

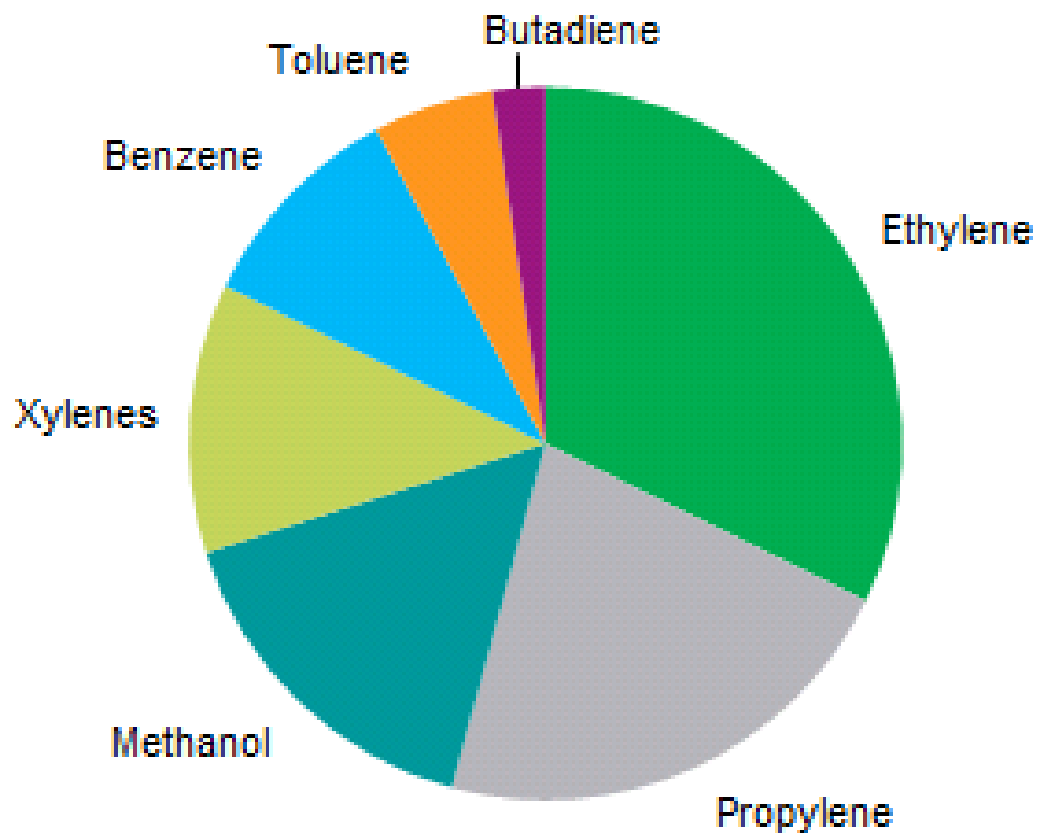
Benzol származékok

Dr. Fürcht Ákos

2023

BME

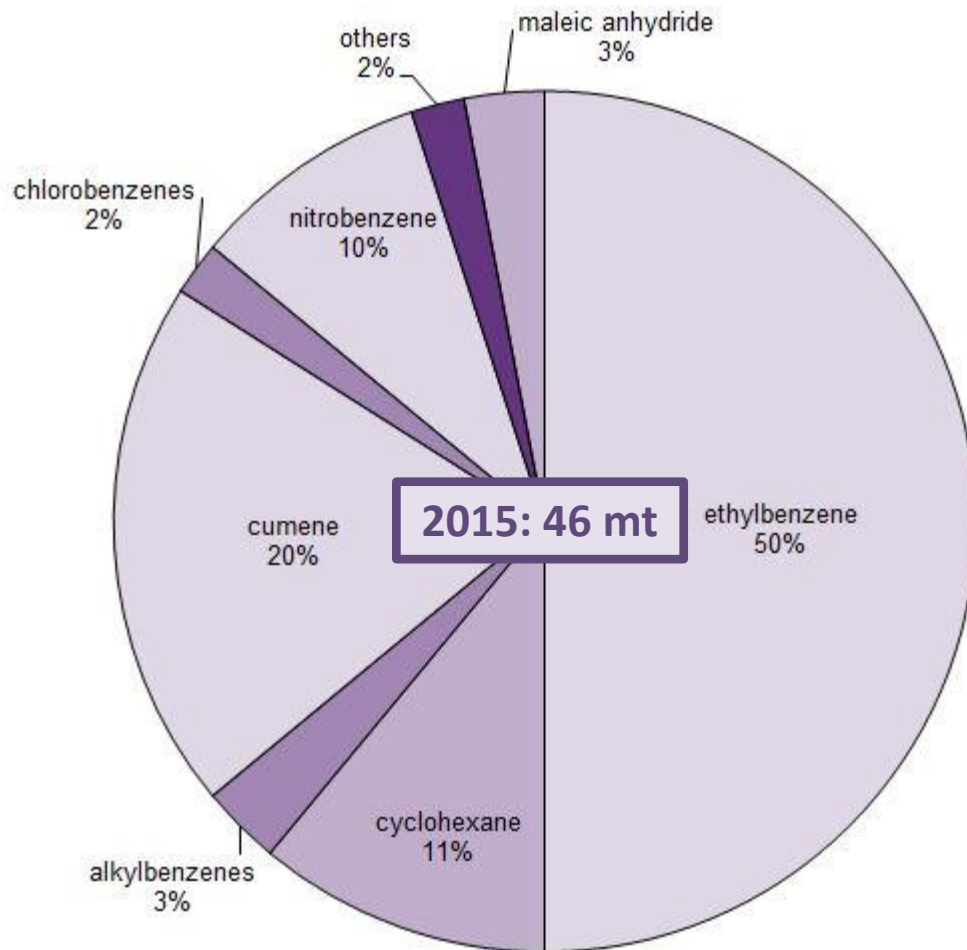
World consumption of primary petrochemicals—2018



Source: IHS Markit

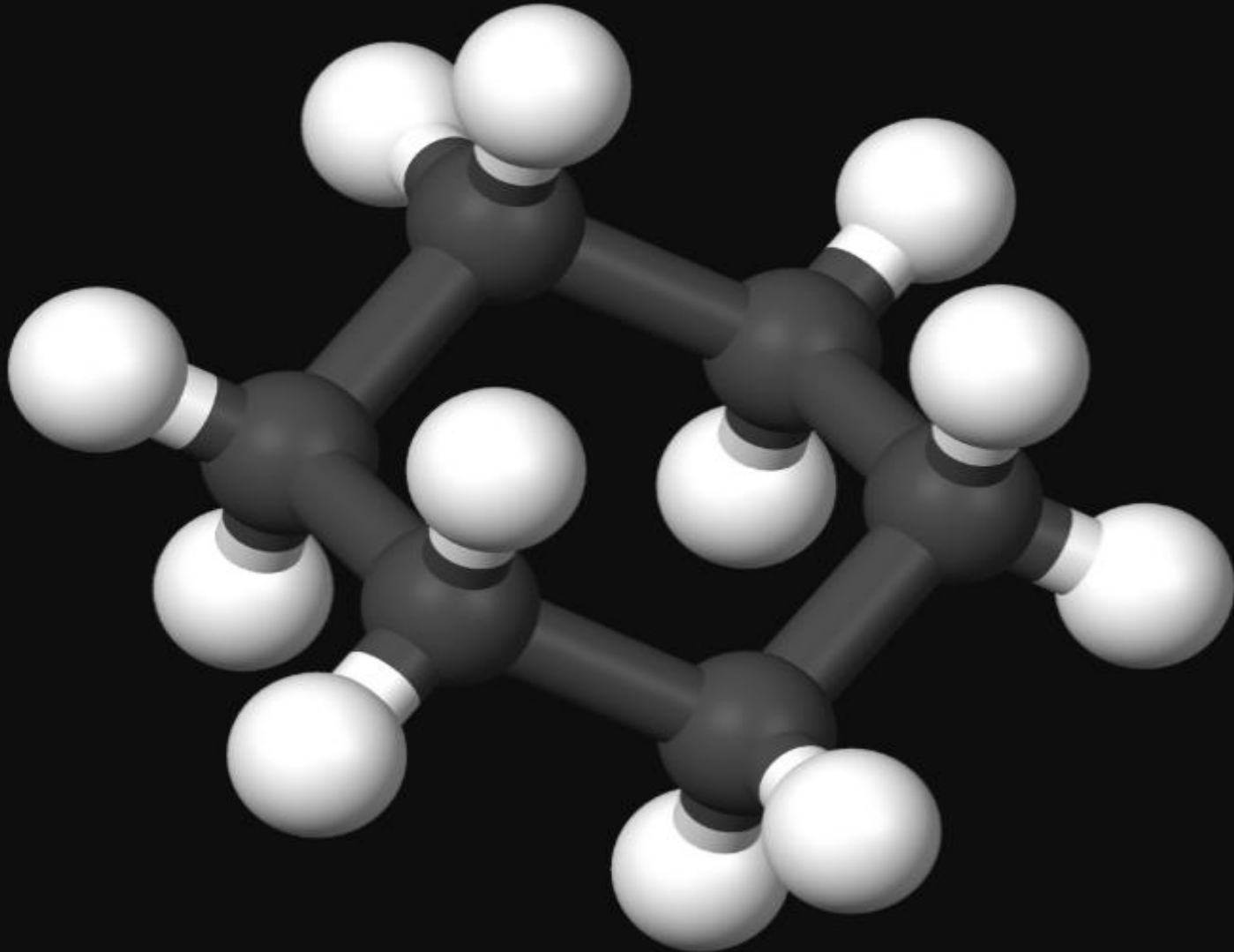
© 2019 IHS Markit

Elsődleges benzol származékok

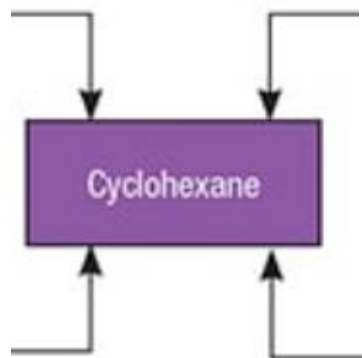


- Etilbenzol → polisztirol (PS)
- Kumol → epoxi polimerek
- Ciklohexán → poliamidok (PA)
- Nitrobenzol → poliuretánok (PU)
- Alkilbenzolok → felületaktív anyagok
- Maleinsav-anhidrid
- Klór-benzolok

Ciklohexán gyártás



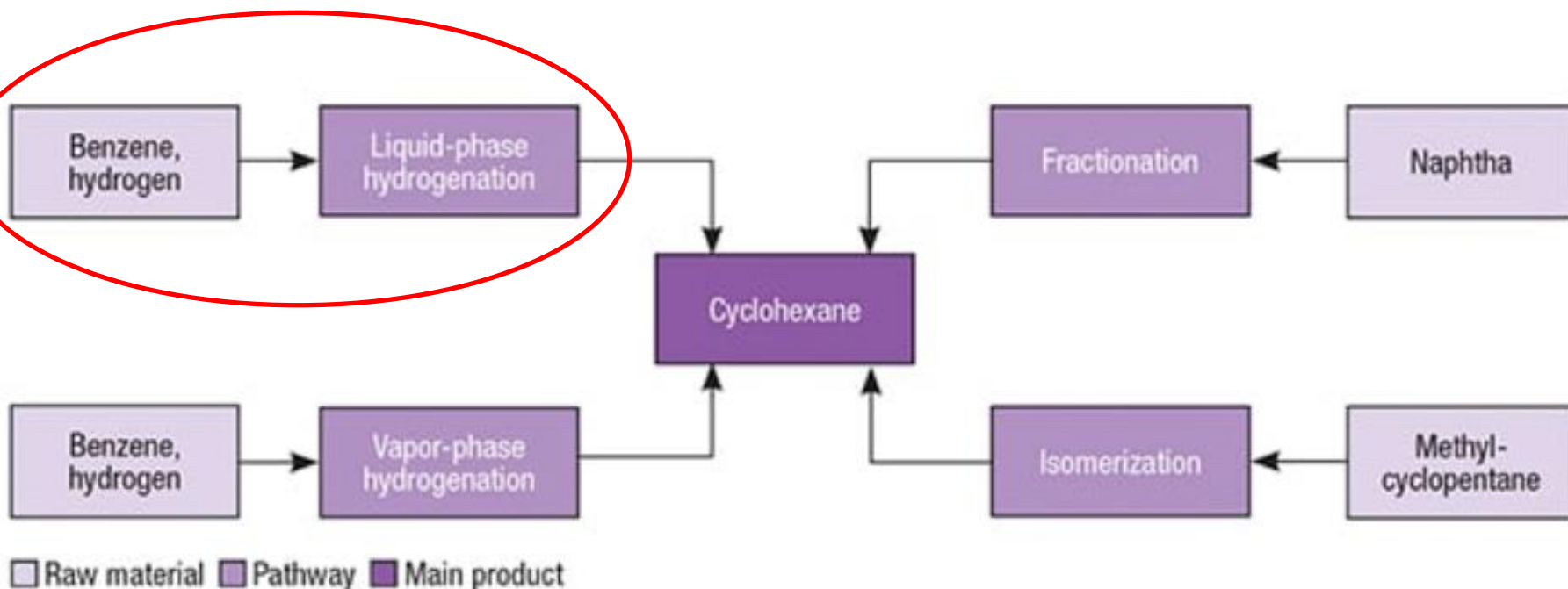
Lehetséges útvonalak



□ Raw material □ Pathway ■ Main product

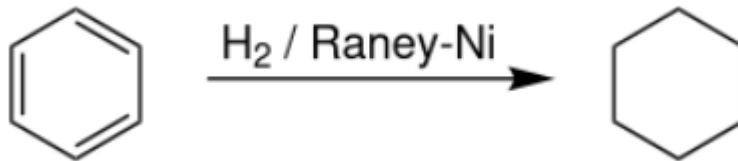
- A legtöbb kőolaj csak kismennyiségű ciklohexánt tartalmaz ($\ll 1\%$)
- A metil-ciklopentán sem áll rendelkezésre nagyobb mennyiségben
- A gőzfázisú technológia folyamata komplikáltabb, és drágább az üzemeltetése is

Lehetséges útvonalak



- A legtöbb kőolaj csak kismennyiségű ciklohexánt tartalmaz (<<1%)
- A metil-ciklopentán sem áll rendelkezésre nagyobb mennyiségben
- A gőzfázisú technológia folyamata komplikáltabb, és drágább az üzemeltetése is

Kémia

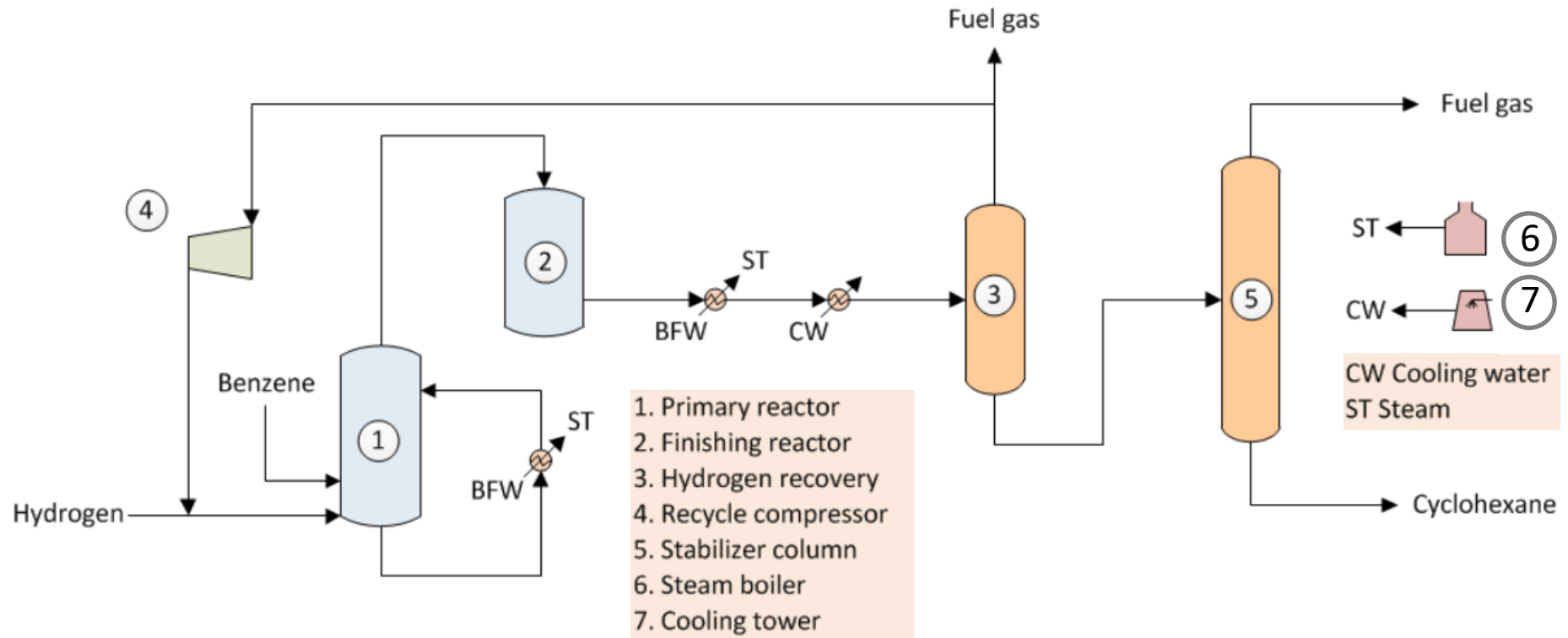


$$\Delta H = -216 \text{ kJ/mol}$$

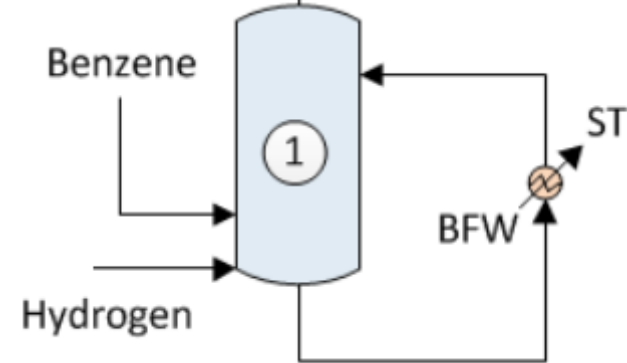
- Az alapanyag tiszta
 - Benzol (finomítói forrásból)
 - Hidrogén (steam reformer forrásból)
- Katalizátor: **Raney-Ni**
- A reakció erősen exoterm
 - **A hőelvonás a fő kihívás**
- Folyadék és gőzfázisú eljárások érhetőek el



Folyadék fázisú hidrogénezés: folyamatábra



A fő reaktor jellemzői



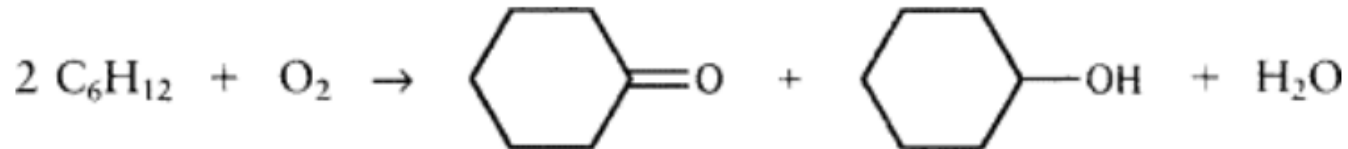
- A telítési reakció (hidrogénezés) a fő reaktorban megy végbe, **folyadék fázisban**
- A Raney-Ni katalizátort külső cirkuláció alkalmazásával **szuszpendált állapotban** tartják
- **A reakcióhő nagyobb részét** a termék veszi fel párologáshő formájában (látens hő)
- A fentmaradó reakcióhőt a külső, szuszpendált katalizátor cirkuláció révén vonják el – ez segít **fenttartani és szabályozni** az állandó reakció hőmérsékletet
- A folyadékfázisú rendszernek köszönhetően termodinamikailag kedvező, **alacsony hőmérséklet** alkalmazható
- A katalizátor deaktivációja esetén a katalizátor szuszpenzió **könnyen cserélhető friss katalizátorra** a külső cirkulációs körön

Befejező reaktor és a stabilizáló

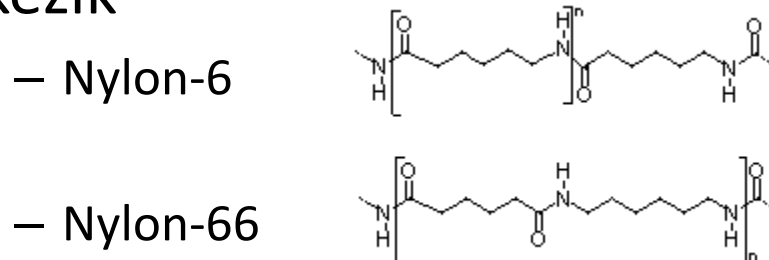
- A befejező reaktorban a hidrogénezési reakciók **gázfázisban** mennek végbe
- A reaktor **állóágyas** és **Ni/Al₂O₃ katalizátorral** töltött
- Feladata a maradék reagálatlan benzol hidrogénezése
- A stabilizáló toronyban a **könnyű termékeket** (nemkívánatos krakkolási melléktermékek) választjuk el
 - Benzol fp: 80.5 °C
 - Ciklohexán fp: 80-81 °C
- Ciklohexán minőség: eléri a **99.9%-os tisztaságot**

Felhasználás

- A ciklohexán mintegy **90%-a** a Nylon-6 és Nylon 66 gyártására fordítódik
- Az első lépés a **levegővel történő oxidáció** kobalt katalizátor jelenlétében, amikor is ciklohexanon és ciklohexanol keletkezik

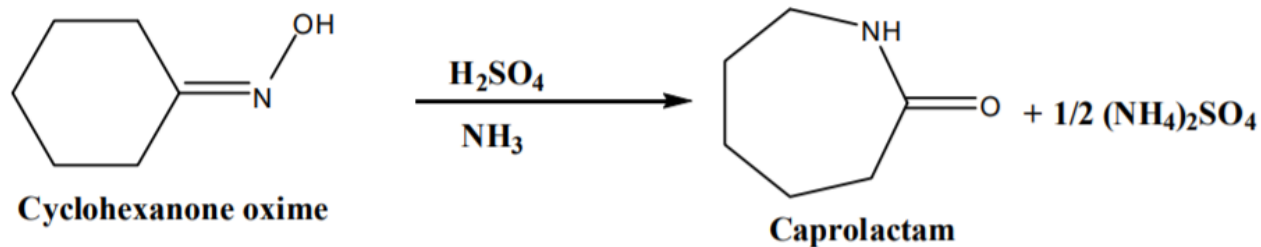


- A két polimer hasonló, de mégis különböző szerkezettel rendelkeznek

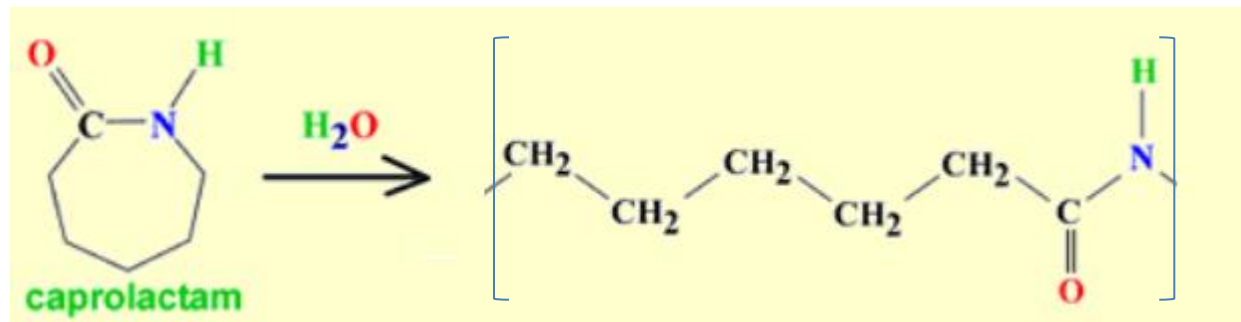


Nylon-6

- A Nylon-6 kaprolaktám polimerizációjával készül
 - Ennek a lépésnek számos útvonala ismert ciklohexánból indulva
 - Az utolsó lépés a ciklohexanon-oxim Beckmann átrendeződése kaprolaktámmá



- A kaprolaktám polimerizációját nylon-6-tá víz katalizálja



Nylon-66

- A Nylon-66 adipinsav és hexametilén-diamin (HMDA) ekvimoláris polimerizációjával keletkezik
 - Az adipinsav a ciklohexán képlépéses oxidációjával keletkezik (levegő és salétromsav),
 - A HMDA adiponitril redukciójával készül



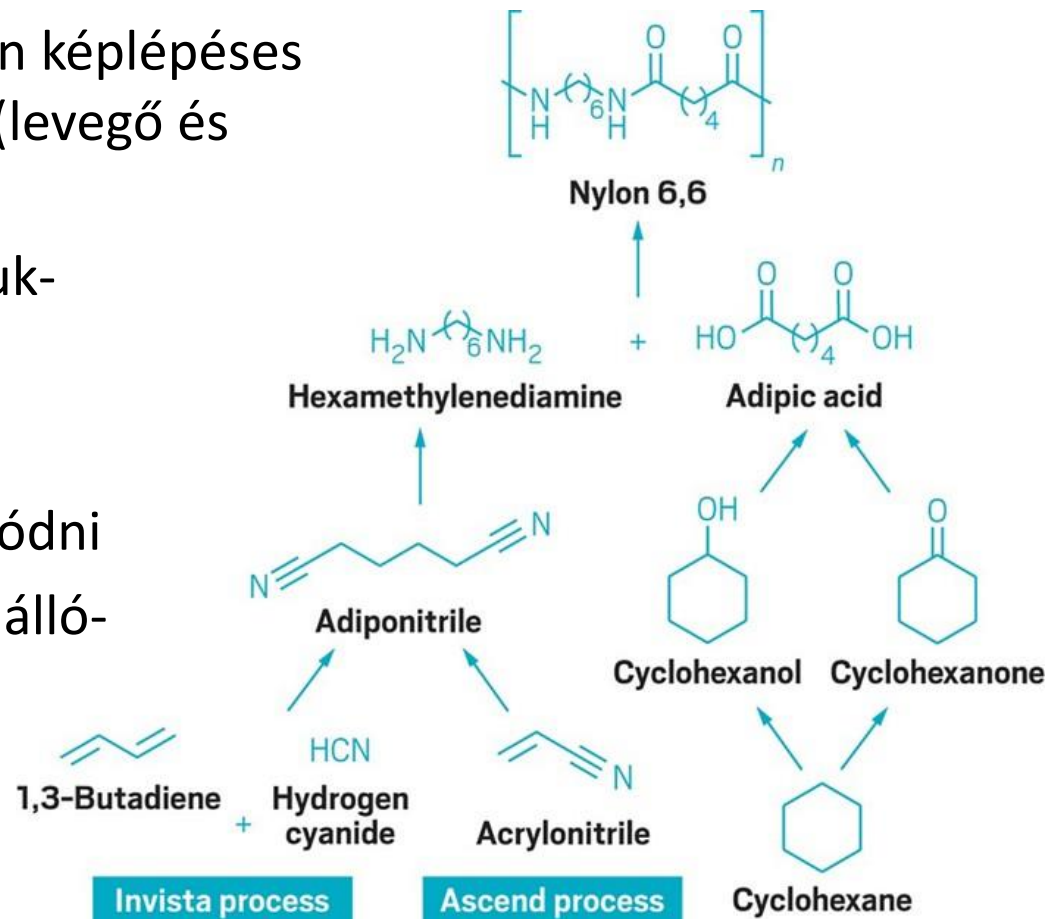
Nylon-66

- A Nylon-66 adipinsav és hexametilén-diamin (HMDA) ekvimoláris polimerizációjával keletkezik

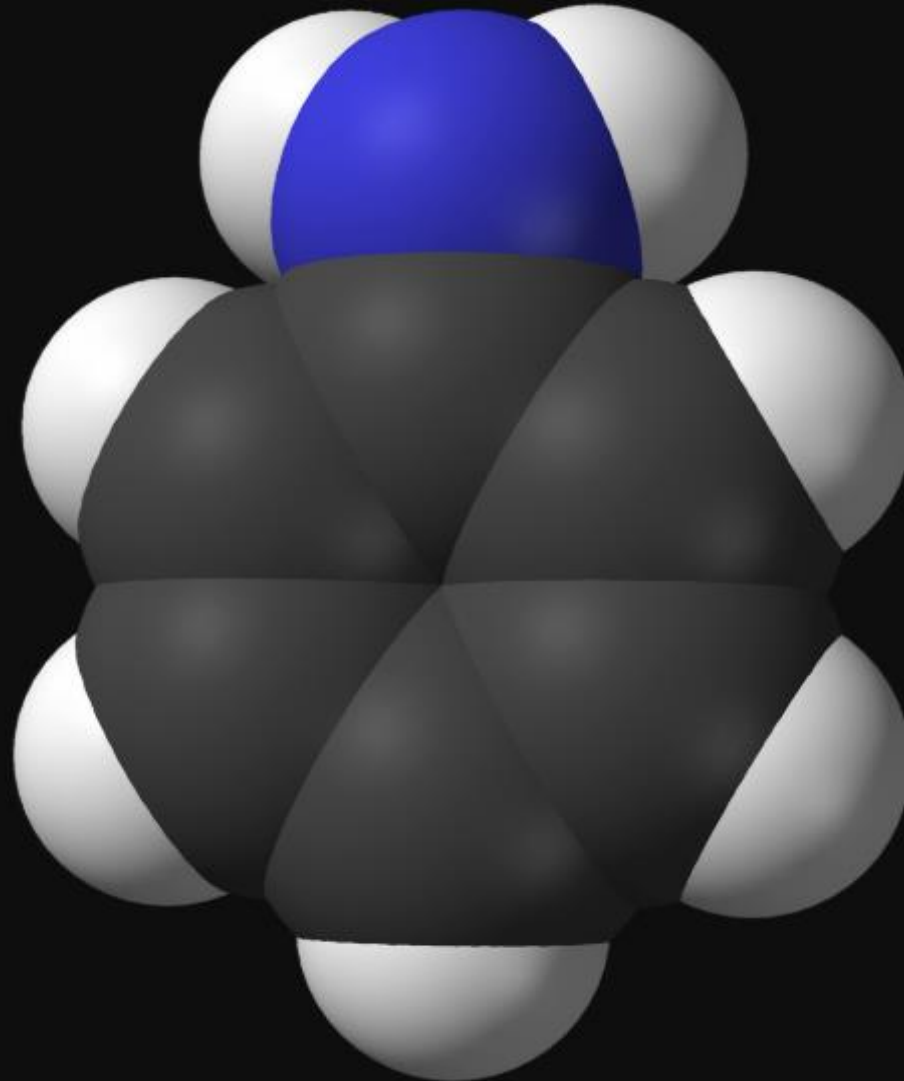
- Az adipinsav a ciklohexán képlépéses oxidációjával keletkezik (levegő és salétromsav),
- A HMDA adiponitril redukciójával készül

- Nylon-66

- 260°C-on kezd deformálódni
- Kiemelkedő kémiai ellenállóképességgel rendelkezik
- Víz abszorpciója és expanziója minimális

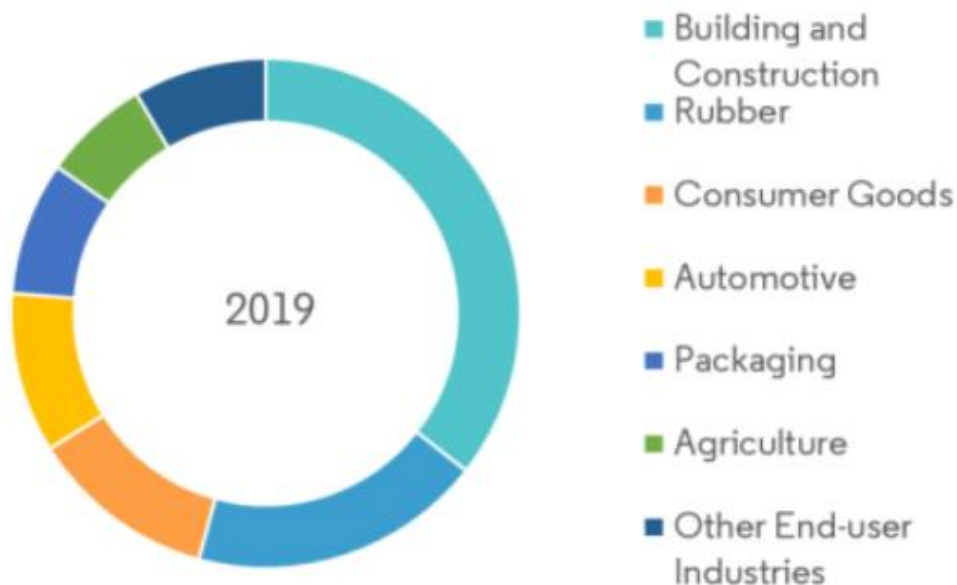


Nitrobenzol – Anilin – MDI termelési lánc



Az anilin piaci helyzete

- Fő felhasználási területek:
 - MDI → PU
 - Gumi előállítási kemikáliák
 - Mezőgazdasági kemikáliák
 - Festékek és pigmentek
 - Speciális szálak
 - Egyéb

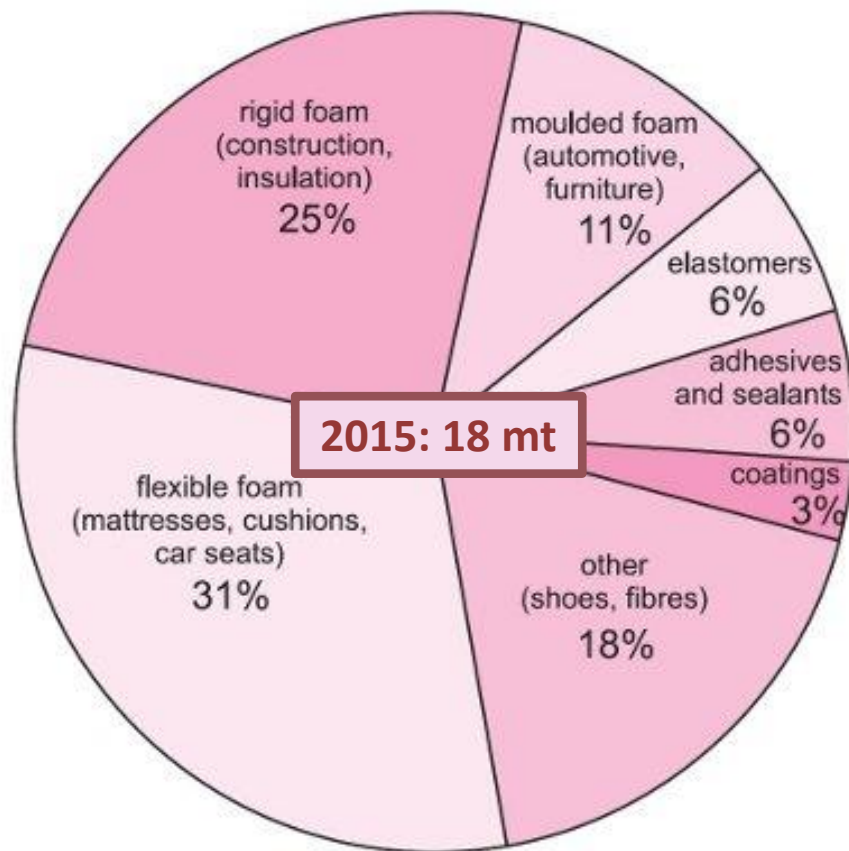


Source: Mordor Intelligence

Market share by End-User industry

- Kazincbarcikán a Borsodchem egy új, 200.000 t/év kapacitású anilin üzemet épít (tervezett indulás: 2021)

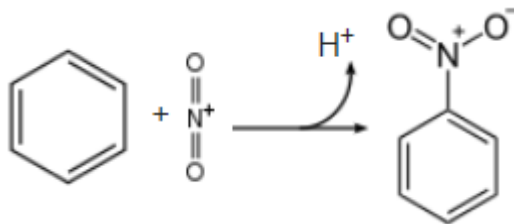
Poliuretán alkalmazások



- Az anilin egyik fő felhasználási területe a poliuretán gyártás, amely viszont számos helyen kerül alkalmazásra
 - Ellenálló műanyagok (építőipar)
 - Merev szórt poliuretán habok (szigetelés, PUR hab)
 - Flexibilis poliuretán habok (építőipar, bútorigar, autógyártás)
 - Poliuretán alapú ragasztók

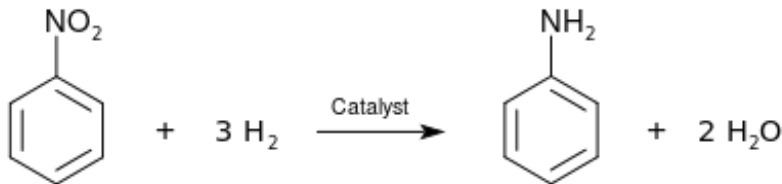
Kémia

- Elsőként, **a benzol nitrálásával** nitorbenzolt képzünk



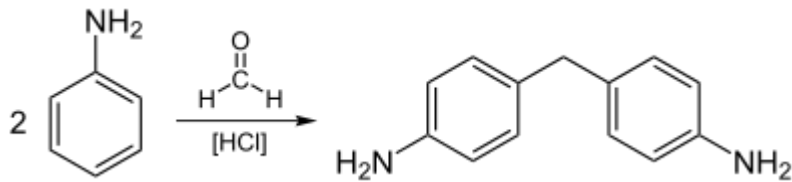
$$\Delta H = -117 \text{ kJ/mol}$$

- Másodszor, a nitrobenzolt **anilinné redukáljuk**

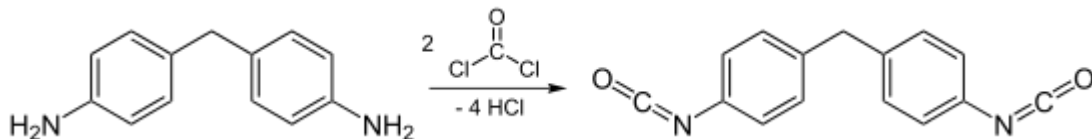


Kémia

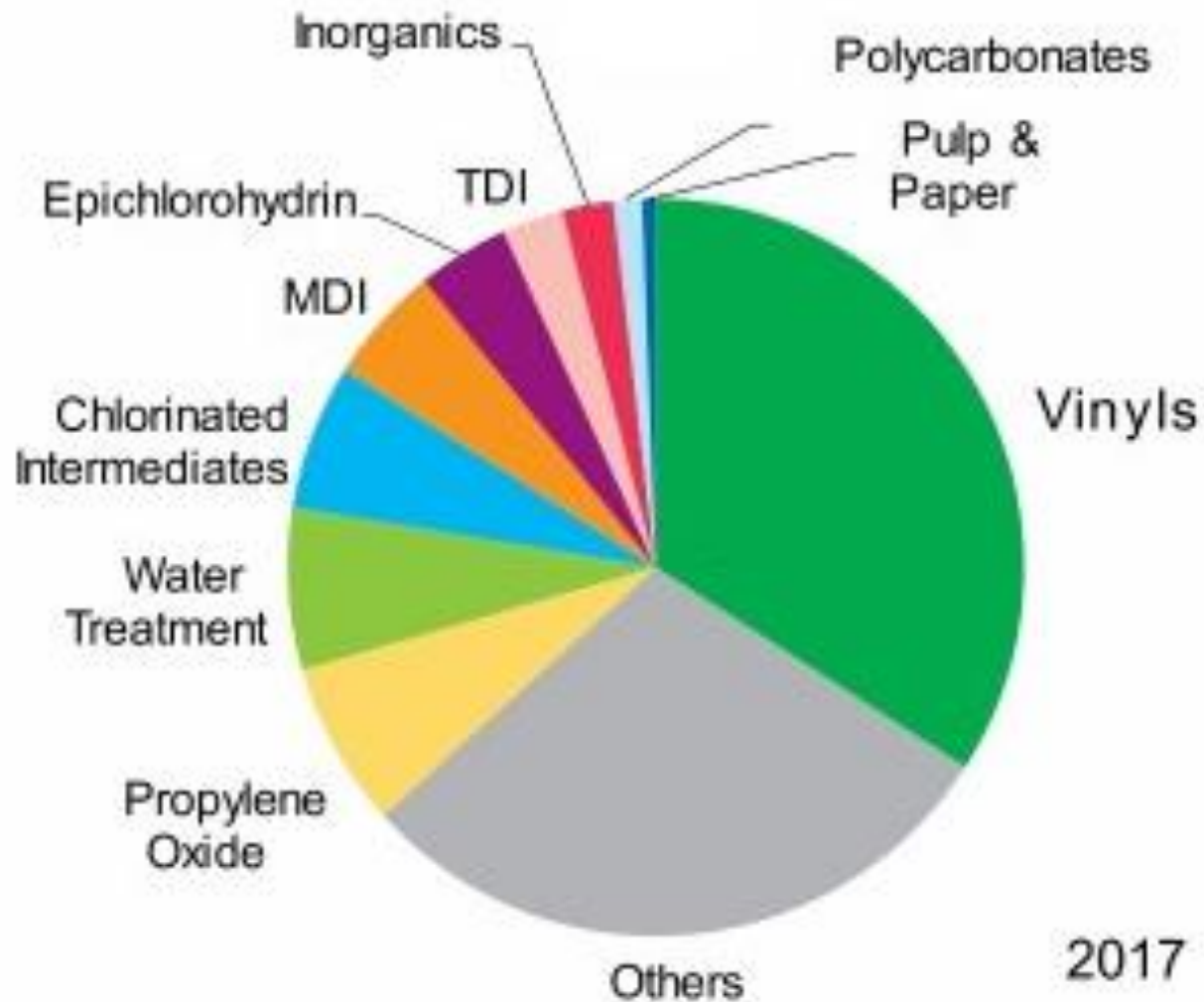
- Harmadjára, az anilint tovább alakítjuk **metiléndianilinné**



- Negyedik lépésben pedig, a metiléndianilint foszgénnel reagáltatjuk és így **nyerjük az MDI-t** (metilén-difenil-diizocianát)



Global Chlorine Demand



2017

Kumol és fenol

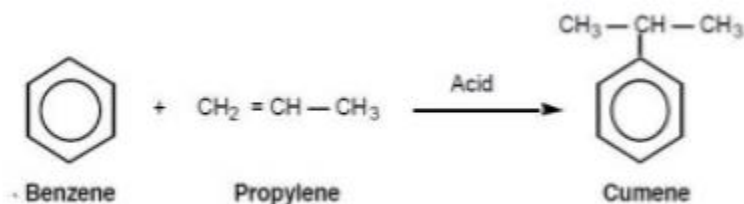


A kumol-hidroperoxid felhasználása

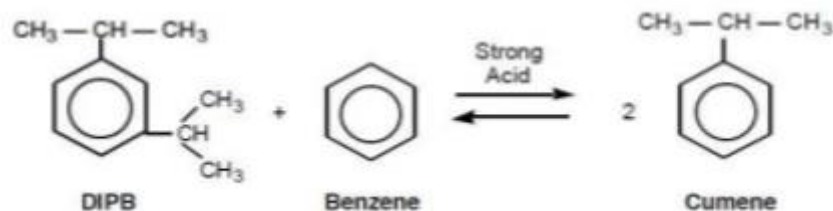
- A kumol-hidroperoxidot a legkülönbözőbb célokra használják, amiből a legfontosabb a fenol/aceton útvonalon előállított biszfenol-A (BPA) termékei
 - Epoxi gyanták
 - Epoxi bevonatok
 - Polikarbonátok
 - Laminált rendszerek
 - Gyanták (szélturbinák anyagaként)
 - Szerves szintézisek alapanyaga
 - Polimerizációs iniciátor (pl. ABS polimer)
 - Szerves peroxid gyártás (polimerizációs inhibitor)
 - Oxidáló reagens

Kumol kémia

- A kumol a benzol alkilálásával...

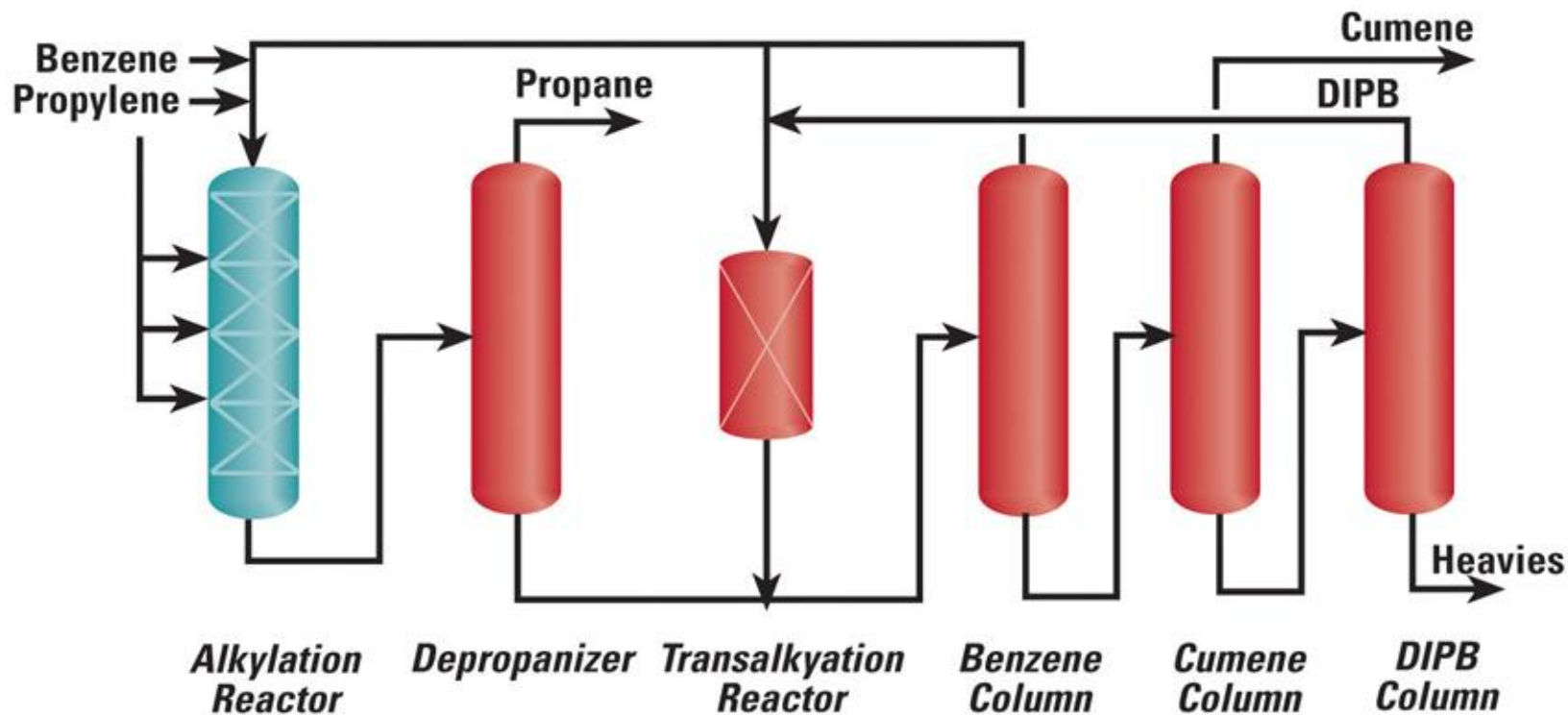


- ...vagy a poli-izopropil-benzol (PIPB) transzalkilálásával keletkezik

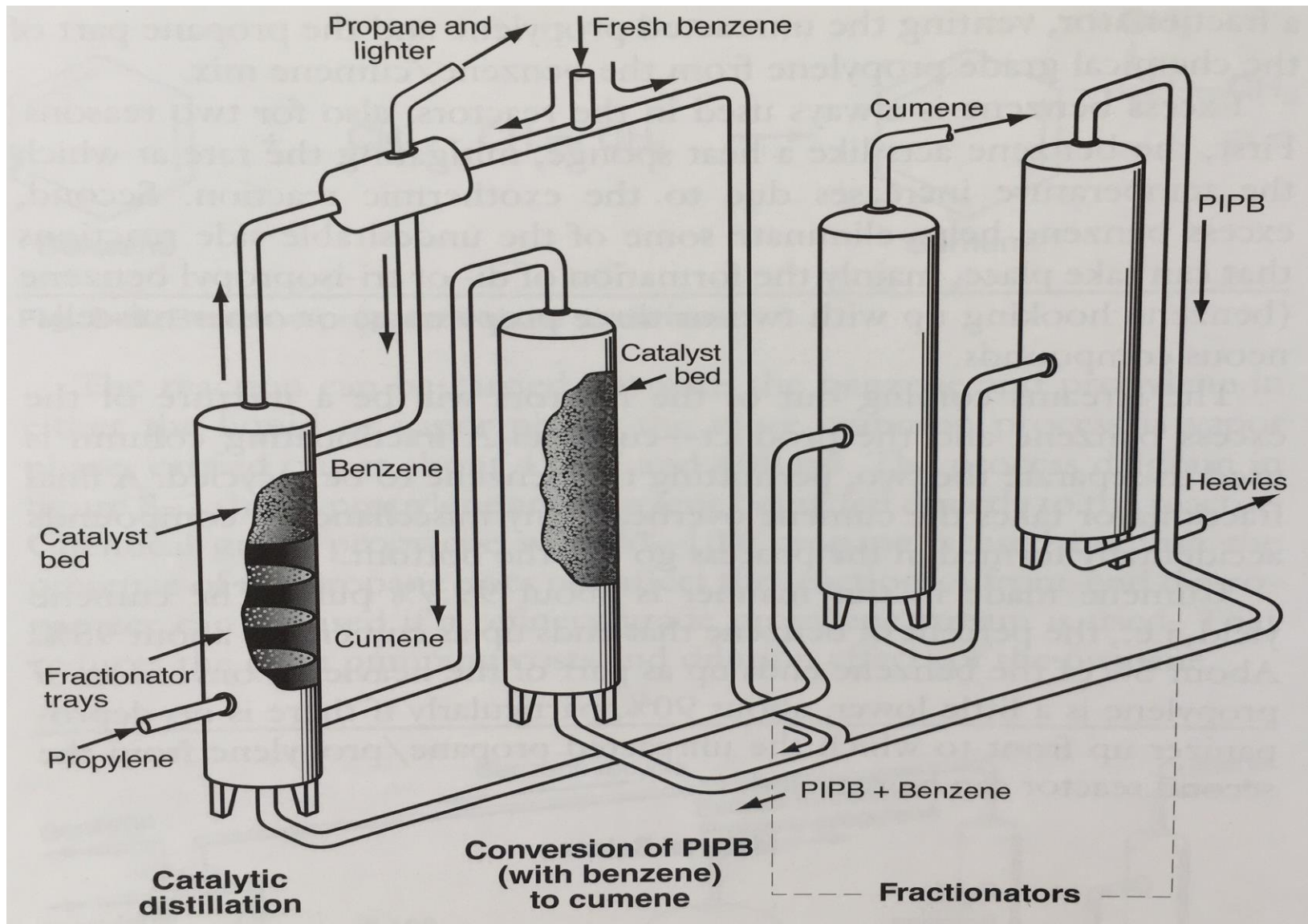


Állóágyas technológia

- UOP QMax eljárás

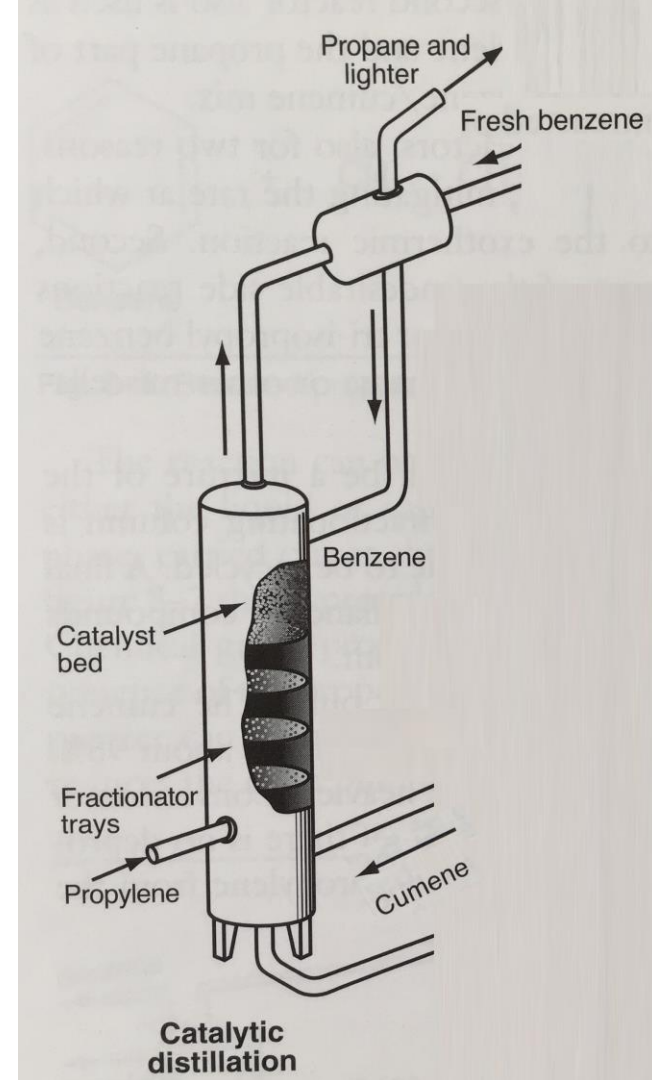


Katalitikus desztilláció



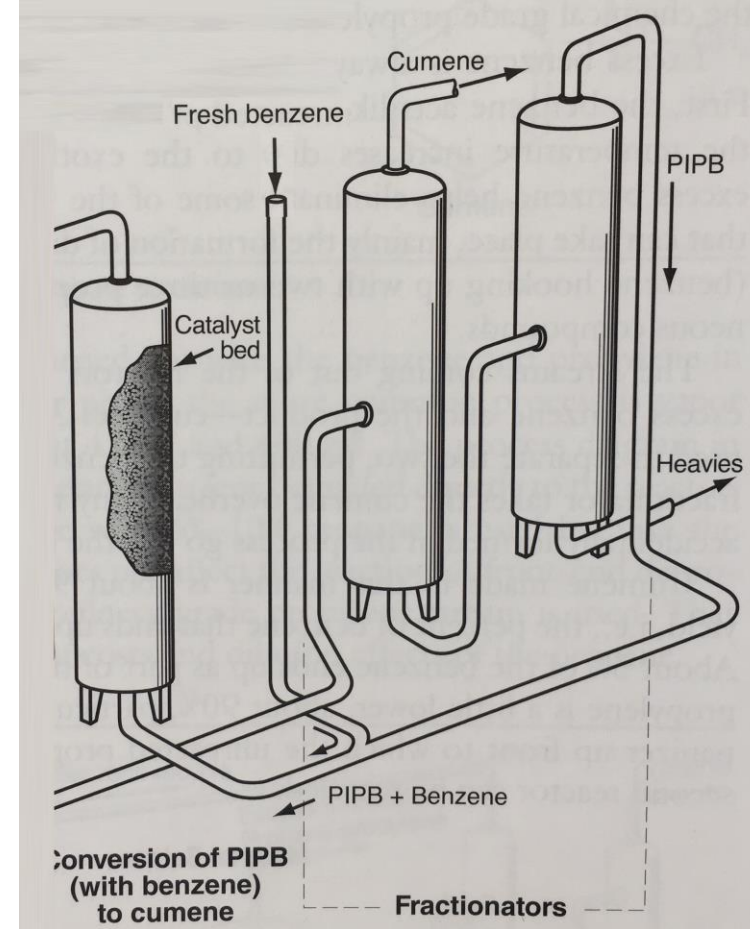
A katalitikus desztilláló berendezés jellemzői

- A **katalitikus desztilláló oszlop** egy fix ágyas reaktor és egy desztilláló oszlop feladatát egyesíti
- Gőz fázisú **vegyipari tisztaságú propilént** vezetünk be a torony alsó részére (ami utána felfelé halad), míg a **nagytisztaságú benzol** a készülék fejrészébe lép be folyadék halmazállapotban (és lefelé halad)
- A **közvetlen alkilálás** a berendezés felső részében elhelyezett **zeolit katalizátor** felületén játszódik le, amint a két alapanyag ellenáramban találkozik egymással
- A nehezebb **kumol** termék és a PIPB melléktermék **a berendezés alján távozik**, miután a könnyebb reagálatlan benzolt a forró propilén gőzök kisztrippelték belőle
- A könnyű frakció a berendezés fejrészén távozik. A propánt és a könnyebb komponenseket elválasztjuk, míg a **reagálatlan benzolt visszanyerjük** és kiegészítjük a friss benzollal



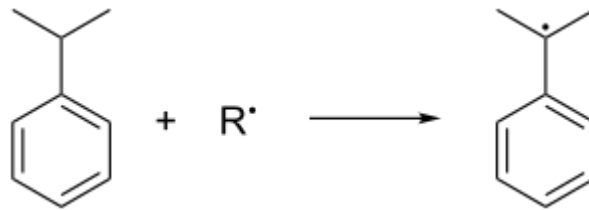
Termék szétválasztás és a PIPB reactor

- **A kumolt** az első desztilláló oszlop fejről vezetjük el, míg a többi komponenst a fenékről a második toronyba vezetjük
- A melléktermék **PIPB** fejtermékként távozik és **visszacirkuláltatjuk** a PIPB átalakító reaktorba
- A PIPB reaktorban friss benzol hatására lejátsszódik a PIPB **transzalkilálása** további kumol képződése mellett
- A transzalkiláló reaktor termékét a katalitikus desztilláló oszlopba vezetjük, ahol csatlakozik a fő kumol árammal
- A terméktisztaság eléri a **99.5-99.8%-ot**.

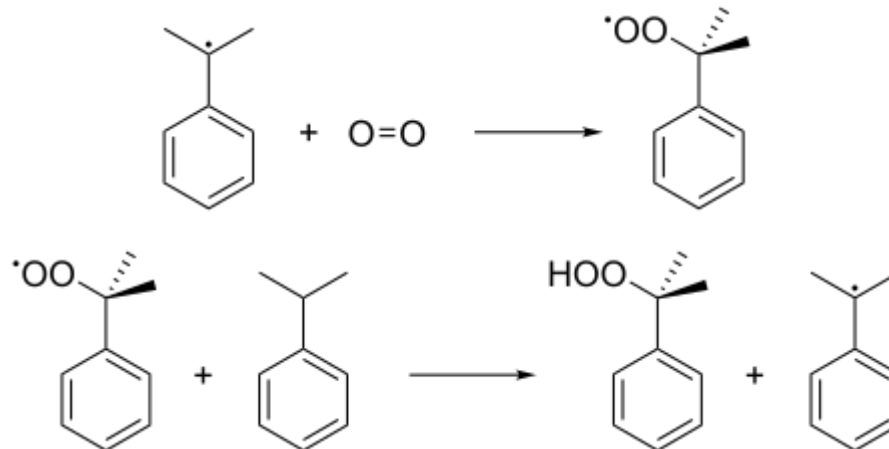


A fenol kémiája

- Elsőként kumol gyök képződik...

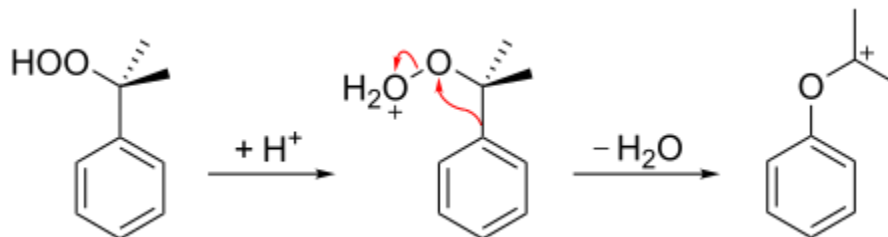


- ...amit levegővel történő reakció révén kumol-hidroperoxiddá alakítunk

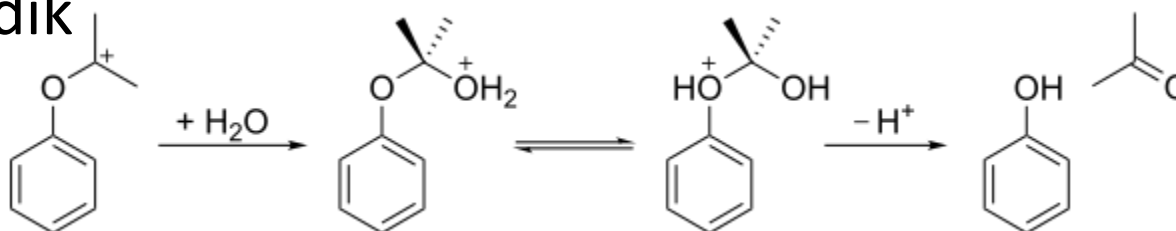


A fenol kémiai

- A kumol hidroperoxid protonálódik és átrendeződik

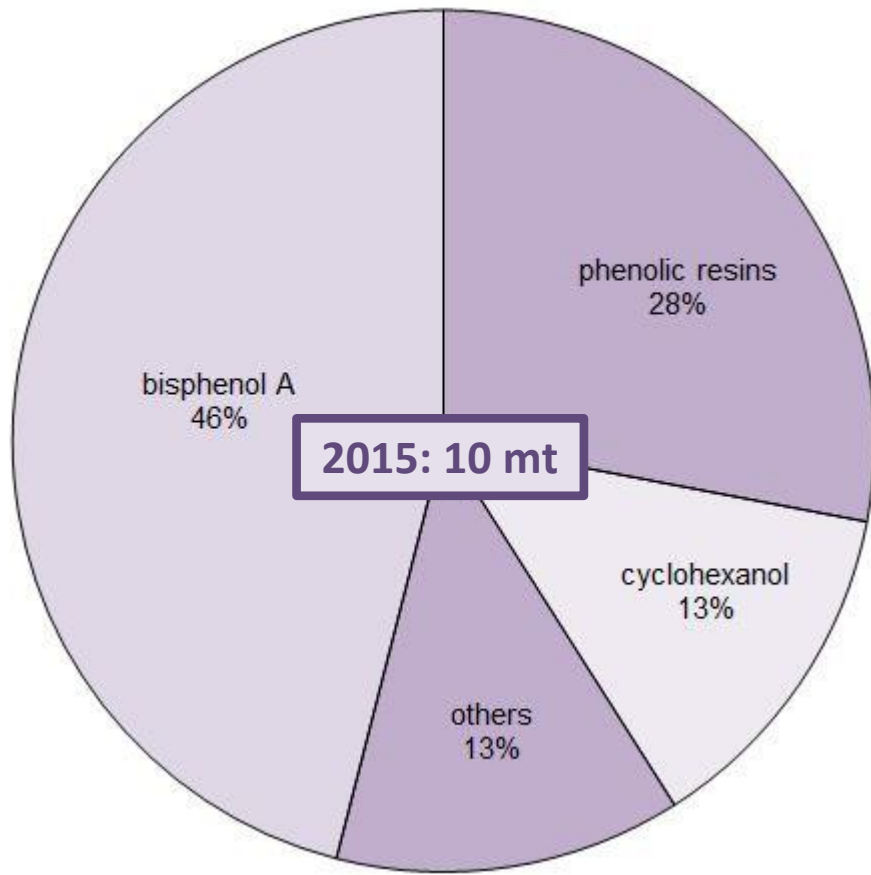


- A karbokationt vízzel reagáltatjuk, így fenol és aceton képződik



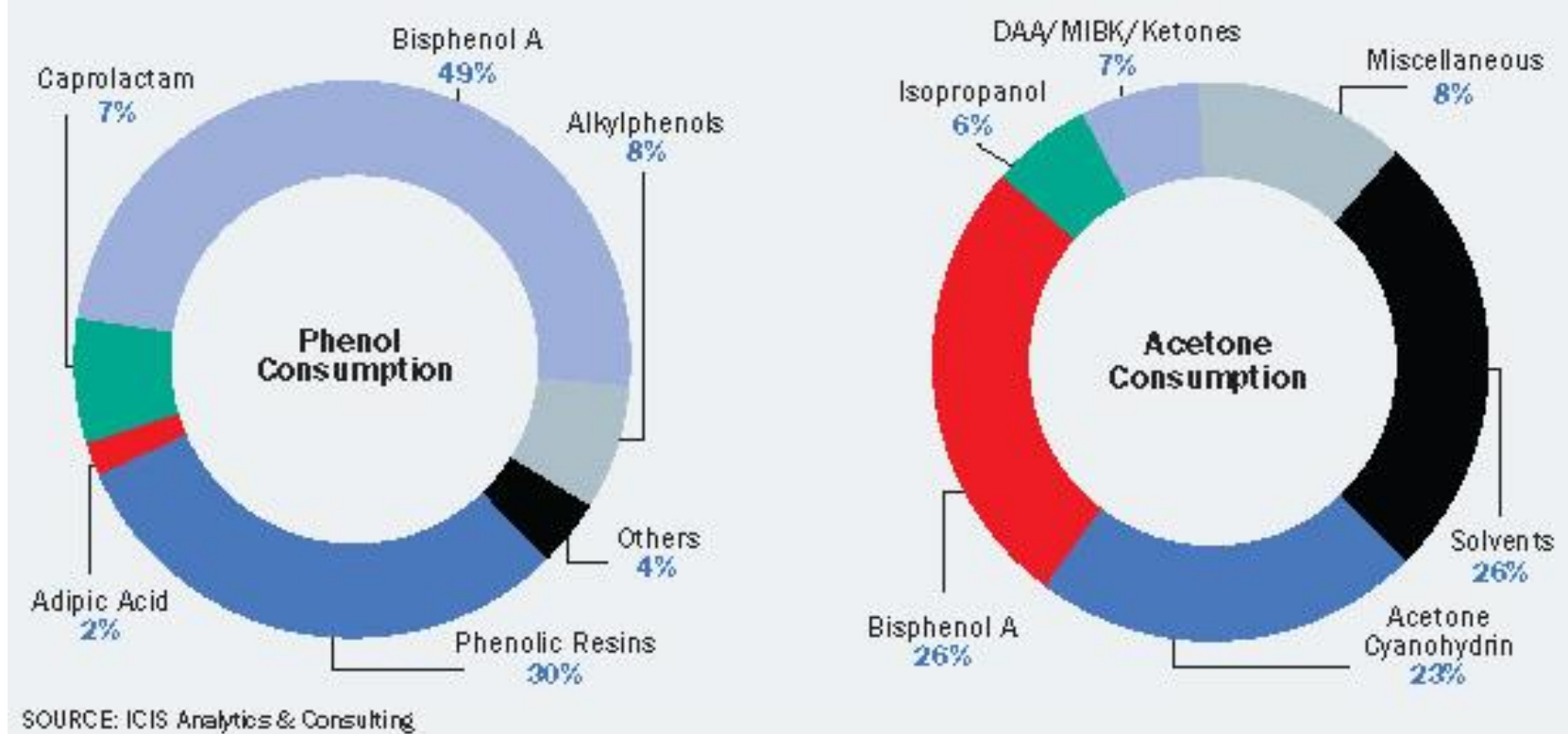
- A két **ikertermék eltérő mennyiségben keletkeznek**, kb. 1,5 tonna fenol adódik minden tonna acetone, így **az eljárás gazdaságossága stabil piacot igényel mindkét terméknek**

A fenol felhasználási területei



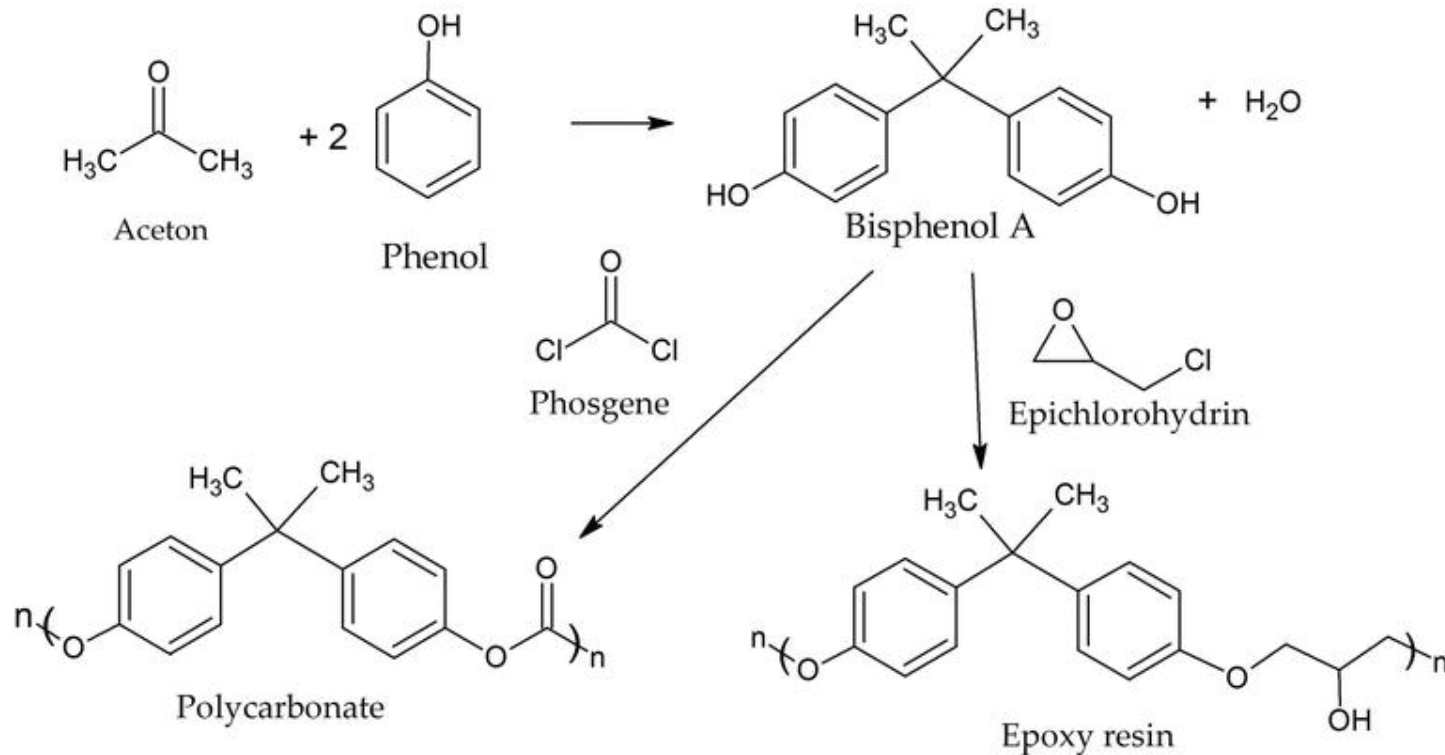
- Legnagyobb mértékben a biszfenol-A (BPA) gyártásban hasznosul
 - Amely viszont alapanyaga a polikarbonátoknak (70%) és az epoxi gyantáknak (20%)
- A fenol gyanták hőre keményedő polimerek
 - Formaldehiddel reagáltatva (PF gyanták)
 - Ragasztóként használják a rétegzett lemezek gyártása során
- Ciklohexanollá redukálható
 - majd tovább alakítva Nylon-6 vagy Nylon-66 gyártásra használható

GLOBAL PHENOL & ACETONE CONSUMPTION, 2015



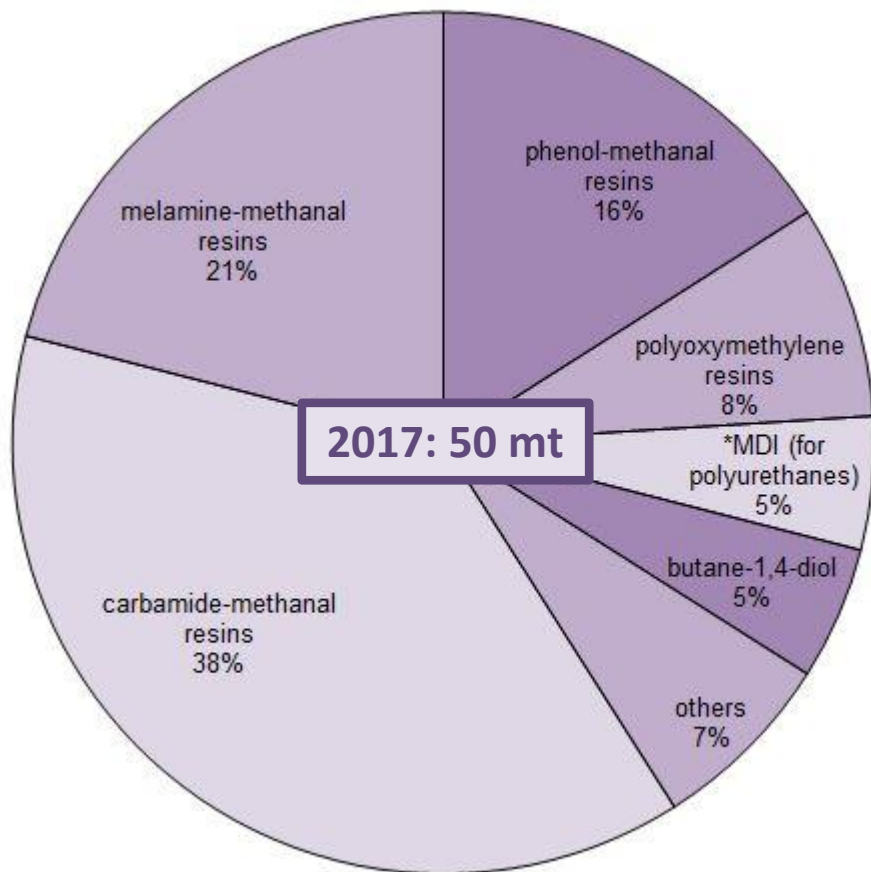
- A két **ikertermék eltérő mennyiségben keletkezeik**, kb. 1,5 tonna fenol adódik minden tonna acetone-ra, így **az eljárás gazdaságossága stabil piacot igényel mindkét terméknek**

A biszfenol-A kémiája



- **Polikarbonátok** számos termékben megtalálhatók, különösen élelmiszeripari tárolóedények esetén, míg az **epoxi gyantákat** gyakran használják étel és ital tároló edényzet korrózió elleni védelmére belső szigetelő réteggént

Fenol-formaldehid (PF) gyanták



A világ formaldehid gyártása

- PF gyantákat használunk

- Bakelit gyártására

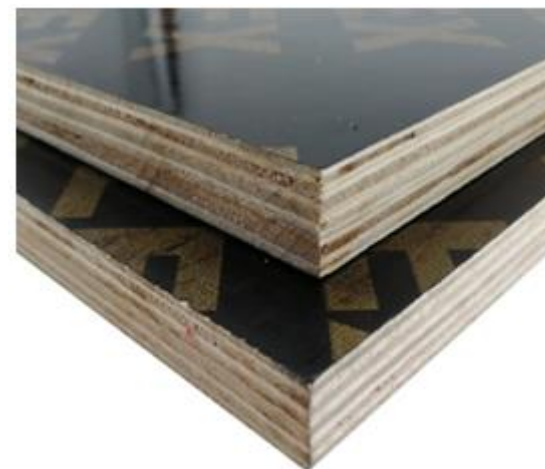
- Billiárd golyók
- Telefonkészülék
- Elektronikai eszközökben szigetelőként



- Laminálásra

- Időjárásálló rétegelt lemezekhez

- Etc.





Tischfernsprecher W 38 by Siemens & Halske from 1938

Irodalom

- D.L. Burdick, W. Leffler: Petrochemicals in nontechnical language, 4th edition, PennWell, 2010
- W. Leffler: Petroleum Refining in nontechnical language, 4th edition, PennWell, 2008