από κυκλοεξάνιο. Νίτρωση του μορίου και επίδραση φωτός ή επίδραση νιτροζυλοχλωριδίου και επίσης φωτός δίδει κατ'ευθείαν την οξύλη. Αυτή υφίσταται μετάθεση Beckmann προς ε-καπρολακτάμη.

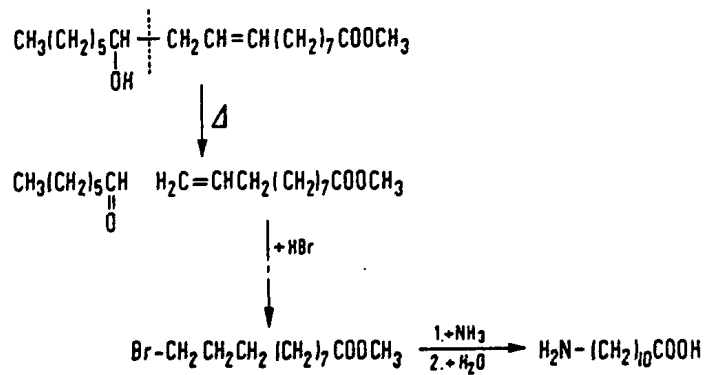
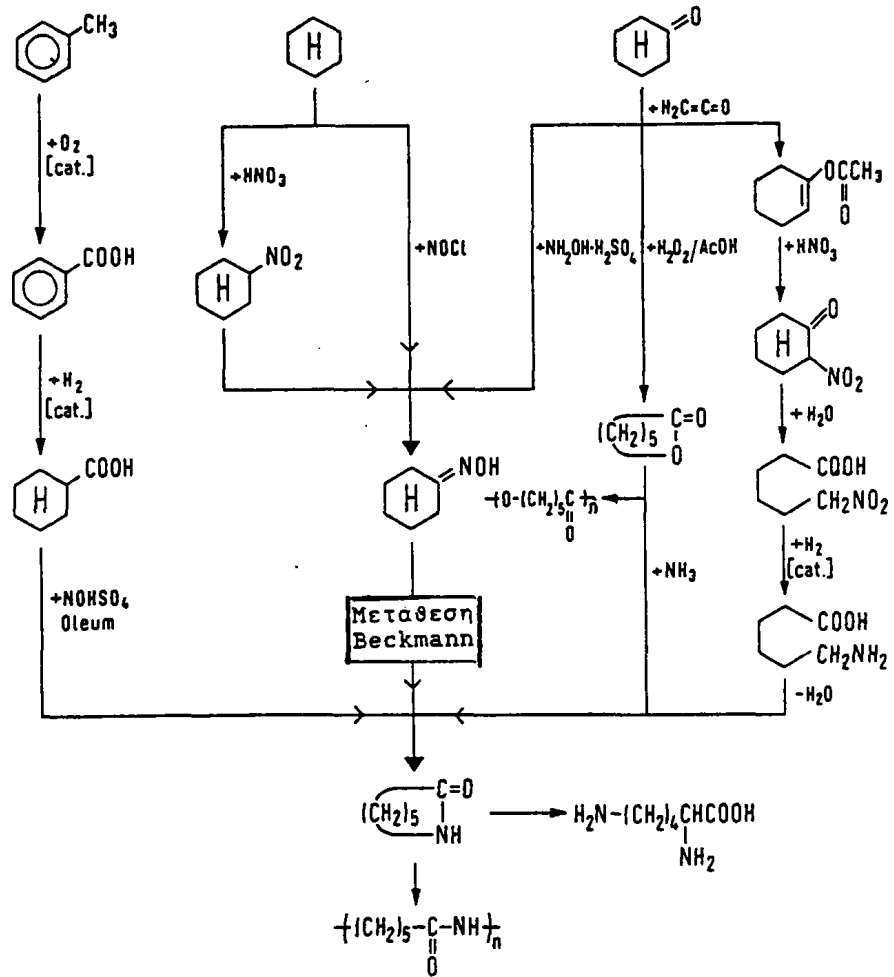
Μια τρίτη μέθοδος είναι μέσω κυκλοεξανόνης. Επίδραση μίγματος υδροξυλαμίνης και θεικού οξέος οδηγεί στην προηγούμενη οδό μέσω οξύλης. Επίδραση μίγματος οξεικού οξέος και  $H_2O_2$  δίδει την καπρολακτόνη η οποία με επίδραση αμμωνίας δίδει ε-καπρολακτάμη.

Τέλος επίδραση κετενίου στην κυκλοεξανόνη δίδει τον οξεικό εστέρα. Νίτρωση του προϊόντος δίδει την ο-νιτρο-κυκλοεξανόνη. Υδρόλυση και επακόλουθη καταλυτική υδρογόνωση δίδει ε-αμινο-καπροϊκό οξύ. Το τελευταίο με αφυδάτωση δίδει ε-καπρολακτάμη.

Εκτός από την παρασκευή του Nylon-6 ή ε-καπρολακτάμη χρησιμεύει επίσης για την παρασκευή της L-λυσίνης.

Μια άλλη πρώτη ύλη για παραγωγή του Nylon-11 είναι το ω-αμινο-ενδεκανικό οξύ. Η πρώτη ύλη για την παρασκευή του είναι το καστορέλαιο, δηλαδή ο εστέρας του ρικινοελαϊκού οξέως με γλυκερίνη ή το ίδιο το ρικινοελαϊκό οξύ. Ο εστέρας υφίσταται αρχικά διάσπαση και επανεστεροποίηση με γλυκερίνη και το προϊόν διασπάται σε  $300^{\circ}C$  σε μια  $C_7$  αλδεύδη και τον μεθυλεστέρα του ενδεκενικού οξέως. Ο εστέρας υφίσταται υπεροξειδική βρωμίωση προς ω-βρωμο-ενδεκανικό οξύ. Το προϊόν αυτό υφίσταται την προσθήκη αμινομάδας με την επίδραση  $NH_3$  ενώ περαιτέρω οξύληση ελευθερώνει το ω-αμινο-ενδεκανικό οξύ.





Σχήμα 3-18: Μέθοδοι σύνθεσης πολυαμιδίων (συνέχεια)



### 3.14 Προϊόντα λαμβανόμενα από προπένιο και οι αντίστοιχες διεργασίες

Το προπένιο αποτελεί την πρώτη ύλη για μια μεγάλη σειρά ειδών ευρείας χρήσης που βασίζονται στα προϊόντα οξειδωσης ή αμμοξειδωσης αυτού (ακρολεΐνη ή ακρυλονιτρίλιο).

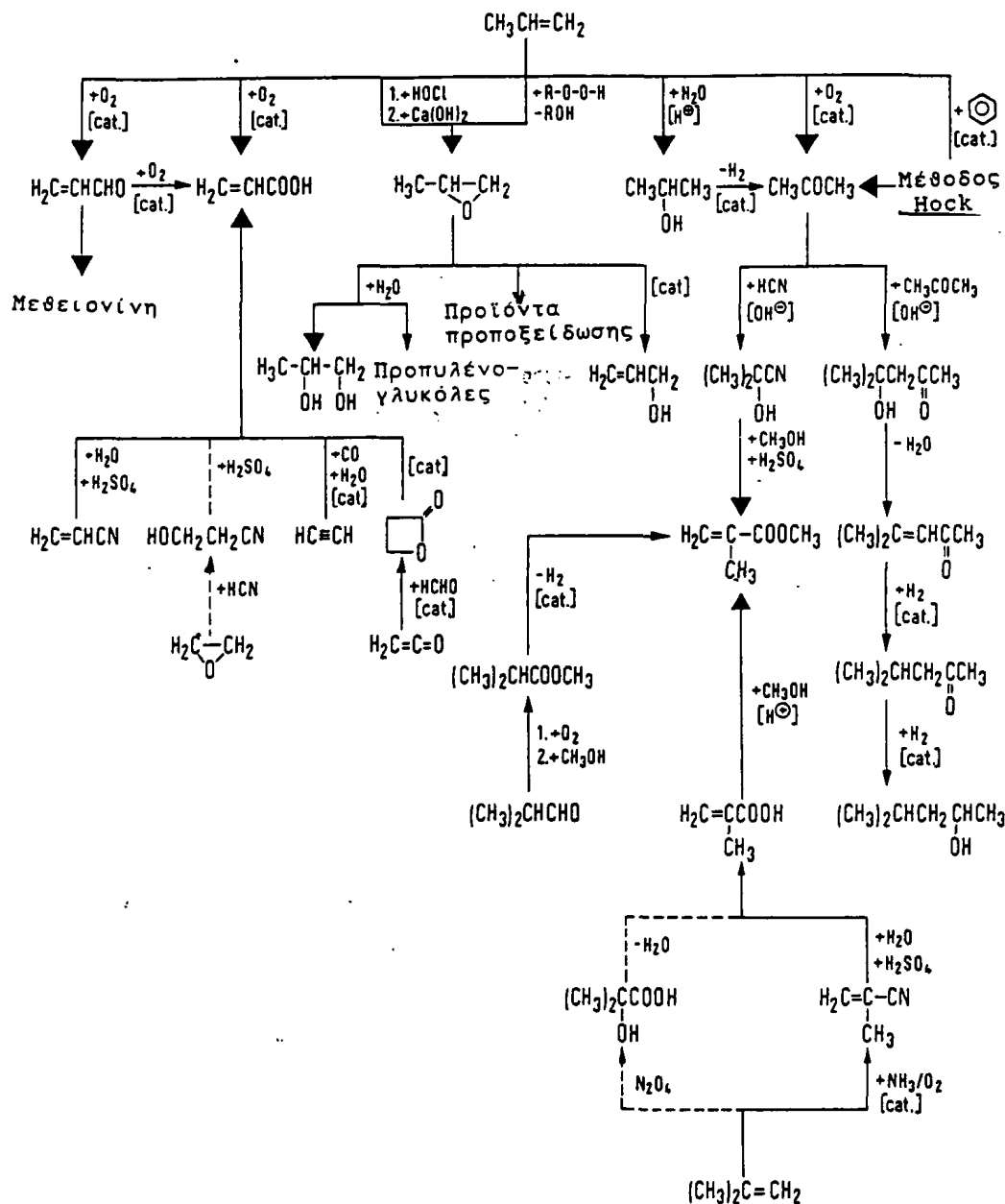
Η πιο κλασική μετατροπή του προπενίου είναι η καταλυτική οξείδωση με  $O_2$  σε καταλύτη Bi-Mo προς ακρολεΐνη. Ένα χρήσιμο προϊόν που λαμβάνεται με πρώτη ύλη την ακρολεΐνη είναι η μεθειονίνη  $CH_3-S-CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ . Σημειώνουμε ότι περαιτέρω οξείδωση της ακρολεΐνης δίδει ακρυλικό οξύ που χρησιμοποιείται για παρασκευή ακρυλικών πολυμερών. Το ίδιο προϊόν μπορεί να ληφθεί με διάφορους τρόπους, π.χ. προσθήκη HCN ή CO από αιθυλενοξείδιο.

Μια άλλη οδός επεξεργασίας του προπενίου είναι η μετατροπή του προς προπυλενοξείδιο με επίδραση  $HOCl+HCl$ , σχηματισμό εννιάμισων  $\alpha$ - και  $\beta$ - χλωρυδρινών και απομάκρυνση HCl με αλκάλια. Το προϊόν μπορεί να υποστεί διαφόρου βαθμού υδρόλυση προς αλκοολικά προϊόντα.

Επίσης μια πολύ σημαντική μετατροπή του προπυλενίου είναι προς ακετόνη. Οι διαδικασίες είναι είτε κατ'ευθείαν οξείδωση με καταλύτη  $PbCl_2$  ή  $CuCl_2$ , είτε με προσθήκη ύδατος στο προπένιο και επακολουθεί αφυδρογόνωση επί  $ZnO/CuO$  και τέλος μέσω της μεθόδου Hock κατά την οποία βενζόλιο και προπένιο δίδουν ισοπροπυλοβενζόλιο (κουμένιο) το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται σε υπεροξείδιο και διασπάται προς φαινόλη και ακετόνη.

Η ακετόνη είναι ένα σημαντικότερο ενδιάμεσο για παραγωγή άλλων προϊόντων. Έτσι συμπύκνωση δύο μορίων αυτής δίδει μεθυλο-ισο-βουτυλο-κετόνη (MIBK) σε μια διαδικασία τριών βημάτων. Εξ'άλλου προσθήκη HCN στην ακετόνη και οξίνη εστεροποίηση με  $CH_3OH$  δίδει μεθυλο-ακρυλικό εστέρα. Το ίδιο προϊόν μπορεί να ληφθεί από άλλες πρώτες ύλες όπως π.χ με οξείδωση ισοβουτενίου ή αμμοξειδωση και ισοβουτενίου και υδρολυτική διάσπαση του μεθυλο-ακρυλο-νιτριλίου.





Σχήμα 3-19: Προϊόντα λαμβανόμενα από προπένιο και οι αντίστοιχες διεργασίες.





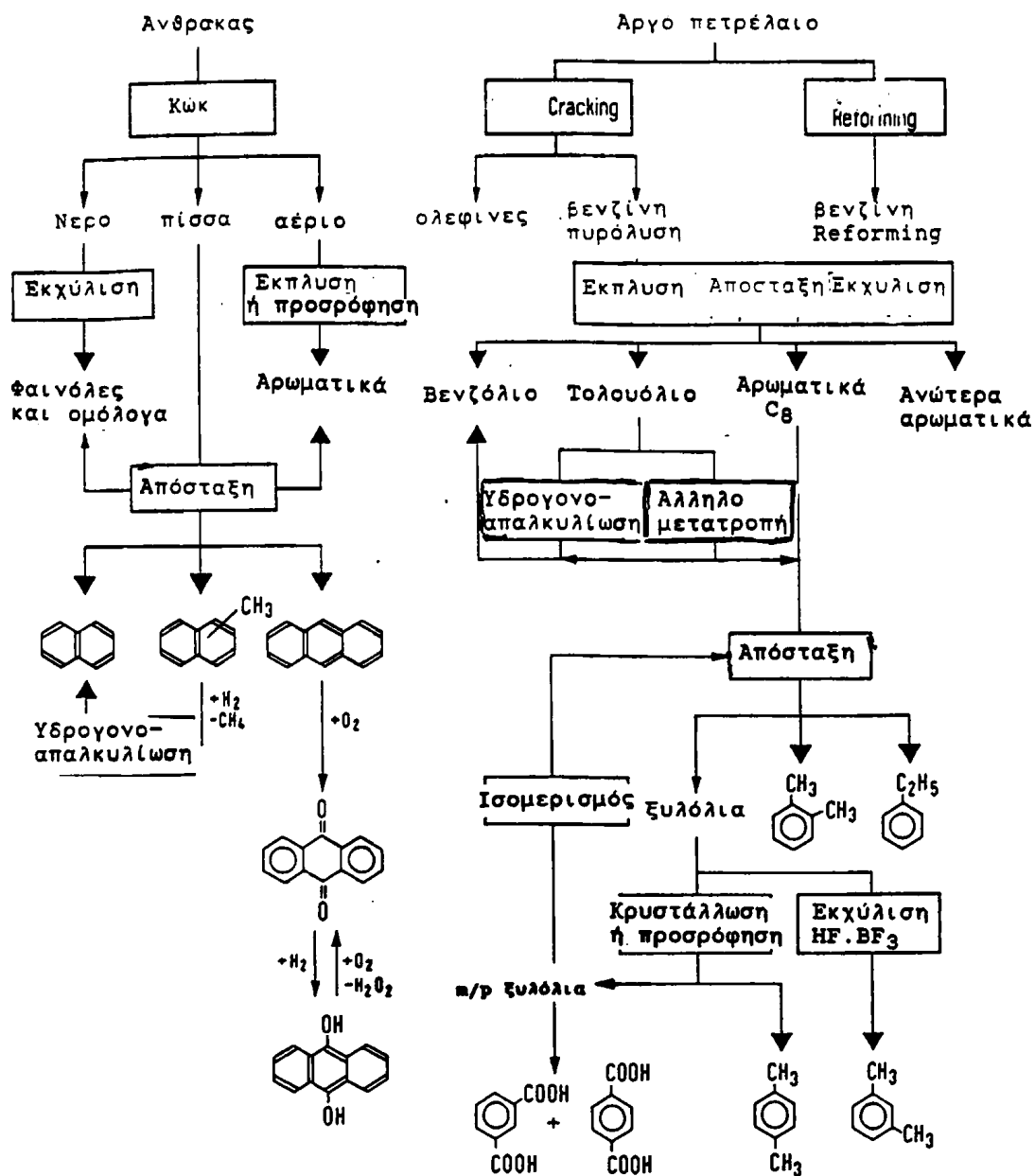
### 3.15 Μέθοδος παραγωγής αρωματικών ουσιών από άνθρακα ή αργό πετρέλαιο

Ο άνθρακας και το αργό πετρέλαιο αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραλαβή σημαντικότερων και αναντικατάστατων αρωματικών προϊόντων. Ο άνθρακας περιέχει μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις (3.000-500.000) οι οποίες διασπώμενες με θέρμανση (1000-1400°C) δίδουν διάφορα αρωματικά. Τα προϊόντα αυτά σχηματίζονται στα τρία προϊόντα της κωκοποίησης δηλαδή στα αέρια, στην πίσσα και στο μίγμα ύδατος του φούρνου που περιέχει κυρίως φαινόλες. Τα προϊόντα διαχωρίζονται με διάφορες μεθόδους όπως απόσταξη, εκλεκτική προσρόφηση, έκπλυση κλπ. Έτσι λαμβάνονται βενζόλιο, ναφθαλένιο, τολουόλιο, ξυλόλιο καθώς και διάφορα παράγωγά τους.

Το αργό πετρέλαιο με τη διαδικασία του cracking και του reforming δίδει ολεφίνες και μίγματα (ανάλογα με την πρώτη ύλη και την μέθοδο) κυκλικών και άκυκλων υδρογονανθράκων που διαχωρίζονται με διάφορες μεθόδους (απόσταξη, εκλεκτική προσρόφηση κλπ).

Τα προϊόντα συχνά προτού διαχωρισθούν στην καθαρή τους μορφή υφίστανται διάφορες διαδικασίες ισομερίωσης ή μετάθεσης προκειμένου να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα.





Σχήμα 3-20: Μέθοδος παραγωγής αρωματικών ουσιών από άνθρακα ή αργό πετρέλαιο.



### 3.16 Μέθοδοι σύνθεσης παραγώγων πρώτου σταδίου του βενζόλιου

Το βενζόλιο αποτελεί το σημείο εκκίνησης για την παρασκευή πάρα πολλών παραγώγων πρώτου σταδίου τα οποία περαιτέρω χρησιμοποιούνται σε διάφορες άλλες συνθέσεις πολυπλοκότερων προϊόντων.

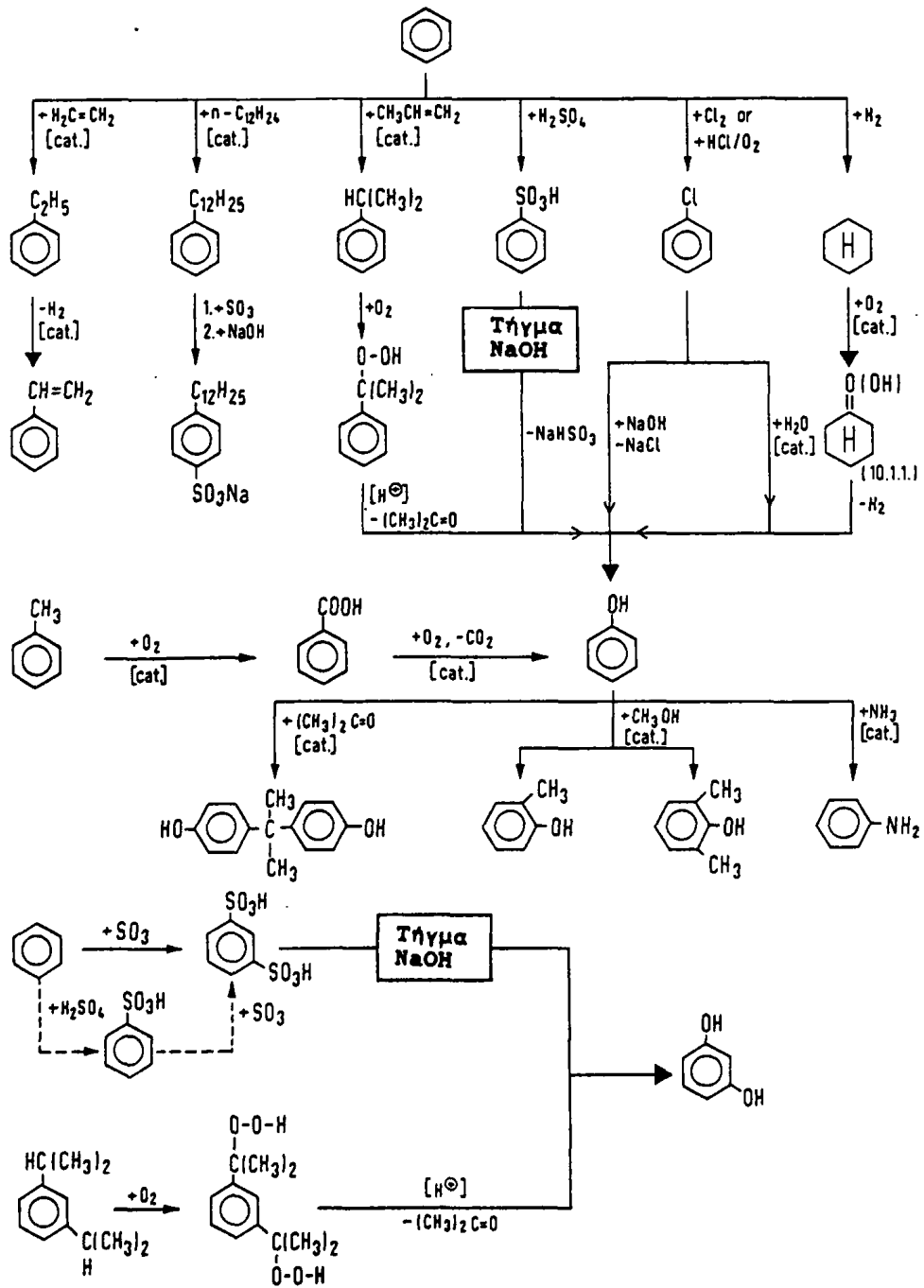
Μια κατηγορία αντιδράσεων που υφίσταται το μόριο είναι αλκυλίωση με καταλυτική προσθήκη αλκενίου  $C_nH_{2n}$ , όπως αιθυλενίου (προϊόν αιθυλοβενζόλιο), προπενίου (προϊόν ισοπροπυλοβενζόλιο ή κουμένιο) ή n-δωδεκενίου (προϊόν τετραπροπένιο). Το αιθυλοβενζόλιο αφυδρογονώνεται καταλυτικά προς στυρόλιο, πρώτη ύλη του πολυστυρολίου. Το κουμένιο μπορεί να οξειδωθεί σε υπεροξειδίο και στην συνέχεια να υποστεί την γνωστή διάσπαση προς φαινόλη και ακετόνη. Τα δε ανώτερα αλκυλοβενζόλια χρησιμοποιούνται, μετά σούφωση, σαν αλκυλο-βενζο-σουλφο-απορρυπαντικά.

Το βενζόλιο μπορεί επίσης να υποστεί σούφωση, χλωρίωση ή υδροχόνωση. Τα λαμβανόμενα προϊόντα, σουλφοβενζόλιο, χλωροβενζόλιο και κυκλοεξάνιο, μετατρέπονται εύκολα σε φαινόλη που αποτελεί την πρώτη ύλη για περαιτέρω προϊόντα. Το ίδιο προϊόν λαμβάνεται και με οξείδωση του τολουόλιου.

Η φαινόλη μπορεί εύκολα να υποστεί αμίωση προς ανιλίνη, πρώτη ύλη για χρώματα ή για κινόνη και υδροκινόνη. Μπορεί επίσης να υποστεί μονο-μεθυλίωση προς ο-κρεσόλη, πρώτη ύλη για εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα, και δι-μεθυλίωση προς 2,6-ξυλενόλη, πρώτη ύλη για το πολυφαινυλοξειδίο. Σπουδαίο επίσης προϊόν συμπύκνωσης της φαινόλης με ακετόνη είναι το 2,2-δι-(4-υδροξυφαινυλο)-προπάνιο (δι-φαινόλη Α). Αυτή, όπως και άλλες δι-φαινόλες, χρησιμοποιείται στην παραγωγή εποξυ-ρητινών, πολυσουφονικών αλάτων, διαβρεκτικών, γαλακτωματοποιητών, απορρυπαντικών που αποικοδομούνται βιολογικά κλπ.

Το βενζόλιο μπορεί επίσης να υποστεί διπλή σούλφωση σε m-θέσεις. Το προϊόν σε τήγμα NaOH δίδει m-δι-φαινόλη ή ρεσορκινόλη. Επειδή η μέθοδος αυτή θεωρείται πολύ επιβαρυντική για το περιβάλλον έχει αναπτυχθεί η παραγωγή ρεσορκινόλης από m-δι-ισοπροπυλοβενζόλιο μέσω υδροξειδίου και απομάκρυνση δύο μορίων ακετόνης.





Σχήμα 3-21: Μέθοδοι σύνθεσης παραγώγων πρώτου σταδίου του βενζολίου.



### 3.17 Μέθοδος σύνθεσης παραχώγων δευτέρου σταδίου του βενζολίου

Από τα προϊόντα του πρώτου σταδίου του βενζολίου, ή το ίδιο το βενζόλιο, είναι δυνατόν να ληφθούν τα προϊόντα του δευτέρου σταδίου, μερικά από τα οποία τυγχάνουν ευρύτατης χρήσης. Τέτοια προϊόντα είναι η υδροκινόνη, ο μηλεϊκός ανυδρίτης κ.α.

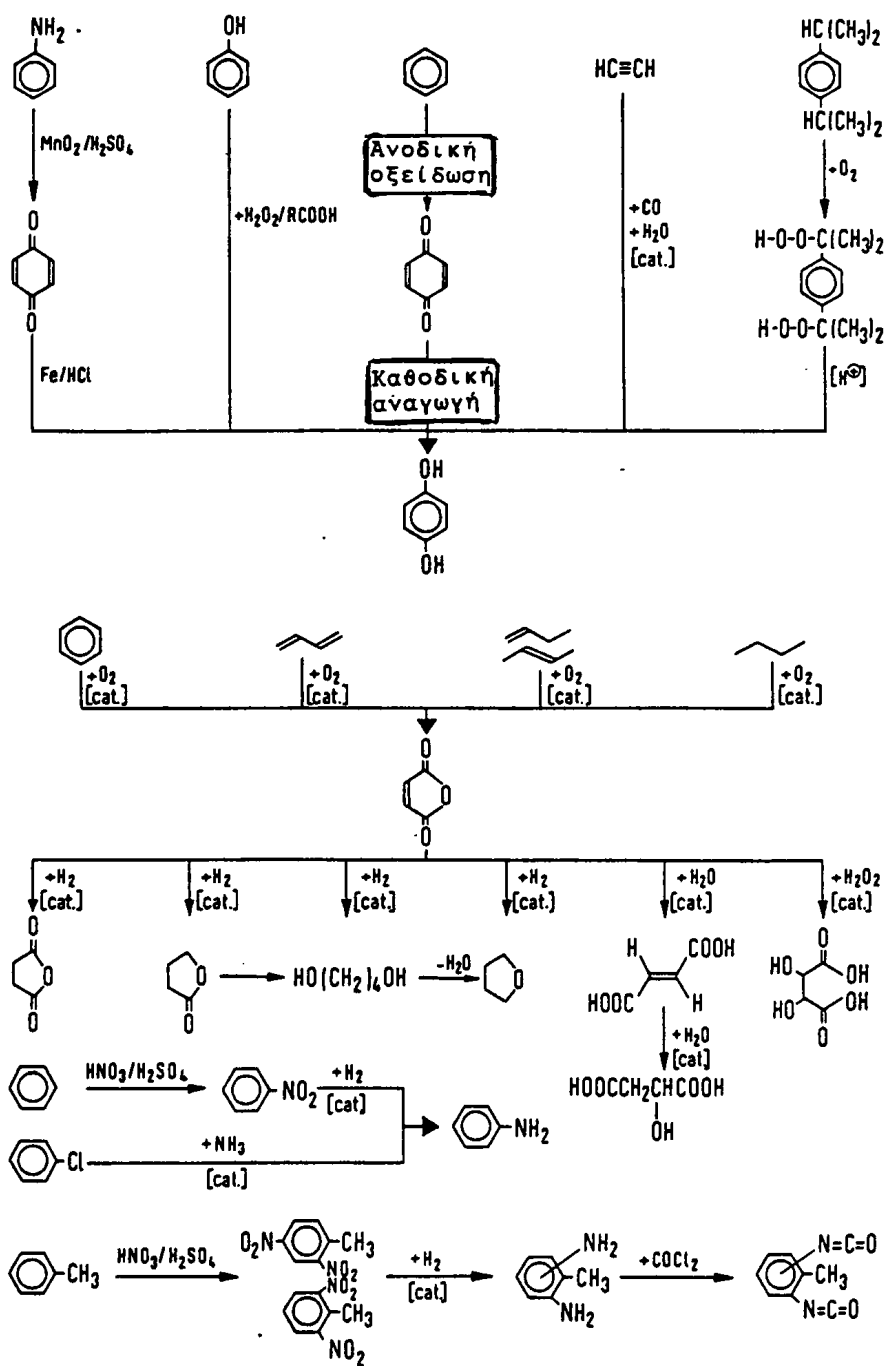
Η υδροκινόνη λαμβάνεται με διάφορες διαδικασίες όπως καταλυτική οξειδωση της ανιλίνης προς κινόνη και περαιτέρω υδρογόνωση, αλλά η μέθοδος είναι πολύ επιβαρυντική για το περιβάλλον και τείνει να αντικατασταθεί με άλλες. Άλλη μέθοδος είναι η οξειδωση με μίγμα οργανικών οξέων και  $H_2O_2$  παρουσία  $H_3PO_4$ . Σε μικρή κλίμακα υδροκινόνη παράγεται και με ηλεκτροχημική οξειδωση του βενζολίου σε αιώρημα με 2v  $H_2SO_4$  και απόδοση ρεύματος 40%. Υδροκινόνη επίσης λαμβάνεται μέσω σύνθεσης Reppe ( $CH=CH + CO + H_2O + \text{κατ.}$ ) και τέλος μέσω δι-ισο-προπύλο-βενζολίου με οξειδωση και όξινη διάσπαση. Το προϊόν χρησιμεύει σαν ενδιάμεσο χρωμάτων, αντιοξειδωτικό, παρεμποδιστής πολυμερισμού και υγρό ανάπτυξης φωτογραφικών φιλμ.

Ο μηλεϊκός ανυδρίτης λαμβάνεται με διάφορους τρόπους όπως καταλυτική οξειδωση του βενζολίου, ή του βουταδιενίου καθώς και βουτανίου και μιγμάτων βουτενίων.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από τον μηλεϊκό ανυδρίτη είναι πολλά και διάφορα. Έτσι διαδοχική υδρογόνωση αυτού δίδει τα προϊόντα ηλεκτρικός ανυδρίτης  $\rightarrow$   $\gamma$ -πυρολακτόνη  $\rightarrow$  1,4 βουτανεδιόλη  $\rightarrow$  τετρανδροφουράνιο. Καταλυτική υδρόλυση και στην συνέχεια αντίδραση με  $H_2O_2$  δίδει DL-ταρταρικό οξύ. Άπλη υδρόλυση του ανυδρίτη δίδει μηλεϊκό οξύ που εύκολα ισομερίζεται προς φουμαρικό οξύ, συστατικό διαφόρων πολυεστέρων, και εφυστώνεται προς DL-μηλικό (malic) οξύ.

Άλλης ευρείας χρήσης προϊόντα του βενζολίου είναι το νιτροβενζόλιο και η ανιλίνη, πρώτη ύλη για χρώματα, φάρμακα, πλαστικά, καθώς και ισοκυανικούς εστέρες, την πρώτη ύλη των πολυουρεθανών.





Σχήμα 3-22: Μέθοδος σύνθεσης παραγώγων δευτέρου σταδίου του βενζολίου.



### 3.18 Προϊόντα οξειδωσης ξυλολλίων και ναφθαλενίων

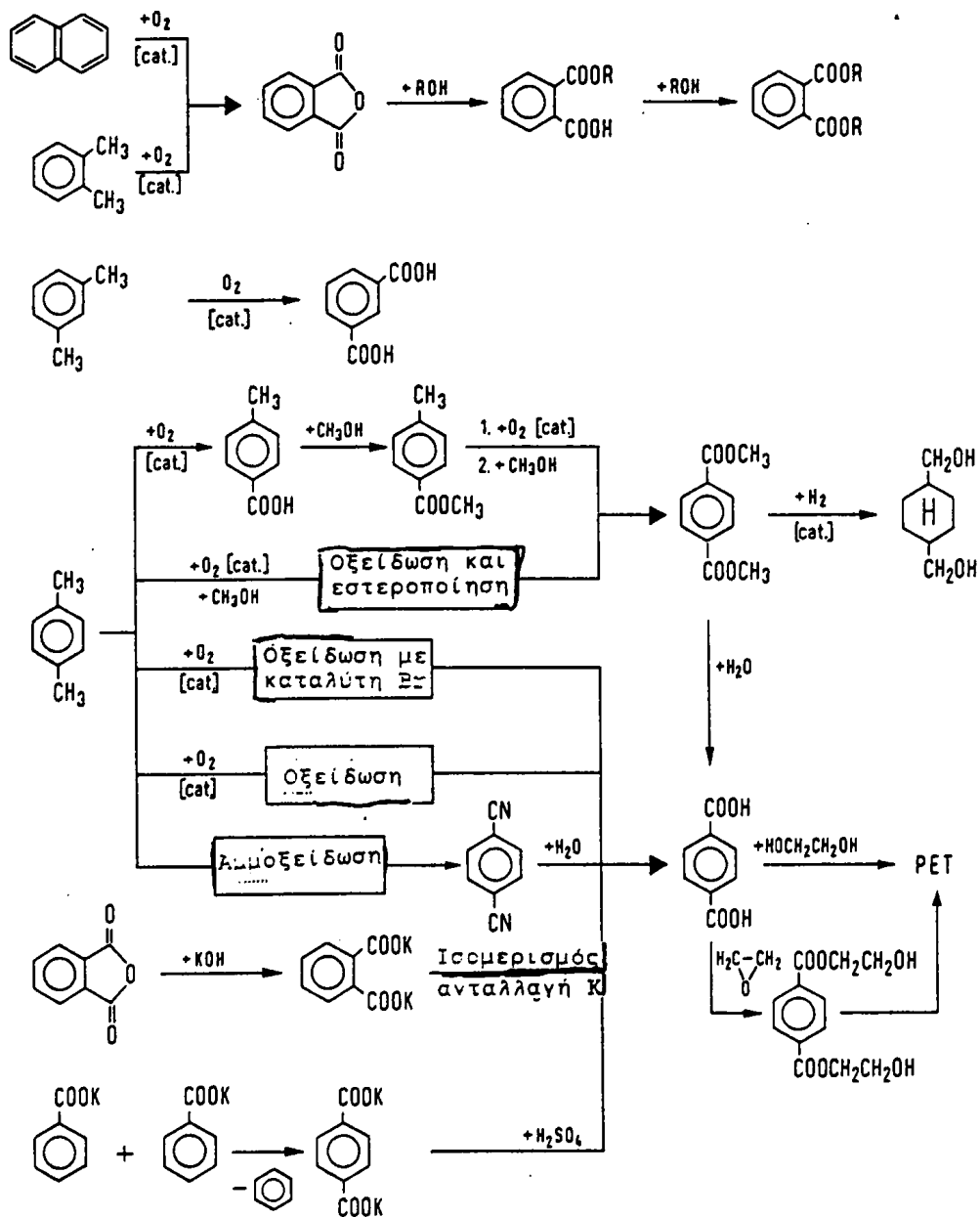
Το ναφθαλένιο καθώς και τα ξυλόλια (ο-, m- και p-) μπορούν να υποστούν καταλυτική οξειδωση προς φθαλικά οξέα. Το προϊόν από την οξειδωση του ναφθαλενίου και του ο-ξυλολλίου είναι ο φθαλικός ανυδρίτης που αλκοολυόμενος δίδει τον ημιεστέρα και τέλος την πλήρη εστεροποιημένη μορφή του ορθο-φθαλικού οξέως. Το προϊόν οξειδωσης του m-ξυλολλίου είναι ισο-φθαλικό οξύ.

Το p-ξυλόλιο μπορεί να οξειδωθεί, ανάλογα με τις συνθήκες, είτε προς p-τολουολικό οξύ (μερική οξειδωση), είτε προς το τερεφθαλικό οξύ ή τον αντιστοιχο διμεθυλοφθαλικό εστέρα. Ο τερεφθαλικός εστέρας μπορεί να υδρογονωθεί προς αλκοόλη ή να υδρολυθεί προς το οξύ. Το τετραφθαλικό οξύ μπορεί εκτός από την κατ'ευθείαν οξειδωση να ληφθεί με αμμοξειδωση του p-ξυλολλίου προς νιτρίλιο και υδρόλυση καθώς και μέσω του φθαλικού ανυδρίτη με αλκαλική υδρόλυση και ισομερίωση.

Μια ενδιαφέρουσα αντίδραση του τερεφθαλικού οξέος είναι η εστεροποίηση με αιθυλενογλυκόλη με προϊόν τον δι-εστέρα. Το ίδιο προϊόν (δι-2-υδροξυ-αιθυλο-τερεφθαλικός εστέρας) λαμβάνεται με προσθήκη αιθυλενοξειδίου στο τερεφθαλικό οξύ. Το προϊόν μπορεί να πολυμερισθεί σε πολυ-αιθυλενο-τερεφθαλικές ρητίνες.

Γενικά τα προϊόντα οξειδωσης του ξυλολλίου και του ναφθαλενίου χρησιμοποιούνται πολύ ευρέως σαν πλαστικοποιητές, ρητίνες, χρώματα φθαλοκυανινών και άλλα χημικά ειδικών χρήσεων.





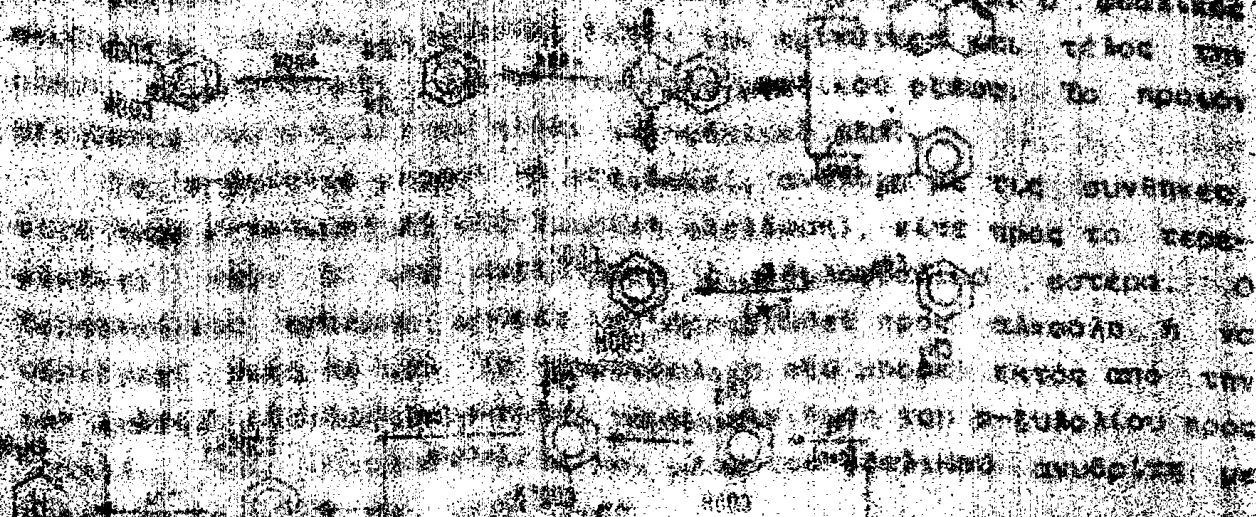
Σχήμα 3-23: Προϊόντα οξείδωσης ξυλολίων και ναφθαλενίων.



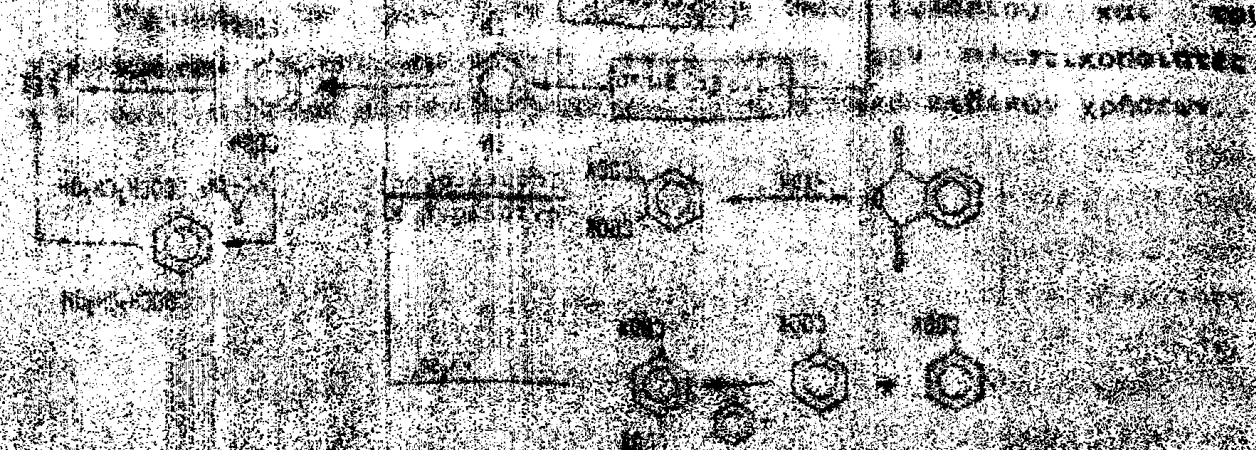


THEORY OF THE ...

The ... of the ... is ...



The ... of the ... is ...



The ... of the ... is ...

The ... of the ... is ...

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 4: Ο Ξ Ε Ι Δ Ω Σ Η

Η πρακτική σημασία των διεργασιών οξειδωσης στην βιομηχανική οργανική και πετροχημική σύνθεση είναι πάρα πολύ μεγάλη για διάφορους λόγους:

1. Τα προϊόντα που λαμβάνονται κατά τις διεργασίες οξειδωσης είναι σημαντικώτατα, τόσο από άποψη όγκου παραγωγής αυτών σαν τελικά προϊόντα όσο και σαν ενδιάμεσα για περαιτέρω σύνθεση. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι τέτοια προϊόντα είναι το αιθυλενοξείδιο, η φαινόλη, η ακετόνη, το οξείκό οξύ, η ακρολείνη, ο οξείκος βινυλεστέρας, η ακεταλδεύδη, ο φθαλικός ανυδρίτης κ.λ.π.

2. Οι πρώτες ύλες από τις οποίες λαμβάνονται αυτά είναι σχετικά φθηνές. Συγκεκριμένα το οξειδούμενο σώμα είναι κάποιος υδροκας το δε οξειδωτικό συνήθως το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, με αποτέλεσμα οι μέθοδοι οξειδωσης να είναι αρκετά οικονομικές συγκρινόμενες με άλλες διεργασίες.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τις γενικές αρχές οξειδωσης οργανικών μορίων και κατόπιν θα εξειδικεύσουμε την συζήτηση κατ'αρχή στην οξειδωση σε ομογενή, συνήθως υγρή, φάση και κατόπιν στη ετερογενή οξειδωση με την βοήθεια στερεών καταλυτών.

### 4.1 Γενικές αρχές οξειδωσης οργανικών μορίων

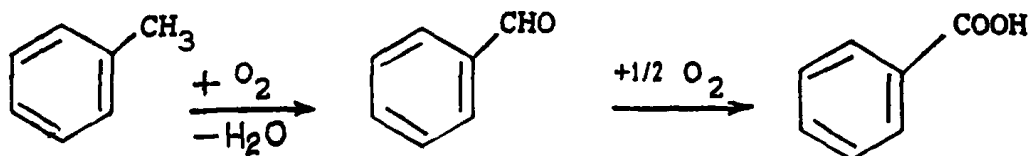
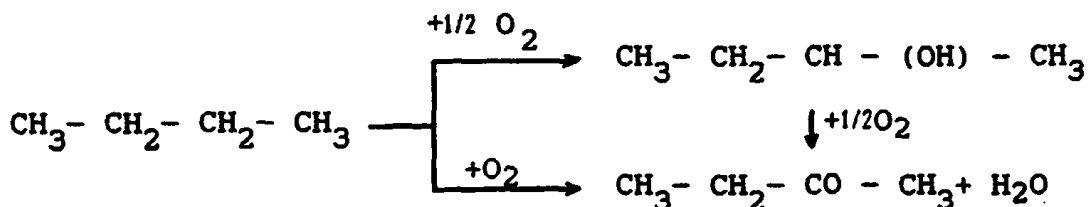
Ο ορισμός της οξειδωσης διαφόρων οργανικών μορίων δεν είναι δυνατόν να δοθεί με ακριβή τρόπο όπως π.χ. στην Άνόργανη Χημεία όπου συμβαίνει αλλαγή σθένους των ατόμων. Εξ άλλου ούτε η παρουσία οξυγόνου είναι περιοριστικός παράγοντας δεδομένου ότι είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και άλλα οξειδωτικά ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  κ.λ.π.). Γενικά λοιπόν ορίζουμε την οξειδωση των οργανικών μορίων σαν οποιαδήποτε μετατροπή η οποία συμβαίνει υπό την επίδραση διαφόρων οξειδωτικών ουσιών. Μια σαφής διάκριση γίνεται μεταξύ πλήρους οξειδωσης ή οποία οδηγεί σε  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$  που είναι ανεπιθύμητα και μερικής οξειδωσης που δίδει χρήσιμα προϊόντα. Στη δευτερη περίπτωση διακρίνουμε τις εξής



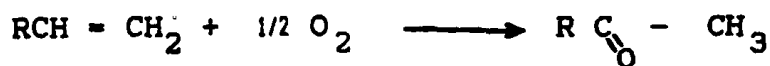
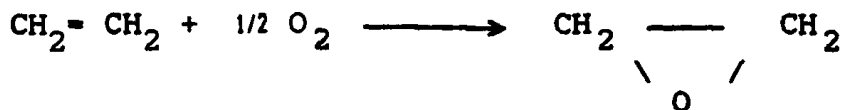
περιπτώσεις:

α. Οξείδωση χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας

Οι αντιδράσεις αυτές διακρίνονται σε δύο υποομάδες. Στην πρώτη από αυτές η οξείδωση συμβαίνει κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας σε παραφίνες, ολεφίνες ή αλκυλο-αρωματικές ενώσεις και τελικά προϊόντα είναι αλκοόλες, αλδεύδες, κετόνες ή οξέα. Τέτοια παραδείγματα είναι:

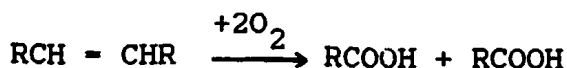
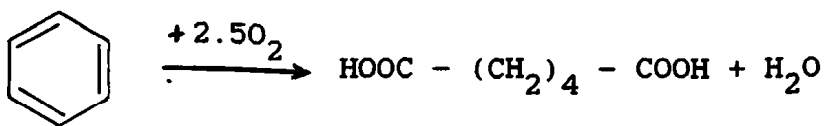
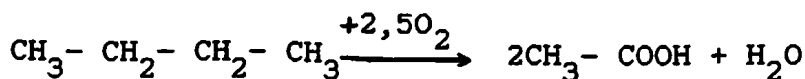


Στην δεύτερη περίπτωση συμβαίνει οξείδωση στο διπλό δεσμό με σχηματισμό α-οξειδίων (εποξειδωση) και περαιτέρω σχηματισμός καρβοξυλικών ενώσεων ή γλυκολών

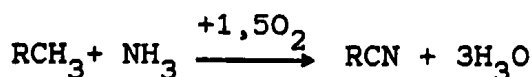
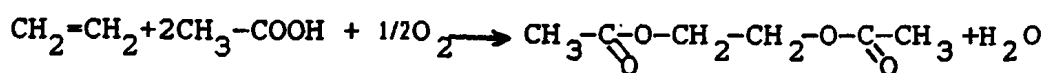
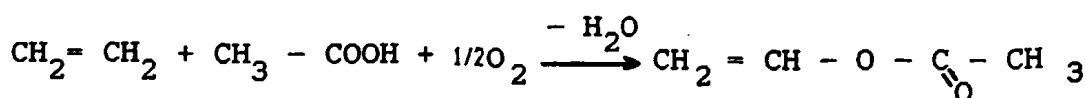


β. Οξείδωση με διάσπαση του δεσμού C-C οπότε διασπάται απλός, διπλός ή αρωματικός δεσμός





γ. Οξείδωση δια συνδυασμού των μορίων οξειδωτικού - αναγωγικού (οξειδωτική συμπύκνωση)



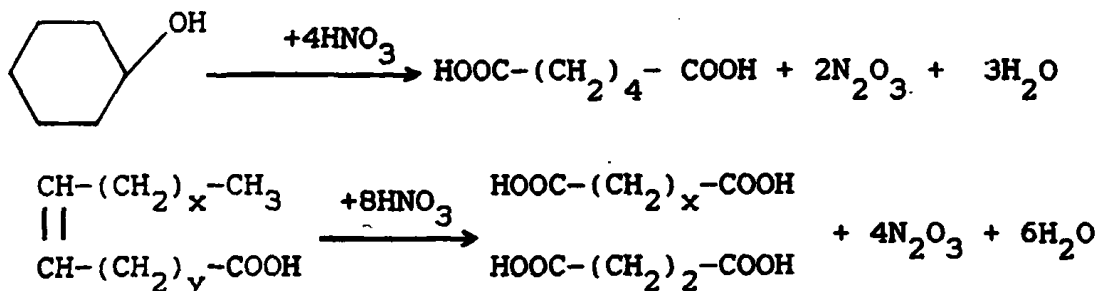
Σαν οξειδωτικά σώματα κατά την οξείδωση οργανικών μορίων στο εργαστήριο και σε μικρή κλίμακα χρησιμοποιούνται ενώσεις όπως  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ , υπεροξειδία μετάλλων κ.λ.π. Στην βιομηχανία όμως χρησιμοποιούνται φθηνότερα οξειδωτικά όπως ατμοσφαιρικό οξυγόνο, νιτρικό οξύ και υπεροξειδία, συνήθως  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Το μοριακό  $\text{O}_2$  χρησιμοποιείται υπό μορφή αέρα (20%  $\text{O}_2$  - 80%  $\text{N}_2$ ), σαν καθαρό αλλά και συχνά αραιωμένο με αδρανή αέρια ( $\text{N}_2$ ). Το καθαρό οξυγόνο είναι δραστικότερο από τον αέρα αλλά προϋποθέτει βέβαια δαπάνη διαχωρισμού. Αν όμως η απομάκρυνση του  $\text{N}_2$  από τα τελικά προϊόντα οξείδωσης είναι

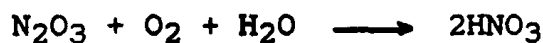


δύσκολη, τότε προτιμάται ο εξ'αρχής διαχωρισμός. Η πιθανόν μικρότερη ταχύτητα οξειδωσης κατά την χρήση ατμοσφαιρικού αέρα σε σύγκριση με καθαρό οξυγόνο, αναπληρώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης.

Το νιτρικό οξύ έρχεται δεύτερο στην βιομηχανική οργανική οξείδωση. Συχνά η δράση του, εκτός από την οξείδωση, επεκτείνεται και σε νίτρωση. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται σε αραιωμένη μορφή 40-60%. Δεν χρησιμοποιείται σε οξείδωση παραφινών, αλλά συνήθως για οξείδωση ακορέστων ή κυκλικών μορίων οπότε προχωρεί με διάσπαση του δεσμού C-C.



Δεδομένου ότι το  $\text{HNO}_3$  ανάγεται σε  $\text{N}_2\text{O}_3$  ή  $\text{NO}$ , γίνεται προσπάθεια τα οξείδια αυτά να επανακυκλωθούν στο σύστημα αφού οξειδωθούν με ατμοσφαιρικό οξυγόνο και να δώσουν  $\text{HNO}_3$



Το υπεροξείδιο του υδροχόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) χρησιμοποιείται συνήθως σε μορφή υδατικών διαλυμάτων 30% και χρησιμεύει για οξείδωση απλών οργανικών οξέων σε υπεροξέα

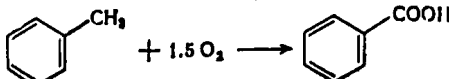
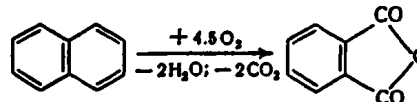



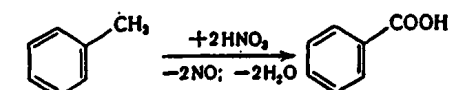


Κατά τις οξειδώσεις οργανικών μορίων ιδιαίτερη μέριμνα πρέπει να λαμβάνεται για την ασφάλεια του προσωπικού και των εγκαταστάσεων από πιθανή έκρηξη, δεδομένου ότι τόσο το οξυγόνο όσο και το νιτρικό οξύ και το  $\text{H}_2\text{O}_2$  δίνουν εκρηκτικά μίγματα με ατμούς οργανικών μορίων. Για τον σκοπό αυτό



πρέπει να αποφεύγεται σχολαστικά η διαδικασία οξειδωσης ακόμα και πλησίον των ορίων εκρήξεως του μίγματος, τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνήθως σε αέρα. Τα όρια αυτά διευρύνονται αν πρόκειται για καθαρό οξυγόνο. Επίσης πρέπει να έχουμε υπ' όψη ότι η διάσπαση πυκνών διαλυμάτων H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή υπεροξειδίων μπορεί να προκληθεί από την παρουσία μετάλλων, αλάτων ή οξειδίων.

Οι μεταβολές της ενθαλπίας κατά την οξείδωση οργανικών μορίων δείχνουν ότι οι διεργασίες αυτές είναι ενδόθερμες και προχωρούν αυθόρμητα προς τα προϊόντα μερικής ή ολικής οξείδωσης. Ο θερμοτονισμός των περισσότερο γνωστών οργανικών οξειδωτικών αντιδράσεων φαίνεται πιο κάτω.

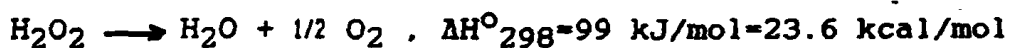
		αντίδραση		-ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup>	
				kJ/mol	kcal/mol
(1)	RCH <sub>2</sub> R + 0.5O <sub>2</sub> → RCH(OH)R	.....	.....	146-188	35-45
(2)	RCH <sub>2</sub> R + O <sub>2</sub> → RCOR + H <sub>2</sub> O	.....	.....	ca. 355	ca. 85
(3)	RCH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → RCHO + H <sub>2</sub> O	.....	.....	284-336	68-80
(4)		.....	.....	567.4	135.7
(5)	RCHO + 0.5O <sub>2</sub> → RCOOH	.....	.....	260-271	62-65
(6)	RCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> R + 2.5O <sub>2</sub> → 2RCOOH + H <sub>2</sub> O	.....	.....	982-1003	235-240
(7)		.....	.....	1807	432
(8)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + 0.5O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> -CHO	.....	.....	218.2	52.2
(9)	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + 0.5O <sub>2</sub> → 	.....	.....	103.3	24.7
(10)	RCH=CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →  + H <sub>2</sub> O	.....	.....	ca. 210	ca. 50
(11)	RCH=CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> -COOOH →  + CH <sub>3</sub> -COOH	.....	.....	ca. 210	ca. 50
(12)		.....	.....	301	86.5

Παρατηρούμε ότι το θερμικό αποτέλεσμα αυξάνεται με την έκταση της οξείδωσης. Περισσότερο εξώθερμη διεργασία είναι η οξείδωση με διάσπαση του δεσμού C-C είτε σε παραφινικούς είτε σε αρωματικούς υδρ/κες. Οι διεργασίες παραγωγής



καρβονυλικών ενώσεων από υδρ/κες και οξέων από αλδεύδες είναι λιγότερο εξώθερμες. Μικρότερο θερμοτονισμό παρουσιάζει η παραγωγή αλκοολών από υδρ/κες και ο σχηματισμός α-οξειδίων από ολεφίνες.

Τα παραπάνω στοιχεία επιτρέπουν μια σύγκριση για την επίδραση διαφόρων οξειδωτικών μέσων στην παραγόμενη θερμότητα κατά την οξείδωση. Έτσι φαίνεται ότι η οξείδωση με  $\text{HNO}_3$  είναι λιγότερο εξώθερμη από αυτή με μοριακό οξυγόνο. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι τα κατά την πρώτη περίπτωση τα παραγόμενα οξείδια του αζώτου είναι ενδόθερμες ενώσεις και ο σχηματισμός τους μειώνει το θερμικό αποτέλεσμα. Αντίθετα, οξείδωση που γίνεται με  $\text{H}_2\text{O}_2$  ή οργανικά υπεροξείδια είναι πιο εξώθερμες από αυτή με μοριακό οξυγόνο, πράγμα που οφείλεται στην εξώθερμη διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$



ή του αντίστοιχου οργανικού υπεροξειδίου.

#### 4.2 Ομογενής οξείδωση

Η οξείδωση σε ομογενή, συνήθως υγρή, φάση οργανικών μορίων βρίσκει εφαρμογή στην μετατροπή κεκορεσμένων ανθρακικών αλυσίδων. Τέτοιες υπάρχουν σε μόρια όπως οι παραφίνες και τα παράγωγά τους, οι κυκλοπαραφίνες και τα παράγωγά τους καθώς και οι αρωματικοί υδρ/κες με παράπλευρη αλυσίδα. Πριν προχωρήσουμε όμως στην εξέταση μερικών χαρακτηριστικών παραδειγμάτων οξείδωσης τέτοιων μορίων θα αναφερθούμε σε μερικές γενικές αρχές της ομογενούς οξείδωσης οργανικών μορίων όπως ο μηχανισμός, η κινητική και οι τύποι των συχνότερα χρησιμοποιούμενων χημικών αντιδραστήρων.

##### 4.2.1. Μηχανισμός οξείδωσης

Το πρώτο βήμα κατά την διαδικασία οξείδωσης οργανικών μορίων είναι η δημιουργία ελεύθερων ριζών  $\text{R}\cdot$  που υφίστανται



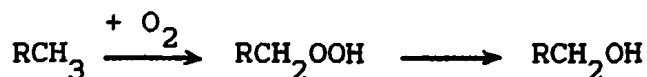
στην συνέχεια προσθήκη  $O_2$  προς υπεροξειδία, αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις, οξέα καθώς και πολυπλοκώτερα οργανικά μόρια.

Αναλυτικότερα τα υπεροξειδία προκύπτουν από προσθήκη μοριακού οξυγόνου σε ελεύθερες ρίζες



Η δεύτερη αντίδραση καθορίζει την δομή της παραχόμενης ρίζας αρα και του τελικού προϊόντος. Αυτή εξαρτάται από την ευκολία αφαίρεσης υδρογόνων από τον υδρ/κα η οποία παρουσιάζει την εξής σειρά δραστηκότητας: Τριτοταχές  $H >$  Δευτεροταχές  $H >$  Πρωτοταχές  $H$  (όπου το σύμβολο  $>$  σημαίνει δραστηκότερο).

Τα παραχόμενα υπεροξειδία  $ROOH$  είναι ασταθή και τελνουν να οξειδωθούν προς άλλα προϊόντα. Το αμέσως επόμενο στάδιο μετατροπής των πρωτοταχών υπεροξειδίων είναι οι αλκοόλες



σύμφωνα με τον εξής αλυσωτό μηχανισμό ριζών



Τα δευτεροταχή υπεροξειδία δίνουν κετόνες



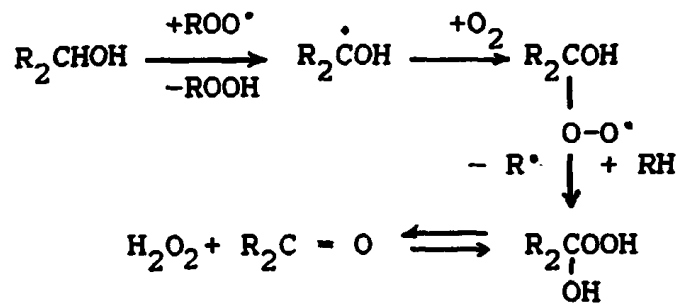
Τα τριτοταχή υπεροξειδία είναι δυνατό να δώσουν αφ'ενός αλκοόλες με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, αφ'ετέρου δε μικια αλκοόλης και κετόνης με μικρότερο αριθμό ανθράκων



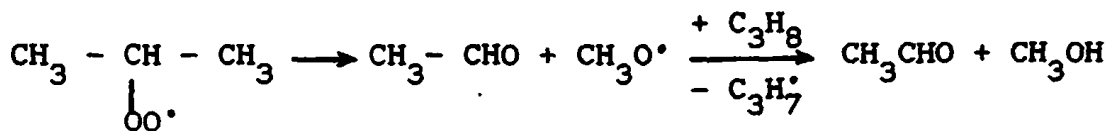
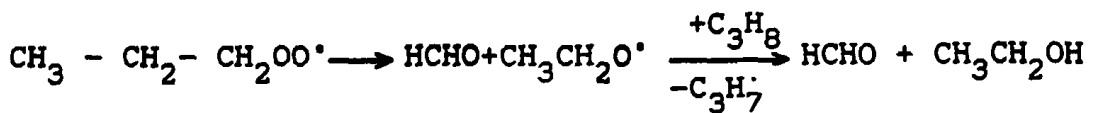




Κατά την μη καταλυτική οξείδωση στην υγρή φάση και σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες οι αλκοόλες μετατρέπονται σε κετόνες μέσω αλυσωτών αντιδράσεων



Αντίθετα στην αέρια φάση και σε υψηλότερες θερμοκρασίες η μετατροπή προχωρεί με σχηματισμό υπεροξειδικών ριζών, και διάσπαση των δεσμών C-C.

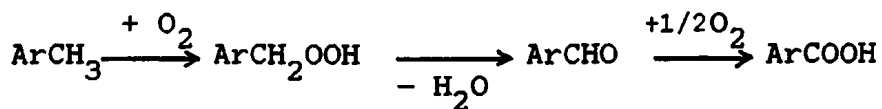


Κατά την ομογενή κατάλυση με σύμπλοκα, το μεταβλητού σθένους ιόν συμπλέκεται με την υπεροξειδική ρίζα και η αντιδραση μετατροπής συμβάλει κατά την σύμπλεξη.

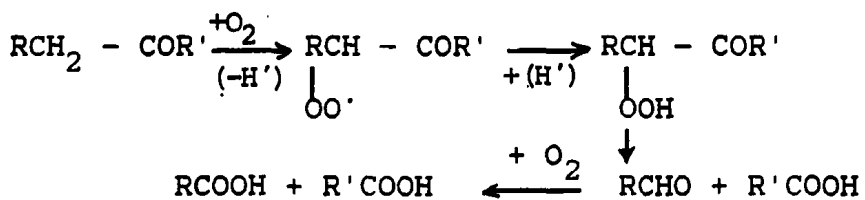


Τα καρβοξυλικά οξέα προκύπτουν είτε χωρίς είτε με διάσπαση του δεσμού C-C. Η πρώτη περίπτωση συμβάλει μέσω πρωτοταγών υπεροξειδίων και συμβάλει συνήθως κατά την οξείδωση αλκυλο-αρωματικών ενώσεων, με ενδιάμεσα αλδεύδες.





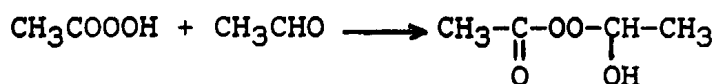
Κατά την οξειδωση παραφινών ή ναφθενίων διασπάται ο δεσμός C-C



Οι αλδεύδες είναι ενώσεις που οξειδώνονται πολύ εύκολα. Γι' αυτό κατά την οξειδωση υδρ/κων στην υγρή φάση, στο τελικό μίγμα υπάρχουν λίγες ή καθόλου από αυτές. Η οξειδωση τους προχωρεί μέσω αλκυλο-ριζών



Το υπεροξύ μπορεί να συμπυκνωθεί με την αλδεύδη προς τελικό προϊόν, που στην περίπτωση της ακεταλδεύδης ονομάζεται παραοξεική ακεταλδεύδη



Σε χαμηλές θερμοκρασίες και απουσία καταλυτών η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Θερμαίνοντας και παρουσία καταλυτών, το μόριο διασπάται σε οξικό οξύ.



#### 4.2.2. Κινητική της οξειδωση

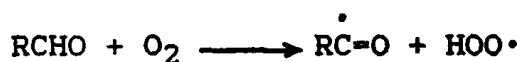
Η οξειδωση, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, είναι μια αλυσωτή διεργασία στην οποία διακρίνουμε τρία στάδια: έναρξη, αύξηση και τερματισμό της αλυσού. Το πρώτο βήμα, δηλαδή η δημιουργία ριζών, επιτυγχάνεται με προσθήκη ειδικών ουσιών στο μίγμα, (π.χ. αλκυ-δι-ισο-βουτυλο-νιτρίλιο) που με οξυγόνο δίνουν εύκολα υπεροξειδία



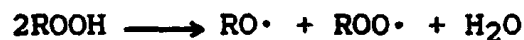
ή με την προσθήκη καταλυτών



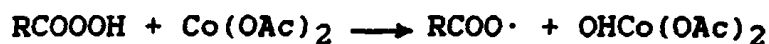
Όταν αρχίσει η διεργασία τότε παράγονται ρίζες μέσω δευτερόντων αντιδράσεων, όπως π.χ. με οξειδωση των αλδευδών προς κετόνες σε υψηλές θερμοκρασίες.



ή με διάσπαση των υδροξειδίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Η τελευταία αντίδραση επιταχύνεται από την παρουσία αλάτων μετάλλων μεταβλητού σθένους



Τα ίδια μεταλλικά ιόντα μπορεί να αναχθούν προκαλώντας οξειδωση του οργανικού μορίου σε ρίζα





Στο δεύτερο στάδιο, δηλ. στην προοδευτική αύξηση της αλύσου, με αποτέλεσμα διάφορα προϊόντα, αναφερθήκαμε στα προηγούμενα. Ο τερματισμός της αλύσου επιτυγχάνεται με πρόσκρουση των ριζών στα τοιχώματα του αντ/ρα όπου και προσροφώνται.



ή συνδεση ριζων μεταξύ τους



Τερματισμός της αλύσου μπορεί να συμβεί και με την προσθήκη διαφόρων επιβραδυντών (π.χ. θειούχες ενώσεις ή φαινόλες). Παρουσία τέτοιων προσμίξεων η έναρξη της αντίδρασης επιβραδύνεται, ο δε χρόνος επώασης μειώνεται με την προσθήκη ριζών ή καταλυτών που αναφέραμε πιο πάνω.

Τα μεταλλικά ιόντα είναι όμως δυνατόν να αυξάνουν το χρόνο επώασης καταναλίσκοντας υπεροξειδικές ρίζες για να οξειδωθούν, ιδίως αν είναι χαμηλού σθένους.

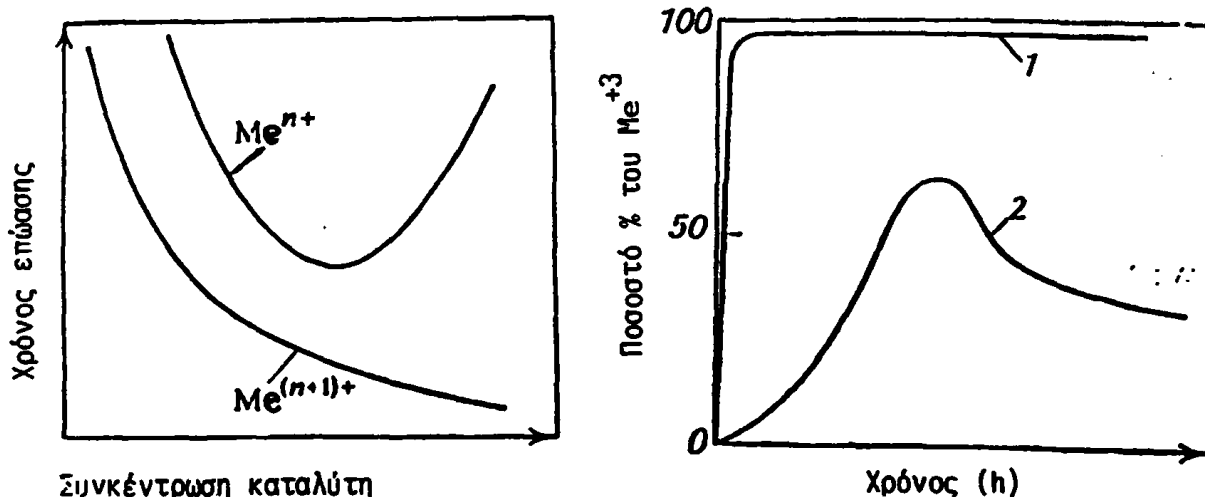


Ενα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται από σχ. 4.1 όπου προσθήκη ιόντων  $\text{M}^{+n}$  αρχικά μειώνει αλλά κατόπιν αυξάνει τον χρόνο επώασης της αντίδρασης. Αντίθετα προσθήκη ιόντων  $\text{M}^{+n+1}$  μειώνει τον χρόνο επώασης συνεχώς.

Επίσης αντίδραση ιόντων με υπεροξυ-ρίζες είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε τερματισμό τις αντιδράσεις αν η τυχόν δημιουργούμενη ρίζα δεν προωθεί την διεργασία. Π.χ. στην αντίδραση τερματισμού της αλυσωτής πορείας.



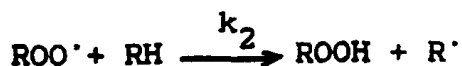
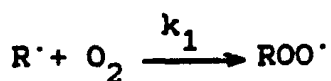
αν η αναγέννηση του καταλύτη ( $Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+2}$ ) είναι ταχεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί η εκλεκτικότητα προς την ακετόνη. Τα μεταλλικά ιόντα  $Mn^{+2}$  ή  $Co^{+2}$  που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε παρόμοιες αντιδράσεις οξειδώνονται μερικά ή ολικά, γεγονός που φαίνεται συνήθως από την αλλαγή του χρώματος του διαλύτη (σχ.4.-2)

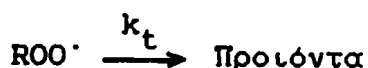
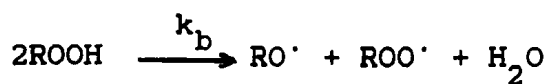


Σχ.4-1: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην διάρκεια του χρόνου επώασης.

Σχ.4-2: Μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης μεταλλικών ιόντων κατά την οξείδωση (1) ισο-προπολυ-βενζοΐλου και τετραλίνης και (2) παραφινών και ναφθενίων.

Η μη καταλυτική οξείδωση στην υγρά φάση, βρίσκει εφαρμογή μόνο στην σύνθεση υδροϋπεροξειδίων και υπεροξέων. Τα επί μέρους βήματα είναι:

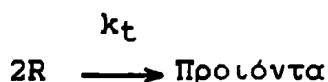




Χρησιμοποιώντας την συνθήκη της "στάσιμης κατάστασης" μετά τους κατάλληλους μετασχηματισμούς λαμβάνουμε:

$$R = k_2 [\text{ROO}\cdot] [\text{RH}] = k_2 \left[ \frac{k_b}{k_1} \right]^{1/2} [\text{RH}] [\text{ROOH}]^{n/2}$$

όπου  $n$  ή τάξη της διάσπασης του ROOH. Στην περίπτωση αυτή η ταχύτητα οξειδωσης είναι ανεξάρτητη της μερικής πίεσης του  $\text{O}_2$ . Αν όμως αυτή μειωθεί τότε η ταχύτητα της πρώτης αντίδρασης μειώνεται αισθητά. Σαν αποτέλεσμα η δεύτερη αντίδραση θα είναι το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα και η αντίδραση θα τελειώνει με συμπύκνωση δύο ριζών.

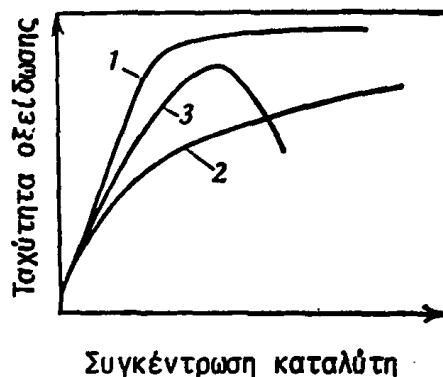
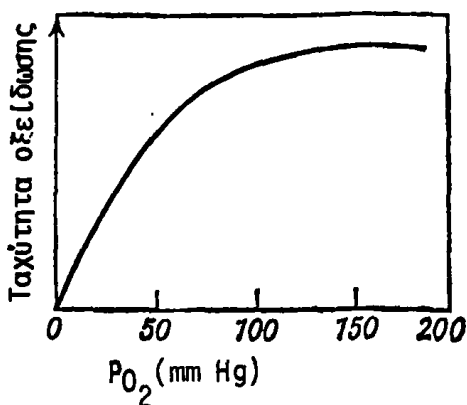


Τότε, σύμφωνα με τα παραπάνω, η ταχύτητα οξειδωσης θα είναι

$$R = k_1 \left[ \frac{k_b}{k_t} \right]^{1/2} [\text{O}_2] [\text{ROOH}]^{n/2}$$

Με άλλα λόγια η εξάρτηση της ταχύτητας οξειδωσης από την μερική πίεση του οξυγόνου δίδει μια καμπύλη κορεσμού (σχ.4-3) οποία επιτυγχάνει στη  $P_0 = 100 \text{ GPa}$  ( $1 \text{ Pa} = 133 \text{ mmHg}$ )

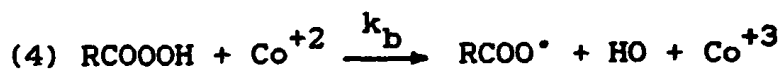
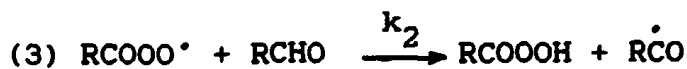
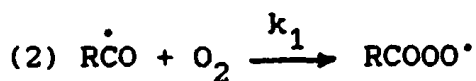
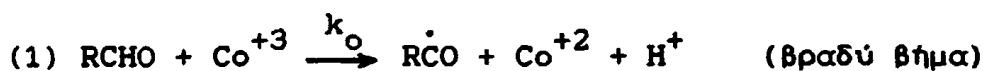




Σχ.4-3: Εξάρτηση της ταχύτητας ομογενούς οξειδωσης από την μερική πίεση του οξυγόνου.

Σχ.4-4: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην ταχύτητα οξειδωσης παραφινών στην υγρή φάση με καταλύτη 1- $\text{Co}^{+2}$ , 2- $\text{Mn}^{+2}$ , και 3- στην ταχύτητα οξειδωσης αλκυλοαρωματικών υδρογονανθράκων παρουσία  $\text{Co}^{+2}$ .

Συχνά η ταχύτητα ομογενούς οξειδωσης παρουσιάζει εξάρτηση από την συγκέντρωση του καταλύτη (σχ.4-4). Έτσι π.χ. στην καταλυτική οξειδωση των αλδεύδων τα βήματα είναι:



Η αρχή της στάσιμης κατάστασης προϋποθέτει εξισορρόπηση των ταχυτήτων των 1 και 4. Το βραδύ βήμα είναι το πρώτο και η



ολική ταχύτητα είναι:

$$R = k_2 [RCOOO\cdot] [RCHO] = k_2 \left[ \frac{k_o}{k_t} \right] [CO_3^{\cdot-}]^{1/2} [RCHO]^{1.5}$$

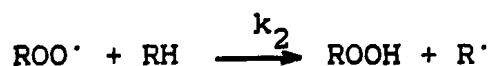
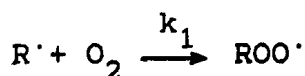
Η εξάρτηση από την συγκέντρωση του καταλύτη είναι συχνά κλασματική, αλλά μπορεί να έχει και ασυμπτωτική ή 2<sup>ου</sup> βαθμού σχέση (σχ.4-4).

Τέλος οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης για μεν τις θερμικές οξειδώσεις είναι 100-180 kJ/mol (25-35 kcal/mol) για δε τις καταλυτικές οξειδώσεις 50-80 kJ/mol (12-20 kcal/mol).

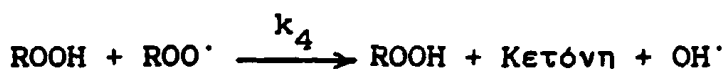
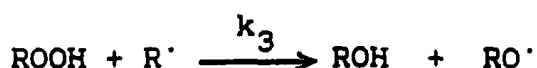
#### 4.2.3 Εκλεκτικότητα

Τα προϊόντα κατά την ομογενή οξείδωση οργανικών μορίων είναι περισσότερα από ένα σαν αποτέλεσμα διαφόρων διαδοχικών ή παράλληλων χημικών αντιδράσεων. Επομένως είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τις αιτίες που είναι δυνατόν να προκαλέσουν αύξηση του ενός ή του άλλου προϊόντος δηλ. αύξηση της εκλεκτικότητας της πορείας προς το προϊόν αυτό. Π.χ. η δραστηριότητα των υδρογόνων σε τριτο-, δεύτερο- και πρωτοταγή θέση είναι όπως οι αριθμοί 100:10:1. Άρα η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα όπου η δραστική ομάδα (π.χ. υπεροξειδομάδα ή αλκυλομάδα) εντοπίζεται στον τριτοταγή άνθρακα θα είναι αυξημένη.

Αν δύο αντιδράσεις προχωρούν παράλληλα τότε είναι δυνατόν να αυξήσουμε την εκλεκτικότητα, αυξάνοντας τον ρυθμό παραγωγής ενός από τα προϊόντα με κατάλληλη εκλογή των συγκεντρώσεων. Π.χ. κατά την οξείδωση προς αλκοόλες ή κετόνες έχουμε:







Διαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις που περιγράφουν τις ταχύτητες των δύο πρώτων αντιδράσεων προκύπτει:

$$\frac{[\text{R} \cdot]}{[\text{ROO} \cdot]} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]}$$

Κατά παρόμοιο τρόπο για τις δύο τελευταίες αντιδράσεις θα έχουμε:

$$\frac{d [\text{ROH}]}{d [\text{Κετόνη}]} = \frac{k_3 [\text{R}]}{k_4 [\text{ROO} \cdot]} = \frac{k_2 k_3 [\text{RH}]}{k_1 k_4 [\text{O}_2]}$$

Από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι η παραγωγή κετόνης θα είναι αυξημένη σε μεγάλες πιέσεις  $\text{O}_2$ .

Κατά τις διαδοχικές χημικές αντιδράσεις δημιουργούνται διάφορα προϊόντα ενδιάμεσων βαθμίδων οξειδωσης καθώς και  $\text{CO}_2$  (πλήρης οξειδωση). Τότε ο κύριος τρόπος για να ελέγξουμε την παραγωγή κάποιων προϊόντων είναι ο έλεγχος του βαθμού μετατροπής. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

1. Διεργασίες κατά τις οποίες τα επιθυμητά προϊόντα είναι σταθερά ως προς περαιτέρω οξειδωση (π.χ. κατώτερα αλειφατικά και αρωματικά οξέα). Τότε ο βαθμός μετατροπής δεν επηρεάζει την εκλεκτικότητα και μπορεί να φθάνει ως 95-99% με επανακύκλωση του μίγματος για επανοξείδωση της ποσότητας που δεν αντέδρασε.

2. Διεργασίες όπου τα επιθυμητά προϊόντα είναι ασταθή και επιρρεπή σε περαιτέρω οξειδωση (π.χ. αλκοόλες, ανώτερα οξέα). Τότε ο έλεγχος του βαθμού μετατροπής πρέπει να είναι πολύ προσεκτικός και συνήθως περιορίζεται σε 5-30%. Ο διαχωρισμός και ανακύκλωση της ποσότητας που δεν αντέδρασε παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική απόδοση.



Η εκλεκτικότητα μπορεί να επηρεασθεί από την θερμοκρασία, τόσο μέσω της επίδρασης στην ταχύτητα δύο παράλληλων αντιδράσεων, όσο και μέσω μετατόπισης προς την περιοχή διάχυσης ή της χημικής αντίδρασης. Για να επιτευχθεί πρόοδος της διεργασίας χωρίς περιορισμούς διάχυσης το μίγμα αναδεύεται ισχυρά με διοχέτευση φουσαλλίδων αέρα, πράγμα που εντατικοποιεί και την όλη διεργασία.

#### 4.2.4. Χημικοί αντιδραστήρες

Οι περισσότερες διεργασίες οξειδωσης σε βιομηχανική κλίμακα γίνονται με διοχέτευση φουσαλλίδων μέσω του προς αντίδραση οργανικού αντιδραστήριου και με κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας και πίεσης. Οι χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι συχνά στήλες φουσαλλίδων ύψους 10-15 m και διαμέτρου 2-3 m. Οι μονάδες αυτές φέρουν ενδιάμεσα οριζόντια χωρίσματα ή συνδέονται σε σειρά. Το υλικό κατασκευής είναι αλουμίνιο, τιτάνιο ή ειδικό χάλυβες.

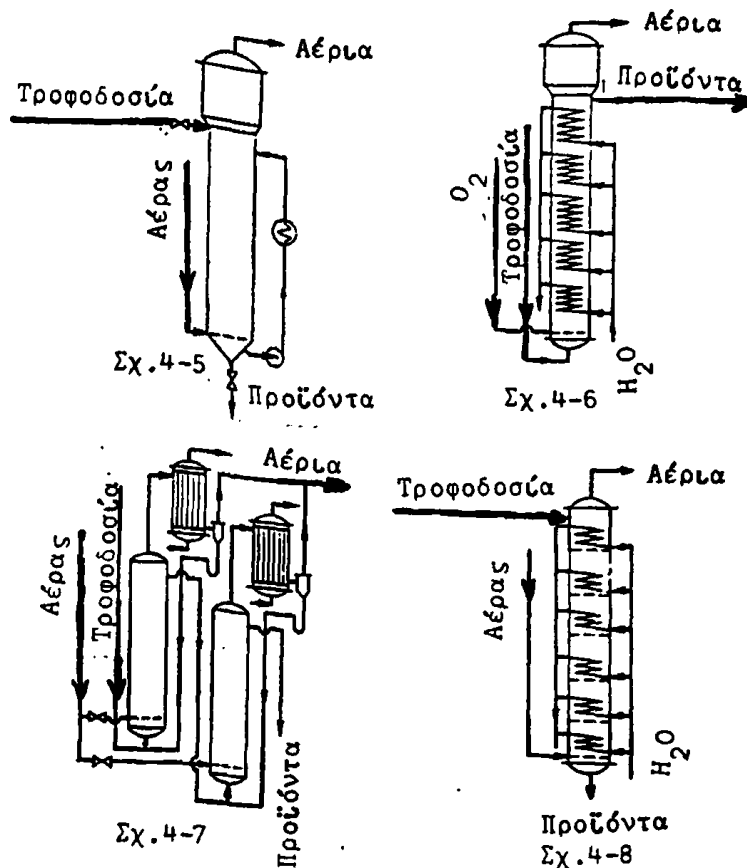
Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζεται σε τέτοιες μονάδες είναι η απαγωγή θερμότητας, η οποία μπορεί να γίνει με εσωτερικούς ή εξωτερικούς θερμοεναλλάκτες. Συχνά προτιμάται η απαγωγή θερμότητας από το ψυχρό μίγμα τροφοδοσίας ή για παραγωγή ατμού.

Στα σχήματα 4-5,6,7,8 φαίνονται διάφοροι τύποι χημικών αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για τέτοιες οξειδώσεις.

Ο αντιδραστήρας του σχ. 4-5 είναι τύπου διακοπτόμενης λειτουργίας (batch) με εξωτερική ψύξη. Κατά την αρχή της λειτουργίας μέσω του ψυκτήρα διοχετεύεται ατμός ώστε η θερμοκρασία να ανέλθει στο σημείο έναρξης της αντίδρασης, ή οποία κατόπιν συντηρείται από μόνη της. Το οξειδωτικό μέσο (αέρας) διοχετεύεται από το κάτω μέρος μέσω διάτρητου σωλήνα. Μετά το τέλος της διαδικασίας ο αντιδραστήρας εκφορτίζεται, καθαρίζεται, επαναφορτίζεται με το νέο προς αντίδραση μίγμα κ.ο.κ.

Ο αντιδραστήρας του σχ. 4-6 είναι μια στήλη φουσαλλίδων συνεχούς λειτουργίας. Το μίγμα αέρας και προς οξείδωση ουσία διοχετεύεται από το κάτω μέρος της στήλης τα δε προϊόντα





Σχ.4-5: Χημικός αντιδραστήρας οξειδωσης τύπου διακοπτόμενης λειτουργίας (batch).

Σχ.4-6: Χημικός αντιδραστήρας οξειδωσης τύπου στήλης φασαλίδων συνεχούς ροής.

Σχ.4-7: Συστοιχία στηλών φασαλίδων για συνεχή οξειδωση.

Σχ.4-8: Χημικός αντιδραστήρας οξειδωσης με διάτρητους δίσκους.

απομακρύνονται από το πλάι. Η θερμότητα ανάχεται με εσωτερικούς ψυκτήρες. Τέτοιες μονάδες χρησιμοποιούνται συνήθως σε αντίδραση όπου τα τελικά προϊόντα είναι σταθερά σε περαιτέρω οξειδωση (οξεικό οξύ, αρωματικά οξέα).

Αν απαιτούνται λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες οξειδωσης τότε χρησιμοποιούνται στήλες φασαλίδων συνδεδεμένες σε σειρά (σχ.4-7). Η υπερκχελίση από την πρώτη διοχετεύεται στην δεύτερη κ.ο.κ. Το οξειδωτικό (αέρας) διοχετεύεται χωριστά σε κάθε στήλη ενώ η θερμότητα ανάχεται με εξατμισμό μέρους της οργανικής ουσίας που συμπυκνώνεται σε ψυκτήρες στην κορυφή κάθε στήλης και επαναρέει σ'αυτήν.



Τέλος στο σχ. 4-8 φαίνεται μια στήλη με διάτρητους δίσκους συνεχούς λειτουργίας. Το οξειδωτικό (αέρας) διοχετεύεται από το κάτω μέρος και κατ'αντιροή με τη οργανική ουσία που τροφοδοτείται από την κορυφή. Η ψύξη γίνεται με ψυκτικές ύδατος τοποθετημένους κατά μήκος της στήλης. Η ταχύτητα της διεργασίας ρυθμίζεται μέσω της τροφοδοσίας του οξειδωτικού ή αναγωγικού αντιδρώντος.

Μετά όσα συζητήσαμε στα προηγούμενα κεφάλαια, τα οποία αναφέρονταν σε γενικές αρχές, θα αναπτύξουμε στα επόμενα μερικά ειδικότερα κεφάλαια και συγκεκριμένα.

- Την οξείδωση παραφινικών μοριών
- Την οξείδωση ναφθενικών μοριών
- Την οξείδωση αλκυλοαρωματικών ενώσεων

και - Την οξείδωση αλκοολών και αλδευδών

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από τις διεργασίες αυτές είναι πάρα πολλά γι'αυτό η συζήτηση θα περιορισθεί στα σημαντικότερα.

#### 4.2.5 Οξείδωση παραφινών

Η οξείδωση των παραφινών σε βιομηχανική κλίμακα βρίσκει εφαρμογή για την παραγωγή των εξής προϊόντων.

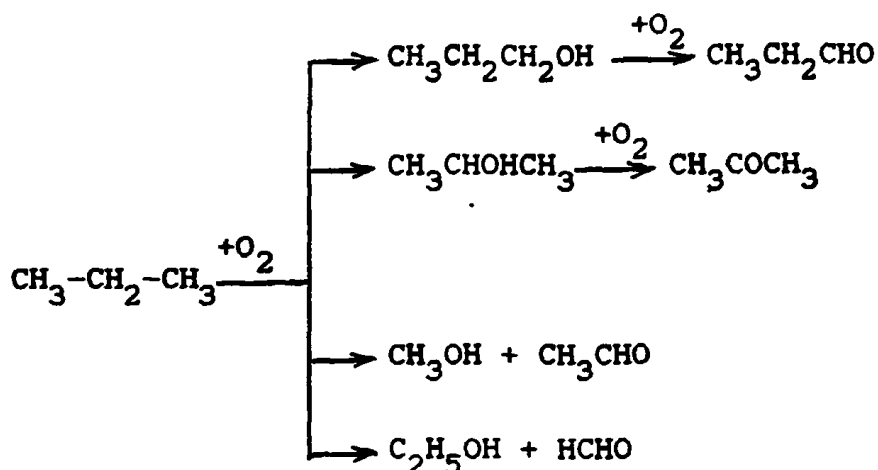
- Κατώτερων αλκοολών ή αλδευδών, κατόπιν οξείδωσης στην αέρια φάση.
- Ανώτερων αλκοολών ( $C_{10}-C_{20}$ ), κατόπιν οξείδωσης στην υγρή φάση.
- Καρβοξυλικών οξέων, με οξείδωση στην υγρή φάση.

#### Οξείδωση στην αέρια φάση κατωτέρων παραφινών προς αλκοόλες ή αλδεύδες

Οι κατώτερες παραφίνες οξειδώνονται ανάλογα με το μήκος της αλυσού. Έτσι, απουσία καταλυτών, το  $CH_4$  αρχίζει να οξειδώνεται σε  $420^{\circ}C$ , το  $C_2H_6$  σε  $285^{\circ}C$  και το  $C_3H_8$  σε  $270^{\circ}C$ . Αύξηση της πίεσης μειώνει την θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης. Π.χ. σε  $P=10$  MPa το  $CH_4$  αρχίζει να αντιδρά στους  $310^{\circ}C$ . Η οξείδωση είναι δυνατόν να προχωρήσει στην



διατήρηση ή διάσπαση της ανθρακικής αλύσου δίνοντας αντίστοιχα αλκοόλες ή αλδεύδες.



Το ποσοστό διάσπασης της αλύσου αυξάνει με την θερμοκρασία και την πίεση. Συνήθως τέτοιες οξειδώσεις εκτελούνται σε αβαθύ αυλωτό αδιαβατικό αντιδραστήρα σε  $P=0,7-2 \text{ MPa}$  και θερμοκρασία ανάλογα με τον υδρ/κα ( $T=250-350^\circ\text{C}$  για το  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $T=400^\circ\text{C}$  για  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ).

Μειονεκτήματα της διεργασίας είναι τα πολλά προϊόντα που λαμβάνονται και απαιτούν διαχωρισμό.

#### Οξείδωση ανώτερων παραφινών στην υγρά φάση προς αλκοόλες

Η οξείδωση παραφινών με  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  δίδει ανώτερες αλκοόλες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία των απορυπαντικών. Η οξείδωση γίνεται σε  $T=165-170^\circ\text{C}$  σε αντιδραστήρα φουσαλδων χρησιμοποιείται δε αέρας φτωχός σε οξυγόνο (3-4.5% κ.ο.κ.) παρουσία  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Το τελευταίο δεσμεύει τις σχηματιζόμενες αλκοόλες προς εστέρες ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω οξείδωσή τους.

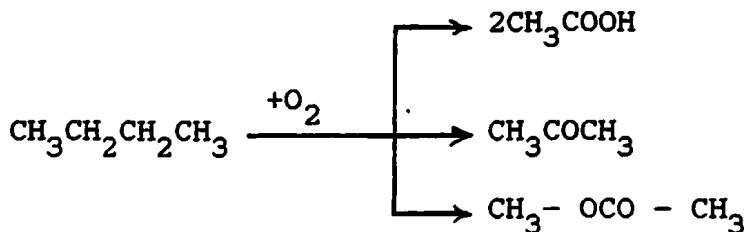


Ο παραγόμενος εστέρας διασπάται και το  $\text{H}_3\text{BO}_3$  επανακυκλώνεται στην διεργασία. Πάντως η μέθοδος έχει μικρή εμπορική αξία.

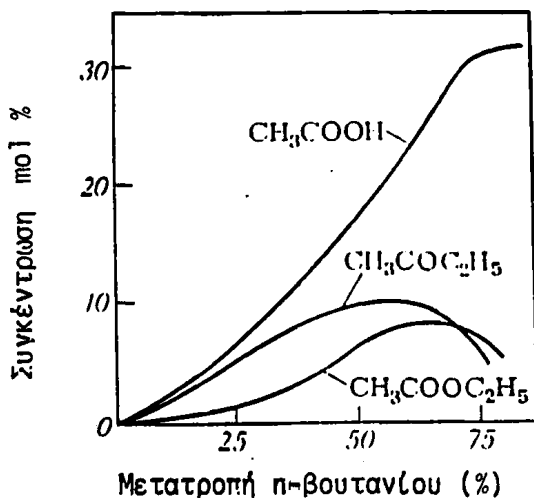


ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΤΩΤΕΡΩΝ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ ΠΡΟΣ ΟΞΕΑ

Η μέθοδος συνεπάγεται διάσπαση του δεσμού C-C και παραγωγή οξέων. Μια τυπική αντίδραση οξειδωσης π.χ. του βουτανίου, δίνει



Η % σύσταση του μίγματος εξαρτάται από το βαθμό μετατροπής (σχ.4-9)

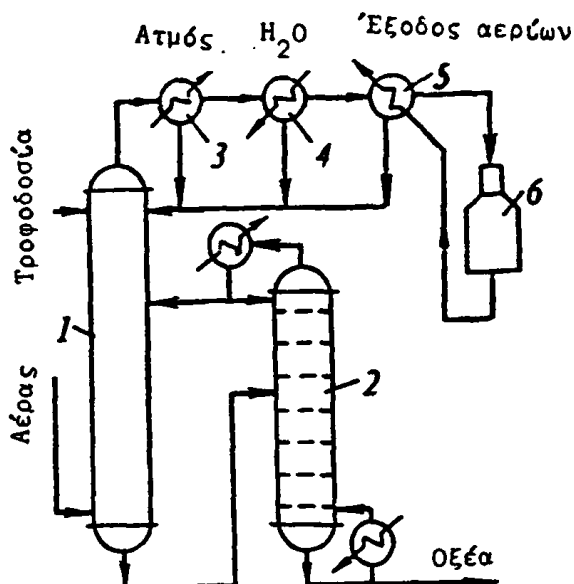


Σχ.4-9: % σύσταση του μίγματος προϊόντων οξειδωσης n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> στην υγρή φάση και T=145°C.

Το σχήμα αυτό δείχνει μέγιστο στην παραγωγή της κετόνης και του εστέρα και συνεχή αύξηση στην παραγωγή του CH<sub>3</sub>COOH. Αυτό σημαίνει ότι η κετόνη οξειδώνεται προς οξύ...και ο εστέρας διασπάται επίσης προς το ίδιο τελικό προϊόν.

Η οξειδωση του n-βουτανίου γίνεται με αέρα σε διάλυμα με οξικό οξύ, σε P=6 MPa και T=160-190°C. Με παρόμοιο τρόπο γίνεται και η οξειδωση του κλάσματος C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> της βενζίνης όπως φαίνεται στο διάγραμμα ροής του σχ.4-10. Τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι μίγμα οξέων (μυρμηγκικού, οξικού, προπανικού και ηλεκτρικού).





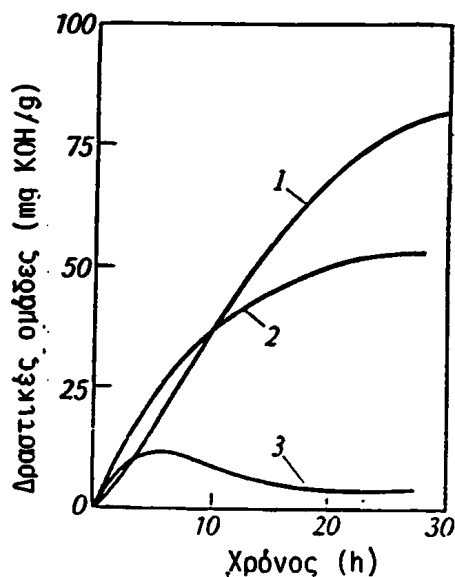
Σχ.4-10: Διάγραμμα ροής για την οξείδωση ελαφρών κλασμάτων βενζίνης. 1-στήλη αντιδραστήρα, 2-στήλη κλασμάτωσης, 3,4,5-θερμοεναλλάκτες, 6-εκτόνωση θερμών αερίων.

Στο διάγραμμα αυτό η τροφοδοσία και ο αέρας διοχετεύεται κατά αντιστροφή στην στήλη ψυσαλίδων (1) όπου συμβαίνει η αντίδραση σε  $T=170-200^{\circ}\text{C}$ . Η παραγόμενη θερμότητα απομακρύνεται με εξάτμιση των προιόντων και αντιδρώντων από το επάνω μέρος της στήλης. Από εκεί οδηγούνται σε σειρά θερμοεναλλακτών όπου παράγεται ατμός (3) και θερμό νερό (4). Κατόπιν εκτονώνονται (6) και το ψυχρό πλέον μίγμα ψύχει και συμπυκνώνει στον ψυκτήρα (5) το κλάσμα επανατροφοδοσίας. Το μίγμα των προιόντων από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα οδηγείται στην αποστακτική στήλη (2) όπου διαχωρίζεται και τα μεν προιόντα απομακρύνονται η δε ποσότητα που δεν αντέδρασε επαναδιοχετεύεται στον αντιδραστήρα.

#### ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΝΩΤΕΡΩΝ ΠΑΡΑΦΙΝΩΝ

Το μίγμα των ανωτέρων παραφινών περιέχει διάφορα μόρια και τα προιόντα οξείδωσης αυτού είναι επίσης ποικίλα, όπως αλκοόλες, καρβυλικές ενώσεις, οξεία και εστέρες (σχ.1-11)





Σχ.4-11: Τυπική μεταβολή όξινων (1) εστεροποιημένων (2) και καρβονυλικών ομάδων (3) κατά την αντίδραση οξείδωσης παραφίνης.

Έτσι π.χ. κατά την οξείδωση C<sub>30</sub> τα προϊόντα περιέχουν τα εξής περίπου κλάσματα

C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	5-10%	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	25-26%
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	3-5%	C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub>	15-20%
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	8-10%	> C <sub>20</sub>	20-25%

Τα κλάσματα C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> καταναλώνονται για παραγωγή απορυπαντικών ουσιών.

Ο αντιδραστήρας οξείδωσης και το γενικό διάγραμμα ροής είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιο με αυτό που φαίνεται στο σχήμα 4-10 για οξείδωση κατώτερων παραφινών. Συχνά πάντως για να διευκολυνθεί η διεργασία προστίθεται σαν καταλύτης KMnO<sub>4</sub> σε ποσοστό 0.2-0.3 % κ.β.

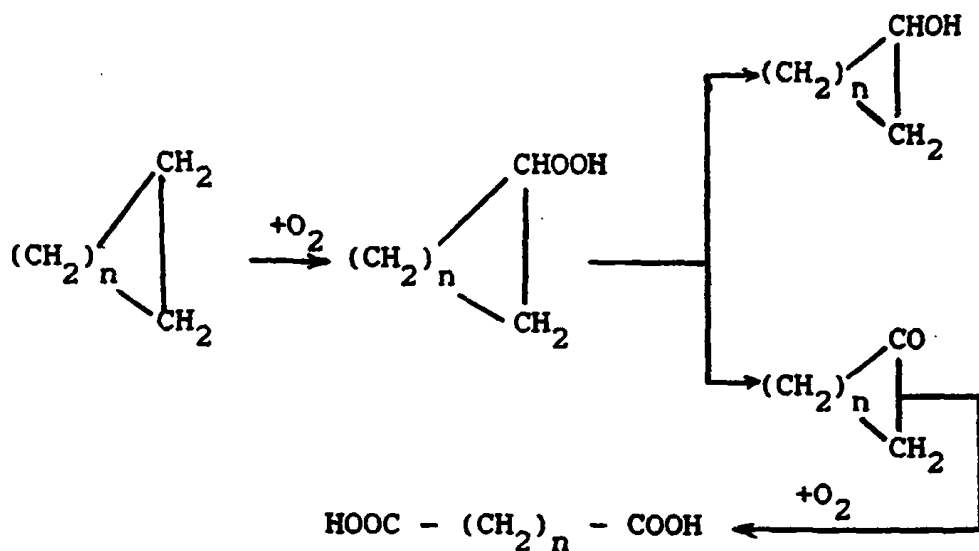
#### 4.2.6 Οξείδωση ναφθενίων

Η οξείδωση των ναφθενίων μοιάζει με αυτή των ολεφινών. Σε αέρια φάση και σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει εκτεταμένη διάσπαση της ανθρακικής αλυσού. Σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες και στην υγρή φάση υφίσταται βαθμιαία μετατροπή





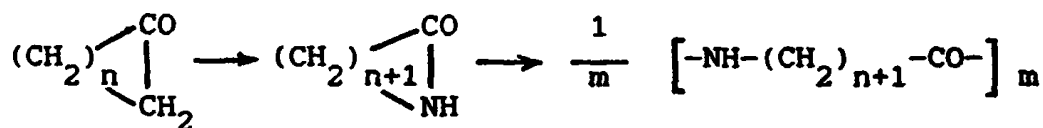
προς δι-καρβονικά οξέα.



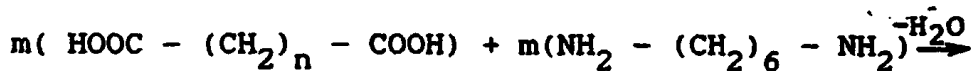
Η πρακτική σημασία αυτής της διεργασίας έγκειται στην παραγωγή:

- Κυκλοκετονών με C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> δακτύλιο
- α,ω δικαρβονικών οξέων επίσης με C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> άλυσσο.

Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται για παραγωγή σπουδαίων κατηγοριών πλαστικών, όπως το nylon. Για το σκοπό αυτό οι κετόνες μετατρέπονται σε λακτόνες οι οποίες στην συνέχεια πολυμερίζονται.



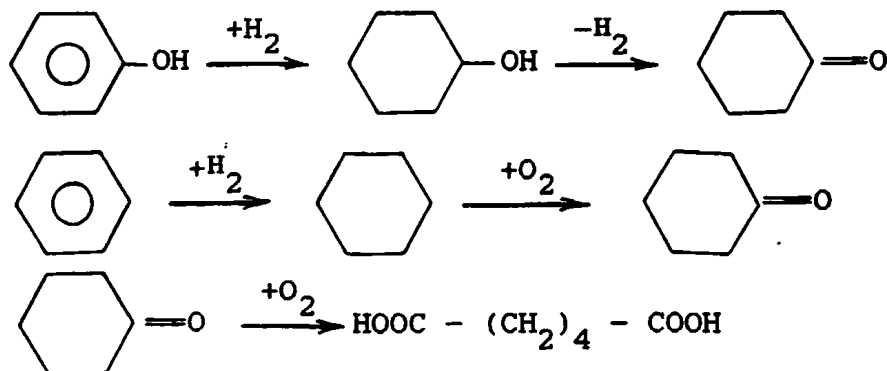
Εξάλλου τα δικαρβονικά οξέα συμπυκνώνονται με διαμίνες, κυρίως εξαμεθυλενοδιαμίνη.



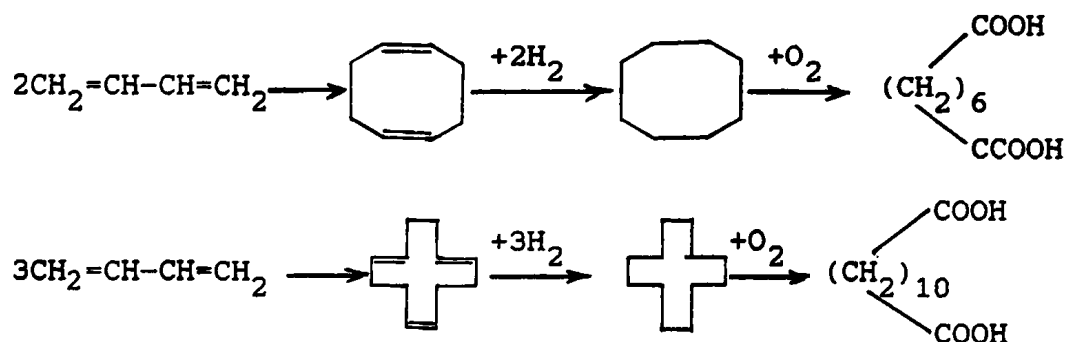
Από τα γνωστότερα προϊόντα που λαμβάνονται με παρόμοιες διαδικασίες είναι η κυκλοεξανόνη η οποία οξειδώνεται



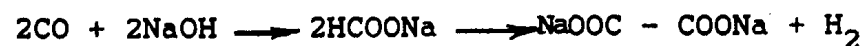
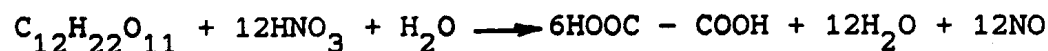
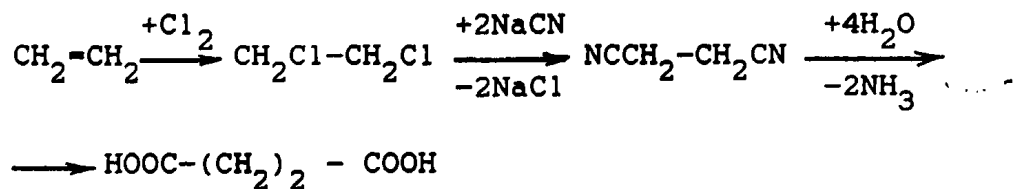
παραπέρα προς αδιπικό οξύ, πρώτη ύλη για το Nylon 6,6.



Το κυκλοοκτάνιο και το κυκλοδωδεκάνιο μπορούν να παρασκευασθούν με δι- ή τρι- ολιγο-πολυμερισμό του βουταδιενίου με καταλύτες τύπου Ziegler-Natta ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_4$ ) που με οξειδωση δίνουν το οκταδιενικό και δωδεκαδιενικό οξύ αντίστοιχα:

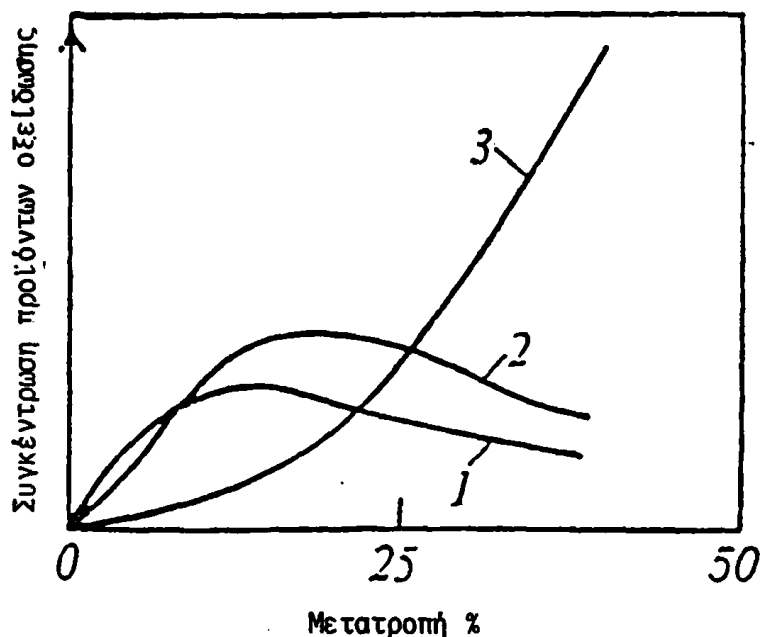


Τα κατώτερα δикаρβονικά οξέα λαμβάνονται με διαφορετικές μεθόδους που μπορούν να αναζητηθούν στην σχετική βιβλιογραφία. Π.χ. το ηλεκτρικό και το οξαλικό οξύ παρασκευάζεται από αιθυλένιο και χλωκίζη ή CO αντίστοιχα.



Μονάδες οξειδωσης ναφθενίων προς αλκοόλες και κετόνες

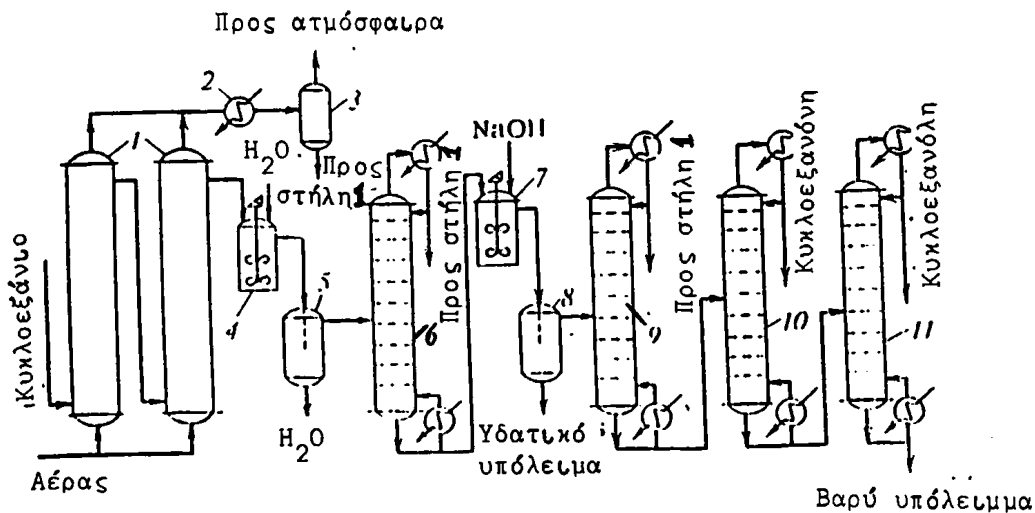
Η οξείδωση των ναφθενίων γίνεται στην υγρή φάση σε 120-200°C με ή χωρίς καταλύτη, υπό πίεση ώστε το αντιδρόν μίγμα να παραμένει στην υγρή φάση. Τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι μια αλκοόλη και η αντίστοιχη κετόνη σε αναλογία 2:3 καθώς και διάφορα άλλα παραπροϊόντα (εστέρες, λακτόνες κ.λ.π.). Η μεταβολή της συγκέντρωσης του ναφθενίου φαίνεται στο σχ.4-12, όπου η συγκέντρωση της αλκοόλης και της κετόνης δείχνουν μέγιστο, ενώ το προϊόν τελικής οξείδωσης είναι το αντίστοιχο οξύ. Ικανοποιητική παραγωγή των ενδιαμέσων λαμβάνεται σε μικρές μετατροπές.



Σχ.4-12: Μεταβολές της συγκέντρωσης των προϊόντων οξείδωσης του κυκλοεξανίου. 1-κυκλοεξανόλη, 2-κυκλοεξανόνη, 3-οξέα.

Στο σχ. 4-13 φαίνεται το διάγραμμα μια μονάδας οξείδωσης κυκλοεξανίου στα παραπάνω προϊόντα





Σχ.4-13: Διάγραμμα ροής σε μονάδα οξειδωσης κυκλοεξανόλου σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη. 1- στήλες οξειδωσης, 2- ψυκτικές, 3,5,8- διαχωριστήρες, 4,7- αναμικτήρες, 6,9,10,11- στήλες κλασμάτωσης (απόσταξης).

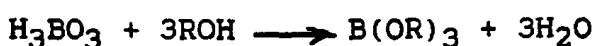
Ο αντιδραστήρας οξειδωσης είναι μια συστοιχία από στήλες φασαλίδων σε σειρά, που λειτουργούν υπό  $T=120-160^{\circ}\text{C}$  και  $P=1-2\text{ MPa}$ , περιέχουν δε συχνά άλατα του κοβαλτίου σαν καταλύτη. Για να υπάρξει υψηλή εκλεκτικότητα στην παραγωγή αλκοόλης και κετόνης, η μετατροπή σε κάθε στήλη παραμένει χαμηλή (4-5%), αλλά με ανακύκλωση του αντιδρώντος φθάνει το 80%.

Οι στήλες τροφοδοτούνται η κάθε μια χωριστά με αέρα ενώ η θερμότητα απομακρύνεται με εξάτμιση μέρους του κυκλοεξανόλου που ψύχεται (2) διαχωρίζεται από τον αέρα (3) και επανακυκλώνεται. Το μίγμα των προϊόντων εκπλύνεται με νερό (4) για να απομακρυνθούν τα κατώτερα οξέα, και η υδατική φάση διαχωρίζεται (5) από την οργανική που οδηγείται στην στήλη απόσταξης (6) όπου απόσταζει το μεγαλύτερο μέρος του κυκλοεξανόλου και επανακυκλώνεται. Το μίγμα προϊόντων εκπλύνεται σε συστοιχία αναδευομένων δοχείων με  $\text{NaOH}$  (7) οπότε απομακρύνονται οι εστέρες και οι λακτόνες. Το οργανικό μίγμα οδηγείται κατόπιν σε σειρά αποστακτικών στηλών όπου

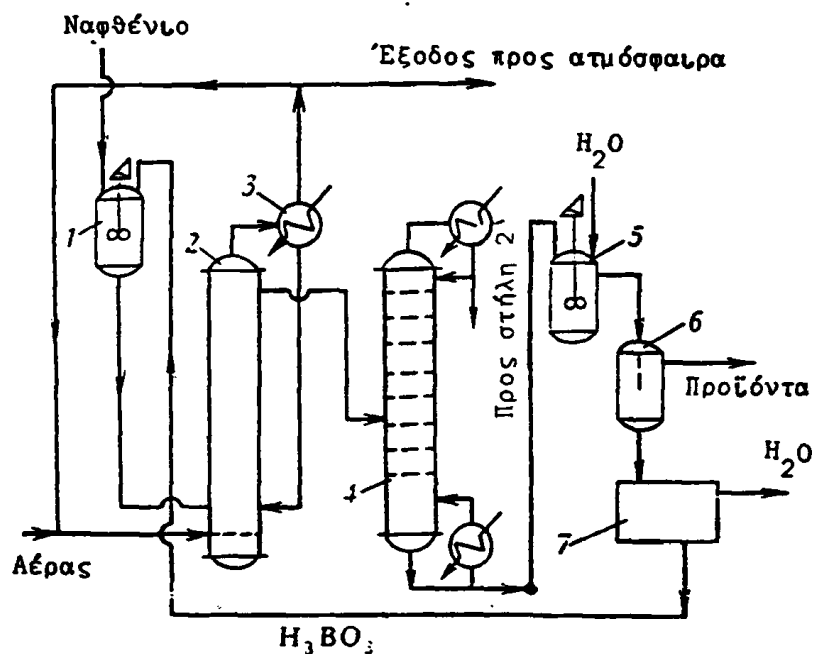


διαχωρίζονται διαδοχικά το κυκλοεξάνιο (επανακυκλώνεται) η κετόνη και η αλκοόλη.

Η μέθοδος πάντως αυτή παρουσιάζει μικρή εκλεκτικότητα, ιδίως για C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ναφθένια. Στην περίπτωση αυτή, και εφ' όσον το απαιτούμενο προϊόν είναι μόνο η αλκοόλη, είναι δυνατό με την προσθήκη H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> η αναλογία αλκοόλης : κετόνης να φθάσει 9 : 1 σε 30-35% μετατροπή και 90% εκλεκτικότητα ολικά ως προς το μίγμα. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή, όπως και στην περίπτωση των παραφινών, το βορικό οξύ δεσμεύει την πρωταρχικά σχηματιζόμενη αλκοόλη, εμποδίζοντας την περαιτέρω οξείδωσή της.



Ο παραγόμενος εστέρας υδρολύεται και το H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> επανακυκλώνεται. Το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας οξείδωσης κυκλοδεκανίου φαίνεται στο σχήμα 4-14.

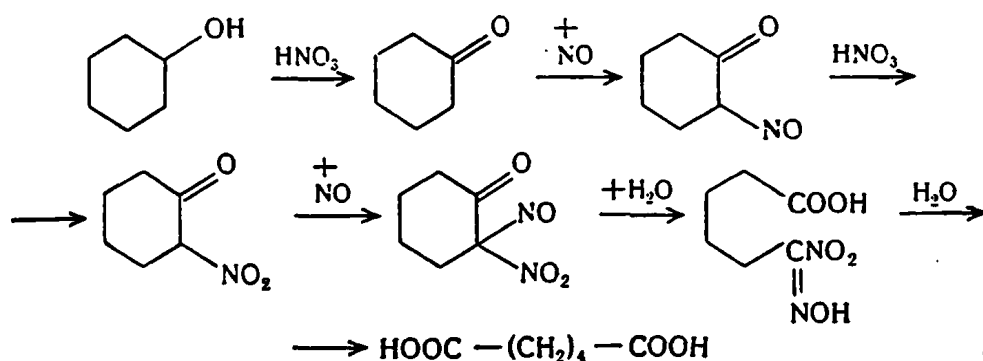


Σχ.4-14: Διάγραμμα ροής για την οξείδωση κυκλοδεκανίου παρουσία H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. 1- αναμικτήρας, 2- στήλη οξείδωσης, 3- ψυκτήρας, 4- στήλη απόσταξης, 5- μονάδα υδρόλυσης, 6- διαχωριστήρας, 7- μονάδα ανάκτησης H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.



Μονάδες οξειδωσης ναφθενίων προς οξέα

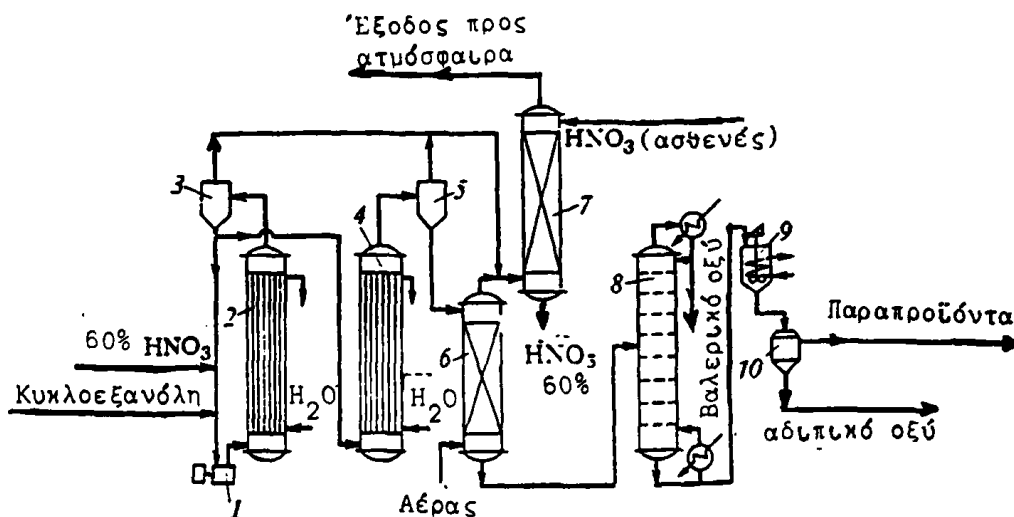
Όπως φαίνεται από το σχήμα 4-12, η οξειδωση ναφθενίων προχωρεί προς οξέα. Λόγω όμως του σχηματισμού CO<sub>2</sub> η εκλεκτικότητα φθάνει μόνο 40-50%. Για να αυξηθεί ακριβώς η παραγωγή τέτοιων οξέων έχει επινοηθεί μια μέθοδος οξειδωσης σε δύο στάδια: Αρχικά οξειδωση σε μίγμα αλκοόλης-κετόνης όπως περιγράψαμε προηγούμενα και στην συνέχεια οξειδωση αυτών με HNO<sub>3</sub> προς το δικαρβονικό οξύ. Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως στην παραγωγή αδιπικού οξέως από κυκλοεξάνιο, οι δε διαδοχικές χημικές μετατροπές έχουν ως εξής:



Η κατανάλωση του HNO<sub>3</sub> φθάνει 2,3 moles ανα mole κυκλοεξανόλης. Ως καταλύτης που αυξάνει την ταχύτητα μετατροπής χρησιμοποιείται μίγμα αλάτων του χαλκού και του βαναδίου σε ποσοστό 0,07% της κυκλοεξανόλης. Ο χαλκός δεσμεύει το παραγόμενο οξειδιο του αζώτου ενώ το βανάδιο επιταχύνει την κύρια αντίδραση. Η όλη διαδικασία εκτελείται συχνά σε δύο περιοχές θερμοκρασίας, 60-80 °C για το στάδιο οξειδωσης και 100-120 °C για το στάδιο υδρόλυσης σε δύο χωριστούς χημικούς αντιδραστήρες (σχ.4-15).

Στο πρώτο αντιδραστήρα (2) (αναδευόμενο δοχείο ή αυλωτό) ο οποίος λειτουργεί υπό P=3-5 atm γίνεται η κατ'ευθείαν επαφή της αλκοόλης με 60% HNO<sub>3</sub> και τα επανακυκλούμενα προϊόντα οξειδωσης. Η διεργασία είναι ισχυρά εξώθερμη και χρειάζεται ισχυρή ψύξη. Τα παραγόμενα οξείδια του αζώτου μαζί με το οξειδωμένο μίγμα διοχετεύονται στον





Σχ.4-15: Διάγραμμα ροής για την οξείδωση κυκλοεξανόλης προς αδιπικό οξύ με HNO<sub>3</sub>. 1- αντλία, 2,4- αντιδραστήρας, 3,5- διαχωριστήρας υγρών-αερίων, 6,7- στήλες απορόφησης, 8- στήλη απόσταξης υπό κενό, 9- μονάδα κρυστάλλωσης, 10- κεντρόφυγος διαχωριστήρας.

διαχωριστήρα (3). Τα οξείδια του αζώτου φεύγουν προς την μονάδα απορόφησης (7) όπου με την προσθήκη νέας ποσότητας καθαρού HNO<sub>3</sub> αποκτούν την επιθυμητή συγκέντρωση (60%) και επανακυκλώνονται. Το μεγαλύτερο ποσοστό των οξειδωμένων προϊόντων επανακυκλώνεται, ενώ το υπόλοιπο διοχετεύεται στον αντιδραστήρα(4), όπου συμπληρώνεται η οξείδωση, διαχωρίζονται τα οξείδια του αζώτου (5) και (6) με έκπλυση, και το μίγμα αποστάζει στην στήλη(8), όπου διαχωρίζεται Βαλερικό οξύ (HOOC-(CH<sub>2</sub>)-COOH) και το παραμένον αδιπικό οξύ κρυσταλλώνεται (9) και διαχωρίζεται (10) από διάφορα παραπροϊόντα.

Σημειώνουμε τέλος ότι η κατ'ευθείαν οξείδωση του κυκλοεξανίου σε αδιπικό οξύ σε ένα βήμα μπορεί να γίνει με αέρα σε διάλυμα οξεικού οξέος 80-100°C και παρουσία καταλύτη Co<sup>+3</sup>, με ενισχυτικό του καταλύτη CH<sub>3</sub>CHO η CH<sub>3</sub>-CO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ο ρόλος των τελευταίων είναι να σχηματίζουν κατόπιν οξείδωσης οξικό οξύ το οποίο κρατά το Co σε βαθμίδα οξείδωσης τρία

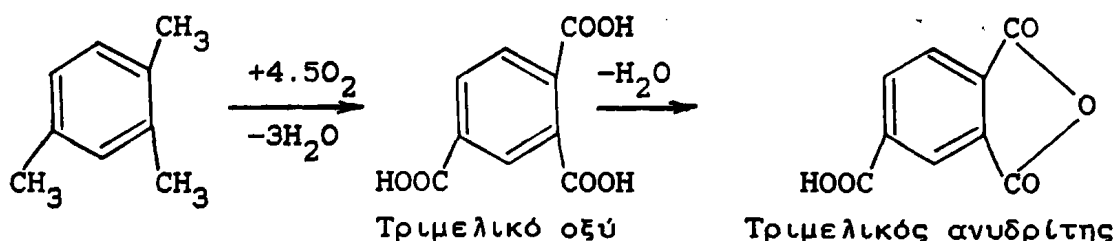
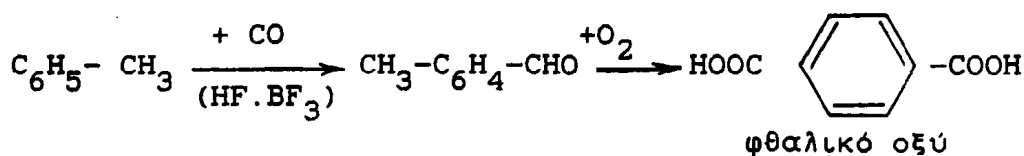
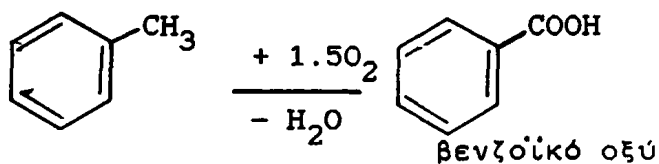


Η διαδικασία αυτή παρουσιάζει 80-90% μετατροπή και 70-75% εκλεκτικότητα και εκτελείται σε στήλη φουσαλδων με υποβοηθητικές μονάδες διαχωρισμού κ.λ.π. σαν αυτή που αναφέραμε πιο πάνω στην οξείδωση με νιτρικό οξύ.

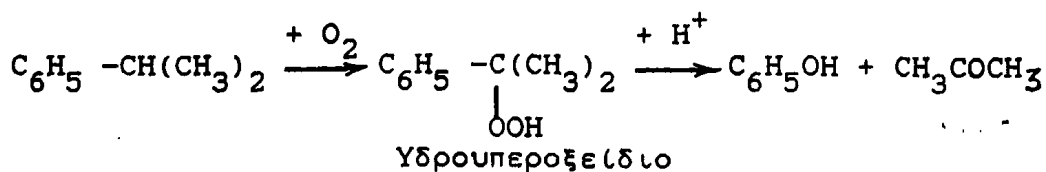


4.2.7 Οξειδωση αλκυλοαρωματικών ενώσεων-Παραγωγή τερεφθαλικού οξέος - Οξειδωση κουμενίου.

Η οξειδωση των αλκυλοαρωματικών ενώσεων προχωρεί προς τελικά προϊόντα ανάλογα με το οξειδούμενο αλκύλιο. Αν αυτό είναι μεθύλιο, τότε τα τελικά προϊόντα είναι αρωματικά οξέα π.χ. βενζοϊκό ή φθαλικό οξύ κ.λ.π.



Αν το οξειδούμενο αλκύλιο είναι ισοπροπυλομάδα, τότε το προϊόν, γνωστό ως κουμένιο, οξειδώνεται σε υδρο-υπεροξειδίο που στη συνέχεια μπορεί να διασπασθεί προς ακετόνη και φαινόλη.



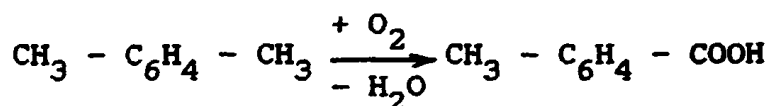
Θα εξετάσουμε κάπως λεπτομερέστερα την οξειδωση των μεθυλοβενζολίων και κατόπιν του κουμενίου.



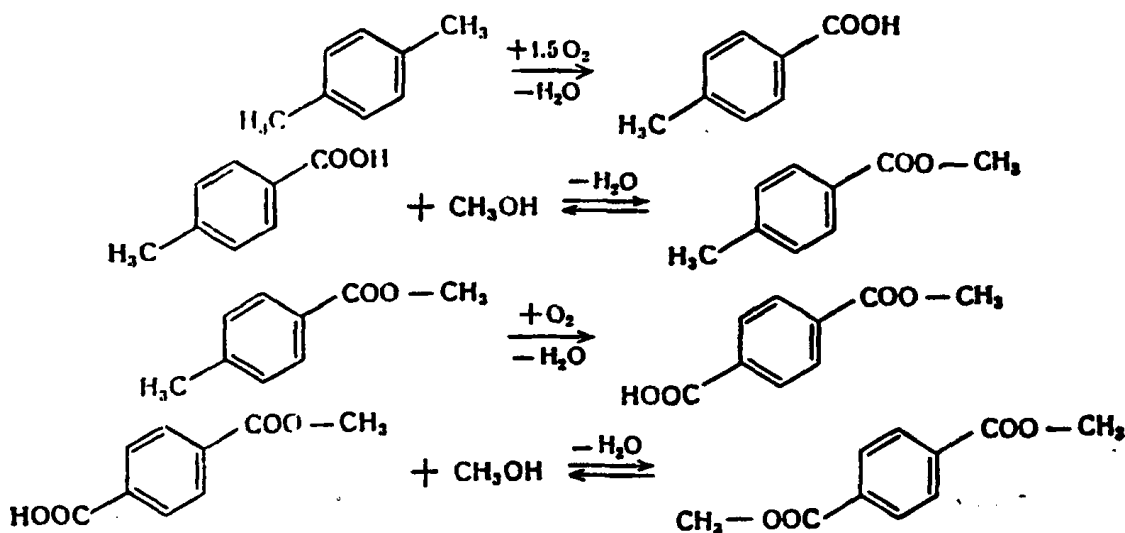


Οξειδωση μεθοβενζολίων

Η οξειδωση των μεθυλοβενζολίων γίνεται με τις μεθόδους που αναφέραμε στα προηγούμενα, δηλαδή στην υγρή φάση σε στήλη φουσαλιδων με ρεύμα αερα, υπό πίεση και προϋποθέτει συχνά ως καταλύτες άλατα του κοβαλτίου. Το τολουόλιο οξειδώνεται προς βενζοϊκό οξύ σε T=100-150 °C ενώ τα ξυλόλια δίδουν μόνο-καρβοξυλικά οξέα

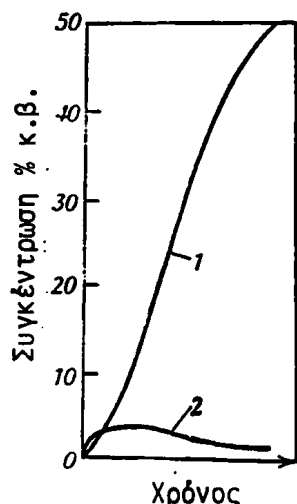


Κάτω από δραστικότερες συνθήκες (T= 260-280 °C, P= 7MPa) οξειδώνεται και η δεύτερη μεθυλομάδα αλλά η ολική μετατροπή σε δι-καρβονικό οξύ φθάνει μόνο 50-60%. Αυτό συμβαίνει επειδή η σχηματισθείσα καρβοξυλομάδα ανενεργοποιεί την μεθυλομάδα. Η εστεροποίηση όμως της πρώτης επιτρέπει την οξειδωση της δεύτερης σύμφωνα με την πορεία



Στο σχήμα 4-16 φαίνεται η τυπική καμπύλη συσσώρευσης των προϊόντων οξειδωσης τολουολίου.

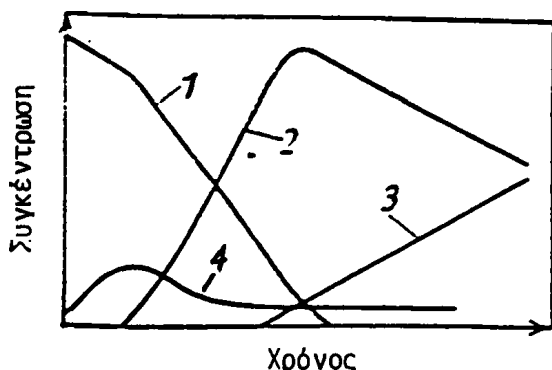




Σχ.4-16: Καμπύλες συσσώρευσης προϊόντων οξειδωσης του τολουόλιου 1- βενζοϊκό οξύ, 2- βενζαλδεΐδη.

Η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται όταν φθάσει 50-60% και το μέγιστο αυτό μετατίθεται στα δεξιά με αύξηση της θερμοκρασίας. Ο καταλύτης προστίθεται σε ποσοστό 0,05-0,2 % η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι 120-200 °C, η δε πίεση 2-15 atm.

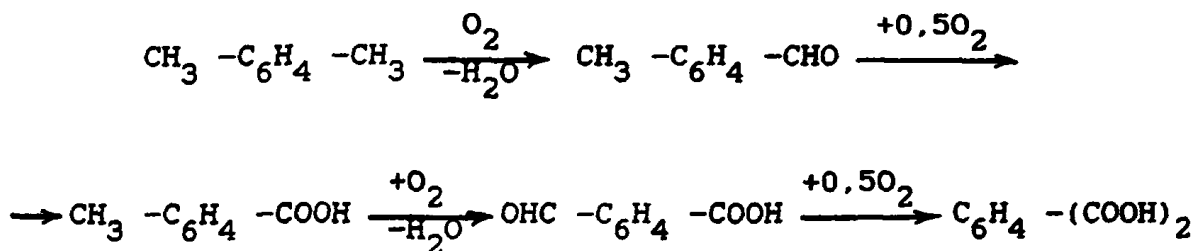
Σχετικά με την δυσκολία οξειδωσης των πολυμεθυλοαρωματικών ενώσεων, αυτή έχει αντιμετωπιστεί με την χρήση οξικού οξέως σαν διαλύτη. Χρησιμοποιούνται επίσης καταλύτες κοβαλτίου-μαγγανίου με προωθητή NaBr. Στο σχήμα 4-17 φαίνεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων προϊόντων



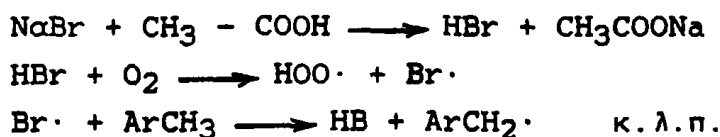
Σχ.4-17: Καμπύλες συσσώρευσης προϊόντων οξειδωσης ξυλολίου με καταλύτη Co-Mn-NaBr: 1- ξυλόλια, 2- τολουολικά οξέα, 3- φθαλικά οξέα, 4- αλδεΐδες.



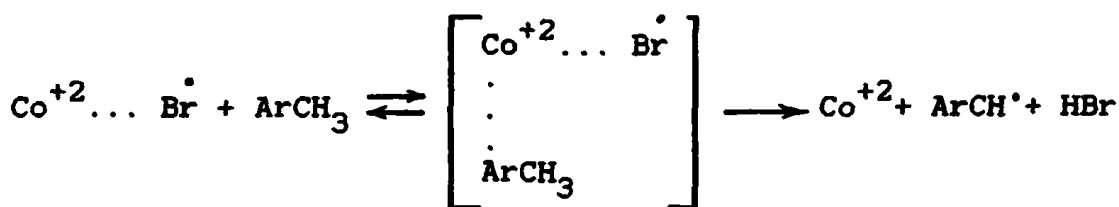
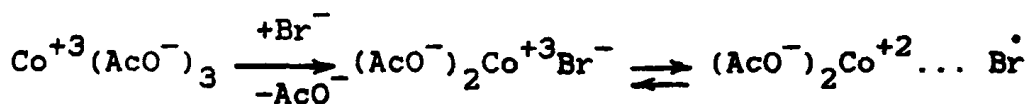
οξειδωσης ξυλολλου. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η οξειδωση της δεύτερης μεθυλομάδας αρχίζει αφού οξειδωθεί πλήρως η πρώτη, και μάλιστα προχωρεί με βραδύτερο ρυθμό. Αναλυτικά έχουμε:



Η δράση του βρωμιούχου καταλύτη δεν έχει πλήρως διευκρινισθεί. Μια γνώμη είναι ότι προωθεί την εξής αλυσωτή αντίδραση:

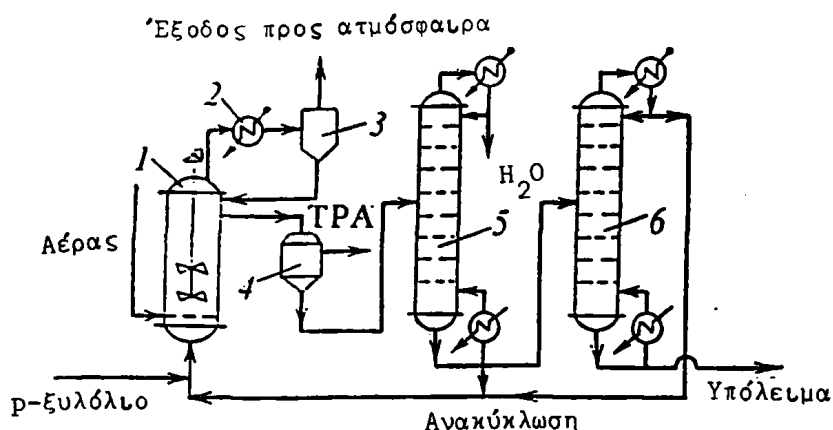


Μια άλλη άποψη δέχεται ότι ο καταλύτης δρα σαν μεικτό άλας του κοβαλτίου ενεργοποιώντας όπως παραπάνω το αδρανές μεθύλιο:



Σήμερα αυτή η μέθοδος παραγωγής δικαρβονικών οξέων έχει υποκαταστήσει την μέθοδο των πολλαπλών βημάτων με εστεροποίηση. Η τεχνολογική διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 4-18



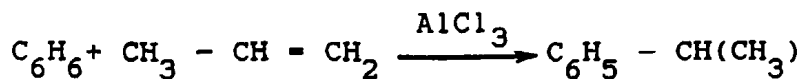


**Σχ.4-18:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή τερεφθαλικού οξέως: 1- αντιδραστήρας, 2- ψυκτήρας, 3- διαχωριστήρας, 4- φυγόκεντρος, 5- στήλη απόσταξης, 6- στήλη επαναπόκτησης οξικού οξέως.

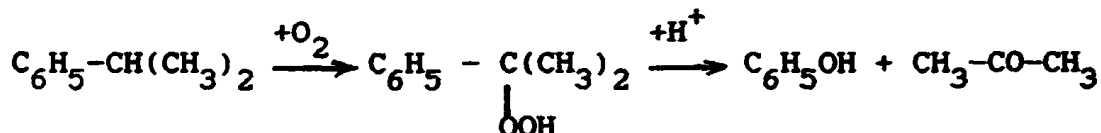
Ο αντιδραστήρας (1) είναι μια στήλη φουσαλιδων ή αναδευόμενο δοχείο, που λειτουργεί σε  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $P=4\text{MPa}$  περιέχει δε τον υδρογονάνθρακα, οξικό οξύ και τον καταλύτη. Το σχηματιζόμενο νερό επιβραδύνει την πορεία και πρέπει να απομακρύνεται ενώ οι απώλειες σε οξικό οξύ και καταλύτη αναπληρώνονται με νέα τροφοδοσία. Η παραγόμενη θερμότητα απομακρύνεται με εξάτμιση μέρους του μίγματος υδρ/κα-οξικού οξέως- $\text{H}_2\text{O}$ , το οποίο ψύχεται (2) και διαχωρίζεται (3) για επανακύκλωση. Το αιώρημα του τερεφθαλικού οξέως σε οξικό διαχωρίζεται με φιλτράρισμα ή φυγοκέντριση, εκπλύνεται με νέο οξικό οξύ και στέλνεται για καθαρισμό. Το νερό αποστάζει στην στήλη 5, ενώ το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και ο διαλυμένος καταλύτης επιστρέφει στον αντιδραστήρα, αφού διέλθει και από μια δεύτερη στήλη για απομάκρυνση ρητινωδών προσμίξεων.

**Οξείδωση κουμηνίου**

Το κουμένιο είναι μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας. Συντίθεται σε μεγάλη κλίμακα με αλκυλίωση του βενζολίου με προπυλένιο

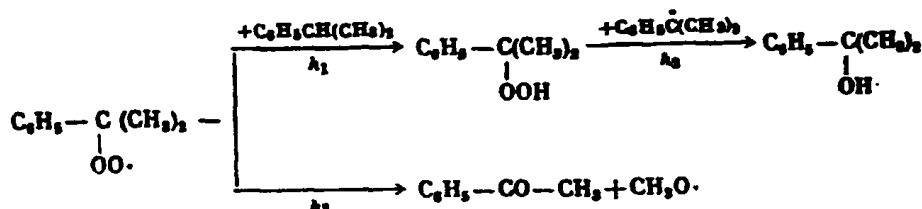


και καταναλώνεται κυρίως είτε μέσω αφυδρογόνωσης στην παραγωγή μεθυλοπροπυλίου  $C_6H_5 - C(CH_3) = CH_2$ , ένα μονομερές για παραγωγή πολυμερών, είτε μέσω οξειδωσης στην παραγωγή υδρο-υπεροξειδίου το οποίο διασπάται στην συνέχεια σε όξινο περιβάλλον προς φαινόλη και ακετόνη.

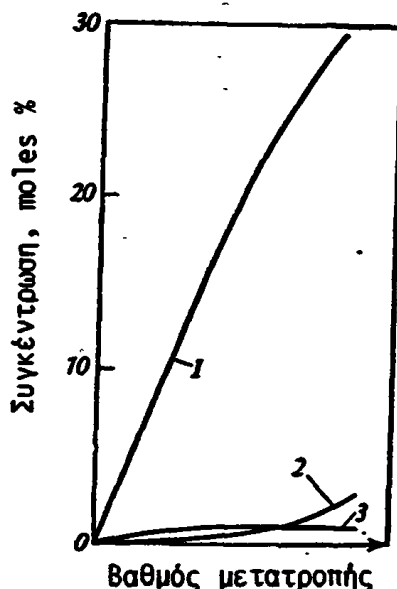


θα αναφερθούμε στην τελευταία αυτή αντίδραση λεπτομερέστερα.

Το πρώτο στάδιο της οξειδωσης προχωρεί με αλυσωτό μηχανισμό, ενώ ύπαρξη ιχνών φαινολών, ολεφινών και θειούχων ενώσεων επιβραδύνει την πορεία. Προσθήκη μικρών ποσοτήτων υπεροξειδίων η μεταλλικού χαλκού μειώνουν την ανασταλτική πορεία των παραπάνω δηλητηρίων. Παραπροϊόντα είναι η διμεθυλ-φαινυλο-καρβινόλη και η ακετοφαινόνη



Στο σχ.4-19 φαίνεται η συσσώρευση των προϊόντων της παραπάνω αντίδραση.

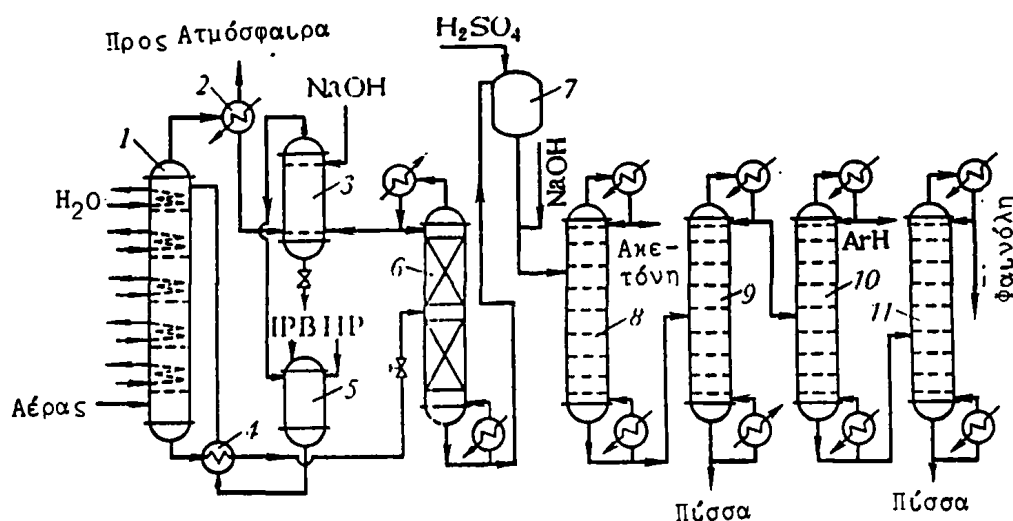


Σχ.4-19: Καμπύλη συσσώρευσης προϊόντων κατά την οξείδωση του ισο-προπυλο-βενζολίου: 1- ισοπροπυλοβενζόλιο, 2- διμεθυλο-φαινυλο-καρβινόλη, 3- ακετοφαινόνη.



Το στάδιο οξειδωσης εκτελείται σε στήλη με δίσκους και κατ'αντιροή τροφοδοσία του υδρ/κα και του οξειδωτικού (αέρας). Για απομάκρυνση της θερμοκρασίας υπάρχουν εσωτερικά κυκλώματα ψύξης. Η πίεση λειτουργίας είναι 0,3-0,5 MPa και η θερμοκρασία 100-120 °C. Το στάδιο της όξινης διάσπασης του σχηματισθέντος υπεροξειδίου προχωρεί γρήγορα και σε βαθμό 100% παρουσία 0,05-1% κ.β. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε 50-60°C. Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη (480 kcal/mol) και γι'αυτό το προς διάσπαση υδροϋπεροξείδιο αντιδρά αραιωμένο με μέρος των προϊόντων.

Το τεχνολογικό διάγραμμα ροής φαίνεται στο σχ.4-20.



**Σχ.4-20:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή φαινόλης και ακετόνης με οξειδωση του κουμενίου: 1- Στήλη οξειδωσης, 2,4- ψυκτήρας, 3- μονάδα έκπλυσης-απορόφησης, 5- εξισορροπητής, 6,8,9,10,11- στήλες κλασμάτωσης, 7- μονάδα όξινης διάσπασης.

Η οξειδωση γίνεται στην στήλη 1 που φέρει δίσκους και εσωτερικά κυκλώματα ψύξης. Η θερμοκρασία στην κορυφή είναι 120 °C. Το ισοπροπυλοβενζόλιο (IPB) τροφοδοτείται αφού εμπλουτισθεί ελαφρά με υδρο-υπεροξείδιο (HP). Η τροφοδοσία αυτή θερμαίνεται (4) και οδηγείται στο επάνω μέρος της στήλης. Ο αέρας εισέρχεται από το κάτω μέρος παρασύρεται



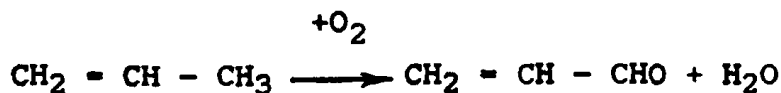
μέρος των πτητικών προϊόντων που συμπυκνώνονται (2) και εκπλύνονται με NaOH (3) για απομάκρυνση του HCOOH. Ο υδρογονάνθρακας οδηγείται στο δοχείο εξισορρόπησης (5) και στη συνέχεια στην τροφοδοσία ενώ το υπεροξειδίο που σχηματίζεται σε ποσοστό έως 30% στην στήλη απόσταξης (6). Στην στήλη αυτή, η οποία λειτουργεί υπό ελαττωμένη πίεση για να μην διασπασθεί το υπεροξειδίο, διαχωρίζεται το ισοπροπυλοβενζόλιο που επιστρέφει στο δοχείο (3) και ανακυκλώνεται, το δε υδροξυπεροξειδίο οδηγείται στην μονάδα όξινης διάσπασης (7) η οποία ψύχεται είτε εξωτερικά με νερό είτε εσωτερικά με τα προϊόντα διάσπασης. Στη συνέχεια το μίγμα εισέρχεται σε μια συστοιχία στηλών απόσταξης, στην πρώτη από τις οποίες αποστάζει η ακετόνη (8). Κατόπιν απομακρύνονται διάφορες φαινολικές ρητίνες (9), το σχηματισθέν σαν παραπροϊόν μεθυλοστυρόλιο (10) και τελικά φαινόλη (11).

Τελειώνοντας αυτό το κεφάλαιο της σε ομογενή (υγρή) φάση οξειδωσης των υδρ/κων σημειώνουμε ότι υπάρχουν πολλές επί μέρους βιομηχανικές διαδικασίες οι οποίες είναι πολύ σημαντικές τόσο από άποψη προϊόντων όσο και από άποψη τεχνολογίας, όπως π.χ. η παραγωγή οξικού οξέος και οξικού ανυδρίτη από ακεταλδεύδη και στις οποίες δεν αναφερθήκαμε. Λεπτομέρειες γι' αυτές καθώς και για άλλες σχετικές διεργασίες, μπορεί ο αναγνώστης να βρει στην σχετική ειδική βιβλιογραφία.

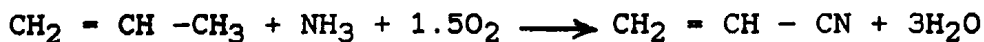
#### 4.3 Ετερογενής καταλυτική οξείδωση

Η ετερογενής καταλυτική οξείδωση των υδρ/κων αναφέρεται κυρίως σε τέσσερες κατηγορίες οργανικών μετατροπών:

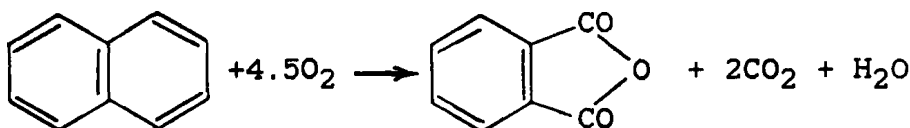
1. Την οξείδωση ολεφινών σε αλδεύδες, χωρίς διάσπαση του διπλού δεσμού. Τυπική αντίδραση είναι η οξείδωση του προπενίου προς ακρολεΐνη



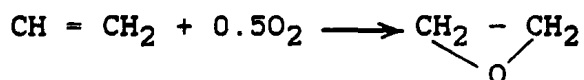
2. Την αμμοξείδωση των ενώσεων αυτών προς νιτρίλια, χωρίς διάσπαση πάντα του διπλού δεσμού. Τυπική αντίδραση η αμμοξείδωση του προπενίου προς ακρυλονιτρίλιο



3. Την οξείδωση αρωματικών ουσιών με σχηματισμό εσωτερικού ανυδρίτη. Τυπικό παράδειγμα είναι η οξείδωση του ναφθαλενίου προς φθαλικό ανυδρίτη



4. Την κατ'ευθείαν σύνθεση του αιθυλενοξειδίου



Προτού εξετάσουμε τις περιπτώσεις αυτές χωριστά θα αναφερθούμε σε μερικές γενικές αρχές που ισχύουν για όλα τα παραπάνω, ή παρόμοια με αυτά, συστήματα.

#### 4.3.1 Καταλύτες και μηχανισμός

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τις μερικές οξειδώσεις των ακόρεστων οργανικών μορίων ανήκουν στις ακόλουθες κατηγορίες:

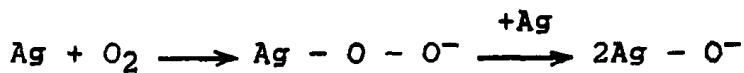
1. Μέταλλα, όπως Cu και Ag από τα οποία το πρώτο δρά σαν οξειδίο. Αντίθετα τα μέταλλα Pt και Pd οδηγούν σε πλήρη οξείδωση των μορίων προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.
2. Οξειδία στοιχείων μετάπτωσης, όπως CuO, Cu<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> κ.λ.π.
3. Μίγματα οξειδίων στοιχείων μετάπτωσης και μη, όπως ZnO.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO.WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MoO<sub>3</sub> όπου συχνά τα δύο οξειδία βρίσκονται σε διαφορετική φάση.



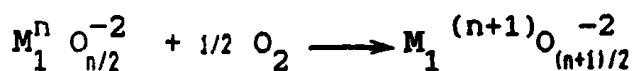


Η μορφή των καταλυτών είναι ρηνίσματα, πλέγματα (Cu), ή κόκκοι που περιέχουν την δραστική φάση σε διάφορα υποστρώματα και με διάφορους ενισχυτές.

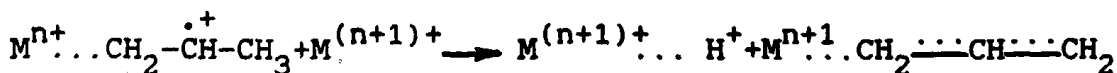
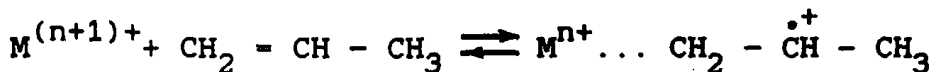
Ο μηχανισμός μερικής οξειδωσης προχωρεί με προσρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη συχνά υπό μορφή ατόμων



Συχνά η προσρόφηση αυτή επιφέρει μόνιμη αλλαγή στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως στην περίπτωση του χαλκού ο οποίος οξειδώνεται επιφανειακά προς Cu<sub>2</sub>O ή CuO. Πολύ συχνά ή επιφάνεια υφίσταται συνεχείς κύκλους προσρόφησης και εκρόφησης οξυγόνου, δηλαδή οξειδώνεται και ανάγεται περιοδικά με την βοήθεια βέβαια κάποιου οργανικού μέσου.

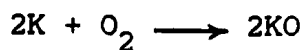
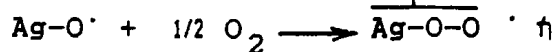
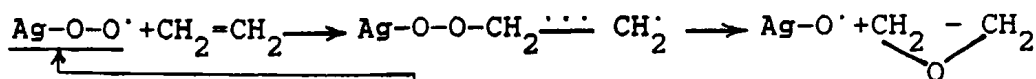


Οι υδρογονάνθρακες προσροφώνται ασθενώς στα μέταλλα και πιο ισχυρά στα οξειδία. Η προσρόφηση τους συνοδεύεται συχνά από διάσπαση ενός ατόμου υδρογόνου και σχηματισμό ρίζας ενώ φορτίο μεταφέρεται συχνά από το οργανικό μόριο στον καταλύτη



Σήμερα πιστεύεται γενικά ότι η μερική οξειδωση οργανικών μορίων προχωρεί μέσω συνεχών κύκλων οξειδωσης και αναγωγής της επιφάνειας του καταλύτη.





όπου K = καταλύτης. Ο μηχανισμός αυτός συνεχών κύκλων οξειδωσης και αναγωγής ονομάζεται μηχανισμός Mars-van Krevelen, από τα ονόματα των Ολλανδών ερευνητών οι οποίοι τον παρατήρησαν και τον ανέλυσαν στην περίπτωση της οξειδωσης του ναφθαλενίου προς φθαλικό ανυδρίτη. Λεπτομέρειες για την περίπτωση αυτή θα εξετάσουμε στο αντίστοιχο κεφάλαιο που ακολουθεί.

Στον πίνακα 4-1 φαίνονται οι σημαντικότερες βιομηχανικές οξειδώσεις που γίνονται με την βοήθεια ετερογενών καταλυτών καθώς και οι χρησιμοποιούμενοι για τον σκοπό αντιδραστήρες στους οποίους θα αναφερθούμε λεπτομερέστατα πιο κάτω.

#### 4.3.2 Κινητική και εκλεκτικότητα

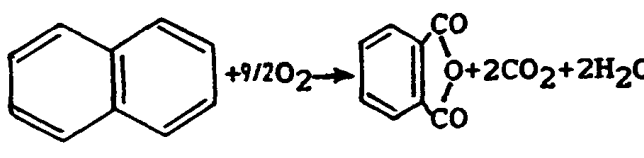
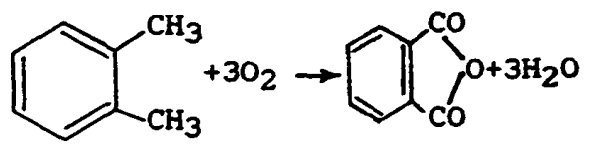
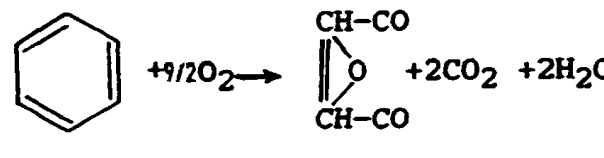
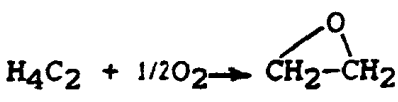
Οι διεργασίες ετερογενούς καταλυτικής οξειδωσης υπακούουν συχνά σε κινητική Langmuir-Hinshelwood κατά την οποία και τα δύο αντιδρώντα προσροφούνται στην επιφάνεια και αντιδρούν. Η κλασική σχέση ταχύτητας που περιγράφει τέτοια φαινόμενα είναι

$$R = k' \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{O}} = k \frac{P_{\text{CH}} P_{\text{O}}}{1 + \sum K_i P_i}$$

όπου  $\theta$ - μερική κάλυψη από τον υδρ/κα ή το οξυγόνο, αντίστοιχα και  $i$ - προϊόντα και αντιδρώντα. Η παραπάνω σχέση προσεγγίζεται συχνά με κλασικές εκθετικές σχέσεις. Π.χ. για την οξειδωση του αιθυλενίου προς αιθυλενοξειδίο ισχύει



Πίνακας 4-1: Βιομηχανικές διεργασίες μερικής οξειδωσης υδρ/κων επι στερεών καταλυτών.

Αντίδραση	Καταλύτης	Αντιδραστήρας
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Υποστηριζόμενο Ρευστοποιημένη κλίνη
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Υποστηριζόμενο Ρευστοποιημ. ή σταθερή κλίνη
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +MoO <sub>3</sub>	Υποστηριζόμενο Σταθερή κλίνη
$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +MoO <sub>3</sub> ή υποστηριζομ. Ag	Σταθερή κλίνη
	Υποστηριζομ. Ag	Σταθερή κλίνη
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Οξειδία του Mo	Σταθερή κλίνη
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Οξειδία του Mo	Σταθερή κλίνη
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MO <sub>3</sub> FeSbO <sub>4</sub> 4Sb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Σταθερή ή ρευστοποιημένη κλίνη



$$R = k P_{C_2H_4}^{n_1} P_{O_2}^{n_2}$$

όπου, ανάλογα με τις συνθήκες, (περίσσεια ολεφίνης ή οξυγόνου) ισχύει  $n_1 = 0-0,45$  και  $n_2 = 0,55-1$ . Κατά παρόμοιο τρόπο κατά την οξειδωση προπυλενίου προς ακρολεΐνη σε ατμόσφαιρα φτωχή σε οξυγόνο ισχύει

$$R = k P_{O_2}$$

δηλαδή η σχέση είναι σχεδόν πρώτης τάξης ως προς οξυγόνο. Αντίθετα για την οξειδωση του  $C_2H_4$  σε ατμόσφαιρα με περίσσεια οξυγόνου ισχύει

$$R = k \frac{P_{C_2H_4}}{K_O P_O + \sum K_{\text{πρ.οξ.}} P_{\text{πρ.οξ.}}}$$

δηλαδή η ταχύτητα επιβραδύνεται από περίσσεια προϊόντων οξειδωσης, όπως αιθυλενοξειδίου και  $CO_2$ . Συχνά πάντως παρατηρούμε ότι το αντιδρόν μόριο, π.χ. το προπυλένιο κατά την οξειδωση ή την αμμοξειδωσή του, προσροφάται στα οξειδωμένα κέντρα (άτομα) του στερεού και η ταχύτητα εξαρτάται μόνο από την πίεση αυτού.

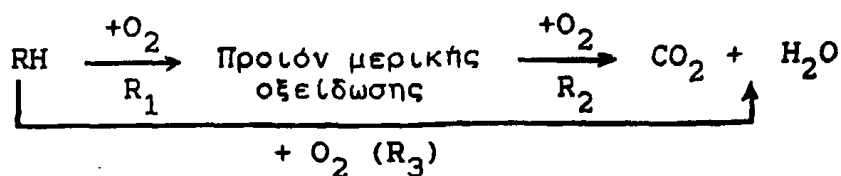
$$R = k P_{C_3H_6}$$

Ο μηχανισμός αυτός είναι ο γνωστός Rideal-Eley και προέρχεται από την γνωστή σχέση

$$R = k \theta_O P_{CH} = k \frac{K_O P_O}{1 + K_O P_O + \sum K_{\text{πρ.}} P_{\text{πρ.}}} P_{CH}$$

που σε περίσσεια οξυγόνου καταλήγει στην προηγούμενη. Ο αρχικός υδρ/κας ή τα προϊόντα μερικής οξειδωσης είναι δυνατό στην συνέχεια, και εφ'όσον υπάρχει περίσσεια οξυγόνου, να οξειδωθούν προς  $CO_2$  σύμφωνα με το σχήμα

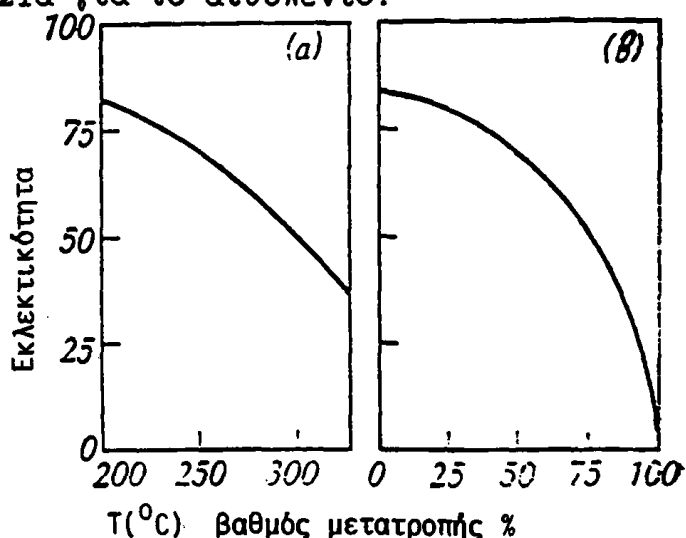




Από την σχέση αυτή της παράλληλης οξείδωσης μπορούμε να ορίσουμε την κινητική εκλεκτικότητα S ως εξής

$$S = \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_3} = \frac{1 - (k_2/k_1) P_{\text{πρ.}} P_{\text{CH}}}{1 + (k_3/k_1)}$$

Οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι συνήθως 60-85 kJ/mol για την μερική οξείδωση των ολεφινών και περίπου 100 kJ/mol για την μερική οξείδωση των αρωματικών ενώσεων. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την πλήρη οξείδωση είναι συνήθως 20-40 kJ/mol υψηλότερη. Επομένως με μείωση της θερμοκρασίας ο λόγος  $k_3/k_1$  θα μειώνεται και η εκλεκτικότητα προς τα προϊόντα μερικής οξείδωσης θα αυξάνεται. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 4-21α για το αιθυλένιο.



Σχ.4-21: Εξάρτηση της εκλεκτικότητας για την οξείδωση του  $\text{C}_2\text{H}_4$  προς αιθυλενοξείδιο (α) από την θερμοκρασία και (β) τον βαθμό μετατροπής.

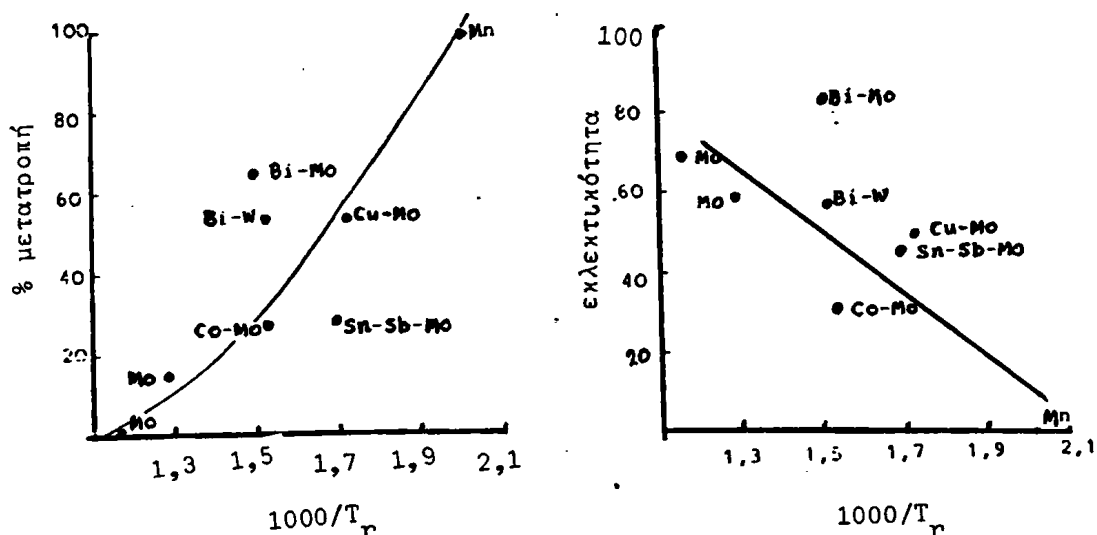
Ενα άλλο χαρακτηριστικό των αντιδράσεων αυτών είναι η μείωση της εκλεκτικότητας με την αύξηση του βαθμού μετατροπής (σχ.4-21β). Η πτωτική τάση της καμπύλης δείχνει ακριβώς την



διαδοχική πορεία της τελικής οξειδωσης ενώ η τομή της με την τεταγμένη ορίζει την συνεισφορά της παράλληλης μετατροπής.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σε τέτοιες μετατροπές υπάρχει κάποιο άριστο σημείο θερμοκρασίας και μετατροπής ώστε η οικονομική απόδοση της διεργασίας να είναι η μέγιστη.

Έχει επίσης βρεθεί πειραματικά ότι η δραστηριότητα ενός καταλύτη και η εκλεκτικότητα αυτού βαδίζουν αντίστροφα, εξαρτώνται δε από την ισχύ του δεσμού M-O στην επιφάνειά του όπως αυτή μπορεί να εκτιμηθεί με διάφορες θερμοχημικές μεθόδους. Στο σχήμα 4-22 φαίνεται μια τέτοια εξάρτηση από την θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ωρισμένος βαθμός αναγωγής της επιφάνειας με υδρογόνο. Το φαινόμενο αυτό βέβαια βασίζεται στον σημαντικό ρόλο των κύκλων οξειδωσης-αναγωγής της επιφάνειας στην όλη διεργασία οι οποίοι κύκλοι θα διευκολύνονται αν το οξυγόνο δεν δεσμεύεται ισχυρά στην επιφάνεια.



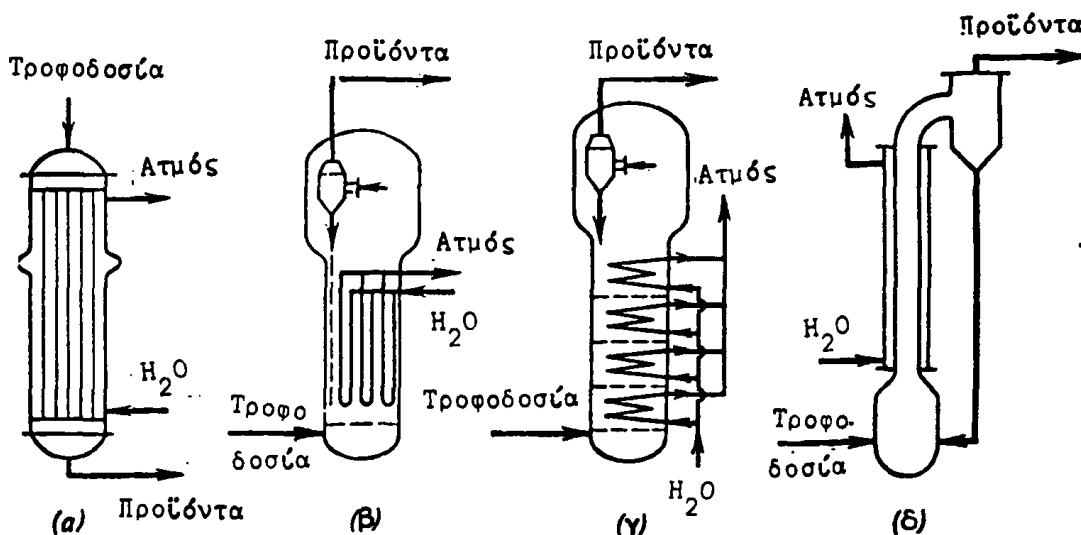
**Σχ.4-21:** Εξάρτηση της δραστηριότητας και εκλεκτικότητας διαφόρων καταλυτών για την οξειδωση του προπυλενίου προς ακρολείνη.  $T_r$  είναι η θερμοκρασία όπου επιτυγχάνεται ένας προκαθορισμένος βαθμός αναγωγής της επιφάνειας με υδρογόνο.



### 4.3.3 Χημικοί αντιδραστήρες

Οι μονάδες στις οποίες εκτελούνται διάφορες μετατροπές καταλυτικής οξειδωσης οργανικών μορίων λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση ή, προκειμένου να εντατικοποιηθεί η διεργασία, σε 10-20 atm. Η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 250-500 °C. Επειδή τα μίγματα υδρ/κων και οξυγόνου είναι εκρηκτικά πρέπει να αποφεύγονται σχολαστικά αυτά τα όρια εκρήξεως. Ένα άλλο σημείο προσοχής είναι ότι, λόγω του εξώθερμου αυτών των μετατροπών, δημιουργούνται στον αντιδραστήρα τοπικά σημεία υπερθέρμανσης με αποτέλεσμα τότε να αλλάζει η εκλεκτικότητα.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται (σχ.4-22) είναι συνήθως αυλωτοί, με σταθερή ή ρευστοποιημένη κλίνη καταλύτη και εξωτερική ψύξη. Η ψύξη γίνεται με νερό το οποίο μπορεί εξατμιζόμενο να παράγει ατμό.



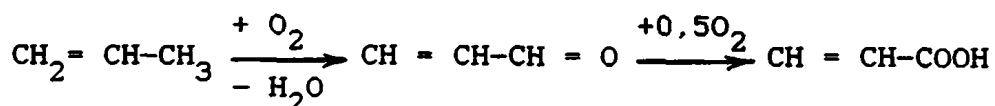
Σχ.4-21: Αντιδραστήρες για ετερογενή καταλυτική οξειδωση: α- αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, β- ρευστοποιούμενης κλίνης, γ- ρευστοποιημένης κλίνης κατά τμήματα, δ- με ανερχόμενο επανακυκλούμενο ρεύμα καταλύτη.



Για να αποφευχθεί η επανάμιξη (back-mixing) των προϊόντων στην ζώνη αντίδρασης, πράγμα που πιθανόν να μειώσει την εκλεκτικότητα, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες με ενδιάμεσα διαχωριστικά πλέγματα (σχ.4-21 γ), ή αντιδραστήρες όπου το ρεύμα αντιδρώντων-προϊόντων παρασύρει τον καταλύτη (σχ.4-21 δ) ο οποίος επανέρχεται αφού διαχωριστεί σε κυκλώνα. Οι βιομηχανικοί αντιδραστήρες κατασκευάζονται συνήθως από ανοξείδωτο ατσάλι.

#### 4.3.4 Οξείδωση ολεφινών-παραγωγή ακρολεΐνης και ακρυλικού οξέως

Χαρακτηριστικό και αντιπροσωπευτικό παράδειγμα στο οποίο θα αναφερθούμε εδώ είναι η οξείδωση του προπενίου προς ακρολεΐνη και στην συνέχεια προς ακρυλικό οξύ, πρώτη ύλη για διάφορα πολυμερή.



Για το πρώτο βήμα της πορείας χρησιμοποιείται σαν καταλύτης  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$  με μικρές ποσότητες ενισχυτών όπως οξείδια P ή Te. Ο νόμος που περιγράφει την ταχύτητα της αντίδρασης σ' αυτούς τους καταλύτες είναι

$$R = k P_{\text{C}_3\text{H}_6}^1 P_{\text{O}_2}^0$$

Η θερμοκρασία οξείδωσης είναι  $400-500^\circ\text{C}$ , ή πλεον 1-10 atm και ο χρόνος επαφής της τροφοδοσίας με την καταλυτική κλίση 1-2 sec. Η τροφοδοσία ρυθμίζεται εκτός των ορίων εκρήξεως με ατμό, και μια τυπική σύσταση αυτής είναι (%κ.ο.) 42-44  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 5-10  $\text{O}_2$ , 46-50  $\text{H}_2\text{O}$  ή 7-8  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 67 αέρας, 25  $\text{H}_2\text{O}$ . Στην πρώτη περίπτωση η μη αντιδρώσα ποσότητα του προπενίου επανακυκλώνεται. Η ολική μετατροπή φθάνει 60-100% και η εκλεκτικότητα 70-90%.

Το μίγμα προϊόντων απορροφάται από νερό, δίδοντας ένα διάλυμα ακρολεΐνης 1,4-2% το οποίο περιέχει και άλλα

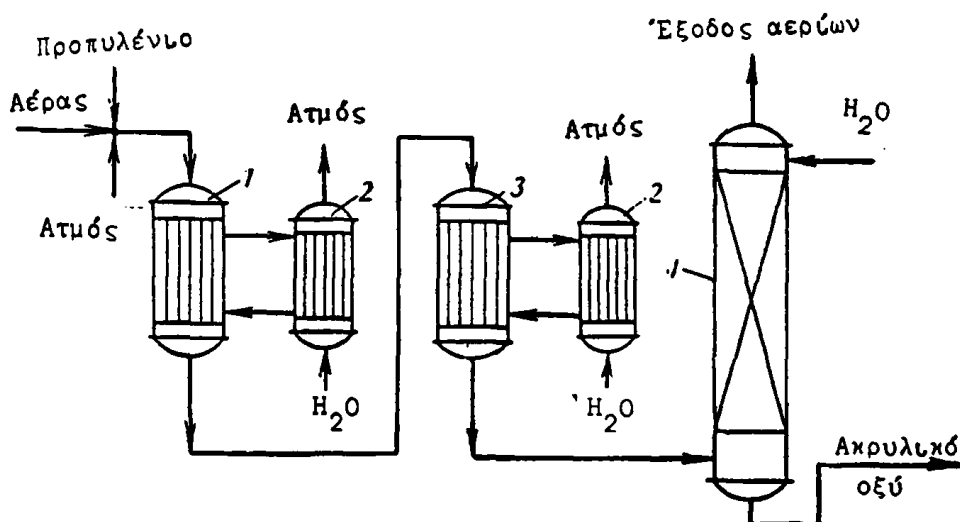




παραπροϊόντα όπως ακεταλδεύδη, ακετόνη και προπιοναλδεύδη, διαχωρίζεται δε με μεθόδους κλασματικής ή εκχυλιστής απόσταξης.

Η οξειδωση της ακρολεΐνης προς ακρυλικό οξύ γίνεται με ίδιους καταλύτες αλλά ηπιότερες συνθήκες ( $T=200-300^{\circ}\text{C}$  και χρόνος επαφής  $0,5-2\text{sec}$ ). Παραπροϊόντα είναι  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{CO}_x$ .

Στο σχήμα 4-22 φαίνεται ένα διάγραμμα οξειδωσης προπενίου προς ακρυλικό οξύ σε δύο στάδια.



Σχ.4-22: Διάγραμμα ροής για οξειδωση προπυλενίου προς ακρυλικό οξύ σε δύο στάδια 1- πρώτος αντιδραστήρας, 2- θερμ/κτες, 3- δεύτερος αντιδραστήρας, 4- μονάδα απορόφησης-καθαρισμού.

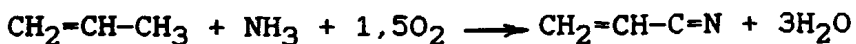
Σ' αυτό, το μίγμα (4-7% προπένιο, 25%  $\text{H}_2\text{O}$  και το υπόλοιπο αέρας) αντιδρά στον πρώτο αντιδραστήρα(1) προς ακρολεΐνη σε  $300-400^{\circ}\text{C}$ . Τα προϊόντα εισέρχονται απ' ευθείας (χωρίς διαχωρισμό) στον δεύτερο αντιδραστήρα όπου η ακρολεΐνη μετατρέπεται προς ακρυλικό οξύ. Οι δύο αντιδραστήρες είναι αυλωτοί με κυκλώματα ψύξης για παραγωγή ατμού. Τα προϊόντα από την έξοδο του δεύτερου αντιδραστήρα διαβρέχονται με νερό, οπότε απορροφάται το ακρυλικό οξύ δίνοντας διάλυμα 20-30% και απομακρύνεται από το κύριο παραπροϊόν, που είναι το οξικό οξύ, με εκχύλιση.



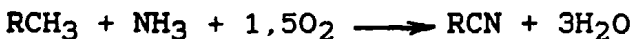
Τέλος με παρόμοια διαδικασία, καταλύτες κ.λ.π. παράγεται και το μεθακρυλικό οξύ από την οξειδωση του ισοβουτυλενίου.

#### 4.3.5. Αμμοξείδωση ολεφινών - παραγωγή ακρυλονιτριλίου

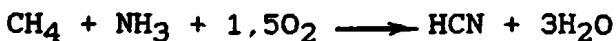
Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα από τις διεργασίες αμμοξείδωσης είναι αυτή του προπυλενίου προς ακρυλονιτρίλιο



Το προϊόν έχει μεγάλη οικονομική σημασία επειδή είναι η πρώτη ύλη για παραγωγή των ακρυλικών πολυμερών. Με παρόμοιο όμως τρόπο, από άποψη τεχνολογίας, είναι δυνατόν να οξειδωθούν και κορεσμένοι υδρ/κες



Αν το οξειδούμενο μόριο είναι το μεθάνιο το προϊόν είναι υδροκυάνιο (μέθοδος Andrussov παραγωγής HCN)



Στην τελευταία περίπτωση οι καταλύτες δεν είναι αυτοί που θα αναφέρουμε πιο κάτω ότι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ακρυλονιτριλίου αλλά πλέγματα Pt-Rh και η όλη διαδικασία μοιάζει με την οξειδωση αμμωνίας προς NO.

Ο μηχανισμός και η κινητική της αμμοξείδωσης του προπενίου, μοιάζει σε πολλά σημεία με αυτή της οξειδωσης αυτού προς ακρολείνη. Συγκεκριμένα ο νόμος ταχύτητας για την αμμοξείδωση πάνω σε καταλύτη Bi-Mo για  $T > 400^\circ\text{C}$  είναι παρόμοιος με αυτόν που περιγράφει τον σχηματισμό ακρολεΐνης.

$$R = k P_{\text{C}_3\text{H}_2}^1 P_{\text{O}_2}^0 P_{\text{NH}_3}^0$$

Αξιοσημείωτο είναι ότι οι σταθερές ταχύτητας και στις δύο σχέσεις είναι σχεδόν ταυτόσημες.

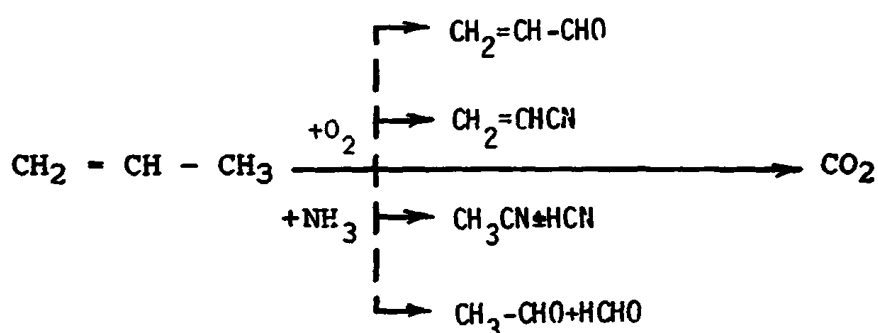


$-k = 3,8 \cdot 10^5 \exp(-16000/RT)$  για την αμμοξειδωση

$-k = 1,0 \cdot 10^5 \exp(-15500/RT)$  για την οξειδωση

πράγμα που σημαίνει ότι ο μηχανισμός και οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι σχεδόν ταυτόσημες. Η μη εξάρτηση της ταχύτητας από την μερική πίεση της αμμωνίας δείχνει ότι αυτή προσροφάται στο στερεό και δεν δρά στο προσροφημένο μόριο του προπενίου.

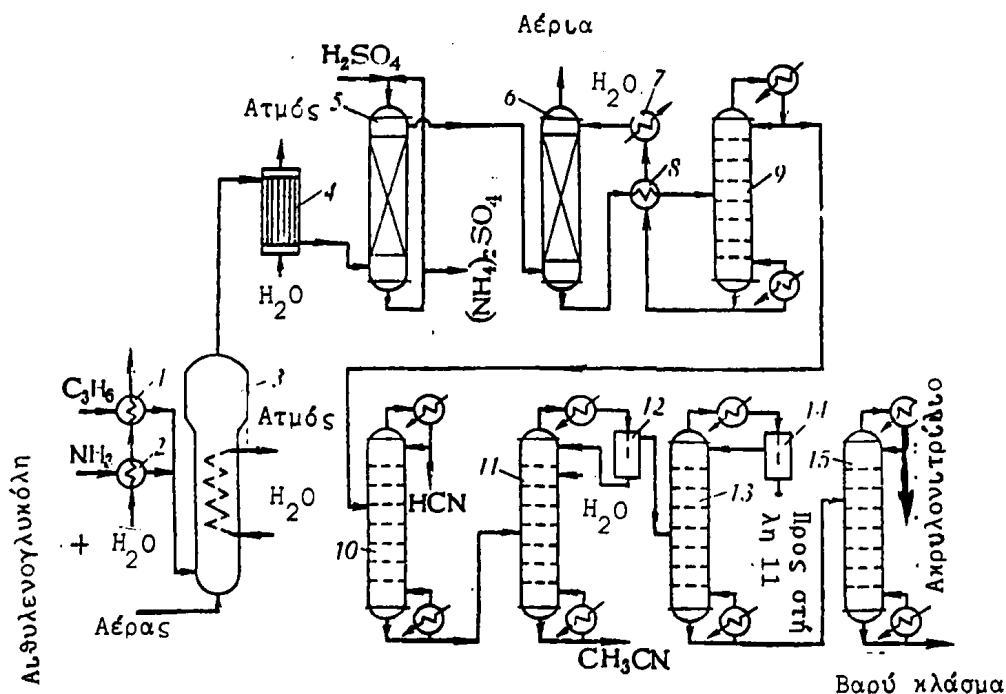
Παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι HCN, CH<sub>3</sub>CN, HCHO και CH<sub>3</sub>CHO, τα οποία πιστεύεται ότι σχηματίζονται σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή είναι ρευστοποιημένες κλίβες. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται αέρας σε αναλογία τροφοδοσίας C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:NH<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>=1:(0,9-1,1):(1,8-2,4). Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 370-500°C, η πίεση 0,2-1,4 MP και ο χρόνος επαφής 6sec. Στις συνθήκες αυτές η μετατροπή του προπενίου φθάνει το 80%-90% και η εκλεκτικότητα 80-85%.

Στο σχήμα 4-23 φαίνεται το διάγραμμα ροής σε μια τυπική μονάδα παραγωγής ακρυλονιτριλίου. Η υγρή αμμωνία και το προπυλένιο αφού εξατμισθούν (βρίσκονται αποθηκευμένα υπό πίεση σε υγρή κατάσταση) με θερμοεναλλάκτη στον οποίο ρέει μίγμα αιθυλενογλυκόλης (EG) και νερού, διοχετεύονται στον αντιδραστήρα μαζί με αέρα στις αναλογίες που αναφέραμε πιο πάνω. Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, ο αντιδραστήρας ψύχεται εσωτερικά με κύκλωμα ύδατος και ταυτόχρονη παραγωγή ατμού. Τα θερμά αέρια αποδίδουν θερμότητα (4) παράγοντας νέα ποσότητα ατμού. Στη συνέχεια οδηγούνται στην στήλη (5) όπου





**Σχ.4-23:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή του ακρυλονιτριλλίου. 1,2- εξατμιστήρας, 3- αντιδραστήρας, 4- παραγωγή ατμού, 5,6- στήλες απορόφησης, 7,8- ψυκτικές θερμοεναλλάκτες, 9,10,11,13,15- στήλες απόσταξης, 12,14- δοχεία διαχωρισμού.

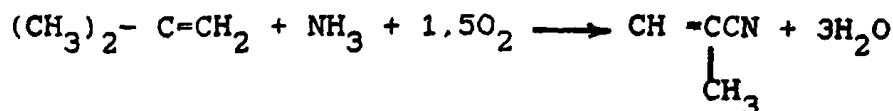
απορροφάται η  $\text{NH}_3$  κατόπιν διαβροχής με  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Το παραγόμενο  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  φθάνει τα 400 Kgr/τόνο ακρυλονιτριλλίου. Στην στήλη (6) το απομένον μίγμα  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  και  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$  απορροφάται από κατιονιζόμενο ύδωρ, τα αέρια διαφεύγουν, και το μίγμα οδηγείται στην στήλη απόσταξης (9) όπου το νερό αποστάζει και ανακυκλώνεται στην στήλη απορόφησης (6), το δε μίγμα των οργανικών ουσιών φθάνει διαδοχικά στις στήλες απόσταξης (10) (απομάκρυνση πτητικού  $\text{HCN}$ ) και (11) (απομάκρυνση βαρύτερου  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ενώ το  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  αποστάζουν σαν πτητικό αζεotropικό μίγμα.

Το μίγμα αυτό διαχωρίζεται σε μία οργανική και υδατική φάση (12). Η τελευταία επιστρέφει στην στήλη (11), το δε μίγμα ακρυλονιτριλλίου και ύδατος υφίσταται αζεotropική ξήρανση (13) και τελική κάθαρση-διαχωρισμό στην στήλη (15).

Σημειώνουμε ότι με παρόμοια μέθοδο λαμβάνονται και το

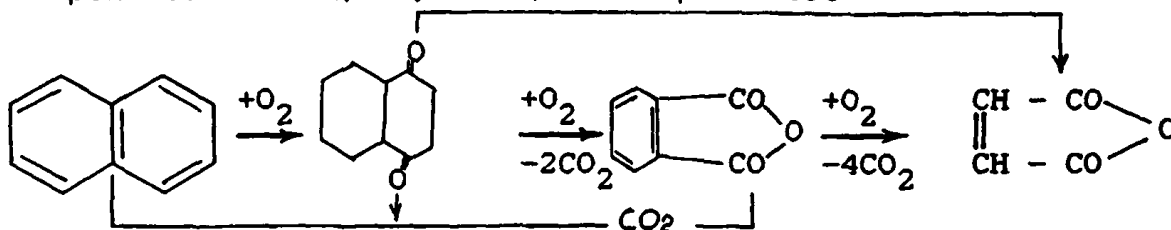


μεθυλακρυλονιτρίλιο από ισοβουτυλένιο



4.3.6. Οξειδωση αρωματικών ενώσεων-Παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη

Το αντιπροσωπευτικότερο προϊόν που λαμβάνεται από τις διαδικασίες αυτές είναι ο φθαλικός ανυδρίτης ο οποίος προκύπτει από την οξειδωση του ναφθαλενίου



Όπως αναφέραμε στα προηγούμενα η αντίδραση αυτή έχει και κάποια ιστορική σημασία επειδή μελετώντας την οι Mars και van Krevelen διεπίστωσαν και κατέδειξαν τους κύκλους οξειδωσης-αναγωγής της επιφάνειας του καταλύτη, πράγμα που αποδείχθηκε ότι ισχύει και σε άλλες σχετικές διαδικασίες.

Συγκεκριμένα η ταχύτητα οξειδώσεως του μορίου ισούται προς την ταχύτητα αναγωγής της οξειδωμένης επιφάνειας

$$R_1 = k_1 P_N \theta_0$$

όπου  $P_N$  είναι η μερική πίεση του ναφθαλενίου και  $\theta_0$  το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από οξυγόνο.

Η ταχύτητα οξειδωσης της επιφάνειας είναι ανάλογη του ακάλυπτου τμήματος αυτής  $(1-\theta_0)$  και της μερικής πίεσης του οξυγόνου

$$R = k_2 P_O^n (1-\theta)$$

Αν απαιτούνται  $n$  μόρια οξυγόνου για την οξειδωση ενός μορίου ναφθαλενίου τότε  $nR_1 = R_2$  ή



$$v k_1 P_N \theta_o = k_2 P_o^n (1 - \theta_o)$$

επομένως απαλείφοντας το  $\theta_o$  εύκολα προκύπτει

$$R_1 = \frac{1}{(v/k_1 P_N) + (1/k P_o^n)}$$

Αν χρησιμοποιείται περίσσεια οξυγόνου, όπως συνήθως συμβαίνει στα περισσότερα πειράματα, τότε  $k_2 P_o^n \gg k_1 P_N$  και η προηγούμενη σχέση λαμβάνει τη μορφή

$$R_1 = k_1 P_N$$

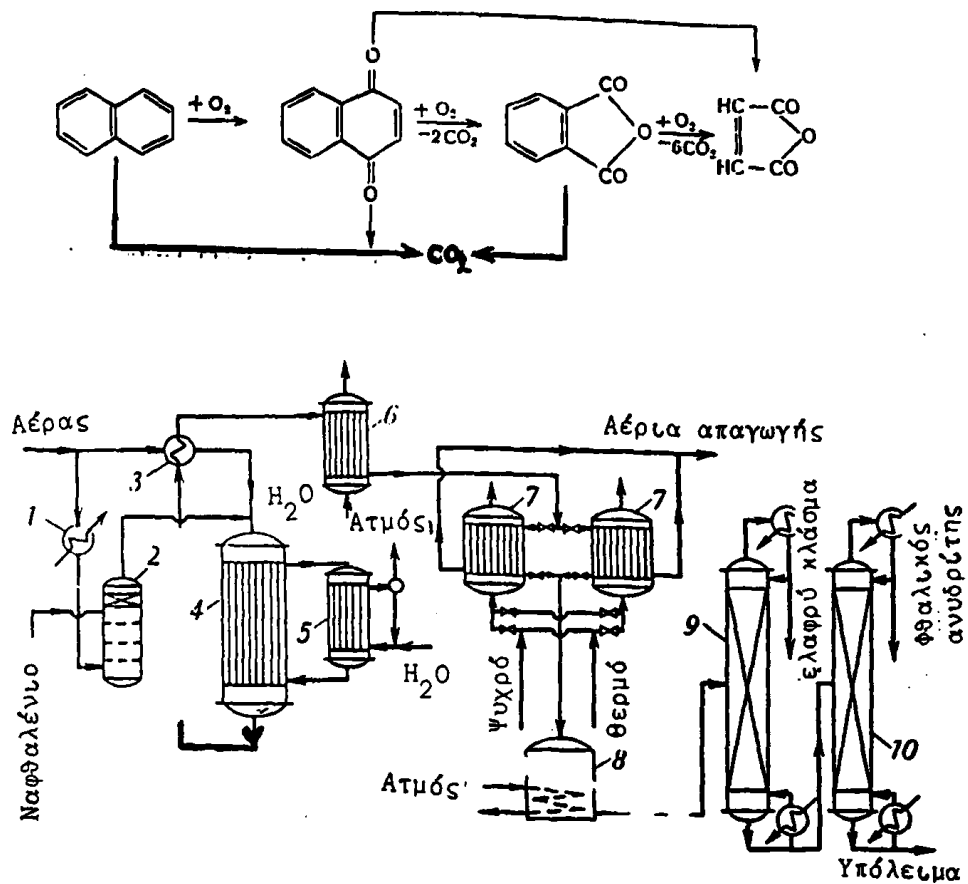
Σημειώνεται ότι η σχέση αυτή και ο τρόπος με τον οποίο προέκυψε, επεξηγούν και τις σχέσεις ταχύτητας που περιγράφουν την ταχύτητα σχηματισμού της ακρολείνης και του ακρυλονιτριλίου.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σήμερα για την βιομηχανική παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη είναι μίγμα  $V_2O_5 + TiO_2$ , που δίδει εκλεκτικότητα 70-75% σε  $T=370-400^\circ C$ . Ο αναχνώστης πρέπει βέβαια να έχει υπ' όψη του ότι συχνά αυτές οι παράμετροι είναι ενδεικτικές, δεδομένου ότι υπάρχει καθημερινά πρόοδος στη σύνθεση νέων καταλυτών με μεγαλύτερη απόδοση σε ηπιότερες συνθήκες.

Στο σχήμα 4-24 φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας παραγωγής φθαλικού ανυδρίτη.

Η διεργασία εκτελείται σε ατμοσφαιρική πίεση με μεγάλη περίσσεια αέρα (συγκέντρωση ναφθαλενίου 0,7-0,9% κ.ο.). Ο αντιδραστήρας είναι σταθερής κλίσης και ψύχεται με εσωτερικό κύκλωμα ύδατος ή τήγμα νιτρικών άλατων παράγοντας ατμό (3,6 τόνοι ανά τόνο ανυδρίτη). Το τηγμένο στην προθέρμανση ναφθαλένιο οδηγείται σε  $T=100^\circ C$  στον εξατμιστήρα (2), όπου αέρας παρασύρει ατμούς αυτού σε ποσοστό 8-10%. Το μίγμα αυτό αραιωμένο με νέα ποσότητα αέρα φθάνει στον αντιδραστήρα (4), ο οποίος συχνά φέρει μεγάλο αριθμό αυλών και κλιμών. Η θερμότητα απάχεται μέσω κατάλληλου συστήματος (5) το δε



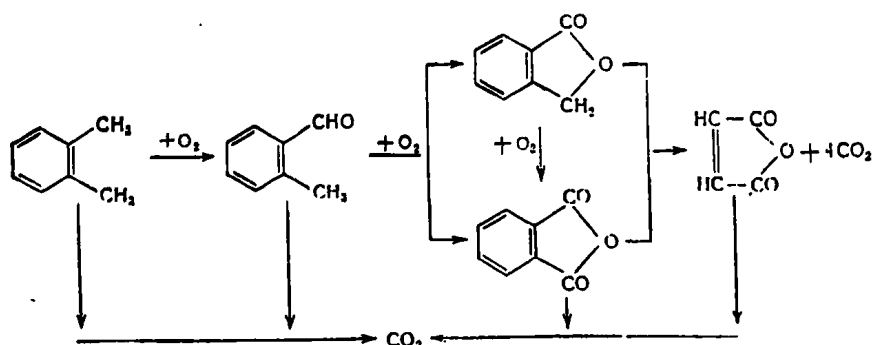


**Σχ.4-24:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή του φθαλικού ανυδρίτη από ναφθαλένιο 1- προθέρμανση, 2- εξατμιστήρας, 3, 6- θερμοεναλλάκτης, 4- αντιδραστήρας, 5- βραστήρας, 7- συμπυκνωτήρας, 8- δοχείο συλλογής ακαθάρτου προϊόντος, 9,10- στήλες απόσταξης υπό κενό.

προϊόν αφού ψυχθεί (6) οδηγείται σε δυο συμπυκνωτήρες (7) που εργάζονται εναλλάξ και αποτελούνται από λεπτούς σωλήνες ψυχόμενους εξωτερικά με κάποιο ορυκτέλαιο. Ο ανυδρίτης κρυσταλλώνεται στα τοιχώματα και όταν συσσωρευθεί αρκετός, η ροή αλλάζει στον δεύτερο συμπυκνωτήρα ενώ ο πρώτος θερμαίνεται με θερμό ορυκτέλαιο. Ο εκλυόμενος ανυδρίτης οδηγείται στο δοχείο 8 από όπου οδηγείται σε σύστημα απόσταξης υπό κενό για καθαρισμό (9,10).



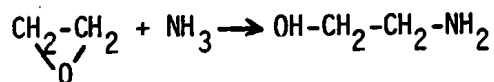
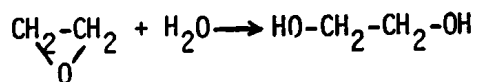
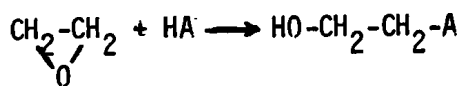
Σημειώνεται ότι παρόμοια τεχνολογία χρησιμοποιείται για την οξείδωση του ο-ξυλολλίου προς το ίδιο προϊόν.



Επίσης παρόμοια διαδικασία χρησιμοποιείται στην σύνθεση του μηλεϊκού ανυδρίτη από οξείδωση βουτενίου, με μόνη διαφορά στο τελικό στάδιο καθαρισμού-απομόνωσης των προϊόντων.

#### 4.3.7. Οξείδωση αιθυλενίου-Παραγωγή αιθυλενοξειδίου

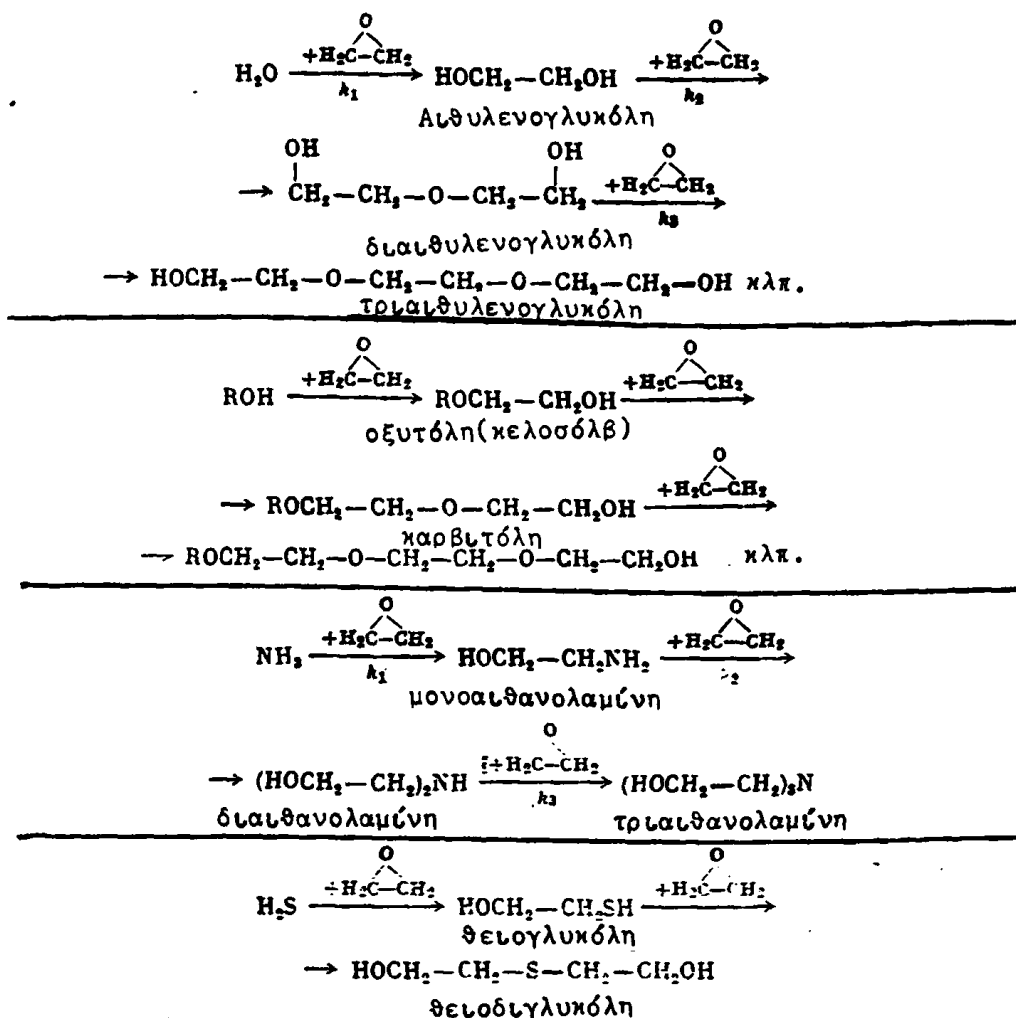
Το αιθυλένιο είναι δυνατό να οξειδωθεί προς αιθυλενοξείδιο  $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$ , ένα από τα σημαντικότερα ενδιάμεσα στην οργανική συνθεση, δεδομένου ότι μπορεί να υποστεί προσθήκη από διάφορα αντιδραστήρια της μορφής  $\text{HA}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{ArOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{RCOOH}$ ) δίνοντας προϊόντα τύπου  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{A}$ , σύμφωνα με το μηχανισμό



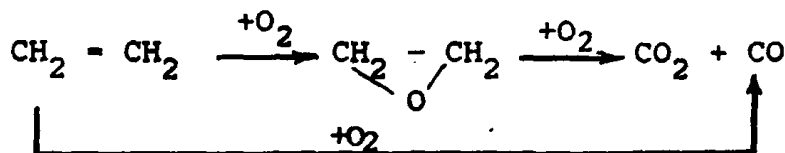
Είναι επίσης δυνατόν το αιθυλενοξείδιο να υποστεί περαιτέρω διαδοχική προσθήκη στο προϊόν







Η επιτυχία στην παραγωγή του αιθυλενοξειδίου από οξειδωση του αιθυλενίου εξαρτάται από τον καταλύτη Ag, ο οποίος εντοπίστηκε την δεκαετία του 1930, είναι δε δραστικός σε 200-300°C, δίνοντας ως μικρή ποσότητα παραπροϊόντων μίγμα CO+CO<sub>2</sub>

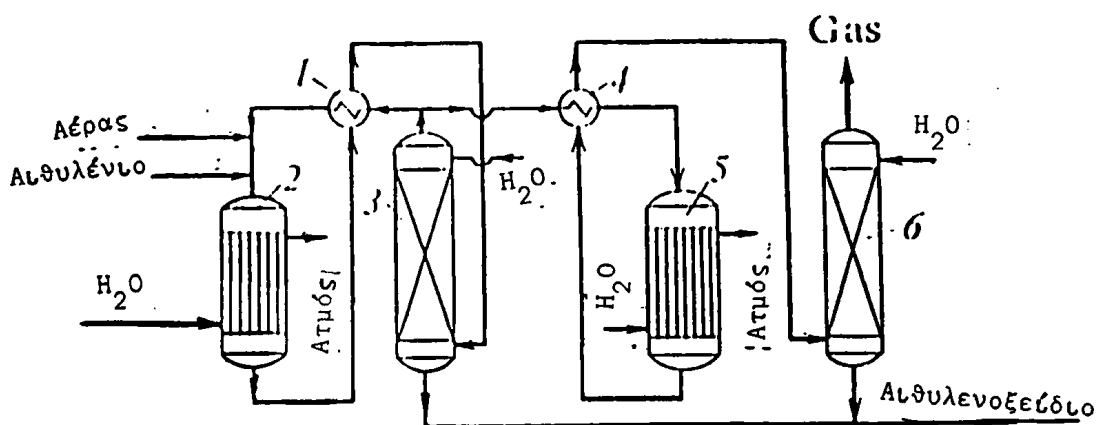


είτε με κατ'ευθείαν οξειδωση είτε με οξειδωση του αιθυλενοξειδίου. Διάφορες τροποποιήσεις του καταλύτη περιλαμβάνουν υποστήριξη σε SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC κ.λ.π. καθώς και προσθήκη σαν ενισχυτικών Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO κ.α. Μικρή προσθήκη θείου ή αλογόνων αυξάνει την εκλεκτικότητα περιορίζοντας τα παραπροϊόντα CO και CO<sub>2</sub>, λόγω ελαφρού δηλητηριασμού της επιφάνειας του στερεού. Για τον σκοπό αυτό



στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα προστίθεται συχνά 1-2% διχλωρομεθάνιο, οπότε η εκλεκτικότητα αυξάνει έως και 5%. Η άριστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι 290-280°C και η πίεση διατηρείται συνήθως σε 1-3 MPa. Ο τύπος αντιδραστήρα είναι αυλωτός με σταθερή κλίση καταλύτη, ενώ οι ρευστοποιημένες κλίμες δίδουν μάλλον φτωχότερα αποτελέσματα.

Στο σχήμα 4-25 φαίνεται ένα διάγραμμα ροής τέτοιας μονάδας όπου η οξείδωση γίνεται με αέρα. Το C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και ο αέρας, σε αναλογίες εκτός ορίων εκρήξεως, διοχετεύονται στον αντιδραστήρα (2) και αφού αντιδράσουν μερικώς, το προϊόν



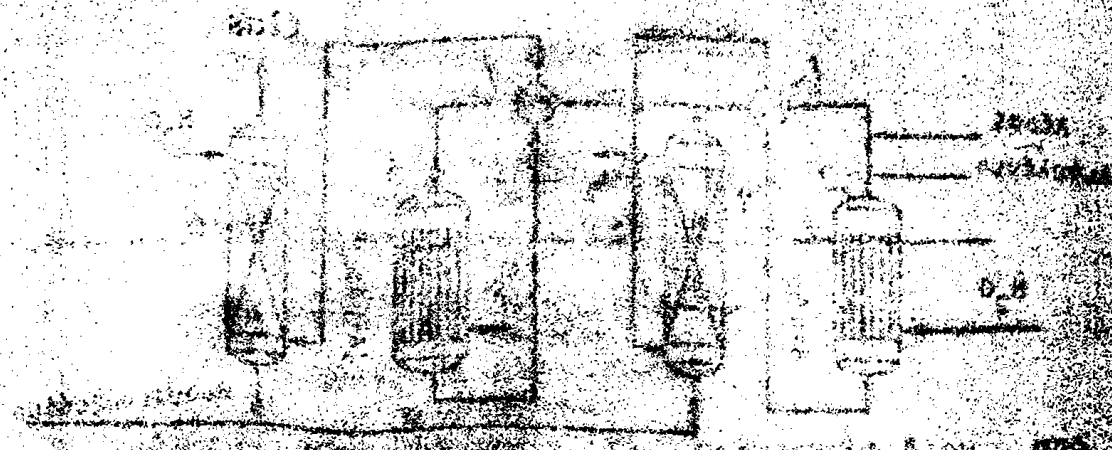
Σχ.4-25: Διάγραμμα ροής παραγωγής αιθυλενοξειδίου με οξείδωση του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> με αέρα. 1,4- θερμοεναλλάκτης, 2,5- αντιδραστήρες, 3,6- στήλες απορρόφησης.

απορροφάται από νερό στον πύργο (3), οδηγείται στον δεύτερο αντιδραστήρα (5) όπου συμβαίνει περαιτέρω οξείδωση και στην συνέχεια συμβαίνει απορόφηση του προϊόντος (6). Ο χρόνος επαφής στους αντιδραστήρες είναι 1-3 sec η ολική μετατροπή του αιθυλενίου 90% και η εκλεκτικότητα 65%.

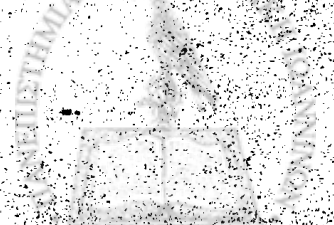
Η παραπάνω μέθοδος είναι κάπως παραμελημένη και σήμερα ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί αέρα, με αποτέλεσμα εντατικοποίηση της διεργασίας και αύξηση της εκλεκτικότητας σε 75%.



This document is a technical drawing of a mechanical assembly. It shows a cross-section of a device with several cylindrical components. The drawing is oriented vertically on the page. The components are connected by a central shaft or rod. There are various labels and dimensions indicated, though they are difficult to read due to the low quality of the scan. The drawing appears to be a side view of a complex mechanical part, possibly a pump or a valve mechanism.



This section contains several paragraphs of text, which appear to be a description or technical specifications related to the drawing above. The text is oriented vertically and is extremely faint and difficult to read. It likely contains details about the materials, dimensions, and operating conditions of the mechanical assembly shown in the diagram.



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 5: ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ

Η υδροχόνωση και η αφυδροχόνωση οργανικών μορίων είναι σημαντικές διαδικασίες σε διάφορες οργανικές βιομηχανίες για την παραγωγή ουσιών όπως του 1,3 βουταδιένιου, του ισοπρένιου, του στυρόλιου (πρώτες ύλες συνθετικού ελαστικού και πλαστικών), της φορμαλδεύδης, της ακετόνης, του κυκλοεξάνιου, της ανιλίνης και άλλων ευρείας χρήσεως οργανικών ουσιών. Οι διεργασίες υδροχόνωσης εφαρμόζονται επίσης ευρέως στην βιομηχανία λιπών και ελαίων καθώς και στην παραγωγή καυσίμων ουσιών (υδροχονοδιάσπαση, reforming, cracking, υδροποίηση και αεριοποίηση του άνθρακα). Για μέτρο σύγκρισης αναφέρουμε ότι το 1980 η παραγωγή, με μεθόδους υδροχόνωσης ή αφυδροχόνωσης, μερικών σημαντικών οργανικών ουσιών έφτασε τα παρακάτω μεγέθη μόνο στις ΗΠΑ, ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο πρέπει να θεωρείται 3-4 φορές μεγαλύτερη

-Στυρόλιο	4.000.000	τόννοι
-Φορμαλδεύδη	3.400.000	"-
-1,3 Βουταδιένιο	2.500.000	"-
-Κυκλοεξάνιο	1.300.000	"-
-Εξαμεθυλενοδιαμίνη	350.000	"-
-Ανιλίνη	300.000	"-
-Ισοπρένιο	250.000	"-

Στα επόμενα αφού εκθέσουμε μια τυπική κατάταξη των αντιδράσεων θα εξετάσουμε τις φυσικοχημικές αρχές (θερμοδυναμική ισορροπία, κινητική, μηχανισμούς και καταλύτες) που επηρεάζουν τις διεργασίες υδρο- και αφυδροχόνωσης.

### 5.1. Γενικά περί διεργασιών υδροχόνωσης και αφυδροχόνωσης

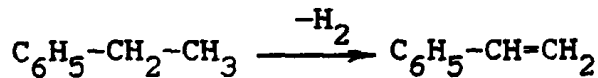
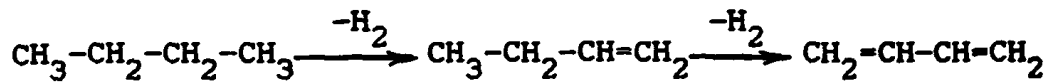
#### 5.1.1. Κατάταξη διεργασιών

Μια κατάταξη των διεργασιών που θα συζητήσουμε στο κεφάλαιο αυτό μπορεί να γίνει σε διεργασίες υδροχόνωσης και αφυδροχόνωσης, σε κάθε μια δε από αυτές τις δύο κατηγορίες μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

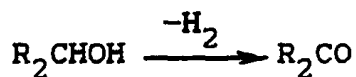
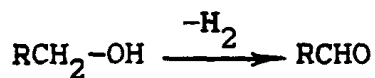


Απεργασίες αφυδρογόνωσης

-Αφυδρογόνωση του δεσμού C-C σε παραφίνες ή παράπλευρες αλυσίδες αρωματικών ουσιών με τελικά προϊόντα ακόρεστες ενώσεις:



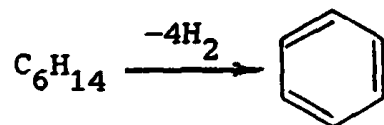
-Αφυδρογόνωση σε δεσμό C-O αλκοολών με προϊόντα αλδεύδες ή κετόνες:



-Αφυδρογόνωση σε δεσμό C-N αμίνων οπότε τα προϊόντα είναι νιτρίλια

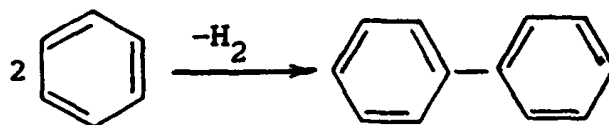


-Αφυδρογονοκυκλοποίηση, οπότε σε αντίθεση με τις παραπάνω αντιδράσεις, αλλάζει ο σκελετός του μορίου



Η αντίδραση αυτή είναι από τις σημαντικότερες στην βιομηχανία μετασχηματισμού (reforming) του πετρελαίου.

-Αφυδρογονοσυμπύκνωση οπότε δημιουργούνται δι- ή πολυ-κυκλικές ενώσεις

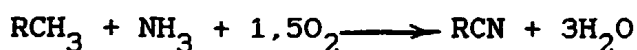
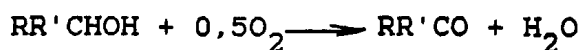


-Αφυδρογόνωση μεταξύ δύο διαφορετικών μορίων, π.χ. υδρογονάνθρακα και αμμωνίας με τελικό προϊόν αμίνη ή νιτρίλιο





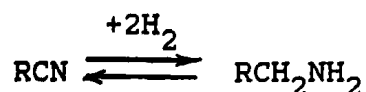
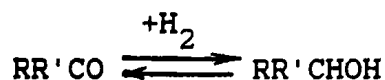
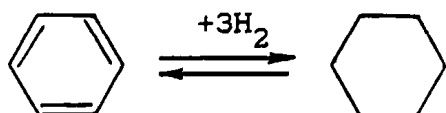
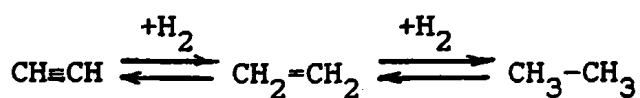
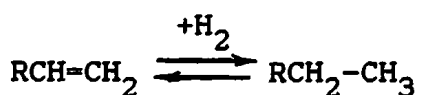
-Οξειδωτική αφυδρογόνωση, όπου το οξυγόνο δρα σαν δεσμευτικό του υδρογόνου προς νερό



Οι τελευταίες αντιδράσεις είναι φυσικά κάτι ενδιάμεσο μεταξύ αφυδρογόνωσης και οξείδωσης.

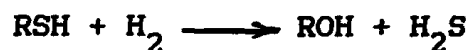
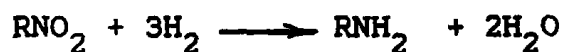
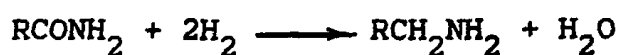
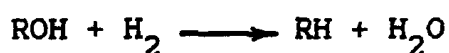
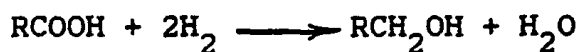
### Διεργασίες υδρογόνωσης

-Προσθήκη υδρογόνου σε ακόρεστους δεσμούς

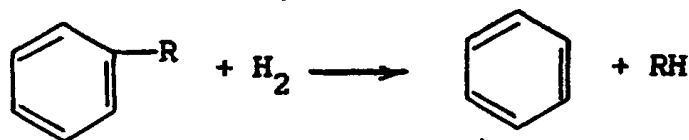
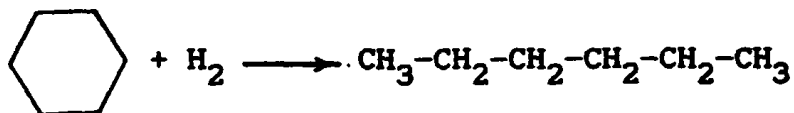


Επισημαίνουμε το γεγονός ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι αμφιδρομες.

-Προσθήκη υδρογόνου με ταυτόχρονη αφαίρεση ύδατος ή άλλων μη ανθρακούχων μορίων



-Προσθήκη υδρογόνου με διάσπαση του δεσμού C-C



Οι αντιδράσεις αυτές είναι φυσικά οι αντίστροφες της αφυδρογονοκυκλοποίησης και αφυδρογονοσυμπύκνωσης.



5.1.2 Θερμοδυναμική ισορροπία

Η θερμική συμπεριφορά των αντιπροσωπευτικότερων αντιδράσεων υδρογόνωσης φαίνεται στον πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1: Ενθαλπίες αντιδράσεως υδρογόνωσης ( $\rightarrow$ ). Για τις αντίστροφες διεργασίες αφυδρογόνωσης ( $\leftarrow$ ) το θερμικό αποτέλεσμα είναι ίσο και αντίθετο.

Αντίδραση	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	
	kJ/mol	kcal/mol
(1) $RCH=CH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_2-CH_3$	113-134	27-32
(2) $CH \equiv CH \xrightarrow{+2H_2} CH_3-CH_3$	311	74.4
(3) $C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12}$	206	49.3
(4) $RCHO \xrightarrow{+H_2O} RCH_2OH$	67-83	16-20
(5) $R_2CO \xrightarrow{+H_2} R_2CHOH$	$\approx 58$	$\approx 14$
(6) $RCN \xrightarrow{+2H_2} RCH_2NH_2$	134-159	32-38
(7) $RCOOH \xrightarrow[+H_2]{-H_2O} RCH_2OH$	38-42	9-10
(8) $RNO_2 \xrightarrow[+3H_2]{-2H_2O} RNH_2$	439-472	105-113
(9) $-CH_2-CH_2- \xrightarrow{+H_2} -CH_3 + -CH_3$	42-63	10-15

Παρατηρούμε ότι όλες οι αντιδράσεις υδρογόνωσης είναι εξώθερμες, ενώ το αντίθετο βέβαια συμβαίνει με τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης (ενδόθερμες).

Το θερμικό αποτέλεσμα, υπολογιζόμενο ανά mol υδρογόνου, είναι υψηλότερο για τον τριπλό παρά για τον διπλό δεσμό (αντιδράσεις 1 και 2), ενώ για τα αρωματικά μόρια είναι ακόμα πιο μικρό λόγω ακριβώς της σταθερότητάς τους (αντιδράσεις 1 και 3). Ο θερμοτονισμός κατά την υδρογόνωση του καρβονυλίου είναι μικρότερος σε σύγκριση με αυτόν του διπλού δεσμού (αντιδράσεις 1, 4 και 5), για δε τις αλδεύδες εντονότερος παρά για τις κετόνες (αντιδράσεις 4 και 5). Η οξειδωτική υδρογόνωση μπορεί να είναι πολύ ή λίγο εξώθερμη (αντιδράσεις 7 και 8 ανάλογα με το μόριο) η δε υδρογονοδιάσπαση παρουσιάζει μάλλον μικρό θερμοτονισμό.

Το ενδιαφέρον γεγονός από τα παραπάνω στοιχεία είναι



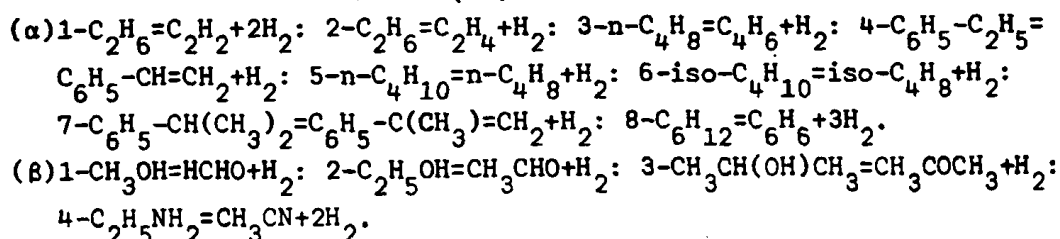
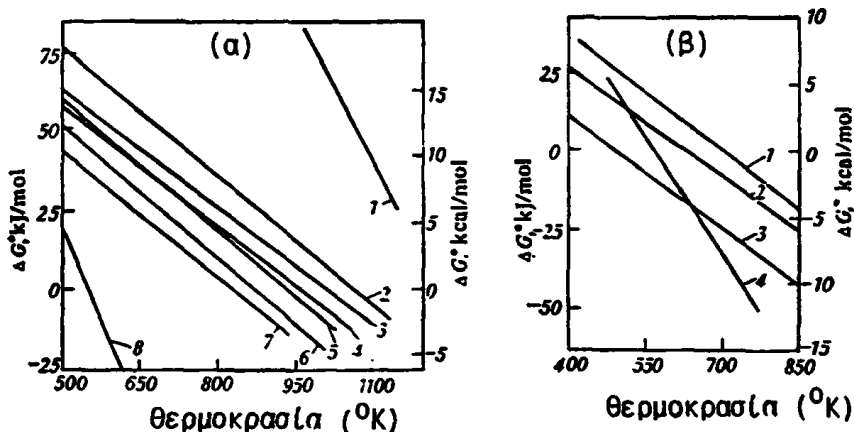


ότι η οξειδωτική αφυδρογόνωση, που παρουσιάζει μεγάλη εξωθερμικότητα, (λόγω μεγάλης ενθαλπίας σχηματισμού του ύδατος) μπορεί να μειώσει την ενδοθερμικότητα των διεργασιών αφυδρογόνωσης και για τον λόγο αυτό ο συνδυασμός αυτός εφαρμόζεται συχνά στην βιομηχανία.

Η παρατηρούμενη εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G$ ) με την θερμοκρασία για σχετικές αντιδράσεις φαίνεται στο σχήμα 5-1. Η γειτνίαση των τιμών αυτών με το μηδέν επιτρέπει συχνά την αναστροφή της διεργασίας με την θερμοκρασία σύμφωνα με την γνωστή σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

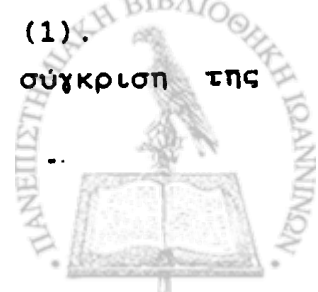
Έτσι για την αντίδραση π.χ 7, του σχήματος 5-1 (α) (ισοπροπυλοβενζόλιο  $\longrightarrow$  στυρόλιο +  $H_2$ ) η διαδικασία αντιστρέφεται σε  $820^{\circ}K$ . Από το ίδιο σχήμα παρατηρούμε ότι



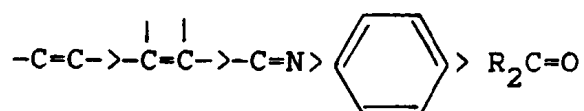
Σχ. 5-1: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τις σημειούμενες αφυδρογονώσεις (α) υδρογονανθράκων και (β) αλκοολών και αμινών.

αύξηση της αλύσου ευνοεί την αφυδρογόνωση (αντιδράσεις 2 και 5) καθώς και η παρουσία διακλάδωσης ή φαινυλλίου (4, 6 και 7). Η αφυδρογόνωση εξαμελών ναφθενίων είναι πολύ εύκολη (8), ενώ αντίθετα ο σχηματισμός τριπλού δεσμού δύσκολος (1).

Γενικά στο όριο  $\Delta G^{\circ}=0$ , οπότε  $K=1$ , μια σύγκριση της



δραστηκότητας ως προς την υδρογόνωση δίδει την ακόλουθη σειρά



ενώ για αφυδρογόνωση η τάξη αντιστρέφεται. Σημειώνουμε όμως ότι η τάξη αυτή μπορεί να διαταραχθεί αν αλλάξουν οι μερικές πιέσεις.

Γενικά οι θερμοδυναμική "προτίμηση" για δύο αντιδράσεις υδρογόνωσης-αφυδρογόνωσης, άρα και η ανακατανομή του υδρογόνου μεταξύ τους, μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση

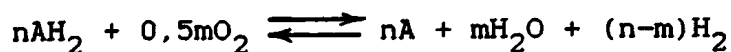


και επομένως



Αν  $K_1 > K_2$ , αν δηλαδή το Α είναι πιο επιρρεπές σε υδρογόνωση σε σύγκριση με το Β, τότε  $K > 0$  και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αντίστροφα.

Μια σημαντική παρατήρηση σχετικά με τις ιδιομορφίες της αφυδρογόνωσης οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος του υδρογόνου συχνά σχηματίζει ύδωρ, (αν υπάρχει βέβαια οξυγόνο), το οποίο όμως δεν μετέχει στην ισορροπία του συστήματος, όπως ακριβώς συμβαίνει με την καταβύθιση διασδιάλυτου άλατος στην χημεία διαλυμάτων, και έτσι η ισορροπία για την γενική αντίδραση:



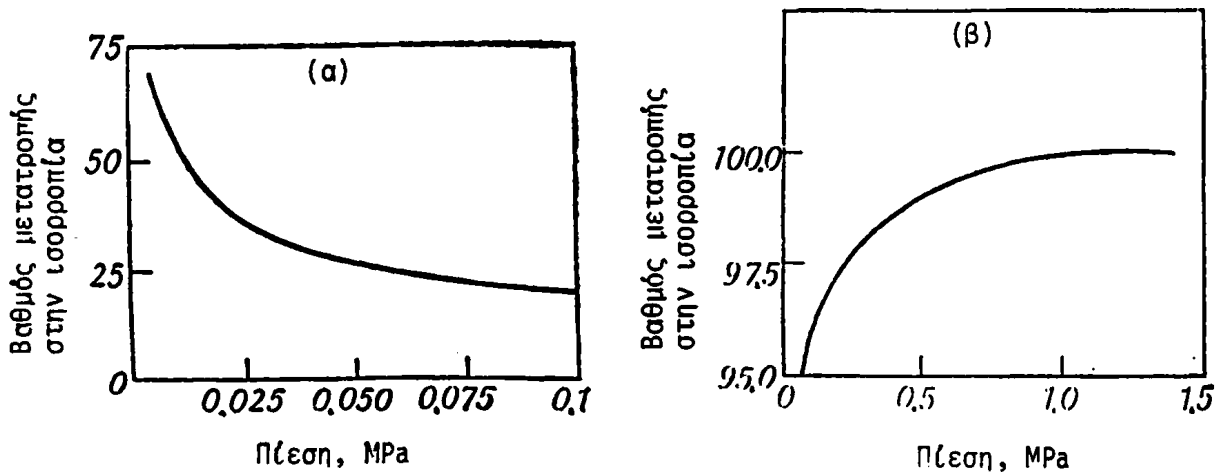
μετατοπίζεται στα δεξιά. Το γεγονός αυτό είναι ανεξάρτητο βέβαια του θερμικού αποτελέσματος που πιθανόν να έχει ο σχηματισμός του νερού όπως σημειώσαμε πιο πάνω.

Οι παραπάνω θερμοδυναμικές θεωρήσεις και πληροφορίες καθιστούν εύκολη την επιλογή συνθηκών τέτοιων ώστε να βελτιστοποιηθεί η μετατροπή. Έτσι για αντιδράσεις αφυδροχόνωσης η διαδικασία πρέπει να εκτελεσθεί σε όσο το δυνατόν υψηλότερη θερμοκρασία, διότι τότε η  $\Delta G$  λαμβάνει αρνητικό πρόσημο και η ισορροπία είναι ευνοϊκή (βλ.σχ.5-1). Η θερμοκρασία αυτή για τις αμίνες και τις αλκοόλες είναι 200-400° ενώ για τους υδρ/κες 500-650°. Δηλαδή θα έχουμε μετατροπές στην αέρια φάση.

Όσον αφορά την πίεση, επειδή η αφυδροχόνωση συμβαίνει με αύξηση των moles αυτή ευνοείται σε χαμηλή πίεση. Για τον λόγο αυτό οι διεργασίες αφυδροχόνωσης εκτελούνται σε ατμοσφαιρική πίεση, ή ακόμα και υπό κενό, ενώ συχνά γίνεται προσθήκη αδρανούς μέσω ( $N_2$  ή ατμός) που μειώνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και αυξάνει τον βαθμό μετατροπής στην ισορροπία. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε ότι η αφυδροχόνωση του αιθυλο-βενζολίου προς στυρόλιο σε 545° και  $P=1\text{atm}$  φθάνει 40% στην ισορροπία, ενώ σε  $P=0,1\text{atm}$  αυξάνει στο 80%. Σε μερικές περιπτώσεις πάντως για διάφορους λόγους δεν επιλέγονται οι άριστες, από άποψη μετατροπής συνθήκες. Π.χ. στην μετατροπή του n-βουτενίου προς ισοπρένιο (βλ.σχ.5-2α) η ολική πίεση διατηρείται σε  $P=1\text{atm}$  (0,1 MPa) με ατμό, ή και σε ακόμα μικρότερη όταν θέλουμε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής, για λόγους ευκολότερης απομόνωσης των προϊόντων.

Όσον αφορά διεργασίες υδροχόνωσης αυτές, σε αντίθεση με αυτές της υδροχόνωσης, πρέπει να εκτελούνται σε χαμηλή θερμοκρασία (100-400° ανάλογα με τα αντιδρώντα) και υψηλή πίεση, συνήθως 5-40MPa. Στις περιπτώσεις αυτές την διαδικασία υδροχόνωσης ευνοεί η αύξηση της μερικής πίεσης





Σχ.5-2: (α) Εξάρτηση του βαθμού μετατροπής κατά την ισορροπία για την αντίδραση  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$  από την ολική πίεση σε  $T=860\text{ K}$ . (β) Εξάρτηση του βαθμού μετατροπής κατά την ισορροπία για την αντίδραση  $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$  σε  $T=200^\circ\text{C}$  και  $\text{C}_6\text{H}_6:\text{H}_2 = 1:3$

του υδρογόνου, αλλά ο βαθμός μετατροπής στην ισορροπία δεν μπορεί βέβαια να αυξάνει απεριόριστα. Αυτό μπορεί να δειχθεί ως εξής: Για την αντίδραση



η ισορροπία θα είναι

$$K = \frac{P_{\text{AH}_{2n}}}{P_{\text{A}} P_{\text{H}_2}^n} = \frac{1}{P_{\text{H}_2}^n} \frac{N_{\text{AH}_{2n}}}{N_{\text{A}}} = \frac{1}{P_{\text{H}_2}^n} \frac{x_e}{1-x_e}$$

όπου  $N$ -moles,  $x_e$ - βαθμός μετατροπής στην ισορροπία. Τότε που

$$x = \frac{K P_{\text{H}_2}^n}{1 + K P_{\text{H}_2}^n}$$

σε άξονα  $x_e$ - $P$  δίδει ασύμπτωτη συμπεριφορά όπως φαίνεται στο



σχ.5-2β που αφορά την υδρογόνωση του βενζολίου προς κυκλοεξάνιο.

### 5.1.3 Μηχανισμός, καταλύτες και κινητική

Όλες οι διεργασίες υδρο- και αφυδρογόνωσης εκτελούνται στην βιομηχανία καταλυτικά. Έτσι είναι δυνατόν να επιταχυνθεί η ταχύτητα τέτοιων μετατροπών ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες που συχνά απαιτούνται γι'αυτές τις μετατροπές. Υπενθυμίζεται ότι η παρουσία τού καταλύτη δεν επηρεάζει την ισορροπία του συστήματος και επομένως το ίδιο στερεό μπορεί να επιταχύνει και τις δύο διαδικασίες, ανάλογα με την θερμοκρασία, πύση και σύσταση μίγματος. Οι καταλύτες αυτοί ανήκουν στις εξής κατηγορίες:

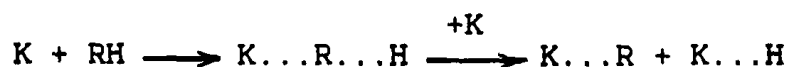
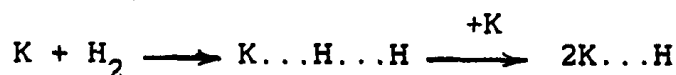
-Μέταλλα της VIII ομάδας (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) καθώς και της IB υποομάδας (Cu, Ag) του περιοδικού συστήματος, καθώς και κράμματα αυτών.

-Οξειδία μετάλλων π.χ. MgO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κ.α.

-Διπλά (μεικτά) οξειδία π.χ. ZnO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO.MoO<sub>3</sub>, NiO.WO<sub>3</sub>, ή τα αντίστοιχα σουλφίδια.

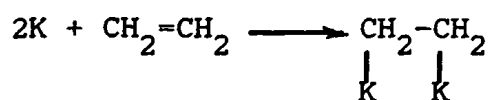
Οι καταλύτες αυτοί και κυρίως τα μέταλλα, που είναι ίσως ή αντιπροσωπευτικότερη κατηγορία, χρησιμοποιούνται υποστηριζόμενα σε διάφορα υλικά, όπως οξειδία άλλων μετάλλων (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), περιέχουν δε μικρές ποσότητες ενισχυτών, συνήθως αλκάλια ή αλογόνα.

Ο μηχανισμός αντίδρασης αρχίζει με προσρόφηση του υδρογόνου και του οργανικού μορίου στην επιφάνεια του καταλύτη, που πολύ συχνά συνοδεύεται με διάσπαση του μορίου του υδρογόνου και του υδρ/κα όταν αυτός είναι κεκορεσμένος



Αν το μόριο είναι ακόρεστο, τότε κατά την προσρόφηση δεν διίσταται



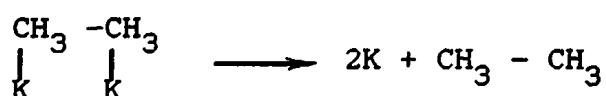


Γενικά σημειώνουμε ότι η ικανότητα για προσρόφηση μη οξυγονούχων μορίων είναι υψηλότερη στα μέταλλα ενώ οξυγονούχες ή αζωτούχες ενώσεις προσροφούνται ισχυρότερα σε οξειδία.

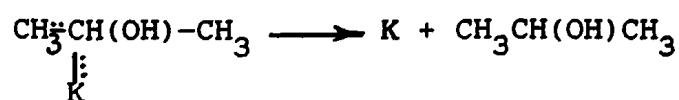
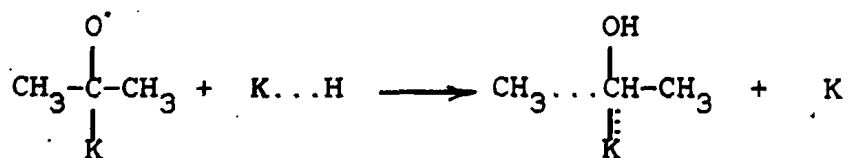
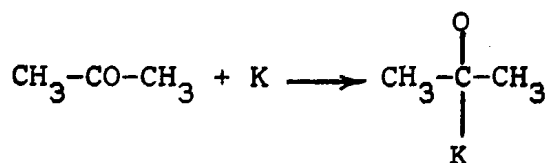
Το επόμενο, μετά την προσρόφηση, βήμα είναι η αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων



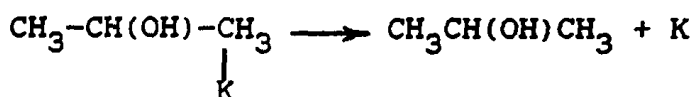
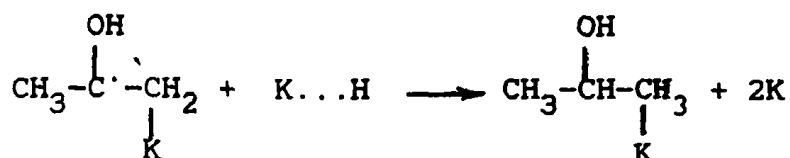
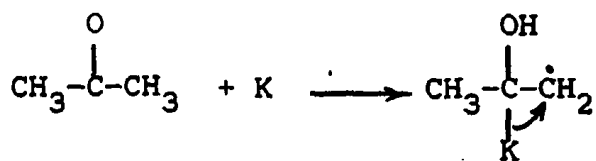
και τέλος η εκρόφηση του τελικού προϊόντος



Όσον αφορά την υδροχόνωση καρβονυλικών ενώσεων ή την αφυδροχόνωση των αλκοολών, ο μηχανισμός, ο οποίος έχει επιβεβαιωθεί με πειράματα που περιλαμβάνουν χρήση επισημασμένων ατόμων, προχωρούν με προσρόφηση στο καρβονύλιο καθώς και με μηχανισμό ενόλης. Από αυτούς ο πρώτος επικρατεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



ο δε δεύτερος σε υψηλότερες

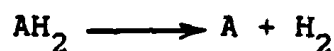


Η κινητική των ετερογενών καταλυτικών διεργασιών αφυδρο- και υδρογόνωσης, όπως όλες οι παρόμοιες διεργασίες, είναι δυνατόν να ελέγχονται είτε από διάχυση είτε από την χημική αντίδραση. Η πρώτη περίπτωση αποφεύγεται με ισχυρή ανάδευση και συνθήκες τυρβώδους ροής. Ο χημισμός της διεργασίας συνήθως υπακούει σε κινητική Langmuir-Hinshelwood, όπου τα δύο μόρια προσροφώνται και αντιδρούν προσροφημένα, η δε αντίδραση είναι το βραδύ και ρυθμιστικό βήμα.

Η ταχύτητα R αυτών των διεργασιών δίδεται γενικά από μια σχέση της μορφής:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{(\text{κινητικός όρος}) (\text{κινητήρια δύναμη})}{(\text{προσροφητικός όρος})^n}$$

όπου n- αριθμός επιφανειακών θέσεων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Συγκεκριμένα αν η αντίδραση αφυδρογόνωσης είναι



και δύο επιφανειακές θέσεις συμμετέχουν στην διεργασία, η σχέση ταχύτητας θα έχει την μορφή



$$R = k \frac{P_{AH_2} - \frac{P_A P_{H_2}}{K}}{(1 + K_{AH_2} P_{AH_2} + K_A P_A + K_{H_2} P_{H_2}^2)}$$

όπου  $k = k_1 k_{AH}$ ,  $K = K_e K_{AH} / K_A K_H$ ,  $K_e = k_1 / k_{-1}$  και  $K_{AH}$ ,  $K_A$ ,  $K_H$  οι αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας της προσρόφησης του  $AH_2$ ,  $A$ ,  $H_2$ . Αν εξ'άλλου μόνο μια επιφανειακή θέση λαμβάνει μέρος στην αντίδραση, τότε:

$$R = k \frac{P_{AH_2} - \frac{P_A P_{H_2}}{K}}{(1 + K_{AH_2} P_{AH_2} + K_A P_A + K_{H_2} P_{H_2})}$$

Η τελική μορφή των παραπάνω γενικών σχέσεων εξαρτάται από την σχετική ισχύ των  $K$ . Αν  $K_A \gg K_{AH}$ ,  $K_H$  καθώς και της μονάδας τότε οι υπόλοιποι όροι μπορούν να παραληφθούν, όπως συμβαίνει π.χ. στην αφυδρογόνωση του βουτανίου, η ταχύτητα της οποίας δίδεται από την σχέση

$$R = k \frac{P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} P_{H_2}}{K}}{P_{C_4H_8}}$$

δηλαδή η διεργασία επιβραδύνεται από την προσρόφηση της ολεφίνης.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης είναι μάλλον υψηλές: 180 kJ/mol για μετατροπή του n-βουτανίου σε n-βουτυλένιο, 120 kJ/mol για αφυδρογόνωση του n-βουτυλενίου σε βουταδιένιο και 150 kJ/mol για μετατροπή αιθυλοβενζολίου προς στυρόλιο. Γενικά η ικανότητα αφυδρογόνωσης μειώνεται κατά την σειρά:

Αλκοόλες > Αμίνη > R-Ar > RH





ενώ αυξάνεται με το μήκος και τις διακλαδώσεις της αλύσου.

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης εκτελούνται σε υψηλή πίεση υδρογόνου και δεδομένου ότι η κορεσμένη ένωση προσροφάται ασθενώς και ο αντίστοιχος όρος παραλείπεται στην κινητική εξίσωση, η σχέση ταχύτητας έχει συνήθως την μορφή

$$R = k \frac{P_A P_{H_2}}{1 + K_A P_A + K_{H_2} P_{H_2}}$$

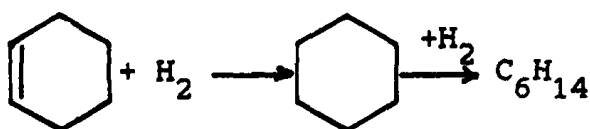
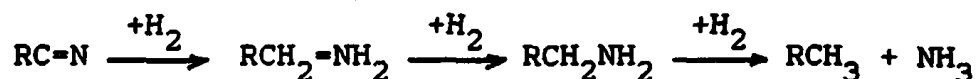
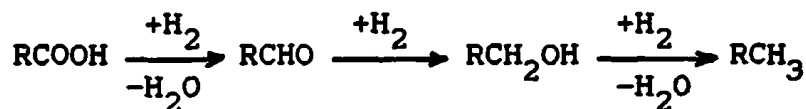
Για καταλύτες όπως οι Pt, Pd, Ni που προσροφούν ισχυρά το υδρογόνο, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην μορφή

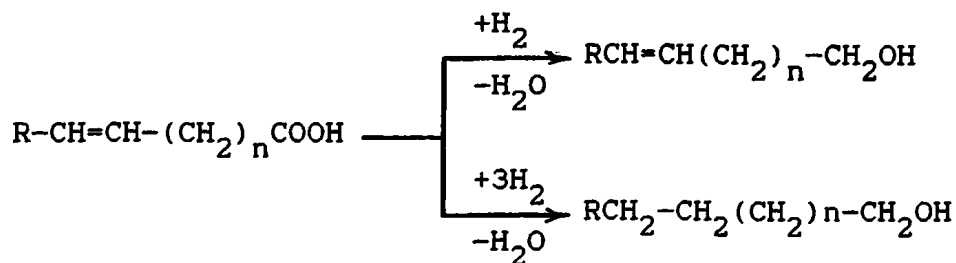
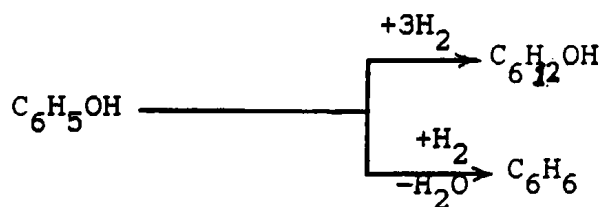
$$R = k P_A$$

Γενικά οι αντιδράσεις υδρογόνωσης έχουν ενέργειες ενεργοποίησης μεταξύ 20-40 kJ/mol, ενώ η τάση υδρογόνωσης διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων είναι:

Ολεφίνη > ακετυλένιο > αρωματικές ενώσεις > αλδεύδες > κετόνες > νιτρίλια > καρβοξυλικά οξέα.

Ενας παράγων τέλος που έχει σημασία σε διεργασίες αφυδρο- και υδρο-γόνωσης είναι η εκλεκτικότητα της διεργασίας δεδομένου ότι πολλές φορές οι αντιδράσεις προχωρούν παράλληλα, ή διαδοχικά και επομένως είναι δυνατή η λήψη διαφόρων προϊόντων όπως π.χ.





Η επιθυμητή κατεύθυνση της διαδικασίας προς κάποιο προϊόν, ή η διακοπή της διεργασίας σε κάποιο στάδιο, ρυθμίζονται από διάφορους παράγοντες, όπως ο καταλύτης, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία και η πίεση. Συχνά αν μια ένωση προσροφάται ισχυρά εκτοπίζει κάποια άλλη από την επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα η δεύτερη να μην μπορεί να αντιδράσει. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση υδρογόνωσης μιγμάτων  $\text{C}_2\text{H}_2$  και  $\text{C}_2\text{H}_4$  όπου ενώ το δεύτερο αντιδρά πιο εύκολα το πρώτο προσροφάται ισχυρά, καλύπτει την επιφάνεια και μόνο αυτό υδρογονώνεται, βέβαια σε ωρισμένα όρια μερικών πιέσεων, θερμοκρασίας και χρόνου επαφής. Η εκλεκτική αυτή υδρογόνωση έχει μεγάλη σημασία στην επεξεργασία του αιθυλενίου που παράγεται στα διύλιστήρια και περιέχει μικρές ποσότητες ακετυλενίου οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν πλήρως προκειμένου να παραχθούν διάφορα προϊόντα με πρώτη ύλη το  $\text{C}_2\text{H}_4$  (πολυμερή κλπ.) Λεπτομέρειες για το θέμα αυτό θ' αναφερθούν στα επόμενα (βλ. & 5.3.1. Υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων).

## 5.2 Διεργασίες αφυδρογόνωσης

Στις διεργασίες αυτές θα εξετάσουμε τρεις σημαντικές περιπτώσεις:

1. Την αφυδρογόνωση αλκοολών, με ειδική περίπτωση την

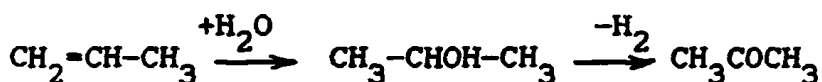


παραγωγή φορμαλδεΐδης

2. Την αφυδρογόνωση αλκυλαρωματικών ενώσεων με ειδική περίπτωση την παραγωγή στυρολίου
3. Την αφυδρογόνωση παραφινών και ολεφινών με ειδική περίπτωση την παραγωγή βουταδιενίου και ισοπρενίου.

### 5.2.1 Αφυδρογόνωση αλκοολών-παραγωγή φορμαλδεΐδης

Γενικά η αφυδρογόνωση των αλκοολών οδηγεί, των μεν πρωτοταχών σε αλδεΐδη των δε δευτεροταχών σε κετόνες. Έτσι με πρώτες ύλες ακόρεστους υδρ/κες, όπως το προπένιο και το βουτένιο, παράγονται κετόνες κατόπιν εφυδάτωσης και αφυδρογόνωσης

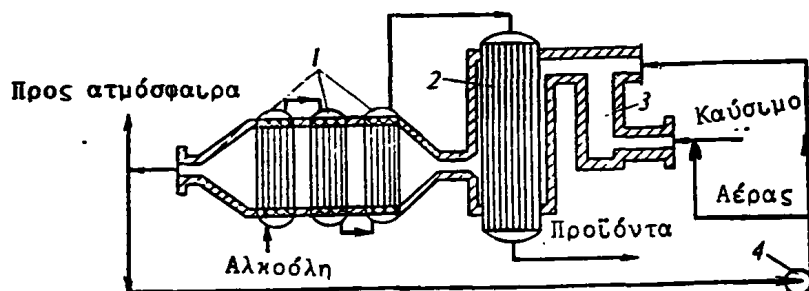


Οι διεργασίες αυτές εκτελούνται σε  $T=400-450^\circ\text{C}$  οπότε η αντίδραση είναι πρακτικά μετατοπισμένη στα δεξιά. Ο καταλύτης, συνήθως Cu, ZnO ή Ag, χρησιμοποιείται υποστηρικμένος και δίδει μετατροπή 80-90% και εκλεκτικότητα 98%.

Οι αντιδράσεις είναι ισχυρά ενδόθερμες και απαιτούν θέρμανση με ανακύκλωση των θερμών προϊόντων.

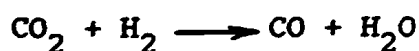
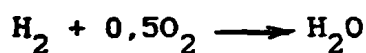
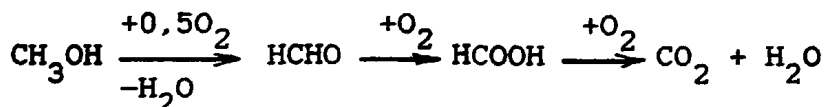
Στο σχήμα 5-3 φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας τυπικής διαδικασίας. Καύσιμο και αέρας διοχετεύονται στο θάλαμο καύσης (3) και καίγονται δίνοντας την απαραίτητη ενέργεια για την ενδόθερμη-διαδικασία. Έτσι θερμαίνεται ο αντιδραστήρας (2) και η αλκοόλη πριν εισέλθει σ' αυτόν (1).





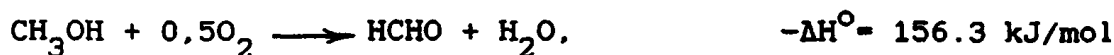
Σχ.5-3: Μονάδα αφυδρογόνωσης αλκοολών 1-εξατμιστήρες, 2- αυλωτός αντιδραστήρας, 3- θάλαμος καύσης, 4-ψυπητήρες αέρα.

Η παραγωγή φορμαλδεύδης από μεθανόλη εκτελείται σε  $T=500-600^{\circ}\text{C}$ , χρόνο επαφής  $0,01-0,03\text{sec}$ , μετατροπή  $85-90\%$  και εκλεκτικότητα  $80-85\%$  με καταλύτη ρινισματα χαλκού. Ανεπιθύμητες αντιδράσεις δίδουν  $\text{CO}_x$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2\text{O}$



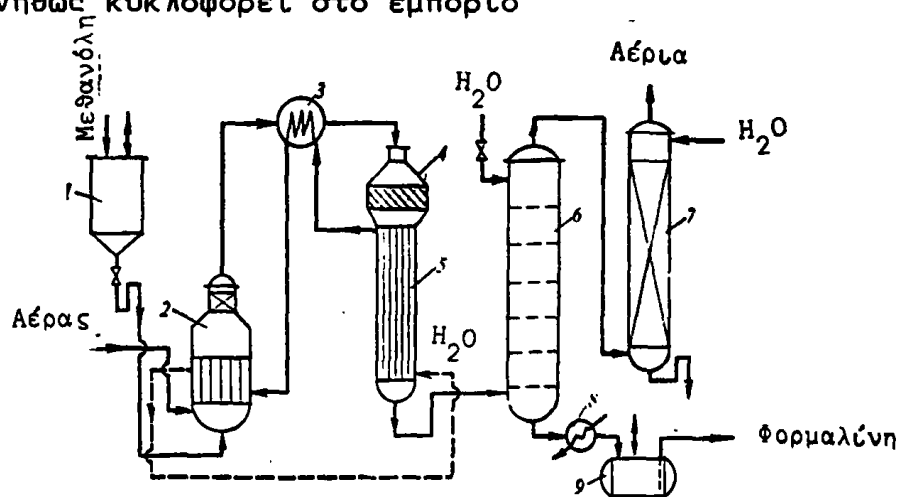
Η απαιτούμενη θερμότητα παράγεται από καύση μέρους της αλκοόλης.





Ο λόγος των moles αυτών των αντιδράσεων επιλέγεται τέτοιος ώστε το αποτέλεσμα να είναι ελαφρά εξώθερμο και να καλύπτει τις απώλειες στο περιβάλλον και την προθέρμανση της τροφοδοσίας.

Στην πράξη 55% οξειδώνεται και 45% αφυδρογονώνεται στον ίδιο αντιδραστήρα χωρίς να απαιτείται, θερμοεναλλάκτης. Στις συνθήκες αυτές ο απαιτούμενος αέρας είναι 55% κ.ο. Η τροφοδοσία  $\text{CH}_3\text{OH}$  περιέχει και 10% υγρασία διότι τότε αυξάνεται η εκλεκτικότητα. Στο σχήμα 5-4 φαίνεται το διάγραμμα μιας μονάδας οξείδωσης  $\text{CH}_3\text{OH}$  και παραγωγής φορμαλίνης όπως ονομάζεται το 37% υδατικό διάλυμα της  $\text{HCHO}$  που συνήθως κυκλοφορεί στο εμπόριο



Σχ.5-4: Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής φορμαλίνης: 1- δοχείο τροφοδοσίας, 2- εξατμιστήρες, 3- θερμαντήρας, 4- αντιδραστήρας, 5,8- ψυκτήρες, 6- στήλη ανορρόφησης, 7- στήλη διαβροχής, 9- συλλογή.

Μεθανόλη με 10% νερό και αέρας διοχετεύεται στον εξατμιστήρα (2), που είναι ένας θάλαμος φουαλιδων. Ο εμπλουτισμένος σε  $\text{CH}_3\text{OH}$  αέρας (0,5gr  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{lt}$  αέρα) προθερμαίνεται (3) και

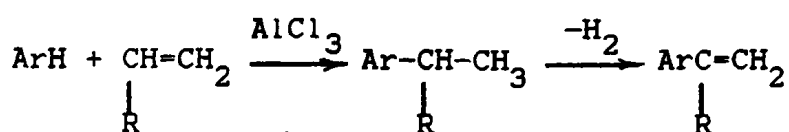


οδηγείται στον αντιδραστήρα (4) που φέρει τον καταλύτη στο μέσον. Τα προϊόντα ψύχονται γρήγορα (5) για να αποφευχθεί διάσπαση της HCHO. Ο παραγόμενος ατμός θερμαίνει την τροφοδοσία (3 και 2). Τα ψυχρά αέρια διοχετεύονται κατόπιν στην στήλη απορρόφησης (6) η οποία φέρει δίσκο και εκεί κατόπιν διαβροχής με την κατάλληλη ποσότητα ύδατος σχηματίζεται το διάλυμα περιεκτικότητας 36-37% (φορμαλίνη). Τα παραμένοντα αέρια διοχετεύονται στη στήλη (7) όπου δεσμεύονται τα υπολείμματα CH<sub>3</sub>OH προκειμένου να επανακυκλωθεί εκτός από το μίγμα και CO<sub>x</sub>, ενώ μικρές ποσότητες CH<sub>4</sub> απορρίπτονται.

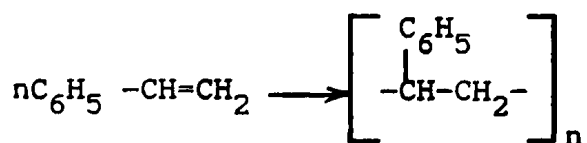
Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της μεθόδου αυτής, όπως π.χ. μονάδες που λειτουργούν με καταλύτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>, αλλά οι βασικές αρχές είναι ίδιες.

### 5.2.2 Αφυδροχόνωση αλκυλαρωματικών ενώσεων - παραγωγή στυρολίου

Η σπουδαιότερη από τις διαδικασίες αυτές είναι η παραγωγή στυρολίου με αφυδροχόνωση αιθυλο-βενζολίου το οποίο λαμβάνεται προηγουμένως με αλκυλίωση βενζολίου



Το προϊόν είναι σημαντικό διότι δίδει πολυ-στυρόλιο



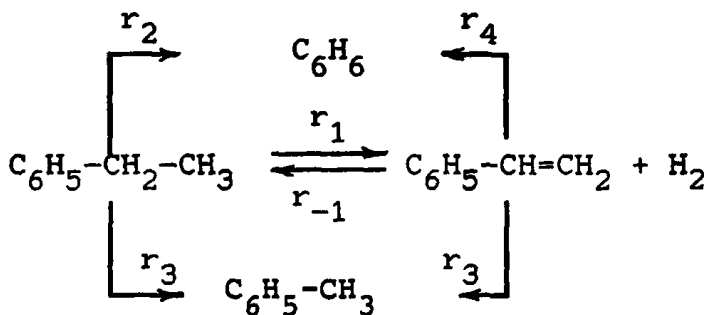
ένα ευρείας χρήσεως πολυμερές είτε σε καθαρή είτε σε συμπολυμερή μορφή.

Η θερμοκρασία στην οποία ευνοείται ο σχηματισμός στυρολίου είναι 600-630°C, ενώ για να αυξηθεί η μετατροπή προστίθεται ατμός σε αναλογία 2,5-3:1. Οι χρησιμοποιούμενοι



καταλύτες βασίζονται σε ZnO ή είναι μίγματα 55-80% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-28% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15-55% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με χρόνο ζωής 1-2 μήνες. λόγω σχηματισμού κώκ οπότε χρειάζεται αναγέννηση. Ο καταλύτης χρειάζεται αλλαγή μετά 1-2 χρόνια λειτουργίας.

Οι διαφορές αντιδράσεις που συμβαίνει στον αντιδραστήρα μπορούν να παρασταθούν ως εξής



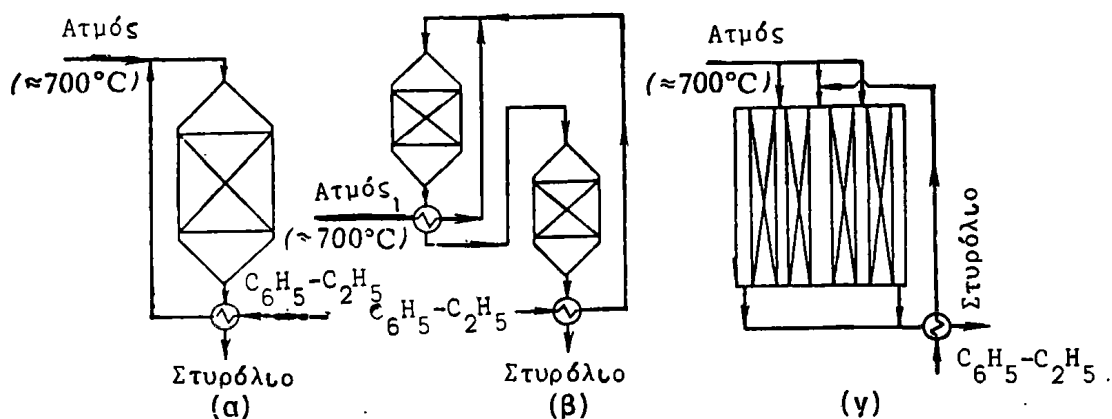
Η διαφορική εκλεκτικότητα S ορίζεται ως εξής

$$S = \frac{d(\text{στυρολίου})}{d(\text{αιθυλοβενζολίου})} = \frac{1 - \frac{r_4 + r_5}{r_1 + r_{-1}}}{1 + \frac{r_2 + r_3}{r_1 + r_{-1}}}$$

Αν  $r_{-1} \rightarrow r_1$  τότε  $S \rightarrow 1$  και ακριβώς αυτή η κατάσταση αποφεύγεται με τον ατμό. Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την S αλλά σχηματίζεται επίσης και κώκ που είναι ανεπιθύμητο. Στο σχήμα 5-5 φαίνονται διάφοροι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, ενώ στο σχήμα 5-6 ένα διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας.

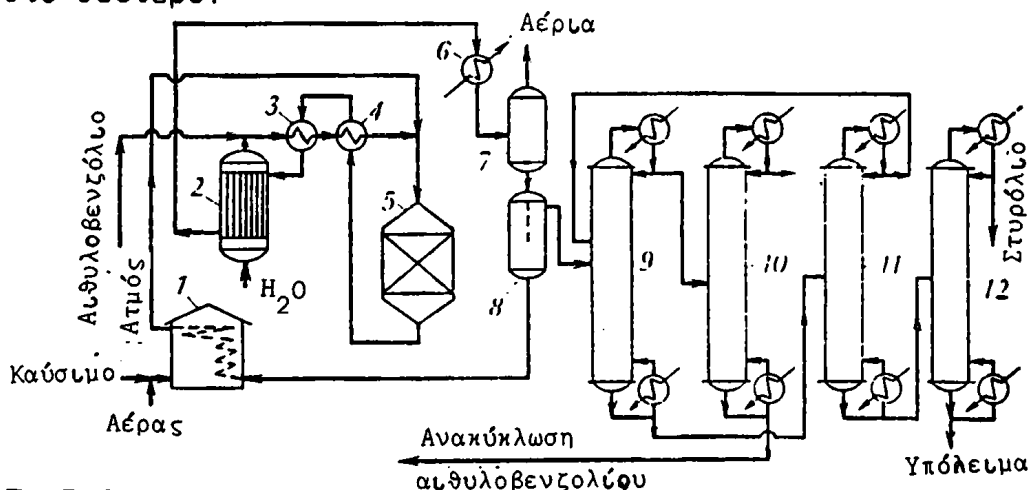
Ο αντιδραστήρας που φαίνεται στο σχήμα 5-5(α) είναι αυλωτός και εργάζεται αδιαβατικά θερμαινόμενος με ατμό. Το προφίλ θερμοκρασίας παρουσιάζει πτώση, από θερμοκρασία εισόδου 600-620°C σε θερμοκρασία εξόδου 540-570°C. Με ταχύτητα χώρου 0,2-0,3h<sup>-1</sup> η μετατροπή φθάνει σε 40%. Για να αποφύγουμε ακριβώς την πτώση της θερμοκρασίας και την μετατόπιση του συστήματος εκτός ισορροπίας, ο χώρος αντίδρασης κατανέμεται σε μικρότερους αντιδραστήρες όπως





Σχ.5-5: Αντιδραστήρες αφυδρογόνωσης αιθυλο-βενζολίου: α- αδιαβατικός αντιδραστήρας, β- μονάδα με δύο αντιδραστήρες με ενδιάμεση θέρμανση, γ- σύστημα καταλυτικών κλινών και κατανομή του ατμού σ' αυτή.

φαίνεται στο σχήμα 5-5 όπου το μίγμα αφού εξέλθει από τον πρώτο θερμαίνεται ξανά με ατμό σε 600-630°C και εισέρχεται στο δεύτερο.



Σχ.5-6: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή στυρολίου: 1- αυλωτός φούρνος παραγωγής ατμού, 2- βραστήρας, 3,4,6- θερμ/κτες, 5- αντιδραστήρας, 7,8- διαχωριστήρες, 9,10,11,12- στήλες απόσταξης.

Στο σύστημα αντιδραστήρων 5-5c έχουμε τρεις ή τέσσερες καταλυτικές κλινές και το αιθυλοβενζόλιο, μαζί με μέρος του ατμού, διοχετεύεται στον πρώτο. Αφού υποστεί ωρισμένη





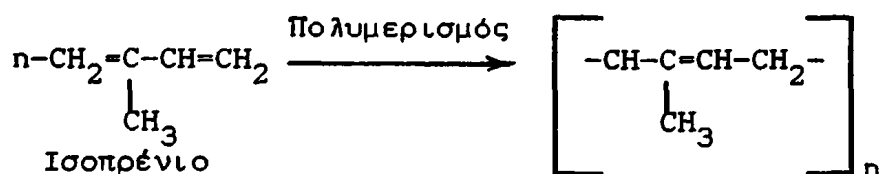
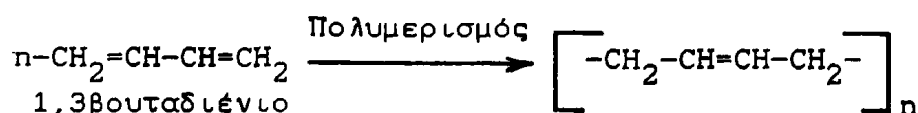
μετατροπή, το μίγμα κυκλοφορεί προς την δεύτερη και τρίτη κλίση, οι οποίες υφίστανται νέα θέρμανση με ατμό ώστε και η θερμοκρασία δεν μειώνεται και το σύστημα μένει εκτός ισορροπίας συνεχώς. Έτσι σε ταχύτητα χώρου 0,5-0,6 h<sup>-1</sup> επιτυγχάνεται βαθμός μετατροπής 60-75% και εκλεκτικότητα έως 90%.

Στο σχήμα 5-6 φαίνεται το διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής στυρολίου. Μίγμα αιθυλοβενζολίου από την κεντρική τροφοδοσία και την επανακύκλωση διοχετεύεται αφού προθερμανθεί σε 520-530°C (3 και 4) στον αντιδραστήρα σε T=560°C αφού αναμιχθεί με υπέρθερμο ατμό (700°C), που παράγεται στην εστία (1). Μετά την αντίδραση, τα θερμά προϊόντα, θερμαίνουν τα αέρια εισόδου (3 και 4), παράγουν ατμό στον βραστήρα (2), ψύχονται στον θερ/κτη (6) και οδηγούνται στα δοχεία (7) και (8) όπου στο πρώτο διαχωρίζονται τα ψυχρά συμπυκνωθέντα αέρια, στο δε δεύτερο έχουμε διαχωρισμό μιας υδάτινης και μιας οργανικής φάσης. Η υδατική φάση επανακυκλώνεται στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, η οποία εκτός του στυρολίου περιέχει αιθυλοβενζόλιο, βενζόλιο και τολουόλιο και τέλος υφίσταται κλασμάτωση στις μονάδες (9,10,11) και (12). Εδώ λαμβάνεται μέριμνα για αποφυγή του θερμικού πολυμερισμού του στυρολίου, είτε προσθέτοντας μικρές ποσότητες ενώσεων που τον παρεμποδίζουν, όπως υδροκινόνης, είτε μειώνοντας την θερμοκρασία, είτε λειτουργώντας σε μικρό χρόνο επαφής με την ζώνη θέρμανσης. Στην στήλη (9) αποστάζει το βενζόλιο, το τολουόλιο και το μεγαλύτερο κλάσμα του αιθυλο-βενζολίου. Το απόσταγμα υφίσταται διαχωρισμό στη στήλη (10) σε βενζόλιο και τολουόλιο, που απομακρύνονται και αιθυλοβενζόλιο που επανακυκλώνεται στην τροφοδοσία. Το προϊόν από την στήλη (9) οδηγείται στην στήλη (11) που λειτουργεί υπό κενό και διαχωρίζεται το αιθυλοβενζόλιο με μικρά ποσά στυρόλιου και επανακυκλώνεται στην στήλη (9) το δε υγρό στυρόλιο από την στήλη (11) υφίσταται κλασματική απόσταξη στην στήλη (12) όπου λαμβάνεται σε καθαρότητα 99,8%.

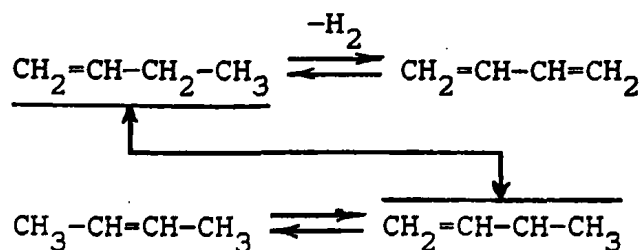


5.2.3 Αφυδροχόνωση παραφινών και ολεφινών - παραγωγή βουταδιενίου και ισοπρενίου

Η αφυδροχόνωση παραφινών και ολεφινών και συγκεκριμένα το  $n-C_4H_{10}$ ,  $n-C_4H_8$ , του ισοπεντανίου και των ισο-αμυλενίων (ισο-πεντενίων) δίδει δύο ευρείας χρήσης προϊόντα, το 1,3-βουταδιένιο και το ισοπρένιο τα οποία πολυμερίζονται και αποτελούν τις πρώτες ύλες για παραγωγή του καουτσούκ.

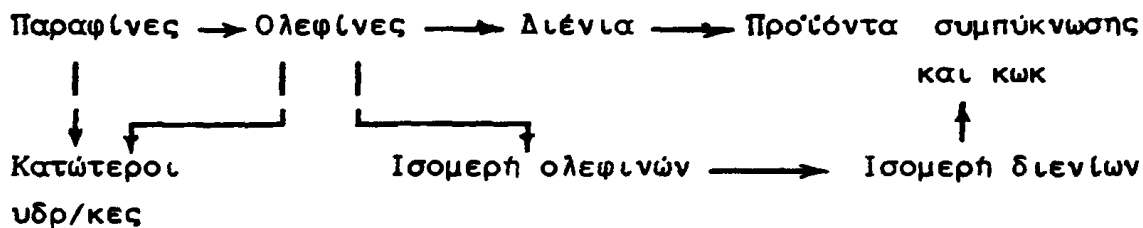


Θα αναφερθούμε πρώτα στην παραγωγή βουταδιενίου. Η αφυδροχόνωση βουτενίων είναι η κύρια μέθοδος, η δε θερμοδυναμική ισορροπία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και αραίωση με ατμό, όπως ακριβώς και στην αφυδροχόνωση των αλκυλοβενζολίων. Τα α- ισομερή υφίστανται κατ'ευθείαν αφυδροχόνωση, τα δε β- ισομερή αφού προηγηθεί ισομερίωση



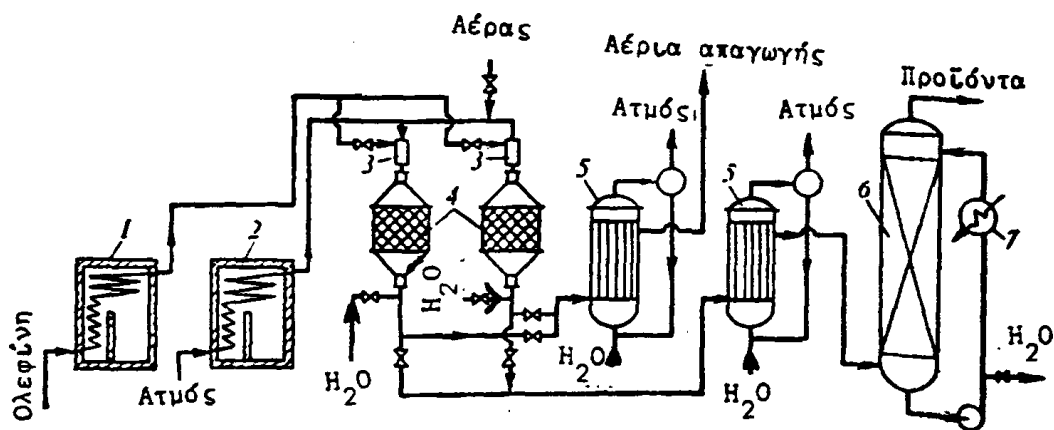
Παράπλευρες αντιδράσεις δίδουν διάφορα ανεπιθύμητα προϊόντα όπως  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $C_2$  και  $C_3$  υδρ/κες καθώς και προϊόντα συμπύκνωσης τα οποία δυσκολεύουν την διαδικασία διαχωρισμού σύμφωνα με το γενικό σχήμα





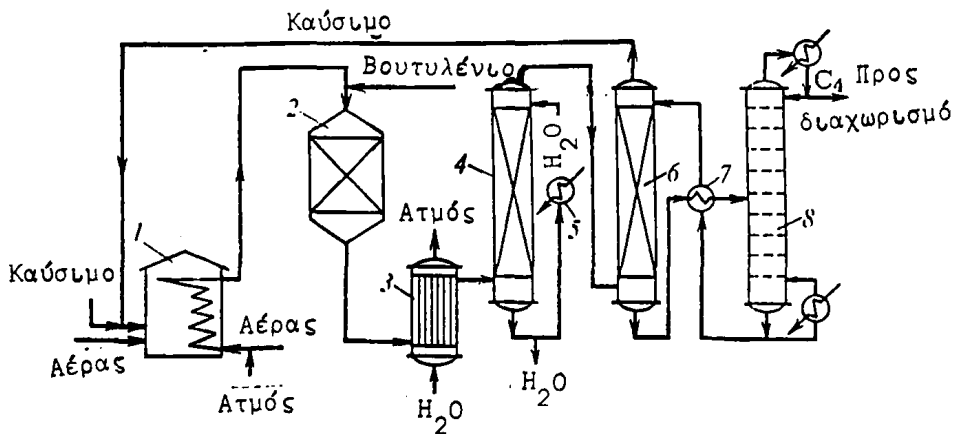
Το όλο σχήμα δηλαδή συνίσταται από μια πληθώρα διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων, από τις οποίες πρέπει εκλεκτικά να επιταχυνθούν της αφυδρογόνωσης και ισομερίωσης με μετάθεση του διπλού δεσμού, αλλά να μην ενεργοποιηθεί η διάσπαση, η ισομερίωση και ο σχηματισμός κωκ. Καταλύτες που ευνοούν αυτή τη διαδικασία περιέχουν συνήθως φωσφορικά άλατα με τυπικό εκπρόσωπο τον καταλύτη  $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6 + 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Οι καταλύτες αυτοί υφίστανται γρήγορα κωκοποίηση και ανάγωνται κάθε 20-30min με ατμό.

Η αφυδρογόνωση φέρεται εις πέρας με ατμό σε αναλογία 20:1, ταχύτητα χώρου  $150-200\text{h}^{-1}$ ,  $P=1\text{atm}$  και  $T=600-650^\circ\text{C}$  (για το  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ ). Στις συνθήκες αυτές η μετατροπή φθάνει 40-45% και η εκλεκτικότητα 85%. Στο σχήμα 5-7(α) φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας. Στις εστίες (1) και (2) θερμαίνεται η ολεφίνη και ο ατμός σε  $500^\circ\text{C}$  και  $700^\circ\text{C}$  αντίστοιχα, αναμιγνύονται, και διοχετεύονται εναλλάξ ατμός



**Σχ.5-7(α):** Διάγραμμα ροής για την αφυδρογόνωση ολεφινών. 1,2- αυλωτές εστίες παραγωγής ατμού, 3- αναμικτήρες, 4- αντιδραστήρες, 5- βραστήρες, 6- σύστημα διαχωρισμού, 7- ψυκτήρας.





Σχ.5-7(β): Διάγραμμα ροής για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> προς βουταδιένιο. 1- εστία παραγωγής ατμού, 2- αντιδραστήρας, 3- βραστήρας, 4- στήλη διαβροχής, 5,7- ψυκτήρες, 6- στήλη απορόφησης, 8- στήλη απόσταξης διαχωρισμού.

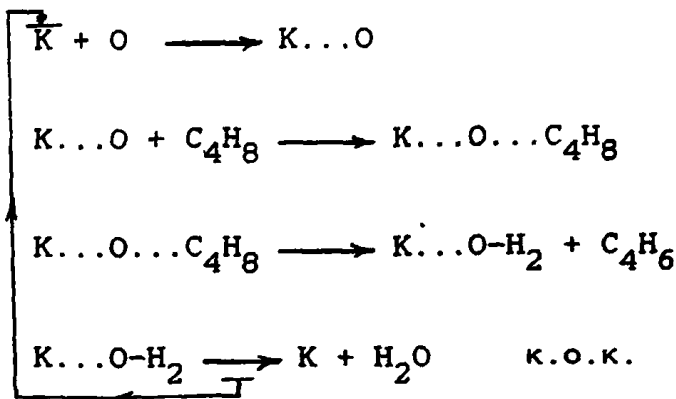
και ολεφίνη ή μόνο ατμός στους αντιδραστήρες (4), σε χρονικά διαστήματα 20-30min για να επιτυγχάνεται αναγέννηση του καταλύτη από το σχηματισθέν κωκ. Τα θερμά προϊόντα παράγουν ατμό στους βραστήρες (5), ψύχονται και διαχωρίζονται στο σύστημα (6) το οποίο μπορεί να είναι αρκετά πολύπλοκο, προκειμένου να ληφθούν σε καθαρή μορφή οι διάφοροι υδρ/κες.

Η παραπάνω μέθοδος έχει το μειονέκτημα αφ'ενός της εναλλασόμενης λειτουργίας της καταλυτικής κλίνης και αφ'ετέρου μικρή μετατροπή και εκλεκτικότητα με μεγάλη κατανάλωση ατμού. Έτσι σαν εναλλακτική λύση, σε όλο και ευρύτερη κλίμακα, εφαρμόζεται η οξειδωτική αφυδρογόνωση, όπου το απομακρυνόμενο υδρογόνο δεσμεύεται με οξυγόνο και έτσι αίρεται η αντιστρεπτότητα της πορείας



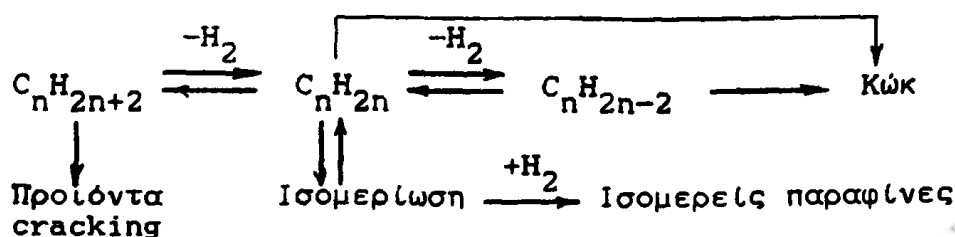
Με τον τρόπο αυτό η διαδικασία γίνεται εξώθερμη και αποφεύγεται ο σχηματισμός κωκ. Καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μίγματα οξειδίων όπως Bi+Mo, Bi+Mo+P, Bi+W, Fe+Sb κλπ. Οι καταλύτες αυτοί δρουν με μηχανισμό Mars-van Krevelen.



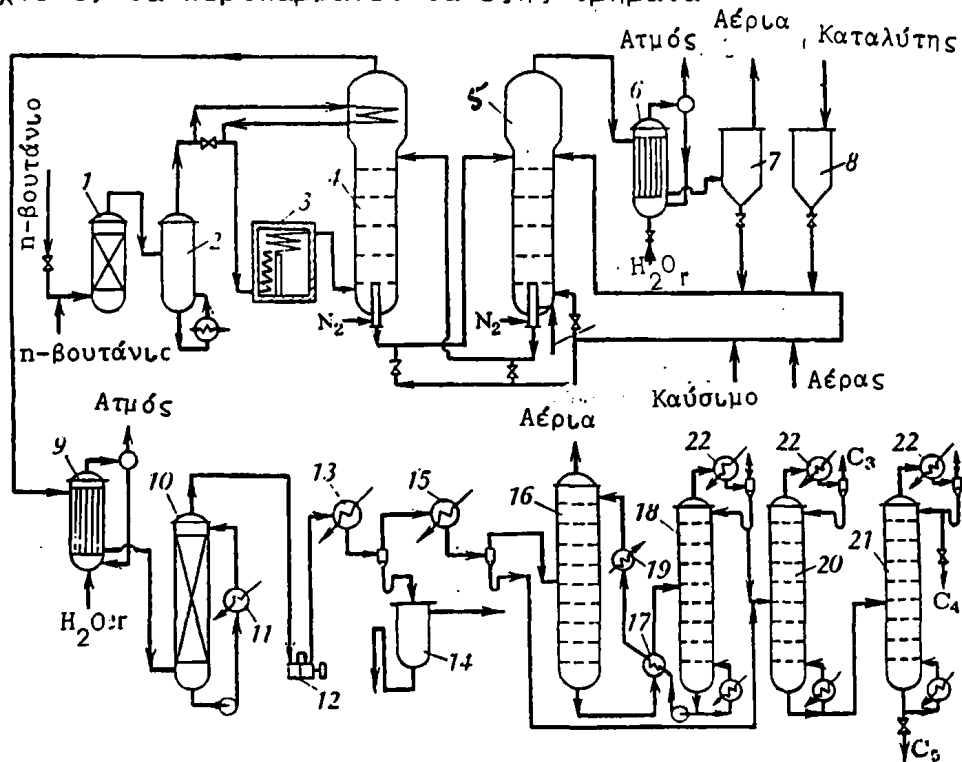


Μια τέτοια μονάδα οξειδωτικής αφυδρογόνωσης φαίνεται στο σχήμα 5-7(β). Αέρας και άμμος προθερμαίνονται στους 500°C στην εστία (1), αφού δε αναμιχθούν με την προϋπολογισμένη ποσότητα βουτένιου εισέρχονται στον αντ/ρα (2). Ο αντιδραστήρας λειτουργεί αδιαβατικά σε T=400-500°C, P=6atm και φέρει σταθερή κλίση καταλύτη. Η θερμή έξοδος παράγει ατμό (3), ψύχεται στην στήλη διαβροχής (4) και στον ψυκτήρα (5) κατόπιν δε διαβρέχεται με κάποιο ορυκτέλαιο στην στήλη (6) οπότε απορροφούνται σε C<sub>4</sub> υδρ/κες. Το μη απορροφηθέν μίγμα C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> επανακυκλώνεται ενώ το κορεσμένο διάλυμα του ορυκτελαίου αποστάζει στην στήλη (8) και επανακυκλώνεται στην (6). Το μίγμα περιέχει 70% βουταδιένιο ο δε διαχωρισμός του απο τους άλλους C<sub>4</sub> υδρ/κες είναι μάλλον περίπλοκος και περιλαμβάνει προσρόφηση από φορμουρόλη, ακετυλονιτρίλιο ή N- μεθυλοπυρολιδόνη και απόσταξη.

Στην περίπτωση όπου στην πρώτη κλίση έχουμε κάποια παραφίνη τότε πρέπει να προηγηθεί η αφυδρογόνωση του μορίου προς ολεφίνη και να ακολουθήσουν τα βήματα που προαναφέραμε. Το πρώτο όμως βήμα είναι θερμοδυναμικά πιο εύκολο και έτσι λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και στις ίδιες συνθήκες με την αφυδρογόνωση της ολεφίνης. Το γενικό σχήμα αντιδράσεων είναι το εξής



Οι δραστικοί καταλύτες για τις περιπτώσεις αυτές είναι  $Al_2O_3 + 10-40\% Cr_2O_3$  και 2-10% οξειδία αλκαλίων ( $Na_2O, K_2O$ ). Τα τελευταία δρουν σαν δηλητήρια οξίνων θέσεων του  $Al_2O_3$  που προκαλούν διάσπαση και ισομερισμό. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 560-590°C για αφυδρογόνωση n-βουτανίου προς βουτυλένιο και 530-560°C για αφυδρογόνωση ισο-πεντανίου προς ισοπρένιο. Ο καταλύτης γρήγορα σχηματίζει κώκ το οποίο πρέπει να καίγεται περιοδικά με αέρα σε 600-650°C. Οι χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες είναι συχνά τύπου ρευστοποιημένης κλίνης με συνεχή απομάκρυνση-αναγέννηση και ανατροφοδότηση του καταλύτη. Ενα τεχνολογικό διάγραμμα διαδικασίας αφυδρογόνωσης μιας παραφίνης προς ολεφίνη (βλ. σχ.5-8) θα περιλαμβάνει τα εξής τμήματα



Σχ.5-8: Διάγραμμα ροής μονάδας αφυδρογόνωσης παραφινών προς ολεφίνες: 1- ξηραντήρας, 2- εξατμιστήρας, 3- αυλωτός φούρνος, 4- αντιδραστήρας, 6- μονάδα αναγέννησης καταλύτη, 6,9- βραστήρας, 7- ηλεκτροφίλτρο, 8- τροφοδοσία καταλύτη, 10- διαβρεκτήρας, 11,13,15,17,19- θερμ/κτες, ψυκτές, 12- συμπιεστής, 14- διαχωριστήρας, 16- στήλη απορόφησης, 18,20,21- στήλες απόσταξης, 22- ψυκτές αποσταγμάτων.



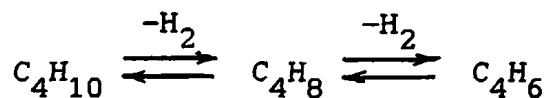
- Το τμήμα αφυδρογόνωσης που θα περιλαμβάνει και την αναγέννηση του καταλύτη
- Το τμήμα παραλαβής του κλάσματος βουτανίου-βουτυλενίου (ή πεντανίου-πεντενίου) από τα υπόλοιπα προϊόντα
- Το τμήμα διαχωρισμού αυτού του κλάσματος και διαχωρισμό του βουτενίου (ή πέντενίου)

Λεπτομερέστερα η παραφίνη (βουτάνιο ή πεντάνιο) αφού ξηραθεί (1) με αλουμίνα ή ζεόλιθους, εξατμίζεται (2) και οι ατμοί θερμαίνονται σε 540-550°C. Κατόπιν οδηγείται στον αντιδραστήρα (4), ο οποίος περιέχει τον καταλύτη σε διαδοχικές κλίνες. Ο καταλύτης γρήγορα υφίσταται κωκοποίηση και γι' αυτό απομακρύνεται συνεχώς και υφίσταται αναγέννηση με αέρα (5). Για συμπλήρωση των απωλειών γίνεται νέα τροφοδοσία (8) με καταλύτη ενώ τα θερμά αέρια από την μονάδα αναγέννησης παράγουν ατμό (6) και διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα αφού απομακρυνθούν τα παρασυρόμενα τεμαχίδια του καταλύτη (σκόνη) σε ηλεκτρόφιλτρο (7).

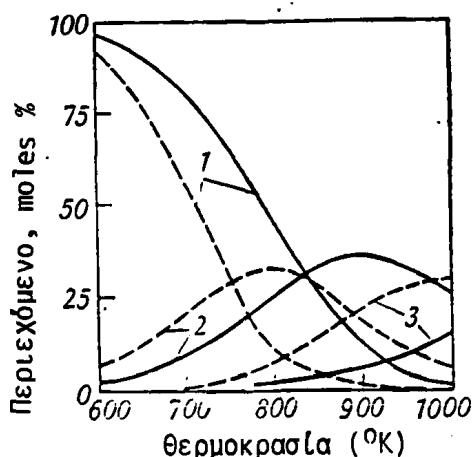
Τα προϊόντα αφυδρογόνωσης, αφού αποδώσουν θερμότητα παράγουν ατμό (9) ψύχονται επί πλέον με διαβροχή (10) οπότε απομακρύνονται και τυχόν παρασυρόμενα τεμαχίδια καταλύτη. Στο σημείο αυτό το μίγμα έχει θερμοκρασία  $T=60-70^{\circ}\text{C}$  και την εξής σύσταση %:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2=3$ ,  $\text{C}_2=2$ ,  $\text{C}_3=3-3,5$ ,  $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}=2-2,5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}=31-32$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}=53$ ,  $1\text{-}3\text{C}_4\text{H}_6=2-3$ ,  $>\text{C}_5=2-3$ ,  $\text{CO}=1$ . Το μίγμα συμπιέζεται (12) σε 16atm και ψύχεται (13), οπότε διαχωρίζεται το νερό (14). Ακολουθεί μίξη με άλμη (15) οπότε παραμένουν σε αέρια μορφή μίγμα  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  και κατώτερων υδρ/κων. Το αέριο αυτό μίγμα διέρχεται από την στήλη διαβροχής (16) όπου διαβρέχεται με κλάσμα υδρ/κων  $\text{C}_5$ , οπότε απορροφούνται οι  $\text{C}_4$  και  $\text{C}_3$  υδρ/κες. Το υπόλειμμα, μέσω του θερμοεναλλάκτη (17), οδηγείται στην στήλη απόσταξης (18), όπου συσσωρεύεται το κλάσμα  $\text{C}_5$  και μέσω του θερ/κτη (17) και του ψύκτη (19) πύω στην στήλη (16) για επαναπόσταξη. Το ελαφρύ κλάσμα της στήλης (18), το οργανικό κλάσμα από τον διαχωριστήρα (14) και το συμπύκνωμα από τον ψυκτήρα (15) υποβάλλονται σε κλασμάτωση στις στήλες (20) και (21), όπου στην πρώτη στήλη αποστάζει το  $\text{C}_3$  και στην δεύτερη το μίγμα βουτανίου και βουτυλενίου.



Η τεχνολογική διαδικασία που περιγράψαμε πιο πάνω οδηγεί από παραφίνες σε ολεφίνες, οι οποίες στην συνέχεια μπορούν να υποστούν μετατροπή σε διένιο. Είναι δυνατόν όμως η παραφίνη να υποστεί κατ'ευθείαν μετατροπή σε διένιο, όπως π.χ. το βουτάνιο προς βουταδιένιο



Η σύσταση του μίγματος με την θερμοκρασία μεταβάλλεται όπως φαίνεται στο σχήμα 5-9. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνει η θερμοκρασία το βουτάνιο μειώνεται συνεχώς, το βουτένιο διέρχεται από ένα μέγιστο το δε βουταδιένιο αυξάνεται αλλά οριακά. Στην πράξη χρησιμοποιείται μια ενδιάμεση θερμοκρασία

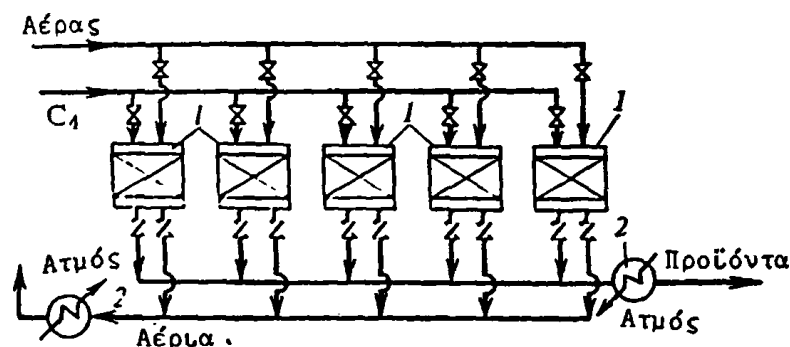


Σχ.5-9: Εξάρτηση από την θερμοκρασία της σύστασης του μίγματος στην ισορροπία κατά την μετατροπή n-βουτανίου → n-βουτυλένιο → βουταδιένιο (— P=1atm, ---P=0,1atm), 1-n-βουτάνιο, 2-n-βουτυλένιο, 3-βουταδιένιο.

μεταξύ των ιδανικών για σχηματισμό n-βουτενίου και βουταδιένιο και συγκεκριμένα γύρω στους 850-870°K, μειωμένη πίεση λόγω αύξησης των moles των προϊόντων P=0,15-0,2atm και καταλύτης  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ο καταλύτης υφίσταται γρήγορα κωκοποίηση με αποτέλεσμα να χρειάζεται συχνή αναγέννηση. Για να αντιμετωπισθεί αυτή η απαίτηση η μονάδα συνίσταται από 5-8 αντιδραστήρες σταθερής κλίσης και κάθε αντιδραστήρας λειτουργεί άπαξ και ακολουθεί αναγέννηση, ενώ λειτουργεί ο επόμενος κ.ο.κ (σχ.5-10)







Σχ.5-10: Μονάδα αντιδραστήρων για αφυδρογόνωση παραφινών σε διένια. 1- αντιδραστήρες, 2-θερμοεναλλάκτες.

Κατά την αναγέννηση το κωκ καίγεται με αέρα σε 660°C. Ακολουθεί δημιουργία κενού επί 1-2 λεπτά για να απομακρυνθούν τα προϊόντα καύσης. Ακολουθεί η αντίδραση αφυδρογόνωσης, όπου χρησιμοποιούνται η θερμοκρασία της κλίνης για να προχωρήσει η ενδόθερμη αντίδραση, κατόπιν δε στον αντιδραστήρα εμφυσάται ατμός επί 1-2 λεπτά για να απομακρυνθούν τα προϊόντα και ακολουθεί αναγέννηση κ.ο.κ. Ένας τέτοιος κύκλος διαρκεί 15-20min, με κάθε κύκλο αφυδρογόνωσης-αναγέννησης να διαρκεί 5-9min. Τα διάφορα ρεύματα (υδρ/κας, ατμός, αέρας) αλλάζουν αυτόματα μεταξύ των κλινών, η δε χρήση 5-8 αντιδραστήρων δίδει συνεχή παραγωγή. Η μετατροπή φθάνει το 20-30% με 55% εκλεκτικότητα.

### 5.3 Διεργασίες υδρογόνωσης

Οι διεργασίες υδρογόνωσης χρησιμοποιούνται ευρέως για παραγωγή κεκορεσμένων υδρ/κων, κετονών, οξέων, αλκοολών και αμινών. Οι ενώσεις που είναι δυνατόν να υποστούν υδρογόνωση ανήκουν στις εξής κατηγορίες:

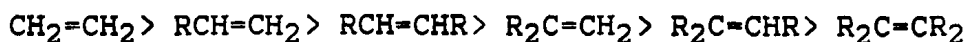
- Ακόρεστοι υδρ/κες, όπως αλκένια, αλκίνια ή αρωματικοί υδρ/κες
- Οξυγονούχες ενώσεις, όπως αλκοόλες, κετόνες ή οξέα με ακόρεστους δεσμούς ή αρωματικό δακτύλιο)
- Αζωτούχες ενώσεις, όπως αμίδια οξέων, νιτρίλια και νιτρο-ενώσεις προς αμίνες



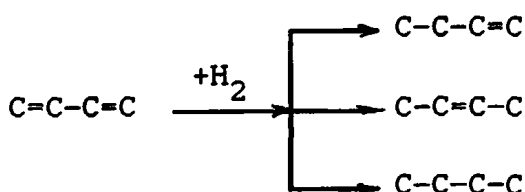
Οι επί μέρους αντιδράσεις υδρογόνωσης τέτοιων μορίων είναι γνωστές από την Οργανική Χημεία. Εδώ θα αναφέρουμε τις σημαντικότερες από αυτές που σχετίζονται με βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές.

### 5.3.1 Υδρογόνωση ακορέστων υδρ/κων

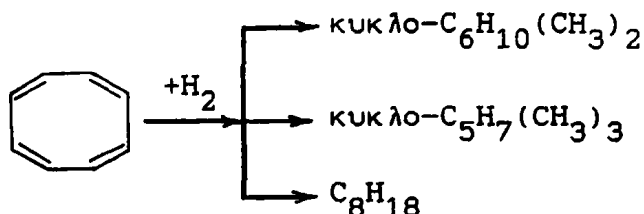
Η πρώτη αντίδραση που αναφέρεται είναι η υδρογόνωση του αιθυλενίου επί Pt στα μέσα του 19ου αιώνα από τον Faraday. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι Ni (Raney), Cu, Co, Cu, Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> κλπ. υποστηριζόμενοι συνήθως σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε 100-200°C και P<sub>H</sub> = 10-20atm. Η ευκολία υδρογόνωσης για μόρια με διπλό δεσμό είναι



Αν υπάρχουν περισσότεροι από ένας διπλοί δεσμοί, είναι δυνατόν να ληφθούν διαφορα προϊόντα:



ενώ κυκλικό υδρ/κες με περισσότερα από έξη άτομα άνθρακα στο δακτύλιο είναι δυνατόν να διασπαθούν επίσης σε διάφορα προϊόντα

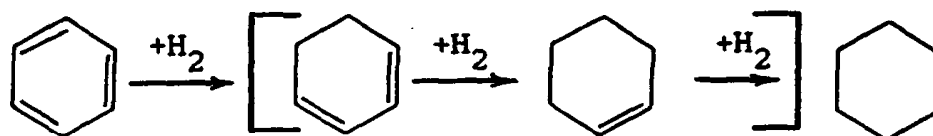


Το ακετυλένιο, και τα ομόλογά του, αντιδρά βραδύτερα σε σύγκριση με το αιθυλένιο. Πλην όμως προσροφάται ισχυρότερα στην επιφάνεια του στερεού εκτοπίζοντας την ολεφίνη και έτσι υδρογονώνεται κατά προτεραιότητα. Το σημείο αυτό παρουσιάζει

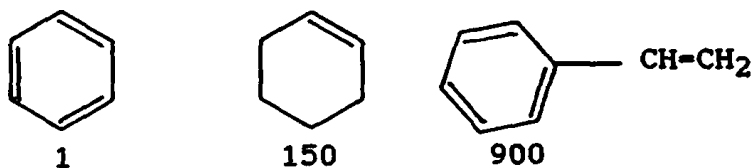


μεγάλη σημασία στην υδρογόνωση του ακετυλενίου που υπάρχει στο αιθυλένιο το οποίο λαμβάνεται από τα διυλιστήρια και χρησιμοποιείται για διάφορες συνθέσεις.

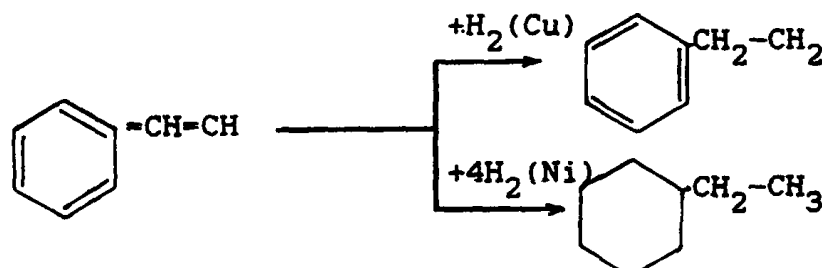
Ο αρωματικός δακτύλιος υδρογονώνεται δύσκολα και ειδικά για το βενζόλιο δεν ανιχνεύονται ενδιάμεσα προϊόντα παρά



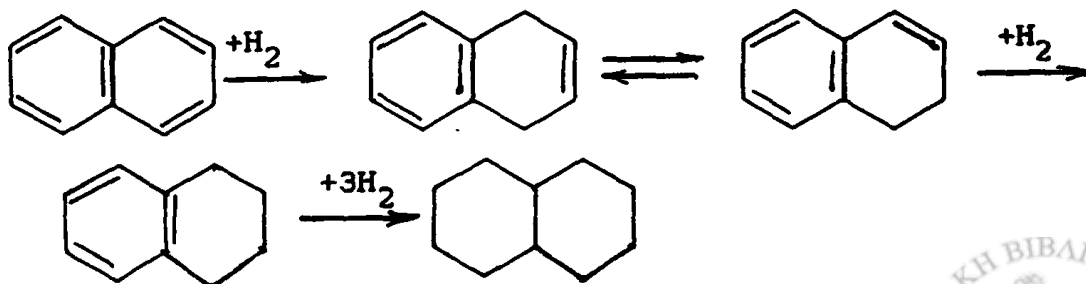
μόνο το τελικό προϊόν κυκλοεξάνιο ενώ σε 290°C με καταλύτες Ni το προϊόν είναι CH<sub>4</sub> και κωκ. Η ταχύτητα υδρογόνωσης βενζολίου, κυκλοολεφίνης και αρυλοολεφίνης είναι



Η επιλογή του καταλύτη μπορεί επίσης να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα. Έτσι στην περίπτωση αρυλοολεφινών ο Cu υδρογονώνει την παράπλευρη ολεφίνη ενώ το Ni όλο το μόριο



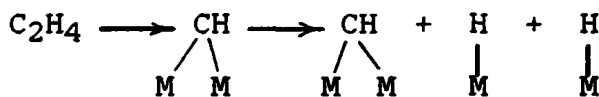
Πολυπυρηνικές αρωματικές ενώσεις υφίστανται βαθμιαία υδρογόνωση, προς την πλήρη υδρογονωμένη μορφή. Π.χ. το ναφθαλένιο, μετατρέπεται βαθμιαία προς δεκαλίνη



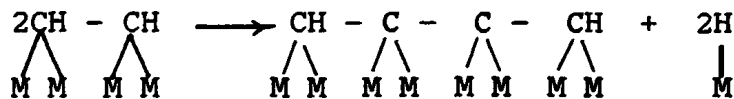
Θα αναφερθούμε κάπως λεπτομερέστερα στην υδρογόνωση του μίγματος  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  και  $\text{CH}=\text{CH}$  επειδή το σύστημα αυτό παρουσιάζει βιομηχανικό ενδιαφέρον και έχει μελετηθεί σε αρκετή έκταση.

Υδρογόνωση αιθυλενίου

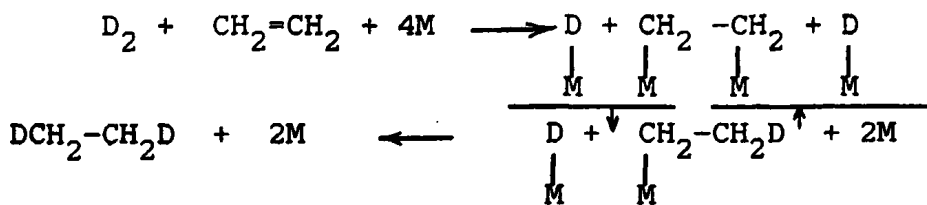
Το αιθυλένιο προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη  $M$  διιστάμενο συνήθως σε υδρογόνο και ακετυλένιο



Πολλές φορές έχει παρατηρηθεί η δημιουργία πολυμερών μορίων στην επιφάνεια

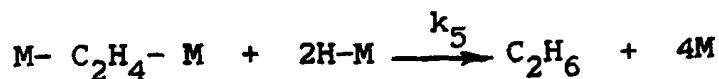
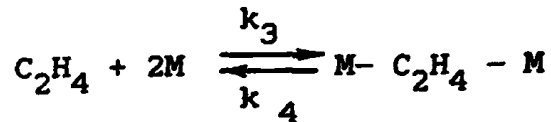
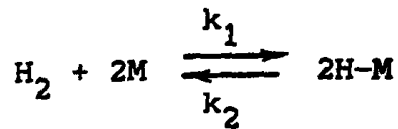


από τα οποία ασφαλώς προέρχονται οι υψηλότερες παραφίνες που παρατηρούνται στο τέλος της αντιδράσεως. Ο μηχανισμός υδρογόνωσης, από πειράματα με ιχνηθέτη δευτέριο, προχωρεί ως εξής:



Το σύμπλεγμα των παραπάνω αντιδράσεων μπορεί να γραφεί σε απλούστερη μορφή και να επεξεργασθεί ώστε να προκύψει η κινητική εξίσωση θεωρώντας ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ αερίων και προσροφημένου υδρογόνου και αιθυλενίου αλλά ότι το προσροφημένο υδρογόνο αντιδρά με αέριο αιθυλένιο για να δώσει αιθάνιο.





Σύμφωνα με την προσέγγιση της σταθερής κατάστασης, η ταχύτητα προσρόφησης του υδρογόνου θα ισούται με την ταχύτητα εκρόφησης του

$$k_1(1-\theta_{\text{H}}-\theta_{\text{E}})P_{\text{H}} = k_2\theta_{\text{H}}$$

το ίδιο θα συμβαίνει και με το αιθυλένιο

$$k_3(1-\theta_{\text{H}}-\theta_{\text{E}})P_{\text{E}} = k_4\theta_{\text{E}}$$

όπου  $\theta_{\text{H}}$ ,  $\theta_{\text{E}}$ , είναι τα κλάσματα της επιφάνειας που καλύπτονται από υδρογόνο και αιθυλένιο και  $P_{\text{H}}$  και  $P_{\text{E}}$  οι μερικές τους πιέσεις. Από τις παραπάνω σχέσεις εύκολα προκύπτει

$$\frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{E}}} = \frac{k_1 k_4 P_{\text{H}}}{k_2 k_3 P_{\text{E}}}$$

Αν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας καλύπτεται από αιθυλένιο, τότε  $\theta_{\text{E}} \rightarrow 1$  και η ολική ταχύτητα της διεργασίας θα δίδεται από τη σχέση

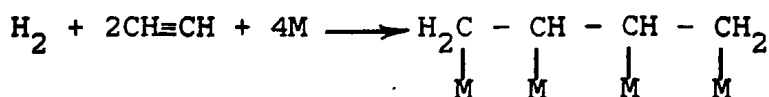
$$R = k_5 P_{\text{E}} \theta_{\text{H}} = \frac{k_5 k_1 k_4}{k_2 k_3} P_{\text{H}}$$



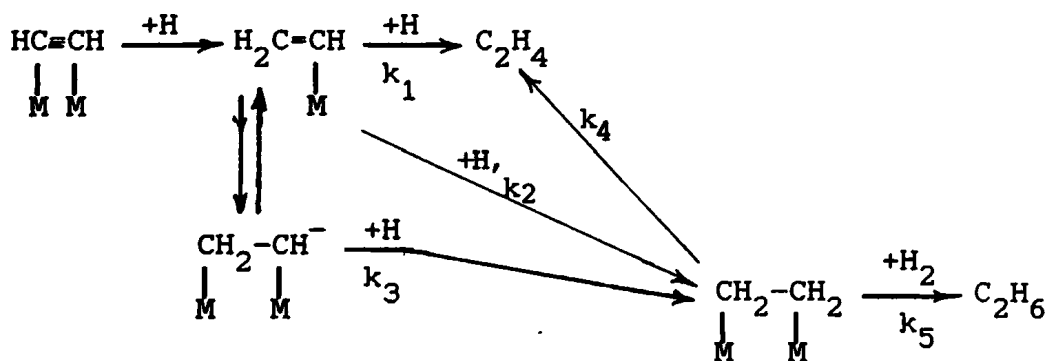
Η τελευταία σχέση είναι σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα στα οποία έχει ευρεθεί ότι συνήθως η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την μερική πίεση του αιθυλενίου αλλά μόνο αυτή του υδρογόνου, πράγμα που δείχνει ότι το αιθυλένιο προσροφάται ισχυρά ( $\theta_E \rightarrow 1$ ) ενώ το υδρογόνο, ασθενώς.

Υδροχόνωση του ακετυλενίου

Το ακετυλένιο προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη M ισχυρότερα από το αιθυλένιο. Με την πρόοδο της προσρόφησης δημιουργούνται στην επιφάνεια δισδιάστατα πολυμερή από τα οποία προέρχονται οι υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερο από δύο αριθμό ατόμων άνθρακα που παρατηρούνται στα προϊόντα της αντίδρασης



Η διεργασία της υδροχόνωσης του ακετυλενίου είναι εξαιρετικά εκλεκτική σε αιθυλένιο και η παραγωγή του αιθανίου αρχίζει μετά την πλήρη μετατροπή των τριπλών σε διπλούς δεσμούς. Η υψηλή αυτή εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο εξηγείται με βάση τον ακόλουθο μηχανισμό.



Η υψηλή εκλεκτικότητα είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι το υδρογόνο μπορεί να δώσει αιθυλένιο προστιθέμενο είτε στο προσροφημένο βινύλιο (σταθερά  $k_2$ ) είτε στην προσροφημένη ρίζα (σταθερά  $k_3$ ). Αν στην σταθερή κατάσταση,  $\theta_v$  είναι το



κλάσμα της επιφάνειας καλυπτόμενο από βινύλια και  $(1-\theta_v)$  το κλάσμα που καλύπτεται από τις ρίζες, τότε από την κινητική ανάλυση προκύπτει

$$R_{C_2H_4} = \theta_H \left[ k_1 \theta_v + \frac{k_4 [k_2 \theta_v + k_3 (1-\theta_v)]}{k_4 + k_5 P_H} \right]$$

$$R_{C_2H_6} = \theta_H \left[ \frac{k_5 [k_2 \theta_v + k_3 (1-\theta_v)] P_H}{k_4 + k_5 P_H} \right]$$

Η εκλεκτικότητα  $S$  σε αιθυλένιο εξ'ορισμού θα είναι

$$S_{C_2H_6} = 1 - S_{C_2H_4} = \frac{R_{C_2H_6}}{R_{C_2H_6} + R_{C_2H_4}}$$

και με αντικατάσταση εύκολα προκύπτει

$$S = \frac{k_5 B}{k_1 \theta_v + B (k_4 + k_5 P_{H_2})}$$

ή

$$S_{C_2H_6} = k P_{H_2} = 1 - S_{C_2H_4}$$

όπου  $B = k_2 \theta_v - k_3 (1-\theta_v)$ . Τα πειραματικά δεδομένα πράγματι συμφωνούν με την τελευταία σχέση, δηλαδή η εκλεκτικότητα σε αιθάνιο αυξάνεται με την μερική πίεση του υδρογόνου δίδοντας σε μεγάλες πιέσεις  $H_2$  μεγαλύτερα ποσά του κεκορεσμένου υδρογονάνθρακα.

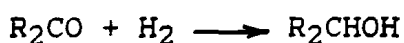
Κινητικές σχέσεις παρόμοιες με την τελευταία έχουν βρεθεί και για την υδρογόνωση του βενζολλίου σε κυκλοεξάνιο, η ταχύτητα της οποίας είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του υδρογόνου ενώ δεν εξαρτάται από την μερική πίεση του βενζολλίου. Οι πειραματικές αυτές παρατηρήσεις σημαίνουν ότι ο υδρογονάνθρακας προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια ενώ το υδρογόνο προσροφάται χαλαρά.



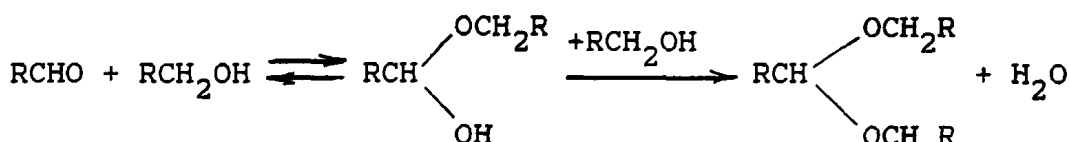
5.3.2 Υδροχόνωση οξυγονούχων ενώσεων

Οι αλκοόλες, οι αλδεύδες, οι κετόνες και τα καρβοξυλικά οξέα που περιέχουν ή όχι και ακόρεστους δεσμούς C=C μπορούν να υδρογονωθούν είτε στο δεσμό C=C είτε στην χαρακτηριστική ομάδα. Η εκλεκτική αυτή υδροχόνωση ευνοείται από την κατάλληλη επιλογή καταλύτη και τις συνθήκες της αντίδρασης.

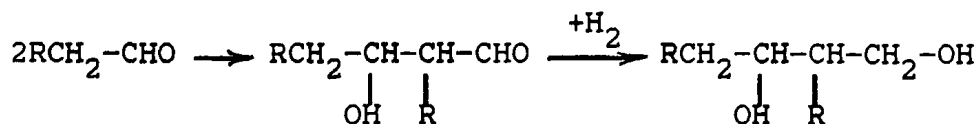
Οι αλδεύδες υδρογονώνονται πιο εύκολα από τις κετόνες, και συγκεκριμένα σε T=50-150°C οι πρώτες και 150-250°C οι δεύτερες, με καταλύτη Ni ή μεικτά οξειδία του χρωμίου. Η πίεση είναι αυξημένη και φθάνει 10-20atm για Ni και 50-200atm για χρωμίτη. Τα προϊόντα είναι πρωτοταχείς και δευτεροταχείς αλκοόλες αντίστοιχα



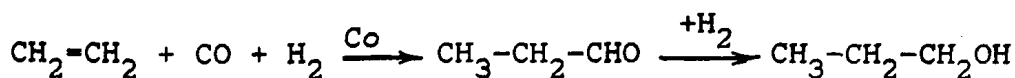
Αν ο καταλύτης δεν είναι πολύ δραστήσιμος ή αν οι συνθήκες είναι ήπιες τότε το μίγμα μερικώς υδρογονωμένης αλδεύδης δίδει με την αλκοόλη ακετάλες ή ημιακετάλες



Μια άλλη παράπλευρη αντίδραση είναι η αλδολική συμπύκνωση προς γλυκόλες



Η πρακτική σημασία της υδροχόνωσης αλδευδών έγκειται στην παραγωγή πρωτοταχών αλκοολών από τις πρώτες που λαμβάνονται με την σύνθεση OXO από ολεφίνες CO και H<sub>2</sub>.



Όταν οι προς υδροχόνωση αλδεύδες ή κετόνες είναι ακόρεστες





κλάσμα της επιφάνειας καλυπτόμενο από βινύλια και  $(1-\theta_v)$  το κλάσμα που καλύπτεται από τις ρίζες, τότε από την κινητική ανάλυση προκύπτει

$$R_{C_2H_4} = \theta_H \left[ k_1 \theta_v + \frac{k_4 [k_2 \theta_v + k_3 (1-\theta_v)]}{k_4 + k_5 P_H} \right]$$

$$R_{C_2H_6} = \theta_H \left[ \frac{k_5 [k_2 \theta_v + k_3 (1-\theta_v)] P_H}{k_4 + k_5 P_H} \right]$$

Η εκλεκτικότητα  $S$  σε αιθυλένιο εξ'ορισμού θα είναι

$$S_{C_2H_6} = 1 - S_{C_2H_4} = \frac{R_{C_2H_6}}{R_{C_2H_6} + R_{C_2H_4}}$$

και με αντικατάσταση εύκολα προκύπτει

$$S = \frac{k_5 B}{k_1 \theta_v + B} (k_4 + k_5 P_{H_2})$$

ή

$$S_{C_2H_6} = k P_{H_2} = 1 - S_{C_2H_4}$$

όπου  $B = k_2 \theta_v - k_3 (1-\theta_v)$ . Τα πειραματικά δεδομένα πράγματι συμφωνούν με την τελευταία σχέση, δηλαδή η εκλεκτικότητα σε αιθάνιο αυξάνεται με την μερική πίεση του υδρογόνου δίδοντας σε μεγάλες πιέσεις  $H_2$  μεγαλύτερα ποσά του κεκορεσμένου υδρογονάνθρακα.

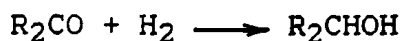
Κινητικές σχέσεις παρόμοιες με την τελευταία έχουν βρεθεί και για την υδρογόνωση του βενζολίου σε κυκλοεξάνιο, η ταχύτητα της οποίας είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του υδρογόνου ενώ δεν εξαρτάται από την μερική πίεση του βενζολίου. Οι πειραματικές αυτές παρατηρήσεις σημαίνουν ότι ο υδρογονάνθρακας προσροφάται ισχυρά στην επιφάνεια ενώ το υδρογόνο προσροφάται χαλαρά.



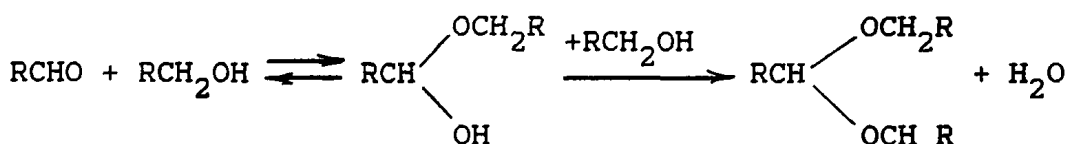
5.3.2 Υδροχόνωση οξυχονούχων ενώσεων

Οι αλκοόλες, οι αλδεύδες, οι κετόνες και τα καρβοξυλικά οξέα που περιέχουν ή όχι και ακόρεστους δεσμούς C=C μπορούν να υδρογονωθούν είτε στο δεσμό C=C είτε στην χαρακτηριστική ομάδα. Η εκλεκτική αυτή υδροχόνωση ευνοείται από την κατάλληλη επιλογή καταλύτη και τις συνθήκες της αντίδρασης.

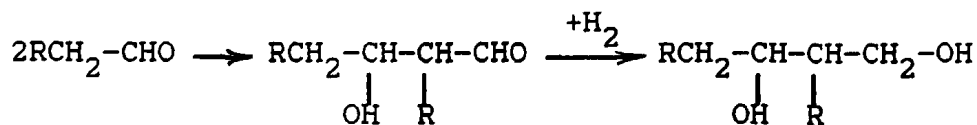
Οι αλδεύδες υδρογονώνονται πιο εύκολα από τις κετόνες, και συγκεκριμένα σε T=50-150°C οι πρώτες και 150-250°C οι δεύτερες, με καταλύτη Ni ή μεικτά οξείδια του χρωμίου. Η πίεση είναι αυξημένη και φθάνει 10-20atm για Ni και 50-200atm για χρωμίτη. Τα προϊόντα είναι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες αντίστοιχα



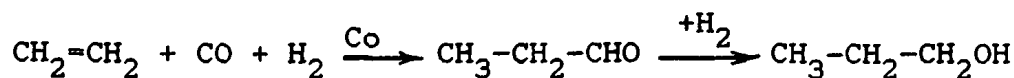
Αν ο καταλύτης δεν είναι πολύ δραστικός ή αν οι συνθήκες είναι ήπιες τότε το μίγμα μερικώς υδρογονωμένης αλδεύδης δίδει με την αλκοόλη ακετάλες ή ημιακετάλες



Μια άλλη παράπλευρη αντίδραση είναι η αλδολική συμπύκνωση προς γλυκόλες



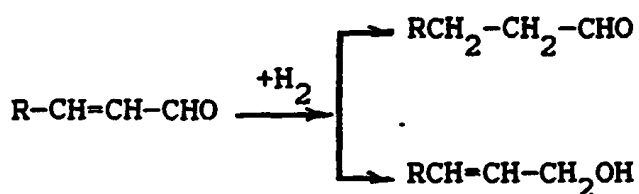
Η πρακτική σημασία της υδροχόνωσης αλδευδών έγκειται στην παραγωγή πρωτοταγών αλκοολών από τις πρώτες που λαμβάνονται με την σύνθεση OXO από ολεφίνες CO και H<sub>2</sub>.



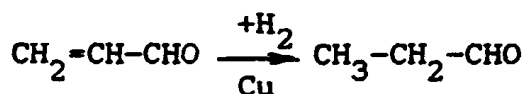
Όταν οι προς υδροχόνωση αλδεύδες ή κετόνες είναι ακόρεστες



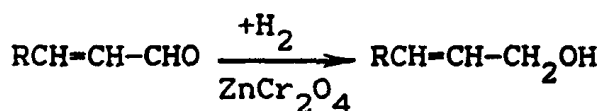
είναι δυνατόν το υδρογόνο να προστεθεί στον διπλό δεσμό ή στην χαρακτηριστική ομάδα



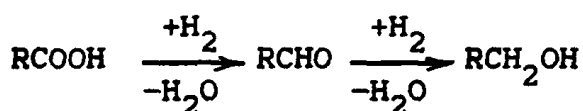
Η εκλεκτική υδρογόνωση του διπλού δεσμού είναι πιο εύκολη στις κετόνες. Γενικά η καρβοξυλομάδα υδρογονώνεται σε ήπιες συνθήκες με όχι πολύ δραστικούς καταλύτες. Έτσι με Cu και περιορισμένη ποσότητα υδρογόνου ή ακρολείνη δίδει προπιοναλδεύδη σε ποσοστό 70%



Η εκλεκτική προσθήκη στο καρβονύλιο επιτυγχάνεται με καταλύτη οξειδία ( $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και ήπιες συνθήκες



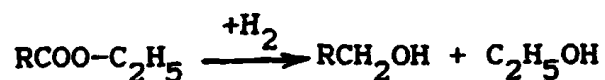
Η καρβοξυλομάδα ανάγεται βαθμιαία μέσω αλδεύδης προς αλκοόλη



Γενικά τα οξέα ανάγονται πιο δύσκολα από τις κετόνες, αλλά τα χλωρίδια αυτών πολύ ευκολότερα

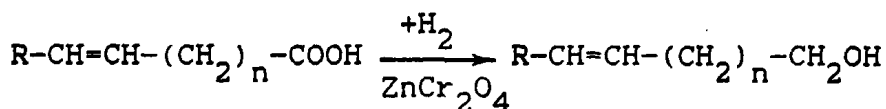


Οι εστέρες επίσης ανάγονται ευκολότερα από τα οξέα

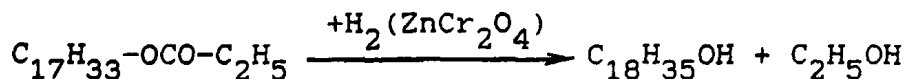
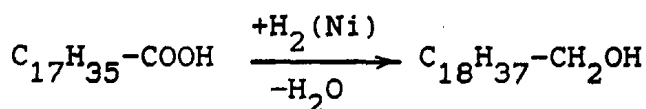
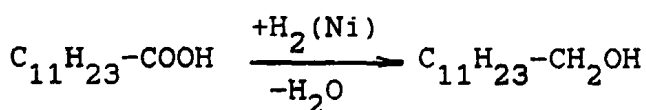


Οι μεταλλικοί καταλύτες δεν είναι δραστικοί στις περιπτώσεις υδρογόνωσης της καρβοξυλομάδας και η διαδικασία εκτελείται με οξειδικούς καταλύτες όπως:  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , καθώς και  $\text{Cu}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Η αντίδραση συμβαίνει σε  $T=250-350^\circ\text{C}$  και  $P=250-350\text{atm}$  προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα και ο βαθμός μετατροπής στην ισορροπία.

Σαν παραπροϊόντα της υδρογόνωσης οξέων λαμβάνονται συχνά εστέρες από την επίδραση του οξέως με την σχηματιζόμενη αλκοόλη. Ακόρεστα οξέα υδρογονώνονται εκλεκτικά στην καρβοξυλομάδα με καταλύτες  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  όπως και οι ακόρεστες καρβοξυλικές ενώσεις

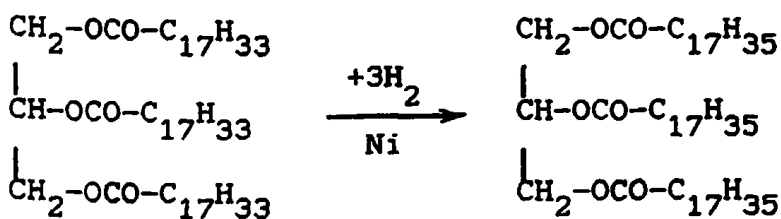


Η εμπορική σημασία της μεθόδου έγκειται στην υδρογόνωση ανώτερων οξέων που λαμβάνονται από οξείδωση παραφινών με  $\text{C}_7-\text{C}_{16}$  προς τις αντίστοιχες αλκοόλες που δεν είναι δυνατόν να ληφθούν με άλλη μέθοδο. Αντίστοιχη είναι και η εκλεκτική υδρογόνωση εστέρων ακορέστων οξέων προς τις αντίστοιχες ακόρεστες αλκοόλες

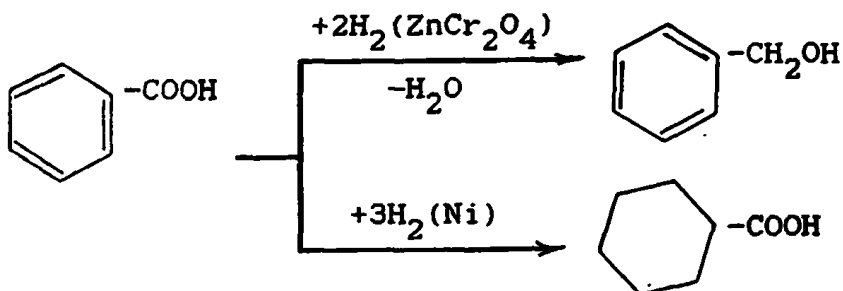
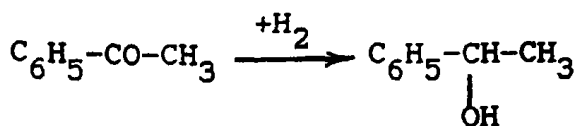
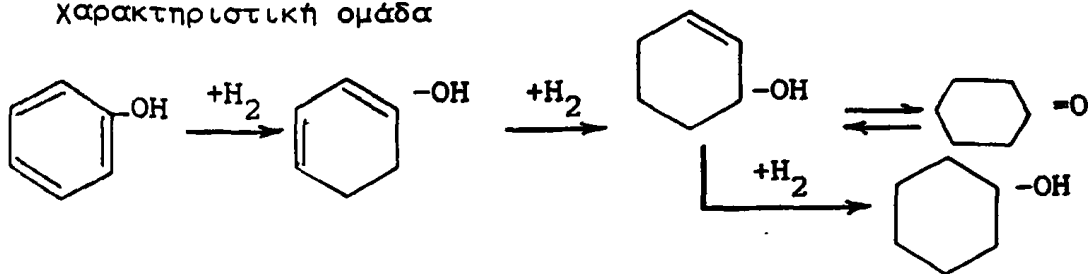


Τέλος η διαδικασία χρησιμοποιείται ευρέως στην μετατροπή (σκληύρωση) των ελαίων προς λίπη, όπου κορέννεται οι διπλοί δεσμοί των λιπαρών οξέων τα οποία είναι εστεροποιημένα με γλυκερίνη

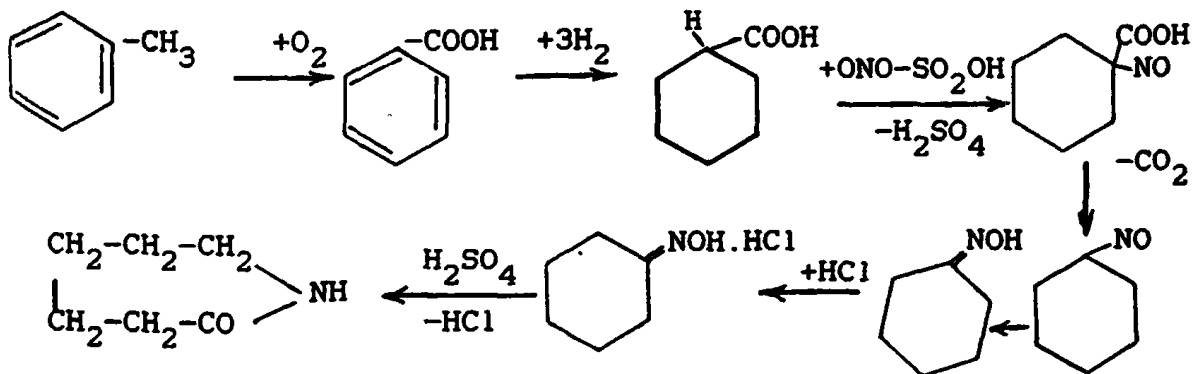




Αρωματικές ενώσεις που περιέχουν οξυγονούχες ομάδες υφίστανται υδρογόνωση είτε στον αρωματικό δακτύλιο είτε στην χαρακτηριστική ομάδα



Η τελευταία αντίδραση χρησιμεύει σαν ενδιάμεσο στάδιο στην σύνθεση της καπρολακτάμης



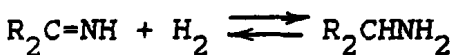
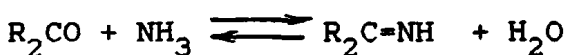
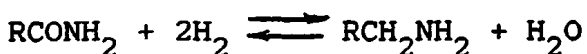
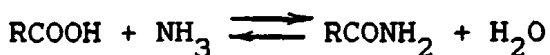
πολυμερισμός της οποίας με άνοιγμα του δακτυλλίου δίδει πολυαμίδια  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{-CO-}]_n$



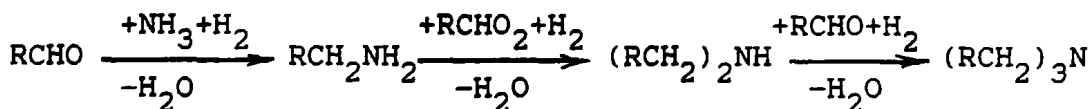
### 5.3.3 Υδροχόνωση αζωτούχων ενώσεων

Οι ενώσεις που λαμβάνονται με την διαδικασία αυτή είναι οι αμίνες, που στην συνέχεια χρησιμοποιούνται για σύνθεση πολυαμιδίων, ισοκυανιούχων, καρβαμιδίου, πολυουρεθάνης κλπ.

Ως αναγωγή των καρβοξυλικών ή καρβονυλικών οργανικών ενώσεων θεωρείται συχνά και η υδρο-αμμονόλυση αυτών προς αμίδια, αμίνες ή αλδιμίνες (ή κετιμίνες).



Γενικά η αλληλεπίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αμμωνία και υδρογόνο δίδει κατ'αρχήν πρωτοταγείς αμίνες και στην συνέχεια, με διαδοχικά βήματα συμπύκνωσης, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες



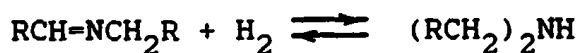
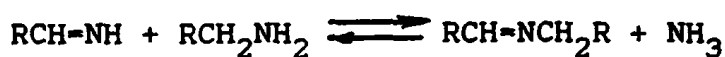
Οι καταλύτες που προωθούν τέτοιες αντιδράσεις είναι σύνθετοι καταλύτες υδροχόνωσης όπως Ni ή Ni+W και οι συνθήκες λειτουργίας είναι T=100-300°C και P=2-200atm, ανάλογα με την τροφοδοσία και τον καταλύτη.

Τα νιτρίλια ανάγονται προς αμίνες με ενδιάμεσο προϊόν αλδιμίνες

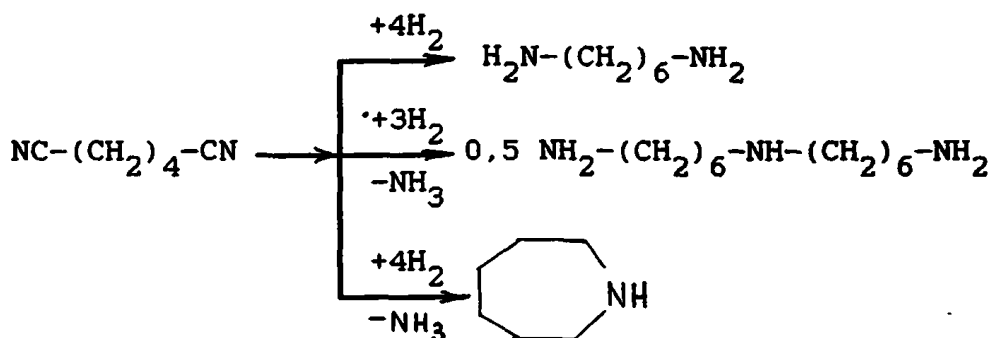


Το τελικό προϊόν είναι δυνατόν να αντιδράσει με το ενδιάμεσο προς δευτεροταγή αμίνη.



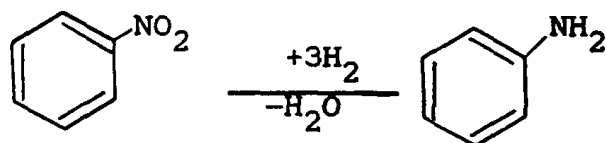


Αν η αρχική ένωση είναι δινιτρίλιο τότε το προϊόν μπορεί να είναι είτε διαμίνη, είτε τριαμίνη με μια δευτεροταγή αμινομάδα, είτε κυκλικό προϊόν, π.χ. εξαμεθυλενοδιαμίνη

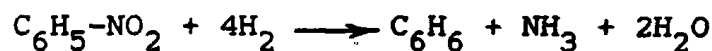


Το τελευταίο προϊόν είναι μεγάλη πρακτική σημασία διότι χρησιμοποιείται στην παραγωγή Nylon-6.

Οι νιτρο-ενώσεις ανάγονται σε αντίστοιχες αμίνες. Αντιπροσωπευτική αντίδραση είναι ίσως η παραγωγή ανιλίνης από νιτροβενζόλιο



Η αναγωγή αυτή μπορεί να γίνει ηλεκτρολυτικά, χρησιμοποιώντας υδρογόνο εν τω γεννάσθαι (Fe+HCl), ή καταλυτικά με αέριο H<sub>2</sub>. Υπόψη πάντως ότι υπό πιο δραστικές συνθήκες είναι δυνατόν να διασπασθεί το μόριο προς αμμωνία.



Επειδή η διάσπαση αυτή, αλλά και η αναγωγή του δακτυλίου, πρέπει συχνά να αποφευχθεί, χρησιμοποιούνται μετρίως δραστικοί καταλύτες όπως Cu σε 200-300°C και P=1,5-2atm, ή Ni+Mo ενώ χρησιμοποίηση Pt ή Pd έχει σαν αποτέλεσμα υδρογόνωση των αρωματικών δακτυλίων.



Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης που αναφέραμε πιο πάνω, τόσο των υδρ/κων όσο και των οξυγονούχων ή αζωτούχων ενώσεων, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα είτε στην αέρια είτε στην υγρή φάση. Η τεχνολογία των δύο αυτών μεθόδων καθώς και ο τρόπος και τα κριτήρια επιλογής της μιας ή της άλλης θα είναι το θέμα των δύο επόμενων κεφαλαίων.

#### 5.3.4 Τεχνολογία υδρογόνωσης στην υγρή φάση

Η μέθοδος αυτή, η οποία μπορεί να εκτελεσθεί με συνεχή ή διακοπτόμενο τρόπο, εφαρμόζεται στην υδρογόνωση ενώσεων υψηλού σ.ζ., όπως λίπη, ανώτερα οξέα και εστέρες αυτών, δινιτρίλια και νιτροδο-ενώσεις, επειδή ακριβώς η μετατροπή του σε αέρια μορφή θα απαιτούσε μεγάλα ποσά ενέργειας και μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Η διαδικασία εκτελείται με διοχέτευση φουσαλιδων υδρογόνου μέσω της υγρής μάζας, η οποία περιέχει και τα τεμαχίδια του καταλύτη. Πρόκειται δηλαδή για σύστημα τριών φάσεων (υγρό-στερεό-αέριο).

Οι διεργασίες υδρογόνωσης στην υγρή φάση μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες περιπτώσεις ως ακολούθως:

- Ανάλογα με την σύσταση της υγρής φάσης

1. Η υγρή φάση αρχικά αποτελείται μόνο από την προς υδρογόνωση ουσία τα δε προϊόντα συσσωρεύονται βαθμιαία. Η μέθοδος αυτή προτιμάται διότι δεν προκύπτουν ιδιαίτερα προβλήματα διαχωρισμού των προϊόντων.
2. Η υγρή φάση, εκτός από την προς αναγωγή ουσία, περιέχει και κάποιο αδρανές υλικό. Η μέθοδος χρησιμοποιείται αν το προς αντίδραση σώμα είναι στερεό στην θερμοκρασία αντίδρασης, (π.χ. υδρογόνωση πολυμερών) ή σχηματίζει παραπροϊόντα (π.χ. οι αλδεΐδες υδρογονώνονται σε διαλύματα με αλκοόλες για αποφυγή της αλδολικής συμπύκνωσης).
3. Η υγρή οργανική φάση αποτελεί αιώρημα σε υδατική φάση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην αναγωγή αρωματικών νιτρο-ενώσεων, ώστε να είναι εύκολη η απαγωγή της παραχόμενης θερμότητας και η αποφυγή θερμικής διάσπασης των





προϊόντων.

- Ανάλογα με την μορφή του χρησιμοποιούμενου καταλύτη

1. Καταλύτης υπό μορφή λεπτής κόκκων η οποία τοποθετείται κατ'ευθείαν στην μάζα του προς αναγωγή σώματος. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν προβλήματα διαχωρισμού.
2. Καταλύτης υπό μορφή ρηνισμάτων οπότε ο διαχωρισμός των είναι ευκολότερος.
3. Καταλύτης υπό μορφή κυλινδρικών διαμέτρου 3-5mm, όπου η δραστική φάση φέρεται υποστηριγμένη σε αδρανές υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν προβλήματα διαχωρισμού ούτε παράσυρση από τα ρεύματα των ρευστών.

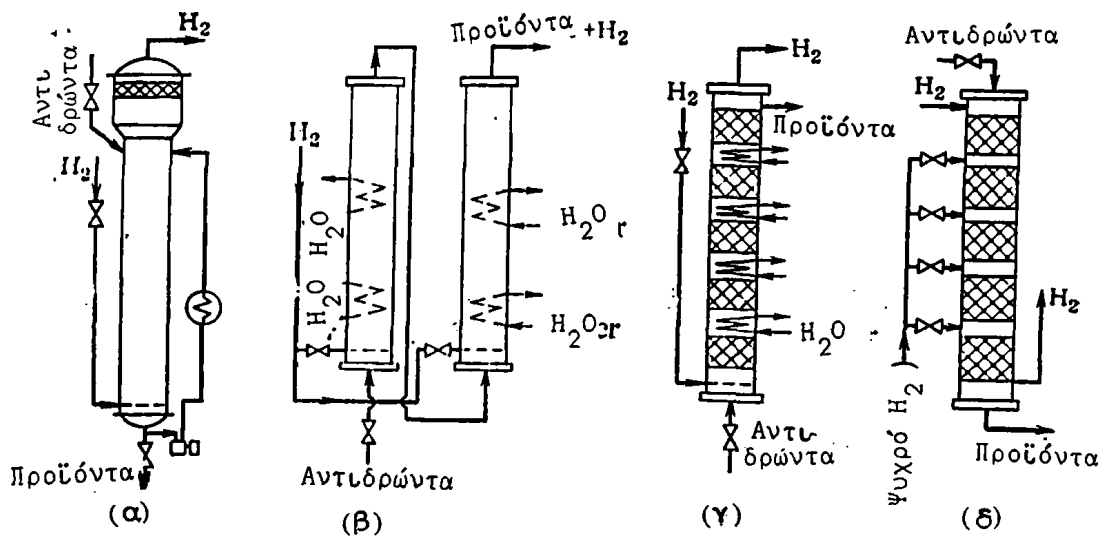
Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι δοχεία ανάδευσης ή στήλες φουσαλίδων. Μερικοί τύποι αυτών φαίνονται στο σχήμα 5-11 (α, β, γ, δ). Στο σχήμα 5-11α φαίνεται μια στήλη φουσαλίδων διακοπτόμενης λειτουργίας. Συνήθως πληρούται έως τα 3/4 με την υγρή φάση, όπου αιωρούνται τα τεμαχίδια του καταλύτη. Το υδρογόνο διοχετεύεται από το κάτω μέρος, η δε περίσσεια αυτού διαφεύγει από το επάνω αφού περάσει μέσα από παγίδες φουσαλίδων. Το υγρό ψύχεται με κυκλοφορία σε εξωτερικό ψυκτήρα. Ανάδευση επιτυγχάνεται από την ροή των φουσαλίδων, όταν δε η χημική ανάλυση δείξει ότι η αντίδραση προχώρησε στο προκαθορισμένο βαθμό ο αντιδραστήρας σταματά, αδειάζεται, επαναφορτίζεται με υγρό και καταλύτη, προθερμαίνεται με ατμό και αρχίζει η διοχέτευση υδρογόνου κ.ο.κ.

Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει συχνά σε δύο ή περισσότερες στήλες όπου φαίνεται στο σχήμα 5-11β. Η τροφοδοσία υγρού γίνεται με συνεχή τρόπο στην πρώτη στήλη, η δε υπερκχείλιση διοχετεύεται χωριστά και στις δύο στήλες, οι οποίες ψύχονται με ψυκτήρες ύδατος.

Στα σχήματα 5-11γ και 5-11δ φαίνονται επίσης δύο αντιδραστήρες που φέρουν τον καταλύτη σε σταθερές κλίνες. Η προς αντίδραση ουσία, ή μίγμα αυτής με υδρογόνο, διοχετεύεται από το ένα άκρο και τα προϊόντα καθώς και η περίσσεια των αντιδρώντων απομακρύνονται από το άλλο. Η ψύξη μπορεί να γίνει είτε με ενδιάμεση κυκλοφορία ύδατος (Υ) είτε



με ενδιάμεση διοχέτευση ψυχρού υδρογόνου (δ).



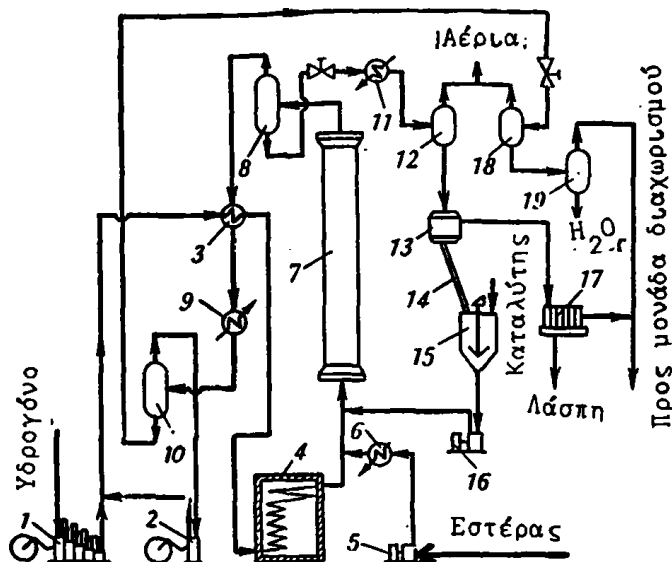
Σχ.5-11: Αντιδραστήρες για υδρογόνωση στην υγρή φάση. α-Στήλη φουσαλίδων διακοπόμενης λειτουργίας (batch). β-συστοιχία στηλών φουσαλίδων συνεχούς λειτουργίας. γ-συστοιχία σταθερών κλινών καταλύτη συνεχούς λειτουργίας και ψύξη με νερό, δ-όπως η γ αλλά η ψύξη με ενδιάμεση διοχέτευση υδρογόνου.

Σημειώνουμε ότι εκτός από τις παραπάνω περιπτώσεις υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί συστημάτων αντίδρασης όπου χρησιμοποιούνται σε σειρά αντιδραστήρες με τον καταλύτη σε ρευστοαιώρηση και σε σταθερή κλίνη. Στο σχήμα 5-12 φαίνεται το διάγραμμα ροής μιας τυπικής διαδικασίας υδρογόνωσης.

Η αντίδραση είναι η αναγωγή εστέρων ανώτερων οξέων ( $C_{10}-C_{18}$ ) στις αντίστοιχες αλκοόλες και φέρεται εις πέρας με καταλύτη  $CuO.Cr_2O_3.BaO$  σε  $P=300atm$  και  $T=300^{\circ}C$ . Οι συμπιεστές (1) και (2) συμπιέζουν το υδρογόνο της αρχικής τροφοδοσίας (1) και της επανατροφοδοσίας (2), το οποίο θερμαίνεται (3) από τα θερμά αέρια εξόδου από τον αντιδραστήρα (7) και σε αυλωτό φούρνο (4). Ο εστέρας αφού συμπιεσθεί (5) και προθερμανθεί (6) αναμιγνύεται με το υδρογόνο και διοχετεύεται στον αντιδραστήρα (7). Αφού αντιδράσει διαχωρίζεται η αέρια και η υγρή φάση στον εξισοροποιητή (8). Η πρώτη χρησιμοποιείται για θέρμανση της τροφοδοσίας (3,9) τα δε συμπυκνωμένα υγρά (10) ενώνονται με



το υγρό μίγμα του (8) το δε αέριο  $H_2$  ενώνεται με την νέα τροφοδοσία. Το υγρό μίγμα από τον εξισορροποιητή (8), αφού



**Σχ. 5-12:** Διάγραμμα ροής για υδροχόνωση εστέρων ανώτερων οξέων ( $C_{10}-C_{18}$ ) σε αλκοόλες. 1,2-συμπιεστές, 3-θερμ/κτής, 4-φούρνος, 5,16-αντλίες, 6-θερμαστήρας, 7-αντιδραστήρας, 8,10,12,18,19-διαχωριστήρας, 9,11-ψυκτήρας, 13-ψυγόκεντρος διαχωρισμού, 14-ατέρμονας μεταφορέας, 15-ανάμιξη, 17-φιλτρώπρεσα.

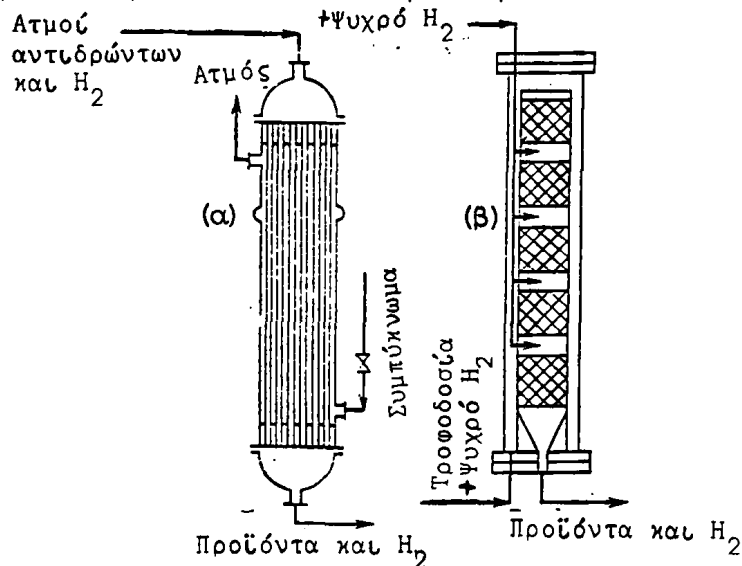
ψυχθεί (11) διαχωρίζεται (12), και το αέριο κλάσμα ενώνεται με την επανακύκλωση (18), απομακρύνεται το νερό (19) και προωθείται στην μονάδα καθαρισμού - διαχωρισμού. Το υγρό κλάσμα από τον διαχωριστήρα (12) υφίσταται ψυγοκέντρωση (13) για διαχωρισμό του στερεού καταλύτη ο οποίος αφού αναμιχθεί με νέα τροφοδοσία (15) διοχετεύεται (16) στον αντιδραστήρα (7). Το υγρό της ψυγοκέντρωσης διαχωρίζεται σε φιλτρώπρεσα (17) και η μεν λάσπη συμπυκνώνεται το δε υγρό διοχετεύεται στην μονάδα διαχωρισμού.

### 5.3.5 Τεχνολογία υδροχόνωσης στην αέρια φάση

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται σε πτητικές οργανικές ενώσεις περνώντας ένα μίγμα υδρογόνου και ατμών της ένωσης



διά μέσου των τεμαχιδίων του καταλύτη. Η μέγιστη πλειοψηφία αυτών των αντιδράσεων εκτελείται σε σταθερή κλίση καταλύτη μεγέθους σωματιδίων 3-5mm. Λόγω της μικρής θερμοχωρητικότητας της αέριας φάσης και εφ'όσον η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη απαιτείται ιδιαίτερη φροντίδα για ψύξη της μονάδας. Η μέθοδος ψύξης εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο τύπο αντιδραστήρα (σχ.5-13)



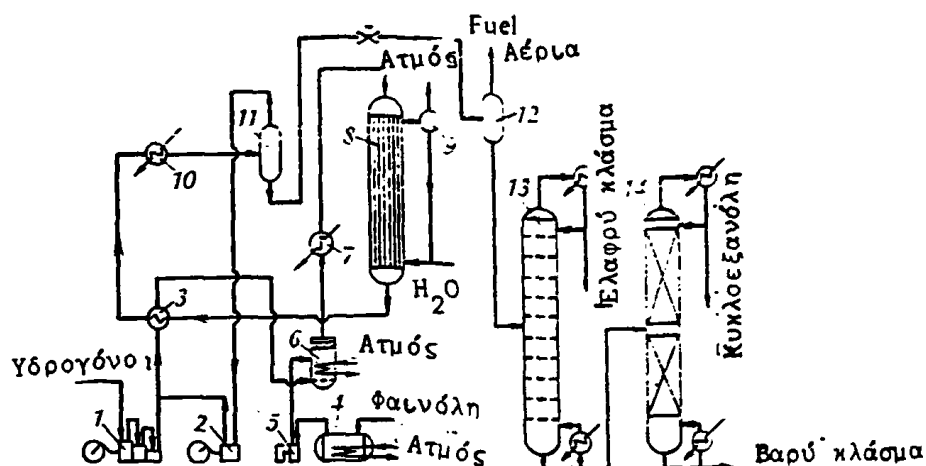
Σχ.5-13: Αντιδραστήρας υδρογόνωσης στην αέρια φάση. α- αυλωτός αντιδραστήρας, β- σύστημα σταθερών κλινών.

Ο αντιδραστήρας του σχήματος 5-13α είναι αυλωτού τύπου. Το μίγμα αντιδρόν+H<sub>2</sub> διέρχεται μέσα από αυλούς (σωλήνες) γεμάτους με καταλύτη, στα ενδιάμεσα των οποίων κυκλοφορεί νερό, ή το ίδιο το αντιδρόν μίγμα, για ψύξη.

Ο αντιδραστήρας του σχήματος 5-13β φέρει τον καταλύτη σε διαδοχικές κλινές και το μίγμα αντιδρόν+H<sub>2</sub> διέρχεται διαδοχικά από αυτές. Η ψύξη επιτυγχάνεται με ενδιάμεση τροφοδοσία με υδρογόνο. Γενικά, μια συνήθης μέθοδος αποφυγής υπερθέρμανσης τέτοιων συστημάτων είναι η χρησιμοποίηση περίσσειας υδρογόνου 5:1 έως 20:1 σε σχέση με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα. Σημειώνουμε επίσης ότι γίνεται συνδυασμός αντιδραστήρων υγρής και αέριας φάσης.

Στο σχήμα 5-14 φαίνεται το διάγραμμα ροής για την υδρογόνωση της φαινόλης προς κυκλοεξανόλη





**Σχ.5-14:** Διάγραμμα ροής για υδρογόνωση φαινόλης προς κυκλοεξανόλη. 1,2- συμπιεστές, 3, - θερμ/κτες, 4- δοχείο τροφοδοσίας, 5- αντλία, 6- δοχείο εξάτμισης-κορεσμού, 7- θέρμανση με ατμό, 8- αντιδραστήρας, 9- συλλογή ατμού, 10- ψυκτήρας, 11,12- δοχεία εξισορόπησης διαχωρισμού, 13,14- στήλες κλασμάτωσης.

Η αντίδραση εκτελείται στον αντιδραστήρα (8) ο οποίος φέρει τον καταλύτη (π.χ. Ni σε  $Al_2O_3$ ) και λειτουργεί σε  $140-150^{\circ}C$  και  $P=10-20atm$ . Τα προϊόντα είναι κυκλοεξάνιο, κυκλοεξανόνη, κυκλοεξένιο και μεθάνιο.

Καθαρό υδρογόνο συμπιέζεται (1) σε  $10-20atm$  και ενώνεται με το ανακυκλούμενο και συμπιεσμένο (2) επίσης υδρογόνο. Αφού το μίγμα θερμανθεί (3) από τα θερμά προϊόντα, διέρχεται μέσω του δοχείου - εξατμιστήρα (6) όπου παρασύρει τους ατμούς της φαινόλης η οποία προέρχεται από το δοχείο-αποθήκη (4). Το μίγμα διοχετεύεται στον αντιδραστήρα (8), ο οποίος ψύχεται (9) και τα προϊόντα αφού αποδόσουν θερμότητα (3 και 10) εξισοροπούν και διαχωρίζονται υπό πίεση (11). Το υδρογόνο επανακυκλώνεται το δε υγρό μίγμα διαχωρίζεται υπό χαμηλή πίεση, τα αέρια απομακρύνονται το δε υπόλειμα υφίσταται διαχωρισμό-κλασμάτωση στην στήλη (13) υπό κενό. Το μίγμα των παραπροϊόντων, κυκλοεξάνιο, κυκλοεξένιο και νερό, αποστάζει σαν αζεότροπο η δε κυκλοεξανόλη μαζί με κυκλοεξανόνη διαχωρίζονται μαζί στην στήλη (14) από την βαρύτερη φαινόλη. Το τελικό προϊόν, που είναι η κυκλοεξανόλη, λαμβάνεται με μετατροπή 96% και εκλεκτικότητα



98%, μικρές δε ποσότητες κυκλοεξανόνης σ' αυτό δεν επηρεάζουν την χρήση του για παραγωγή αδιπλικού οξέος, πρώτη ύλη πλαστικών.

...

Συμπεράσματα

...



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 6: ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΕΣ ΣΤΟ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως αναφέραμε ήδη στο κεφάλαιο 3 το μίγμα  $\text{CO}+\text{H}_2$  αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για την σύνθεση μιας πλειάδας οργανικών ουσιών σε πολύ μεγάλη κλίμακα. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε λεπτομερέστερα τις μεθόδους παραχωχής  $\text{CH}_3\text{OH}$ , την σύνθεση  $\text{OXO}$  ή υδροφορμύλλωση για παραχωχή αλδευδών και την σύνθεση καρβονικών οξέων (καρβοξυλίωση ή σύνθεση Reppe). Σχετικά με τις γενικές αρχές που διέπουν την σύνθεση  $\text{CH}_3\text{OH}$  από  $\text{CO}+\text{H}_2$  αναφερθήκαμε στο κεφάλαιο 1 όπου εκτίθεται η σύνθεση Fischer-Tropsch. Εδώ όμως θα αναπτύξουμε κάπως ειδικότερα την παραπάνω σύνθεση δεδομένου ότι το προϊόν παρουσιάζει μεγάλη οικονομική σημασία. Η σύνθεση  $\text{OXO}$  βασίζεται σε συμπύκνωση μίγματος  $\text{CO}+\text{H}_2$  με ολεφίνες, τα δε προϊόντα είναι αλδεΐδες. Στην καρβοξυλίωση τον ρόλο του  $\text{H}_2$  παίζει ένα άλλο μόριο όπως π.χ. νερό, αλκοόλη, αμίνη κ.λ.π. οπότε λαμβάνονται αντίστοιχα κορεσμένα ή μη οξέα, εστέρες, αμινοξέα κ.λ.π. Οι διεργασίες όμως αυτές ακολουθούν έναν ομοιόμορφο χημισμό και υποβοηθούνται από παρόμοιους καταλύτες.

### 6.1 Η σύνθεση της μεθανόλης

Η μεθανόλη είναι ένα άχρωμο υγρό, με σ.ζ.  $65^\circ\text{C}$ , αναμιγνύεται με οργανικούς διαλύτες σε όλες τις αναλογίες, είναι ισχυρά τοξική και σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα σε αναλογίες μεταξύ 6-35%. Παλιότερα παρασκευαζόταν από ξηρή απόσταξη ξύλων (ξυλόπνευμα), σήμερα όμως η μέθοδος αυτή έχει εγκαταλειφθεί υπέρ της συνθετικής πορείας. Οι μεγαλύτερες ποσότητες μεθανόλης καταναλώνονται στην βιομηχανία φορμαλδεΐδης, μεθυλεστέρων και μεθυλιωμένων αμινών.

Γενικά η σύνθεση της  $\text{CH}_3\text{OH}$  μοιάζει θερμοδυναμικά, κινητικά και τεχνολογικά με αυτήν της αμμωνίας, όπως θα



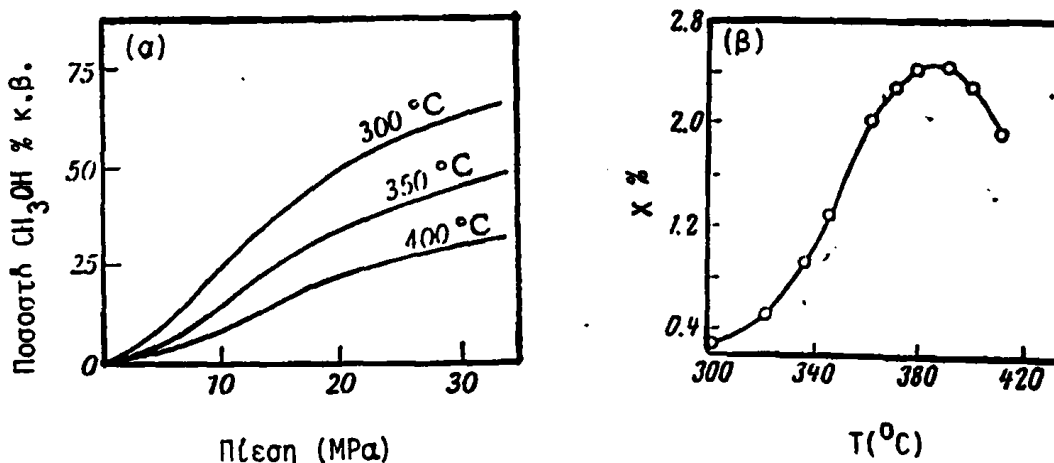
φανεί καλύτερα στα επόμενα. Η αντίδραση σύνθεσης είναι:



Η σχέση που δίνει την ακριβή εξάρτηση της  $K$  από την θερμοκρασία είναι:

$$\log K = 3970T^{-1} - 7.49 \log T + 0.00177T - 0.0731T^2 + 9.22$$

Λόγω της μεγάλης εξωθερμικότητας της πορείας η σταθερά ισορροπίας  $K$  μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας από  $2,3 \cdot 10^{-4}$  σε  $300^\circ\text{C}$  σε  $1,1 \cdot 10^{-5}$  σε  $400^\circ\text{C}$ . Για να αντισταθμισθεί αυτό το μειονέκτημα αυξάνεται η πίεση με αποτέλεσμα, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, να ευνοείται η παραγωγή αλκοόλης. Στο σχήμα 6-1 φαίνεται χαρακτηριστικά η μεταβολή στην παραγωγή  $\text{CH}_3\text{OH}$  με την μεταβολή τόσο της θερμοκρασίας όσο και της πίεσης



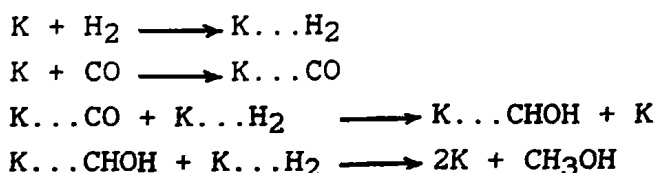
Σχ.6-1: α) Εξάρτηση του ποσοστού  $\text{CH}_3\text{OH}$  στην ισορροπία από την πίεση σε μίγμα  $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$

β) Ποσοστό παραγωγής  $\text{CH}_3\text{OH}$  στην ισορροπία σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε  $P=250 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}=8$ , διάμετρο τεμαχίων καταλύτη=0,38mm, LHSV=450.000.

Για την επιτάχυνση της διαδικασίας χρησιμοποιείται καταλύτης βασιζόμενος σε  $\text{ZnO}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ο δε μηχανισμός πιστεύεται ότι είναι ο εξής







Το κυριότερο παραπροϊόν που λαμβάνεται, ιδίως αν η πίεση είναι χαμηλότερη ή η θερμοκρασία υψηλότερη από την καθορισμένη, είναι  $CH_4$ . Το ίδιο προϊόν προκύπτει αν ο καταλύτης μολυνθεί με ποσότητες σιδήρου. Γενικά η περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών που απαιτούνται για την σύνθεση είναι αρκετά περιορισμένη, για να επιτευχθεί δε υψηλή εκλεκτικότητα πρέπει ο καταλύτης να είναι πολύ καθαρός. Η κινητική της σύνθεσης πάνω στους καταλύτες  $ZnO+Cr_2O_3 = 9:1$  και  $ZnO-CuO-Cr_2O_3 = 2:1:1$  έχει μελετηθεί λεπτομερώς σε  $300-400^\circ C$  από τον Natta και συνεργάτες του, σε  $300-400^\circ C$  οι οποίοι πρότειναν την γενική σχέση ταχύτητας

$$R = \frac{f_{CO}^2 f_{H_2} - f_{CH_3OH} / K}{(A + Bf_{CO} + Cf_{H_2} + Df_{CH_3OH})^3}$$

όπου  $f_i$  είναι οι αντίστοιχες πιητικότητες (fugacities) και  $A, B, C, D$  σταθερές. Η σχέση αυτή εξάγεται με κινητική Langmuir-Hinshelwood που περιλαμβάνει τριμοριακή σύμπλεξη ενός  $CO$  και δύο  $H_2$  (βλέπε παραπάνω αντιδράσεις μηχανισμού και παρονομαστή της σχέσης ταχύτητας). Οι σταθερές  $B, C$  και  $D$  είναι ανάλογες των σταθερών προσρόφησης  $K_{CO}, K_H$  και  $K_{CH_3OH}$  και μειώνονται οριακά με την θερμοκρασία ενώ η  $A$  αυξάνεται επίσης οριακά. Οι τιμές των  $K$  ελαττώνονται με την σειρά  $K_{CH_3OH} > K_{CO} > K_H$  δείχνοντας ισχυρή παρεμπόδιση της ταχύτητας παραγωγής από την  $CH_3OH$ .

Η ταχύτητα παραγωγής μπορεί επίσης να εκφραστεί με μια σχέση τύπου Temkin-Pyzhev.



$$R = k_1 \frac{P_{H_2}^{0.25} P_{CO}^{0.25}}{P_{CH_3OH}^{0.25}} - k_2 \frac{P_{CH_3OH}^{0.25}}{P_{CO}^{0.25}}$$

όπου  $k_1$  και  $k_2$  οι σταθερές ταχύτητας για την προς τα δεξιά και αριστερά αντίδραση και  $E_1 = 24 \text{ kcal/mol}$ .

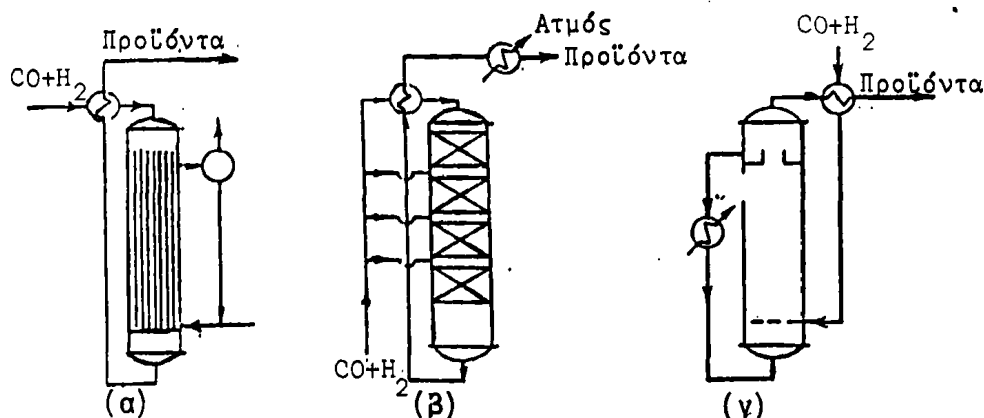
Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι τεμαχίδια διαστάσεων συνήθως  $6 \times 6 \text{ mm}$  και σε συνθήκες αντίδρασης έχουν χρόνο ζωής δύο περίπου έτη. Ο χρόνος επαφής στην κλίση είναι  $0,1-0,2 \text{ sec}$  και παρατηρείται αρκετά μεγάλη πτώση πίεσης. Αυτή μπορεί να ελαττωθεί αυξάνοντας τις διαστάσεις των τεμαχιδίων του καταλύτη αλλά τότε μειώνεται η απόδοση. Η χημική σύνθεση του καταλύτη μπορεί να είναι μίγμα  $ZnO + Cr_2O_3$  8-9:1 που αναμιγνυόμενο παρουσία ύδατος, αναχόμενο με  $H_2$  και ξηραίνόμενο αποκτά μερικώς δομή σπινελίου  $ZnCr_2O_4$  ενώ η περίσσεια του  $ZnO$  παραμένει ως έχει. Δραστική φάση είναι αυτή του  $ZnO$  ενώ το  $ZnCr_2O_4$  δεν είναι πολύ δραστικό. Η προσθήκη  $CuO$  στον καταλύτη βελτιώνει την απόδοσή του. Έτσι σήμερα υπάρχουν πολλές μορφές εμπορικών καταλυτών οι οποίες καλύπτονται από πατέντες και έχουν την γενική σύσταση  $CuO-ZnO/Al_2O_3$  ή  $CuO-ZnO/Cr_2O_3$ . Οι καταλύτες πάντως που περιέχουν χαλκό αν και πιο δραστικοί, δηλητηριάζονται πιο γρήγορα από τυχόν ανεπιθύμητες προσμίξεις πράγμα που πρέπει να ληφθεί υπ'όψη στο σχεδιασμό της μονάδας. Η δραστικότητα των καταλυτών χαλκού πιστεύεται ότι οφείλεται σε μονοσθενή  $Cu^{+1}$  ο οποίος αν αναχθεί σε  $Cu^0$  χάνει την δραστικότητά του. Για να αποφευχθεί η αναγωγή συχνά εμπλουτίζεται η τροφοδοσία με  $O_2$ ,  $CO_2$  ή  $H_2O$ .

### 6.1.2 Ο αντιδραστήρας και η μονάδα παραγωγής

Στις μονάδες παραγωγής  $CH_3OH$  οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κυμαίνονται ανάλογα με τον επιθυμητό ρυθμό παραγωγής, τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, και το είδος



του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία εξαρτάται από την δραστικότητα του καταλύτη και κυμαίνεται μεταξύ 250-420°C. Για θερμοδυναμικούς λόγους, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πρέπει να αυξηθεί και η πίεση (βλ. σχ.6-1) που μπορεί να κυμαίνεται από 5-35 MPa (50-350 atm). Είναι εξ' άλλου φυσικό να επιδιώκεται χαμηλή πίεση λειτουργίας διότι αποφεύγεται το μεγάλο κόστος συμπίεσης. Ένα άλλο σημείο είναι ότι η δίοδος του μίγματος από τον αντιδραστήρα προκαλεί μόνο μικρή μετατροπή αυτού, (3-5%) με αποτέλεσμα να απαιτείται επανακύκλωση έως ότου φθάσουμε σε ικανοποιητική μετατροπή (20-30%). Αυτή η επανακύκλωση του μίγματος αυξάνει το κόστος λόγω δημιουργίας αυξημένου ποσού παραπροϊόντων (CH<sub>4</sub>) καθώς και λόγω επανακυκλοφορίας των αδρανών αερίων (N<sub>2</sub>). Για να αντιμετωπισθούν αυτά τα προβλήματα έχουν επινοηθεί διάφορες μέθοδοι στον τρόπο σχεδιασμού του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο σχ.6-2.



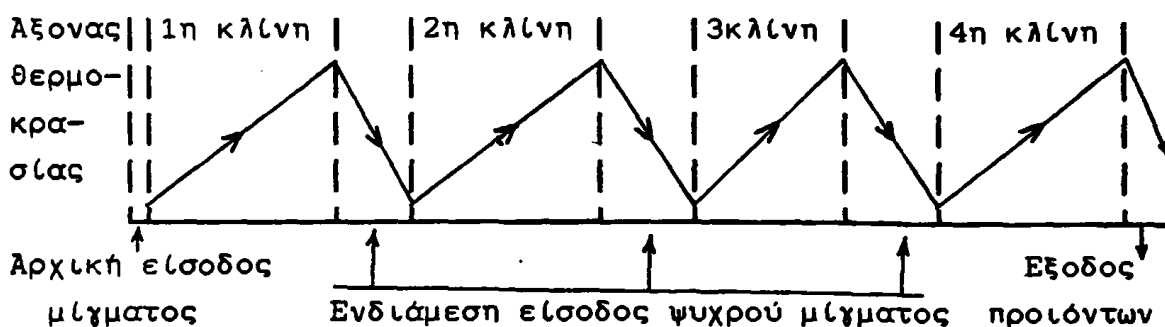
Σχ.6-2: Σύστημα αντιδραστήρων για σύνθεση CH<sub>3</sub>OH. α)Αυλωτός αντιδραστήρας. β)Αδιαβατικός αντιδραστήρας με διάφορες κλίνες καταλύτη και τροφοδοσία μεταξύ αυτών. γ)Αντιδραστήρας σύνθεσης στην υγρή φάση (τριφασικό σύστημα).

Στο αυλωτό τύπο αντιδραστήρα που φαίνεται στο σχήμα 6-2α ο καταλύτης βρίσκεται μέσα σε σωλήνες οι οποίοι ψύχονται με νερό που ρέει μεταξύ τους. Τα θερμά προϊόντα χρησιμοποιούνται για προθέρμανση των αντιδρώντων. Σε μια τέτοια μονάδα παράγεται ένας περίπου τόννος ατμού ανά τόννο



μεθανόλης αλλά ο εκμεταλεύσιμος χώρος του αντιδραστήρα, δηλαδή ο χώρος των σωλήνων που περιέχουν τον καταλύτη, είναι μικρός.

Για να αντιμετωπισθεί το μειονέκτημα αυτό, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες της μορφής του σχήματος 6-2β, που αποτελούν βελτίωση του παλιότερου τύπου αντιδραστήρα 6-2α. Η μονάδα αυτή φέρει συνήθως τέσσερις κλίνες καταλύτη. Δεν χρησιμοποιούνται θερμοεναλλάκτες για ψύξη αλλά το αντιδρών μίγμα ψύχεται με νέα ψυχρή τροφοδοσία μεταξύ των κλινών. Το προφίλ της θερμοκρασίας σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα είναι περίπου αυτό του σχήματος 6-3



Σχ. 6-3: Προφίλ θερμοκρασίας σε αδιαβατικό αντιδραστήρα παραγωγής  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Τέλος μια τρίτη βελτιωμένη μορφή αντιδραστήρα φαίνεται στο σχήμα 6-2γ. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται "σύνθεση σε τρεις φάσεις". Αυτό σημαίνει ότι ο στερεός καταλύτης βρίσκεται σε αιώρημα σε κάποιον αδρανή υδρογονάνθρακα το δε αντιδρών μίγμα διοχετεύεται υπό μορφή φουσαλίδων μέσω του αιωρήματος αυτού. Μέρος του υγρού περνάει μέσα από θερμοεναλλάκτη για ρύθμιση της θερμοκρασίας, η δε σχηματιζόμενη μεθανόλη, και μέρος του  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ , απομακρύνονται από το μη αντιδρών μίγμα  $\text{CO}+\text{H}_2$ . Με την μέθοδο αυτή φθάνουμε σε υψηλότερους βαθμούς μετατροπής του μίγματος, συχνά έως 35%, αντί 15% που επιτυγχάνεται στην αέρια μετροπή, η δε συγκέντρωση της αλκοόλης φθάνει έως 15% κ.ο. από 5% στην συνήθη αέρια σύνθεση. Έτσι απαιτείται μικρότερη ανακύκλωση του μίγματος.

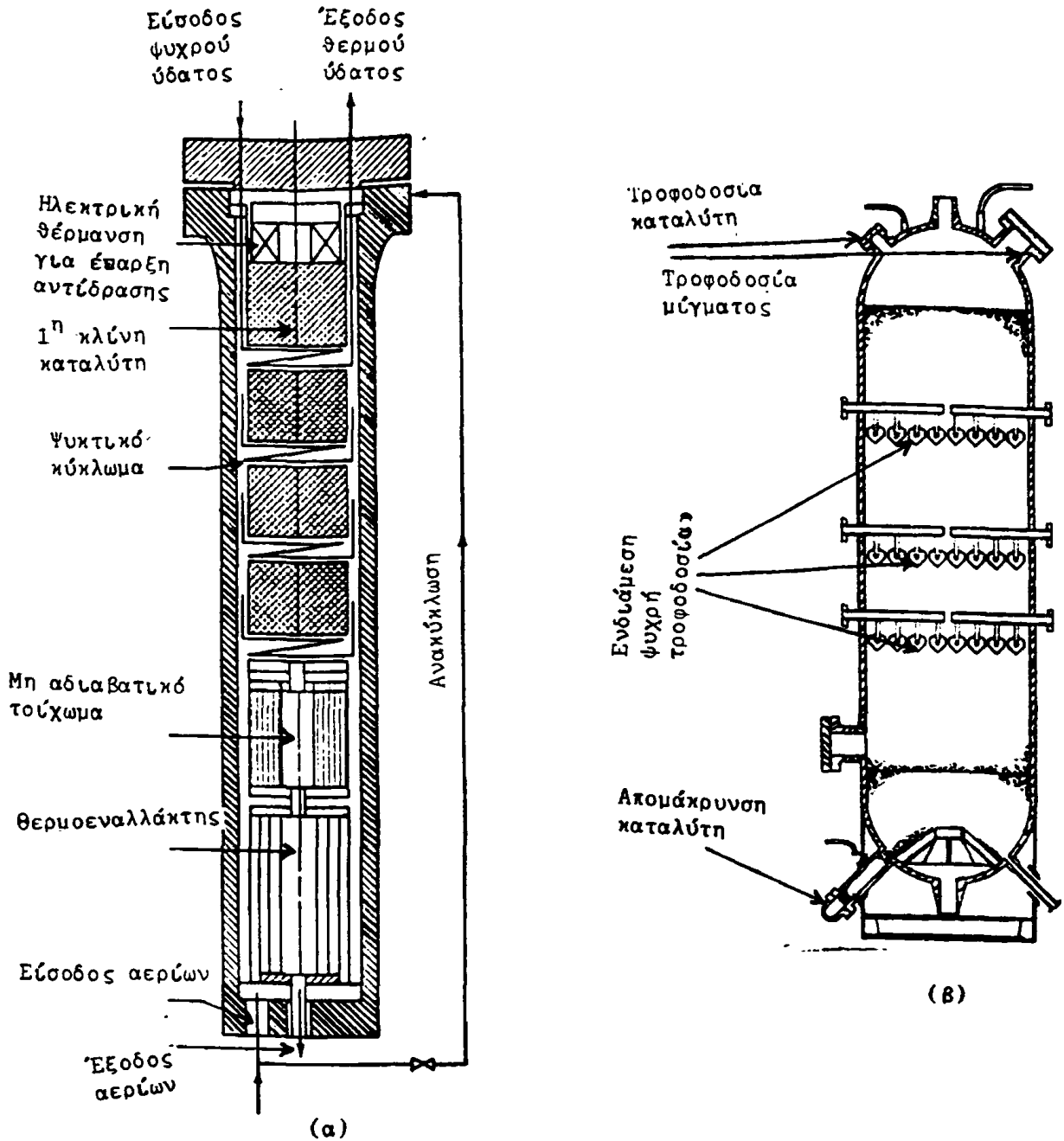


λεπτομέρειες ενός αντιδραστήρα παραγωγής  $\text{CH}_3\text{OH}$  του τύπου 6-3(β) (αδιαβατικός) με πολλαπλές κλίνες και ενδιάμεση ψύξη φαίνεται στο σχήμα 6-4. Τέτοιες κατασκευές έχουν ύψος 12-18m, διάμετρο 0,8-1,2m και πάχος τοιχωμάτων 9-10cm. Στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, η διαδικασία εκτελείται σε 250-300atm, και θερμοκρασία 350-400°C η οποία σε κάθε κλίνη ανέρχεται κατά 20-25°. Η βαθμιαία μετατροπή μειώνει την ταχύτητα επειδή η  $\text{CH}_3\text{OH}$  προσροφούμενη στο στερεό δρα επιβραδυντικά. Μια δίοδος δίνει μόνο 3%  $\text{CH}_3\text{OH}$  η οποία συμπυκνώνεται και το μίγμα επανακυκλώνεται. Η τροφοδοσία περιέχει περίσσεια  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO}$  έως 6-10) και  $\text{CO}_2$  σε αναλογία  $(\text{H}_2+\text{CO}_2):(\text{CO}+\text{CO}_2)=(2-3):1$ . Τέτοιες μονάδες δεν περιέχουν χαλκό σαν συστατικό του καταλύτη. Αντίθετα σε αντιδραστήρες χαμηλής πίεσης (σχ.6-4β) χρησιμοποιείται καταλύτης που, εκτός των οξειδίων του Zn και Cr, περιέχει και  $\text{CuO}$  ο οποίος στις συνθήκες αντίδρασης μετατρέπεται σε  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Η μονάδα λειτουργεί σε  $P=40-50$  atm,  $T=250-270^\circ\text{C}$  οι δε μεταβολές της θερμοκρασίας κατά μήκος κάθε κλίνης δεν υπερβαίνουν τους  $10^\circ\text{C}$ . Ο λόγος του ανακυκλούμενου προς το νεοτροφοδοτούμενο μίγμα είναι 1:5 το δε μίγμα εξόδου περιέχει 4-6%  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας φαίνεται στο σχήμα 6-5. Το μίγμα  $\text{CO}+\text{H}_2$  συμπιέζεται στην επιθυμητή πίεση (1) και αφού αναμιχθεί με το επανακυκλούμενο και συμπιεσμένο αέριο (2) περνάει μέσω προροφητικού στον πύργο (3) όπου απομακρύνεται το παρασυρθέν  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , που αποτελεί δηλητήριο της σύνθεσης (ωθεί την αντίδραση προς  $\text{CH}_4$ ). Το αέριο μίγμα από την μονάδα αυτή χωρίζεται σε δύο ρεύματα.

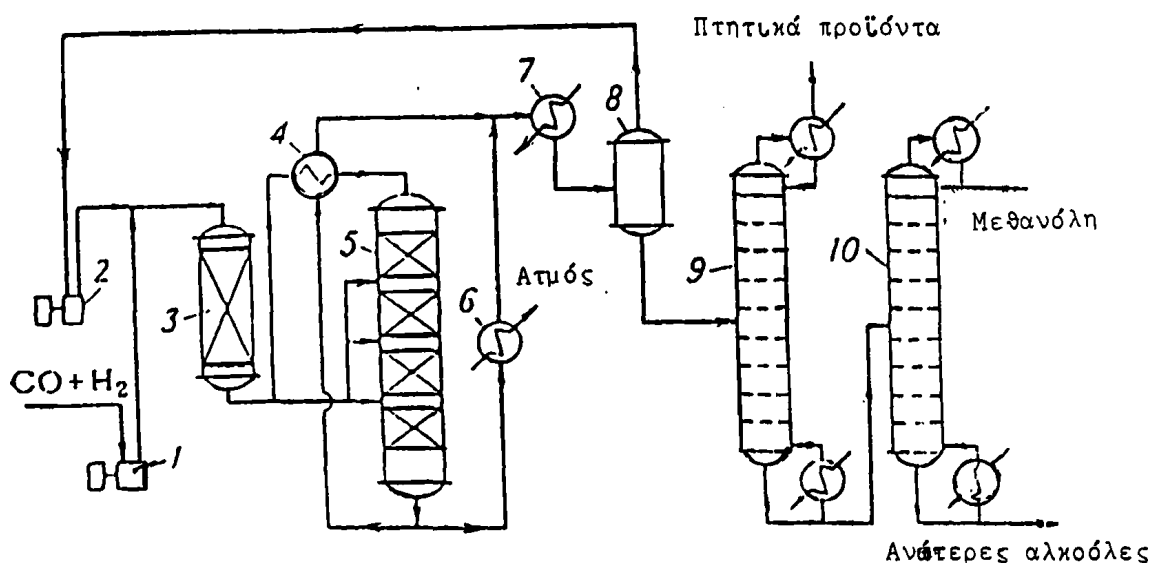
Το ένα διοχετεύεται, αφού προθερμανθεί (4) από τα προϊόντα, στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα (5) το δε δεύτερο διοχετεύεται μεταξύ των καταλυτικών κλινών για ρύθμιση της θερμοκρασίας. Στην έξοδο το μίγμα έχει  $T=300^\circ\text{C}$ . Ένα μέρος από αυτά θερμαίνει την τροφοδοσία ενώ το υπόλοιπο παράγει ατμό (6). Τα δύο ρεύματα ενώνονται, ψύχονται (7) και η  $\text{CH}_3\text{OH}$  διαχωρίζεται υπό πίεση (8) από το αντιδρόν μίγμα  $\text{CO}+\text{H}_2$





Σχ.6-4: α) Αντιδραστήρας παραγωγής  $CH_3OH$  σε υψηλή πίεση με πολλαπλές κλίνες καταλύτη και ενδιάμεση ψύξη με κύκλωμα ύδατος. β) Αντιδραστήρας παραγωγής  $CH_3OH$  σε χαμηλή πίεση με ενδιάμεση μεταξύ των κλινών ψύξη με ψυχρή τροφοδοσία.





Σχ.6-5: Διάγραμμα ροής μονάδας παραγωγής  $CH_3OH$ . 1,2-συμπιεστές, 3-πύργος προσρόφησης, 4,6,7-θερμοεναλλάκτες, 5-αντιδραστήρας, 8-διαχωρηστήρας υπό πίεση, 9,10-αποστακτικές στήλες.

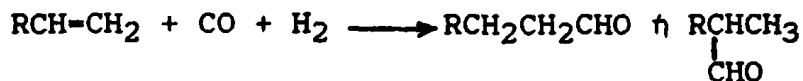
που επανακυκλώνεται στην τροφοδοσία. Το συμπύκνωμα από τον πυθμένα του διαχωριστήρα (8) εκτονώνεται σε  $P=1atm$  στην αποστακτική στήλη (9) όπου διαφεύγουν τα πτητικά αέρια και στην επόμενη στήλη (10) η  $CH_3OH$  αποστάζει από διάφορα βαρύτερα παραπροϊόντα με καθαριότητα 99,95% και απόδοση περίπου 95%, λαμβανομένων υπ'όψη όλων των απωλειών.

## 6.2 Η σύνθεση αλδεΐδων (υδροφορμύλλωση ή σύνθεση OXO)

Η σύνθεση OXO, ή υδροφορμύλλωση, ανακαλύφθηκε το 1938 από τον Roelen και πρώτη μονάδα παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα άρχισε να λειτουργεί το 1948. Η διαδικασία συνίσταται στην μετατροπή ολεφινών σε αλδεΐδες με ευθύγραμμη ή διακλαδούμενη αλυσό, οι οποίες στην συνέχεια μπορούν

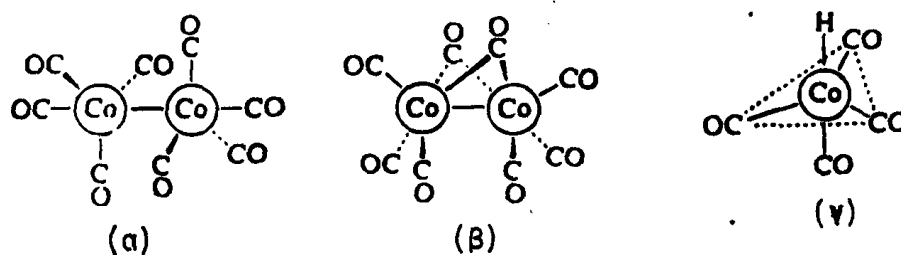


βέβαια να υδρογονωθούν προς αλκοόλες



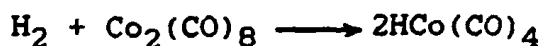
Τα λαμβανόμενα τελικώς προϊόντα (αλκοόλες) χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες, στην βιομηχανία πλαστικών και οι με μεγάλες ευθείες αλυσούς (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) σαν απορρυπαντικά αφού υποστούν σουλφωση.

Η αντίδραση της υδροφορμύλλωσης είναι εξώθερμη και παράγει θερμότητα ίση προς 117-147 kJ/mol ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη ολεφίνη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε υγρή αδρανή οργανική φάση σαν διαλύτη η οποία περιέχει τα αντιδρώντα, τα προϊόντα και τον καταλύτη. Ο συνήθως χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το δι-κοβαλτο-οκτα-καρβονύλιο Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Η ένωση αυτή υπάρχει σε δύο μορφές, η μία φέρει δεσμό Co-Co η δε άλλη δύο κετονικές γέφυρες. Κατά την διαδικασία η δομή του καταλύτη είναι αυτή του υδροκαρβονυλίου του κοβαλτίου HCo(CO)<sub>4</sub>. Οι δομές φαίνονται στο σχήμα 6-6



Σχ. 6-6: (α, β) Δομές του καταλύτη δι-κοβαλτο-οκτα-καρβονύλιο και (γ) υδρο-κοβαλτο-τετρα-καρβονύλιο

Η μετατροπή από την μια μορφή στην άλλη είναι ταχεία

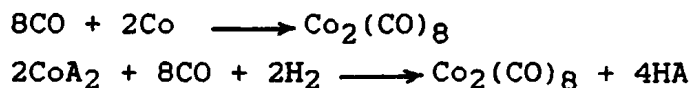


Οι αντιδράσεις σχηματισμού του συμπλόκου από το μέταλλο ή άλατα αυτού είναι αντιστρεπτές και για τον λόγο αυτό το





σύμπλοκο παρασκευάζεται σε αυξημένη πίεση 100-300atm.

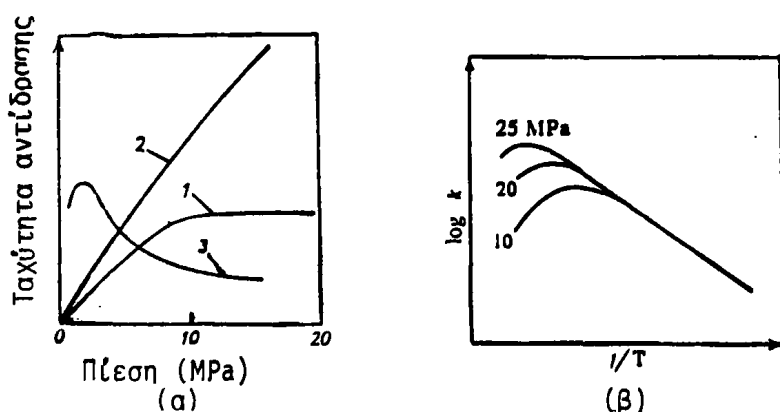


όπου Α είναι ένας υποκαταστάτης. Για να βελτιωθεί η σταθερότητα των καταλυτών χρησιμοποιείται σαν υποκαταστάτης τρι-αλκυλο-φωσφίνη



Ο καταλύτης αυτός είναι ανθεκτικός σε χαμηλότερες πιέσεις (50-100 atm) αλλά είναι λιγότερο δραστικός και εκλεκτικός. Άλλοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι καρβονύλια του ροδίου με διάφορους υποκαταστάτες όπως π.χ.  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  ή  $\text{HRhCO}(\text{Ph}_3)_3$ . Τα σύμπλοκα αυτά είναι ανθεκτικά σε 10-50 atm.

Η μεταβολή της ταχύτητας της υδροφορμύλωσης για καταλύτες κοβαλτίου, σαν συνάρτηση της ολικής πίεσης ή των μερικών πιέσεων  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ , καθώς και της σταθεράς ταχύτητας σαν συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας (γραμμές Arrhenius), φαίνονται στο σχήμα 6-7.



Σχ.6-7: α)1-Εξάρτηση της ταχύτητας υδροφορμύλωσης ολεφινών με καταλύτες κοβαλτίου από την ολική πίεση σε αναλογία  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ , 2-από την πίεση του  $\text{H}_2$  για  $P_{\text{CO}}=50$  atm, 3-από την πίεση του  $\text{CO}$  για  $P_{\text{H}}=50$ atm. β)Εξάρτηση του  $\log k$  για την υδροφορμύλωση ολεφινών από την αντίστροφη θερμοκρασία σε διάφορες πιέσεις.



Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας (σχ.6-7β) παρατηρούμε ότι αύξηση αυτής προκαλεί λογαριθμική αύξηση της σταθεράς ταχύτητας έως ένα οριακό σημείο, κατόπιν η  $k$  αυξάνει βραδύτερα και κατόπιν μειώνεται. Το μέγιστο βρίσκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όσο υψηλότερη είναι η πίεση. Η ενέργεια ενεργοποίησης στο ευθύγραμμο τμήμα κυμαίνεται από 63-83 kJ/mol ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη ολεφίνη.

Η επίδραση της πίεσης είναι επίσης πολύπλοκη (σχ.6-7α). Για μίγμα  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  η ταχύτητα αυξάνει έως  $P=100\text{atm}$  και κατόπιν μένει σταθερή. Όταν η πίεση του  $\text{CO}$  είναι σταθερή, η ταχύτητα αυξάνεται με την πίεση του υδρογόνου, ενώ στην αντίθετη περίπτωση η εξάρτηση παρουσιάζει μέγιστο σε πίεση  $20\text{atm}$ .

Η σχέση ταχύτητας που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την πορεία, πάντα για κοβαλτο-καρβονυλικούς καταλύτες, είναι

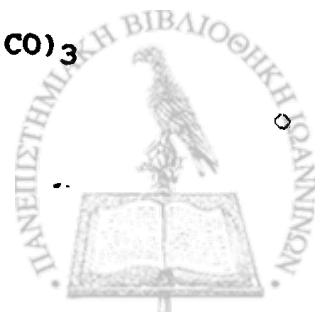
$$R = k \frac{C_{\text{κατ}} P_{\text{ολεφ}} P_{\text{H}_2}}{1 + KP_{\text{CO}}}$$

Η σχέση αυτή αντιστοιχεί στον ακόλουθο μηχανισμό, ο οποίος είναι γενικός για κατάλυση από μεταλλικά σύμπλοκα:

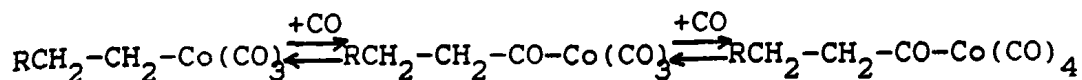
Κατ' αρχήν ο αριθμητής της σχέσης δείχνει ότι η ολεφίνη και το υδρογόνο αντιδρούν με τον καταλύτη κατ' ευθείαν και δεν παρουσιάζουν καμιά επιβραδυντική δράση. Αντίθετα το  $\text{CO}$  παρουσιάζει επιβραδυντική δράση επειδή μπορεί να δεσμεύσει την δραστική μορφή του καταλύτη τρικαρβονυλικού-υδροκοβαλτίου προς σχετικά αδρανή μορφή τετρα-καρβονυλο-υδροκοβαλτίου



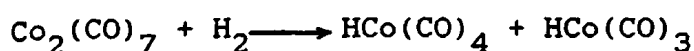
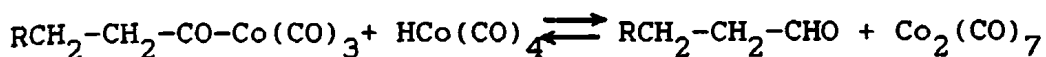
Η δραστική μορφή του συμπλόκου δεσμεύει την ολεφίνη που με το υδρογόνο δίνει αλκυλο-καρβονυλιο



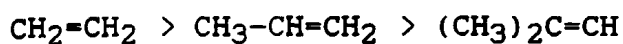
Το αλκυλο-σύμπλοκο υφίσταται αντίδραση εισόδου του CO



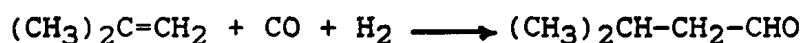
Το λαμβανόμενο αλκυλο-καρβονυλικό σύμπλοκο δίδει αλδεύδες με την επίδραση H<sub>2</sub>, ή νέου υδροκαρβονυλικού συμπλόκου, το δε σχηματιζόμενο επτακαρβονυλικό κοβάλτιο διασπάται με επίδραση CO και H<sub>2</sub>



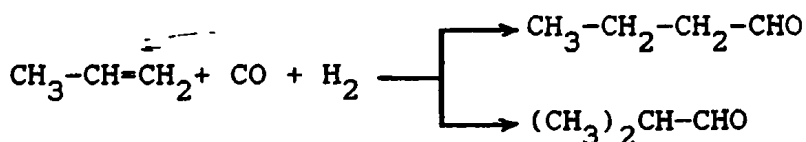
Η δραστηριότητα των ολεφινών στην σύνθεση ΟΧΟ μεταβάλλεται σύμφωνα με την σχέση



Η φορμυλομάδα προστίθεται στον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα του διπλού δεσμού. Έτσι το ισοβουτυλένιο δίδει μόνο μια αλδεύδη



αλλά το προπυλένιο καθώς και ολεφίνες με ευθεία άλυσσο δίδουν δύο προϊόντα

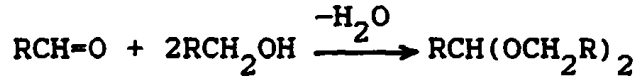


Στην περίπτωση αυτή η εκλεκτικότητα προς τις n-αλδεύδες πρέπει να είναι υψηλή επειδή αυτές έχουν εμπορική σημασία. Αυτή αυξάνει μειώνοντας την θερμοκρασία και αυξάνοντας την πίεση του H<sub>2</sub>, αλλά τότε λαμβάνονται και ανεπιθύμητα προϊόντα αναγωγής. Επίσης η επιλογή του καταλύτη έχει σημασία π.χ. με απλό σύμπλοκο Co-CO ο λόγος είναι 3:1, με σύμπλοκα Co-CO-R<sub>3</sub>P

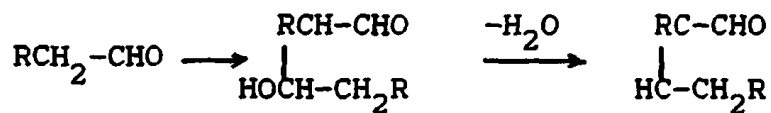


η εκλεκτικότητα φθάνει 8:1 και με αντίστοιχα συμπλοκα ροδίου 15:1.

Παραπροϊόντα της σύνθεσης ΟΧΟ είναι αλκοόλες που προκύπτουν με αναγωγή των αλδεϋδών καθώς και ακετάλες από σύμπλεξη των δύο



Επίσης ακόρεστες αλδεϋδες που προκύπτουν από συμπύκνωση και ακολούθως αφυδάτωση των αρχικών προϊόντων



Το τελικό προϊόν είναι δυνατό να δώσει κυκλικά πολυμερή των αλδεϋδών  $\text{RCH}(-\text{O}-\text{CHR}-)_2\text{O}$

### 6.2.2 Τεχνολογία και προϊόντα της σύνθεσης ΟΧΟ

Απο τα προϊόντα της σύνθεσης ΟΧΟ, πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η προπυλαλδεϋδη  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$  ή n-βουτυλαλδεϋδη,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$  και η ισοβουτυλαλδεϋδη  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$ . Η πρώτη χρησιμεύει κατόπιν οξείδωσης στην παραγωγή εντομοκτόνων ενώ οι βουτυλαλδεϋδη στην βιομηχανία πολυμερών. Οι αντίστοιχες αλκοόλες, που λαμβάνονται από τις αλδεϋδες που σημειώσαμε πιο πάνω με αναγωγή, είναι χρήσιμοι διαλύτες η δε n-βουτυλική χρησιμοποιείται και στην παραγωγή πλαστικοποιητών. Σαν ενδιάμεσα στην παραγωγή πλαστικοποιητών χρησιμοποιούνται και οι ανώτερες αλδεϋδες C7-C8 που λαμβάνονται από τις C6-C7 ολεφίνες. Τέλος με την σύνθεση ΟΧΟ λαμβάνονται C10-C18 αλκοόλες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία απορρυπαντικών. Οι αλκοόλες αυτές πρέπει να διαθέτουν ευθεία άλυσο για να είναι βιοσπαιοδομήσιμες, η δε μέθοδος προσφέρεται ακριβώς γι'αυτό.

Οι διεργασίες υδροφορμύλωσης εκτελούνται διοχετεύοντας φυσσαλίδες CO και H<sub>2</sub> μέσω της υγρής μάζας της ολεφίνης σε



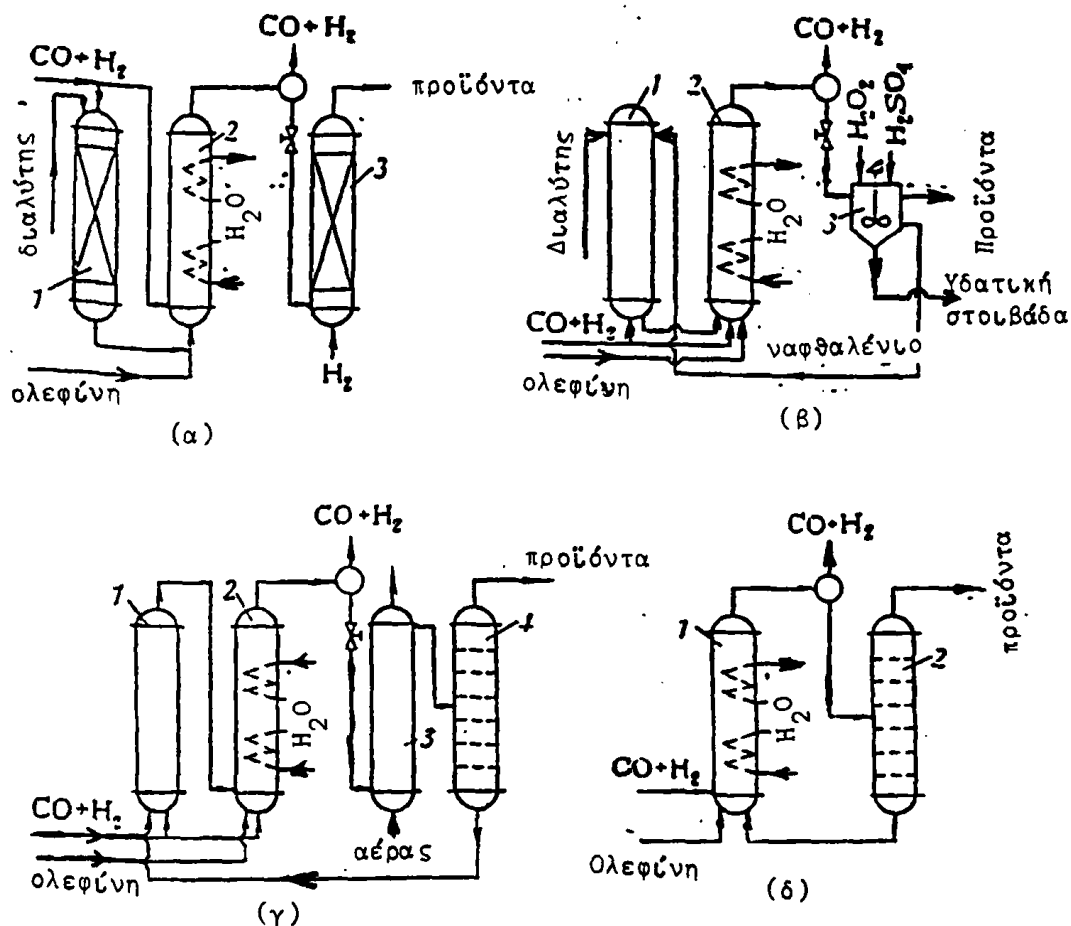
αδρανή διαλύτη, συνήθως τολουόλιο, με περίσσεια μίγματος  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ , που φθάνει τον λόγο ανακύκλωσης 2-3:1 (ανακυκλούμενο:νέα τροφοδοσία). Η εκλεκτικότητα αυξάνει με την θερμοκρασία, για να περιορισθούν δε οι παράπλευρες αντιδράσεις περιορίζεται ο βαθμός μετατροπής της ολεφίνης, χρησιμοποιείται δε σαν διαλύτης το μίγμα των παραπροϊόντων μετά το στάδιο διαχωρισμού. Οι συνθήκες λειτουργίας για διάφορους καταλύτες είναι οι εξής:

Καταλύτης	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{Ph}_3$	$\text{HRhCO}(\text{Ph})_3$
P (atm)	200-300	50-100	7-25
T (°C)	110-160	150-200	60-100
Συγκέντρωση μετάλλων (%κ.β. της ολεφίνης)	0,1-1	0,5-1	0,01-0,1

Παρ'όλη την μικρή ποσότητα του καταλύτη, λόγω υψηλού κόστους αυτού απαιτείται η αναγέννηση του που επιτελείται σε μονάδα ευρισκόμενη δίπλα στον αντιδραστήρα σύμφωνα με το ονομαζόμενο σύστημα της τριάδας στηλών υψηλής πίεσης. Η τριάδα αυτή περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα, την μονάδα διάσπασης (αποκαταλυτικοποίησης) και την μονάδα σχηματισμού του καταλύτη (καταλυτικοποίησης), όπως φαίνεται στο σχήμα 6-8.

Στο σύστημα της τριάδας (σχ.6-8α) η μια στήλη είναι ο αντιδραστήρας (2), δηλαδή μια στήλη φυσσαλίδων με τα κατάλληλα κυκλώματα ψύξης. Οι άλλες δύο είναι στήλες γέμισματος, από τις οποίες στην πρώτη σχηματίζεται ο καταλύτης (1) (καρβονύλιο) με επίδραση του του μετάλλου  $\text{M}^0$  με CO η δε δεύτερη είναι η στήλη διάσπασης του καταλύτη (3), σε ατμόσφαιρα υδρογόνου οπότε το μέταλλο λαμβάνεται σε κατάσταση  $\text{M}^0$ . Οι δύο αυτές στήλες (1) και (3) εναλλάσσονται στην δράση τους (καταλυτικοποιητής-αποκαταλυτικοποιητής) με εναλλαγή των ροών: Ο διάλυτης, συνήθως τολουόλιο, και ένα μικρό κλάσμα μίγματος  $\text{CO}:\text{H}_2$  τροφοδοτούνται στην στήλη (1), που φέρει αδρανές γέμισμα και το μεταλλικό κοβάλτιο, μαζί με νέα ποσότητα μεταλλικού κοβαλτίου. Το  $\text{Co}^0$  μετατρέπεται σε





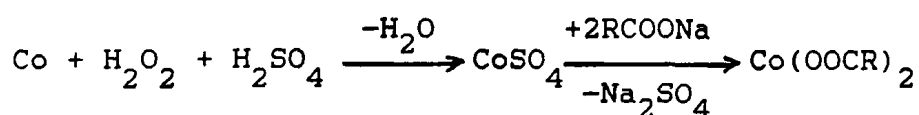
**Σχ. 6-8:** Μονάδες αντίδρασης-αναγέννησης του καταλύτη υδροφορμύλωσης. α-διάγραμμα τριάδας (1-καταλυτικοποιητής, 2-αντιδραστήρας, 3-αποκαταλυτικοποιητής). β-διάγραμμα εκχύλισης (1-σχηματισμός καρβονυλίων, 2-αντιδραστήρας, 3-μονάδα οξειδωσης-εκχύλισης μετάλλου). γ-διάγραμμα εξάτμισης (1-σχηματισμός καταλύτη, 2-αντιδραστήρας, 3-στήλη οξειδωσης, 4-στήλη απόσταξης), δ-διάγραμμα εξάτμισης (1-αντιδραστήρας, 2-εξατμιστήρας).

διαλυτά στις αλκοόλες καρβονυλικά σύμπλοκα, τα οποία μεταφέρονται στον αντιδραστήρα (2) όπου διοχετεύεται η ολεφίνη και λαμβάνει χώρα η αντίδραση υδροφορμύλωσης. Η αποροή διοχετεύεται στην στήλη γεμίματος (3) όπου σε χαμηλή πίεση και με διοχέτευση μόνο  $H_2$  τα καρβονύλια



διασπώνται προς CO, που διαφεύγει και μεταλλικό κοβάλτιο που μένει προσροφούμενο στο αδρανές γέμισμα. Όταν το Co<sup>0</sup> στην στήλη (1) εξαντληθεί, αναστρέφεται η ροή κ.ο.κ.

Μια παραλλαγή της μεθόδου είναι η μέθοδος εκχύλισης με άλατα, (σχ.6-8β) όπου το κοβάλτιο αναγεννάται υπό μορφή άλατος. Συγκεκριμένα το υγρό μίγμα (εκροής) από τον αντιδραστήρα (2) εκχυλίζεται με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3) οπότε το κοβάλτιο λαμβάνεται σαν θειικό άλας. Κατόπιν γίνεται εκχύλιση με άλατα ναφθενικών οξέων με Na και λαμβάνεται ναφθενικό κοβάλτιο



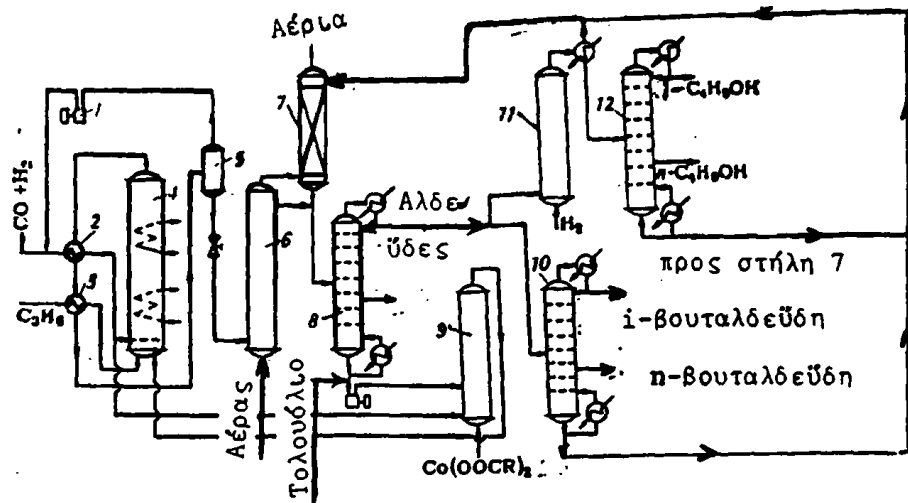
Το ναφθενικό Co απομακρύνεται από την υδατική στιβάδα και οδηγείται στην στήλη καταλυτικοποίησης (1) όπου με ροή CO:H<sub>2</sub> δίδει καρβονύλια τα οποία διοχετεύονται στον αντιδραστήρα (2).

Στο σχήμα 3-8γ η υγρή εκροή του αντιδραστήρα οξειδώνεται με αέρα σε 40-70°C και P=2-4 atm (3). Έτσι μικρή ποσότητα των αλδευδών δίνει υπεροξεία που οξειδώνουν το Co και σχηματίζεται το άλας του αντίστοιχου οξέος. Οι ποσότητες αλδεύδης αποστάζουν και το άλας μεταφέρεται στην στήλη καρβονυλίωσης (1) η δε συνέχεια είναι όπως παραπάνω.

Παρόμοια μέθοδος εφαρμόζεται και στην περίπτωση καταλυτών Co+Rh, που είναι αρκετά σταθεροί σε διάσπαση. Στις περιπτώσεις αυτές (σχ.3-8δ) δεν απαιτείται στήλη οξειδωσης ή καρβονυλίωσης, αλλά η υγρή υπερκρίσιμη διοχετεύεται κατ'ευθείαν στον εξατμιστήρα (2) όπου τα πτητικά προϊόντα αποστάζουν σε μειωμένη πίεση, ο δε καταλύτης από τον πυθμένα της στήλης επιστρέφει στον αντιδραστήρα υδροφορμύλιωσης.

Στο σχήμα 6-9 φαίνεται το διάγραμμα μιας μονάδας σύνθεσης OXO για παραγωγή βουτυλικών αλδευδών και κετονών. Η πρώτη ύλη (προπυλένιο) μαζί με το αέριο σύνθεσης και το ανακυκλούμενο αέριο διοχετεύεται υπό πίεση 250-300 atm μέσω του συμπιεστή(1) και των θερμοεναλλακτών (2) και (3), (οι οποίοι θερμαίνονται από τα αέρια εξόδου) στον αντιδραστήρα (4), στον





Σχ.6-9: Διάγραμμα ροής για παραγωγή βουτυλικών αλδευδών και κετονών με την σύνθεση ΟΧΟ: 1-συμπιεστής, 2,3-θερμοεναλλάκτες, 4-αντιδραστήρας, 5-διαχωριστήρας 6-στήλη οξειδωσης (αποκαταλυτικοποιητής), 7-στήλη απορρόφησης, 8-εξατμιστήρας, 9-μονάδα καρβονυλωσης (καταλυτικοποιητής), 10,12, στήλες κλασμάτωσης, 11-μονάδα υδρογόνωσης

οποίο επίσης υδρογονώνεται το διάλυμα καρβονυλικών συμπλόκων (σε τολουόλιο) από την μονάδα καρβονυλωσης (9). Στον αντιδραστήρα οι αλδεύδες σχηματίζονται σε  $T=110-160^{\circ}\text{C}$  η δε παραγόμενη θερμότητα απάγεται μερικώς με ψυκτήρες. Η θερμή υπερκχειλίση αφού θερμάνει την εισοδο (2 και 3) διαχωρίζεται στο δοχείο (5), όπου τα αέρια ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) επανακυκλώνονται, το δε υγρό μίγμα φθάνει στην μονάδα διάσπασης του καταλύτη (6) όπου σε  $P=2-4$  atm και  $T=40-70^{\circ}\text{C}$  το κοβάλτιο σχηματίζει υδατοδιαλυτό άλας. Οι ατμοί των αλδευδών και αλκοολών απορροφώνται από την στήλη (7), το δε υγρό συμπύκνωμα από αυτήν και την (6), οδηγείται στον εξατμιστήρα (8) όπου αποστάζουν οι βαριές αλδεύδες και αλκοόλες μαζί με διαλύτη (τολουόλιο). Το διάλυμα του κοβαλτικού άλατος από τον πυθμένα της (8) διοχετεύεται στην στήλη καρβονυλωσης (9) όπου με διοχέτευση μίγματος  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$  σε  $T=170-180^{\circ}\text{C}$  και  $P=250-300$  atm λαμβάνεται το διαλυτό καρβονυλικό σύμπλοκο το οποίο, μαζί με νέα τροφοδοσία καταλύτη, διοχετεύεται στον αντιδραστήρα (4).

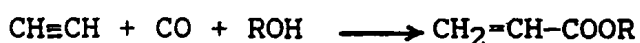




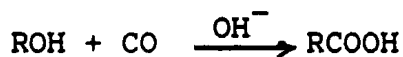
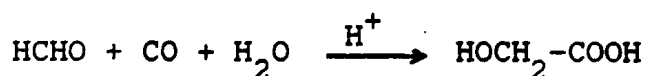
Οι βαριές αλδεύδες από την κορυφή της στήλης (8) υφίστανται κλασμάτωση (10) ή υδροζώνονται (11) για παραγωγή αλκοολών που διαχωρίζονται επίσης με κλασματική απόσταξη (12) μαζί με τις αλκοόλες που λαμβάνονται από την στήλη(8).

### 6.3 Σύνθεση καρβοξυλικών οξέων (καρβοξυλίωση ή σύνθεση Reppe)

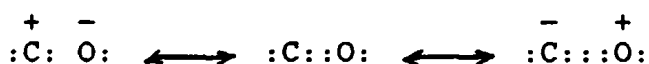
Χρησιμοποιώντας καρβονυλικά σύμπλοκα του Ni ο Reppe επεξέτεινε την σύνθεση OXO στην παραγωγή καρβοξυλικών οξέων και παραγώγων αυτών (εστέρες). Το μόριο που υφίσταται την προσθήκη του CO μπορεί να είναι ακετυλένιο, αλκοόλη ή αιθέρας, ο δε δότης υδρογόνου όχι μόνο υδρογόνο αλλά και νερό, αλκοόλες, αμίνες κλπ.



Αντιδράσεις της μορφής αυτής, καταλύονται εκτός από τα καρβονυλικά σύμπλοκα που αναφέραμε πιο πάνω και από οξέα ή βάσεις.



Αυτός ο διαφορετικός τρόπος προσθήκης οφείλεται στην διπλή, ή μάλλον τριπλή, υπόσταση του CO με το φορτίο (π.χ. θετικό) τοποθετημένο είτε στον C, είτε στο O, είτε ισοκατανεμημένο.



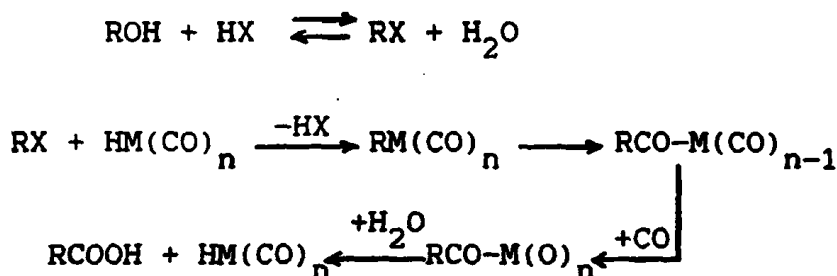
Δηλαδή το CO μπορεί να δράσει σαν δότης ηλεκτρονίων με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια (οξέα) ή δέκτης ηλεκτρονίων με βάσεις Lewis. Η ίδια μεσομέρεια είναι βέβαια υπεύθυνη και



για τον σχηματισμό συμπλόκων με μέταλλα. Θα εξετάσουμε τις αντιδράσεις καρβοξυλίωσης κατ'αρχήν με καταλύτες καρβονυλικά σύμπλοκα και κατόπιν σε όξινο ή βασικό περιβάλλον.

### 6.3.1 Κατάλυση με σύμπλοκα

Οι αντιδράσεις καρβοξυλίωσης με CO παρουσία καρβονυλίου είναι παρόμοιες με αυτές της σύνθεσης OXO. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες καρβονύλια του νικελίου με ενισχυτές διάφορα άλατα του ιωδίου, ή άλλων αλογόνων. Δραστικά μέταλλα είναι επίσης τα Co, Fe, Pd και Rh, όσα δηλαδή σχηματίζουν καρβονύλια, παρουσία πάντα αλογονούχων ενώσεων. Η δράση των τελευταίων είναι ο ενδιάμεσος σχηματισμός αλκυλαλογονιδίων



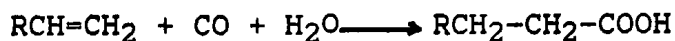
Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη και χρησιμοποιείται για παραγωγή CH<sub>3</sub>COOH από CH<sub>3</sub>OH



σε T=250°C, P=700-750 atm και καταλύτη Co με απόδοση 90%, ή καταλύτη Rh με απόδοση 99% σε P μόνο 1-5 atm. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη πετρέλαιο (H/C → αέριο σύνθεσης → μεθανόλη → οξικό) ή άνθρακα (άνθρακας + H<sub>2</sub>O → υδραέριο → CH<sub>3</sub>OH → CH<sub>3</sub>COOH).

Η μέθοδος επίσης χρησιμοποιείται και στην σύνθεση καρβοξυλικών οξέων χωρίς διακλάδωση της αλύσου, όπως συμβαίνει συχνά και κατά την όξινη κατάλυση

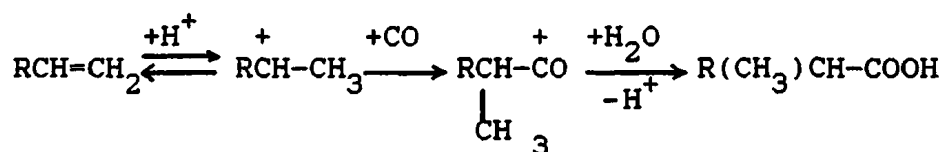




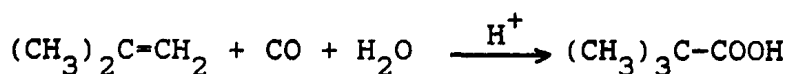
Δραστικοί καταλύτες είναι καρβονύλια του Co και του Pd με ενισχυτή πυριδίνη ή άλατα του ιωδίου.

### 6.3.2 Κατάλυση με οξέα

Η αντίδραση καρβοξυλίωσης σε όξινο περιβάλλον προχωρεί μέσω πρωτονίωσης της ολεφίνης και σχηματισμό καρβονιόντος, αντίδραση αυτού με CO και σχηματισμό ακυλίου από υδρόλυση του τελευταίου με νερό



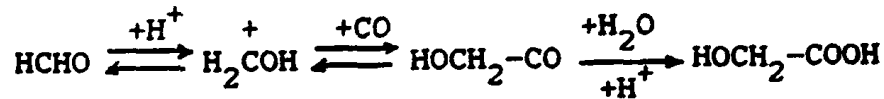
Η πρωτονίωση στον διπλό δεσμό ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov. Σαν αποτέλεσμα μόνο το  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  δίδει προϊόντα με ευθύγραμμη αλυσό, όλα δε τα παράγωγα αυτού δίδουν προϊόντα με διακλάδωση. Η μέθοδος ακριβώς είναι χρήσιμη για παραγωγή τριτοταχών (ή δευτεροταχών) οξέων, όπως π.χ. το τριμεθυλ-οξεϊκό



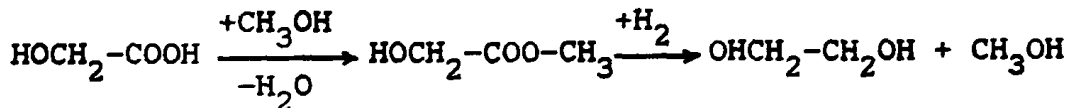
Αντιδράσεις όξινης κατάλυσης μεταξύ ολεφινών και CO μπορούν να αχθούν εις πέρας στην αέρια φάση με καταλύτη υποστηρίξιμο  $\text{H}_3\text{PO}_4$  σε  $T=300^\circ\text{C}$  και  $P=200-300$  atm. Παράπλευρες αντιδράσεις είναι ο πολυμερισμός των ολεφινών γι' αυτό υπάρχει πάντα περίσσεια CO στο αντιδρόν μίγμα.

Η μέθοδος όξινης κατάλυσης χρησιμοποιείται και για την σύνθεση α-υδροξυοξέων από αλδεΐδες, όπως π.χ. το γλυκονικό οξύ





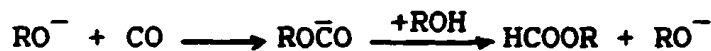
Η αντίδραση αυτή γίνεται στην υγρή φάση με διοχέτευση φουσαλίδων CO μέσω μίγματος αλδεΐδης, νερού και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% (ανά μοί αλδεΐδης). Η θερμοκρασία είναι γύρω στους 200°C και η P=10 atm. Το παραγόμενο έτσι γλυκονικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ενδιάμεσο στην σύνθεση αιθυλενογλυκόλης



Πάντως η μέθοδος αυτή υστερεί εμπορικά σε σχέση με την σύνθεση αιθυλενογλυκόλης από αιθυλενοξειδίο.

### 6.3.3 Κατάλυση με βάσεις

Η αντίδραση καρβοξυλίωσης αλκοολών σε βασικό περιβάλλον προχωρεί μέσω της επίδρασης αλκυοξειδίου (RO<sup>-</sup>) στο CO και σχηματισμό καρβονιόντος, το οποίο δεσμεύει ένα πρωτόνιο από άλλο μόριο αλκοόλης αναγεννώντας έτσι την ρίζα RO<sup>-</sup>



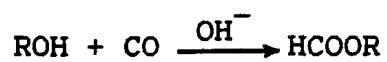
Η αντίδραση γίνεται με την προσθήκη αλκαλίων στην αλκοόλη. Παρόμοια διεργασία βέβαια μπορεί να θεωρηθεί και η σύνθεση του πρώτου μέλους της σειράς HCOOH από NaOH και CO



Η αντίδραση εκτελείται σε T=160-200°C και P=120-150atm με βαθμό μετατροπής 25-30% σε συσκευή φουσαλίδων. Από το λαμβανόμενο διάλυμα HCOONa ελευθερώνεται το HCOOH με επίδραση ενός ισχυρότερου οξέος όπως H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Η μέθοδος επίσης, εφαρμόζεται στην σύνθεση εστέρων του HCOOH





Ετσι οι μέθυλο-και αιθυλο-εστέρες συντίθενται με διοχέτευση CO μέσω της αντίστοιχης αλκοόλης με 1-2% αλκυλοξειδίο ή άλκαλι σε  $T=90-110^{\circ}\text{C}$  και  $P=30 \text{ atm}$ . Η μέθοδος αυτή υπερτερεί σε σύγκριση με την κλασική εστεροποίηση.



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 7: ΣΟΥΛΦΩΣΗ, ΣΟΥΛΦΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΝΙΤΡΩΣΗ

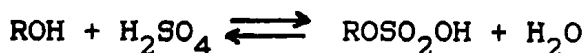
Με τον όρο σούλφωση των οργανικών ενώσεων εννοούμε τις αντιδράσεις εκείνες που οδηγούν στον σχηματισμό οργανικών εστέρων του θειϊκού οξέως της μορφής  $\text{ROSO}_2\text{OH}$  στους οποίους το θείο είναι ενωμένο με τον άνθρακα μέσω γέφυρας οξυγόνου. Αντίθετα ή σουλφόνωση δίδει σουλφονικά οξέα  $\text{RSO}_2\text{OH}$  ή  $\text{ArSO}_2\text{OH}$ , ή παράγωγα αυτών, όπου το θείο ενώνεται κατ'ευθείαν με τον άνθρακα. Η νίτρωση αναφέρεται στην σύνθεση νιτρο-ενώσεων  $\text{RNO}_2$  ή  $\text{ArNO}_2$  όπου υπάρχει δεσμός άνθρακα-αζώτου. Η σούλφωση έχει κοινά χαρακτηριστικά με την εστεροποίηση αλλά και με την σουλφόνωση. Με την σουλφόνωση επίσης παρουσιάζει κοινά σημεία η νίτρωση. Για τους παραπάνω λόγους οι τρεις αυτές διεργασίες αντιμετωπίζονται από κοινού.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από τις μεθόδους που θα εξετάσουμε σ' αυτό το κεφάλαιο είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας. Έτσι οι αλκυλοθειϊκοί εστέρες καθώς και τα αλκυλο- και αρυλο-σουλφονικοί παράγωγα χρησιμοποιούνται ευρέως σαν απορυπαντικά ενώ οι νιτροενώσεις χρησιμοποιούνται σε παραγωγή αμινών, ισοκυανικών εστέρων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων κλπ.

### 7.1. Σούλφωση αλκοολών και ολεφινών και παραγωγή επιφανειοδραστικών αλκοθειϊκών εστέρων

#### 7.1.1. Χημικές αρχές σούλφωσης

Οι αλκοόλες και οι ολεφίνες είναι δύο κατηγορίες οργανικών ενώσεων που λόγω της δραστηρότητάς τους χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε διεργασίες παραγωγής θειϊκών εστέρων. Η εστεροποίηση των αλκοολών με θειϊκό οξύ είναι μία παραδοσιακή αντίδραση που προχωρεί αντιστρεπτά:

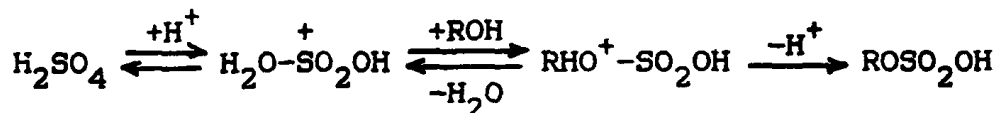


Σε ισομοριακό μίγμα ο βαθμός μετατροπής είναι  $x=0.65$  για πρωτοταγείς αλκοόλες και μειώνεται σε  $x=0.40-0.45$  για δευτεροταγείς ενώ μηδενίζεται για τριτοταγείς αλκοόλες.



Η διαδικασία σουλφωσης είναι ισχυρά εξώθερμη, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ανάμιξη του  $H_2SO_4$  με το παραγόμενο  $H_2O$ . Επομένως το θερμικό αποτέλεσμα θα εξαρτάται από την συγκέντρωση του  $H_2SO_4$  και τον λόγο οξύ:αλκοόλη. Έτσι π.χ. αντίδραση 1mol ROH με 1.9 moles  $H_2SO_4$  100% παράγει ποσό θερμότητας ίσο προς 118 kJ/mol. Ο βαθμός μετατροπής της αλκοόλης αυξάνεται με περίσσεια  $H_2SO_4$  και φθάνει  $x=0.80-0.90$  για 100% περίσσεια οξέος.

Ο μηχανισμός σουλφωσης των αλκοολών είναι ένας κλασικός μηχανισμός εστεροποίησης και το οξύ δρά ταυτόχρονα σαν αντιδραστήριο και καταλύτης η δε αντίδραση προχωρεί με διάσπαση του δεσμού S-O.



Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη κινητική σχέση:

$$R = k_1 [H_2SO_4] [ROH] - \frac{1}{k} [ROSO_2OH] [H_2O]$$

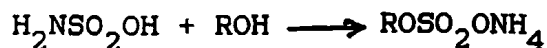
Για την ισορροπία απαιτούνται 1-3 ώρες και η αντίδραση επιβραδύνεται από το σχηματισμό του ύδατος. Κατά την σουλφωση ανώτερων αλκοολών οι οποίες δεν είναι ευδιάλυτες στο  $H_2SO_4$  απαιτείται ισχυρή ανάδευση επειδή η αντίδραση περιορίζεται από την διάχυση.

Κατά την σουλφωση, και λόγω της οξειδωτικής δράσης του  $H_2SO_4$ , σχηματίζονται σαν παραπροϊόντα αλδεύδες ή κετόνες ανάλογα με το είδος της χρησιμοποιούμενης αλκοόλης (πρωτοταγής ή δευτεροταγής). Οι ενώσεις αυτές είναι δυνατόν να υποστούν περαιτέρω συμπύκνωση προς ανεπυθύμητα προϊόντα. Ο καλύτερος τρόπος για την αποφυγή αυτών των παράπλευρων αντιδράσεων είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας σε 20-40°C και η αποφυγή χρήσης oleum σαν μέσου σουλφωσης.

Αλλά μέσα σουλφωσης που χρησιμοποιούνται ενίοτε είναι το σουλφαμικό οξύ, το χλωροθειικό οξύ καθώς και ο ανυδρίτης  $SO_3$  του  $H_2SO_4$ . Αν χρησιμοποιηθεί σουλφαμικό οξύ η αντίδραση προχωρεί με



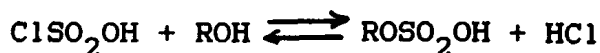
μη αντιστρεπτό τρόπο:



είναι δε πρώτης τάξεως ως προς το οξύ αλλά μηδενικής τάξεως ως προς την αλκοόλη:

$$R = k [\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}]$$

Πάντως η δράση του σουλφαμικού οξέος είναι πιο ήπια και απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία  $T=100-125^\circ\text{C}$ , λόγω δε της υψηλής τιμής αυτού χρησιμοποιείται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις όπου απαιτείται η αποφυγή δημιουργίας παραπροϊόντων. Η σούλφωση με χλωροθειικό οξύ προχωρεί γρήγορα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου και είναι 1ης τάξης ως προς τα αντιδρώντα:



$$R = k [\text{ClSO}_2\text{OH}] [\text{ROH}]$$

Κατά την διαδικασία αυτή σχηματίζονται και ανεπιθύμητα χλωροπαράγωγα  $\text{RC1}$ .

Έχει γίνει επίσης ευρεία χρήση της σούλφωσης με  $\text{SO}_3$ . Η σούλφωση προχωρεί πολύ γρήγορα, σχεδόν αυτόματα, με μόνο περιορισμό την διάχυση στην λεπτή στοιβάδα υγρού-αερίου.



Λόγω της ταχύτητας παραγωγή θερμότητας συχνά σχηματίζονται τοπικές αυξήσεις της θερμοκρασίας (hot spots) με αποτέλεσμα συχνά την δημιουργία παραπροϊόντων. Για να αποφευχθεί αυτή η δυσμενής εξέλιξη πρέπει να υπάρχει ισχυρή και ελεγχόμενη ψύξη του αντιδραστήρα το δε αέριο  $\text{SO}_3$  να διοχετεύεται αραιωμένο με κάποιο αδρανές αέριο.

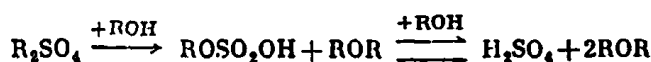
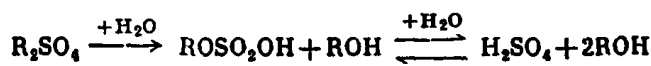
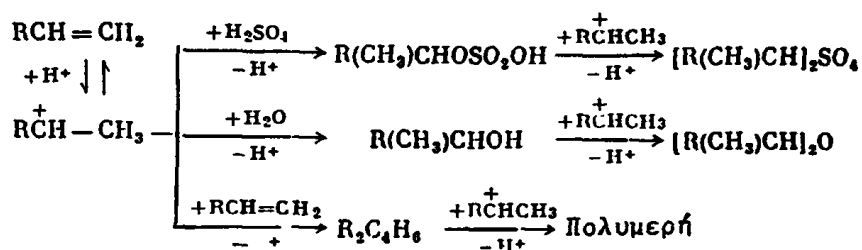
Η σούλφωση των ολεφινών είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται εκτός των άλλων για την εφυδάτωση των ολεφινών και τον διαχωρισμό





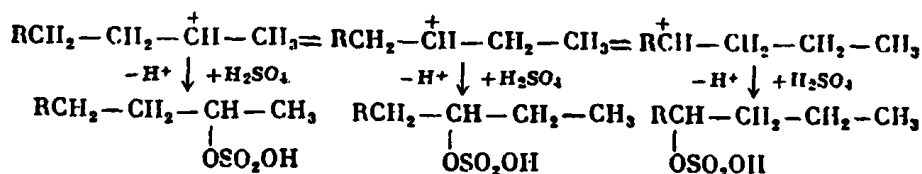
του ισοβουτυλενίου από το κλάσμα C<sub>4</sub> της βενζίνης. Η αντίδραση σουλφωσης γίνεται μόνο με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ενώ η χρήση άλλων παραγόντων σουλφωσης δεν δίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η διαδικασία σουλφωσης προχωρεί με διαδοχικό σχηματισμό μόνο και δι-αλκυλο-σουλφονικών και ολεφινικών πολυμερών, ενώ αν το οξύ περιέχει H<sub>2</sub>O σχηματίζονται και αλκοόλη ή αιθέρες όπως φαίνεται στην ακόλουθη σειρά αντιδράσεων:



Το κύριο προϊόν είναι μονο-αλκυλο-θειικός εστέρας, ιδίως αν το κλάσμα ολεφίνη:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παραμείνει πλησίον του λόγου 1:1. Για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες αντιδράσεις πολυμερισμού και ρητινοποίησης χρησιμοποιείται H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 92-93% (βιτριόλι) σε T=0-40°C.

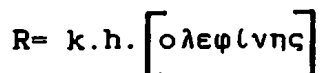
Η προσθήκη του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε ολεφίνη ακολουθεί τον κανόνα του Markownikov. Έτσι η-ολεφίνες δίδουν δευτεροταγείς εστέρες, σύμφωνα με τον μηχανισμό:



Η αντίδραση σουλφωσης των ολεφινών είναι πρακτικά μη αντιστρεπτή και ισχυρά εξώθερμη με ΔH=-88kJ/mol, ο δε συνήθης τύπος ταχύτητας



είναι:



όπου h είναι ένας παράγοντας που εξαρτάται από την οξύτητα του διαλύματος.

Πάντως οι ολεφίνες είναι αδιάλυτες στο οξύ και γι' αυτό απαιτείται ισχυρή ανάδευση προκειμένου να υπερνικηθούν οι περιορισμοί διάχυσης καθώς και για την απομάκρυνση θερμότητας με κατάλληλα συστήματα ψύξης.

### 7.1.2. Τεχνολογία σούλφωσης

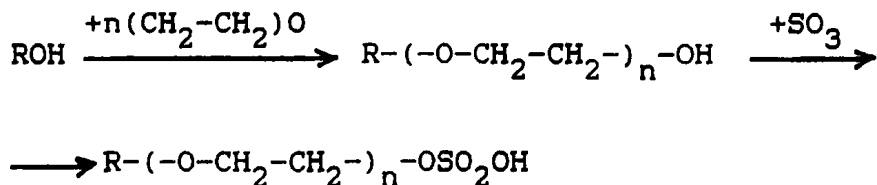
#### Χαρακτηριστικά επιφανειοδραστικών θειοεστέρων

Οι εστέρες που παράγονται με τις παραπάνω μεθόδους χρησιμοποιούνται κυρίως σαν απορυπαντικά και υποδιαιρούνται σε τρεις ομάδες:

1. Πρωτοταχείς αλκυλο-θειικοί εστέρες. Προέρχονται από την θείωση πρωτοταχών αλκοολών, όπως λαυρυλικές αλκοόλες  $C_{12}H_{23}OH$  και μυριστυλικές αλκοόλες  $C_{14}H_{29}OH$  που προέρχονται από την υδρόλυση φυσικών λιπών ή ελαίων. Επίσης συντίθενται μέσω υδρογόνωσης ανωτέρων λιπαρών οξέων, με οξειδωση ανωτέρων παραφινών καθώς και την σύνθεση  $Oxο$ .

2. Δευτεροταχείς εστέρες. Οι εστέρες αυτοί παρασκευάζονται από σούλφωση α- ή n- ολεφινών ή θείωση δευτεροταχών αλκοολών.

3. Θειικοί εστέρες που λαμβάνονται από σούλφωση των προϊόντων προσθήκης 2 ή 3 μορίων αιθυλενοξειδίου σε αλκοόλη ή αλκυλοφαινόλες.



Οι επιφανειοδραστικές ιδιότητες των αλκυλοσουλφονικών εστέρων εξαρτώνται από την δομή και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας καθώς και την θέση της σουλφομάδας σ' αυτήν. Οι ιδιότητες αυτές εξασθενίζουν όταν η αλυσίδα αποκτά διακλαδώσεις, γι' αυτό σε



τέτοια προϊόντα χρησιμοποιούνται κυρίως ευθύγραμμοι άλυσοι.

Η μέγιστη ικανότητα για πλύσιμο παρατηρείται όταν η σουλφομάδα βρίσκεται προσκολλημένη σε ακραίο άνθρακα. Αντίθετα μειώνεται όταν αυτή απομακρύνεται από το τέλος της αλυσού. Αυτό φαίνεται στο επόμενο παράδειγμα του δεκαπεντε-σουλφονικού Na. ( $C_{15}H_{31}OSO_2ONa$ ).

Αύξων αριθμός του άνθρακα

που υπάρχει η ομάδα $OSO_2ONa$ .	1	2	4	6	8
Ικανότητα έκπλυσης, %	120	100	80	50	30

Η μέγιστη ικανότητα έκπλυσης επιτυγχάνεται με 12-16 άτομα για πρωτοταχείς αλκυλο-εστέρες και 15-18 άτομα για δευτεροταχείς αλκυλο-εστέρες. Για την περίπτωση 1-αλκυλο-εστέρων η ικανότητα έκπλυσης μεταβάλλεται ως εξής με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδα.

Αριθμός ατόμων άνθρακα	11	13	15	17	19
Ικανότητα έκπλυσης, %	20	20	120	140	130

Οι διάθεση τέτοιων ενώσεων στην αγορά γίνεται υπό μορφή υγρών ή κόνεων που περιέχουν 20-40% από την δραστική ένωση.

#### Σούλφωση με θειικό οξύ

Η σούλφωση αλκοολών και ολεφινών με  $H_2SO_4$  για παραγωγή επιφανειοδραστικών εστέρων παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά. Η διαδικασία γίνεται και στις δύο περιπτώσεις σε χαμηλή θερμοκρασία ( $0-40^{\circ}C$ ) υπό ισχυρή ανάδευση και έντονη αποβολή θερμότητας. Σε διακοπτόμενες διαδικασίες το μίγμα γίνεται βαθμιαία όλο και πυκνότερο οπότε η διαδικασία ανάδευσης και ψύξης διεξάγεται πιο δύσκολα. Σε συνεχείς διαδικασίες χρησιμοποιούνται συστοιχίες αναδευόμενων αντιδραστήρων σε σειρά.

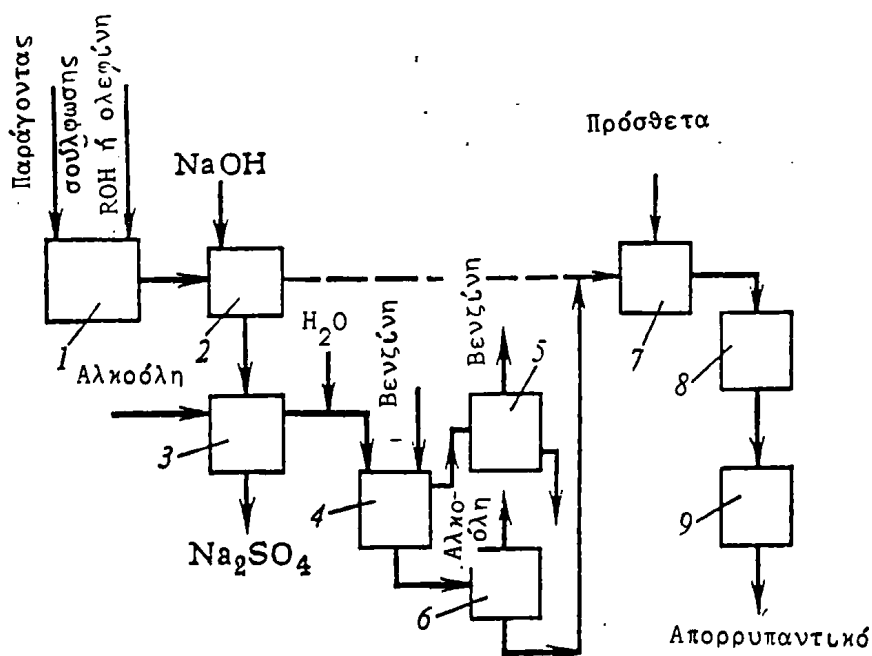
Ένα διάγραμμα ροής μιας διαδικασίας σούλφωσης φαίνεται στο σχήμα 7-1.

Μετά την σούλφωση (1) παραμένει υπόλειμμα οξέως και ολεφίνης ή αλκοόλης που δεν αντιδρούν. Γι' αυτό το μίγμα εξουδετερώνεται με NaOH (2) σε  $T < 60^{\circ}C$ , οπότε ο εστέρας μετατρέπεται στο μετά Na άλας,





το δε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  μετατρέπεται σε  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Το μίγμα εκχυλίζεται με ισοπροπυλική αλκοόλη (3) στην οποία διαλύονται τα οργανικά μόρια και ο εστέρας ενώ το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  απομακρύνεται ως αδιάλυτο. Κατόπιν προστίθεται νερό (4) που διαλύει το  $\text{ROSO}_2\text{ONa}$  και την προπυλική αλκοόλη ενώ το οργανικό μίγμα παραλαμβάνεται με βενζίνη. Αυτή διαχωρίζεται από τα μόρια που έχει εκχυλίσει στην μονάδα (5). Η υδατική φάση, που περιέχει  $\text{ROSO}_2\text{ONa}$  και  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , αποστάζεται (6) οπότε απομακρύνεται η αλκοόλη, το δε πυκνό υδατικό έκπλυμα οδηγείται στην μονάδα (7) όπου αναμιγνύεται με άλλα συστατικά του απορρυπαντικού (φωσφορικά άλατα, σόδα, καρβοξυ-μεθυλο-κυτταρίνη), ξηραίνεται (8) και τυποποιείται (9).

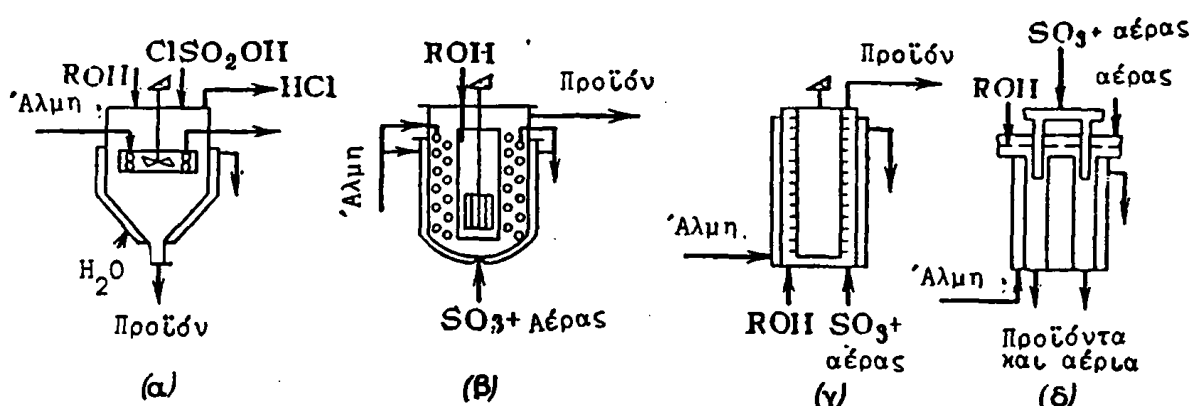


**Σχήμα 7-1:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή αλκυλοθειικών εστέρων. 1- Αντιδραστήρας σούλφωσης, 2- δοχείο εξουδετέρωσης, 3- διαχωρισμός  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4- εκχύλιση, 5- ανάκτηση του οργανικού διαλύτη, 6- ανάκτηση της αλκοόλης, 7- μίξη με άλλα συστατικά του απορρυπαντικού, 8- ξήρανση, 9- θραύση-ταξινόμηση-συσκευασία.



Σούλφωση με χλωροθειικό οξύ

Η παραπάνω διαδικασία σούλφωσης με  $H_2SO_4$  παρουσιάζει διάφορα μειονεκτήματα όπως η ατελής χρησιμοποίηση των αντιδραστηρίων, ο σχηματισμός παραπροϊόντος  $Na_2SO_4$  καθώς και η πολυπλοκότητα της τεχνολογίας. Γι'αυτό η μέθοδος έχει αντικατασθεί από άλλες μεθόδους όπως η σούλφωση με χλωροθειικό οξύ. Η μέθοδος αυτή δεν παρουσιάζει παραπροϊόντα παρά μόνο αέριο  $HCl$  που απομακρύνεται από το αντιδρόν μίγμα το οποίο αποτελείται μόνο από αλκυλο-θειικό οξύ χωρίς να περιέχει άλλα συστατικά. Ένας αντιδραστήρας για την παραπάνω σύνθεση φαίνεται στο σχήμα 7.2α.



Σχήμα 7-2: Διάφοροι τύποι αντιδραστήρων σούλφωσης και σουλφόνωσης: α- αντιδραστήρας με δίσκο, β- αντιδραστήρας με τουρμπο-αναδευτήρες, γ- αντιδραστήρας με περιφερόμενο εσωτερικό τύμπανο, δ- αντιδραστήρας λεπτού στρώματος.

Ο αντιδραστήρας αυτός φέρει δίσκο με ψυκτικά κυκλώματα και αναδευτήρα. Το χλωροθειικό οξύ και η αλκοόλη εισάγονται στο κέντρο του δίσκου και αντιδρούν μερικώς. Το μίγμα ρέει προς τα κάτω υπό μορφή σταγόνων στα ψυχόμενα τοιχώματα του αντιδραστήρα και η αντίδραση προχωρεί προς πλήρωση στη λεπτή στοιβάδα των ρεόντων σταγονιδίων. Το προϊόν υφίσταται κατευθείαν εξουδετέρωση με  $NaOH$ . Το διάγραμμα μιας τέτοιας μονάδας περιλαμβάνει μόνο τα τμήματα 1,2,7,8 και 9 του διαγράμματος 7-1 καθώς και την μονάδα εκμετάλλευσης του  $HCl$ .



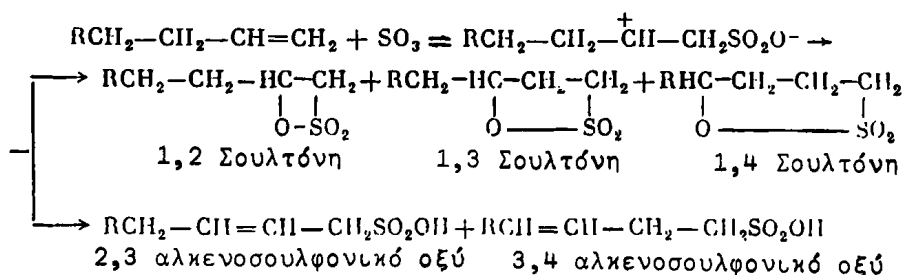
Σουλφωση με θειικό ανυδρίτη

Η αντίδραση με SO<sub>3</sub> παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την σουλφωση με χλωροθειικό οξύ. Επι πλέον το SO<sub>3</sub> είναι φθηνότερο από το ClSO<sub>2</sub>OH, δεν παράγεται παραπροϊόν HCl και η μέθοδος παρουσιάζει σχετικά πλεονεκτήματα. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα όπως η μεγάλη αύξηση του ρυθμού παραγωγής της θερμότητας. Γι' αυτό το SO<sub>3</sub> αραιώνεται με αέρα έως 4-7% κ.ο. Έτσι μειώνεται η παραγωγή θερμότητας και λύνεται το πρόβλημα της ψύξης.

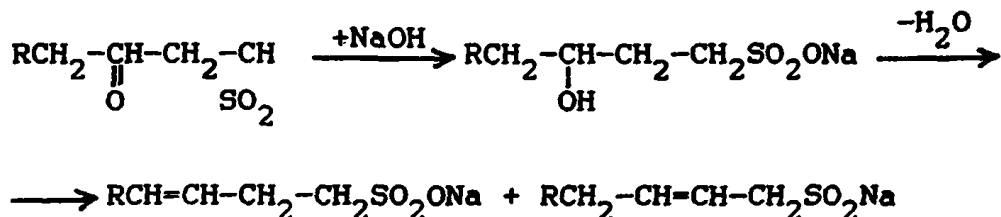
Οι χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες φαίνονται στα σχήματα 7-2 (β), (γ) και (δ). Ο αντιδραστήρας του σχήματος 7.2β χρησιμοποιείται σε συστοιχία 2 ή 3 δοχείων σε σειρά. Υπάρχει ισχυρή μίξη μέσω κυκλωμάτων με άλμη, το δε μίγμα που έχει εν μέρος αντιδράσει από την έξοδο του πρώτου αντιδραστήρα προχωρεί στην είσοδο του δεύτερου κ.ο.κ. Ο αντιδραστήρας του σχήματος 7-2γ φέρει στο κέντρο ένα περιστρεφόμενο τύμπανο με ακίδες. Έτσι προκαλείται ισχυρή ανάδευση του μίγματος τροφοδοσίας που κινείται από κάτω προς τα πάνω. Τέλος ο αντιδραστήρας στο σχήμα 7-2δ ανήκει στην κατηγορία των αντιδραστήρων λεπτού φιλμ και αποτελείται από ομόκεντρους σωλήνες. Στα μεταξύ αυτών διαστήματα ρέει σε άλλα το μίγμα και στα υπόλοιπα το ψυκτικό μέσο.

7.2. Σουλφόνωση αλκενίων και αρωματικών ενώσεων

Η αντίδραση σουλφόνωσης είναι τυπική των αρωματικών ενώσεων αλλά έχει πρακτική εφαρμογή και στις ολεφίνες. Σε αντίθεση με την σουλφωση ολεφινών με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, η αντίδραση αλκενίων με oleum ή SO<sub>3</sub> δίδει προϊόντα σουλφόνωσης και σχηματισμό δεσμού C-S. Ο μηχανισμός προσθήκης SO<sub>3</sub> σε ένα τυπικό αλκένιο φαίνεται στο παρακάτω:



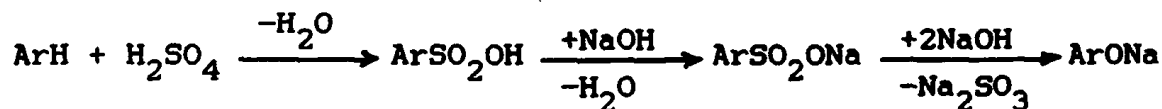
Τα λαμβανόμενα αλκενο-σουλφονικά οξέα, εξουδετερούμενα με NaOH δίδουν τα αντίστοιχα άλατα ενώ οι σουλτόνες μετατρέπονται σε άλατα των αντίστοιχων υδροξυ-σουλφονικών οξέων.



Η διαδικασία σουλφόνωσης ολεφινών με SO<sub>3</sub> αραιωμένο με αέρα εκτελείται σε ίδιες συνθήκες και εγκαταστάσεις με αυτές που περιγράψαμε στα προηγούμενα για την σουλφωση ολεφινών. Τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι οι σουλφονικοί εστέρες των α-ολεφινών που χρησιμοποιούνται κυρίως σαν απορυπαντικά. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν το πλεονέκτημα, σε σύγκριση με τους θειικούς εστέρες, ότι μπορούν να δράσουν χωρίς την προσθήκη φωσφορικών προσθέτων που προκαλούν φαινόμενα ευτροφισμού της υδρόβιας βλάστησης.

### 7.2.1. Σουλφόνωση αρωματικών ενώσεων

Η αντίδραση αυτή αποτελεί μια από τις πρώτες και σημαντικότερες αντιδράσεις της οργανικής σύνθεσης.

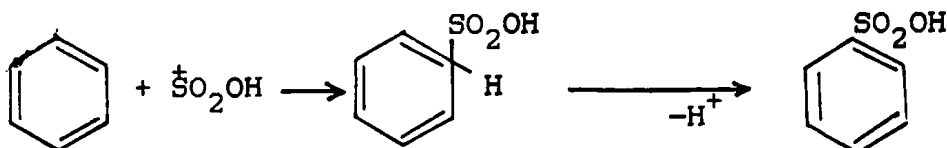
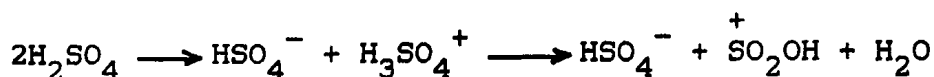


Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παρασκευή φαινολών, ενδιαμέσων χρωμάτων, πολυμερών, ρητινών και απορυπαντικών. Η αρχική αντίδραση σουλφόνωσης είναι αμφίδρομη και ισχυρά εξώθερμη λόγω της αραιώσης του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> το παραγώμενο H<sub>2</sub>O. Η παραγώμενη θερμότητα φθάνει 150 kJ/mol. Η ταχύτητα της πορείας, που αποτελεί μια τυπική ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση στο βενζολικό πυρήνα, δίνεται από την σχέση:

$$R = k \frac{[\text{ArH}]}{[\text{H}_2\text{O}]^n}$$



ο δε μηχανισμός της είναι ο παρακάτω:



Αν ο προς σουλφόνωσης αρωματικός πυρήνας φέρει υποκαταστάτες τότε λαμβάνονται διάφορα παραπροϊόντα. Έτσι π.χ. για το τολουόλιο η αντίδραση προχωρεί 5 φορές ταχύτερα σε σύγκριση με το βενζόλιο τα δε προϊόντα είναι 75% παρα-, 20% ορθο- και 5% μετα-τουλουο-σουλφονικό οξύ. Η δράση πάντως των ηλεκτροαρνητικών ομάδων -OH συνίσταται στην αποενεργοποίηση του αρωματικού πυρήνα και γι'αυτό δεύτερη σουλφομάδα δεν μπορεί να υπεισέλθει με κατ'ευθείαν σουλφωση.

Η διαδικασία σουλφόνωσης με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σταματά όταν η αραιωση αυτού λόγω του σχηματιζόμενου  $\text{H}_2\text{O}$  φθάσει σε κάποια συγκεκριμένη τιμή. Η τιμή αυτή ονομάζεται "Τιμή Π", ορίζεται δε σαν η συγκέντρωση του  $\text{SO}_3$  στο μίγμα η οποία δεν προωθεί πλέον την σουλφόνωση. Η τιμή Π είναι 64 για το βενζόλιο, 56 για τον ναφθαλένιο και 8.2 για το νιτροβενζόλιο. Αν είναι γνωστός ο όρος Π και η αρχική συγκέντρωση του  $\text{SO}_3$ , Α, τότε υπολογίζεται η ποσότητα του οξέος χ που απαιτείται για την σουλφόνωση 1 mol της αρωματικής ένωσης από τη σχέση:

$$X = 80 \frac{100 - \Pi}{A - \Pi}$$

όπου 80=MB του  $\text{SO}_3$ . Για παράδειγμα αν το βενζόλιο ( $\Pi=64$ ) υποστεί σουλφόνωση με 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $A=74$ ) τότε η απαιτούμενη ποσότητα οξέος που απαιτείται είναι  $X=262$  gr. Αν χρησιμοποιηθεί όμως οξύ 100% ( $A=81.7$ ) τότε  $X=162$  gr. Η μη αντιδρώσες ποσότητες του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  είναι 182 και 82 gr αντίστοιχα.

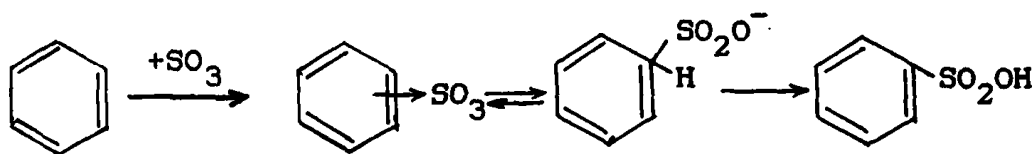
Η σουλφόνωση με  $\text{SO}_3$  είναι ισχυρά εξώθερμη και δεν δίδει άλλα παραπροϊόντα.







προχωρεί δε μέσω ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης:



Η αντίδραση είναι πρώτη τάξη ως προς το ArH και το SO<sub>3</sub>:

$$R = k [\text{ArH}] [\text{SO}_3]$$

προχωρεί πολύ γρήγορα και απαιτεί ισχυρή ανάδευση για υπερνίκηση της διάχυσης καθώς και ταχεία απομάκρυνση της παραγόμενης θερμότητας.

Η θερμοκρασία στην οποία εκτελούνται τέτοιες αντιδράσεις είναι T=-10°C όταν χρησιμοποιείται oleum και T=40-60°C όταν χρησιμοποιείται SO<sub>3</sub>.

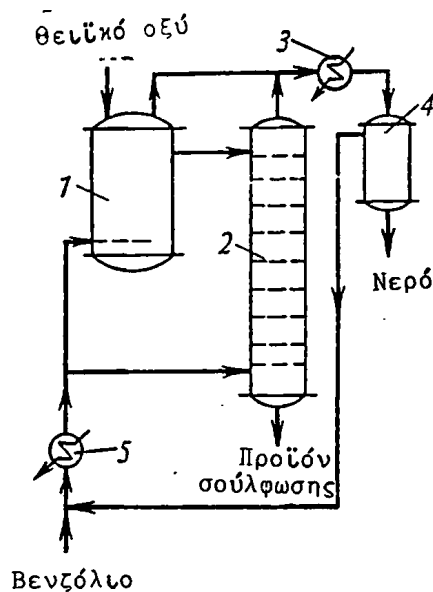
### 7.2.2. Τεχνολογία σουλφόνωσης

Ένα από τα σημαντικά προβλήματα κατά την σουλφόνωση αρωματικών ενώσεων είναι η πλήρης χρήση του μέσου σουλφόνωσης χωρίς σχηματισμό παραπροϊόντων υπό μορφή αλάτων ή υποβαθμισμένου οξέος.

Όταν σαν μέσο σουλφόνωσης πτητικών αρωματικών υδρ/κων χρησιμοποιείται το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> το πρόβλημα λύνεται σχετικά απλά με απόσταξη του αζεοτροπικού μίγματος H<sub>2</sub>O-αρωματική ένωση. Η μέθοδος χρησιμοποιείται στην σουλφόνωση του βενζολίου και του τολουόλιου.

Για ενώσεις όμως με υψηλό σημ. ζέσε. πρέπει να προστεθεί μια ένωση που να αποστάζει μαζί με νερό σε αζεοτροπικό μίγμα ή να αφαιρεθεί το νερό υπό κενό. Οι διεργασίες σουλφόνωσης εκτελούνται σε μονάδες διακοπτόμενης (batch) ή συνεχούς λειτουργίας. Στο σχήμα 7-3 φαίνεται διαγραμματικά μια τέτοια μονάδα σουλφόνωσης βενζολίου που λειτουργεί κατά συνεχή τρόπο.



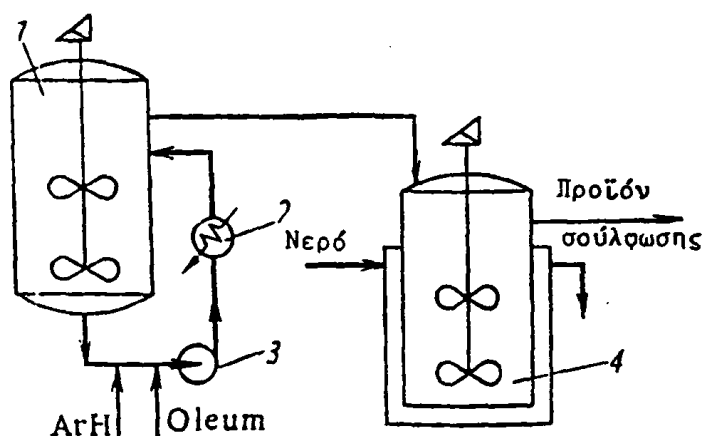


**Σχήμα 7-3:** Διάγραμμα ροής μονάδας σουλφόνωσης βενζολίου διακοπτόμενης λειτουργίας. 1,2- αντιδραστήρες, 3- ψυκτήρες, 4- διαχωριστήρας, 5- εξατμιστήρας.

Το βενζόλιο αφού εξατμισθεί και θερμανθεί στον θερμαντήρα 5 διοχετεύεται συνεχώς στον αντιδραστήρα 1 όπου διοχετεύεται και το  $H_2SO_4$  90-93%, επίσης κατά συνεχή τρόπο. Η ανάδευση και η ψύξη του μίγματος επιτυγχάνεται χωρίς αναμικτήρα και θερμοεναλλάκτη αλλά με την ροή περίσσειας βενζολίου (4-6 φορές) μέσω του μίγματος. Το υγρό από τον αντιδραστήρα 1 υπερχειλίζει στην στήλη 2 και ρέει κατ'αντιροή με ατμούς βενζολίου που διοχετεύονται στο κάτω μέρος της στήλης. Η πύλη φέρει διαδοχικά δίσκους και η σουλφόνωση συμβαίνει στην λεπτή στοιβάδα της ρέουσας μάζας. Η ποσότητα του σχηματισθέντος βενζο-σουλφονικού οξέος αυξάνεται προς το κάτω μέρος της στήλης από όπου απομακρύνεται για περαιτέρω επεξεργασία. Οι ατμοί βενζολίου από τις μονάδες 1 και 2 συμπυκνώνονται μαζί με το παρασυρόμενο νερό στο ψυκτήρα 3 και το μίγμα διαχωρίζεται στο διαχωριστήρα 4 από όπου το βενζόλιο επανακυκλώνεται στον εξατμιστήρα 5 και το νερό απομακρύνεται.

Μια άλλη τεχνολογική διαδικασία για πλήρη εκμετάλλευση του  $SO_3$  χρησιμοποιεί oleum (σχ.7-4). Η διαδικασία είναι συνεχής και χρησιμοποιούνται 3-4 αντιδραστήρες αναδευομένων δοχείων σε σειρά,





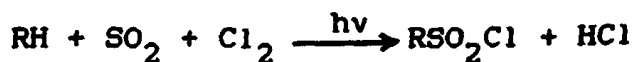
**Σχήμα 7-4:** Μονάδα σουλφόνωσης με χρήση oleum. 1,4- αντιδραστήρες, 2- ψυκτήρας, 3- αντλία.

(στο σχήμα 7.4 φαίνονται μόνο δύο). Στον πρώτο αντιδραστήρα (1) όπου διοχετεύεται το μίγμα ArH και oleum συμβαίνει η μέγιστη παραγωγή θερμότητας και το σύστημα ψύχεται με εξωτερικό κύκλωμα άλμης (2). Το μίγμα που έχει μερικώς αντιδράσει διοχετεύεται στον δεύτερο αντιδραστήρα κ.ο.κ. όπου προχωρεί η αντίδραση σε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής. Ο δεύτερος, τρίτος κλπ. αντιδραστήρας ψύχονται εξωτερικά με νερό. Η θερμοκρασία κατά μήκος της συστοιχίας αυξάνεται για να προωθηθεί η αντίδραση στο αραιωμένο μίγμα.

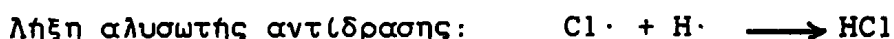
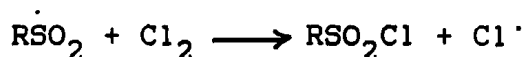
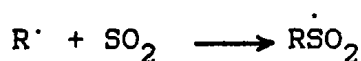
### 7.3. Σουλφοχλωρίωση και σουλφοξειδωση παραφινών

Οι παραφίνες, σε αντίθεση με τις ολεφίνες και τις αρωματικές ενώσεις, δεν αντιδρούν κατ'ευθείαν με H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ή παράγωγα αυτού. Η προσθήκη όμως σουλφομάδας μπορεί να γίνει με δύο σημαντικές αντιδράσεις που ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του '30, την σουλφοχλωρίωση και την σουλφοξειδωση. Θα εξετάσουμε τις δύο αυτές αντιδράσεις λεπτομερέστερα.

Η σουλφοχλωρίωση συνίσταται στην αντίδραση ενός παραφινικού υδρογονάνθρακα με SO<sub>2</sub> και Cl<sub>2</sub> υπό την επίδραση φωτός:

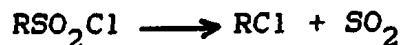
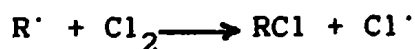


Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη και μη αντιστρεπτή εκτελείται δε με διοχέτευση φουσαλίων των αερίων  $SO_2$  και  $Cl_2$  μέσω του υδρογονάνθρακα υπό την επίδραση φωτός. Η αντίδραση προχωρεί μέσω τυπικής διαδικασίας αλυσωτής αντίδρασης με χαρακτηριστικά στάδια την έναρξη, την πρόοδο και την λήξη αυτής.

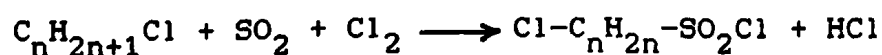


Η αντίδραση παραμποδίζεται από μόρια όπως  $O_2$  και  $H_2S$  ικανά να δεσμεύσουν το  $Cl\cdot$  ή τις άλλες ρίζες.

Παράπλευρες αντιδράσεις που είναι δυνατόν να συμβούν οδηγούν σε χλωροπαράγωγα:

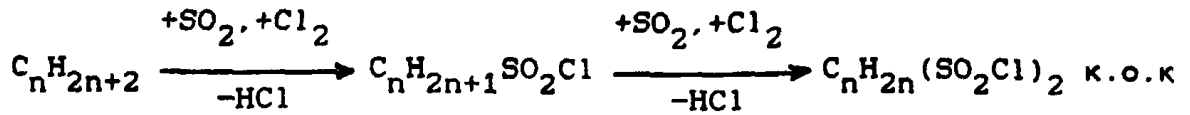


Η τελευταία αντίδραση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες γι'αυτό η σουλφοχλωρίωση διεξάγεται σε  $T < 30-35^\circ C$ . Είναι δυνατόν επίσης τα παραγόμενα χλωροπαράγωγα να υποστούν σουλφοχλωρίωση:



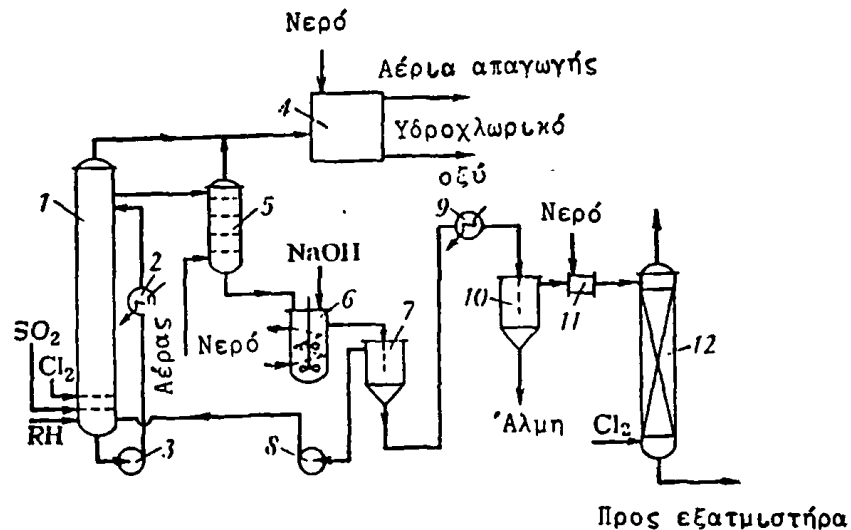
Αν υπάρχει περίσσεια  $SO_2$  και  $Cl_2$  σε σχέση με τον  $RH$  τότε είναι δυνατόν να σχηματισθούν ανεπιθύμητα δι-σουλφοχλωρίδια:





Σε βιομηχανική παραγωγή η αντίδραση προχωρεί έως μετατροπή 30% του RH προς σουλφοχλωρίδια από τα οποία 94% είναι μονο- και 6% δι- παράγωγα.

Στο σχήμα 7-5 φαίνεται το τεχνολογικό διάγραμμα μιας τέτοιας διαδικασίας. Το μίγμα  $SO_2+Cl_2$  διοχετεύεται στον αντιδραστήρα (1) μαζί με νέα τροφοδοσία RH. Ο αντιδραστήρας φέρει κατά μήκος αυτού πηγές φωτός UV ή ακτίνων  $\gamma$  ( $^{60}Co$ ) και ψύχεται με εξωτερικό κύκλωμα (2) νερού στο οποίο κυκλοφορεί με αντλία (3). Τα αέρια από την κορυφή της στήλης εκπλύνονται με νερό οπότε δεσμεύεται το HCl, το δε υγρό προϊόν  $RSO_2Cl$  αφού ελευθερωθεί από το απορροφημένο  $SO_2$  και HCl με ροή αέρα (5) εξουδετερώνεται με NaOH (6). Στον διαχωριστήρα (7) το επάνω μέρος του μίγματος περιέχει RH και επιστρέφει στον αντιδραστήρα ενώ το υπόλοιπο αφού ψυχθεί σε



**Σχήμα 7-5:** Διάγραμμα ροής για την σύνθεση αλκυλο-σουλφονικών εστέρων με φωτοχημική σουλφοχλωρίωση. 1- αντιδραστήρας, 2,4- ψυκτήρες, 3,8- αντλίες, 4- μονάδα ανάκτησης HCl, 5- πύργος αερισμού, 6- μονάδα εξουδετέρωσης, 7,10- διαχωριστήρες, 11- αναμικτήρας, 12- μονάδα έκπλυσης.

T=5-10°C(9) υφίσταται εξισορρόπηση και εξαλάτωση στο δοχείο (10).

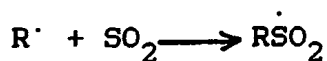


Το παχύρευστο μίγμα των σουφλοχλωριδίων συλλέγεται από το επάνω μέρος του δοχείου (10), προστίθεται νερό έως 20% (11) και διαχωρίζεται στην στήλη (12) με Cl<sub>2</sub>, το δε προϊόν δίδεται στην κατανάλωση σαν 50-60% υδατικό μίγμα.

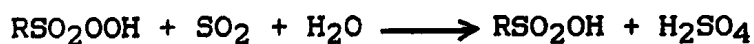
Η σουλφοξειδωση των παραφινών είναι παρόμοια με την σουλφοχλωρίωση μόνο που αντί Cl<sub>2</sub> χρησιμοποιείται O<sub>2</sub>.



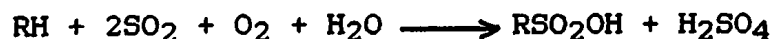
Η αντίδραση εκκινά με την παραγωγή ριζών R· είτε με την χρήση φωτός είτε με την χρήση μορίων (υπεροξειδίων) που σχηματίζουν τέτοιες ρίζες.



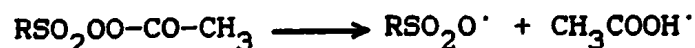
Αν προστεθεί νερό το σουλφουπεροξειδίο RSO<sub>2</sub>OOH οξειδώνει το SO<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

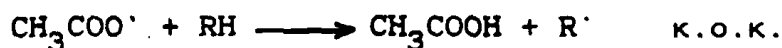


και η όλη πορεία μπορεί να γραφεί:



Η διαδικασία σουλφοξειδωσης μπορεί να εκτελεσθεί και με την χρήση οξικού ανυδρίτη που δεσμεύει το σουλφουπεροξειδίο και στην συνέχεια σχηματίζει ρίζες.





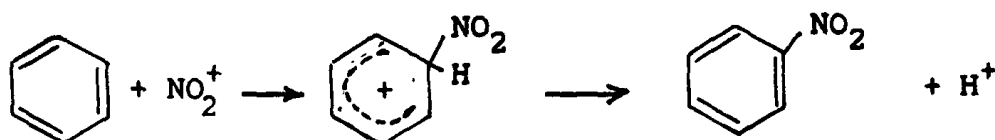
Η παραπάνω μέθοδος πάντως δεν είναι ευρείας χρήσης στην παραγωγή επιφανειοδραστικών αλκυλο-σουλφονικών αλάτων.

#### 7.4. Νίτρωση

Η νιτροομάδα μπορεί να εισαχθεί σε οργανικές ενώσεις με διάφορες μεθόδους, η εκλογή των οποίων εξαρτάται από το προς νίτρωση μόριο. Την μεγαλύτερη σημασία παρουσιάζουν η νίτρωση του αρωματικού δακτυλίου και η νίτρωση των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων.

##### 7.4.1. Νίτρωση αρωματικών ενώσεων

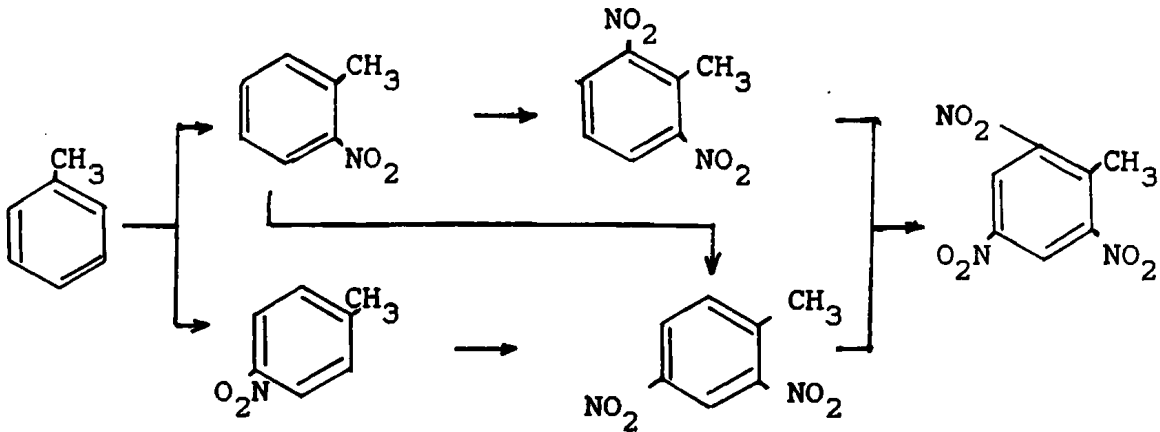
Η νίτρωση των αρωματικών φέρεται συνήθως εις πέρας με μίγμα νιτρικού και θειικού οξέος. Το θειικό οξύ δρα ταυτόχρονα σαν καταλύτης και σαν αφυδατικό αλλά ταυτόχρονα υποβοηθά στην πλήρη χρήση του νιτρικού οξέος και προστατεύει από τον σχηματισμό προϊόντων οξειδωσης. Το μίγμα νίτρωσης υφίσταται ένα μετασχηματισμό οξέως-βάσεως σχηματίζοντας το πολύ δραστικό ιόν  $\text{NO}_2^+$  το οποίο είναι και ο παράγων νίτρωσης.



Η επίδραση υποκαταστατών στο δακτύλιο επηρεάζει την δραστηριότητα αυτού καθώς και την θέση εισόδου της νιτροομάδας. Λόγω ισχυρής ενεργοποίησης που προκαλεί η νιτροομάδα κάθε επόμενη προσθήκη προχωρεί βραδύτερα από την προηγούμενη  $\{(k_n/k_{n-1}) \ll 1\}$ . Επομένως η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει σε κάποια από τα μονο-, δι-, ή τρι-πράγωγα με κατάλληλη επιλογή της ισχύος του οξέως και



της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα νίτρωση του τολουολίου σε  $T=40^{\circ}\text{C}$  δίδει μονο-νιτροβενζόλιο (58-59% ορθο-, 4-5% μετα- και 36-39% παρα-ισομερή). Σε  $T=70-80^{\circ}\text{C}$  λαμβάνεται μίγμα 2,4 και 2,6 δινιτροτολουολίου και τέλος παράγεται τρινιτροτολουόλιο.



Η ισχύς νίτρωσης εξαρτάται από την συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) και του  $\text{HNO}_3$  ( $\text{C}_{\text{HNO}_3}$ ) καθώς την ποσότητα ύδατος στο μίγμα. Η νιτρωτική ικανότητα,  $N$ , ορίζεται ως:

$$N = \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{140}{140 - \text{C}_{\text{HNO}_3}}$$

Στην σχέση αυτή το κλάσμα χαρακτηρίζει την αραιώση του οξέως από το σχηματιζόμενο νερό και είναι ίσο προς:

$$\frac{140}{140 - \text{C}_{\text{HNO}_3}} = \frac{100}{100 - \text{C}_{\text{HNO}_3} + \frac{18}{63} \text{C}_{\text{HNO}_3}} = \frac{100}{100 - 0.714 \text{C}_{\text{HNO}_3}}$$

όπου 18 και 63 είναι τα Μ.Β. του  $\text{H}_2\text{O}$  και του  $\text{HNO}_3$  αντίστοιχα. Με άλλα λόγια η νιτρωτική ικανότητα  $N$  ισούται με την συγκέντρωση του καταναλωθέντος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  οξέως όταν έχει καταναλωθεί όλο το  $\text{HNO}_3$ . Για το συγκεκριμένο παράδειγμα νίτρωσης του τολουολίου ο παράγων  $N$  πρέπει να έχει τιμή ίση προς 70, 82 και 93 για την παραλαβή μονο-, δι-, και τρινιτροπαραγώγων, οπότε η χρησιμοποίηση του  $\text{HNO}_3$  φθάνει 96, 90 και 50-60% αντίστοιχα. Κατ'άναλογο τρόπο το βενζόλιο μετατρέπεται προς νιτροβενζόλιο σε  $T=65-70^{\circ}\text{C}$  με  $N=70$  και σε  $m$ -δινιτροβενζόλιο σε  $T=80-90^{\circ}\text{C}$  με  $N=88$ .

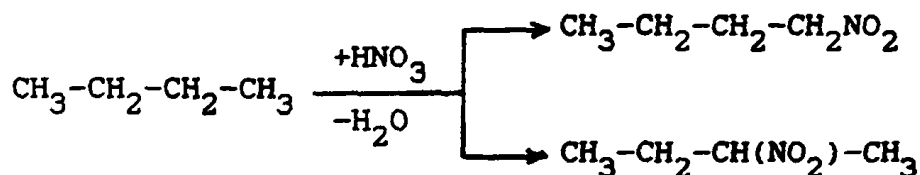




Γενικά η διαδικασία νίτρωσης αρωματικών ενώσεων είναι μη αντιστρεπτή και ισχυρά εξώθερμη αντίδραση με  $\Delta H = -150 \text{ kJ/mol}$  ανά νιτροομάδα.

#### 7.4.2. Νίτρωση παραφινών

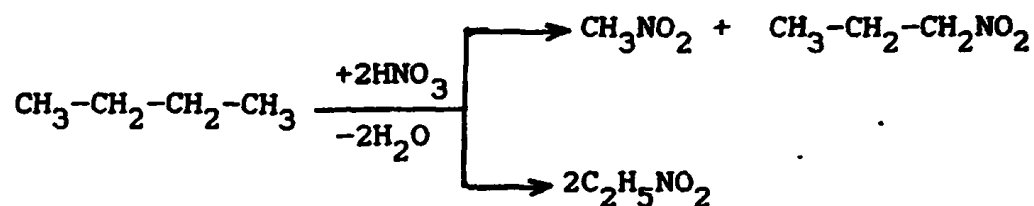
Η νίτρωση των παραφινών γίνεται είτε στην αέρια φάση με 40-70%  $\text{HNO}_3$  σε  $T=350-500^\circ\text{C}$  είτε στην υγρή φάση με 50-70%  $\text{HNO}_3$  σε  $T=100-200^\circ\text{C}$  είτε τέλος στην υγρή ή αέρια φάση χρησιμοποιώντας  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Η εισαγωγή της νιτροομάδας προχωρεί στις θέσεις των υδρογόνων ανάλογα με την δραστηκότητά τους. Έτσι οι τριτοταχείς θέσεις υφίστανται πιο εύκολα αντικατάσταση και οι πρωτοταχείς πιο δύσκολα. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η δραστηκότητα τείνει να εξομοιωθεί. Έτσι πάντα λαμβάνεται μίγμα ισομερών νιτροπαραφινών χωρίς να υποστεί ισομερισμό η ανθρακική αλυσος.



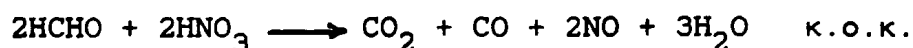
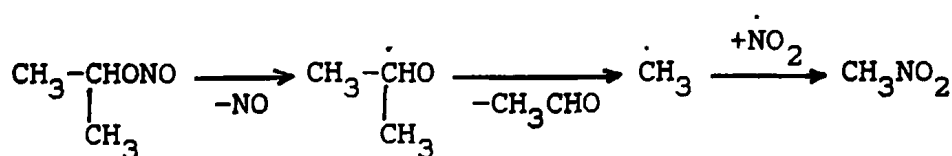
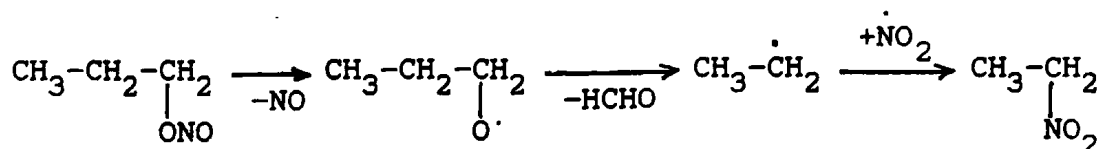
Η εισαχθείσα νιτροομάδα καθιστά απαγορευτική την είσοδο δεύτερης ομάδας στο μόριο, ιδίως αν η νίτρωση γίνεται στην αέρια φάση με  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Μονο κατά την νίτρωση στην υγρή φάση με  $\text{HNO}_3$  μπορεί να εισαχθεί δεύτερη νιτροομάδα, συνήθως στον ίδιο άνθρακα.



Συχνά κατά την νίτρωση συμβαίνει διάσπαση του δεσμού C-C και δημιουργούνται κατώτερες νιτρωμένες παραφίνες. Η διαδικασία αυτή λέγεται καταστροφική νίτρωση (destructive nitration).



Η καταστροφική νίτρωση αυξάνεται με την θερμοκρασία. Έτσι νίτρωση του προπανίου δίδει τα ακόλουθα ποσοστά σε νιτρομεθάνιο και νιτροαιθάνιο: 35% σε 430-450°C, 39% σε 505-510°C και 57% σε 590-595°C. Η διαδοχική αυτή διαδικασία καταστροφικής οξειδωσης του προπανίου μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως:

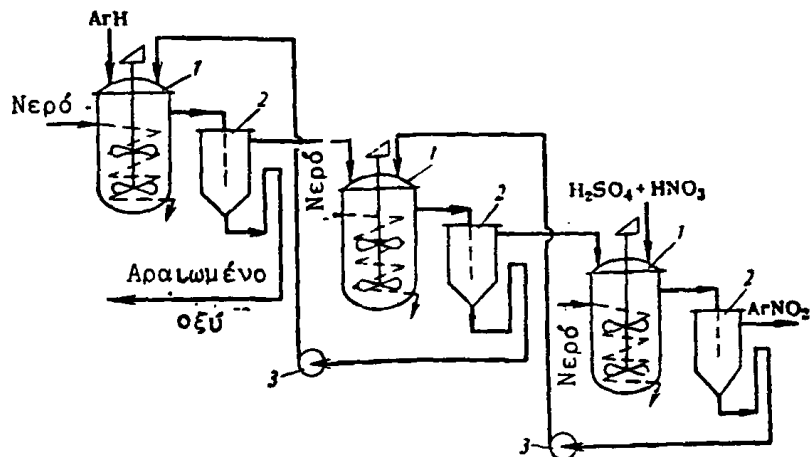


#### 7.4.3. Τεχνολογία νίτρωσης

Η διαδικασία νίτρωσης των αρωματικών ενώσεων εκτελείται συνήθως σε συστοιχία αντιδραστήρων αναδευομένων δοχείων συνδεδεμένων σε σειρά (σχήμα 7-6). Κάθε αντιδραστήρας συνοδεύεται από έναν διαχωριστήρα όπου η οργανική φάση διαχωρίζεται από το υποβαθμισμένο προς νίτρωση μίγμα. Το αρχικό προς νίτρωση μίγμα εισέρχεται στο τελευταίο δοχείο ο δε αρωματικός υδρογονάνθρακας στο πρώτο. Το υποβαθμισμένο μίγμα οδηγείται στο προτελευταίο δοχείο, κ.ο.κ. Έτσι υπάρχει ροή κατ'αντιροή του ArH και του μίγματος  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  ώστε να διεξάγεται αποδοτικότερα η διαδικασία. Οι αντιδραστήρες ψύχονται με κυκλώματα νερού που υπάρχουν στο εσωτερικό τους. Οι παραγόμενες νιτροενώσεις χρησιμοποιούνται σαν εκρηκτικά καθώς και στην παραγωγή αμινών.

Η νίτρωση παραφινών γίνεται είτε στην αέρια είτε στην υγρή φάση. Από τις διεργασίες νίτρωσης παραφινών στην αέρια φάση μόνο η νίτρωση του προπανίου έχει εμπορική σημασία. Αυτή φέρεται εις πέρας σε  $T=400-450^\circ\text{C}$ , σε χρόνο επαφής 0.5-2 sec και  $P=5-10 \text{ atm}$ . Η αναλογία προπανίου προς  $\text{HNO}_3$  είναι 5:1 και το μίγμα προϊόντων

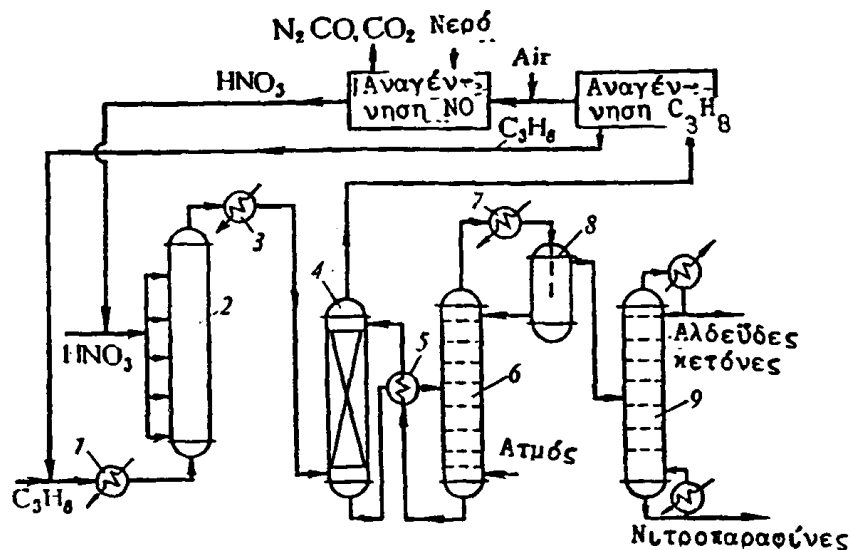




**Σχήμα 7-6:** Μονάδα νίτρωσης αρωματικών ενώσεων. 1- αντιδραστήρες, 2- διαχωριστήρες, 3- αντλίες.

περιέχει 25%  $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ , 10%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NO}_2$ , 25%  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{-NO}_2$ , και 40%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-NO}_2$ . Τα προϊόντα διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη.

Στο σχήμα 7-7 φαίνεται το τυπικό διάγραμμα ροής νίτρωσης του προπανίου, που είναι χαρακτηριστικό και για την νίτρωση και άλλων κορεσμένων υδρογονανθράκων.



**Σχήμα 7-7:** Διάγραμμα νίτρωσης προπανίου. 1- θερμαντήρας, 2- αντιδραστήρας, 3- ψυκτήρας, 4- πύργος απορρόφησης, 5- θερμοεναλλάκτης, 6- αποστακτική στήλη, 7- συμπυκνωτήρας, 8- διαχωριστήρας, 9- στήλη απόσταξης.



Το προπάνιο αφού προθερμανθεί (1) διοχετεύεται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα (2), κατά μήκος του οποίου διοχετεύεται  $\text{HNO}_3$ . Τα προϊόντα αφού ψυχθούν (3) διοχετεύονται στον πύργο (4) όπου δεσμεύονται τα προϊόντα οξειδωσης (αλδεύδη και κετόνη) με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης προς οξύ. Στον ίδιο πύργο συμπυκνώνονται και οι νιτρο-ενώσεις. Το προπάνιο που δεν έχει αντιδράσει επανακυκλώνεται στο σύστημα αφού διαχωρισθεί από τα αέρια  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2$  που απομακρύνονται και το  $\text{NO}$  το οποίο οξειδώνεται προς  $\text{NO}_2$  και επιστρέφει στον αντιδραστήρα.

Το μίγμα νιτροπαραφινών και αλδεύδων και κετονών από την υδρόλυση των οξιμικών ενώσεων από τον πύργο (4) διοχετεύεται στην αποστακτική στήλη (6) όπου αποστάζουν με ατμό. Η υδροξυλαμίνη αφού ψυχθεί (5), επιστρέφει στον πύργο (4) το δε μίγμα συμπυκνώνεται με ψύξη (7) και διαχωρίζεται σε δύο στρώματα στο διαχωριστήρα (8). Η κατώτερη υδατική στοιβάδα επιστρέφει στην στήλη (6) και η οργανική πτητική φάση, που περιέχει νιτροπαραφίνη και μίγμα αλδεύδων και κετονών διοχετεύεται στην αποστακτική στήλη (9) όπου διαχωρίζεται στην πτητικότερη καρβοξυλική ένωση και στις βαρύτερες νιτροπαραφίνες.



The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(1) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(2) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(3) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(4) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(5) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

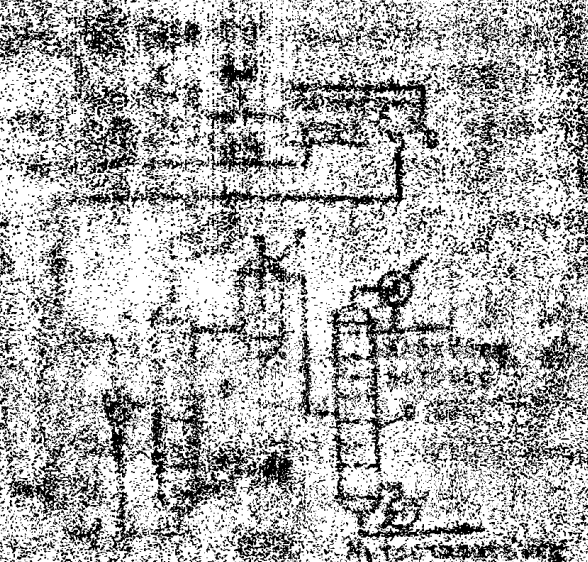
(6) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(7) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(8) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(9) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.

(10) The following information is being furnished to you for your information and guidance. It is requested that you advise the Bureau of any changes in the information furnished herein.



1- Description of the system. 2- Operation of the system. 3- Maintenance of the system. 4- Troubleshooting of the system. 5- Safety precautions. 6- Appendix.

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Β: ΑΛΟΓΟΝΩΣΗ

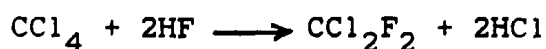
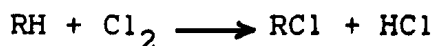
Οι διεργασίες αλογόνωσης περιλαμβάνουν όλες εκείνες τις διεργασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα εισαγωγή μορίου αλογόνου σε οργανικό μόριο και διακρίνονται ανάλογα σε φθορίωση, χλωρίωση, βρωμίωση και ιωδίωση. Από τις διεργασίες αυτές μεγαλύτερης κλίμακας είναι η χλωρίωση λόγω ευρείας χρήσης των παραγόμενων προϊόντων που περιλαμβάνουν (i) χλωρο-οργανικά ενδιάμεσα (1,2 δι-χλωροαιθάνιο, χλωριδρίνες, αλκυλοχλωρίδια) τα οποία εύκολα μετασχηματίζονται σε άλλα μόρια, (ii) χλωρο-μονομερή (βινυλοχλωρίδιο, βινυλιδενο-χλωρίδιο) που με πολυμερισμό δίδουν αντίστοιχα πολυμερή, (iii) οργανοχλωριωμένους διαλύτες (μεθυλενοχλωρίδιο, τετραχλωράνθρακας, τρι- και τετρα-αιθυλένιο) και τέλος (iv) οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (εξαχλωροκυκλοεξάνιο, χλωριωμένα παράγωγα οξέων και φαινολών). Οι διαδικασίες βρωμίωσης και ιωδίωσης είναι πολύ μικρότερης κλίμακας αλλά η σύνθεση των προϊόντων και η τεχνολογία είναι παρόμοιες με την χλωρίωση. Αντίθετα η φθορίωση λόγω της δραστηρότητας του φθορίου παρουσιάζει ιδιομορφίες χημισμού και τεχνολογίας και θα εξετασθεί χωριστά.

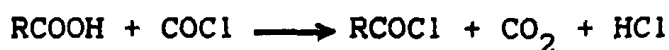
Σημειώνεται ότι τον τελευταίο καιρό έχει γίνει ευρύτατα αντιληπτό ότι οι οργανο-αλογονούχες ενώσεις επιρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον, τόσο τα υδατικά συστήματα όσο και την ατμόσφαιρα, και η νομοθεσία των διαφόρων χωρών γίνεται ιδιαίτερα αυστηρή στην χρήση και την παραγωγή τέτοιων ουσιών.

### 8.1. Γενικές αρχές αλογόνωσης οργανικών μορίων

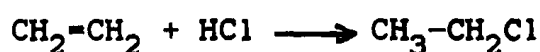
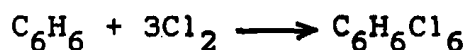
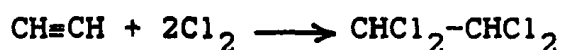
Τα αλογονοπαράγωγα παράγονται με τρεις βασικές διαδικασίες: (i) Υποκατάσταση, (ii) Προσθήκη και (iii) αντιδράσεις Διάσπασης.

Οι αντιδράσεις υποκατάστασης αναφέρονται στην αντικατάσταση ατόμου ή ομάδας με αλογόνο. Το αντικαθιστάμενο τμήμα μπορεί να είναι υδρογόνο, αλογόνο ή υδροξύλιο.

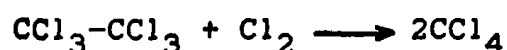




Οι αντιδράσεις προσθήκης συνίστανται στην προσθήκη αλογονούχων μορίων σε ακόρεστο δεσμό:



Οι αντιδράσεις διάσπασης δίδουν πολύ συχνά χρήσιμα αλογωμένα προϊόντα:



Η θερμοδυναμική σταθερότητα των αλογωμένων μορίων διαφέρει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με το αλογόνο. Σταθερότερες είναι οι φθοριωμένες ενώσεις και θερμοδυναμικά ασταθέστερες οι ενώσεις που περιέχουν ιώδιο. Οι ενθαλπίες αλογόνωσης διαφόρων μορίων φαίνονται στα επόμενα.



$RCH_3 + X_2 \longrightarrow RCH_2X + HX$	$-\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol (kcal/mol)
X= F	460 (110)
X= Cl	105 (25)
X= Br	34 (8)
X= I	-50 (-12)

$CH_2=CH_2 + X_2 \longrightarrow XCH_2-CH_2X$	
X= F	540 (130)
X= Cl	184 (44)
X= Br	92 (22)
X= I	17 (4)

Φαίνεται ότι η θερμότητα που παράγεται από την φθορίωση είναι αρκετά υψηλή και υπερβαίνει την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-C και C-H<sub>2</sub> πράγμα που μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη διάσπαση του μορίου αν δεν ληφθούν ειδικά μέσα. Αντίθετα η ιωδίωση έχει μικρό ή και αρνητικό θερμοτονισμό.

Η ενθαλπία των αντιδράσεων προσθήκης με υδραλογόνα HX δεν διαφέρει πολύ από αλογόνο σε αλογόνο όπως φαίνεται στα επόμενα:

Αντίδραση	$-\Delta H^\circ_{298}$ kJ/mol (kcal/mol)
$C_2H_4 + HF \longrightarrow C_2H_5F$	42 (10)
$C_2H_4 + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl$	71 (17)
$C_2H_4 + HBr \longrightarrow C_2H_5Br$	78 (19)
$C_2H_4 + HI \longrightarrow C_2H_5I$	78 (19)
$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$	21 (5)

Ως παράγοντες αλογόνωσης χρησιμοποιούνται τα αλογόνα X<sub>2</sub> ή τα





αντίστοιχα υδραλογόνα ΗΧ. Από αυτά το  $Cl_2$  λαμβάνεται από ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος  $NaCl$ , το  $HCl$  από καύση  $H_2$  με  $Cl_2$ , το  $F_2$  από ηλεκτρόλυση τήγματος  $KF$  και το  $HF$  από επίδραση  $H_2SO_4$  σε  $CaF_2$ .

Ένα από τα συνθετότερα και σημαντικότερα προβλήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κατά την παρασκευή και διακίνηση αλογονούχων οργανικών ενώσεων είναι αυτά που σχετίζονται με την ασφαλή τους παραγωγή και χρήση. Πρώτα απ' όλα οι αλογονούχες ενώσεις είναι συχνά ισχυρά τοξικά και επιδρούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα προκαλώντας ερεθισμό των ματιών και της αναπνευστικής οδού, δηλητηρίαση, υπνηλία, ακόμη και ασφυξία. Για τον λόγο αυτό πρέπει σε μονάδες παραγωγής ή χρήσης να υπάρχει καλός αερισμός, οι ουσίες να συσκευάζονται καλά και να υπάρχουν πρόχειρες πρώτες βοήθειες.

Κατά δεύτερο λόγο τα αλογόνα σχηματίζουν εκρηκτικά μίγματα με αναγωγικά μέσα όπως το  $CO$  και οι υδρογονάνθρακες. Τα άνω και κάτω όρια έκρηξης μίγματος αλογόνου με παραφίνες και ολεφίνες είναι μεταξύ 5-60% κατ' όγκο υδρογονάνθρακα. Τα όρια αυτά πρέπει να τηρούνται σχολαστικά, ιδίως όταν η διαδικασία συμβαίνει σε αυξημένη θερμοκρασία. Για παράδειγμα αναφέρουμε τα όρια εκρήξεως μερικών κοινών αλογονοπαραγώγων σε μίγμα με αέρα:

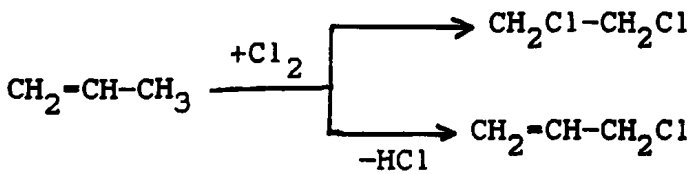
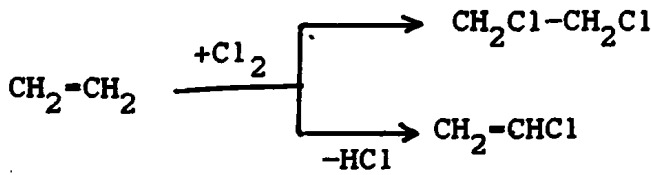
$CH_3Cl$	Όρια έκρηξης	% κ.ο.	οργανικού μορίου	7.6-19.0
$C_2H_5Cl$	---	---	---	3.8-15.4
$C_2H_4Cl$	---	---	---	6.2-16.0

Τα όρια έκρηξης μειώνονται με τον βαθμό αλογόνωσης του μορίου και έτσι το πλήρως αλογωμένο μόριο π.χ.  $CCl_4$  είναι αδρανές και χρησιμοποιούνται σαν μέσο πυρόσβεσης σε φορητούς πυροσβεστήρες.

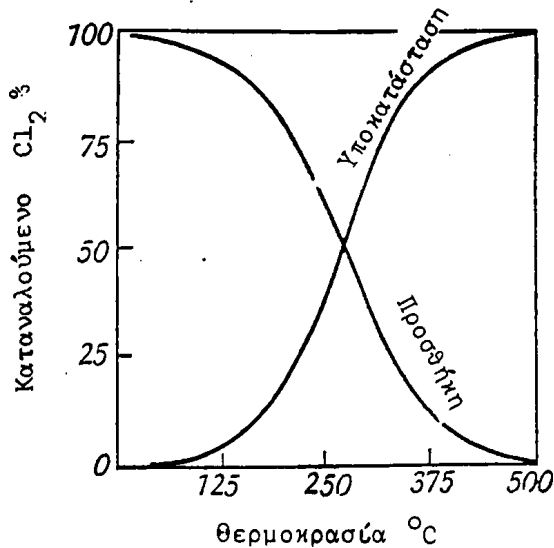
### 8.2. Αλογόνωση αντικατάστασης μέσω αλυσωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών

Τόσο οι παραφινικοί όσο και οι ολεφινικοί υδρογονάνθρακες είναι δυνατόν να υποστούν αντιδράσεις αντικατάστασης των υδρογόνων από χλώριο. Οι δεύτεροι όμως είναι δυνατόν να υποστούν επί πλέον και αντιδράσεις προσθήκης αλογόνου στον διπλό δεσμό.





Η εκλεκτικότητα της διαδικασίας υποκατάστασης είναι υψηλότερη σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ η προσθήκη συμβάλνει κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχ.8-1).



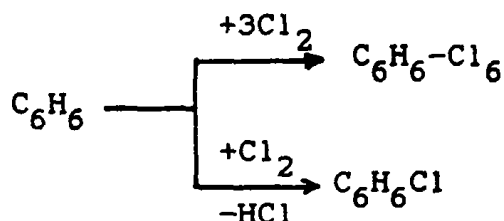
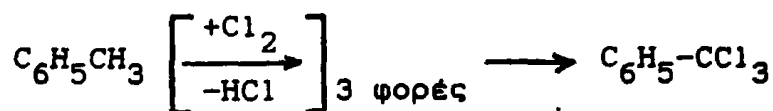
**Σχήμα 8-1:** Εκλεκτικότητα των αντιδράσεων προσθήκης και υποκατάστασης κατά την χλωρίωση του προπυλενίου.

Η αντίδραση υποκατάστασης συμβάλνει κατά προτίμηση στην δραστική αλλυλική θέση και μόνο κατά μικρό ποσοστό στον ακόρεστο υδρογονάνθρακα. Για τον λόγο αυτό η χλωρίωση του προπυλενίου δίδει 96% αλλυλοχλωρίδιο  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  και μόνο 4% μονοχλωροπρο-



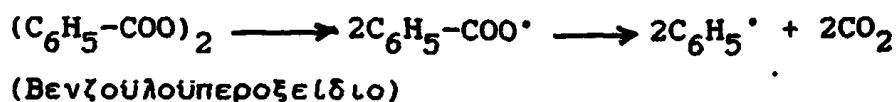
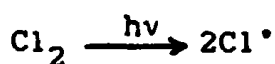
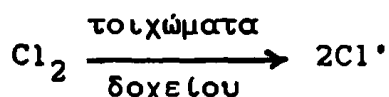
πυλένια  $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$  και  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$ .

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες υφίστανται επίσης παρόμοιου τύπου αντιδράσεις με  $\text{Cl}_2$ , δηλαδή υποκατάσταση υδρογόνου στην παράπλευρη αλυσίδα ή προσθήκη σε ακόρεστο δεσμό.



Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι τυπικός μιας αλυσωτής αντίδρασης χωρίς διακλαδώσεις. Σε αυτές της διεργασίας διακρίνουμε την έναρξη, την πρόοδο και την λήξη της αλυσωτής πορείας.

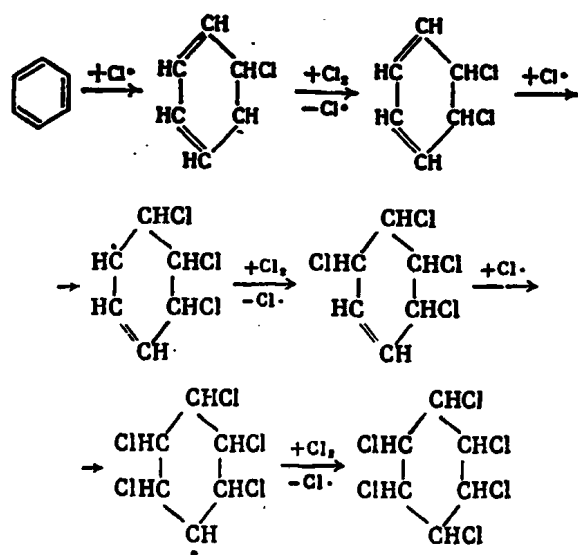
Η αφετηρία της διαδικασίας είναι η δημιουργία ριζών  $\text{Cl}\cdot$  από σύγκρουση μορίων  $\text{Cl}_2$  είτε με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, είτε με τα οργανικά μόρια ή με την επίδραση φωτός, ή τέλος με προσθήκη ειδικών ουσιών (ενεργοποιητές) που διασπώμενοι σχηματίζουν δραστικές ρίζες που ευνοούν την διαδικασία διάσπασης του  $\text{Cl}_2$  προς  $\text{Cl}\cdot$ .



Η πρόδος της αλυσωτής πορείας συμβαίνει μέσω σύγκρουσης των οργανικών μορίων με τις ρίζες  $\text{Cl}\cdot$  και δημιουργία νέων ριζών.

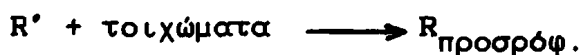
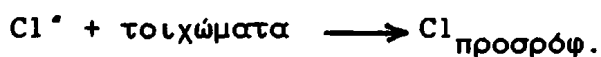


Η πορεία προσθήκης σε αρωματικά μόρια προχωρεί ως εξής:



Το πλήθος των διαδοχικών βημάτων σε τέτοιες διεργασίες φθάνει μερικές δεκάδες χιλιάδες σε καθαρές ενώσεις αλλά μόνο μερικές εκατοντάδες σε υλικά με προσμίξεις.

Το τέλος της αλυσίδας συμβαίνει με προσρόφηση των ριζών  $\text{Cl}\cdot$  ή  $\text{R}\cdot$  προς  $\text{Cl}_2$  ή  $\text{R-R}$  ή προς  $\text{RCl}$ .



Η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται από τον τρόπο έναρξης, προόδου και τερματισμού της αλυσωτής πορείας. Στην αέρια φάση συχνά παρατηρείται κινητική πρώτης τάξης.

$$R = k[RH][Cl_2]$$

ενώ αν υπάρχουν ενεργοποιητές τότε συχνά έχουμε διαφοροποίηση της κινητικής.

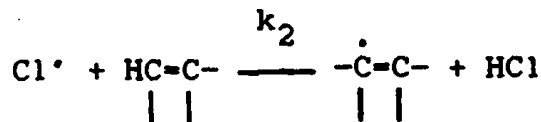
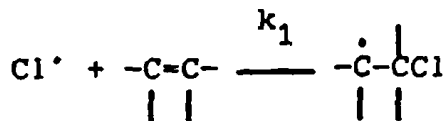
$$R = k[I]^{0.5}[RH]^{0.5}[Cl_2]^{0.5}$$

όπου [I] η συγκέντρωση του ενεργοποιητή. Η ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας διαφέρει επίσης ανάλογα με τις συνθήκες και φθάνει 30-170 kJ/mol για θερμικές διαδικασίες χλωρίωσης, 85 kJ/mol αν υπάρχει χημική ενεργοποίηση και 20-40 kJ/mol για φωτοχημικές αντιδράσεις.

Β.2.1. Εκλεκτικότητα κατά την χλωρίωση οργανικών μορίων.

Εκλεκτικότητα χλωρίωσης σε παράλληλες αντιδράσεις.

Συχνά είναι δυνατό να συμβαίνουν ταυτόχρονα περισσότερες από μια αντιδράσεις χλωρίωσης όπως π.χ. στη περίπτωση αντίδρασης Cl<sub>2</sub> με αιθυλένιο:

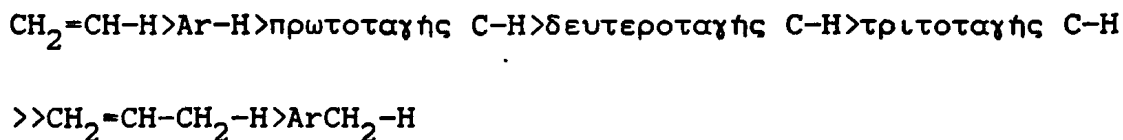


Αν η μοριακή και των δύο αντιδράσεων είναι ίδια τότε η εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν (1) θα ρυθμίζεται από την διαφορά των ενεργειών ενεργοποίησης των δύο βημάτων:

$$S_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{1}{1 + k_2/k_1} = \frac{1}{1 + \frac{A_2}{A_1} \exp^{-[E_2 - E_1]/RT}}$$

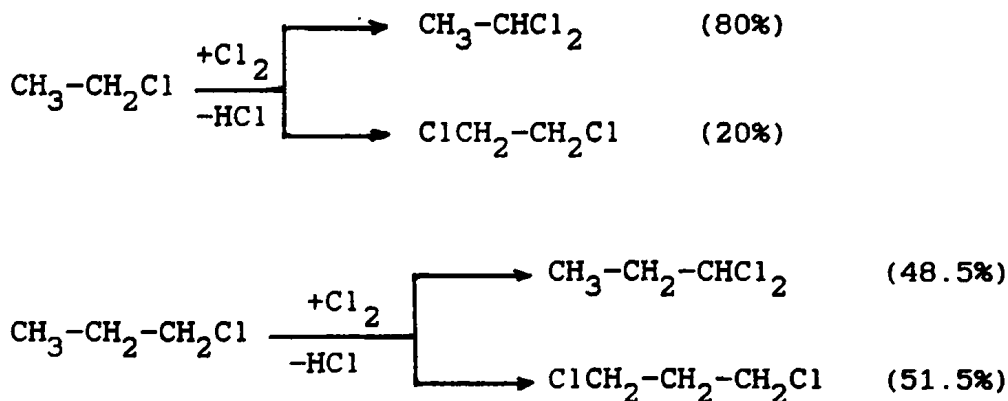


Οι ενέργειες ενεργοποίησης συχνά εξαρτώνται από την ενέργεια (ενθαλπία) του δεσμού C-H που ρυθμίζει την ευκολία απομάκρυνσης του υδρογόνου. Οι ενέργειες αυτές των δεσμών κατατάσσονται ως εξής:



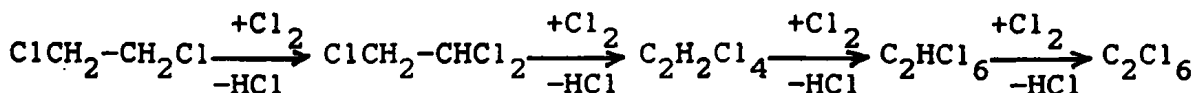
και η δραστηριότητα των μορίων σε αντιδράσεις υποκατάστασης είναι φυσικά ή αντιστροφή.

Στην περίπτωση χλωρίωσης ήδη χλωριωμένων ενώσεων η δράση του μορίου εμφανίζεται μειωμένη και ειδικά ο γειτονικός προς το χλωριωμένο σημείο άνθρακας απενεργοποιείται ισχυρά με αντιστοιχη επίδραση στην εκλεκτικότητα, όπως φαίνεται στο επόμενο παράδειγμα:



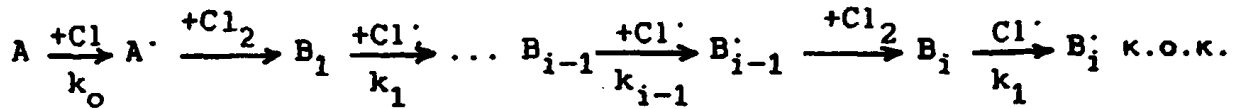
Εκλεκτικότητα χλωρίωσης κατά τις διαδοχικές αντιδράσεις

Κατά τις διαδικασίες χλωρίωσης εκτός από τις παράλληλες αντιδράσεις συμβαίνουν σχεδόν πάντα και διαδοχικές αντιδράσεις όπως για παράδειγμα στην χλωρίωση του 1,2-διχλωροαιθυλενίου.



Σε τέτοιες περιπτώσεις τα προϊόντα των διαδοχικών χλωρίωσεων καθορίζονται από το ρυθμιστικό βήμα της δημιουργίας της ελεύθερης δραστικής υδρογονανθρακικής ρίζας από την επίδραση του Cl<sub>2</sub>.



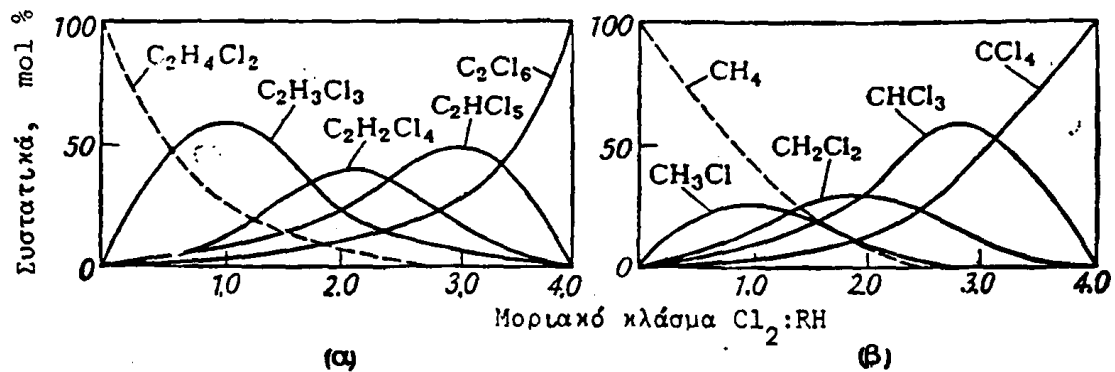


Τότε ο λόγος της συγκέντρωσης κάθε προϊόντος  $B_i$  προς το αντιδρόν  $A$  θα είναι ίσος προς:

$$-\frac{d[B_i]}{d[A]} = \frac{k_{i-1}[Cl^{\cdot}][B_{i-1}] - k_1[B_i][Cl^{\cdot}]}{k_0[Cl^{\cdot}][A]}$$

$$= \frac{k_{i-1}[B_{i-1}] - k_1[B_i]}{k_0[A]} = \frac{[B_{i-1}] - (k_1/k_{i-1})[B_i]}{(k_0/k_{i-1})[A]}$$

Ο λόγος  $k_1/k_{i-1}$  ισούται συνήθως από 0.2-0.8 επειδή η χλωρίωση προκαλεί απενεργοποίηση του μορίου, γνώση όμως των σταθερών επιτρέπει τον υπολογισμό του λόγου  $B_i/A$ .



**Σχήμα 8-2:** Εξάρτηση της συγκέντρωσης των προϊόντων χλωρίωσης από την σύσταση του μίγματος. (α) Χλωρίωση του 1,2 διχλωροαιθανίου και (β) χλωρίωση μεθανίου.

Στο σχήμα 8-2 δίδεται η συγκέντρωση των διαφόρων χλωροπαραγώγων στην ισορροπία που λαμβάνονται κατά τη διαδοχική χλωρίωση του διχλωρο-αιθανίου και του μεθανίου σαν συνάρτηση του



λόγου  $Cl_2:RH$ . Παρατηρούμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση λαμβάνεται σε εκείνη την αναλογία που αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία σχηματισμού του αντίστοιχου προϊόντος. Από τις καμπύλες τέτοιας μορφής είναι φυσικά εύκολο να βρεθεί η % εκλεκτικότητα ως προς κάθε προϊόν για κάθε λόγο  $Cl_2RH$ .

### 8.2.2. Τεχνολογία χλωρίωσης αντικατάστασης

Η διαδικασία χλωρίωσης αντικατάστασης μέσω μηχανισμού αλυσωτής πορείας δημιουργίας ελευθέρων ριζών μπορεί να διεξαχθεί είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Επειδή η τεχνολογία που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση είναι διαφορετική θα αναφερθούμε στις δύο αυτές πορείες χωριστά.

#### Τεχνολογία χλωρίωσης αντικατάστασης στην υγρή φάση

Η διαδικασία χλωρίωσης αντικατάστασης στην υγρή φάση με αλυσωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών συντελείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (40-150°C) με την χρήση ουσιών που παρέχουν αρχικές ελεύθερες ρίζες ή με την χρήση φωτός. Η διαδικασία φέρεται σε πέρας στην υγρή φάση. Η διαδικασία προτιμάται όταν η χλωρίωση στην αέρια φάση παράγει μεγάλα ποσά θερμότητας και όταν πρέπει να εισαχθούν περισσότερα από 2 ή 3 άτομα αλογόνου στο μόριο.

Μεταξύ των ενώσεων που παράγονται με την μέθοδο αυτή είναι τα εξής παράγωγα του αιθυλενίου:

- 1,1,2, Τριχλωροαιθάνιο,  $CHCl_2=CH_2Cl$  - χρησιμοποιείται για παραγωγή βινυλιδενοχλωριδίου  $CH_2=CCl_2$ .
- 1,1,1, Τριχλωροαιθάνιο,  $CH_3-CCl_3$  - είναι άριστος διαλύτης.
- Πενταχλωροαιθάνιο,  $CCl_3-CHCl_2$  - χρησιμοποιείται για παραγωγή τετραχλωροαιθυλενίου  $CCl_2=CCl_2$ .
- Εξαχλωροαιθάνιο,  $CCl_3-CCl_3$  - χρησιμοποιείται για την παραγωγή του τριφθοροτριχλωροαιθανίου  $Cl_2CF-CF_2Cl$  (διαλύτη) και του τριφθοροχλωροαιθυλενίου  $CClF=CF_2$ .

Άλλες χλωριούχες ενώσεις ευρείας κατανάλωσης είναι:

- Υγρές χλωροπαραφίνες με 40-49% χλώριο που χρησιμοποιούνται σαν πλαστικοποιητές και πρόσθετα σε λιπαντικά έλαια.
- Στερεές χλωροπαραφίνες με 70-82% χλώριο που χρησιμεύουν σαν





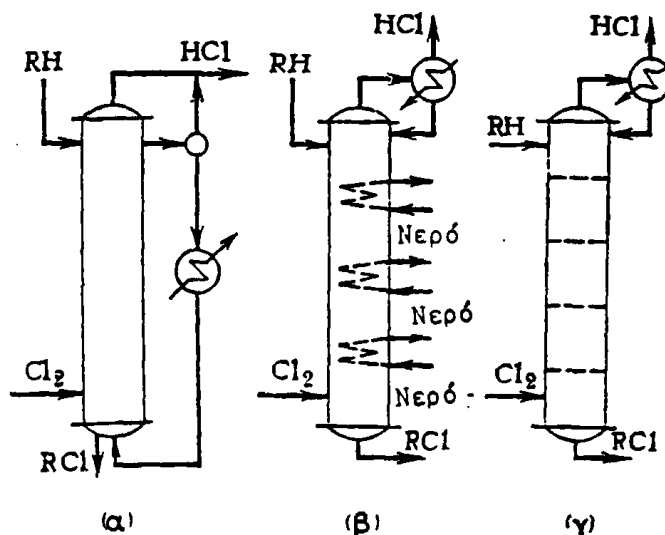
πρόσθετα σε πλαστικά και αντιπυρικά.

- Χλωριωμένα πολυμερή, όπως χλωριωμένο πολυαιθυλένιο, βινυλοχλωρίδιο κλπ.

Τέλος παράγονται διάφορα προϊόντα αρωματικών ενώσεων:

- Βενζυλοχλωρίδιο,  $C_6H_5-CH_2Cl$  που χρησιμεύει για την εισαγωγή της βενζυλομάδας σε διάφορες οργανικές συνθέσεις.
- p-Ξυλενο-χλωρίδιο,  $ClCH_2-C_6H_4-CH_2Cl$  που παράγεται από την χλωρίωση του p-ξυλολλίου και χρησιμεύει για σύνθεση πολυμερών.
- Εξαχλωρο-p-ξυλόλιο,  $Cl_3C-C_6H_4-CCl_3$  που χρησιμεύει σε ιατρικές εφαρμογές.
- 1,2,3,4,5,6-εξαχλωρο-κυκλοεξάνιο,  $C_6H_6Cl_6$  που χρησιμεύει σαν εντομοκτόνο, το γνωστό Lindane.

Στο σχήμα 8-3 φαίνονται τυπικοί αντιδραστήρες χλωρίωσης διακοπτόμενης και συνεχούς λειτουργίας.



Σχήμα 8-3: Αντιδραστήρες στήλης φουσαλίδων για χλωρίωσης υδρογονανθράκων στην υγρή φάση μέσω αλυσωτής διαδικασίας ελευθέρων ριζών. α- Αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας με εξωτερική ψύξη. β- Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με εσωτερική ψύξη. γ- Αντιδραστήρας λειτουργίας με ψύξη μέσω εξάτμισης.

Ο αντιδραστήρας του σχήματος 8-3α είναι μια στήλη φουσαλίδων στην οποία το χλώριο τροφοδοτείται από το κάτω μέρος ο δε



υδρογονάνθρακας κατ'αντιροή από το επάνω μέρος. Ο χλωριωμένος

υδρογονάνθρακας λαμβάνεται από το κάτω μέρος το δε παραγόμενο HCl διαφεύγει από το επάνω μέρος και το σύστημα ψύχεται εξωτερικά με κύκλωμα ύδατος.

Ο αντιδραστήρας του σχήματος 8-3β είναι παρομοίως στήλη φουσαλίδων αλλά η λειτουργία είναι συνεχής. Οι ροές των αντιδρώντων και η παραλαβή των προϊόντων της αντίδρασης είναι παρόμοιες με την προηγούμενη περίπτωση αλλά σε συνεχή βάση. Επειδή όμως υπάρχει πιο έντονη παραγωγή θερμότητας υπάρχουν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κυκλώματα ψύξης.

Τέλος ο αντιδραστήρας του σχήματος 8-3γ είναι όμοιος με τον 8-3β, δηλαδή στήλη φουσαλίδων συνεχούς λειτουργίας, αλλά δεν φέρει εσωτερική ψύξη παρά μόνο ψυκτικό σύστημα συμπύκνωσης στην έξοδο στο επάνω μέρος της στήλης ώστε να επανακυκλώνονται τα προϊόντα.

Σε αντιδραστήρια αυτής της μορφής τόσο η θερμοκρασία όσο και η ποσότητα του ενεργοποιητή που παράγει ελεύθερες ρίζες (π.χ. βενζούλο-υπεροξειδιο) έχουν ιδιαίτερη σημασία. Κατ'αρχήν για διεξαγωγή μιας ορισμένης έκτασης αλυσωτής διαδικασίας, η συγκέντρωση του ενεργοποιητή [I] πρέπει να μην είναι μικρότερη από τον αριθμό των moles του Cl<sub>2</sub> ανά 1lt αντιδρώντος μίγματος δια του διπλάσιου αριθμού βημάτων (ν) της αλυσωτής διαδικασίας επειδή κάθε μόριο που ενεργοποιείται προκαλεί έναρξη δύο αλυσωτών διαδικασιών.

$$[I] > = \frac{\text{moles Cl}_2/\text{lt}}{2\nu}$$

Ένα δεύτερο σημείο είναι ότι το μήκος της δημιουργούμενης αλυσού λόγω της τετραγωνικής σχέσης τερματισμού αυτής ( $2R \cdot \rightarrow R-R$ ) είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης του ενεργοποιητή και μικραίνει με την θερμοκρασία η δε κατανάλωση του ενεργοποιητή I ανά μονάδα προϊόντος P δίδεται από την σχέση:

$$\frac{d[I]}{d[P]} = A[I]^{0.5} e^{-E/2RT}$$

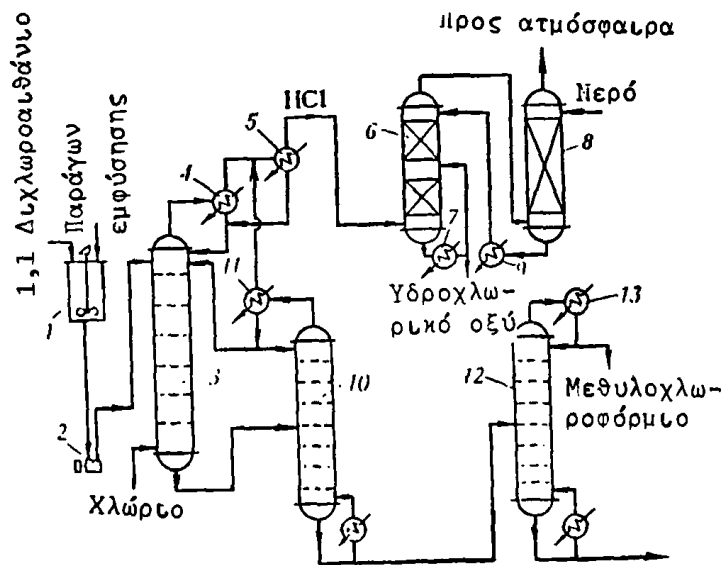
Για να μειωθεί επομένως η κατανάλωση του I μειώνεται η



θερμοκρασία αλλά τότε μειώνεται η ταχύτητα χλωρίωσης και πρέπει να αυξηθεί ο όγκος του αντιδραστήρα. Επομένως η τελική επιλογή θα γίνει μετά οικονομοτεχνική μελέτη. Στις διάφορες μορφές αντιδραστήρων, συνεχούς ή μη συνεχούς ροής, οι ενεργοποιητές προστίθενται με συνεχή ή μη διαδικασία αντίστοιχα.

Αν σαν ενεργοποιητής χρησιμοποιείται το φως τότε ο αντιδραστήρας φωτίζεται με κατάλληλες ισχυρές λάμπες που βρίσκονται είτε στο εσωτερικό αυτού κατάλληλα προσαρμοσμένες είτε στο εξωτερικό του οπότε το φως διέρχεται μέσω κατάλληλων υάλινων θυρίδων.

Στο σχήμα 8-4 φαίνεται το διάγραμμα ροής για μια τυπική διαδικασία χλωρίωσης στην υγρή φάση και συγκεκριμένα του 1,1-διχλωρο-αιθανίου ( $\text{CHCl}_2\text{-CH}_3$ ) προς μεθυλοχλωροφόρμιο ( $\text{CCl}_3\text{-CH}_3$ ).



**Σχήμα 8-4:** Διάγραμμα παραγωγής μεθυλοχλωροφόρμιου. 1- Τροφοδοσία, 2- αντλία, 3- αντιδραστήρας χλωρίωσης, 4,5- ψυκτικές-συμπυκνωτήρες, 6,8- στήλες έκπλυσης, 7,9- ψυκτικές, 10,12- στήλες απόσταξης-διαχωρισμού, 11,13- ψυκτικές.

Το 1,1 διχλωροαιθάνιο (1) διοχετεύεται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα (3) μέσω της αντλίας (2) ενώ το  $\text{Cl}_2$  διοχετεύεται από το κάτω μέρος της στήλης ψυαλίδων. Το παραμένον αέριο  $\text{HCl}$  διαφεύγει από το πάνω μέρος του συστήματος αφού διαχωρισθεί με ψύξη (4-5) από τα άλλα πτητικά προϊόντα ή στερεά και δεσμεύεται



με  $H_2O$  προς υδροχλωρικό οξύ διαφόρων πυκνοτήτων. Τα χλωριωμένα προϊόντα από το κάτω μέρος της στήλης φουσαλίδων διαχωρίζονται από το  $HCl$  και ποσότητα 1,1 διχλωροαιθανίου που έχουν παρασύρει από την στήλη (10). Καθαρό μεθυλο-χλωροφόρμιο αποστάζει από την στήλη (12).

#### Τεχνολογία χλωρίωσης αντικατάστασης στην αέρια φάση

Η διαδικασία χλωρίωσης αντικατάστασης στην αέρια φάση μέσω ελευθέρων ριζών χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός μικρού αριθμού χλωροπαραγώγων του μεθανίου καθώς και αλλυλο- και μεθυλο-αλλυλο-χλωριδίων. Αυτά είναι:

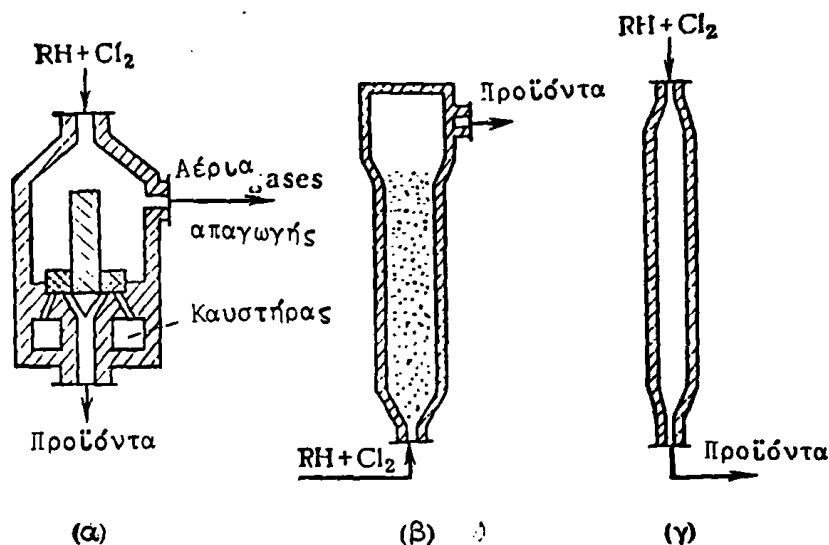
- Το μονοχλωρομεθάνιο,  $CH_3Cl$ , το οποίο χρησιμοποιείται σαν μεθυλιωτικός παράγοντας στην παραγωγή της μεθυλο-μερκαπτάνης  $CH_3SH$  και του διμεθυλο-διχλωρο-σιλανίου  $(CH_3)_2CCl_2$ .
- Το διχλωρομεθάνιο,  $CH_2Cl_2$ , που χρησιμεύει σαν διαλύτης.
- Το χλωροφόρμιο,  $CHCl_3$ , που χρησιμεύει για την παραγωγή του μονοχλωρο-διφθορο-μεθανίου που χρησιμοποιείται ψυκτικό υγρό στα ψυγεία καθώς και του τετραφθοραιθυλενίου  $CF_2CF_2$  το οποίο χρησιμεύει σαν μονομερές.
- Ο τετραχλωράνθρακας,  $CCl_4$ , που χρησιμοποιείται σαν διαλύτης, σαν συστατικό διαφόρων εντομοκτόνων καθώς και στην παραγωγή των Freons ( $CCl_2F_2$  και  $CCl_3F$ ).
- Το αλλυλο-χλωρίδιο,  $CH_2=CH-CH_2Cl$  και μεθυλο-αλλυλο-χλωρίδιο,  $CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$ . Το τελευταίο έχει εντομοκτόνα δράση, αλλά και τα δύο χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή αλλυλο-ομάδων ή μεθυλο-αλλυλο-ομάδων σε οργανικές ενώσεις.

Στους αντιδραστήρες σύνθεσης των παραπάνω ενώσεων (σχ.8-5) ενός σημαντικός παράγοντας είναι ο λόγος  $RH:Cl_2$ . Για αναλογία τροφοδοσίας προπυλένιο:  $Cl_2 = 5:1$  το κύριο προϊόν που λαμβάνεται είναι αλλυλο-χλωρίδιο σε ποσοστό 80%, ενώ σε αναλογία μεθυλο-προπένιο:  $Cl_2 = 2:1$  το κύριο προϊόν είναι το μεθυλο-χλωροπροπένιο. Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση εκτελείται σε 500-520°C και στη δεύτερη σε 150-200°C.

Κατά την χλωρίωση του  $CH_4$ , η αναλογία της τροφοδοσίας έχει καθοριστική επίδραση στα προϊόντα. Έτσι αν το επιθυμητό προϊόν είναι το μεθυλενο-χλωρίδιο,  $CH_3Cl$ , η αναλογία  $CH_4:Cl_2$  ανέρχεται



σε 4:1. Αντίθετα για παραγωγή  $\text{CHCl}_3$ , η αναλογία γίνεται 0.8:1. Η μη χλωριωθείσα ποσότητα του υδρογονάνθρακα διαχωρίζεται μετά την



**Σχήμα 8-5:** Βασικοί τύποι αντιδραστήρων χλωρίωσης στην αέρια φάση. (α) Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που δρα και σαν θερμοεναλλάκτης. (β) Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με καταλύτη. (γ) Αντιδραστήρας απλής εμβολικής ροής.

έξοδο από τον αντιδραστήρα και επανακυκλώνεται. Η διαδικασία μπορεί να γίνει θερμικά στους  $500-550^\circ\text{C}$  ή θερμοκαταλυτικά στους  $300-400^\circ\text{C}$ .

Στους αντιδραστήρες χλωρίωσης στην αέρια φάση, πολύ σημαντικό είναι να υπάρχει πλήρης μίξη των αντιδρώντων όταν φθάνουν στην ζώνη αντίδρασης. Επειδή δε η αντίδραση είναι εξώθερμη η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται για θέρμανση της ψυχρής τροφοδοσίας. Αν η παροχή θερμότητας είναι πολύ ταχέως τότε η τροφοδοσία χρησιμοποιείται αραιωμένη με το χλωριωμένο προϊόν. Ο χρόνος επαφής σε τέτοιες διαδικασίες είναι  $0.1-2 \text{ sec}$ .

### 8.3. Αλογόνωση προσθήκης ιοντο-καταλυτικής μορφής

Οι διαδικασίες αλογόνωσης με προσθήκη σε διπλό ή τριπλό δεσμό μορίων που περιέχουν αλογόνο περιλαμβάνουν τις εξής περιπτώσεις:



- Αλογόνωση με προσθήκη αλογόνου σε διπλό ή τριπλό δεσμό.
- Αλογόνωση με προσθήκη υδραλογόνου στον ακόρεστο δεσμό.
- Αλογόνωση σε αρωματικούς πυρήνες.
- Αλογόνωση οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο ή άζωτο.

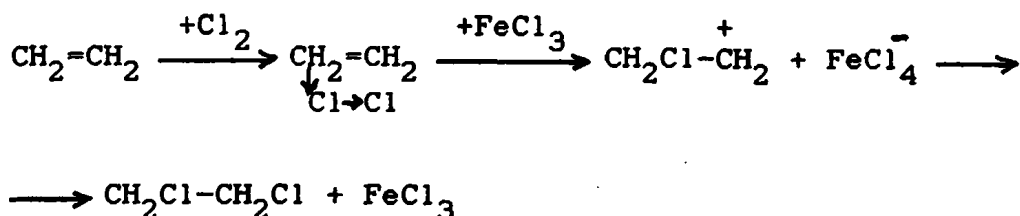
Στα επόμενα θα αναφερθούμε στην χημεία καθώς και στις τεχνολογικές μεθόδους που ακολουθούνται σ'αυτές τις περιπτώσεις για να ληφθούν τα τελικά προϊόντα.

### 8.3.1. Προσθήκη ελεύθερου αλογόνου

Όπως αναφέραμε στα προηγούμενα, αντίδραση αλογόνου με ολεφίνη μπορεί να προκαλέσει αφ'ενός αντικατάσταση και αφ'ετέρου προσθήκη στον διπλό δεσμό:



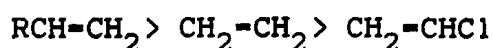
Η αντίδραση όμως αυτή επιταχύνεται σε μεγάλο βαθμό με την χρήση καταλυτών απρωτικών οξέων της μορφής  $FeCl_3$  (οξέα Lewis). Στην περίπτωση αυτή ο μηχανισμός είναι ο εξής:



Ο ρόλος του  $FeCl_3$  έγκειται αφ'ενός μεν στην μετατροπή του π-συμπλόκου ( $CH_2CH_2$ )  $\rightleftharpoons Cl-Cl$  προς το σ-σύμπλοκο αλλά και στον σχηματισμό του συμπλόκου  $Cl \longrightarrow Cl:FeCl_3$ . Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την ολεφίνη, το  $Cl_2$  και τον  $FeCl_3$  αλλά συνοδεύεται και από μια μη καταλυτική μετατροπή 1ης τάξης ως προς το  $Cl$ .

$$R_{ολ} = R_1 + R_2 = k_1 [ολεφίνη] [Cl_2] [FeCl_3] + k_2 [Cl_2]$$

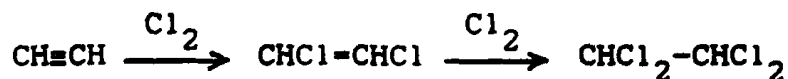
Η δραστηριότητα των ολεφινών ακολουθεί την σχέση:



Το ακετυλένιο μπορεί επίσης να υποστεί με παρόμοιο τρόπο



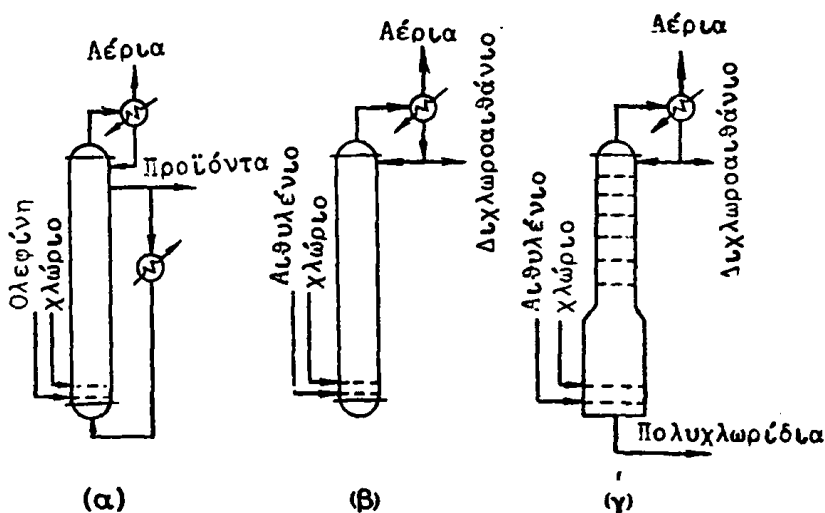
προσθήκης Cl<sub>2</sub> σε δύο στάδια:



Προϊόντα που λαμβάνονται με την μέθοδο αυτή περιλαμβάνουν:

- Το διχλωροαιθάνιο, CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl, το οποίο χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων για την παραγωγή του βινυλοχλωριδίου CH<sub>2</sub>=CHCl και του βινυλυδενο-χλωριδίου CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> καθώς και σαν αποστειρωτικό (fumigant).
- Το 1,2 διχλωροπροπάνιο, ClCH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>3</sub>, χρησιμοποιείται σαν αποστειρωτικό.
- Το 1,2 διβρωμοαιθάνιο και 1,2 διβρωμοπροπάνιο που χρησιμεύουν για την παραγωγή τετρααιθυλιούχου μολύβδου.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις διαδικασίες είναι συνήθως στήλες φουσαλίων (σχήμα 8-6), όπου τα αέρια αντιδρώντα διοχετεύονται μέσω των υγρών προϊόντων, τα οποία αποτελούν και το μέσο αντίδρασης.



**Σχήμα 8-6:** Τύποι αντιδραστήρων στήλης φουσαλίων για την λοντοκαταλυτική προσθήκη αλογόνου σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες στην υγρή φάση. α- Αντιδραστήρας με εξωτερική ψύξη. β- Αντιδραστήρας με ψύξη μέσω εξάτμισης (reflux). γ- Αντιδραστήρας σε συνδυασμό με στήλη απόσταξης.

Στις μονάδες αυτές η διαδικασία εκτελείται σε 70-100°C για να περιορισθεί δε η υποκατάσταση διοχετεύεται οξυγόνο σαν



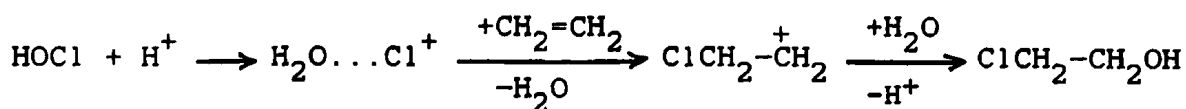
δηλητήριο της δράσης αυτής. Τα αντιδρώντα ολεφίνη και Cl<sub>2</sub> διοχετεύονται σε αναλογία σχεδόν 1:1 με μικρή περίσσεια 5% ολεφίνης. Ο καταλύτης FeCl<sub>3</sub> αιωρείται στο υγρό μίγμα υπό μορφή τεμαχιδίων. Αρχικά στον αντιδραστήρα ρίχνονται ρινίσματα Fe τα οποία όμως με την δράση του Cl<sub>2</sub> μετατρέπονται γρήγορα σε FeCl<sub>3</sub>.

Επειδή η διαδικασία είναι ισχυρά εξώθερμη η στήλη ψύχεται είτε με εξωτερικό κύκλωμα νερού (σχ.8-6α) είτε υπάρχει σύστημα ψυκτήρα για ανακύκλωση (reflux) των πτητικών συστατικών στην στήλη (σχ.8-6β). Τέλος είναι δυνατόν το επάνω μέρος της στήλης να διαμορφωθεί σε στήλη κλασμάτωσης-απόσταξης ώστε να ληφθεί το επιθυμητό προϊόν σε καθαρή μορφή.

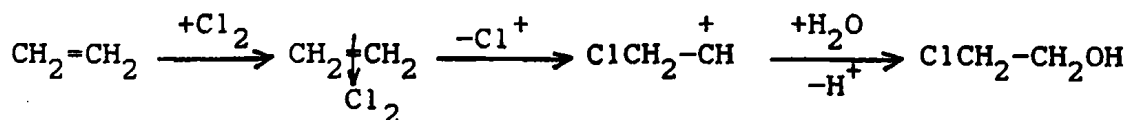
Εκτός από την προσθήκη καθαρού Cl<sub>2</sub> στον διπλό δεσμό των ολεφινών, είναι δυνατόν σε υδατικό διάλυμα να προστεθεί ταυτόχρονα Cl και OH στον διπλό δεσμό με προϊόν χλωρυδρίνη:



Παλαιότερα υπήρχε η εντύπωση ότι η προσθήκη συνέβαινε μέσω σχηματισμού και προσθήκης υποχλωριώδους οξέος HClO. Διαπιστώθηκε όμως ότι το HClO σε ουδέτερο περιβάλλον αντιδρά πολύ αργά με ολεφίνες ενώ αντίθετα η ταχύτητα της διαδικασίας επιταχύνεται σε όξινο περιβάλλον. Έτσι προτάθηκε ότι το ένυδρο ιόν του χλωρίου είναι αυτό που δρα σαν ισχυρό ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο το οποίο προστίθεται στο διπλό δεσμό σχηματίζοντας ένα σ-σύμπλοκο. Ο μηχανισμός είναι ο εξής:



ή



Η ταχύτητα της διεργασίας δίδεται από μια σχέση 2ης τάξης:

$$R = k[RCH=CH_2][Cl_2]$$

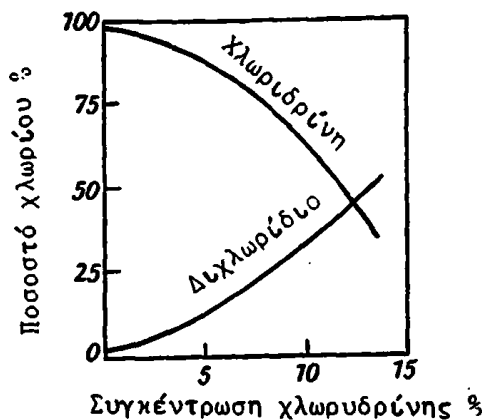
η δε δραστηριότητα των ολεφινών ακολουθεί την εξής σειρά:







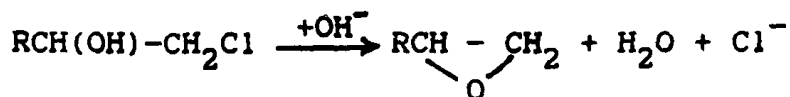
Ως κύριο παραπροϊόν εμφανίζεται το αντίστοιχο διχλωρίδιο, η δε παραγωγή αυτού εξαρτάται από την συγκέντρωση της χλωρυδρίνης στο μίγμα όπως φαίνεται στο σχήμα 8-7.



Σχήμα 8-7: Εξάρτηση του ποσοστού της χλωρυδρίνης  $CH_2(OH)-CH_2Cl$  και του δι-χλωριδίου  $CH_2Cl-CH_2Cl$  που παράγεται κατά την χλωρυδρίωση του αιθυλενίου σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της χλωρυδρίνης στο διάλυμα.

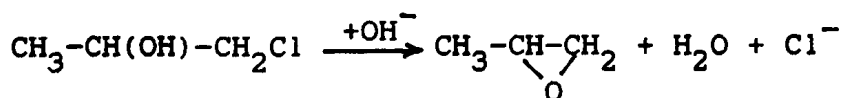
Από το σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι μεγάλη εκλεκτικότητα παρατηρείται όταν λαμβάνονται στο τελικό στάδιο αραιά διαλύματα χλωρυδρίνης. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται και από τον αντιδραστήρα ο οποίος πρέπει να είναι σχεδιασμένος να λειτουργεί όσο γίνεται πλησιέστερα στο ιδανικό μοντέλο εμβολικής ροής.

Χημικές ουσίες που παράγονται μέσω των προϊόντων χλωρυδρίωσης περιλαμβάνουν τα α-οξειδία που προκύπτουν με αποβολή  $HCl$ .

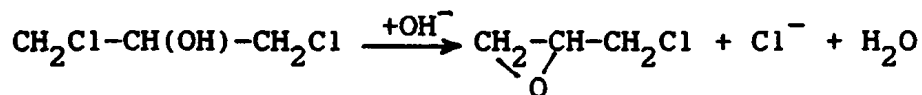


Η μέθοδος δεν εφαρμόζεται πλέον για το αιθυλενοξείδιο το οποίο λαμβάνεται κατ'ευθείαν με οξείδωση του  $CH_2CH_2$  σε καταλύτη  $Ag$ , αλλά εφαρμόζεται για την παραγωγή προπυλενο-οξειδίου από  $CH_3-CH(OH)-CH_2Cl$ .



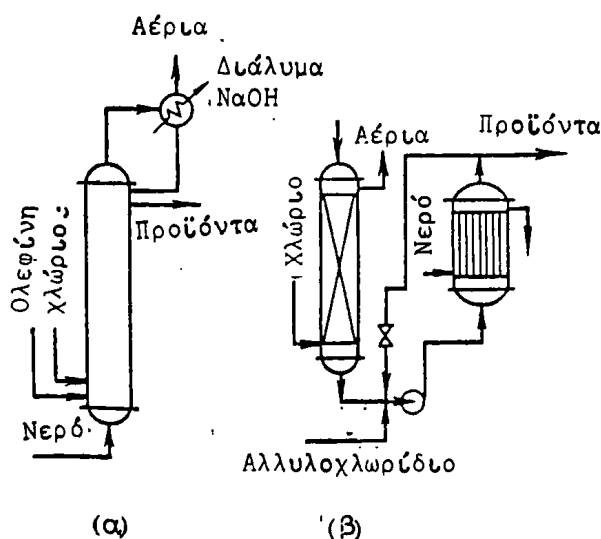


και γλυκερινο-χλωρυδρίνης  $\text{CH}_2\text{Cl-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$  που λαμβάνεται από την χλωρυδρίωση του αλλυλο-χλωριδίου και χρησιμοποιείται για την παραγωγή επιχλωρυδρίνης, πρώτη ύλη για εποξυ-πολυμερή.



Η διαδικασία χλωρυδρίωσης εκτελείται σε τεχνολογικές εγκαταστάσεις παρόμοιες με αυτή του σχήματος 8-8.

Οι μονάδες αυτές μπορεί να είναι στήλες φουσαλίδων (σχ.8-8α) όπου η ολεφίνη (π.χ. προπυλένιο) και το  $\text{Cl}_2$  μαζί με  $\text{H}_2\text{O}$  διοχετεύονται από το κάτω μέρος της στήλης τα δε προϊόντα παραλαμβάνονται από το επάνω μέρος. Μια παραλλαγή είναι η διάταξη 8-8β όπου το  $\text{HClO}$  (pH=5) παρασκευάζεται σε μια χωριστή στήλη και στη συνέχεια τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας με το διάλυμα του  $\text{HClO}$  και την ολεφίνη.



**Σχήμα 8-8:** Τύποι χημικών αντιδραστήρων χλωρυδρίωσης. α- Στήλη φουσαλίδων με ψυκτήρα ανακύκλωσης (reflux). β- Μονάδα παραγωγής με χωριστή παραγωγή υποχλωριώδους και χλωρυδρίωσης σε αυλωτό φούρνο με ανακύκλωση.



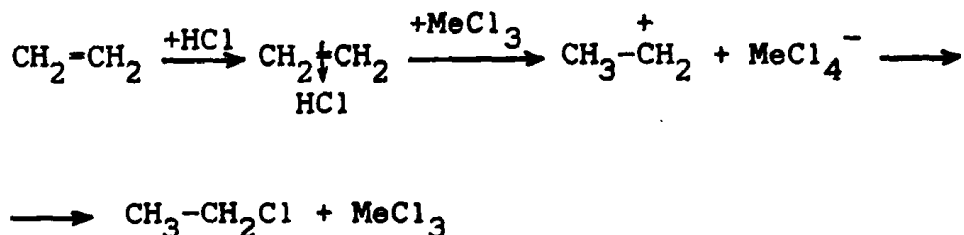
### 8.3.2. Προσθήκη υδραλογόνου

Η διαδικασία προσθήκης υδραλογόνου είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση που προχωρεί προς τα δεξιά με μείωση της θερμοκρασίας και σε  $T < 50^{\circ}\text{C}$  γίνεται πρακτικά μη αντιστρεπτή.



Η σημασία της μεθόδου έγκειται στην παραγωγή αιθυλοχλωριδίου  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  που χρησιμοποιείται σαν αιθυλιωτικό μέσο στην παραγωγή τετρααιθυλο-μολύβδου  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , δαιθυλο-διχλωρο-σιλανίου  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , αιθυλομερκαπτάνης  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  καθώς και σαν τοπικό αναισθητικό. Με παρόμοια διαδικασία παράγεται το αιθυλοβρωμίδιο,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  και το μεθυλο-χλωροφόρμιο,  $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ .

Όλα τα υδραλογόνα είναι δυνατόν να προστεθούν στον διπλο δεσμό, η δε δραστηκότητά τους είναι  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ . Για την προσθήκη, κυρίως αυτήν του  $\text{HCl}$ , χρησιμοποιούνται καταλύτες  $\text{AlCl}_3$  ή  $\text{FeCl}_3$ . Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τον σχηματισμό π-συμπλόκων με ενδιάμεσο σχηματισμό ιόντων  $\text{MCl}_4^-$ .



Η ταχύτητα της αντίδρασης δίδεται από την σχέση:

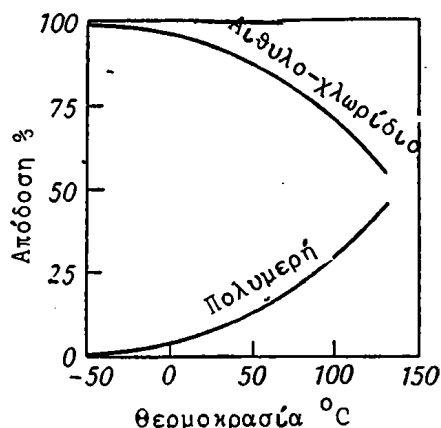
$$R = k[\text{MeCl}_3][\text{HCl}][\text{RCH}=\text{CH}_2]$$

Η κατεύθυνση της προσθήκης ακολουθεί τον κανόνα του Markovnikov, η δε δραστηκότητα των ολεφινών ακολουθεί την πορεία:



Παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι διάφορα προϊόντα πολυμερισμού της ολεφίνης που αυξάνονται με την θερμοκρασία (σχ.8-9).





**Σχήμα 8-9:** % ποσοστά αιθυλοχλωριδίου και προϊόντων πολυμερισμού κατά την προσθήκη HCl σε αιθυλένο, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Για να περιορισθούν ακριβώς οι αντιδράσεις πολυμερισμού και να ευνοηθεί η προσθήκη, η διαδικασία εκτελείται σε χαμηλή θερμοκρασία  $T = -10-40^{\circ}\text{C}$  με 3-5% περίσσεια HCl. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως στήλες φουσελίων όπου το HCl και η ολεφίνη διοχετεύονται μέσω των υγρών προϊόντων. Στο υγρό προστίθεται και ο καταλύτης  $\text{MCl}_3$  υπό μορφή αιωρήματος. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι παρόμοιοι με αυτούς του σχήματος 8-6 που χρησιμοποιούνται στη χλωρίωση.

Μια από τις χρησιμότερες αντιδράσεις υδροχλωρίωσης ακόρεστων δεσμών είναι η προσθήκη HCl στο ακετυλένιο με προϊόν το βινυλοχλωρίδιο  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , πρώτη ύλη του πολυμερούς πολυ-βινυλοχλωριδίου (PVC).



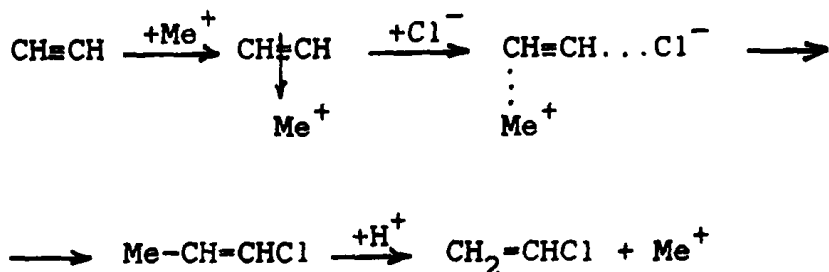
Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και η σταθερά ισορροπίας είναι  $K = 8 \cdot 10^4$  στους  $200^{\circ}\text{C}$  και  $K = 7 \cdot 10^2$  στους  $300^{\circ}\text{C}$ . Παραπροϊόν της αντίδρασης είναι το αιθυλο-διχλωρίδιο.

Καταλύτες της αντίδρασης είναι άλατα του χαλκού και του υδραργύρου και συγκεκριμένο  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ή  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Παρουσία  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  προωθεί την διαδικασία προς διμερισμό του ακετυλενίου σε βινυλο-ακετυλένιο  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ . Για να αποφευχθεί αυτή η αντίδραση πρέπει



να υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση HCl στο διάλυμα η ισχύς του οποίου ενισχύεται διαρκώς κατά την πρόοδο της διαδικασίας.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης πιστεύεται ότι περιλαμβάνει αλληλεπίδραση του τριπλού δεσμού με το μεταλλικό κατιόν και στην συνέχεια πρόσληψη ιόντος χλωρίου.



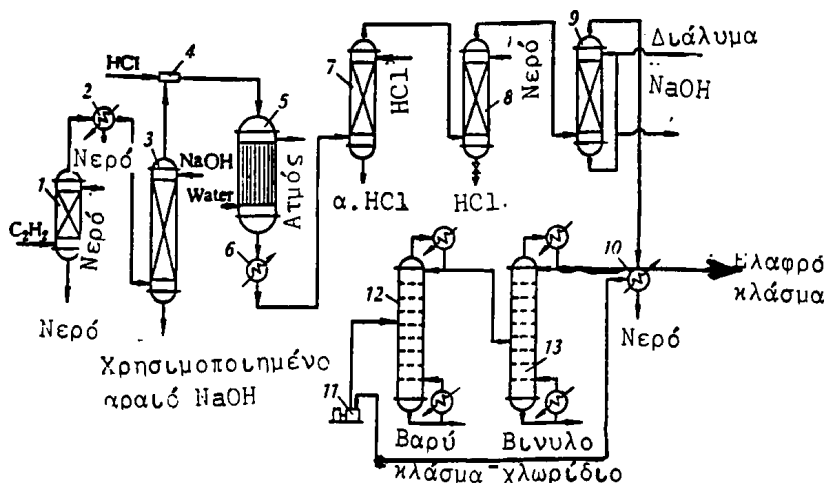
Η ταχύτητα της πορείας δίδεται από την σχέση:

$$R = k \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCl}}}{1 + kP_{\text{HCl}}}$$

Στο σχήμα 8-10 φαίνεται το διάγραμμα σύνθεσης βινυλοχλωριδίου. Ο αντιδραστήρας (5) περιέχει 10% καταλύτη Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> υποστηριγμένο σε ενεργό άνθρακα. Το HCl διοχετεύεται σε μικρή περίσσεια 5-10% σε σύγκριση με το ακετυλένιο η δε θερμοκρασία λειτουργίας είναι 160-200°C.

Το ακετυλένιο διοχετεύεται μέσω του δοχείου (1), που δρα σαν ασφάλεια πυρκαγιάς, στα συστήματα ξήρανσης (2) και (3) όπου απομακρύνεται η υγρασία με ψύξη με άλμη και απορόφηση με στερεό NaOH αντίστοιχα. Κατόπιν αναμιγνύεται με HCl στο αναμικτήρα (4) και το μίγμα οδηγείται στον αντιδραστήρα (5) που ρέει μέσα σε αυλούς που περιέχουν τον καταλύτη (C+10% Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ή Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης, οι αυλοί ψύχονται εξωτερικά με νερό παράγοντας ατμό. Ο βαθμός μετατροπής του ακετυλενίου στον αντιδραστήρα είναι 97-98%, τα δε προϊόντα περιέχουν 93% CH<sub>2</sub>=CHCl, 5% HCl, 0.5-1% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> και από 0.3% CH<sub>3</sub>CHO και CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl καθώς και ατμούς Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το μίγμα εξόδου αφού ψυχθεί (6) καθαρίζεται από τον Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> με διαδοχικές εκπλύσεις στις στήλες 7,8 και 9 με 20% HCl, H<sub>2</sub>O και διάλυμα NaOH αντίστοιχα. Το καθαρό αέριο κατόπιν ψύχεται (10) και συμπιέζεται στον συμπιεστή (11) σε 7-8 atm κατόπιν δε διαχωρίζεται στις στήλες κλασμάτωσης 12 και 13, όπου





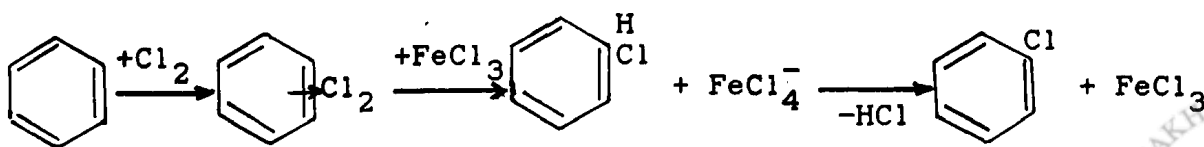
**Σχήμα 8-10:** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή βινυλοχλωρίου από υδροχλωρίωση του ακετυλενίου. 1- Ασφάλεια ανάφλεξης, 2,6,10- ψυκτήρες, 3- στήλη ξήρασης, 4- ανάμιξη, 5- αντιδραστήρας, 7,8,9- στήλες έκπλυσης, 11- συμπιεστής, 12,13- στήλες κλασμάτωσης.

πρώτα απομακρύνεται το βαρύ κλάσμα  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  και κατόπιν το ελαφρύτερο  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  και η  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , λαμβάνεται δε στο τέλος (στήλη 13) καθαρό βινυλοχλωρίδιο  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ .

Πάντως η παραπάνω τεχνολογία τείνει να αντικατασταθεί με άλλες μεθόδους σύνθεσης λιγότερο βλαβερές στο περιβάλλον (αποφυγή υδραργύρου) και βασιζόμενες σε φθηνότερες πρώτες ύλες όπως το  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

### 8.3.3. Αλογόνωση αρωματικού πυρήνα

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι δυνατόν να υποστούν υποκατάσταση του υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με αλογόνο, συνήθως χλώριο, χωρίς η αντίδραση να προχωρήσει σε κορεσμό του ακόρεστου δακτυλίου. Για να συμβεί αυτό χρησιμοποιούνται ως καταλύτες απρωτικά οξέα, το συνηθέστερο και φθηνότερο από τα οποία είναι ο  $\text{FeCl}_3$ . Η αντίδραση προχωρεί μέσω σχηματισμού π- και σ-συμπλόκου με το  $\text{Cl}_2$ .

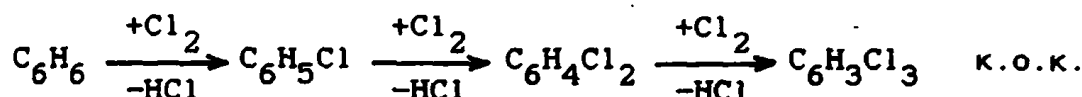


Η ταχύτητα της διεργασίας δίδεται από την σχέση:

$$R = k[\text{FeCl}_3][\text{ArH}][\text{Cl}_2]$$

Η επίδραση των υποκαταστατών του δακτυλίου εξαρτάται από την φύση της ομάδας. Έτσι ομάδες που δίδουν στον πυρήνα αρνητικό φορτίο όπως  $\text{CH}_3^-$  και  $\text{OH}^-$ , ενεργοποιούν την υποκατάσταση σε ορθο- και παρα-θέσεις. Αντίθετα δέκτες ηλεκτρονίων όπως  $\text{NO}_2^-$  κατευθύνουν την υποκατάσταση σε μέτα-θέση. Η επίδραση του αλογόνου είναι προς την ορθο- και παρα-θέση. Σημειωτέον ότι το τολουόλιο χλωριώνεται πιο γρήγορα από το βενζόλιο ενώ η φαινόλη χλωριώνεται ακόμη και απουσία καταλύτη.

Η διαδικασία προχωρεί μέσω διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων, όπως στην χλωρίωση των παραφινών:



Επομένως η σύσταση των διαφόρων προϊόντων χλωρίωσης, ανάλογα με τον λόγο  $\text{ArH}:\text{Cl}_2$  παρουσιάζει παρόμοια μορφή με αυτή του σχήματος 8-2 που αναφέρεται στις ολεφίνες.

Προϊόντα που λαμβάνονται από την αλογόνωση αρωματικών ενώσεων περιλαμβάνουν:

- Το χλωροβενζόλιο,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , που χρησιμεύει σαν διαλύτης και ενδιάμεσο στην οργανική σύνθεση. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του DDT.
- Το εξαχλωροβενζόλιο,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , που χρησιμεύει ως ζιζανιοκτόνιο.
- Το  $\text{Sonol}$ , χλωριωμένο δι-φαινόλιο με 4-5 άτομα χλωρίου που χρησιμεύει σαν πλαστικοποιητής, συντηρητικό ξύλου και υγρό πλήρωσης ηλεκτρικών μηχανημάτων.
- Η πενταχλωροφαινόλη σαν συντηρητικό του ξύλου. Πάντως πολλές από τις παραπάνω ενώσεις είναι ισχυρά τοξικά για τους οργανισμούς και υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί στη χρήση και στην απόρριψη υπολειμάτων αυτών στο περιβάλλον.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για τέτοιες διεργασίες είναι παρόμοιοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται για την χλωρίωση

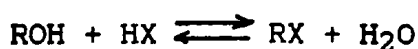


παραφινών (σχ.8-3).

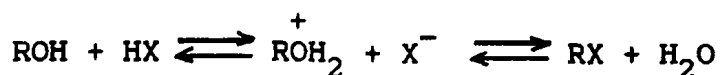
### 8.3.4. Αλογόνωση οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο

Μεταξύ των διαφόρων οξυγονούχων ή αζωτούχων οργανικών ενώσεων που δίδουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα κατόπιν αλογόνωσης, και πιο συγκεκριμένα χλωρίωσης, είναι οι αλκοόλες, οι αλδεύδες, οι κετόνες και τα οξέα καθώς και οι αμίνες.

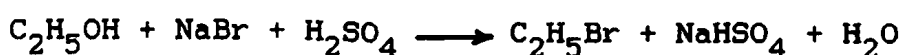
Οι αλκοόλες μπορούν να υποστούν αντικατάσταση αλκοολομάδας με αλογόνα σε αντιστρεπτή αντίδραση με HX



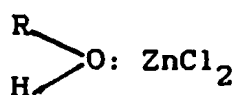
Για δευτεροταγείς, τριτοταγείς και ανώτερες αλκοόλες η αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί προς τα δεξιά απουσία καταλύτη με απλή απόσταξη του σχηματιζόμενου H<sub>2</sub>O. Ο μηχανισμός συνίσταται στην πρωτονίωση της αλκοόλης και κατόπιν πυρηνιόφιλη αντικατάσταση της ομάδας OH<sub>2</sub><sup>+</sup>



Για κατώτερες πρωτοταγείς αλκοόλες χρησιμοποιείται σαν καταλύτης το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που δρα ταυτόχρονα σαν αφυδατικό.



Στην υγρή φάση χρησιμοποιείται συχνά σαν καταλύτης κορεσμένο διάλυμα ZnCl<sub>2</sub> και στην αέρια φάση στερεός ZnCl<sub>2</sub> υποστηριγμένος σε πορώδες υλικό. Ο ZnCl<sub>2</sub> δρα σαν απρωτικό οξύ ενεργοποιώντας το μόριο:



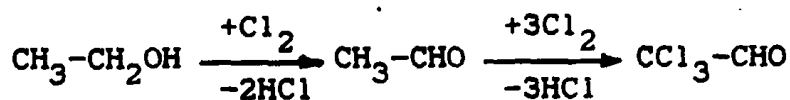
Το σημαντικότερο προϊόν που παράγεται με την μέθοδο αυτή είναι το μεθυλοχλωρίδιο CH<sub>3</sub>Cl. Η διαδικασία αντικατάστασης γίνεται στην αέρια φάση με καταλύτη ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> με 20-50% περίσσεια HCl σε T=





200-350°C.

Η διαδικασία χλωρίωσης της αλκοόλης προχωρεί πολλές φορές σε παραπέρα οξειδωση του μορίου προς αλδεύδες. Έτσι από την αιθανόλη λαμβάνεται η χλωράλη.



Τα πρώτα βήματα προχωρούν σχετικά γρήγορα ενώ τα τελευταία πιο αργά. Γι'αυτό η διαδικασία εκτελείται σε δύο στήλες φουσαλίδων όπου στην πρώτη γίνεται κυρίως η αντίδραση της αλκοολομάδας στην δε δεύτερη στήλη η αντίδραση αντικατάστασης των υδρογόνων του μεθυλίου από χλώριο. Οι ροή της αλκοόλης και του Cl<sub>2</sub> είναι κατ'αντιρροή. Η πρώτη στήλη λειτουργεί σε T=55-65°C η δε δεύτερη σε T=90°C.

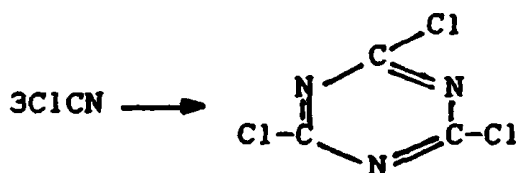
Το τριχλωροξικό οξύ, CCl<sub>3</sub>COOH, παράγεται από την οξειδωση της χλωράλης με πυκνό HNO<sub>3</sub>.



Το κυανοχλωρίδιο, ClCN, παράγεται από την χλωρίωση του HCN



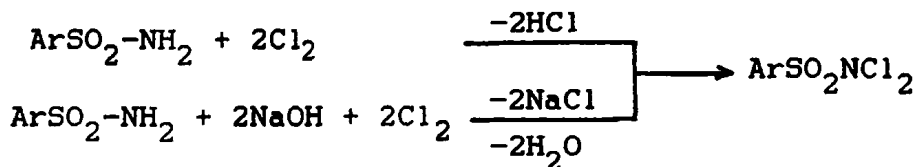
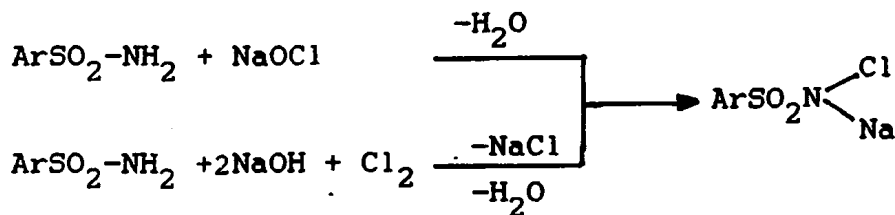
και πολυμεριζόμενο παρουσία οξέων σαν καταλυτών υφίσταται τριμερισμό σε κυανουρίνο-τριχλωρίδιο.



Η διαδικασία εκτελείται σε αυλωτούς αντιδραστήρες που περιέχουν ενεργό άνθρακα σαν καταλύτη σε T=400°C. Χρησιμοποιεί για την σύνθεση διαφόρων ζιζανιοκτόνων της σειράς των τριαζιτών (σιμαζίνη, προπαζίνη κλπ).

Τα αρωματικά σουλφαμίδια ArSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> είναι δυνατόν να υποστούν χλωρίωση με NaOCl προς χλωραμίνες.

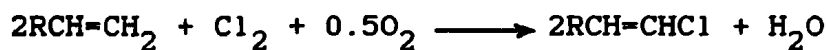
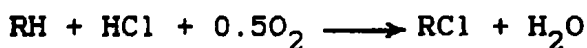




Οι χλωραμίνες βρίσκουν εφαρμογή σαν μέτριας δράση αποστειρωτικά.

#### 8.4. Διεργασίες χλωρίωσης συνοδευόμενες από διάσπαση ή οξειδωση

Οι αντιδράσεις που περιγράψαμε στα προηγούμενα είναι αρκετά γνωστές και εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα για παραγωγή διαφόρων προϊόντων. Μερικές όμως από αυτές τις τεχνολογίες τείνουν να αντικατασταθούν με νέες οι οποίες βασίζονται στην καταλυτική οξειδωτική χλωρίωση ή διάσπαση των προϊόντων χλωρίωσης. Έτσι π.χ. διάφοροι κορεσμένοι ή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποστούν κατ'ευθείαν μετασχηματισμό σε χλωρίδια σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

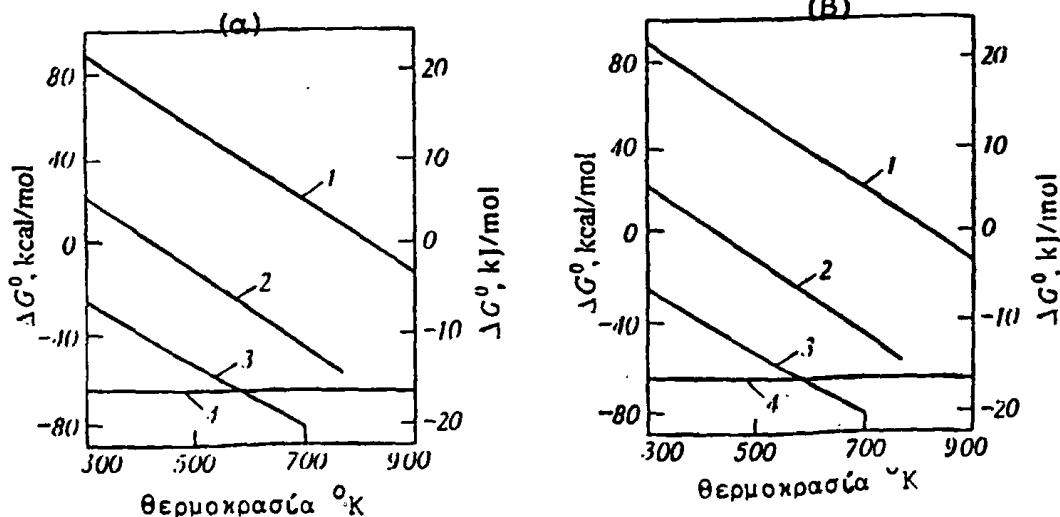
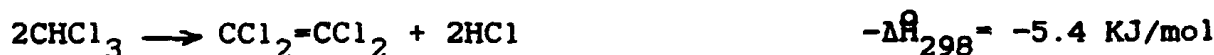
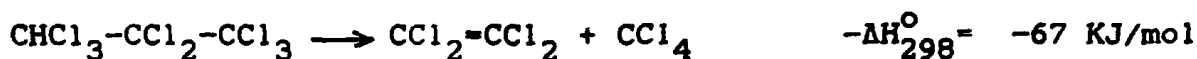
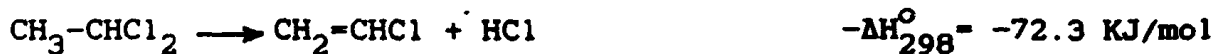


Τα πλεονεκτήματα της οξειδωτικής χλωρίωσης είναι: 1) Οικονομία στην χρήση αλάλαως NaOH που χρησιμοποιείται στην εξουδετέρωση του HCl. 2) Οικονομία στην χρήση Cl<sub>2</sub> αφού δεν σχηματίζεται το παραπροϊόν HCl το οποίο καταναλώνει την μισή ποσότητα χλωρίου. 3) Αντικατάσταση του περισσότερο δαπανηρού ακετυλενίου με φθηνότερο αιθυλένιο ή αιθάνιο. 4) Παραλαβή, μετά πλήρη χλωρίωση, χρήσιμων οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Η διαδικασία αυτή είναι ταυτόχρονα και η πρακτικότερη μέθοδος καταστροφής οργανοχλωριωμένων οργανικών ενώσεων. 5) Οικονομία χρημάτων επειδή, απαιτούνται μικρότερες



επενδύσεις κατά την εγκατάσταση της μονάδας.

Οι περισσότερες αντιδράσεις διάσπασης χλωριωμένων ενώσεων είναι ενδόθερμες, η δε ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G$  αυτών μειώνεται με την θερμοκρασία καθώς φαίνεται στο σχήμα 8-11.

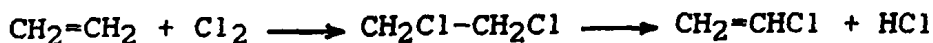


**Σχήμα 8-11:** Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G$ , από την θερμοκρασία. α) για τις ακόλουθες αντιδράσεις απουδροχλωρίωσης.  $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ ,  $\text{-tert-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \longrightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_8 + \text{HCl}$ ,  $3\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$  και β) για τις εξής αντιδράσεις αποχλωρίωσης ή διάσπασης  $1\text{-C}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$ ,  $2\text{-C}_3\text{Cl}_8 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{CCl}_4$ ,  $3\text{-2CHCl}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + 2\text{HCl}$   $4\text{-C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CCl}_4$ .

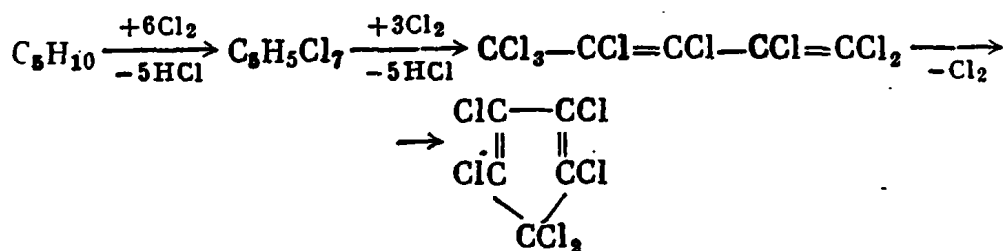


Προϊόντα που λαμβάνονται με αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν τα εξής:

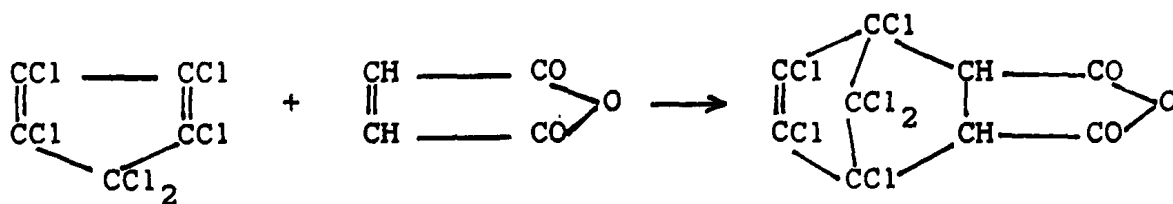
- Το βινυλιδενοχλωρίδιο,  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ . λαμβάνεται με αποβολή  $\text{HCl}$  από 1,1,2,τριχλωροαιθάνιο, χρησιμοποιείται δε σαν μονομερές.
- Το βινυλοχλωρίδιο,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . λαμβάνεται με αποβολή  $\text{HCl}$  από χλωριωμένο αιθυλένιο και είναι η πρώτη ύλη για το PVC.



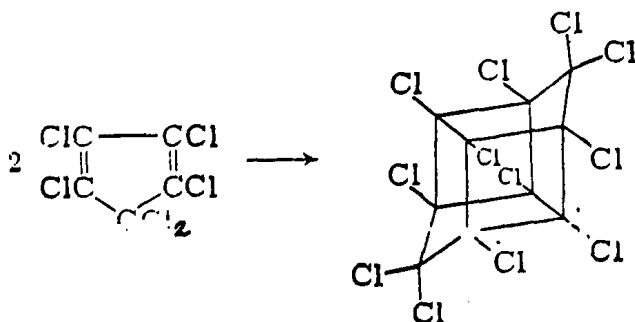
- Το εξαχλωροκυκλοπενταδιένιο,  $\text{C}_5\text{Cl}_6$ , λαμβάνεται σε δύο βήματα, μέσω χλωρίωσης του κυκλοπεντανίου ή του πεντανίου και στην συνέχεια κυκλοποίηση:



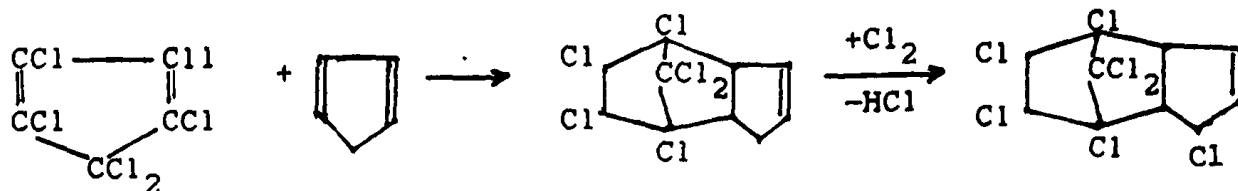
Συμπύκνωση αυτού με μηλεϊκό ανυδρίτη δίδει χλωρενδικό ανυδρίτη, μονομερές για αυτο-σβυνόμενα πολυμερή:



Διμερισμός δίδει μια ένωση ονομαζόμενη Myrex που χρησιμοποιείται σαν εντομοκτόνο, πλαστικοποιητής και σαν αντιπυρικό πρόσθετο σε πολυμερή.



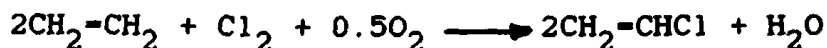
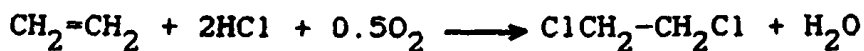
Από συμπύκνωση του εξαχλωρο-κυκλοεπταδιενίου με κυκλοπενταδιένιο λαμβάνεται το γνωστό εντομοκτόνο επταχλόο (heptachlor).



Από τις συνθέσεις οξειδωτικής χλωρίωσης θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στην σύνθεση του βινυλοχλωριδίου από αιθυλένιο.

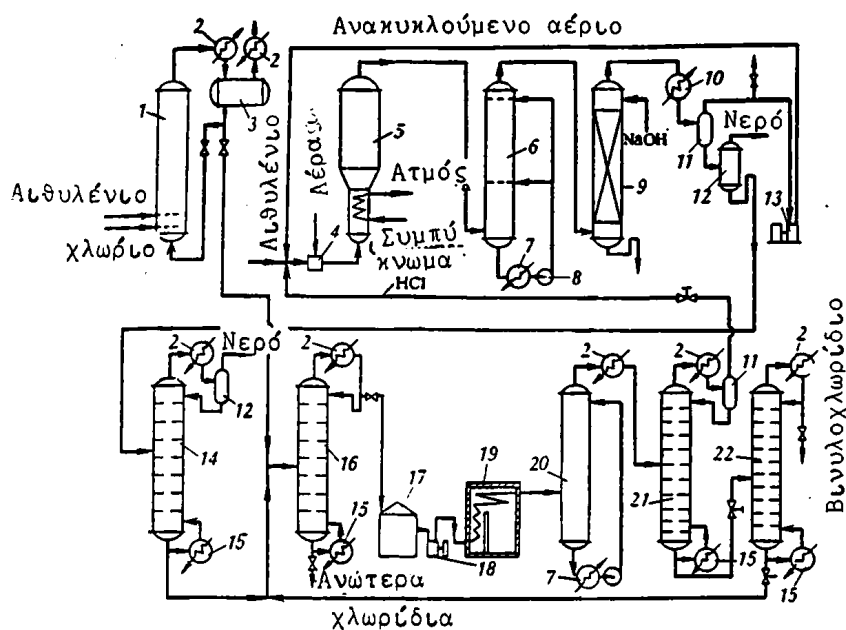
#### 8.4.1. Σύνθεση βινυλοχλωριδίου από αιθυλένιο

Η σπουδαιότερη από τις διαδικασίες οξειδωτικής χλωρίωσης είναι πιθανόν η σύνθεση του βινυλοχλωριδίου (VC) από αιθυλένιο. Το προϊόν αποτελεί την πρώτη ύλη για την σύνθεση του γνωστού PVC (πολυ-βινυλο-χλωρίδιο). Η διαδικασία σύνθεσης είναι συνδυασμός τριών βημάτων: (α) προσθήκη χλωρίου στο αιθυλένιο και λήψη 1,2 διχλωροαιθανίου, (β) θερμική απούδροχλωρίωση του 1,2 διχλωροαιθανίου προς βινυλοχλωρίδιο και (γ) οξειδωτική χλωρίωση του αιθυλενίου προς 1,2 διχλωροαιθάνιο με την βοήθεια του σχηματισθέντος HCl.



Σαν αποτέλεσμα δεν σχηματίζεται καθόλου HCl. Ταυτόχρονα αποφεύγεται η χρήση ακετυλενίου που είναι δαπανηρότερο και χρησιμοποιείται το αιθυλένιο που αποτελεί φθηνή πρώτη ύλη. Το διάγραμμα ροής μιας μονάδας σύνθεσης βινυλοχλωριδίου φαίνεται στο σχήμα 8-12.





**Σχήμα 8-12:** Διάγραμμα σύνθεσης βινυλοχλωριδίου με οξειδωτική χλωρίωση. 1- Μονάδα χλωρίωσης, 2- συμπυκνωτήρας-ψυκτήρας, 3- δοχείο συλλογής διχλωροαιθανίου, 4- αναμικτήρας, 5- αντιδραστήρας οξυχλωρίωσης, 6, 20- ψυκτήρες αναμίξεως, 7, 10- ψυκτήρες, 8- αντλία κυκλοφορίας, 9- πύργος έκπλυσης, 11, 12- διαχωριστήρες, 13- συμπιεστής, 14- μονάδες ξήρανσης, 15- βραστήρας, 16, 21, 22- στήλες κλασμάτωσης, 17- δοχείο αποθήκευσης, 18- αντλία, 19- αυλωτός φούρνος.

Η κατ'ευθείαν χλωρίωση του αιθυλενίου συμβάλει στην στήλη φουσαλιδων (1) (αντιδραστήρας χλωρίωσης). Η στήλη περιέχει καταλύτη  $FeCl_3$ . Η παραγόμενη θερμότητα εξατμίζει το διχλωροαιθάνιο το οποίο συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα (2) και συλλέγεται στο δοχείο (3). Μέρος του διχλωροαιθανίου επανέρχεται στην στήλη για να διατηρηθεί η θερμοκρασία σε κατάλληλα επίπεδα, το δε υπόλοιπο οδηγείται στην στήλη (16). Η οξυχλωρίωση συμβάλει στον αντιδραστήρα (5) σε συνθήκες ρευστοποιημένης κλίσης σε  $P= 5$  atm και  $T=260-280^{\circ}C$ . Στον αντιδραστήρα αυτόν διοχετεύονται  $CH_2=CH_2$ ,  $HCl$  και αέρας σε αναλογία που να αποκλείουν έκρηξη. Στον αντιδραστήρα η παραγόμενη θερμότητα παράγει ατμό. Το μίγμα προϊόντων ψύχεται στον ψυκτήρα (6) με μίγμα  $H_2O$ -διχλωροαιθανίου μέσω του ψυκτήρα (7). Από το μίγμα απομακρύνονται το  $HCl$  και το



CO<sub>2</sub> με έκπλυση με NaOH στην στήλη (9) και ακολούθως το μίγμα ψύχεται στον ψυκτήρα (10). Στον διαχωριστήρα (11) διαχωρίζονται τα αέρια C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> που επανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα (5) μέσω του συμπιεστή (13).

Το συμπύκνωμα από τον διαχωριστήρα (11) πηγαίνει σε έναν δεύτερο διαχωριστήρα (12) που το βαρύτερο διχλωροαιθάνιο διαχωρίζεται από το νερό το οποίο απομακρύνεται. Παρ'όλα αυτά το διχλωροαιθάνιο είναι κορεσμένο με H<sub>2</sub>O γι'αυτό οδηγείται στις στήλες ξήρανσης (14) όπου ξηραίνεται αζεοτροπικά. Στην στήλη είναι προσαρμοσμένος ο βραστήρας (15), ο συμπυκνωτήρας (2) και ο διαχωριστήρας (12).

Τα δύο ρεύματα του διχλωροαιθανίου που προέρχονται από την στήλη (1) και του αντιδραστήρα (5) καταλήγουν στην στήλη (16) όπου αποστάζει καθαρό διχλωροαιθάνιο και καταλήγει στο δοχείο (17).

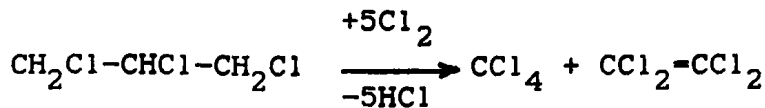
Η πυρόλυση του διχλωροαιθανίου προς βινυλοχλωρίδιο και HCl γίνεται στον αυλωτό φούρνο (19) σε P= 15-20 atm και T=500°C. Το μίγμα αερίων ψύχεται στον ψυκτήρα (20) με επανακυκλούμενο μίγμα (7) και κατόπιν με νερό (2). Κατόπιν περνάει από την στήλη κλασμάτωσης (2) εφοδιασμένη με ψυκτήρα (2) και διαχωριστήρα (11).

Το αέριο HCl διοχετεύεται ξανά στην οξυχλωρίωση το δε υγρό προϊόν της στήλης (21) είναι κυρίως βινυλοχλωρίδιο και μη μετατραπέν διχλωροαιθάνιο. Το μίγμά αυτό διαχωρίζεται στην στήλη (22) όπου λαμβάνεται βινυλοχλωρίδιο καθαρότητας 99.9% .

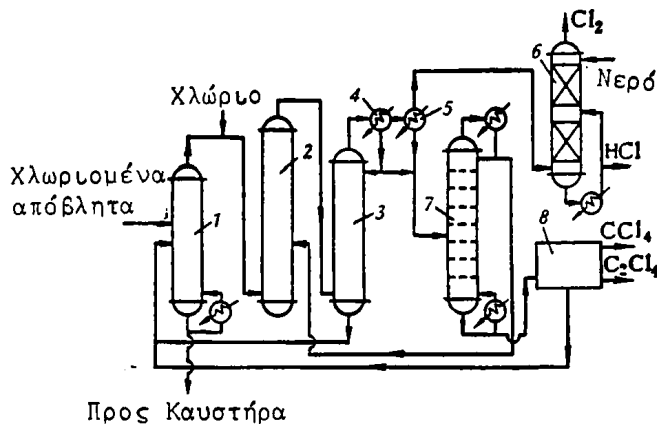
#### 8.4.2. Επεξεργασία καταστροφής οργανικών χλωροπαραγώγων

Κατά την σύνθεση οργανοχλωριωμένων ουσιών πολλές φορές προκύπτουν άχρηστα παραπροϊόντα για τα οποία καθίσταται επιτακτική η ανάγκη καταστροφής τους. Συχνά επίσης απαιτείται η καταστροφή υποβαθμισμένων ή αποβλήτων οργανοχλωριωμένων ουσιών. Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται έχουν σκοπό να μετατρέψουν όλο τον άνθρακα προς CO<sub>2</sub> και όλο το χλώριο προς HCl. Μια άλλη διαδικασία που συχνά εφαρμόζεται είναι αυτή της χλωρονόλυσης όπου ο χλωρούδρογονάνθρακας υφίσταται εξαντλητική χλωρίωση προς τετραχλω-ράνθρακα και διχλωροαιθυλένιο:





Μια τέτοια μονάδα φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 8-13.



**Σχήμα 8-13:** Μονάδα χλωρινόλυσης οργανοχλωριωμένων ουσιών προς  $\text{CCl}_4$  και  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ . 1- Εξατμιστήρας, 2- αντιδραστήρας, 3- στήλη ψύξης, 4,5- ψυκτήρες, 6- απορόφηση  $\text{HCl}$ , 7- στήλη εξουδετέρωσης, 8- στήλη απόσταξης.

Το μίγμα των προς καταστροφή χλωροενώσεων ή αποβλήτων οδηγείται στον εξατμιστήρα (1) όπου θερμαίνονται και εξατμίζονται, οδηγούμενα στον καυστήρα (2) αφού ενδιάμεσως εμπλουτισθούν με χλώριο σε περίσσεια 10-15% αυτού που απαιτείται για την στοιχειομετρική καύση. Ο αντιδραστήρας (2) περιέχει συνήθως χαλαζιακή άμμο σε ρευστοποίηση για πλήρη ανάδευση και εναλλαγή θερμότητας. Η ψύξη γίνεται με επανακύκλωση των προϊόντων στον αντιδραστήρα οπότε η θερμοκρασία διατηρείται σε 500-600°C. Τα θερμά προϊόντα μετά τον αντιδραστήρα (2) οδηγούνται στην στήλη ψύξης (3) και ψύχονται σε 150-200°C με ψυκτήρα ύδατος (4). Τα βαρέα προϊόντα ατελούς χλωρίωσης επανέρχονται στον εξατμιστήρα (1), τα δε ελαφρά μόρια ψύχονται ακόμα περισσότερο στον ψυκτήρα 5 και αφού διαχωρισθούν από το συμπύκνωμα διοχετεύονται στην στήλη (6) όπου το σχηματισθέν  $\text{HCl}$  απορροφάται σε νερό δίδοντας προϊόν 30%  $\text{HCl}$ .

Τα συμπυκνώματα από τους ψυκτήρες (4) και (5) οδηγούνται





στην στήλη (7) όπου το HCl και το Cl<sub>2</sub> μαζί με ποσότητα χλωριωμένων ουσιών αποστάζουν και επανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα (2) για ψύξη. Τα υγρά προϊόντα από την στήλη (7) υφίστανται απόσταξη και διαχωρισμό σε CCl<sub>4</sub> και C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ο χρόνος επαφής που απαιτείται για την πλήρη χλωρίωση εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου και φθάνει συχνά έως 20 min.

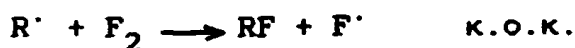
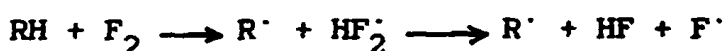
### 8.5. Διεργασίες φθορίωσης

Οι διεργασίες φθορίωσης παρουσιάζουν διαφορετική τεχνολογία σε σύγκριση με τις άλλες αλογονώσεις και γι' αυτό εξετάζονται χωριστά. Η φθορίωση οργανικών μορίων μπορεί να γίνει:

α. Με επίδραση φθορίου από φθορίδια μετάλλων υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας CoF<sub>3</sub>, AgF<sub>2</sub>.

β. Με επίδραση HF ή αλάτων φθορίου στα οποία όμως το μέταλλο βρίσκεται σε κανονική βαθμίδα οξείδωσης (AgF, HgF<sub>2</sub>, SbF<sub>3</sub>).

Γενικά η κατευθείαν δράση του φθορίου στα οργανικά μόρια προκαλεί πλήρη φθορίωση με έντονη αποβολή θερμότητας και πλήρη μετατροπή αυτών σε αιθάλη και CF<sub>4</sub>. Για να ελεγχθεί η αντίδραση το αντιδρόν μίγμα αραιώνεται εκτός ορίων έκρηξης με αδρανές άζωτο. Για την έναρξη της αντίδρασης δεν απαιτείται προσθήκη ριζών και όλη η διαδικασία προχωρεί με αλυσωτό τρόπο:



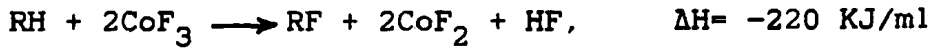
Οι τεχνολογίες φθορίωσης διακρίνονται συνήθως σε αυτές που γίνονται με την χρήση F<sub>2</sub> και αυτές που γίνονται με HF.

Καταλυτική φθορίωση με F<sub>2</sub>. Σ' αυτήν μίγμα F<sub>2</sub> και RH+N<sub>2</sub> διοχετεύεται σε ένα δοχείο πληρωμένο με επαργυρωμένα ρηνίσματα χαλκού. Ο χαλκός λόγω της υψηλής του θερμικής αγωγιμότητας απάγει την παραγόμενη θερμότητα ο δε ενεργοποιημένος Ag μετατρέπεται σε AgF<sub>2</sub> που προσδίδει φθόριο στους υδρογονάνθρακες κατά βαθμιαίο τρόπο. Ταυτόχρονα συμβάλνει και κατ'ευθείαν φθορίωση με τελικό

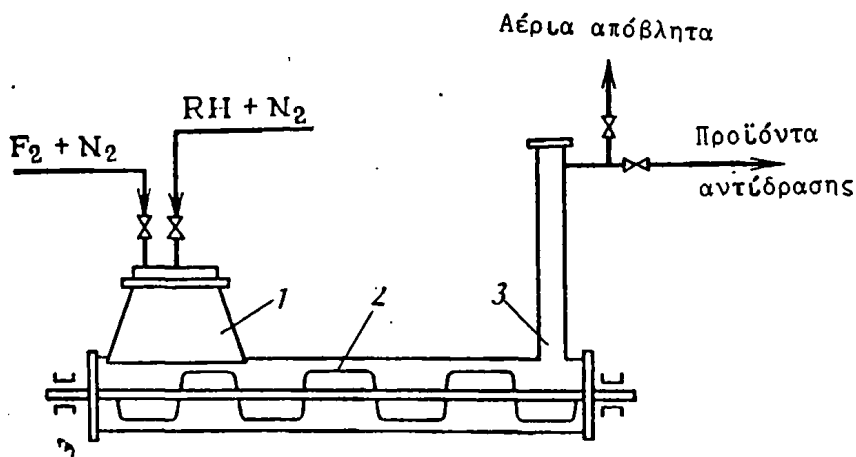


αποτέλεσμα 40-90% φθοριωμένο προϊόν.

Φθορίωση με μεταλλοφθορίδια. Η διαδικασία χρησιμοποιείται ευρέως και βασίζεται στην δράση φθοριδίων μετάλλων υψηλής βαθμίδας οξειδωσης ( $\text{CoF}_3$ ,  $\text{MnF}_4$ ) που αποδίδουν φθόριο στα οργανικά μόρια υφιστάμενα αναγωγή και στην συνέχεια οξειδώνονται με  $\text{F}_2$ .



Με τον τρόπο αυτό η ολική θερμότητα της διαδικασίας, που είναι 460 kJ/mol, διαχωρίζεται σε δύο βήματα και ελέγχεται καλύτερα. Η μονάδα αντίδρασης φαίνεται στο σχήμα 8-14. Ατμοί του οργανικού μορίου αραιωμένοι 5-10 φορές με περίσσεια  $\text{N}_2$  διοχετεύονται στο δοχείο αντίδρασης. Αυτό είναι ένας οριζόντιος ατσάλινος σωλήνας γεμάτος κατά το ήμισυ με άλατα τριφθοριούχου κοβαλτίου αναδεύεται δε με έναν περιστροφικό κοχλία που περιστρέφεται με 20 rpm. Η αντίδραση προχωρεί έως ότου 50% του  $\text{CoF}_3$  μετατραπεί σε  $\text{CoF}_2$ .



Σχήμα 8-14: Αντιδραστήρας φθορίωσης μέσω μεταλλοφθοριδίων. 1- Τροφοδοσία, 2- ατέρμονας κοχλίας περιστροφικής ανάμιξης, 3- απαγωγή προϊόντων.

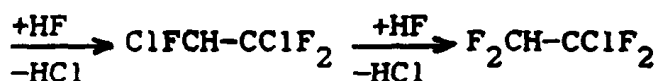
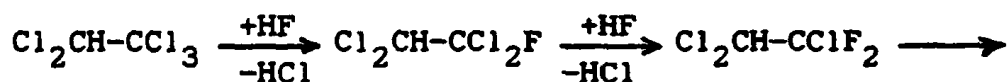
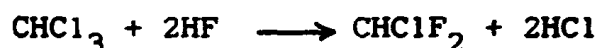
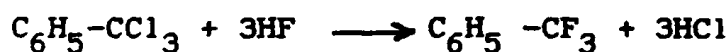
Η θερμοκρασία στην είσοδο είναι 150-200° στην δε έξοδο 300-380°. Ο χρόνος επαφής κυμαίνεται από 2-3 min. Όταν η μετατροπή



του  $\text{CoF}_3$  φθάσει 50% διακόπτεται η ροή του  $\text{RH}$  και  $\text{N}_2$  και διοχετεύεται μόνο  $\text{N}_2$  που ωθεί τα προϊόντα στην έξοδο. Κατόπιν το  $\text{CoF}_2$  αναγεννάται προς  $\text{CoF}_3$  με ροή μίγματος  $\text{F}_2 + \text{N}_2$  σε  $T = 250^\circ\text{C}$ . Ο αντιδραστήρας εμψύσεται ξανά με  $\text{N}_2$  για να απομακρυνθούν υπολείμματα  $\text{F}_2$  και κατόπιν αρχίζει η διοχέτευση  $\text{RH} + \text{N}_2$ . Με άλλα λόγια ο αντιδραστήρας λειτουργεί σαν διακοπτόμενης λειτουργίας σε δύο στάδια.

Ηλεκτροχημική φθορίωση. Η διαδικασία βασίζεται σε ηλεκτρόλυση ανύδρου  $\text{HF}$  οπότε ελευθερώνεται  $\text{F}_2$  που αντιδρά κατ'ευθείαν με τον προς φθορίωση υδρογονάνθρακα.

Φθορίωση με  $\text{HF}$ . Τα διάφορα οργανικά μόρια που φέρουν χλώριο ή άλλες δραστικές ομάδες μπορούν να υποστούν φθορίωση με επίδραση  $\text{HF}$ .



Η δραστηριότητα των χλωριωμένων οργανικών μορίων ακολουθεί την σειρά:



Δύο από τα γνωστότερα προϊόντα φθορίωσης είναι τα Freons και το Teflon. Τα Freon αποτελούν μία ομάδα πολυαλογωμένων με φθόριο και χλώριο παραγώγων του μεθανίου και του αιθανίου. Τα γνωστότερα από αυτά είναι:

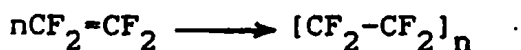
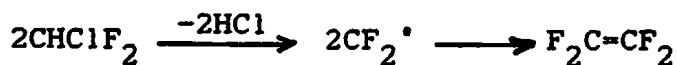
Freon-21	.	$\text{CHCl}_2\text{F}$	(σ.ζ. $-8.9^\circ\text{C}$ )
Freon-22	.	$\text{CHClF}_2$	(σ.ζ. $-40.9^\circ\text{C}$ )
Freon-23	.	$\text{CHF}_3$	(σ.ζ. $-82.2^\circ\text{C}$ )



Freon- 11	,	CCl <sub>3</sub> F	(σ.ζ. -23.7°C)
Freon- 12	,	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	(σ.ζ. -29.8°C)
Freon- 13	,	CClF <sub>3</sub>	(σ.ζ. -81.5°C)
Freon-113	,	CCl <sub>2</sub> F-CF <sub>2</sub> Cl	(σ.ζ. -47.5°C)
Freon-114	,	CClF <sub>2</sub> -CClF <sub>2</sub>	(σ.ζ. - 3.5°C)
Freon-115	,	CClF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	(σ.ζ. -38.0°C)

Η σύνθεσή τους βασίζεται στην επίδραση CCl<sub>4</sub> + F<sub>2</sub> και χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ψυκτικά μέσα σε ψυγεία, συσκευές κλιματισμού κλπ. Πάντως λόγω δυσμενών επιπτώσεων που έχουν στην ζώνη του όζοντος η παραγωγή τους θα μηδενισθεί στα επόμενα χρόνια.

Το Teflon είναι πολυμερισμένο φθοροαιθυλένιο [CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Παράγεται από τον πολυμερισμό του τετραφθοραιθυλενίου CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> που λαμβάνεται από το Freon-22.



Το Teflon έχει άριστη χημική σταθερότητα, είναι πολύ καλό μονωτικό και παρουσιάζει αρνητική επιφανειακή τάση, τείνει δηλαδή να αυξήσει την επιφάνειά του χωρίς κατανάλωση ενέργειας. Χρησιμοποιείται σε πολλές κοινές εφαρμογές όπως μονωτικές ταινίες, επίστρωση οικιακών συσκευών κλπ.



The following information was obtained from the records of the  
 Department of the Interior, Bureau of Land Management, and the  
 Bureau of Reclamation, regarding the land acquisition process  
 for the proposed project. The acquisition process was initiated  
 in 1962 and was completed in 1964. The total area  
 acquired was approximately 10,000 acres. The acquisition  
 was carried out through the purchase of private land and  
 the condemnation of public land. The acquisition was  
 carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945. The acquisition  
 was carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945. The acquisition  
 was carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945.

SCHIEF OF

1964

The following information was obtained from the records of the  
 Department of the Interior, Bureau of Land Management, and the  
 Bureau of Reclamation, regarding the land acquisition process  
 for the proposed project. The acquisition process was initiated  
 in 1962 and was completed in 1964. The total area  
 acquired was approximately 10,000 acres. The acquisition  
 was carried out through the purchase of private land and  
 the condemnation of public land. The acquisition was  
 carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945. The acquisition  
 was carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945. The acquisition  
 was carried out in accordance with the provisions of the  
 Federal Land Acquisition Act of 1945.

THE FOLLOWING INFORMATION

THE FOLLOWING INFORMATION WAS OBTAINED FROM THE RECORDS OF THE  
 DEPARTMENT OF THE INTERIOR, BUREAU OF LAND MANAGEMENT, AND THE  
 BUREAU OF RECLAMATION, REGARDING THE LAND ACQUISITION PROCESS  
 FOR THE PROPOSED PROJECT. THE ACQUISITION PROCESS WAS INITIATED  
 IN 1962 AND WAS COMPLETED IN 1964. THE TOTAL AREA ACQUIRED  
 WAS APPROXIMATELY 10,000 ACRES. THE ACQUISITION WAS CARRIED  
 OUT THROUGH THE PURCHASE OF PRIVATE LAND AND THE CONDEMNATION  
 OF PUBLIC LAND. THE ACQUISITION WAS CARRIED OUT IN ACCORDANCE  
 WITH THE PROVISIONS OF THE FEDERAL LAND ACQUISITION ACT OF 1945.

1964  
 1964  
 1964

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 9: ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ

### 9.1. Γενικά περί αλκυλίωσης

Με τον όρο αλκυλίωση εννοούμε την εισαγωγή αλκυλίου R σε οργανικά μόρια ή ανόργανες ενώσεις. Στην διαδικασίες αυτές περιλαμβάνονται και προϊόντα που προέρχονται μέσω α-οξειδίων καθώς και διάφορα παράγωγα βινυλίου που λαμβάνονται με προσθήκη σε ακετυλένιο. Αναλυτικότερα οι διεργασίες αλκυλίωσης κατατάσσονται είτε ανάλογα με το αλκυλιούμενο άτομο είτε ανάλογα με το είδος του αλκυλίου που υπεισέρχεται στο προϊόν.

### Κατάταξη ανάλογα με το αλκυλιούμενο άτομο

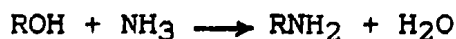
Αλκυλίωση σε άτομο άνθρακα: Η διαδικασία συνίσταται στην αντικατάσταση υδρογόνου δεσμευμένου σε άτομο άνθρακα με αλκύλιο. Τέτοια υποκατάσταση είναι δυνατή τόσο σε παραφίνες όσο και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (αντίδραση Friedel-Craft).



Αλκυλίωση σε άτομο οξυγόνου ή θείου: Στην περίπτωση αυτή το αλκύλιο δεσμεύεται με άτομο οξυγόνου ή θείου προσκολλημένου σε άνθρακα.

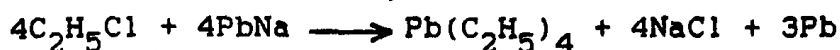
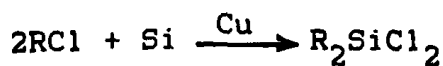


Αλκυλίωση σε άτομο αζώτου: Η μέθοδος αυτή είναι η συνηθέστερη μέθοδος σύνθεσης αμινών, ονομάζεται δε και αμμωνόλυση:



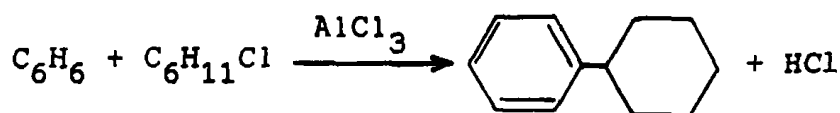
Αλκυλίωση ατόμων Si, Al και Pb: Η μέθοδος αλκυλίωσης τέτοιων ατόμων δίδει σημαντικότερα οργανομεταλλικά προϊόντα:



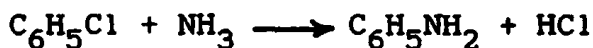


Κατάταξη ανάλογα με το είδος του αλκυλίου

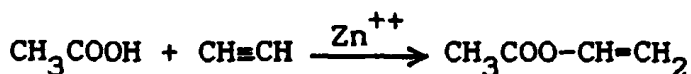
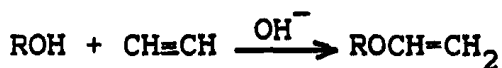
Κυκλοαλκυλίωση: Στην περίπτωση αυτή το εισαγόμενο αλκύλιο είναι κυκλική ομάδα:



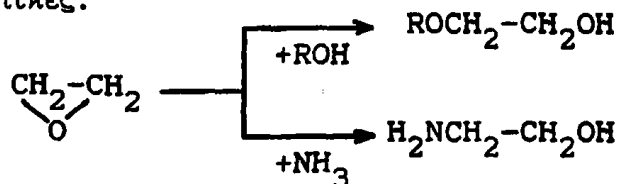
Αρυλίωση: Όταν η εισερχόμενη ομάδα είναι αρύλιο:



Βινυλίωση: Όταν η εισερχόμενη ομάδα είναι η βινυλομάδα. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει συνήθως με ακετυλένιο.



Οξυαλκυλίωση όταν το εισερχόμενο αλκύλιο είναι ενωμένο με οξυγόνο. Τέτοιες αντιδράσεις ολεφινικών οξειδίων με διάφορα μόρια είναι πολύ σημαντικές.



Παράγοντες και καταλύτες αλκυλίωσης

Οι χημικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν παράγοντες αλκυλίωσης διακρίνονται ανάλογα με τον χημικό δεσμό



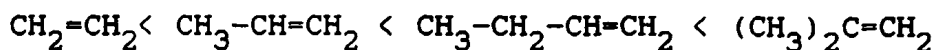
που διασπάται κατά την αλκυλίωση και είναι οι εξής:

- α. Ακόρεστες ενώσεις-ολεφίνες και ακετυλένιο.
- β. Χλωροπαράγωγα με δραστικό άτομο χλωρίου.
- γ. Αλκοόλες, εστέρες και αιθέρες όπου ο διασπώμενος δεσμός είναι C-O.

Οι ολεφίνες, όπως αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένιο κλπ. είναι πρωταρχικής σημασίας στις διεργασίες αλκυλίωσης κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους αυτών. Η δράση τους περιορίζεται σε αλκυλίωση ατόμου C και είναι λιγότερο δραστικές για αλκυλίωση O και N. Η γενική αντίδραση αλκυλίωσης με ολεφίνες προχωρεί μέσω σχηματισμού καρβονιόντος:

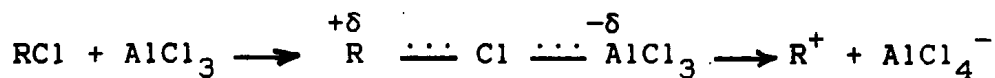


η δε δραστικότητά τους στην παραπάνω διαδικασία ακολουθεί την σειρά:

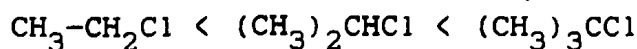


Τα χλωροπαράγωγα χρησιμοποιούνται ευρέως σαν αλκυλιωτικά μέσα για αλκυλίωση ατόμων C, O, N και S καθώς και στην σύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων. Η χρήση τους επιβάλλεται όταν δεν είναι δυνατή η αλκυλίωση με ολεφίνες. Η δράση των χλωροπαράγωγων ακολουθεί τριών ειδών μηχανισμούς.

Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη. Ο μηχανισμός αυτός συμβαίνει συνήθως κατά την αλκυλίωση ατόμων C.



Λόγω του μηχανισμού αυτού η δραστικότητα χλωροπαράγωγων εξαρτάται από την πολικότητα του δεσμού C-Cl, ή άλλως την σταθερότητα του σχηματιζομένου καρβοκατιόντος, που αυξάνει με το μήκος και τις διακλαδώσεις της αλυσού.

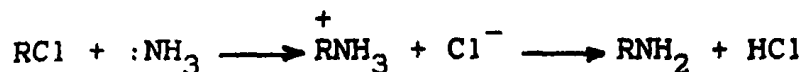


Πυρηνόφιλη αντικατάσταση. Ο μηχανισμός αυτός συμβαίνει συνήθως κατά την αλκυλίωση ατόμων O, N και S και είναι ανάλογος της

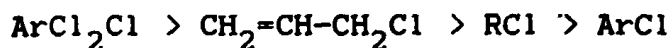




υδρόλυσης.

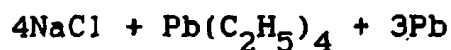
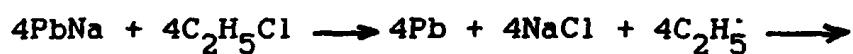


Η δραστηριότητα των χλωροπαραγώγων αυξάνεται με την ίδια σειρά που ακολουθεί η υδρόλυση:

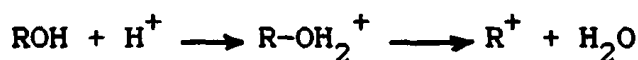


πρωτοταγές RCI > δευτεροταγές RCI > τριτοταγές RCI

Ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών παρατηρείται κυρίως σε διαδικασίες αλκυλίωσης που αφορούν κυρίως στην σύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων.



Οι αλκοόλες, οι αιθέρες και οι εστέρες χρησιμοποιούνται για αλκυλίωση ατόμων O, N και S. Στην κατηγορία των αιθέρων υπάρχουν και τα ολεφινικά οξείδια που αποτελούν τους εσωτερικούς αιθέρες του γλυκολών. Στις περιπτώσεις αυτές για να επιτευχθεί αλκυλίωση απαιτείται η χρήση όξινου καταλύτη:



#### Ενεργειακά χαρακτηριστικά αντιδράσεων αλκυλίωσης

Η θερμοχημική και θερμοδυναμική συμπεριφορά των αντιδράσεων αλκυλίωσης εξαρτάται από τον αλκυλιωτικό παράγοντα και τον δεσμό που διασπάται στην αλκυλιούμενη ένωση. Στον πίνακα 9.1 φαίνονται τα θερμοχημικά χαρακτηριστικά των αρωματικών τέτοιων αντιδράσεων.

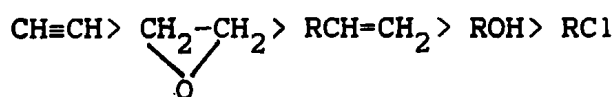
Από τον πίνακα προκύπτει ότι για τον ίδιο αλκυλιωτικό παράγοντα η θερμότητα αλκυλίωσης διαφέρει ανάλογα με το προς αλκυλίωση άτομο:



ενώ για διαφορετικούς αλκυλιωτικούς παράγοντες μεταβάλλεται με

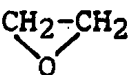


την σειρά:



Ο υψηλός θερμοτονισμός των αντιδράσεων με αιθυλενοξειδίο οφείλεται στην τάση του τριμελούς δακτυλίου ο οποίος τείνει να διασπασθεί και στο υψηλό θερμικό περιεχόμενο των ενώσεων με τριπλό δεσμό.

Πίνακας 9.1: θερμοχημικά χαρακτηριστικά των σημαντικότερων αντιδράσεων αλκυλίωσης.

Παράγοντας αλκυλίωσης	Διασπούμενος δεσμός	Θερμότητα αντίδρασης	
		kJ/mol	kcal/mol
RCH=CH <sub>2</sub>	Cαλειφ.-H	84-100	20-24
	Cαρωμ.-H	96-104	23-25
	O - H	50- 63	12-15
RCI	Cαρωμ.-H	34- 42	8-10
	O - H	-0	-0
	N - H	0- 25	0-25
ROH	O - H	0- 21	0- 5
	N - H	21- 42	5-10
	O - H	88-104	21-25
CH≡CH	O - H	100-117	24-28

### 9.2. Αλκυλίωση σε άτομο άνθρακα

Οι διεργασίες αλκυλίωσης ατόμων άνθρακα περιλαμβάνουν την αλκυλίωση αρωματικών και παραφινικών μορίων που έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία. Θα αναφερθούμε χωριστά στις δύο αυτές διαδικασίες.

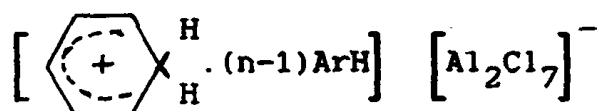


### 9.2.1. Αλκυλίωση αρωματικών μορίων

#### 9.2.1.1. Χημικές αρχές αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων

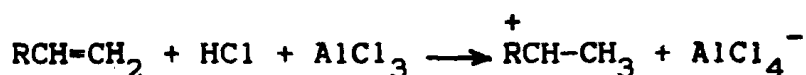
Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στην αλκυλίωση αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως βενζόλιο, τολουόλιο κλπ. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί μπορούν να αλκυλιωθούν με την επίδραση χλωροπαράγωγων και καταλύτη  $AlCl_3$ . Ο καταλύτης αυτός είναι εξαιρετικά εκλεκτικός για αλκυλίωση αρωματικών, αν πρόκειται όμως να αλκυλιωθούν ολεφίνες τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι όξινοι καταλύτες όπως  $H_2SO_4$ , άνυδρο  $HF$ ,  $BF_3$ , υποστηριγμένοι φωσφωρικοί καταλύτες, ζεόλιθοι καθώς και αρχιλλοπυριτικές ενώσεις. Η διεργασία λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση σε  $T=10-40^\circ C$ ,  $P=1-10$  atm ή στην αέρια φάση σε  $T=225-275^\circ C$  και  $P=20-60$  atm ανάλογα με τον καταλύτη και την τεχνολογία της μονάδας.

Πιστεύεται ότι το ενεργό σύμπλοκο είναι σχετικά πολύπλοκο και έχει την δομή:

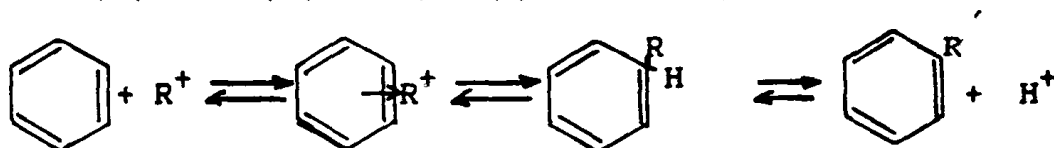


με  $n=6$  συνήθως.

Οι κυριότεροι αλκυλιωτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται είναι τα χλωροπαράγωγα και οι ολεφίνες. Στην τελευταία περίπτωση σχηματίζεται ισχυρώς πολωμένο καρβονιόν στο οποίο η αντίδραση προχωρεί ταχέως:

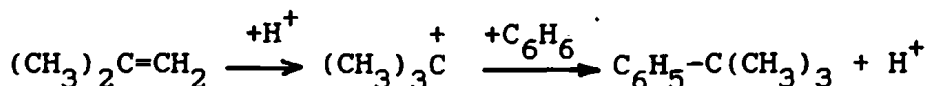
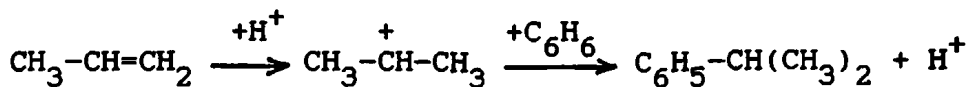
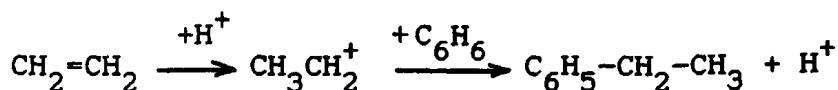


Με αρωματικά μόρια δημιουργείται π-σύμπλοκο.

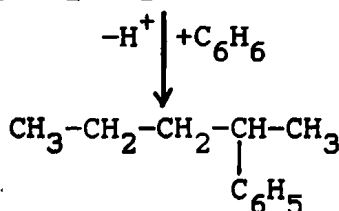
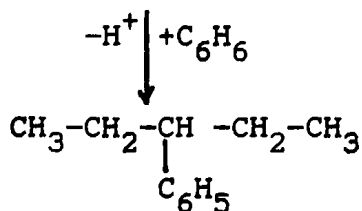
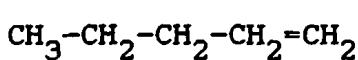
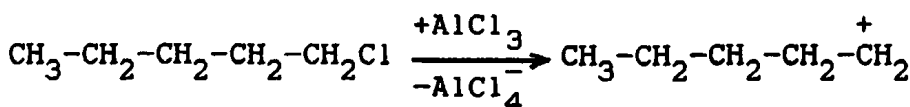


Η δομή της αλκυλομάδας στο προϊόν καθορίζεται από την σταθερότητα του ενδιάμεσου καρβονιόντος (τριτοταγές > δευτεροταγές > πρωτοταγές). Επομένως το αιθυλένιο θα δίδει μόνο αιθυλοβενζόλιο, το προπυλένιο ισο-προπυλοβενζόλιο και το ισοβουτύλενιο μόνο tert-βουτυλοβενζόλιο.

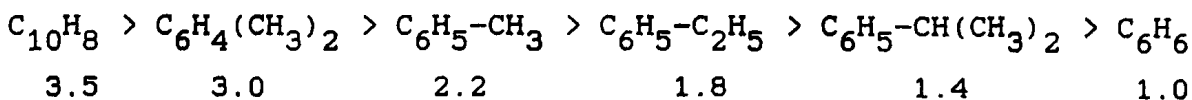




Κατά την χρήση ανώτερων χλωροπαραγώγων ή ολεφινών, το ενδιάμεσο καρβονιόν υφίσταται ισομερισμό προς τη σταθερότερη μορφή του και λαμβάνεται ο αντίστοιχος αλκυλιωμένος υδρογονάνθρακας.

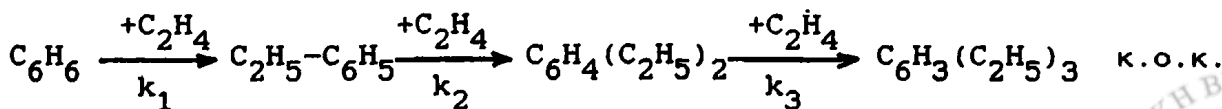


Παρουσία άλλων αλκυλιών στην δομή του αρωματικού μορίου η διαδικασία ενεργοποιείται σύμφωνα με την ακολουθία:



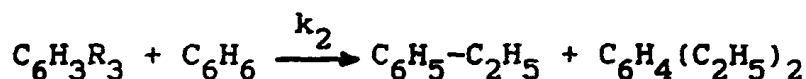
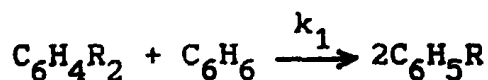
όπου η δραστηριότητα του βενζολίου έχει ληφθεί ως μονάδα.

Τα αρωματικά μόρια είναι δυνατό να υποστούν και διαδοχική αλκυλίωση σύμφωνα με το σχήμα:

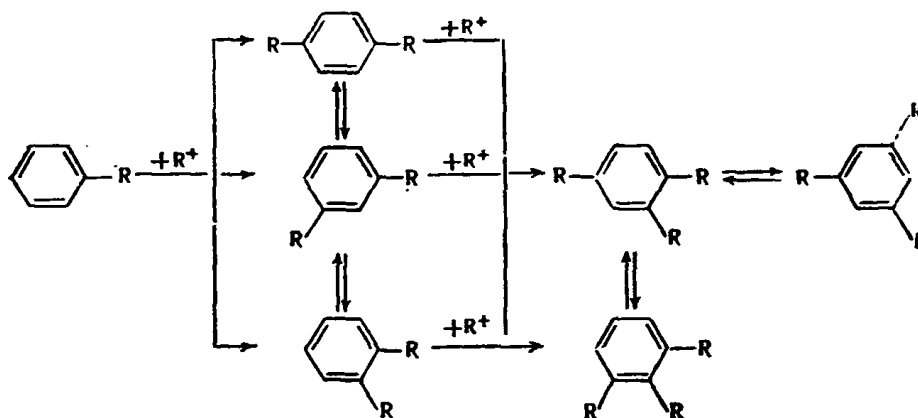


η δε αντίδραση προχωρεί έως τον σχηματισμό τετρα-ισοπροπυλο-βενζολίου. Κάθε βήμα είναι πρακτικά μη αντιστρεπτό.

Παρουσία ζεολιθών ή αρχιλλοपुरιτικών αλάτων όμως η αντίδραση εμφανίζεται αντιστρεπτή και συμβαίνει τρανσαλκυλίωση με ενδομοριακή μετάθεση:



Οι ίδιοι καταλύτες (ζεόλιθοι ή αρχιλλοपुरιτικά) χρησιμοποιούνται και για την ισομερίωση.



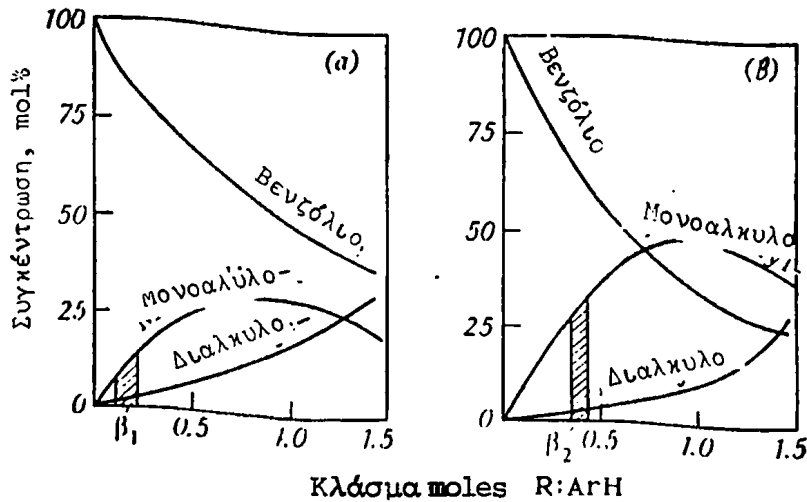
Η τάση μετατόπισης των αλκυλομάδων αυξάνει με την σειρά:



Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται η παραγωγή είτε μόνο- είτε δι-αλκυλιωμένων αρωματικών παραγώγων ή σύνθεση μίγματος με ορισμένη αναλογία. Αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να καλυφθούν ρυθμίζοντας το μίγμα της αντίδρασης  $R:ArH$  καθώς και τον καταλύτη ώστε να ληφθεί αντιστρεπτή, ή μή, πορεία όπως φαίνεται στο σχήμα 9-1.

Παράπλευρες αντιδράσεις περιλαμβάνουν συχνά πολυμερισμό και





Σχήμα 9-1: Εξάρτηση της σύστασης των προϊόντων αλκυλίωσης βενζολίου από τον λόγο ArH:R (α) για μη αντιστρεπτή και (β) αντιστρεπτή αλκυλίωση.

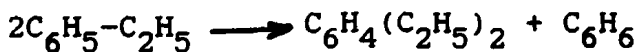
σχηματισμό μίγματος ανεπιθύμητων προϊόντων μικρού μοριακού βάρους.

9.2.1.2. Τεχνολογία αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων

Στα προϊόντα αλκυλίωσης ανήκουν μερικά πολύ σημαντικά μόρια, που με την σειρά τους είναι ενδιάμεσα άλλων συνθέσεων. Μερικά από αυτά είναι:

Το αιθυλοβενζόλιο,  $C_6H_5-C_2H_5$ , είναι άχρωμο υγρό με σ.ζ.  $136^{\circ}C$ . Παρουσιάζει έντονη βιομηχανική σημασία διότι μετατρέπεται στο στυρένιο, (στυρόλιο),  $C_6H_5-CH=CH_2$ , πολύ σημαντικό μονομερές και πρώτη ύλη για την σύνθεση του πολυστυρολίου (διογκωμένο πολυστυρόλιο-φελιζόλ).

Το διαιθυλοβενζόλιο,  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , το οποίο επίσης λαμβάνεται κατά τη σύνθεση του αιθυλοβενζολίου αλλά και κατά την τρανσαλκυλίωση αυτού:

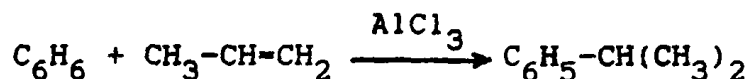


Με αφυδρογόνωση αυτού λαμβάνεται δι-βινυλοβενζόλιο που χρησιμοποιείται για παρασκευή συνθετικών ρητινών.

Το ισο-προπυλο-βενζόλιο,  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ , γνωστό και σαν κουμένιο,



λαμβάνεται με την επίδραση προπυλενίου σε βενζόλιο:

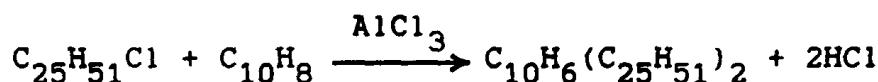


Σήμερα το κουμένιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρο-υπεροξειδίου αυτού,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-OOH}$  που διασπώμενο δίδει φαινόλη και ακετόνη.

Άλλα προϊόντα που λαμβάνονται με αλκυλίωση περιλαμβάνουν πλαστικοποιητές, λιπαντικά έλαια καθώς και πρόσθετα λιπαντικών.

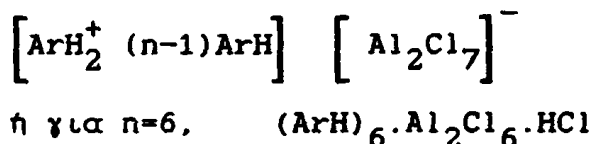
Τα λιπαντικά έλαια λαμβάνονται συνήθως με εισαγωγή 6-7 κατώτερων αλκυλομάδων στον πυρήνα του ναφθαλενίου ή 2-4 αλκυλομάδων αν το αλκύλιο έχει περισσότερα άτομα άνθρακα.

Τα διάφορα πρόσθετα ή ενισχυτικά των λιπαντικών ελαίων προστίθενται σ'αυτά για να μειώσουν το σημείο στάξεως. Ένα από τα αυτά το "paraflow" λαμβάνεται με αλκυλίωση ναφθαλινίου με εικοσιπεντάνιο:



Το χρησιμοποιούμενο βενζόλιο για αλκυλίωση πρέπει να περιέχει μειωμένα ποσά υγρασίας έως και 0.002-0.005%, πράγμα που επιτυγχάνεται με απόσταξη.

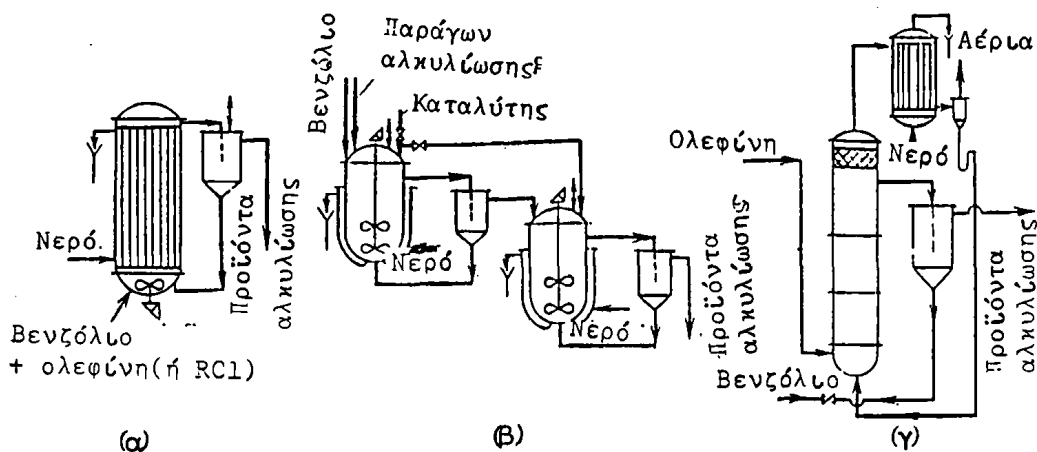
Ο καταλύτης προστίθεται στον αντιδραστήρα υπό μορφή συμπλόκου που παρασκευάζεται με ανάμειξη υπό ελαφρή θέρμανση  $\text{AlCl}_3$  και δι-αιθυλο-βενζολίου. Το σύμπλοκο έχει την δομή:



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε τέτοιες μονάδες παραγωγής φαίνονται στο σχήμα 9-2.

Εκτός από τις μονάδες του σχήματος 9-2 χρησιμοποιούνται ενίοτε και αντιδραστήρες διακοπτόμενης λειτουργίας με κατάλληλο σύστημα ψύξης. Ο αντιδραστήρας φορτίζεται με βενζόλιο και  $\text{AlCl}_3$  ή το καταλυτικό σύμπλοκο σε ποσό 10-20% της αντιδρώσας μάζας. Κατόπιν προστίθεται η ολεφίνη ή το χλωροπαράγωγο υπό ανάδευση ενώ





Σχήμα 9-2: Μονάδες αλκυλίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων με καταλύτη  $AlCl_3$ . α- αυλωτός αντιδραστήρας, β- συστοιχία αντιδραστήρων αναδευομένων δοχείων σε σειρά, γ- αντιδραστήρας τύπου στήλης.

η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

Από τον αντιδραστήρα διακοπτόμενης λειτουργίας είναι δυνατόν να μεταπηδήσουμε εύκολα στον αυλωτό αντιδραστήρα (σχήμα 9-2α). Το βενζόλιο, ή ολεφίνη και το καταλυτικό σύμπλοκο, το οποίο έχει διαχωριστεί στο δοχείο εξισορρόπησης, διοχετεύεται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα και ωθείται προς τα επάνω υπό μορφή γαλακτώματος με έναν ισχυρό αναδευτήρα. Το αντιδρόν γαλάκτωμα διέρχεται από αυλούς, εξωτερικά των οποίων ρέει νερό ψύξης, και οδηγείται από το επάνω μέρος του αντιδραστήρα στο δοχείο εξισορρόπησης όπου το αλκυλιωμένο κλάσμα οδηγείται στις μονάδες απόσταξης-καθαρισμού. Ο χρόνος παραμονής σε τέτοια συστήματα είναι τέτοιος που να επιτρέπει τον επιθυμητό βαθμό μετατροπής.

Μια άλλη μέθοδος παραγωγής είναι η συστοιχία αναδευομένων δοχείων σε σειρά (σχ.9-2β). Το πρώτο δοχείο τροφοδοτείται συνεχώς με το μίγμα βενζόλιο, αλκυλιωτικό μέσο και καταλύτη και λειτουργεί σε  $T=40-60^{\circ}C$ . Η υπερκχέλυση από το πρώτο δοχείο διοχετεύεται στο δεύτερο μέσω ενός διαχωριστήρα στον οποίο το σύμπλοκο διαχωρίζεται και επιστρέφει στο πρώτο δοχείο. Οι μονάδες αυτές προτιμούνται επειδή έτσι μειώνεται η απώλεια του αλκυλιωτικού μέσου με το προϊόν. Ο μέσος χρόνος παραμονής στο

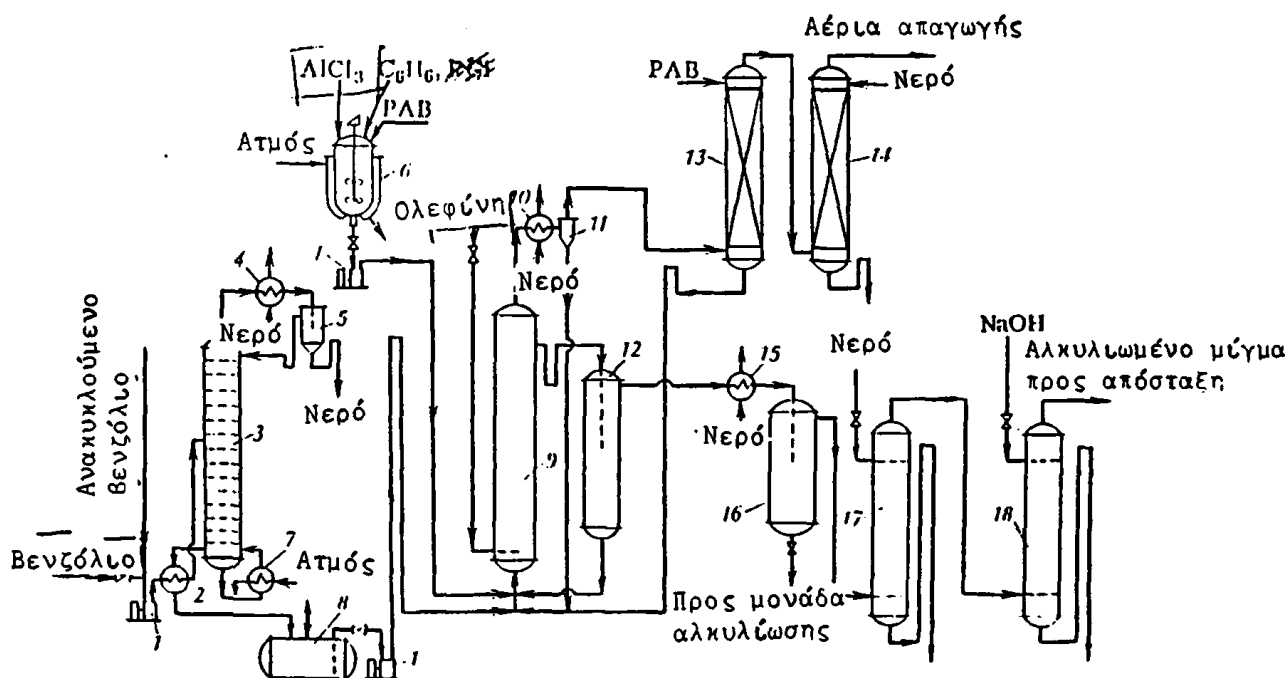




σύστημα είναι 50-60 λεπτά ανάλογα με την ισοροπία του συστήματος.

Τέλος η διαδικασία αλκυλίωσης μπορεί να γίνει και σε στήλες φουσαλίδων (σχ.9-2γ). Η στήλη τροφοδοτείται από το κάτω μέρος με βενζόλιο το αλκυλιωτικό μέσο (π.χ. ολεφίνη) και το σύμπλοκο  $AlCl_3$  (20-40% κ.ο.). Η ανάδευση προκαλείται από τις φουσαλίδες της ολεφίνης. Τα αέρια προϊόντα/αντιδρώντα επανακυκλώνονται από το επάνω μέρος της στήλης με ψυκτήρα, μια παράπλευρη δε υπερχειλίση οδηγεί σε διαχωριστήρα όπου το μιν βαρύτερο σύμπλοκο επανακυκλώνεται το δε αλκυλιωμένο προϊόν διοχετεύεται στην μονάδα καθαρισμού.

Μια ολοκληρωμένη μονάδα παραγωγής αιθυλο- ή προπυλο-βενζολλίου φαίνεται στο σχήμα 9-3.



**Σχήμα 9-3:** Διάγραμμα ροής μονάδας αλκυλίωσης βενζολλίου. 1- αντλίες, 2- θερμοεναλλάκτης, 3- στήλη αφύγρανσης βενζολλίου, 4,10- συμπυκνωτήρες, 5- διαχωριστήρας, 6- μονάδα σύνθεσης του καταλυτικού συμπλόκου, 7- βραστήρας, 8- συλλέκτης, 9- αντιδραστήρας αλκυλίωσης, 11- διαχωριστήρας αερίων, 12,16- διαχωριστήρες υγρών, 13- στήλη απορόφησης, 14- στήλη έκπλυσης, 15- ψυκτήρας, 17,18- στήλες έκπλυσης.

Η αρχική τροφοδοσία του βενζολλίου, μαζί με επανακυκλούμενο



βενζόλιο από το στάδιο διαχωρισμού, διοχετεύεται στην στήλη 3 όπου υφίσταται ξήρανση με αζεοτροπική απόσταξη. Το αζεοτροπικό απόσταγμα βενζολίου-νερού συμπυκνώνεται στον εξισοροποιητή 4 και διαχωρίζεται σε οργανική φάση που επιστρέφει στην στήλη 3 και νερό που επιστρέφει στον εξισοροποιητή 5. Το αφυγρασμένο βενζόλιο μέσω του θερμοεναλλάκτη 2 οδηγείται στο δοχείο-συλλέκτη 8 από όπου με την αντλία 1 διοχετεύεται στον αντιδραστήρα αλκυλίωσης 9. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται επίσης με σύμπλοκο που παρασκευάζεται στο δοχείο 6 με προσθήκη  $C_6H_6$ ,  $AlCl_3$  και πολυ-αλκυλο-βενζολίου (PAB) σε αναλογία 1:0,3:1 περίπου. Το δοχείο αυτό θερμαίνεται με ατμό το δε προϊόν μέσω της αντλίας 1 διοχετεύεται στον αντιδραστήρα 9.

Ο αντιδραστήρας εκτός από το ξηρό βενζόλιο και το σύμπλοκο τροφοδοτείται με ολεφίνη μέσω ρυθμιζόμενου ροομέτρου, λειτουργεί δε σαν ανερχόμενη στήλη φουσαλίδων. Στο επάνω μέρος φέρει ψυκτήρα νερού 10 για συμπύκνωση των ατμών καθώς και διαχωριστήρα 12 που υποδέχεται την υπερκχείλιση. Οι ατμοί μετά τον ψυκτήρα 10 περιέχουν αρκετό βενζόλιο το οποίο οδηγείται στην στήλη απορόφησης 13 όπου δεσμεύεται με PAB, τα δε αέρια αφού εκπλυθούν με νερό στην στήλη 14 για να απομακρυνθεί το  $HCl$  οδηγούνται στην ατμόσφαιρα.

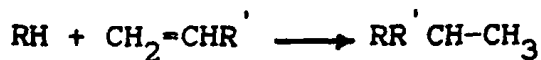
Τα προϊόντα της υπερκχείλισης στο διάγραμμα 12 περιέχουν μόνο-ή πολυ-αλκυλιωμένα βενζόλια, μια δε τυπική σύνθεση του μίγματος είναι 45-55%  $C_6H_5$ , 35-40%, μονο-αλκυλιωμένο βενζόλιο, 8-12% δι-αλκυλιωμένο βενζόλιο και -3% παραπροϊόντα, πρίσα κλπ. Το μίγμα αυτό ψύχεται στο ψυκτήρα 15 και οδηγείται στο δοχείο εξισορόπισης 16 όπου το βαρύτερο σύμπλοκο καταβυθίζεται και επανακυκλώνεται στον αντιδραστήρα. Κατόπιν για να απομακρυνθεί το  $HCl$  και ίχνη  $AlCl_3$  το οργανικό μίγμα εκπλύνεται διαδοχικά στις στήλες 17 και 18 με νερό και αλκάλια, το δε καθαρό οργανικό μίγμα οδηγείται στην μονάδα απόσταξης.

Η παραπάνω διαδικασία αλκυλίωσης που αναφέραμε μπορεί να εφαρμοσθεί σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες αλλά όχι σε φαινόλη  $ArOH$  επειδή το  $AlCl_3$  σχηματίζει με αυτήν αδρανή άλατα  $ArOAlCl_3$ . Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες οξέα Bronsted (δότες πρωτονίων) ή όξινοι στερεοί καταλύτες. Λεπτομέρειες για την τεχνολογία αλκυλίωσης φαινολών μπορεί να βρει ο αναγνώστης στην ειδική βιβλιογραφία.



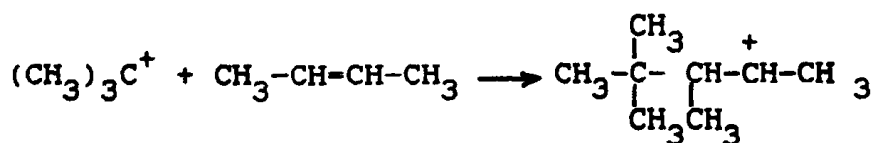
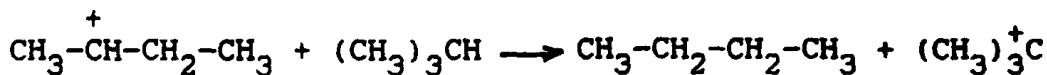
9.2.2. Αλκυλίωση παραφινών

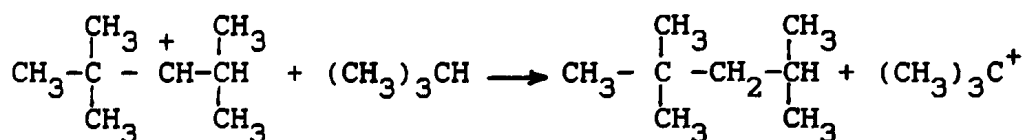
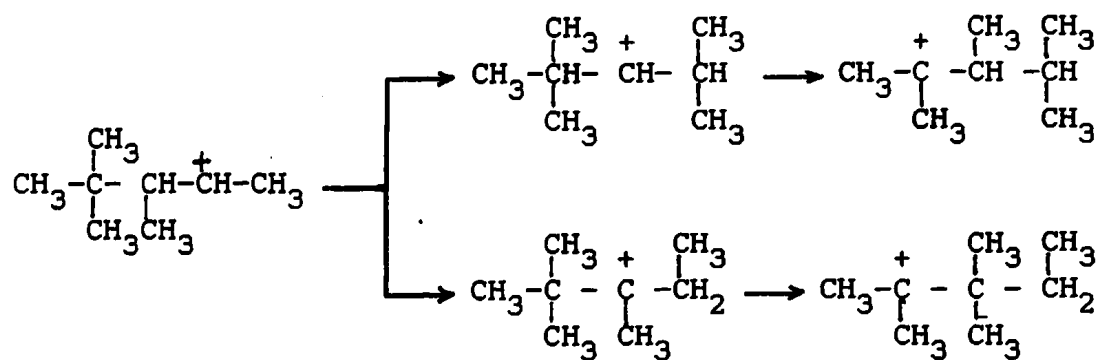
Η αλκυλίωση των παραφινών με ολεφίνες είναι μια διαδικασία αντίστροφη του cracking η οποία οδηγείται σε ισορροπία σε συνθήκες που λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



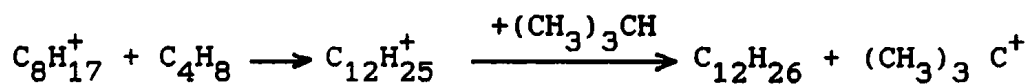
Οι θερμοδυναμικές σχέσεις (βλέπε κεφάλαιο για cracking) οδηγούν την αντίδραση αλκυλίωσης προς τα δεξιά με μείωση της θερμοκρασίας, και σε 100°C η ισορροπία είναι πρακτικά πλήρως μετατοπισμένη στα προϊόντα αλκυλίωσης. Ακριβώς σε τέτοιες συνθήκες λαμβάνει χώρα και η αλκυλίωση παραφινών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αλκυλίωσης είναι διάφορες όξινες ενώσεις  $AlCl_3$ ,  $HF$ ,  $H_2SO_4$ , ζεόλιθοι και αρχιλλοπυριτικές ενώσεις. Οι αλκυλιωτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται είναι το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το  $n-C_4H_8$  που αλκυλιώνει το ισοβουτάνιο προς ισοοκτάνιο  $C_8H_{18}$ , ένωση ιδιαίτερα σημαντική σαν συστατικό της βενζίνης.

Από τις παραφίνες μόνο αυτές με τριτοταγές άτομο άνθρακα υφίστανται καταλυτική αλκυλίωση. Η δομή των προϊόντων πάντως δεν αντιστοιχεί στην αναμενόμενη από τις αρχικές ενώσεις. Έτσι για παράδειγμα αντίδραση  $n$ -βουτυλενίου με ισοβουτάνιο δίδει μίγμα 2,2,4-, 2,3,4- και 2,3,3-τριμεθυλοπεντανίων, από τα οποία το πρώτο είναι ένωση αναφοράς με αριθμό οκτανίων ίσο προς 100. Τα διάφορα τελικά προϊόντα λαμβάνονται μέσω ισομερισμού των ενδιάμεσων όπως φαίνεται στην επόμενη ακολουθία αντιδράσεων:

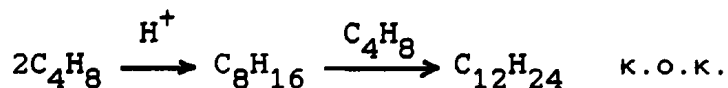




Το τελικά σχηματισθέν καρβονιόν μπορεί να υποστεί διαδοχική αντίδραση προώθησης προς μεγαλύτερα μόρια:



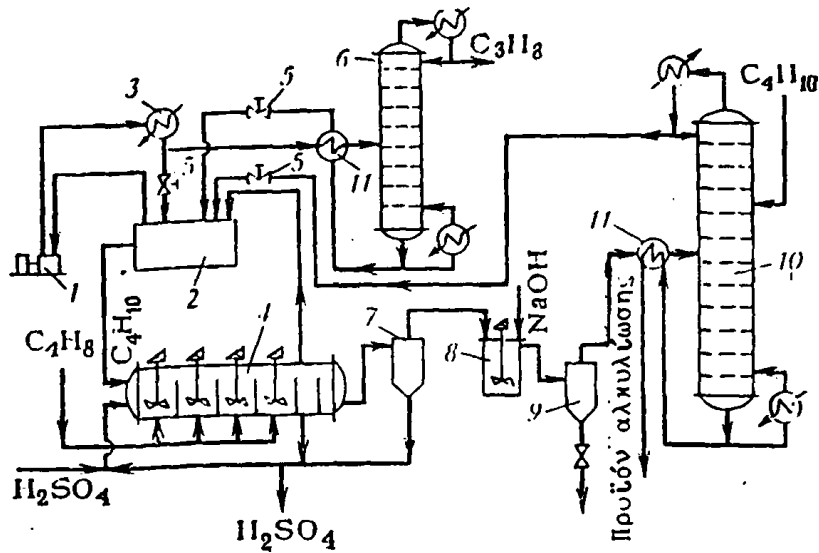
ή



Για να μειωθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις και να αυξηθεί η απόδοση του αλκυλιωμένου προϊόντος στη τροφοδοσία χρησιμοποιείται περίσσεια ισοπαραφίνης σε αναλογία ισοπαραφίνη: ολεφίνη= 4:1 έως 6:1. Η θερμοκρασία αλκυλίωσης εξαρτάται από την όξινη ισχύ του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Έτσι όταν χρησιμοποιείται  $\text{H}_2\text{SO}_4$  η αντίδραση γίνεται σε  $T= 0-10^\circ\text{C}$ , παρουσία  $\text{HF}$  σε  $T= 20-30^\circ\text{C}$  και με  $\text{AlCl}_3$  σε  $T= 50-60^\circ\text{C}$ .

Στο σχήμα 9-4 φαίνεται το τεχνολογικό διάγραμμα αλκυλίωσης ισοβουτανίου με n-βουτυλένιο. Το άνυδρο μίγμα είναι υδρογονάνθρακες και 98-100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  το οποίο γαλακτοματοποιείται με ισχυρή ανάδευση. Η κατανάλωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  φθάνει 5-7 kg ανά 100 lt αλκυλιωμένου προϊόντος. Το οξύ αραιώνεται από την υγρασία της τροφοδοσίας και όταν φθάσει 80-90% προστίθεται νέα τροφοδοσία για να αυξηθεί η ισχύς του.





**Σχήμα 9-4:** Διάγραμμα ροής για την αλκυλίωση του ισοβουτανίου με n-βουτυλένιο. 1- συμπιεστής, 2- δοχείο διαχωρισμού, 3- συμπυκνωτήρας, 4- αντιδραστήρας, 5- βαλβίδες εκτόνωσης, 6- μονάδα απομάκρυνσης προπανίου, 7,9- διαχωριστήρας, 8- μονάδα εξουδετέρωσης, 10- μονάδα απομάκρυνσης βουτανίου, 11- θερμοεναλλάκτης.

Η παραγόμενη θερμότητα στο δοχείο αντίδρασης απομακρύνεται είτε με εσωτερικό κύκλωμα αμμωνίας είτε με μερική εξάτμιση του ισοβουτανίου. Τέτοιο σύστημα ψύξης φαίνεται στη μονάδα του διαγράμματος 9-4.

Το υγρό ισο-βουτάνιο, μαζί με ανακυκλωμένο και νέο  $H_2SO_4$  εισάγονται στον αντιδραστήρα αλκυλίωσης 4. Ο αντιδραστήρας είναι χωρισμένος σε διαδοχικά τμήματα τα οποία τροφοδοτούνται με n-βουτένιο. Μέρος της περίσσειας του ισοβουτανίου εξατμίζεται για ψύξη του αντιδραστήρα και διοχετεύεται στο δοχείο 2 το οποίο είναι ταυτόχρονα αποδέκτης και διαχωριστήρας. Από το δοχείο αυτό το αέριο διοχετεύεται στον συμπιεστή 1 όπου συμπιέζεται σε  $p=6$  atm και συμπυκνώνεται στο ψυκτήρα ύδατος 3. Στην βαλβίδα εκτόνωσης 5 η πίεση μειώνεται σε  $P=2$  atm και μέρος του ισοβουτανίου ψύχεται περαιτέρω και συμπυκνώνεται στο δοχείο 2 από όπου οδηγείται στον αλκυλιωτήρα.

Το αέριο προπάνιο αποστάζει στην στήλη 6 και απομακρύνεται το δε υπόλοιπο επιστρέφει στο κύκλωμα μέσω της βαλβίδας εκτόνωσης



5. Το αλκυλιωμένο μίγμα αφού διέλθει από το τελευταίο τμήμα του αντιδραστήρα 4 περιέχει ισοβουτάνιο, οκτάνια, n-βουτυλένια και άλλους υδρογονάνθρακες. Οδηγείται δε στον διαχωριστήρα 7 όπου διαχωρίζεται από τα υπολείμματα του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> το οποίο επιστρέφει στον αντιδραστήρα αλκυλίωσης, ενισχυμένο με νέα φρέσκια τροφοδοσία. Το οργανικό στρώμα από τον διαχωριστήρα 7 εξουδετερώνεται με 10% NaOH στο δοχείο 8 και το σχηματισθέν γαλάκτωμα οδηγείται στον διαχωριστήρα 9. Το εξουδετερωμένο μίγμα των υδρογονανθράκων οδηγείται στην αποστακτική στήλη 10 όπου αποστάζει η περίσσεια του ισοβουτανίου. Αυτό συμπυκνώνεται υπό πίεση P=6 atm και ψύξη με νερό. Το διαχωριζόμενο ισοβουτάνιο από την κορυφή της στήλης οδηγείται στο δοχείο 2 ενώ το αλκυλιωμένο εμπορικό μίγμα απομακρύνεται από το κάτω μέρος της στήλης 10.

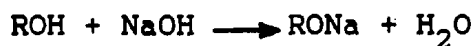
### 9.3. Αλκυλίωση σε άτομα οξυγόνου, θείου και αζώτου

#### 9.3.1. Αλκυλίωση σε άτομο οξυγόνου-Σύνθεση αιθέρων

Οι αλκυλίωσεις σε άτομα οξυγόνου οι οποίες έχουν βιομηχανική σημασία είναι:

- Η αλκυλίωση αλκοολών και φαινόλων με χλωροπαράγωγα.
- Η αλκυλίωση αλκοολών με ολεφίνες.

Η αλκυλίωση με χλωροπαράγωγα σε άτομο οξυγόνου είναι αντίδραση βραδεία και αντιστρεπτή, φέρεται δε εις πέρας παρουσία αλκάλειας. Σαν αποτέλεσμα λαμβάνονται τα αντίστοιχα αλκοξείδια τα οποία αντιδρούν με τα αλογονίδια.



Η ισορροπία της πρώτης αντίδρασης μετατοπίζεται στα δεξιά όσο ισχυρότερη είναι η οξύτητα του υδροξυπαραγωγού (φαινόλες > γλυκόλες > μονο-αλκοόλη). Ο δε μηχανισμός της δεύτερης αντίδρασης είναι μία πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

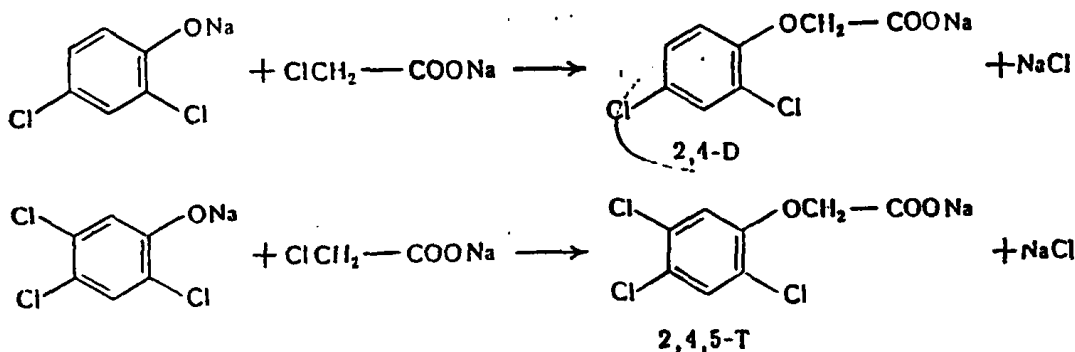


Η Ο-αλκυλίωση χρησιμεύει για την σύνθεση καρβοξυ-μεθυλοκυτταρίνης που παράγεται από θέρμανση αλκαλικής κυτταρίνης με μονο-χλωροξεϊκό νάτριο:

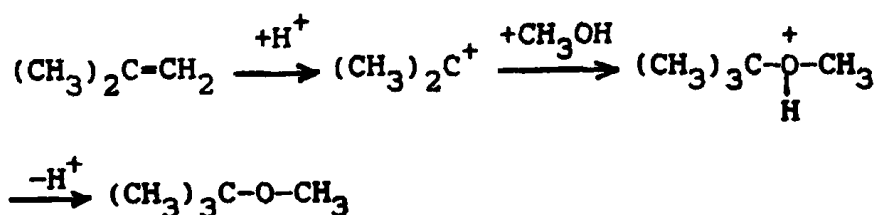


Το προϊόν χρησιμοποιείται για αύξηση του ιξώδους υδατικών διαλυμάτων και χρησιμοποιείται σαν συστατικό των απορυπαντικών εμποδίζοντας την επαναπόθεση των ρύπων στα υφάσματα.

Ένα άλλο προϊόν της Ο-αλκυλίωσης είναι η σύνθεση χλωροφαινοξυ-οξεϊκών οξέων που είναι ευρέως χρησιμοποιημένα ζιζανιοκτόνα. Τα πιο σπουδαία από αυτά είναι το 2,4-διχλωροφαινοξυ-οξεϊκό οξύ (2,4-D) και το 2,4,5-τριχλωροφαινοξυ-οξεϊκό οξύ (2,4,5-T).



Η Ο-αλκυλίωση με ολεφίνη εφαρμόζεται στην σύνθεση tert-βουτυλο-μεθυλο-αιθέρα ο οποίος είναι ένα υψηλών οκτανίων συστατικό της βενζίνης. Η σύνθεσή του συμβαίνει μέσω ισοβουτυλενίου και μεθανόλης.

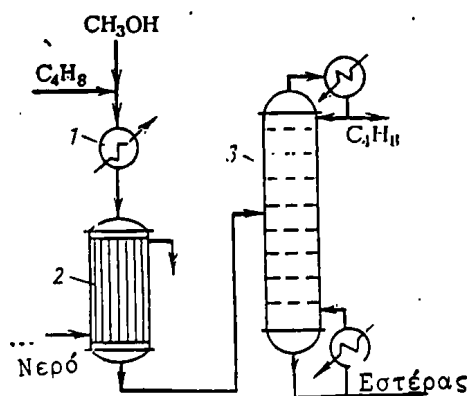


Η αντίδραση προχωρεί με αποβολή θερμότητας οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται στα δεξιά με αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας.

Οι δραστικότεροι καταλύτες είναι οι κατιοναταλλακτικές ρητίνες σε 100°C.

Ενα τεχνολογικό διάγραμμα μιας τέτοιας διεργασίας Ο-αλκυλίωσης μεθανόλης με βουτυλένιο φαίνεται στο σχήμα 9-5.

Το μίγμα τροφοδοσίας αποτελείται από μεθανόλη και βουτυλένιο τα οποία αναμιγνύονται στις κατάλληλες αναλογίες, συμπιέζονται και διοχετεύονται υπό θέρμανση στον αυλωτό αντιδραστήρα 2. Η κατιοναταλλακτική ρητίνη που δρα σαν καταλύτης βρίσκεται στους αυλούς του αντιδραστήρα και η παραχόμενη θερμότητα απομακρύνεται με ψυχρό νερό. Τα προϊόντα της αντίδρασης διοχετεύονται στην αποστακτική στήλη 3 όπου τα μη μετατραπέντα βουτυλένια αποστάζουν το δε σχηματισθέν βουτυλο-αίθυλο-αιθέρας παραλαμβάνεται από το κάτω μέρος της στήλης.



Σχήμα 9-5: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή tert-βουτυλο-μεθυλο-αιθέρα. 1- θερμαντήρας, 2- αντιδραστήρας, 3- αποστακτική στήλη.

### 9.3.2. Αλκυλίωση σε άτομο θείου-Σύνθεση μερκαπτανών

Η αλκυλίωση σε άτομο θείου μέσω χλωροπαραγώγων δίδει μερκαπτάνες:



Η αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή και μοιάζει με την αλκαλική

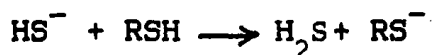




υδρόλυση χλωρο-παραγώγων. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο εξής:



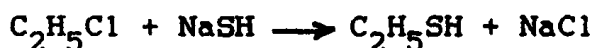
Οι προκύπτουσες μερκαπτάνες είναι ασθενέστερα οξέα από το H<sub>2</sub>S και υφίστανται αντίδραση ανταλλαγής:



Για να μειωθεί η παραγωγή θειαιθέρα χρησιμοποιείται περίσσεια NaSH.

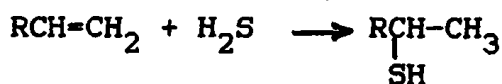
Η αντίδραση φέρεται εις πέρας σε διάλυμα C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH και T= 60-160°C οπότε απαιτείται αυξημένη πίεση για να διατηρείται η άνυδρη μάζα στην υγρή φάση. Η διαδικασία γίνεται σε αυτόκλειστα δοχεία με ασυνεχή λειτουργία.

Προϊόντα που λαμβάνονται με αυτή τη μέθοδο περιλαμβάνουν την αιθυλο-μερκαπτάνη.



που χρησιμοποιείται για την σύνθεση του εντομοκτόνου μερκαπτοφός. Ανώτερες μερκαπτάνες (C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>) χρησιμοποιούνται σαν τροποποιητές πολυμερισμού στην παραγωγή συνθετικού ελαστικού και στην σύνθεση μη ιονικών απορρυπαντικών.

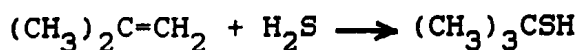
Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης μερκαπτανών είναι από ολεφίνη και υδρόθειο.



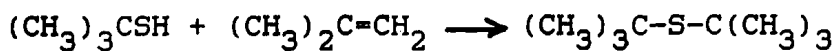
Η διαδικασία μπορεί να γίνει είτε καταλυτικά είτε μέσω αλυσωτής αντίδρασης ριζών. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται διάφορα οξέα (πρωτονικά οξέα, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αρχιλλοπυριτικά άλατα κλπ). Με χρήση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επί SiO<sub>2</sub> η διαδικασία γίνεται σε T= 100-150°C και P= 70 atm στην υγρή φάση. Η αντίδραση συμβαίνει σύμφωνα με τον



κανόνα του Markovnikov με προϊόν τριτοταγείς μερκαπτάνες.

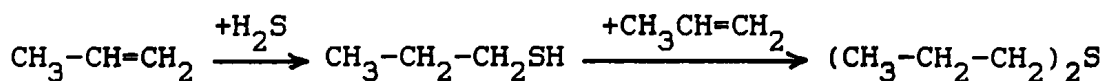


Παράπλευρες ή παράγωγες αντιδράσεις οδηγούν σε θειοαιθέρες:

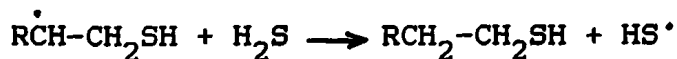
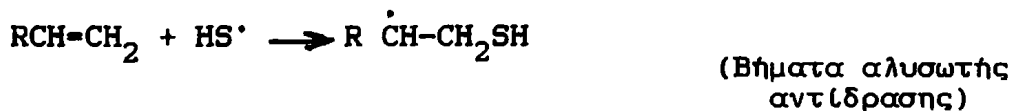


Βιομηχανικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η ισοδωδεκανική μερκαπτάνη  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  που χρησιμοποιείται σαν ρυθμιστής πολυμερισμού κατά την σύνθεση του τεχνητού ελαστικού.

Ο μηχανισμός προσθήκης του  $\text{H}_2\text{S}$  σε ολεφίνες μέσω ελευθέρων ριζών συμβαίνει στην υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου και με ακτινοβολία UV.



Η απόδοση της αντίδρασης φθάνει στο 90% σε χρόνο 5 min. Ο μηχανισμός είναι ο εξής:



### 9.3.3. Αλκυλίωση σε άτομο αζώτου - Σύνθεση αμινών

Η αμμωνία και οι αμίνες μπορούν να υποστούν αλκυλίωση στο άτομο αζώτου με χρήση χλωροπαραγώγων ή αλκοολών σαν μέσο αλκυλίωσης. Σε αντίθεση με άλλες αλκυλιώσεις, η χρήση ολεφινών δεν δίδει αμίνη αλλά νιτρίλια. Θα αναφερθούμε στις δύο μεθόδους αλκυλίωσης χωριστά.



9.3.3.1. Σύνθεση αμινών μέσω χλωροπαραγώγων

Οι αντιδράσεις χλωροπαραγώγων με αμμωνία και αμίνες στην αέρια φάση προχωρούν με έκλυση μικρού ποσού θερμότητας. Θερμοδυναμικοί δε υπολογισμοί δείχνουν ότι η αντίδραση στην αέρια πάντα φάση είναι αντιστεπτή. Λόγω όμως σχηματισμού εσωτερικού άλατος στην υγρή φάση



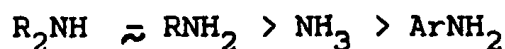
η αντίδραση γίνεται πρακτικά μη αντιστρεπτή με  $-\Delta H = 85-105$  kJ/mol. Η ταχύτητα της αντίδρασης περιγράφεται από κινητική 2ης τάξης:

$$R = k[RC1][NH_3]$$

ο δε μηχανισμός είναι τυπικά πυρηνόφιλη υποκατάσταση:



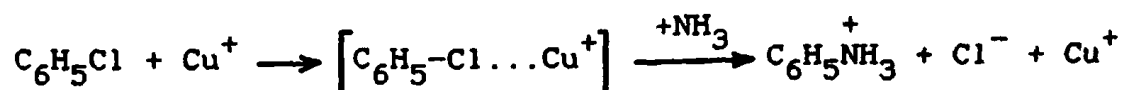
Η δραστηκότητα των διαφόρων αμινών μεταβάλλεται κατά την σειρά:



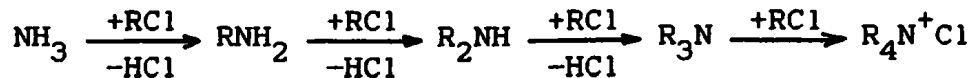
ο δε λόγος των ταχυτήτων είναι όπως οι αριθμοί 10:1:0.5. Η δραστηκότητα των διαφόρων χλωροπαραγώγων ακολουθεί την σειρά:



Για την αντίδραση του περισσότερο αδρανούς (ArCl) χρησιμοποιείται καταλύτης  $Cu_2Cl_2$  υπο μορφή αμμωνιακού άλατος που δρά με σχηματισμό ενδιάμεσου συμπλόκου



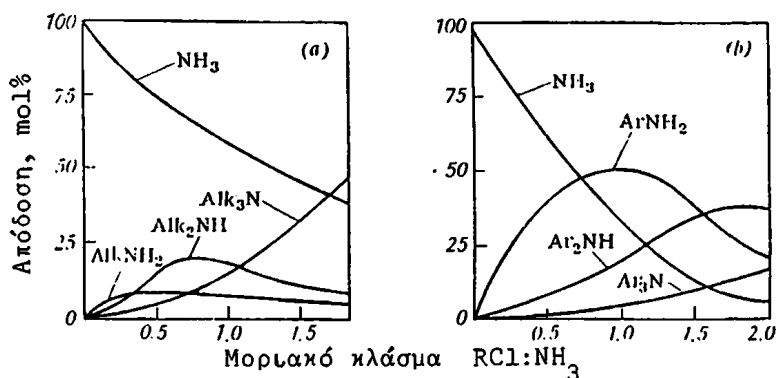
Ενα πολύ χαρακτηριστικό σημείο της αλκυλίωσης της αμμωνίας και των αμινών με χλωροπαράγωγα είναι οι παράλληλες και διαδοχικές αντιδράσεις που δίδουν προϊόντα με αυξημένο αριθμό αλκυλίων.



Στο σχήμα 9-6 φαίνεται η σύσταση του μίγματος των προϊόντων για διάφορες αναλογίες του μίγματος  $\text{RCl}:\text{NH}_3$  ή  $\text{ArCl}:\text{NH}_3$ .

Παρατηρούμε ότι για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή του μονο-αλκυλιωμένου προϊόντος  $\text{RNH}_2$  απαιτείται λόγος  $\text{RCl}:\text{NH}_3 < 0.5$  ενώ για το μονο-αρυλιωμένο προϊόν  $\text{ArNH}_2$  ο λόγος  $\text{ArCl}:\text{NH}_3$  πρέπει να είναι περίπου ίσος προς την μονάδα.

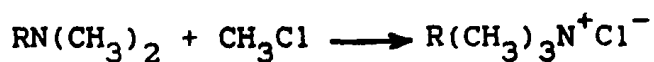
Χαρακτηριστικά προϊόντα που λαμβάνονται με τις παραπάνω αντιδράσεις περιλαμβάνουν την αιθυλενοδιαμίνη  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , που χρησιμοποιείται σαν επιβραδυντής της διάβρωσης μεταλλικών σωληνώσεων. Επίσης κατιονικά υλικά με επιφανειακή δράση που είναι



**Σχήμα 9-6:** Σύσταση προϊόντων αντίδρασης αλκυλίωσης από τον λόγο των αντιδρώντων  $\text{RCl}:\text{NH}_3$  ή  $\text{ArCl}:\text{NH}_3$ .

συνήθως τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα.



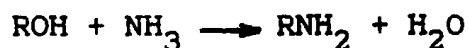


Σημαντικά προϊόντα επίσης είναι οι ανιοανταλλακτικές ρητίνες που λαμβάνονται μέσω χλωρομεθυλίωσης πολυμερών και στην συνέχεια αλκυλίωση με τριτοταγές άλας του αμμωνίου.

Η σύνθεση των αμινών μέσω χλωροπαραγώγων συμβαίνει είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Η απαιτούμενη θερμοκρασία εξαρτάται από την δραστηριότητα του χλωροπαραγωγού και κυμαίνεται από 50-150°C για αλειφατικά χλωροπαραγωγά και 200-210°C για το χλωροβενζόλιο. Η πίεση κυμαίνεται από 5-60 atm ανάλογα με το είδος των αντιδρώντων. Η διαδικασία εκτελείται συνήθως σε αυτόκλειστα δοχεία που φέρουν σύστημα θέρμανσης με μανδύα ατμού.

#### 9.3.3.2. Σύνθεση αμινών μέσω αλκοολών

Η αντίδραση αλκοολών με  $\text{NH}_3$  ή αμίνες



είναι εξώθερμη και πρακτικά μη αντιστρεπτή. Για παράδειγμα η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης  $\text{NH}_3$  με  $\text{CH}_3\text{OH}$  μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta G^\circ = -5.600 + 0.9T$$

Αντίθετα η αντίδραση  $\text{NH}_3$  με φαινόλες:

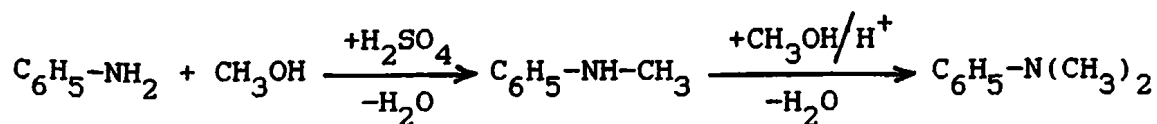


είναι αντίδραση με μικρότερο θερμοτονισμό και αντιστρεπτή με αύξηση της θερμοκρασίας

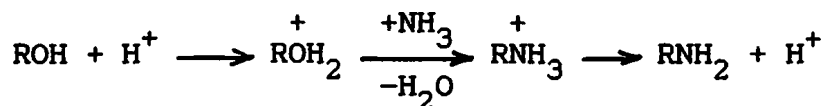
$$\Delta G^\circ = -3.300 + 6.7T$$

Στην μεγάλη πλειοψηφία τους και οι αλκοόλες αντιδρούν με  $\text{NH}_3$  παρουσία όξινων καταλυτών, συνήθως  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .





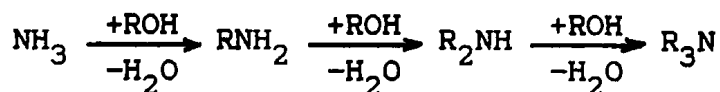
Όσο ανώτερη είναι η αλκοόλη τόσο περισσότερα παραπροϊόντα δημιουργούνται, συνήθως αιθέρες και ολεφίνες. Ετερογενείς όξινοι καταλύτες στις βιομηχανίες περιλαμβάνουν  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  και  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Οι αλκοόλες ενεργοποιούνται δια προσρόφησης στο ενεργό κέντρο των όξινων καταλυτών:



Οι ίδιοι καταλύτες όμως προκαλούν και αφυδάτωση των αλκοολών:



Όπως και στην σύνθεση με αλκυλαλογονίδια έτσι και εδώ είναι δυνατό να συμβαίνει διαδοχικά προσθήκη αλκυλίου με σχηματισμό μίγματος πρωτοταγών, δευτεροταγών, τριτοταγών, αμμωνιακών αλάτων.



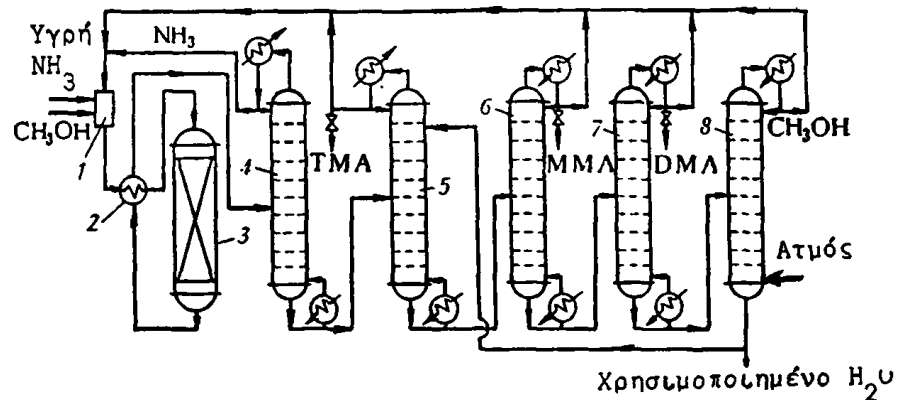
Ευρείας χρήσης προϊόντα που λαμβάνονται από σχετικές διεργασίες περιλαμβάνουν την μεθυλαμίνη  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , την διμεθυλαμίνη  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , την τριμεθυλαμίνη  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  και τις αντίστοιχες αιθυλαμίνες. Χρησιμοποιούνται σαν υγρά καύσιμα πυραύλων καθώς και στην οργανική σύνθεση για παραγωγή ρητινών, ζιζανιοκτόνων (σιμαζίνη) κλπ.

Η σύνθεση των αμινών φέρεται εις πέρας στην αέρια φάση σε  $T=380\text{-}450^\circ\text{C}$  και  $P=20\text{-}50\text{ atm}$ . Η αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση της παραγωγικότητας της μονάδας, μείωση του όγκου των αντιδραστήρων καθώς και μείωση της αφυδάτωσης των αλκοολών. Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  σε σταθερή



κλίση. Ο λόγος  $\text{NH}_3:\text{ROH}$  είναι συνήθως 4:1. Το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας φαίνεται στο σχήμα 9-7 και αφορά την σύνθεση μεθυλαμινών.

Μεθανόλη, αμμωνία και το ανακυκλωμένο υπόλειμα αναμιγνύονται σε  $P=20-50 \text{ atm}$  στο δοχείο 1 και το μίγμα οδηγείται μέσω του θερμοεναλλάκτη 2, όπου υφίσταται εξάτμιση, στο αντιδραστήρα 3. Τα θερμά προϊόντα θερμαίνουν τα αντιδρώντα και στην συνέχεια οδηγούνται στην συστοιχία των αποστακτικών στηλών 4,5,6,7 και 8 όπου αποστάζουν και διαχωρίζουν τα διάφορα συστατικά. Στην στήλη 5 αποστάζει η  $\text{NH}_3$  που δεν αντέδρασε η οποία οδηγείται στην επανακύκλωση. Το υπόλειμμα που είναι η μη πτητική τριμεθυλαμίνη (TMA) υφίσταται αποστακτική εκχύλιση με νερό. Οι άλλες δύο αμίνες μονοαιθυλαμίνη (MMA) και δι-μεθυλαμίνη (DMA) παρουσιάζουν διαφορετικά σ.ζ. ( $-6.8$  και  $7.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και αποστάζουν σε χωριστές



Σχήμα 9-7: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή μεθυλαμινών. 1- Δοχείο μίξης, 2- θερμοεναλλάκτης, 3- αντιδραστήρας, 4,5,6,7,8- στήλες απόσταξης.

στήλες 6 και 7. Τέλος στην στήλη 8 αποστάζει η  $\text{CH}_3\text{OH}$  που δεν δεσμεύθηκε. Η ολική απόδοση φθάνει 95% σε ολικές αμίνες.

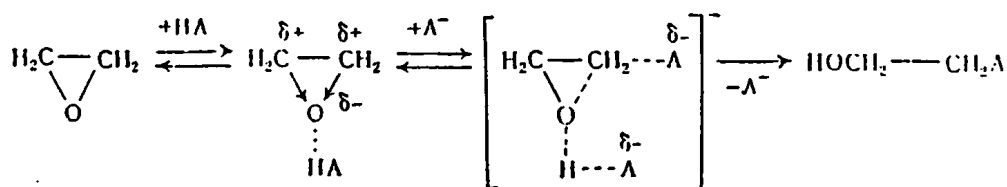
Για αιθυλαμίνες η διαδικασία είναι ίδια με την παρατήρηση ότι λόγω αισθητής διαφοράς στα σ.ζ.  $16.5, 55.9, 89.5^\circ\text{C}$ , για τα μονο-, δι- και τρι-παραγάγα, διευκολύνεται η απόσταξη.

#### 9.4. Αλκυλίωση μέσω α-οξειδίων

Τα α-οξείδια είναι πολύ χρήσιμα αντιδραστήρια για την



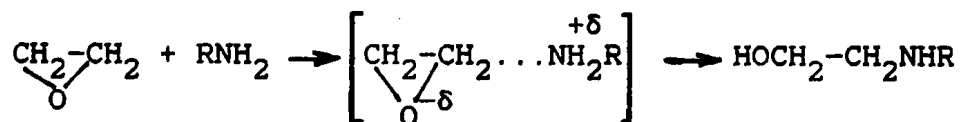
παραγωγή πολλών και ευρείας κατανάλωσης χημικών ενώσεων όπως η γλυκερίνη, οι γλυκόλες, οι αιθανολαμίνες, τα μη ιοντικά επιφανειοδραστικά κ.α. Η διαδικασία σύνθεσης τέτοιων παραγώγων μέσω α-οξειδίων ονομάζεται συχνά β-αιθοξυλίωση και προχωρεί με τον εξής μηχανισμό:



Θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στο χημισμό αλκυλίωσης μέσω α-οξειδίων.

#### 9.4.1. Χημικές αρχές σύνθεσης μέσω α-οξειδίων

Σύμφωνα με την γενική αντίδραση διάσπασης των α-οξειδίων τα αντιδραστήρια προσθήκης μπορεί να είναι του τύπου HA όπου  $\Lambda = \text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$  και  $\text{RCOO}^-$ . Οι νουκλεόφιλες αυτές ομάδες προστίθενται με επαρκή ταχύτητα σε  $T = 150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ , αν δε προστεθεί βάση σαν καταλύτης (νουκλεόφιλη κατάλυση) τότε η θερμοκρασία μειώνεται σε  $T = 80-120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Τέτοια είναι π.χ. η προσθήκη αμμωνίας ή αμινών:



Εάν το μίγμα όμως περιέχει νερό ή άλλο μόριο με ευκίνητο υδρογόνο η προσθήκη επιταχύνεται.

Η ταχύτητα των περισσότερων αντιδράσεων των α-οξειδίων είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του α-οξειδίου, του δότη πρωτονίων ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , HA κλπ) καθώς και του νουκλεόφιλου ( $\Lambda^-$ , HA,  $\text{R}_2\text{NH}$  κλπ). Δίδεται δε αυτή από μια σχετικά πολύπλοκη σχέση στην οποία λαμβάνεται υπ' όψη και όξινη δράση του προϊόντος.

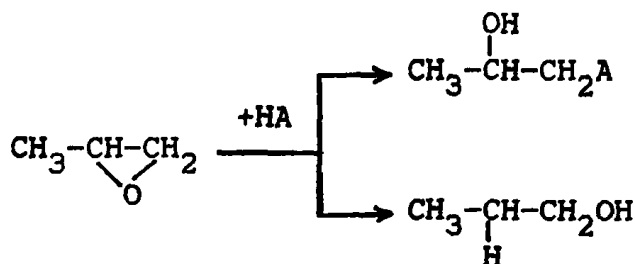




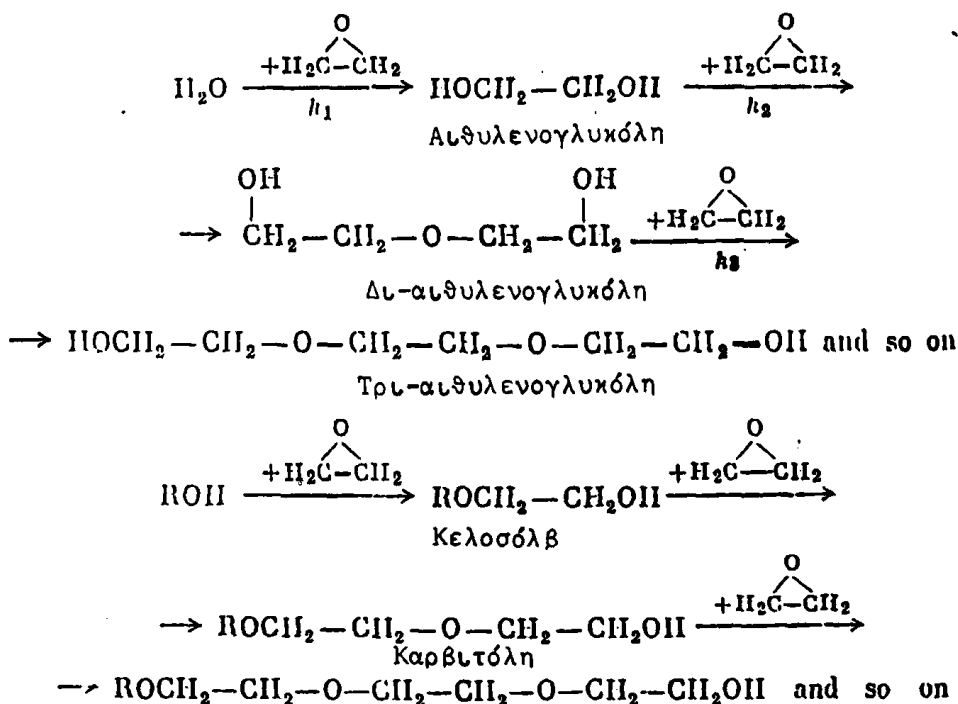
$$R = k_1 [HA] + k_2 [\alpha\text{-οξειδιο}] [\text{Νουκλεοφιλο}] [ACH_2-CH_2OH]$$

Με άλλα λόγια η παραπάνω σχέση εκφράζει σε ορισμένο βαθμό φαινόμενα αυτο-κατάλυσης, εμφανή κυρίως σε αντιδράσεις με μερκαπτάνες και αμίνες.

Με ασύμετρα α-οξείδια η αντίδραση είναι δυνατό να δώσει δύο προϊόντα:



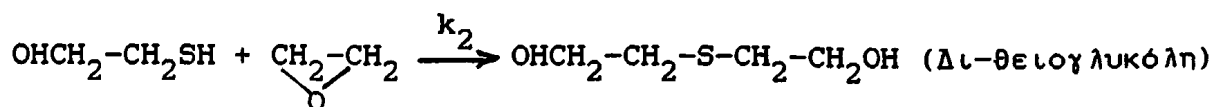
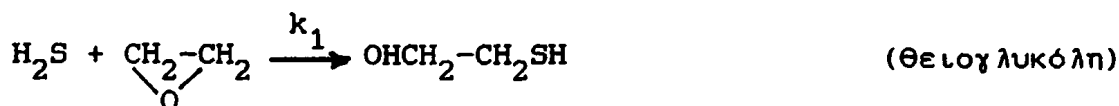
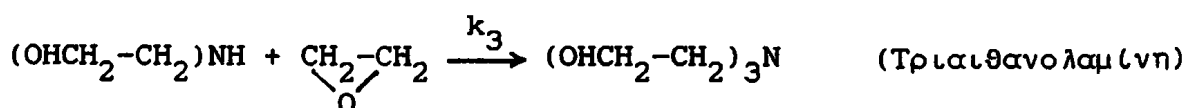
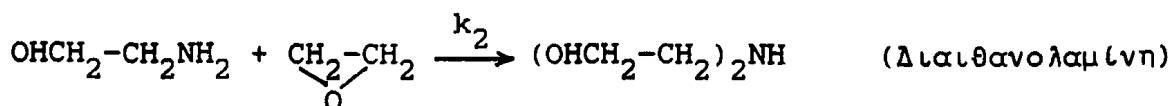
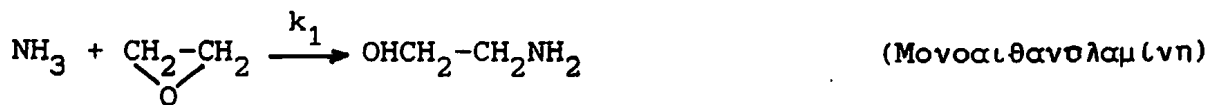
Τα προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων είναι δυνατόν να υποστούν εκ νέου προσθήκη μονάδων α-οξειδίων με αποτέλεσμα προϊόντα αυξημένου μοριακού βάρους.



Τα προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων είναι όμως ενίοτε ανεπιθύμητα, όπως π.χ. κατά την παραγωγή αιθυλενογλυκόλης.



Αντίδραση με αζωτούχες (αμίνες) ή θειούχες ενώσεις (σουλφίδια) δίδουν αντίστοιχες μονο-, δι-, ή τρι- αμίνες ή θειογλυκόλες.



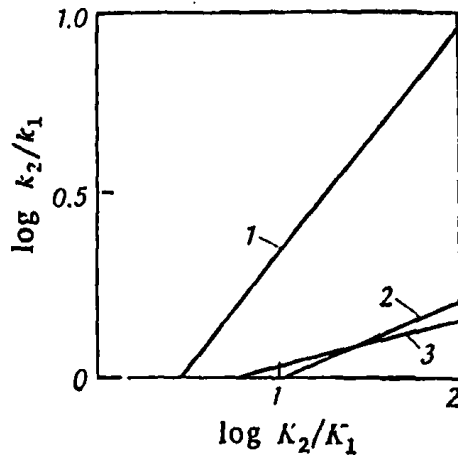
Σε διαδοχικές αντιδράσεις προσθήκης, σαν αυτές που περιγράφονται πιο πάνω, η εκλεκτικότητα ως προς το πρώτο και το δεύτερο προϊόν εξαρτάται από την οξύτητα των αντιδρώντων:

$$S = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{[\text{ACH}_2\text{-CH}_2\text{OH}]}{[\text{H A}]} = 1 - \frac{G_2}{G_1} \left[ \frac{K_2}{K_1} \right]^a \frac{[\text{ACH}_2\text{-CH}_2\text{OH}]}{[\text{A H}]}$$

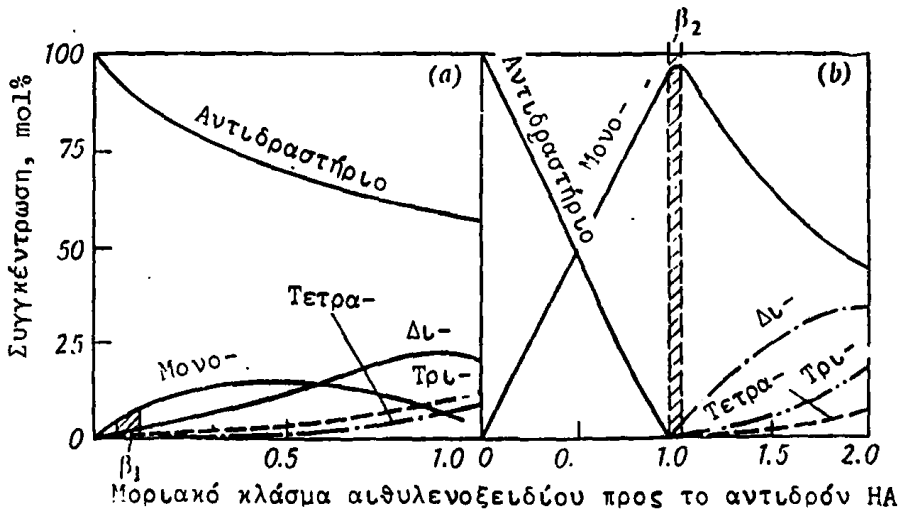
όπου  $K_2/K_1$  ο λόγος της βασικότητας του πρώτου προϊόντος προσθήκης ( $\text{ACH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ) και του αντιδρώντος (HA) οι δε παράμετροι  $G$  και  $a$  είναι σταθερές. Το  $a$  λαμβάνει τιμή 0.65 για πυρηνόφιλη κατάλυση, 0.22 για μη καταλυτική αντίδραση και 0.13 για καταλυτική αντίδραση. Στο σχήμα 9-7 φαίνεται η εξάρτηση του λόγου  $k_2/k_1$  από τον λόγο  $K_2/K_1$ .

Στο σχήμα 9-8 φαίνεται η εξάρτηση της σύστασης των προϊόντων από την σύσταση μίγματος α-οξειδίων με  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{ROH}$  και  $\text{ArOH}$  ή  $\text{ArCOOH}$  αντίστοιχα.





Σχήμα 9-8: Λογαριθμική εξάρτηση του λόγου των σταθερών ταχύτητας  $\log(k_2/k_1)$  για την διαδοχή αιθοξυλίωση αλκοολών από τον λόγο οξύτητας  $\log(K_2/K_1)$  των αντιδρώντων. 1- Πυρηνόφιλη κατάλυση, 2- μη καταλυτική αντίδραση, 3- όξινη κατάλυση.



Σχήμα 9-9: Εξάρτηση της σύστασης προϊόντων αιθοξυλίωσης από το λόγο των αντιδρώντων (α) αντίδραση με νερό ή ROH, (β) αντίδραση με φαινόλη ή καρβοξυλικά οξέα.

### 9.4.2. Τεχνολογία σύνθεσης α-οξειδίων

Από τις διαδικασίες αλκυλίωσης με χρήση α-οξειδίων περισσότερη εφαρμογή βρίσκει το αιθυλενοξείδιο και λιγότερες το



προπυλενοξείδιο. Προϊόντα τα οποία λαμβάνονται από τις διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

Η αιθυλενογλυκόλη,  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , παράγεται από εφυδάτωση αιθυλενοξειδίου. Χρησιμοποιείται για αντιψυκτικό καθώς και για σύνθεση πολυμερών.

Η δι-αιθυλενογλυκόλη,  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , χρησιμοποιείται για σύνθεση πολυεστέρων που χρησιμεύουν σαν πλαστικοποιητές ενώ νιτρικοί εστέρες χρησιμοποιούνται σαν εκρηκτικά.

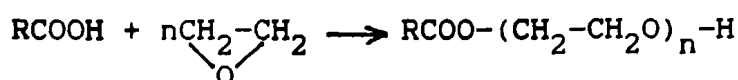
Η προπυλενο-γλυκόλη,  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$  χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές αντικαθιστώντας το αιθυλενοξείδιο.

Τα κελοσόλβς είναι μονοαιθέρες της αιθυλενογλυκόλης με γενικό τύπο  $\text{ROCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ . Το όνομα τους οφείλεται στο ότι είναι καλοί διαλύτες της κυτταρίνης (κελουλόζης). Οι γνωστότερες ενώσεις από αυτές είναι το μεθυλο-κελοσόλβ, το αιθυλο-κελοσόλβ και το βουτυλο-κελοσόλβ. Λαμβάνονται από αντίδραση αιθυλενοξειδίου με τις αντίστοιχες αλκοόλες σε  $T = 200^\circ\text{C}$  και λόγο αλκοόλη/α-οξείδιο ίσον προς 8:1.

Οι θειογλυκόλες λαμβάνονται από επίδραση  $\text{H}_2\text{S}$  και μερκαπτανών με αιθυλενοξείδιο. Το β- υδροξυ-δισουλφίδιο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  που λαμβάνεται από αιθυλενοξείδιο και αιθυλομερκαπτάνη χρησιμοποιείται σαν ενδιάμεσο στη σύνθεση του εντομοκτόμου μερκαπτοφός.

Οι αιθανολαμίνες διακρίνονται σε μονοαιθυλαμίνη  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , διαιθυλαμίνη  $\text{HN(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$  και τριαθυλαμίνη  $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_3$ . Χρησιμοποιούνται δε για καθαρισμό αερίων από όξινες προσμίξεις, όπως  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{CO}_2$ .

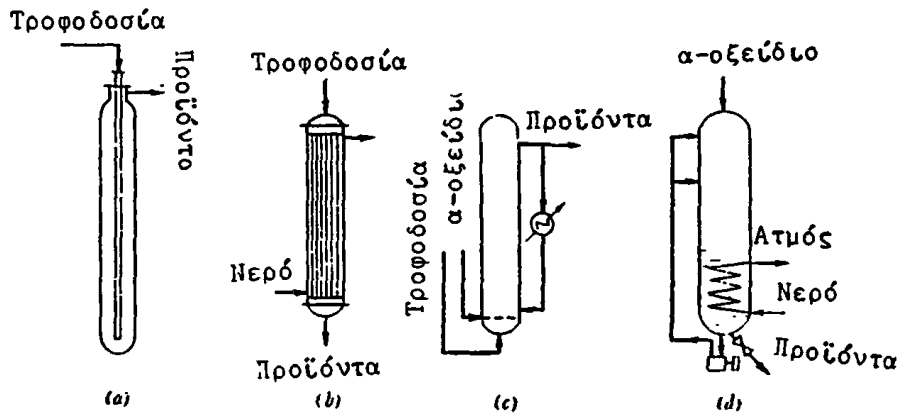
Τα μη ιονικά επιφανειοδραστικά που λαμβάνονται από διαδοχικές προσθήκες αιθυλενοξειδίου σε αλκοόλες ή οξέα.



Τέτοιας μορφής ουσίες χρησιμοποιούνται σαν απορυπαντικά ικανά να δράσουν και σε σκληρό νερό, σε αντίθεση με τα ιοντικά απορυπαντικά.



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για τις συνθέσεις που βασίζονται στο αιθυλενοξειδίο φαίνονται στο σχήμα 9-10.



**Σχήμα 9-10:** Τυπικοί αντιδραστήρες οξυ-αλκυλίωσης. α- αδιαβατικός αντιδραστήρας, β- αντιδραστήρας αυλών, γ- αντιδραστήρας με εξωτερικό ψυκτήρα, δ- αντιδραστήρας διοκοπτόμενης λειτουργίας (batch).

Γενικά οι αντιδράσεις με αιθυλενοξειδίο μπορούν να καταταχθούν σε τρεις τύπους και ανάλογα να χρησιμοποιηθούν οι κατάλληλες αντιδραστήρες.

1. Αντιδραστήρες που απαιτούν πολύ μεγάλη περίσσεια του δεύτερου αντιδρώντος ενώ το αιθυλενοξειδίο είναι σε έλλειμα. Έτσι γίνεται η παραγωγή της αιθυλενο- και προπυλενο- γλυκόλης και των κελοσόλβς. Η παραγόμενη θερμότητα απάγεται από την περίσσεια του αντιδρώντος και η θερμοκρασία διατηρείται μεταξύ 150-200°C. Για να διατηρηθούν τα αντιδρώντα σε υγρή φάση εφαρμόζεται πίεση P= 20atm. Τέτοιες διεργασίες εκτελούνται αδιαβατικά και σε ομογενείς συνθήκες σε στήλες συνεχούς λειτουργίας (σχήμα 9-9α). Η τροφοδοσία αφού προθερμανθεί διοχετεύεται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα και μέσω σωλήνα διοχετεύεται στο κάτω μέρος της στήλης η δε εκροή γίνεται από το επάνω μέρος. Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι 20-30 λεπτά.

Για εντατικοποίηση τέτοιων διαδικασιών χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες πολλαπλών αυλών (σχ.9-9β) με σύστημα εξωτερικής ψύξης με νερό.

2. Αντιδράσεις όπου ο λόγος του α- οξειδίου προς το δεύτερο

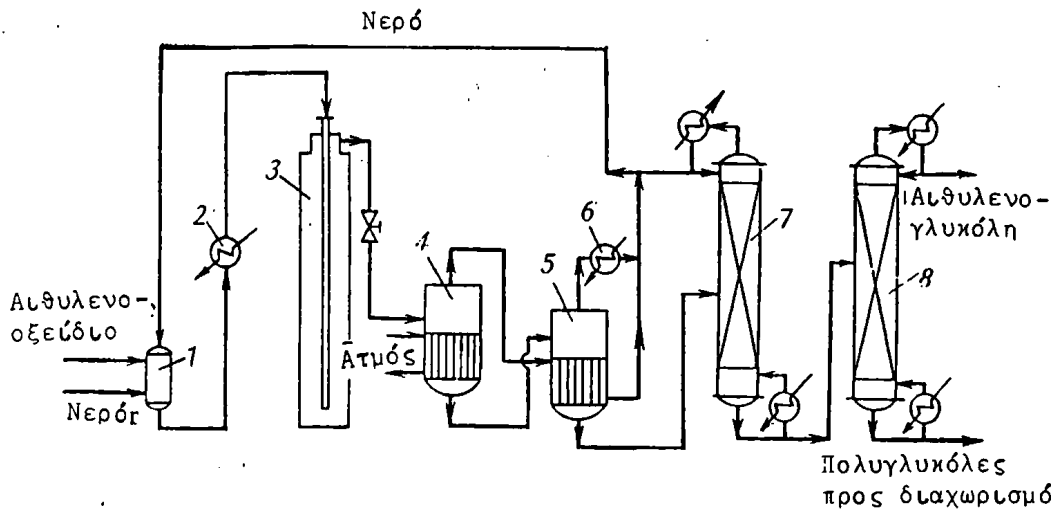


αντιδρόν διατηρείται σε όρια 1:4 έως 2:1 όπως στη σύνθεση θειογλυκολών και θειοεστέρων. Τότε η παραγόμενη θερμότητα είναι αρκετή και παρατηρείται υπερθέρμανση της μάζας του αντιδρώντος. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται είναι πολλαπλών αυλών με εξωτερική ψύξη (σχ.9-9β) ή στήλες με κυκλοφορία του προϊόντος μέσω εξωτερικού ψυκτήρα και επανακύκλωση (σχ.2-9γ).

Η αυξημένη πίεση που απαιτείται ( $P= 20\text{atm}$ ) επιτυγχάνεται με περίσσεια α-οξειδίου.

3. Αντιδράσεις όπου ο λόγος α- οξειδίου προς το δεύτερο αντιδρόν υπερβαίνει τον λόγο 3:1 όπως στην σύνθεση πολυ-γλυκολών και μη ιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών. Στις περιπτώσεις αυτές η παραγόμενη θερμότητα είναι τόσο υψηλή ώστε η απαγωγή της είναι σημαντικό πρόβλημα. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται φέρουν εσωτερικό κύκλωμα ψύξης στο οποίο παράγεται ατμός (σχ.9-9δ). Ο αντιδραστήρας είναι διακοπτόμενης ροής (batch) και η διαδικασία συμπληρώνεται σε 1.5-3 ώρες.

Στο σχήμα 9-11 φαίνεται το διάγραμμα ροής για την παραγωγή της αιθυλενογλυκόλης.



Σχήμα 9-11: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή αιθυλενογλυκόλης. 1- αναμικτήρας, 2-ψυκτήρας, 3- αντιδραστήρας, 4,5- στήλες διαχωρισμού, 6- συμπυκνωτήρες, 7,8- στήλες κλασμάτωσης.

Η διαδικασία εκτελείται απουσία καταλύτη σε  $T= 160-208^{\circ}\text{C}$  και πίεση για να διατηρούνται τα αντιδρώντα στην υγρή φάση. Η



τροφοδοσία συνίσταται από αιθυλενοξειδίο σε 15πλάσσια περίσσεια από το τροφοδοτούμενο νερό. Το μίγμα θερμαίνεται στον θερμοεναλλάκτη 2 σε 130–150°C και αντιδρά στον αντιδραστήρα 3 αδιαβατικού τύπου (σχ.9–9α). Εκτός από αιθυλενογλυκόλη σχηματίζεται και διαιθυλενογλυκόλη και τριαιθυλενογλυκόλη καθώς και ακεταλδεύδη. Το μίγμα των προϊόντων εκτονώνεται, οπότε ψύχεται σε 105–110°C, και διοχετεύεται στις στήλες διαχωρισμού 4 και 5 που λειτουργούν υπό κενό (155 Pa) για να αποφευχθεί η διάσπαση. Στην στήλη 7 αποχωρίζεται το σχηματιζόμενο νερό το οποίο επανακυκλώνεται ενώ καθαρή αιθυλενογλυκόλη αποστάζει από την στήλη 8 αφήνοντας σαν υπόλειμμα πολυγλυκόλες.

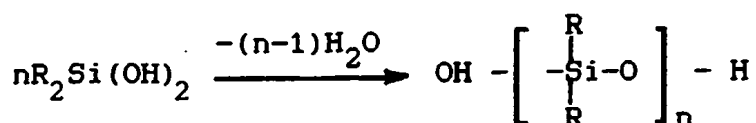
#### 9.5. Αλκυλίωση πυριτίου και αργιλίου

Εκτός από την αλκυλίωση οργανικών μορίων τα τελευταία χρόνια έχει αποκτήσει μεγάλη οικονομική σημασία η αλκυλίωση στοιχείων όπως το πυρίτιο, το αργίλλιο, το γερμάνιο, το βανάδιο, ο κασσίτερος, το βόριο κ.α. Οι μέθοδοι σύνθεσης και παραγωγής τέτοιων οργανο-μεταλλικών ενώσεων παρουσιάζει ιδιομορφίες και τα προϊόντα έχουν ευρεία χρήση στην παραγωγή πολυμερών, ειδικών χημικών αντιδραστηρίων, προστατευτικών επιφανειών, καταλυτών κλπ. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε σε περισσότερες λεπτομέρειες τον χημισμό και την τεχνολογία παραγωγής οργανομεταλλικών ενώσεων του Si και του Al που παρουσιάζουν τις περισσότερες εφαρμογές. Για λεπτομερείς σχετικά με τα υπόλοιπα στοιχεία ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στην ειδική σχετική βιβλιογραφία.

#### Οργανοπυριτικές ενώσεις

Οι οργανοπυριτικές ενώσεις βρίσκουν πολλές εφαρμογές σαν οργανοπυριτικά πολυμερή και λιπαντικά, ουσίες ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ανθεκτικότητα οφείλεται στην ύπαρξη ισχυρού δεσμού Si–O–Si στην δομή τους. Η σύνθεση οργανοπυριτικών ενώσεων προχωρεί μέσω παραγωγής αλκυλο- ή δι-αλκυλο-δι-αλογονοσιλανίων  $R_2SiCl_2$  τα οποία με την επίδραση ύδατος μετατρέπονται σε σιλανο-διόλες που στην συνέχεια μπορούν να πολυμερισθούν.

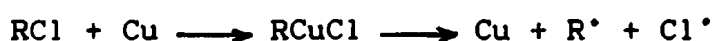
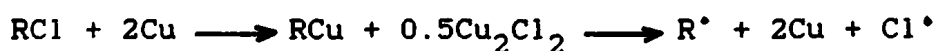




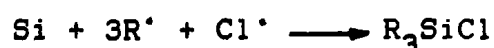
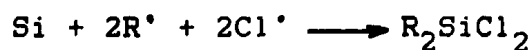
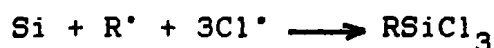
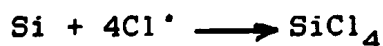
Η σύνθεση των οργανο-χλωρο-σιλανίων βασίζεται στην αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με στοιχειακό Si σε μίγμα με μεταλλικό Cu σαν καταλύτη σε αναλογία 5-20%. Η κύρια αντίδραση σε 300-450°C είναι



Ως παραπροϊόντα λαμβάνονται μονο-αλκυλο-τρι-αλογόνο-σιλάνια,  $RSiCl_3$ , τρι-αλκυλο-μονο-αλογόνο-σιλάνια,  $R_3SiCl$ , υδροχλωροσιλάνια  $RSiHCl_2$ , και  $R_2SiHCl$ , τετραχλωριούχο πυρίτιο,  $SiCl_4$ , καθώς και προϊόντα διάσπασης του οργανικού μέρους όπως  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$  κλπ. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν μέσω αλυσωτής πορείας, η δράση του Cu σαν καταλύτη πιστεύεται ότι έγκειται στην δημιουργία των πρώτων ελευθέρων ριζών.



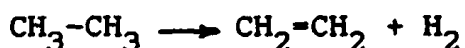
Τα ελεύθερα άτομα και οι ρίζες αντιδρούν τότε με το πυρίτιο.



Τα παραπροϊόντα σχηματίζονται από διμερισμό ελευθέρων ριζών ή αφυδρογόνωση των σχηματιζομένων υδρογονανθράκων.





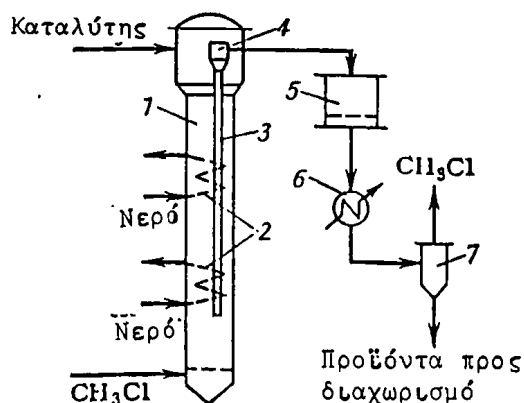


Η ικανότητα της απ'ευθείας αντίδρασης με το μίγμα Si-Cu ισχύει μόνο για κατώτερα αλκυλοχλωρίδια, CH<sub>3</sub>Cl και C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, το αλλυλοχλωρίδιο, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Cl, και το χλωροβενζόλιο C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. Τα ανώτερα χλωροαλκάνια διασπώνται και δεν δίδουν μεγάλη απόδοση σε τελικό προϊόν. Η αντίδραση με CH<sub>3</sub>Cl και C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl συμβαίνει σε 300-370°C ενώ για την αντίδραση με C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl απαιτείται θερμοκρασία 430-550°C. Ο βαθμός μετατροπής και η τελική απόδοση στο επιθυμητό προϊόν εξαρτάται όχι μόνο από την θερμοκρασία αλλά και τον χρόνο αντίδρασης, το βαθμό ομογενοποίησης του καταλυτικού μίγματος Si-Cu, την έκταση ανάδευσης, την ύπαρξη προσμίξεων κλπ. Έτσι για παράδειγμα όταν το μίγμα αραιωθεί με 20-25% άζωτο επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας και υψηλή απόδοση σε (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>.

Για την διεκπαιράωση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται διαφόρων τύπων αντιδραστήρες. Μια μορφή είναι ο οριζόντιος περιστρεφόμενος κύλινδρος (kiln) όπου τα χλωροπαράγωγα τροφοδοτούνται από το ένα άκρο και τα προϊόντα απομακρύνονται από το άλλο ο δε καταλύτης Si-Cu ρέει κατ'αντιρροή. Η θερμότητα της αντίδρασης απομακρύνεται είτε με αραίωση με N<sub>2</sub> είτε με εξωτερική ψύξη. Ο βαθμός μετατροπής υπερβαίνει το 90% .

Σε μια άλλη μέθοδο παραγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιείται αντιδραστήρας ρευστοποίησης κλίσης Si-Cu (σχ.9-12). Η ρευστοποίηση των σωματιδίων του καταλύτη γίνεται με ροή CH<sub>3</sub>Cl, πιθανόν σε μίγμα με N<sub>2</sub>. Αν η παραγόμενη θερμότητα είναι υπερβολική χρησιμοποιούνται και εξωτερικά κυκλώματα ψύξης. Τα τεμαχίδια διαχωρίζονται στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα με κυκλώνα και με φιλτράρισμα το δε καθαρό τελικό προϊόν ψύχεται και συμπυκνώνεται

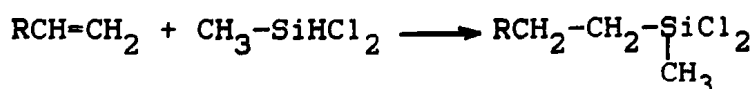




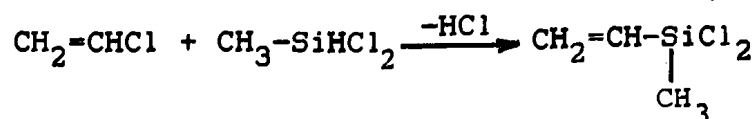
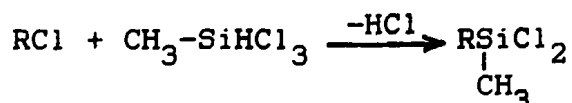
Σχήμα 9-12: Αντιδραστήρας ρευστοστερεής κλίσης για την σύνθεση αλκυλοχλωροσιλανίων, 1- αντιδραστήρας, 2- σύστημα ψύξης, 3- σωλήνας νέας τροφοδοσίας καταλύτη, 4- κυκλώνας, 5- φίλτρο, 6- ψυκτήρας-συμπυκνωτήρας, 7- διαχωριστήρας.

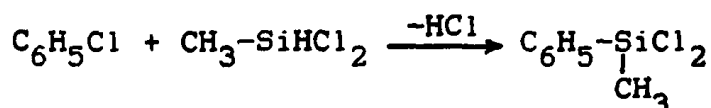
οπότε διαχωρίζεται από το μη αντιδρών  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Η μετατροπή σε τέτοιους αντιδραστήρες φθάνει 60% .

Τέλος σημειώνουμε ότι μία άλλη μέθοδος σύνθεσης αλκυλοσιλανίων είναι μέσω υδροχλωροσιλανίων  $\text{SiHCl}_3$  ή αλκυλοχλωροσιλανίων  $\text{RSiHCl}_2$  που λαμβάνονται σαν παραπροϊόντα της κατευθείαν σύνθεσης όπως αναφέραμε στα προηγούμενα. Η προσθήκη αλκυλίου συμβάλει με προσθήκη ακορέστων μορίων αλκενίων ή αλκινίων.



Τα υδροχλωροσιλάνια μπορούν επίσης να δώσουν αλκυλοσιλάνια με αντίδραση με αλκυλαλογονίδια.



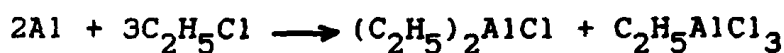


Ετσι συνδυασμός άμεσων μεθόδων σύνθεσης με έμμεσες συνθέσεις μέσω υδρο-χλωροσιλανίων δίδουν μεγάλο αριθμό προϊόντων.

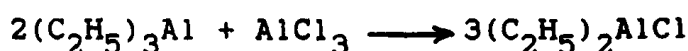
Οργανικές ενώσεις του αργιλίου (οργανο-αργιλλικές)

Οι οργανικές ενώσεις του αργιλίου έχουν αποκτήσει μεγάλη βιομηχανική και εμπορική σημασία κυρίως μετά την ανακάλυψη την δεκαετία του '50 των καταλυτών Ziegler-Natta οι οποίοι χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό των α-ολεφινών ή πρωτοταγών αλκοολών με ευθεία άλυσσο οι οποίες χρησιμοποιούνται για παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων επειφανειοδραστικών ουσιών.

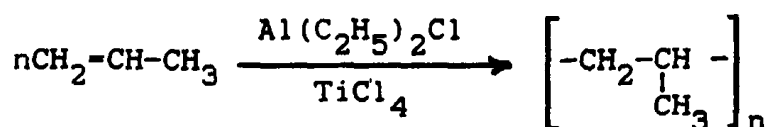
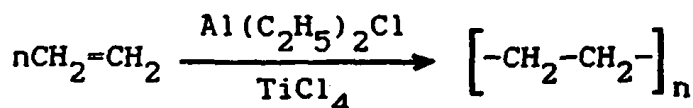
Η σύνθεση των οργανοαργιλλικών ουσιών βασίζεται στην αντίδραση των αντίστοιχων αλκυλαλογονιδίων με σκόνη Al σε αδρανή διαλύτη.



Μια συναφής μέθοδος αναφέρεται στην αντίδραση αλληλομετάθεσης ανύδρου AlCl<sub>3</sub> και τριαιθυλαλουμινίου σε T=50-60°C σε διαλύτη βενζίνη.



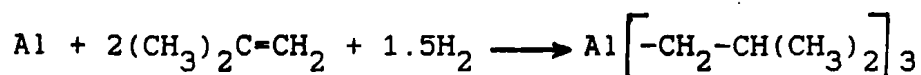
Η ένωση (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl είναι το κύριο συστατικό του καταλύτη Ziegler-Natta ο οποίος σε μίγμα με TiCl<sub>4</sub> χρησιμοποιείται για το πολυμερισμό των α-ολεφινών.



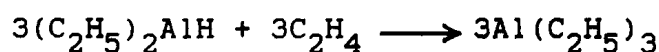
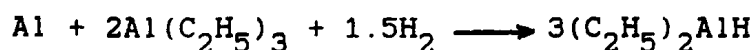
Όπως και οι άλλες οργανο-αργιλλικές ενώσεις οι παραπάνω ουσίες



αναφλέγονται αφ'ενός στον αέρα και διασπώνται στο νερό. Η πρώτη σύνθεση αλκυλοαργιλικών ενώσεων επιτεύχθει για πρώτη φορά από τον Ziegler το 1955. Η απλούστερη τέτοια σύνθεση είναι με ισοβουτυλένιο το οποίο σε  $T=140-150^{\circ}\text{C}$  και  $P=40-60\text{atm}$  σε διαλύτη βενζίνη παράγεται τρι-ισο-βουτυλο-αλουμίνιο.



Για την παραγωγή του τρι-αιθυλο-αλουμινίου χρησιμοποιείται η μέθοδος επεξεργασίας μεταχειρισμένου ή μη καθαρού  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  κατ'αρχήν με  $\text{H}_2$  και κατόπιν με αιθυλένιο.



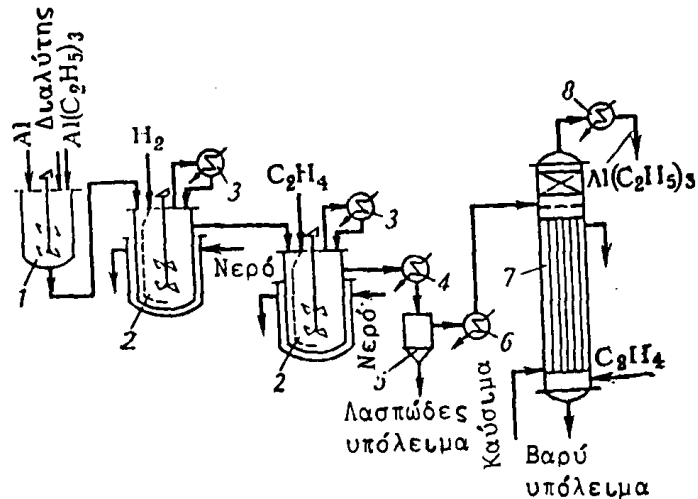
Σημαντικός παράγοντας στις αντιδράσεις αυτές είναι η καλή διασπορά, η καθαρότητα και η κατάλληλη ενεργοποίηση της σκόνης του  $\text{Al}$ . Το μέταλλο πρέπει να είναι σε μορφή πολύ λεπτής πούδρας η δε επιφάνεια των τεμαχιδίων καθαρή από  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με εντατική άλεση ή με προσθήκη διαφόρων προσθέτων όπως σκόνης  $\text{Ti}$  υπό μορφή υδριδίων σε ποσοστό 1-4%. Αντίθετα πολύ καθαρό  $\text{Al}$  δεν αντιδρά εύκολα. Η παραγωγή του τριαιθυλαργιλίου  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  γίνεται με αντιδραστήρες διακοπτόμενης ή συνεχούς λειτουργίας τα δε κύρια βήματα της διεργασίας είναι η ενεργοποίηση του  $\text{Al}$ , η παρασκευή του μίγματος τροφοδοσίας, η σύνθεση-παραγωγή των τελικών προϊόντων, ο διαχωρισμός του  $\text{Al}$  που δεν αντέδρασε και τέλος η απόσταξη και ο διαχωρισμός των τελικών προϊόντων.

Ενα απλοποιημένο διάγραμμα παραγωγής  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  φαίνεται στο σχήμα 9-13.

Το μίγμα τροφοδοσίας παρασκευάζεται στο δοχείο (1) στο οποίο προστίθεται σκόνη  $\text{Al}$ , ο διαλύτης (βενζίνη, επτάνιο ή τολουόλιο) και ανακυκλωμένο  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Πριν την μίξη το δοχείο εμψύσεται με καθαρό  $\text{N}_2$  για να απομακρυνθούν το  $\text{O}_2$  που οξειδώνει το  $\text{Al}$  προς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προκαλώντας την αδρανοποίησή του.

Το ίδιο αδρανές αέριο  $\text{N}_2$  χρησιμοποιείται και για μεταφορά





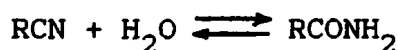
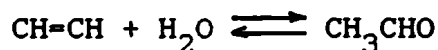
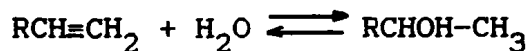
Σχήμα 9-13: Διάγραμμα ροής για την παραγωγή  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . 1- αναμικτήρας, 2- αντιδραστήρας, 3- ψυκτήρας, 5- κεντρόφυγος, 6- προθέρμανση ατμού, 7- εξατμιστήρας λεπτού στρώματος, 8- συμπυκνωτήρας.

των διαφόρων συστατικών (πνευμομεταφορά). Το προκύπτον αιώρημα οδηγείται σε συστοιχία αντιδραστήρων αναδευμένων δοχείων σε σειρά (2) που φέρουν σύστημα ψύξης (3). Στον πρώτον αντιδραστήρα διοχετεύεται  $\text{H}_2$  υπό πλεση και λαμβάνει χώρα η σύνθεση του  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ . Αυτό μεταφέρεται στον δεύτερο αντιδραστήρα όπου μετατρέπεται σε  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  με την επίδραση  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Μετά τον τελευταίο αντιδραστήρα το μίγμα ψύχεται στον ψυκτήρα (4) και διαχωρίζεται από το λασπώδες υπόλειμα στην κεντρόφυγο (5). Η λάσπη αυτή αφού εκπλυθεί με τον διαλύτη οδηγείται στην μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων. Το υγρό μίγμα από την κεντρόφυγο διαχωρίζεται από διάφορες προσμίξεις με απόσταση. Αυτή λαμβάνει χώρα στο εξατμιστήρα λεπτού στρώματος (7) σε ατμόσφαιρα αιθυλενίου με θέρμανση με καύσιμο πετρέλαιο ή γκάζι. Σε τέτοιου τύπου εξατμιστήρες μειώνεται ο μέσος χρόνος παραμονής και αποφεύγεται η διάσπαση των προϊόντων από υπερθέρμανση. Οι ατμοί ψύχονται στον ψυκτήρα (8) και συμπυκνώνονται, διαχωριζόμενοι από το  $\text{C}_2\text{H}_4$  του οποίου ένα μέρος επανακυκλώνεται στην μονάδα παραγωγής το δε υπόλοιπο επανατροφοδοτείται στον εξατμιστήρα λεπτού στρώματος (7).

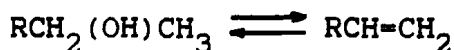
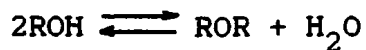


## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 10: ΕΦΥΔΑΤΩΣΗ, ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Οι αντιδράσεις εφυδάτωσης οργανικών μορίων περιλαμβάνουν την προσθήκη  $H_2O$  σε διπλό ή τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ή τριπλό δεσμό άνθρακα-αζώτου.

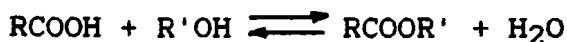


Μερικές από τις αντιδράσεις αυτές είναι αμφίδρομες. Η αντίστροφη διεργασία αφαίρεσης ύδατος ονομάζεται αφυδάτωση και μπορεί να είναι είτε ενδο-μοριακή είτε δια-μοριακή.



Η αφαίρεση ύδατος πάντως συμβάλνει και σε διάφορες άλλες οργανικές αντιδράσεις όπως νίτρωση, εστεροποίηση κλπ και ο όρος αφυδάτωση χρησιμοποιείται όταν η διαδικασία δεν καλύπτεται από άλλη ορολογία.

Σχετική με την αφυδάτωση είναι και η εστεροποίηση το αντίστροφο της οποίας είναι η υδρόλυση των εστέρων



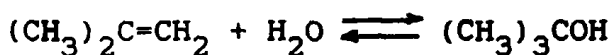
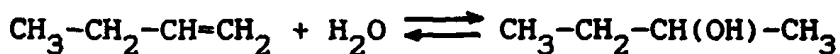
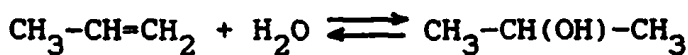
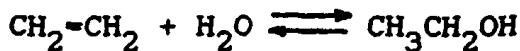
Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τις παραπάνω διεργασίες τόσο από άποψη χημισμού όσο και από άποψη τεχνολογίας.

### 10.1. Βασικές χημικές αρχές εφυδάτωσης

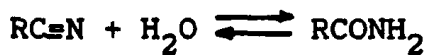
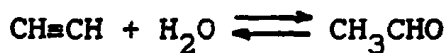
Οι μέθοδοι προσθήκης και αφαίρεσης ύδατος χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα για παραγωγή διαφόρων ενώσεων όπως αλκοολών και ακορέστων ενώσεων. Το νερό μπορεί να προστεθεί κατά μήκος του



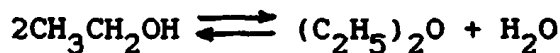
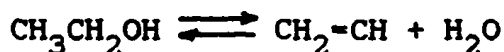
διπλού δεσμού των αλκενίων σύμφωνα με τον κανόνα του Markovνίκου δίνοντας πρωτοταχείς, δευτεροταχείς ή τριτοταχείς αλκοόλες ανάλογα με την αρχική ολεφίνη.



Εφυδάτωση του τριπλού δεσμού των αλκινίων ή νιτριλίων δίδει καρβοξυλικές ενώσεις ή αμίδια.



Οι αντιδράσεις αυτές είναι όλες αντιστρεπτές αλλά η αφυδάτωση αλκοολών μπορεί να συμβεί είτε από ένα είτε από δύο μόρια δίδοντας αλκένια ή αιθέρες αντίστοιχα.

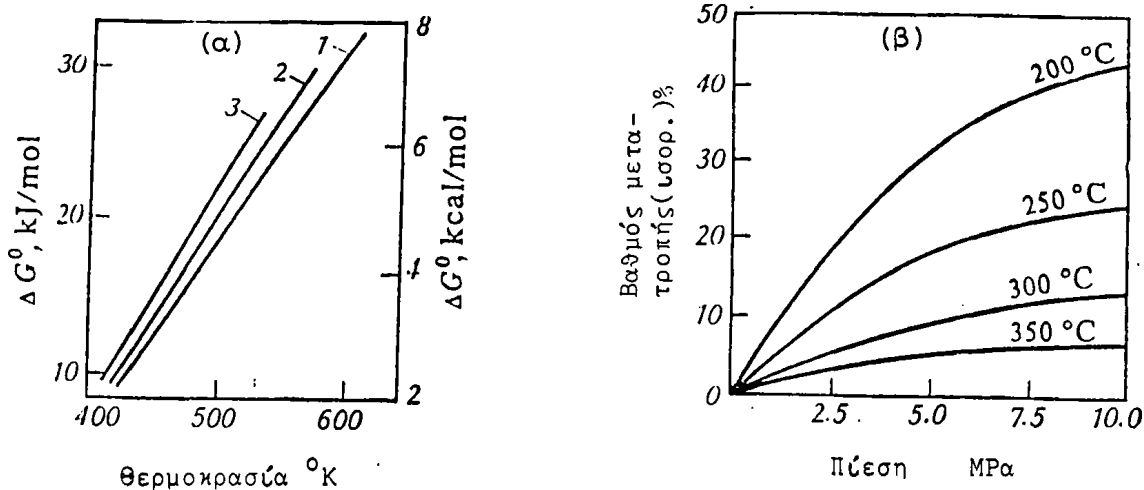


Η ενθαλπία των αντιδράσεων εφυδάτωσης και διαμοριακής αφυδάτωσης είναι σχετικά μικρή.



Η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G$ , σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για εφυδάτωση του διπλού δεσμού του αιθυλενίου, του





**Σχήμα 10-1:** α) Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G$ , από την θερμοκρασία για την εφυδάτωση (1) αιθυλενίου, (2) προπυλενίου και (3) ισοβουτυλενίου. β) Εξάρτηση του βαθμού μετατροπής στην ισοροπία κατά την εφυδάτωση του αιθυλενίου προς αιθανόλη από την πίεση σε διάφορες θερμοκρασίες και λόγο  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O} = 4:1$ .

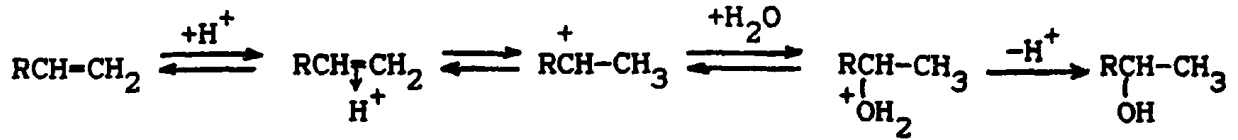
προπυλενίου και του ισοβουτυλενίου φαίνεται στο σχήμα 10-1α. Στο σχήμα 10-1β φαίνεται η μεταβολή του βαθμού μετατροπής για την εφυδάτωση του αιθυλενίου σαν συνάρτηση της πίεσης σε διάφορες θερμοκρασίες.

Παρατηρούμε (σχ.10-1α) ότι η θερμοκρασία δεν ευνοεί την εφυδάτωση επειδή σε  $T=100-300^\circ\text{C}$  η  $\Delta G$  γίνεται θετική και επομένως ευνοείται η αφυδάτωση. Η ενδομοριακή αφυδάτωση ευνοείται σε χαμηλές πιέσεις αλλά η εφυδάτωση των ολεφινών σε υψηλές (σχ.10β). Έτσι σε  $T=250-300^\circ\text{C}$  και  $P=1\text{atm}$  ο βαθμός αφυδάτωσης του αιθυλενίου προς αιθανόλη είναι μόνο 0.1-0.2% αλλά σε  $P=70-80\text{atm}$  η μετατροπή φθάνει 12-20% .

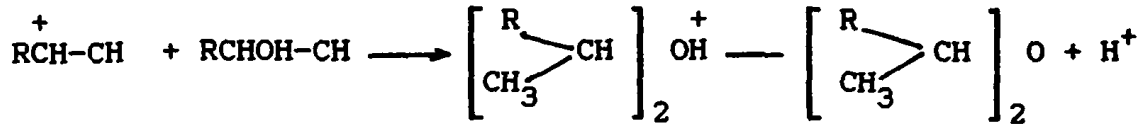
Οι αντιδράσεις προσθήκης και αφαίρεσης ύδατος καταλύονται από όξινους πρωτονικούς καταλύτες. Τυπικοί καταλύτες είναι υποστηριγμένο φωσφωρικό οξύ, το πολυ-βολφραμικό οξύ, οι σουλφονικές όξινες ρητίνες, το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και διάφορα αρχιλλοπυριτικά άλατα που φέρουν στην επιφάνειά τους όξινες θέσεις Bronsted. Ο μηχανισμός της εφυδάτωσης προχωρεί μέσω πρωτονίωσης της ολεφίνης από τον καταλύτη, ενώ η αφυδάτωση προχωρεί αντιστρόφως.



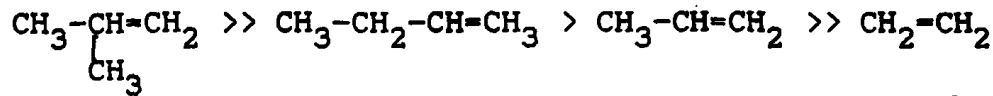




Κατά την διαμοριακή αφυδάτωση το καρβονιόν αλληλεπιδρά με άλλο μόριο αλκοόλης.



Αυτός ο ηλεκτρονιόφιλος μηχανισμός είναι ακριβώς η αιτία για την προσθήκη σύμφωνα με τον κανόνα του Μαρκοννίκου καθώς και την σειρά δραστηριότητας των ολεφινών



η οποία καθορίζεται από την σταθερότητα του ενδιάμεσου καρβονιόντος. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στις παραπάνω ένωση η δραστηριότητα, ανάλογα με τις συνθήκες, είναι περίπου όπως οι αριθμοί 16000:1000:500:1. Η σειρά δραστηριότητας των ολεφινών στην εφυδάτωση ακολουθεί την ίδια σειρά με την αφυδάτωση των αντίστοιχων αλκοολών.

Τριτοταγείς > Δευτεροταγείς > Πρωτοταγείς

Η ταχύτητα αφυδάτωσης σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα στην αέρια φάση για ενδομοριακές και διαμοριακές διεργασίες ακολουθεί τους νόμους ταχύτητας.

$$R_{\text{ολεφίνης}} = \frac{kP_{\text{αλκ.}}}{P_{\text{αλκ.}} + KP_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$R_{\text{αιθέρα}} = \frac{k \left[ P_{\text{αλκ.}}^2 - \frac{1}{K_p} P_{\text{αιθ.}} P_{\text{H}_2\text{O}} \right]}{P_{\text{αλκ.}} + KP_{\text{H}_2\text{O}}}$$



Οι παραπάνω σχέσεις προκύπτουν αν οι διαδικασίες θεωρηθούν μονομοριακές και μη αντιστρεπτές η πρώτη και διμοριακή και αντιστρεπτή η δεύτερη καθώς και αν θεωρηθεί ότι τόσο η αλκοόλη όσο και το νερό προσροφούνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη και επιβραδύνουν την διαδικασία.

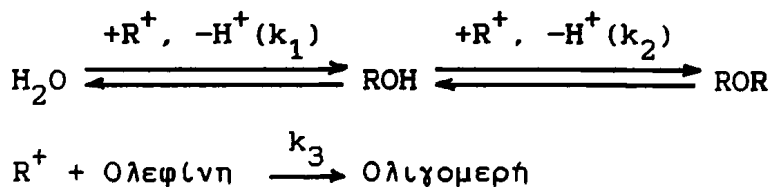
Η ταχύτητα εφυδάτωσης των ολεφινών προς αλκοόλες δίδεται συχνά από την σχέση

$$R_{ROH} = \frac{k \left[ P_{\text{ολεφ.}} \cdot P_{H_2O} - \frac{1 \cdot P_{\text{αλκ.}}}{K_P} \right]}{P_{H_2O}} = k \left[ P_{\text{ολεφ.}} - \frac{1}{K_P} \frac{P_{\text{αλκ.}}}{P_{H_2O}} \right]$$

Στην εξαγωγή της παραπάνω σχέσης θεωρήθηκε ότι το νερό προσροφάται ισχυρότερα από την αλκοόλη της οποίας η επίδραση θεωρείται αμελητέα.

Πάντως επισημαίνεται ότι οι παραπάνω σχέση είναι ενδεικτική και οι σχέσεις ταχύτητας μπορεί να αλλάζουν είτε ανάλογα με τον καταλύτη είτε με την μεταβολή των μερικών πιέσεων ή της θερμοκρασίας.

Κατά την εφυδάτωση των ολεφινών συμβαίνουν συχνά και παράπλευρες αντιδράσεις ολιγομερισμού της ολεφίνης προς προϊόντα μικρού μοριακού βάρους καθώς και σχηματισμός αιθέρα. Ο μηχανισμός για τις αντιδράσεις αυτές προχωρεί μέσω σχηματισμού καρβονιόντος όπως περιγράφεται γενικά στο σχήμα:



Η εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς την αλκοόλη τότε θα δίδεται από την σχέση

$$S_{ROH} = \frac{d[ROH]}{d[C_v H_{2v}]} = \frac{1 - k_2 [ROH] / k_1 [H_2O]}{1 + k_3 [C_v H_{2v}] / k_1 [H_2O]}$$

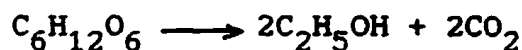
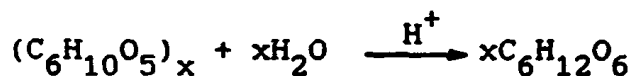


Επομένως η εκλεκτικότητα της εφυδάτωσης προς αλκοόλη αυξάνεται με περίσσεια ύδατος ο δε πολυμερισμός αποφεύγεται όταν η διαδικασία γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

### 10.2. Εφυδάτωση ολεφινών

Η εφυδάτωση των ολεφινών χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολλών χημικών ευρείας χρήσης.

Η αιθυλική αλκοόλη,  $C_2H_5OH$ , λαμβάνεται με εφυδάτωση του αιθυλενίου και αποτελεί ίσως την περισσότερο εκτεταμένη διεργασία εφυδάτωσης. Μεγάλες ποσότητες αλκοόλης παράγονται βέβαια από την αλκοολική ζύμωση σακχάρων το οποίο λαμβάνεται είτε από υδρόλυση άμυλου είτε από υδρόλυση κυτταρίνης



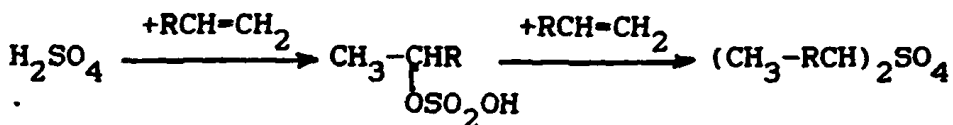
Η αιθυλική αλκοόλη δίδει εκρηκτικά μίγματα στον αέρα σε αναλογία 3-20% και αζεοτροπικά μίγματα με το νερό σε αναλογία 95.6% αλκοόλη με  $T=78.1^\circ C$ . Χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική βιομηχανική σύνθεση, στην βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων, σαν αντιπηκτικό και δοκιμάζεται σαν καύσιμο αυτοκινήτων.

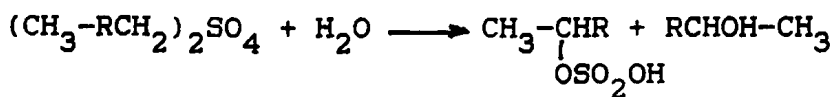
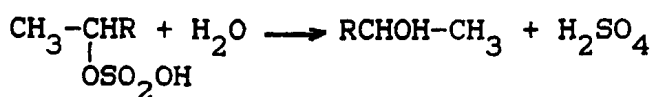
Ο διαιθυλικός αιθέρας  $(C_2H_5)_2O$ . λαμβάνεται με αφυδάτωση της αιθανόλης χρησιμοποιείται σαν διαλυτικό.

Η ισοπροπυλική αλκοόλη,  $CH_3-CH(OH)-CH_3$ , λαμβάνεται με εφυδάτωση προπυλενίου ενώ η 2-βουτυλική αλκοόλη  $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$  με εφυδάτωση 1-βουτενίου.

Η εφυδάτωση των ολεφινών με την χρήση θειικού οξέως είναι η παλαιότερη μέθοδος η οποία τείνει να αντικατασταθεί με την κατ'ευθείαν προσθήκη  $H_2O$  στον διπλό δεσμό.

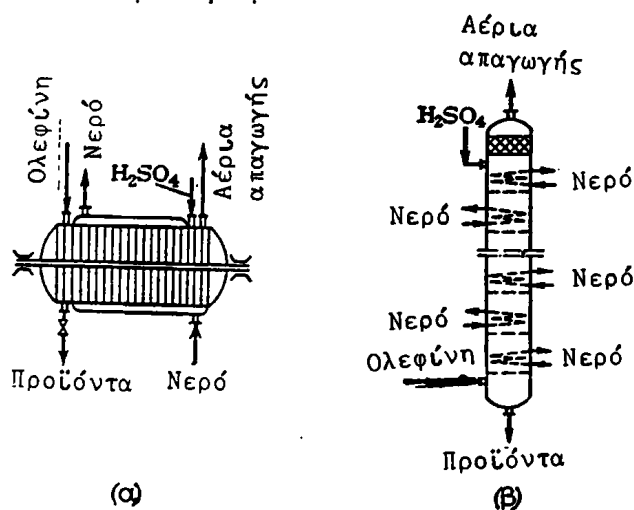
Το  $H_2SO_4$  σχηματίζει ενδιάμεσους θειικούς εστέρες με ολεφίνες οι οποίοι στην συνέχεια υδρολύονται προς αλκοόλη.





Ανάλογα με την δραστηριότητα της ολεφίνης, η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  κυμαίνεται από 60-98% και η θερμοκρασία από 0-70°C η δε πλειση μεταξύ 2-20 atm, όπου οι πρώτες τιμές αναφέρονται στο αιθυλένιο οι δε δεύτερες στο ακετυλένιο.

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για τέτοιες διαδικασίες φαίνονται στο σχήμα 10-2. Ο αντιδραστήρας οριζόντιου τύπου (σχ.10-2α) φέρει έναν αναδευτήρα εφοδιασμένο με πολλούς δίσκους οι οποίοι περιστρέφονται.



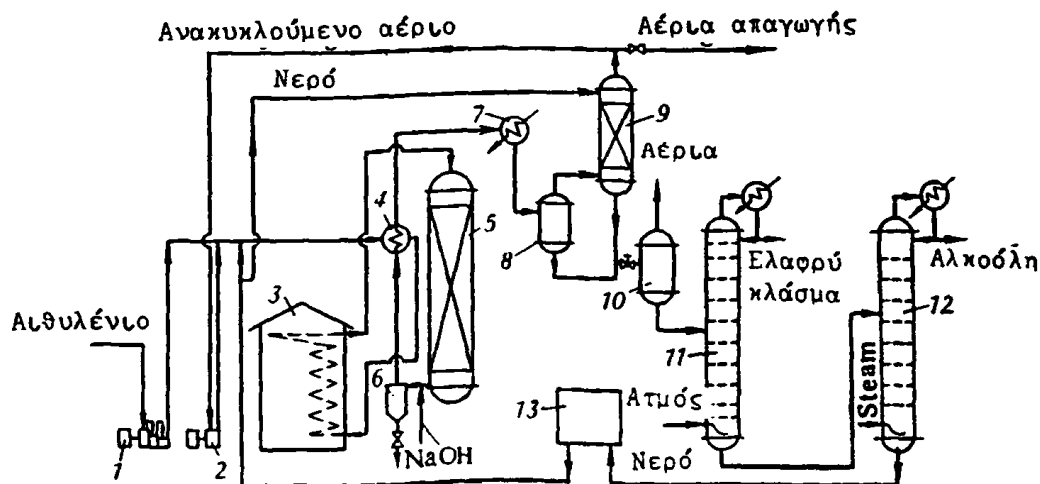
**Σχήμα 10-2:** Αντιδραστήρας εφυδάτωσης αιθυλενίου και προπυλενίου με χρήση θειικού οξέος. (α) Αντιδραστήρας οριζόντιου τύπου με αναμικτήρα δίσκων. (β) Αντιδραστήρας συνεχούς ροής με δίσκους απορόφησης.

Το μεταξύ των δίσκων διάστημα είναι γεμάτο κατά το 1/3 με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  το οποίο, με την περιστροφή των δίσκων σχηματίζει ομίχλη σταγονιδίων και αυξάνει την διεπιφάνεια επαφής. Η παραγόμενη θερμότητα απομακρύνεται με ψυκτικά ύδατος. Ο αντιδραστήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε διαδικασία batch είτε σαν συστοιχία αντιδραστήρων στη σειρά.

Ο αντιδραστήρας τύπου στήλης (σχ.10-2β) είναι εφοδιασμένος



με 20-25 δίσκους με καπάκια (cap trays). Σε κάθε δίσκο υπάρχει σύστημα ψύξης. Το θειϊκό οξύ διοχετεύεται από το πάνω μέρος και η ολεφίνη από το κάτω τα δε προϊόντα λαμβάνονται από την βάση της στήλης. Η ολεφίνη ρέει υπό μορφή φουσαλίδων μέσω του κατερχόμενου υγρού. Το αραιωμένο  $H_2SO_4$  έχει συγκέντρωση 40-50%. Οι θειϊκοί εστέρες που λαμβάνονται από το στάδιο αυτό υδρολύονται με νερό οπότε σχηματίζονται και αποστάζουν αλκοόλη και αιθέρας, παραμένουν δε ως υπόλειμα πολυμερισμένα προϊόντα. Η παραπάνω διαδικασία έχει διάφορα μειονεκτήματα με σημαντικότερο την δημιουργία υποβαθμισμένου  $H_2SO_4$ . Γι'αυτό έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι κατ'ευθείαν εφυδάτωσης των αλκενίων με χρήση ετερογενών καταλυτών όξινης φύσης. Τέτοιοι καταλύτες είναι το φωσφορικό οξύ ή αρχιλλοπυριτικά άλατα. Στα επόμενα θα περιγράψουμε την λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας. Η μονάδα λειτουργεί σε  $T=260-300^{\circ}C$ , με καταλύτη υποστηριζόμενο φωσφορικό οξύ 35% κ.β. σε  $SiO_2$ . Ο χρόνος ζωής του καταλύτη είναι 400-500h ο δε αντιδραστήρας είναι στήλη συνεχούς ροής διασπάσεων 1.5m διάμετρος x 10m ύψος. Στο σχήμα 10-3 φαίνεται το πλήρες διάγραμμα παραγωγής μεθανόλης σε μια τέτοια μονάδα.



Σχήμα 10-3: Διάγραμμα παραγωγής μεθανόλης. 1,2- συμπιεστές, 3- αυλωτός φούρνος, 4-θερμοεναλλάκτης, 5-αντιδραστήρας, 6-διαχωριστήρας, 7-ψυκτήρας, 8,10-διαχωριστήρας, 9-αποροφητήρας, 11-στήλη διαχωρισμού ελαφρού κλάσματος, 12-στήλη αιθανόλης, 13-μονάδα ιοντοεναλλαγής για ανιόνισμό του ανακυκλούμενου νερού.



Καινούργια τροφοδοσία καθώς και ανακυκλούμενο αιθυλένιο συμπιέζεται έως  $P=80\text{atm}$  συμπιεστή (1) και μέσω του κυκλοφορητή (2), αφού αναμιχθεί με την απαιτούμενη ποσότητα ύδατος, οδηγείται στο θερμοεναλλάκτη (4) όπου θερμαίνεται από τα αέρια του αντιδραστήρα. Κατόπιν η θερμοκρασία του αυξάνεται στον φούρνο (3) έως  $280-330^{\circ}\text{C}$  και εισάγεται στον αντιδραστήρα (5) που περιέχει τον φωσφορικό καταλύτη. Αναγέννηση του καταλύτη επέρχεται με τροφοδοσία με νέο  $\text{H}_3\text{PO}_4$  και  $\text{NaOH}$  προς εξουδετέρωση και εναπόθεση του φωσφορικού άλατος στο υπόστρωμα. Το διαλυτό άλας απομακρύνεται στον διαχωριστήρα (6). Τα αέρια μετά τον θερμοεναλλάκτη (4) ψύχονται περαιτέρω στον ψυκτήρα (7) και η υγρή και αέρια φάση διαχωρίζονται υπό πίεση στο δοχείο (8).

Τα αέρια περιέχουν αιθυλένιο και ατμούς αλκοόλης η οποία δεσμεύεται με νερό στον αποροφητήρα (9) το δε αιθυλένιο επανακυκλώνεται στον συμπιεστή (2) μέρος όμως αποβάλεται για να αποφευχθεί συσώρευση προσμίξεων. Το υγρό μίγμα από τον διαχωριστήρα (8) και την στήλη απορόφησης (9) εκτονώνονται στο δοχείο (10). Τα αέρια χρησιμοποιούνται σαν καύσιμο το δε υγρό μίγμα που περιέχει 15% αλκοόλη οδηγείται στην στήλη (11) όπου αποστάζουν τα πτητικότερα συστατικά  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$  και  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Η αλκοόλη αποστάζει στην στήλη (12) σαν αζεοτροπικό μίγμα με 5% νερό. Το παραγόμενο νερό από την στήλη (12) υφίσταται απιονισμό μέσω ρητίνης και επιστρέφει στην αρχική τροφοδοσία.

Τέλος σημειώνουμε ότι η αντίδραση εφυδάτωσης του ακετυλενίου προς ακεταλδεύδη είχε παλαιότερα εμπορική σημασία. Σήμερα όμως η ακεταλδεύδη παράγεται από το φθηνότερο αιθυλένιο και η μέθοδος έχει χάσει την βιομηχανική σημασία της.

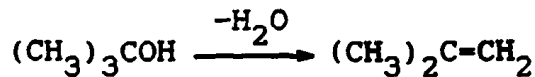
### 10.3. Διεργασίες αφυδάτωσης

Οι διεργασίες αφυδάτωσης οργανικών μορίων καταλήγουν είτε σε ακόρεστες ενώσεις είτε σε αιθέρες.

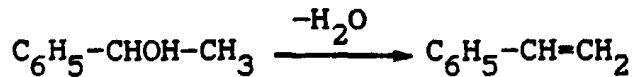
Η διαδικασία αφυδάτωσης αλκοολών χρησιμοποιόταν στο παρελθόν για παραγωγή κατώτερων ολεφινών, χρησιμοποιώντας είτε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σαν αφυδατικό στην υγρή φάση ( $T=100-160^{\circ}\text{C}$ ), είτε με καταλύτη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην αέρια φάση σε  $T=350-400^{\circ}\text{C}$ . Σήμερα όμως υπάρχουν φθηνότερες πρώτες ύλες για κατώτερες ολεφίνες από το φυσικό αέριο ή το



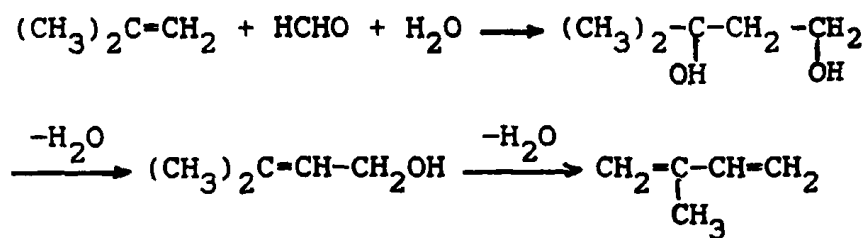
πετρέλαιο και η μέθοδος χρησιμοποιείται μόνο για παραγωγή του ισο-βουτυλενίου από tert-βουτανόλη.



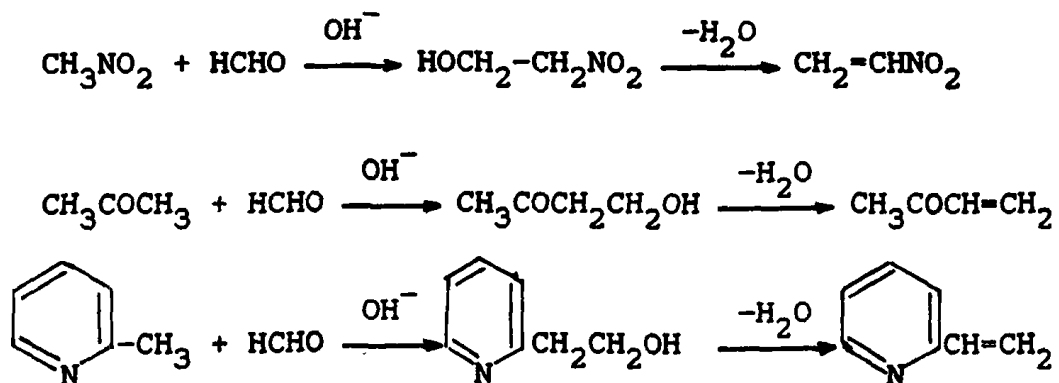
καθώς και του στυρολίου από μεθυλοφαινυλοκαρβινόλη.



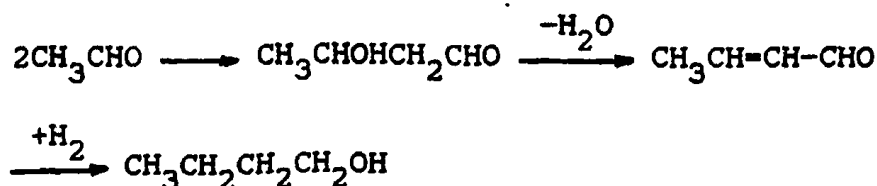
Σημειώνουμε επίσης ότι η γνωστή μέθοδος σύνθεσης του ισοπρενίου από ισοβουτυλένιο και φορμαλδεύδη περιλαμβάνει αφυδάτωση της διόλης και της ακόρεστης αλκοόλης.



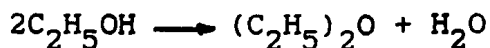
Μια άλλη διαδικασία σύνθεσης ακόρεστων ενώσεων είναι η εισαγωγή βινυλομάδας με αλδολική συμπύκνωση, ακολουθούμενη από αφυδάτωση. Έτσι μπορεί να συντεθεί νιτροαιθυλένιο, βινυλο-μεθυλοκετόνη και 2-βινυλο-πυριδίνη.



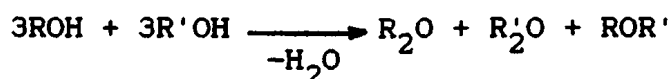
Επίσης η σύνθεση της η-βουτανόλης περιλαμβάνει βήματα αφυδάτωσης.



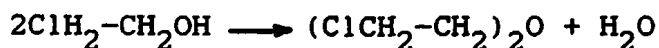
Οι διεργασίες αφυδάτωσης αλκοολών μπορούν όπως σημειώσαμε να δώσουν αιθέρες με αντιπροσωπευτικότερο τον διαιθυλαιθέρα που παράγεται με αφυδάτωση της αιθανόλης σε  $T=250^{\circ}\text{C}$  με καταλύτη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



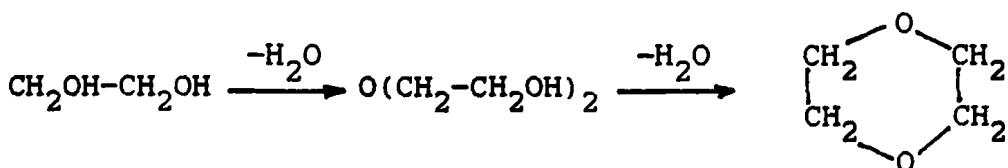
Η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοσθεί για παραγωγή μικτών αιθέρων  $\text{ROR}'$  από δύο αλκοόλες  $\text{ROH}$  και  $\text{R}'\text{OH}$  επειδή λαμβάνεται μίγμα αυτών.



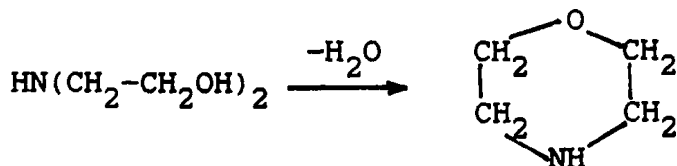
Πρακτικής σημασίας είναι η παραγωγή του  $\beta, \beta'$ -διχλωροδιαιθυλαιθέρα, (χλωρέξ) που λαμβάνεται από αφυδάτωση της αιθυλενοχλωρυδρίνης.



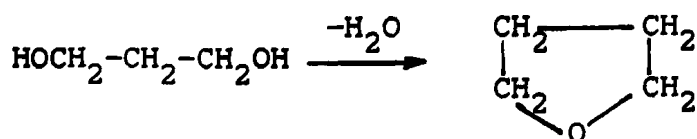
Οι δι-αλκοόλες μπορούν να υποστούν όξινη αφυδάτωση προς κυκλικά σταθερά προϊόντα. Έτσι παράγεται η διοξάνη από την διαιθυλογλυκόλη.



και η μορφολίνη από την διαιθανολαμίνη.

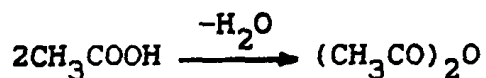


καθώς και το τετραυδροφουράνιο από 1,4-βουτανοδιόλη.

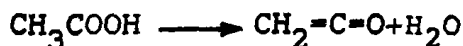




Τα καρβοξυλικά οξέα δίδουν επίσης χρήσιμα προϊόντα αφυδάτωσης. Έτσι το οξικό οξύ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  μπορεί να δώσει με διαμοριακή αφυδάτωση σε  $T=500-600^\circ\text{C}$  και αυξημένη πίεση οξείκο ανυδρίτη.



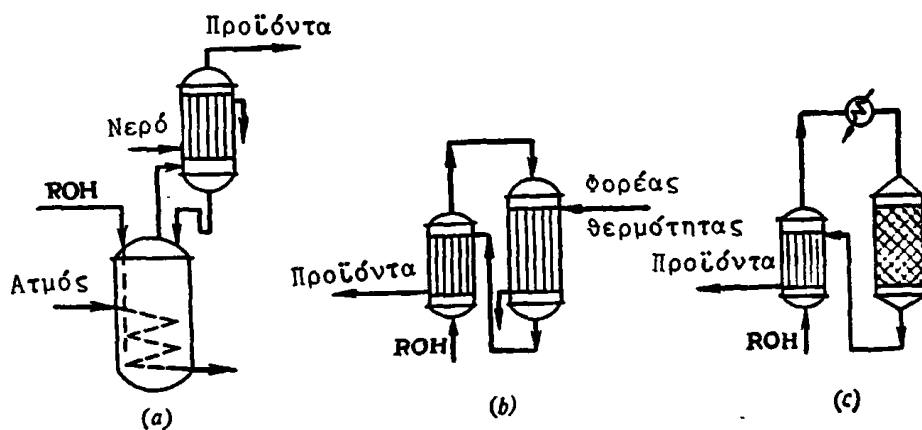
σε δε χαμηλή πίεση και  $T=700^\circ\text{C}$ , κετένιο



Και στις δύο μεθόδους ως καταλύτες χρησιμοποιούνται όξινης μορφής στερεά όπως φωσφορικά ή βορικά άλατα.

Οι αντιδραστήρες αφυδάτωσης (σχ.10-4) διακρίνονται σε αυτούς που η διαδικασία εκτελείται στην υγρή και σ'αυτούς που η αντίδραση γίνεται στην αέρια φάση.

Η αφυδάτωση στην υγρή φάση επιδιώκεται όταν τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα είναι ασταθή σε υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για αντίδραση στην αέρια φάση. Σ'αυτήν την περίπτωση υπάγεται η παραγωγή του χλωρέξ, της διοξάνης και της μορφολίνης. Ο καταλύτης είναι  $\text{H}_2\text{SO}_4$  συγκέντρωσης  $\sim 70\%$ , ή  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ή κατιοανταλλακτικές ρητίνες. Η διαδικασία εκτελείται σε  $T=100-200^\circ\text{C}$  ανάλογα με την προς αφυδάτωση ουσία. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί κατά συνεχή τρόπο αποστάζοντας συνεχώς τα πτητικά προϊόντα. Η μονάδα



Σχήμα 10-4: Αντιδραστήρας για αφυδάτωση οργανικών ουσιών. α- αντιδραστήρας υγρής φάσης, β, γ- αντιδραστήρες αέριας φάσης.



τροφοδοτείται συνεχώς με την αλκοόλη και θερμαίνεται με ατμό. Στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα βρίσκεται η αποστακτική στήλη (reflux).

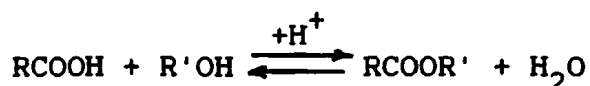
Η αφυδάτωση στην αέρια φάση χρησιμοποιείται για παραγωγή στυρολίου από μεθυλο-φαινυλοκαρβινόλη, ισοπρενίου από ισοπεντανόλες, ισοβουτυλενίου από tert-βουτανόλη, δι-αιθυλαιθέρα, οξεικού ανυδρίτη κλπ. Ο αντιδραστήρας είναι πληρωμένος με όξινο ετερογενή καταλύτη όπως  $H_3PO_4/SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3/SiO_4$ , και  $Ca_3(PO_4)_2/MnPO_4$ . Η πίεση και η θερμοκρασία εξαρτώνται από την αντίδραση. Έτσι για παραγωγή δι-αιθυλαιθέρα έχουμε  $T=225-250^\circ C$  και  $P=5-10 atm$  ενώ για παραγωγή κετενίου  $T=700-720^\circ C$  και  $P=0.2-0.3 atm$ . Οι αντιδραστήρες είναι αυλωτής μορφής που περιέχουν τον καταλύτη που θερμαίνεται με ατμό για να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες της ενδόθερμης συνήθως διαδικασίας (σχ.10-4β). Αν η διαδικασία είναι ασθενώς εξώθερμη τότε δεν απαιτείται εξωτερική θέρμανση και απλώς η θερμοκρασία του καταλύτη ρυθμίζεται με τον κατάλληλο ρυθμό ανακύκλωσης.

#### 10.4. Εστεροποίηση

Ο όρος εστεροποίηση αναφέρεται στο σχηματισμό εστέρων από αντίδραση οργανικών οξέων και αλκοολών. Εστέρες όμως λαμβάνονται και μέσω χλωριδίων ή ολεφινών. Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με αυτές τις διεργασίες οι οποίες παρουσιάζουν και σημαντικό εμπορικό ενδιαφέρον.

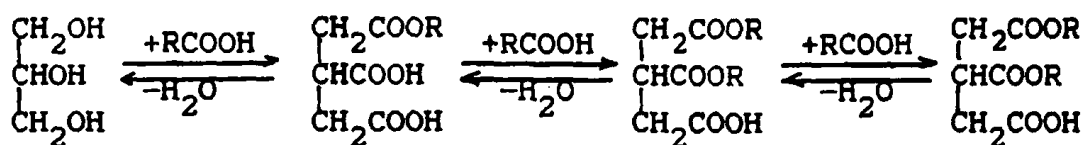
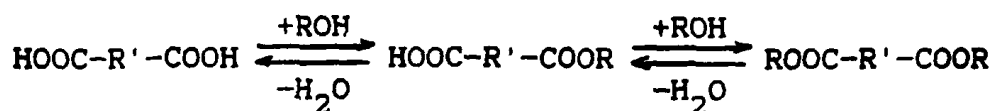
##### 10.4.1. Βασικές χημικές αρχές

Η σημαντικότερη αντίδραση εστεροποίησης είναι η αντιστρεπτή αφυδάτωση μεταξύ οργανικών ή ανόργανων οξέων και αλκοολών.



Κατά παρόμοιο τρόπο μπορούν να εστεροποιηθούν μερικώς ή πλήρως τόσο τα πολυκαρβονικά οξέα όσο και σε πολυαλκοόλες. Ο δε βαθμός της πλήρους ή μερικής εστεροποίησης εξαρτάται από το λόγο των αντιδρώντων.



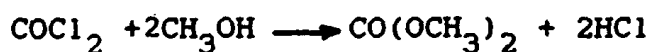


Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αμφίδρομες η δε αντίστροφη διεργασία υδρόλυσης των εστέρων καλείται σαπωνοποίηση.

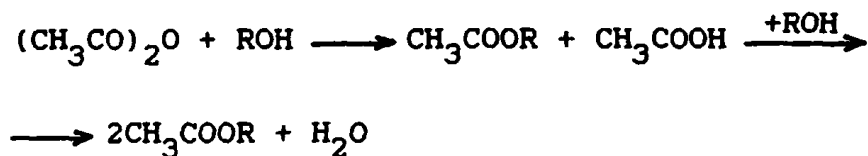
Η εστεροποίηση των καρβοξυλικών οξέων είναι βραδεία και αμφίδρομη, απουσία δε καταλύτη απαιτεί θερμοκρασία 200-300°C. Παρ'όλα αυτά αν απαιτείται απουσία πρόσμιξης καταλύτη στο προϊόν χρησιμοποιούνται μη καταλυτικές διεργασίες.

Συνήθως όμως χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες ανόργανα οξέα όπως H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, όξινες ιονοκαταλυτικές ρητίνες κλπ. οπότε η αντίδραση προχωρεί σε T=70-150°C. Χρησιμοποιούνται επίσης και ετερογενείς όξινοι καταλύτες όπως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> και φωσφορικά άλατα.

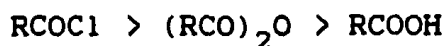
Στις περιπτώσεις του ανθρακικού και του φωσφορικού οξέως η αντίδραση με αλκοόλες δεν δίδει τα επιθυμητά προϊόντα και για να ληφθούν οι εστέρες χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα χλωρίδια.



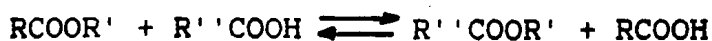
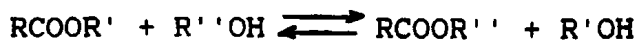
Λόγω υψηλού κόστους του χλωριδίου αυτά ενίοτε αντικαθίστανται από ανυδρίτες. Η διαδικασία προχωρεί σε δύο βήματα



Από τα αντιδραστήρια εστεροποίησης που αναφέραμε πιο πάνω δραστικότερα είναι τα χλωρίδια κατόπιν οι ανυδρίτες και τέλος τα οξέα.



Σχετική τέλος προς την εστεροποίηση είναι και η αλκοόλυση, η οξείλυση και δι-εστεροποίηση, η διάσπαση δηλαδή των εστέρων με επίδραση αλκοόλης, οξέως ή άλλου εστέρος και ο σχηματισμός διαφορετικού εστέρα από τον αρχικό.



Θερμοδυναμική των αντιδράσεων εστεροποίησης

Η εστεροποίηση των καρβοξυλικών οξέων έχει μηδενικό θερμοτονισμό ( $\Delta H=0$ ) και το ίδιο συμβαίνει και με τις αντιδράσεις αλκοόλυσης, οξείλυσης και δι-εστεροποίησης. Αντίθετα η εστεροποίηση των χλωριδίων είναι εξώθερμο φαινόμενο όπως και το πρώτο στάδιο εστεροποίησης του ανυδρίτη.

Η ισοροπία εστεροποίησης περιγράφεται πολύ ικανοποιητικά από την σχέση

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]}$$

Η τιμή της σταθεράς ισοροπίας K εξαρτάται από την δομή του οξέως αλλά κυρίως από την δομή της αλκοόλης. Έτσι για πρωτοταχείς κεκορεσμένες αλκοόλες με ευθεία αλυσό ανθράκων η τιμή του K για εστεροποίηση με  $\text{CH}_3\text{COOH}$  είναι 4-4.5 που αντιστοιχεί σε βαθμό μετατροπής 66-68%. Αύξηση της αλυσού οδηγεί σε μείωση της τιμής του K. Δευτερογενείς αλκοόλες καθώς και αλλυλικές και βενζυλικές χαρακτηρίζονται από τιμές 2-2.5. Για τεταρτογενείς αλκοόλες και φαινόλες η αντίδραση είναι μειωμένη προς τα αριστερά με  $K=0.005-0.001$  που αντιστοιχεί σε βαθμό μετατροπής 6-10%.

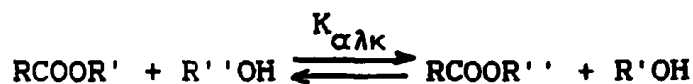
Η επίδραση της δομής του οξέως στην ισοροπία είναι αντίστροφη από αυτή της αλκοόλης. Έτσι η K αυξάνει με το μήκος της αλυσού αλλά η επίδραση είναι λιγώτερο έντονη.

Σε αντίθεση με την εστεροποίηση στην υγρή φάση, η εστεροποίηση στην αέρια φάση είναι εξώθερμη αντίδραση και η

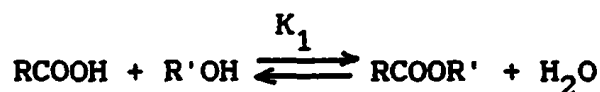


ισσοροπία της είναι μετατοπισμένη στα δεξιά. Η τιμή της  $K$  για τον οξείκό αιθυλεστέρα φθάνει την τιμή 30 σε  $150^{\circ}\text{C}$  και 9 σε  $300^{\circ}\text{C}$ . Για να αυξηθεί ο βαθμός μετατροπής πρέπει να απομακρύνονται τα προϊόντα από τον αντιδραστήρα είτε να υπάρχει περίσσεια αντιδρώντων.

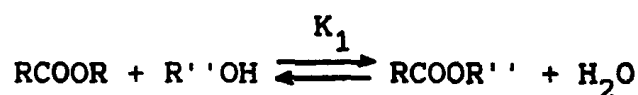
Σημειώνουμε ότι η σταθερά αλκοόλυσης  $K_{\alpha\lambda\kappa}$ , προκύπτει από τον λόγο των σταθερών σχηματισμού των αντίστοιχων εστέρων.



$$K_{\alpha\lambda\kappa} = \frac{[\text{RCOOR}''][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}$$



$$K_1 = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{RCOOR}''][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOR}] [\text{R}'\text{OH}]}$$

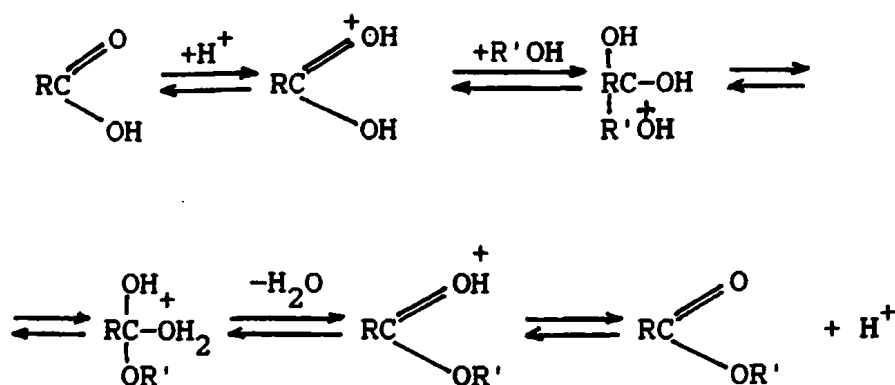
επομένως εύκολα προκύπτει

$$K_{\alpha\lambda\kappa} = \frac{K_2}{K_1}$$

### Μηχανισμός και κινητική αντιδράσεων εστεροποίησης

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων οι αντιδράσεις εστεροποίησης προχωρούν με διμοριακό μηχανισμό στον οποίο το βραδύ βήμα είναι η αντίδραση του πρωτονιωμένου οξέως με το μόριο της αλκοόλης.





Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται από την εξής σχέση ταχύτητας

$$R = k_1 [\text{H}^+] [\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{K} [\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]$$

όπου  $K = k_1/k_{-1}$  η σταθερά ισοροπίας και  $k_1, k_{-1}$  οι σταθερές ταχύτητας εστεροποίησης και υδρόλυσης αντίστοιχα. Σε μη καταλυτικές εστεροποιήσεις η τάξη της προς τα δεξιά αντίδρασης είναι 1.5-2.0 ως προς το οξύ πράγμα που εννοεί αυτο-πρωτολυόμενη αντίδραση ή ότι ένα μόριο του οξέως χρησιμοποιείται σαν καταλύτης.

Σ'αυτές τις περιπτώσεις ισχύει

$$R = k_1 [\text{RCOOH}]^{0.5-1.0} [\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}] - \frac{1}{K} [\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]$$

Η εστεροποίηση αλκοολών με ανυδρίτες οξέων περιγράφεται από την σχέση

$$R = k [\text{H}^+] [(\text{RCO})_2\text{O}] [\text{R}'\text{OH}]$$

ενώ για εστεροποίηση με χλωρίδια η σχέση είναι

$$R = k [\text{RCOCl}] [\text{R}'\text{OH}]$$

Η επίδραση της δομής της αλκοόλης στην ταχύτητα είναι παρόμοια με την επίδραση του έχει στην ισοροπία όπως αναφέρουμε στα προηγούμενα. Έτσι η ταχύτητα εστεροποίησης για δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες είναι βραδύτερη από αυτή των πρωτοταγών. Ο λόγος ταχυτήτων φθάνει τις τιμές



$$R_{\text{πρωτ.}} : R_{\text{δευτ.}} : R_{\text{τριτ.}} = 100 : 10 : 1$$

Αντίθετα η επίδραση της δομής των οξέων στην ταχύτητα είναι αντίθετη με αυτήν που έχουν στην ισοροπία. Έτσι αύξηση του μήκους της αλυσού αυξάνει όπως είδαμε στα προηγούμενα την σταθερά ισοροπίας αλλά μειώνει την σταθερά ταχύτητας.

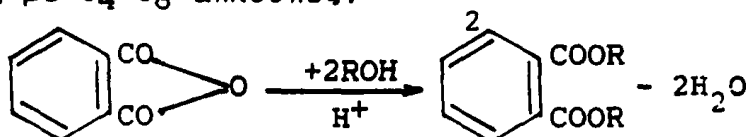
#### 10.4.2. Τεχνολογία σύνθεσης εστέρων των καρβοξυλικών οξέων

Οι εστέρες των καρβοξυλικών οξέων έχουν πολλές εφαρμογές και χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες, υγρά φρένων, λιπαντικά έλαια, πλαστικοποιητές και μονομερή.

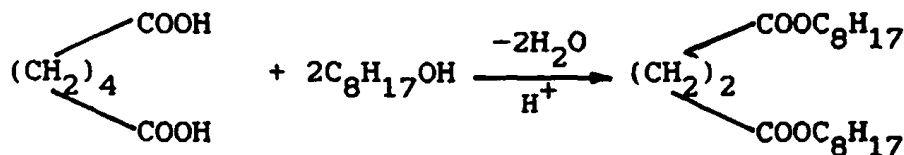
Ο οξείκος αιθυλεστέρας,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης που παρασκευάζεται σε ευρεία κλίμακα από αιθυλική αλκοόλη και οξείκο οξύ. Μειονέκτημά του είναι η υψηλή αναφλεξιμότητα.

Ο οξείκος αμυλεστέρας,  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , είναι μίγμα εστέρων των αμυλικών αλκοολών που λαμβάνονται από υδρόλυση μίγματος χλωροπεντανίων. Η ένωση αυτή έχει χαρακτηριστική οσμή φρούτων (μπανάνας) και χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο τροφίμων.

Οι εστέρες της αιθυλενοχλωκόλης και της γλυκερίνης χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες ενώ οι εστέρες του φθαλικού οξέος σαν πλαστικοποιητές, λαμβάνονται δε με εστεροποίηση του φθαλικού ανυδρίτη με  $\text{C}_4\text{-C}_8$  αλκοόλες.

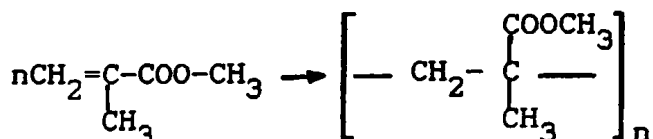


Παρόμοιες ενώσεις χρησιμοποιούνται σαν λιπαντικά έλαια, όπως π.χ. αυτές των διβασικών οξέων.

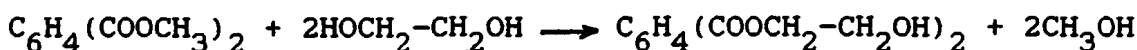
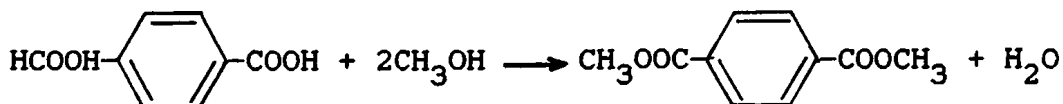


Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για τον μεθυλοακρυλικό εστέρα ο οποίος είναι η πρώτη ύλη για τα πολυ-μεθυλο-ακρυλικά πολυμερή (πλεξίγκλας).





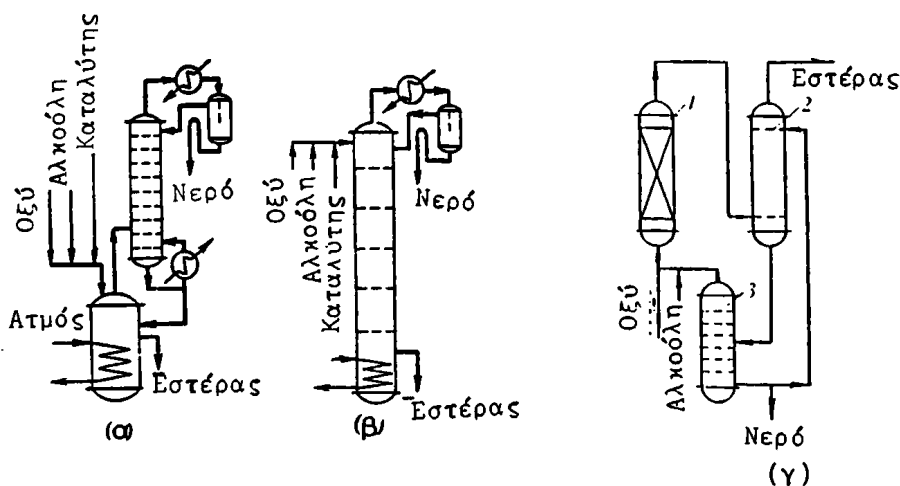
Τέλος ο διμεθυλεστέρας του τереφθαλικού οξέως είναι η πρώτη ύλη για συνθετικά νήματα (Τερυλέν, Ντακρόν) μετά από αλκυλίωση με αιθυλενογλυκόλη και πολυσυμπύκνωση.



Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για τις αντιδράσεις εστεροποίησης είναι δύο τύπων.

- Ομογενείς αντιδραστήρες οι οποίοι λειτουργούν την υγρή φάση.
- Ετερογενείς καταλυτικοί αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας οι οποίοι λειτουργούν είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση.

Οι μονάδες αυτές είναι συχνά συνδεδεμένες κατ'ευθείαν με την αποστακτική στήλη διαχωρισμού. Τέτοιες διατάξεις φαίνονται στο σχήμα 10-5.



**Σχήμα 10-5.** Αντιδραστήρας εστεροποίησης. (α) Ομογενής αντιδραστήρας με αποστακτική στήλη. (β) Ομογενής αντιδραστήρας τύπου στήλης με δίσκους. (γ) Διαγράμμα ροής ετερογενούς καταλυτικού αντιδραστήρα εστεροποίησης, 1- αντιδραστήρας, 2- στήλες εκχύλισης αλκοόλης, 3- στήλη απόσταξης αλκοόλης.





Ο αντιδραστήρας 10-5α θερμαίνεται μέσω κυκλώματος ατμού μπορεί δε να είναι συνεχούς ή διακοπτόμενης λειτουργίας. Η τροφοδοσία (οξύ + αλκοόλη), μαζί με το οξύ που δρά σαν ομογενής καταλύτης, γίνεται από την κορυφή αυτού. Είναι δε εφοδιασμένος με αποστακτική στήλη και βραστήρα ο οποίος αυξάνει την διαχωριστική ικανότητα της μονάδας στα τελικά προϊόντα. Αν η αντίδραση είναι βραδεία τότε, εφ'όσον επιδιώκεται συνεχής λειτουργία, θα πρέπει να συνδεθούν σε σειρά τέτοιες μονάδες ώστε να αυξηθεί ο τελικός βαθμός μετατροπής.

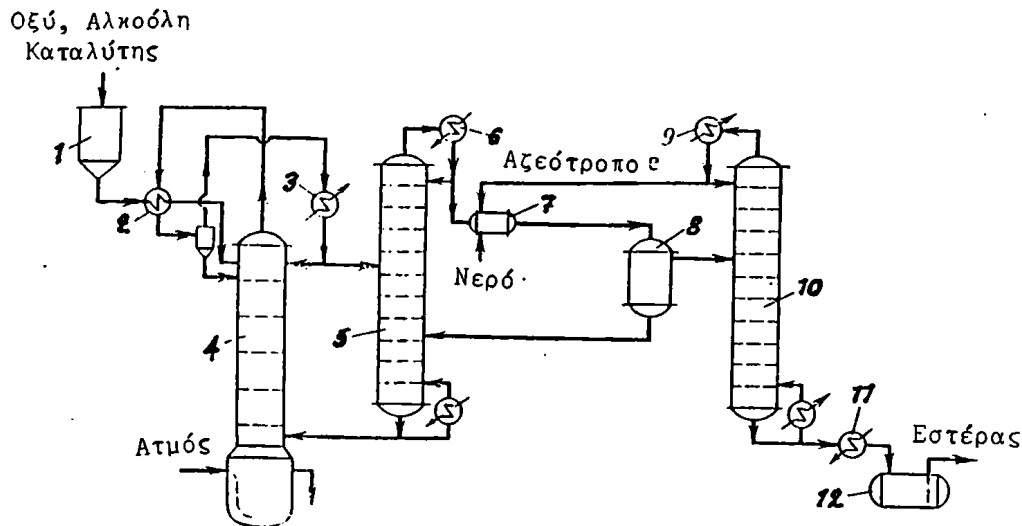
Ο αντιδραστήρας 10-5β είναι μία στήλη με δίσκους. Κάθε δίσκος περιέχει υγρό σε ύψος 0.5-1.0m και αποτελεί χωριστό αντιδραστήρα. Το υγρό υπερχειλίζει από την κορυφή κάθε δε δίσκος δρα ταυτόχρονα σαν αντιδραστήρας και αποστακτική στήλη. Ο εστέρας συσσωρεύεται στο κάτω μέρος της μονάδας το δε νερό απομακρύνεται από την κορυφή.

Ο αντιδραστήρας 10-5γ είναι αυλωτός αντιδραστήρας που περιέχει ετερογενή καταλύτη σουλφονικής κατιοανταλλακτικής ρητίνης και λειτουργεί σε  $T=150-160^{\circ}\text{C}$ . Για να αυξηθεί ο βαθμός μετατροπής χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης η οποία στην συνέχεια απορροφάται από νερό και ακολούθως διαχωρίζεται με απόσταξη και επαναφέρεται στον αντιδραστήρα. Τέτοιοι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται και για σύνθεση εστέρων από ολεφίνες. Έτσι για παράδειγμα μπορεί να συντεθεί ο οξεικό βουτυλεστέρας από η-βουτυλένιο και οξεικό οξύ σε  $T=110-120^{\circ}\text{C}$  και  $P=15-25\text{atm}$  με εκλεκτικότητα 100% και ο οξεικό ισοπροπυλεστέρας σε  $T=120-160^{\circ}\text{C}$  και  $P=7-12\text{atm}$  επίσης με 100% εκλεκτικότητα.

Στο σχήμα 10-6 φαίνεται το πλήρες διάγραμμα ροής για την παραγωγή του οξεικού αιθυλεστέρα.

Το μίγμα τροφοδοσίας που περιέχει οξεικό οξύ, αιθυλική αλκοόλη και θειικό οξύ σαν καταλύτη τροφοδοτείται συνεχώς στον αντιδραστήρα μέσω ρυθμιστών ροής από το δοχείο πίεσης (1). Αρχικά διέρχεται από τον θερμοεναλλάκτη (2) όπου θερμαίνεται από τους θερμούς ατμούς του αντιδραστήρα και κατόπιν οδηγείται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα (4) ο οποίος είναι του τύπου στήλης με δίσκους (σχ.10-5β). Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται με ατμό ο δε εστέρας αποστάζει μαζί με αλκοόλη και ατμούς ύδατος. Το κλάσμα τροφοδοσίας και ο μέσος χρόνος παραμονής ρυθμίζεται ώστε να





Σχήμα 10-6: Διάγραμμα ροής συνεχούς παραγωγής οξεικού αιθυλεστέρα. 1- δοχείο πύσης, 2- θερμοεναλλάκτης, 3- συμπυκνωτήρας, 4- στήλη εστεροποίησης (αντιδραστήρας), 5,10- αποστακτικές στήλες, 6,9- συμπυκνωτήρες (ψυκτήρες), 7- δοχείο ανάμιξης, 8- διαχωριστήρας, 11- ψυκτήρας, 12- συλλογή οξεικού αιθυλεστέρα.

παραμένει μικρό μέρος του οξέως χωρίς να αντιδράσει.

Οι ατμοί από την κορυφή της στήλης περιέχουν 70% αλκοόλη και 20% εστέρα και ψύχονται αρχικά στον θερμοεναλλάκτη (2) και κατόπιν στον ψυκτήρα (3). Το συμπύκνωμα από τις μονάδες αυτές επανακυκλώνεται στην κορυφή του αντιδραστήρα. Το υπόλοιπο μίγμα οδηγείται στην στήλη (5) όπου το αζεοτροπικό μίγμα διαχωρίζεται από την καθαρή αλκοόλη. Μέρος του αποστάγματος μέσω του ψυκτήρα (6) επαναφέρεται στην στήλη το δε υπόλοιπο οδηγείται στο δοχείο (7) όπου αναμιγνύεται με ίση ποσότητα νερού. Σαν αποτέλεσμα σχηματίζονται δύο φάσεις όπου διαχωρίζονται στο δοχείο (8). Η επάνω οργανική στοιβάδα περιέχει τον εστέρα με διαλελυμένα ποσά αλκοόλης και νερού το δε κατώτερο στρώμα είναι το υδατικό διάλυμα αλκοόλης και εστέρα. Αυτό επανακυκλώνεται στην μέση της στήλης αντίδρασης ενώ η οργανική στοιβάδα οδηγείται για κλασμάτωση και διαχωρισμό στην στήλη (10). Εκεί αποστάζει το χαμηλού σ.ζ. αζεοτροπικό μίγμα εστέρα-αλκοόλης-νερού. Στην κορυφή υπάρχει σύστημα ψυκτήρα μερικής ανακύκλωσης του αζεοτροπικού αποστάγματος στο δε κάτω μέρος της στήλης λαμβάνεται μετά από ψύξη (11)



καθαρός εστέρας.

10.4.3.Εστέρες του ανθρακικού και του φωσφορικού οξέος

Σε αντίθεση με τους οργανικούς εστέρες οι οποίοι σπανίως λαμβάνονται από χλωρίδια, οι εστέρες των ανόργανων οξέων  $H_2CO_3$  και  $H_3PO_4$  λαμβάνοντας από χλωριούχες ενώσεις επειδή τα αντίστοιχα οξέα δεν είναι δυνατόν να εστεροποιηθούν.

Οι εστέρες του ανθρακικού οξέος λαμβάνονται από φωσγένιο  $COCl_2$  που είναι το χλωρίδιο του  $H_2CO_3$ . Για παραγωγή μονοεστέρα η αντίδραση συμβαίνει με ανάμιξη  $COCl_2:ROH=1:1$  χωρίς καταλύτη σε χαμηλή θερμοκρασία  $T=0^\circ C$  και σχετικά ταχέως.



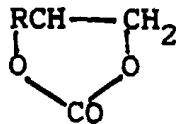
Για παραγωγή διεστέρα η αντίδραση διεξάγεται σε  $T=70-100^\circ C$  και περίσσεια αλκοόλης.



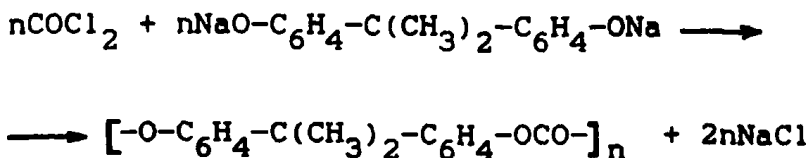
Το σχηματιζόμενο  $HCl$  διαχωρίζεται και χρησιμοποιείται σαν οξύ.

Ο χλωροκαρβονικός εστέρας χρησιμοποιείται για την σύνθεση των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων,  $RNHCOOR$  που είναι οι εστέρες του καρβαμιδικού οξέως.

Οι κυκλικοί διεστέρες του ανθρακικού οξέως με γλυκόλες έχουν πρακτική εφαρμογή σαν διαλύτες.



ενώ οι πολυκαρβονικές ενώσεις που λαμβάνονται από φωσγένιο και διφαινυλοπροπάνιο είναι χρήσιμα πολυμερή.





Από τους εστέρες αυτούς λαμβάνονται τα εντομοκτόνα μεθυλο-  
παραθελο και παραθελο με επίδραση του μετά νατρίου άλατος της  
νιτροφαινόλης.



Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ακετόνη ή μεθυλο-αιθυλοκετόνη σε 50-  
100°C και περίσσεια φαινόλης το δε pH πρέπει να ελέγχεται για να  
αποφευχθεί υδρόλυση του προϊόντος.



BIBΛIOΓPAΦIA

1. B.C.Gates, J.R.Katzer, G.C.A.Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw Hill (1979).
- 2) I.Mulkyonor, D.Kuznetzov, A.Aberbukh, E.Tumarkina, I.Farmer, "Chemical Technology", Mir Publishers, (1970)
- 3) C.N.Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw Hill (1980).
- 4) N.N.Lebedev, "Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis", Vol.1 and 2, Mir Publishers, (1981).
- 5) J.A.Kent (Editor), "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", Van Nostvand-Reinhold, (1974).
- 6) C.A.Heaton (Editor) "The Chemical Industry", Blackie, (1986).
- 7) N.Prins and G.C.A. Schuit (Editors) "Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes", Sijthoff and Noordhoff (1980).
- 8) D.J.Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press (1974).
- 9) J.M.Thomas and W.J.Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press (1967).
- 10) K.Wassermal and H.J.Arpe, "Industrial Organic Chemistry", Verlag Chemie (1978).
- 11) A.V.G.Hahn, "The Petrochemical Industry-Marters and Economics", McGraw Hill (1970).



Τυπώθηκε στο Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο με δαπάνη  
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κ.Α. Πανεπιστημιακού Τυπογραφείου. ....

Ο.Τ. ....

Copyright : Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η  
λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή  
άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου  
Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου  
Ιωαννίνων, Δομόπη, 451 10 Ιωάννινα τηλ. 21801.

**ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ** στους φοιτητές.

