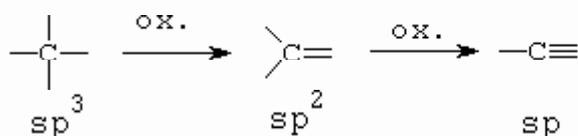


## 4 Oxidace

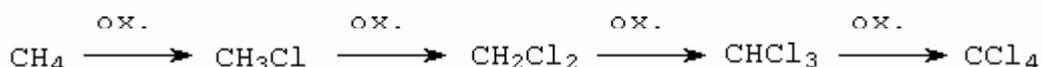
Základní technické oxidace jsou shrnuty v tabulce 4.1. V technologické praxi se jako oxidační činidla používají vzduch (s rozvojem membránových separací plynů se používá častěji čistý  $O_2$ ),  $Cl_2$ ,  $HNO_3$ ,  $SO_3/H_2SO_4$  (oleum),  $MnO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $PbO_2$ . Platí, že  $O_2$  je obvykle neselektivní oxidační činidlo, na rozdíl, ku příkladu, od  $Cl_2$  či  $HNO_3$ .

Z hlediska termodynamické stability uhlíkatých sloučenin musíme vidět, že za normálních podmínek ve směsi s kyslíkem se z těchto sloučenin tvoří nejstabilnější produkt -  $CO_2$ , za vyšších teplot je stabilním produktem také  $CO$ . Ostatní sloučeniny, jako alkoholy, ethery, kyseliny, atd. jsou ve směsi s volným kyslíkem jen metastabilními meziprodukty na reakční cestě vedoucí k oxidu uhličitému. Z toho vyplývá, že pokud chceme technologicky získat tyto produkty, musíme oxidační reakce řídit kineticky. Tím je dáno, že oxidační reakce jsou velmi citlivé na reakční podmínky (teplota, tlak, koncentrace výchozích složek, nečistoty, přítomnost katalyzátorů či inhibitorů). Samovolná oxidace látek kyslíkem je nejpomalejší, když není přítomen katalyzátor a tuto oxidaci označíme jako "autooxidaci". Důkaz, že ovšem tyto autooxidace nejsou spouštěny stopami kovů, neexistuje, protože dnešní analytické metody mají práh citlivosti okolo 1 ppm.

Stran uhlíku, jeho hybridizace a oxidačního stavu platí následující posloupnosti (obrázek 4.1).



Dále platí, že  $Cl_2$  je oxidační činidlo



**Obrázek 4.1** Oxidační stavy uhlíku

V následující tabulce 4.1 je přehled základních průmyslových oxidací. Pro vysvětlení, je-li v tabulce napsáno že katalyzátor je acetát kobaltu, potom to znamená, že se jedná o nedefinovanou směs octanu kobaltnatého a kobaltitého. Obdobně je tomu s naftenáty.

**Tabulka 4.1** Základní technické oxidace

X = konverze, V = výtěžek, S = selektivita, (g) = plynná fáze,

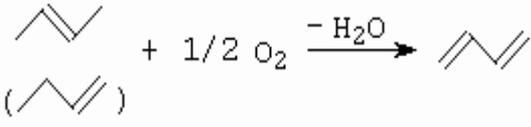
(l) = kapalná fáze, (s) = tuhá fáze,

Oxidační reakce	Podmínky	produkt
-----------------	----------	---------

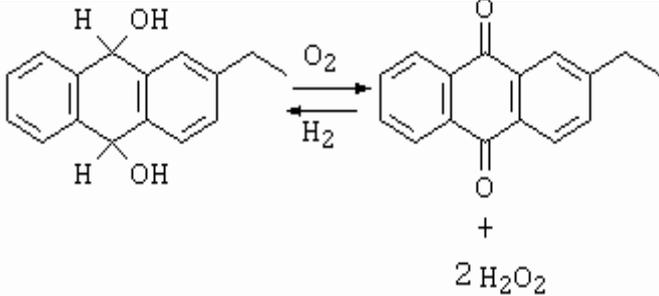
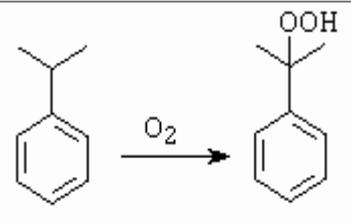
**Základní surovina**

$(\text{CH}_2)_x + x/2 \text{O}_2 \rightarrow x (\text{CO} + \text{H}_2)$ (+ H <sub>2</sub> O)	Nafta: reakce v plameni Uhlí, koks: reakce (g)-(s) Termická přeměna, X =80-95%	Syntézní plyn
---	---	---------------

**Diolefiny**

	<p>(g), 600-680°C, 1,5-2 bar</p> <p>kat.: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,</p> <p>Cu-Ni-fosfát,</p> <p>X &lt; 40%, S: 70-90%</p>	<p>Butadien</p>
---	---	-----------------

### Hydroperoxydy

$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	<p>(l), 90-140°C, 3-4 bar,</p> <p>bez kat.</p>	<p>Peroxid vodíku a aceton</p>
	<p>(l), bez kat., V &gt; 90%</p>	<p>Peroxid vodíku</p>
	<p>(l), 60-80°C, ≤ 5 bar,</p> <p>bez kat., X &lt; 30%,</p> <p>S &gt; 90%</p>	<p>Kumyl- hydropero- xid pro aceton</p>

		a fenol
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} \xrightarrow{\text{O}_2} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OOH} + (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	(l), 120-140°C, cca. 35 bar, bez kat., X < 30%, S : 60%	t-butyl- hydro- peroxid  např.  pro epoxidaci propenu

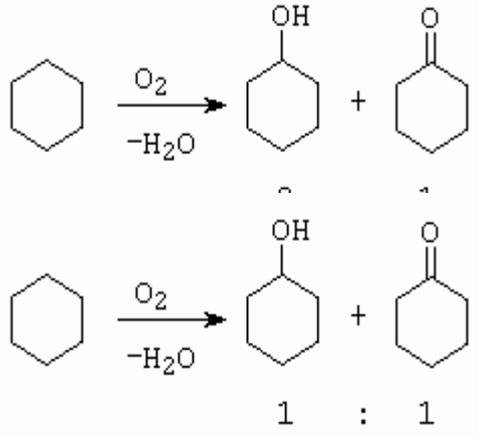
### Epoxidy

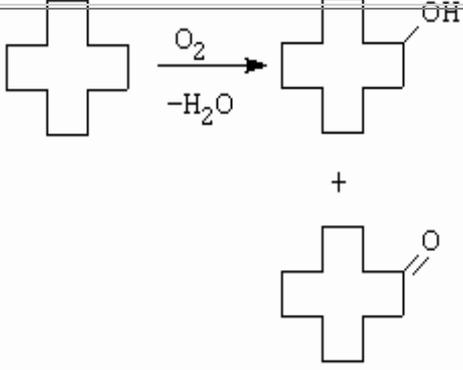
$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH} \xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{ClOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \\ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{ClOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \xrightarrow[\text{-CaCl}_2]{\text{Ca(OH)}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \\ \text{-H}_2\text{O} \end{array} \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	(g), 250-300°C, ≤ 20 bar, kat. Ag, S : 65-70%	Ethylen- oxid
	(l), 35-50°C, 1 bar, bez kat., S ≥ 95%	Propen- oxid

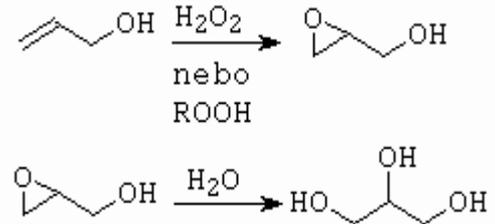
<p> <chem>CC=C</chem> <math>\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}</math> <chem>CC1OC1</chem>  <chem>CC1OC1</chem> <math>\rightarrow</math> <chem>CC(=O)C</chem>  <chem>CC=C</chem> <math>\xrightarrow[\text{-ROH}]{\text{ROOH}}</math> <chem>CC1OC1</chem> </p>	<p>(I), 90-130°C, ≤ 60 bar,  kat. naftenáty Mo, X ≅ 10%,  S ≅ 90%</p>	<p>Propen-oxid</p>
	<p>I. 10-60°C, alk. prostř.,  pH = 7-12,  II. pH &lt; 2, 70-100°C,  V<sub>celk</sub> &gt; 90%</p>	<p>Diacetyl</p>

### Alkoholy

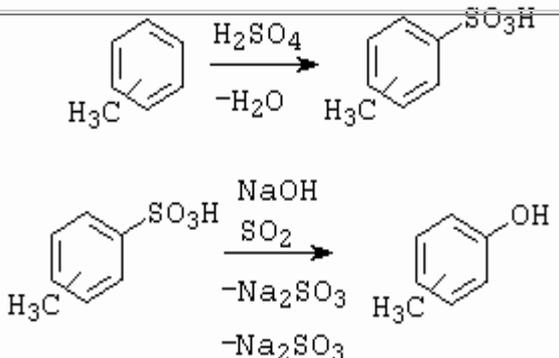
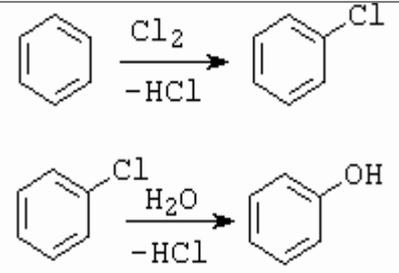
<p>parafin <math>\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2}</math> <chem>R-CH(OH)-R^2</chem></p>	<p>(I), 140-180°C, ≤ 20 bar,  kat. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + sole Co,  MnO<sub>2</sub>,  X &lt; 25%, S &gt; 70%  (20% ketonů, 10% karb. kyselin)</p>	<p>Sek. alkoholy (pro tenzidy)</p>
---	--	------------------------------------

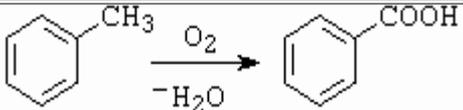
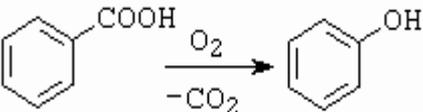
 <p style="text-align: center;">1 : 1</p>	<p>(l), 140-180°C, ≤ 20 bar,  kat. HBO<sub>2</sub> + acetáty či  naftenáty Co, Mn</p> <p>X &lt; 20%, S &gt; 90%</p>	<p>Cyklo-  hexanol</p>
	<p>(l), 120-170°C, ≤ 20 bar,  kat. acetáty či naftenáty  Co a Mn</p> <p>X &lt; 15%, S : 80-85%</p>	<p>Cyklo-  hexanol  a  cyklohexa-  non</p>

	<p>(l), 140-180°C, ≤ 20  bar,  kat. HBO<sub>2</sub> + acetáty či  naftenáty Co, Mn</p> <p>X &lt; 25%, S ≅ 80%</p>	<p>Cyklo-  dodekanol  a  cyklo-  dodekanon</p>
---	---	--

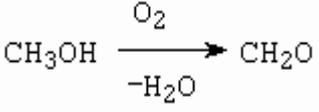
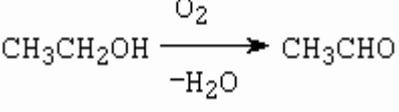
$\text{Al} \left( (\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-C}_2\text{H}_5 \right)_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Al} \left( \text{O} (\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-C}_2\text{H}_5 \right)_3$ $\text{Al} \left( \text{O} (\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-C}_2\text{H}_5 \right)_3 \xrightarrow[\text{-Al}_2\text{O}_3]{\text{H}_2\text{O}} 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-OH}$	<p>(l), 50-100°C, 10 bar,</p> <p>akoholát, V ≅ 90%</p>	<p>Vyšší alkoholy</p>
 <p> <math display="block">\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{nebo ROOH}]{\text{H}_2\text{O}_2} \text{epoxide} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}</math> </p>	<p>(l), 50-70°C,</p> <p>kat. WO<sub>3</sub>,</p> <p>V ≅ 90%</p>	<p>Glycerin</p>

**Fenol, alkylfenoly**

 <p> <chem>Cc1ccccc1</chem> <math>\xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4}</math> <chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>  <chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem> <math>\xrightarrow[-Na_2SO_3]{NaOH, SO_2}</math> <chem>Oc1ccccc1</chem> </p>	<p>(I), 4-stupňový proces,</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. sulfonace,</li> <li>2. tvorba soli,</li> <li>3. hydrolyza (alk.tavení, 320°C)</li> <li>4. separace pomocí SO<sub>2</sub></li> </ol>	<p>Fenol Kresol Xylenoly Resorcin</p>
 <p> <chem>c1ccccc1</chem> <math>\xrightarrow[-HCl]{Cl_2}</math> <chem>Clc1ccccc1</chem>  <chem>Clc1ccccc1</chem> <math>\xrightarrow[-HCl]{H_2O}</math> <chem>Oc1ccccc1</chem> </p>	<p>1a. chlorace (l), nebo 1b. oxychlorace (g) pomocí HCl a vzduchu, 240°C, kat. CuCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, X<sub>benzen</sub> ≅ 10%</p> <p>2. Hydrolyza</p>	<p>Fenol</p>

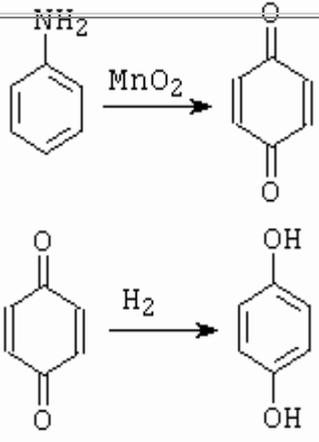
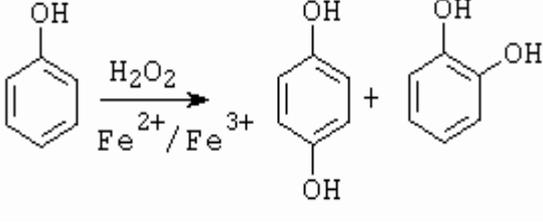
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	<p>1. (l), 100-120°C, kat. <math>\text{Co}^{2+}</math>,</p>	<p>Benzoová kyselina</p>
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow[\text{-CO}_2]{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	<p>2. (l), 220-250°C, kat. Cu-sole, V &gt; 80%</p>	<p>Fenol</p>

### Aldehydy, ketony

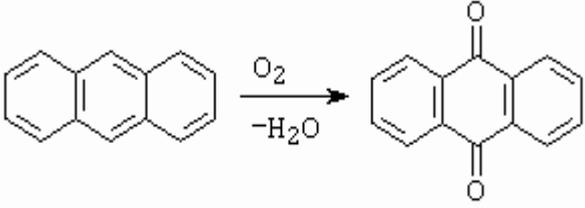
 $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{CH}_2\text{O}$	<p>(g), 600-700°C, kat. Ag nebo (g), 250-450°C, kat. Fe, Mo-oxidy+Mn,Cr V = 87-92%</p>	<p>Form- aldehyd</p>
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	<p>(g), 300-550°C, 1 bar, kat. Ag, V = 85-90%</p>	<p>Acet- aldehyd</p>

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	(l), 1- nebo 2-stupňový proces, 100-120°C, ≤ 10 bar, kat. PdCl <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub> , V ≤ 95%	Acet- aldehyd
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	(l), 100-120°C, ≤ 10 bar, kat. PdCl <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub> , V = 92%	Aceton
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	A) (g), 350-450°C, kat. směsné oxidy Bi, Mo, P, pevné nebo vířivé lože. B) (g), 300-400°C, kat. Cu na SiC, V= 86%	Akrolein

### Chinony, hydrochinony

 <p>The diagram shows two chemical reactions. The first reaction shows aniline (a benzene ring with an NH<sub>2</sub> group) reacting with MnO<sub>2</sub> to form benzoquinone (a six-membered ring with two double bonds and two carbonyl groups). The second reaction shows benzoquinone reacting with H<sub>2</sub> to form hydroquinone (a benzene ring with two hydroxyl groups at the para position).</p>	<p>1. (l), 3-10°C, míchaný</p> <p>reaktor, kat. MnO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p> <p>2) (l), hydrogenace</p>	<p>Benzo- chinon</p> <p>Hydro- chinon</p>
 <p>The diagram shows a chemical reaction where phenol (a benzene ring with one hydroxyl group) reacts with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> to produce a mixture of hydroquinone (para-dihydroxybenzene) and catechol (ortho-dihydroxybenzene).</p>		<p>Hydro- chinon</p>

<p> <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> <math>\xrightarrow[-H_2O]{O_2}</math> <chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>  <chem>CC(C)C1=CC=C(C(C)C)C=C1</chem> <math>\xrightarrow{O_2}</math> <chem>CC(C)(OO)C1=CC=C(C(C)C)C=C1</chem>  <chem>CC(C)(OO)C1=CC=C(C(C)C)C=C1</chem> <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem> + acetone   </p>	<p>1. (l), bez kat.</p> <p>2) (l)</p>	<p>Hydrochinon</p>

	(g), 300-440°C, kat. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + promotory	Nafto- chinon
	(g), 340-390°C, kat. FeVO <sub>4</sub>	9,10- anthra- chinon

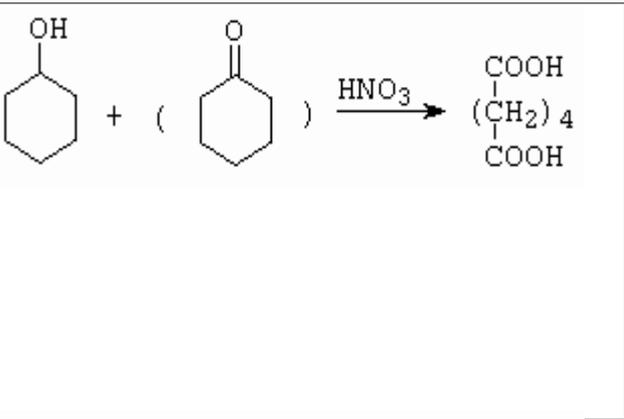
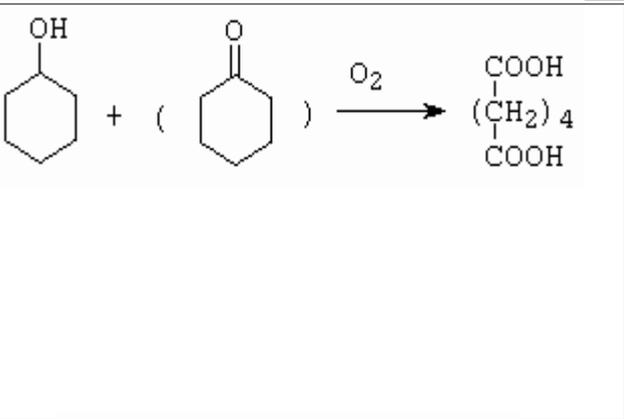
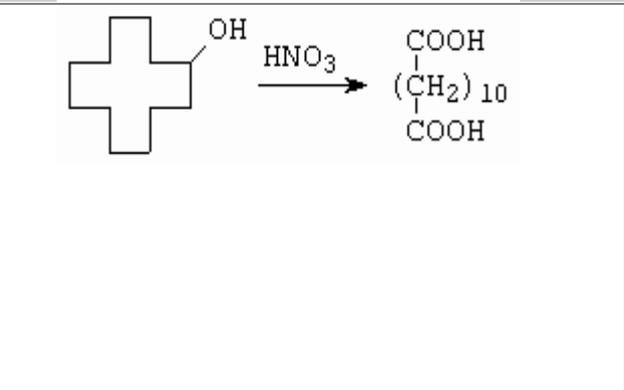
### Karboxylové kyseliny

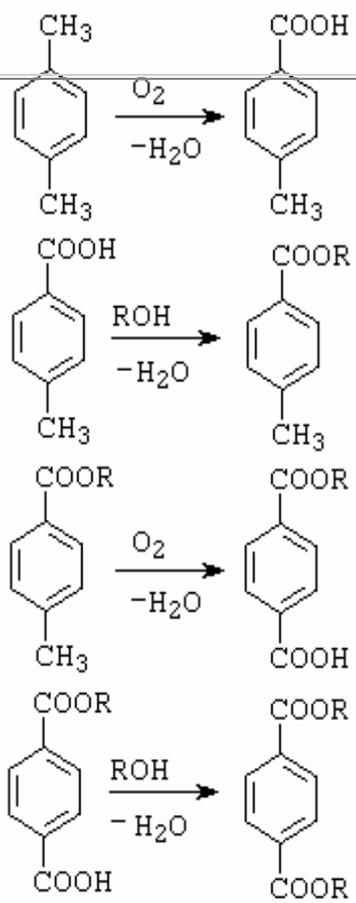
<p>parafin <math>\xrightarrow{\text{O}_2}</math> karb. kyseliny + (vedlejší prod.)</p> <p>butan <math>\xrightarrow{\text{O}_2}</math> CH<sub>3</sub>COOH</p>	(l), 175°C, 50-60 bar, kat. (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co	Kyselina octová
--	--	--------------------

	(l), 100-120°C, 1 bar, kat. sole Mn, X = 30%, S = 80%	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	(l), 50-70°C, kat. octany Co, Mn	Kyselina octová
$2 \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}} \\   \\ \text{O} \end{array}$ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OOH}}{\text{C}}}$	(l), -15°C, bez kat.	Kyselina peroctová
	(l), 50-60°C, kat. acetáty Cu + Co, X = 80%, S = 56%	Acet-anhydrid
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	(l), 50-70°C, kat. sole Mn, X = 97-98%, S > 95%	Kyselina máselná
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	(g), 200-700°C, kat. směsné oxidy s Mo, V = 50-90% (mění se s poměrem kys. a akroleinu)	Kyselina akrylová a akrolein

$  \begin{array}{l}  \text{---} \langle \text{OH} \\  \text{nebo} \\  \text{=} \langle \\  \\  \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\  \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\  \text{---} \langle \text{OH} \\  \text{nebo} \\  \text{=} \langle \\  \\  \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\  \xrightarrow{\text{O}_2} \text{=} \langle \text{COOH}  \end{array}  $	<p>(g), 350-450°C,  dvoust. proces,  kat. směsné oxidy s Mo</p>	<p>Kyselina  methakry-  lová</p>

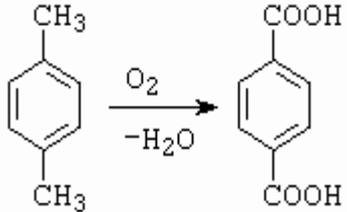
	<p>1. (l), 60-80°C, kat. sole Mn</p> <p>2) (g), 500°C</p>	<p>Methyl- ester kyseliny akrylové</p>
	<p>(g), 400-500°C, kat. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MoO<sub>3</sub> (TiO<sub>2</sub>), pevné či vířivé lože</p>	<p>Malein- anhydrid</p>
	<p>(g), 400-500°C, kat. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, X = 100%, S ≅ 45 mol%</p>	<p>Malein- anhydrid</p>

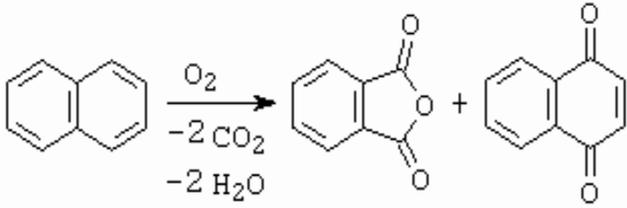
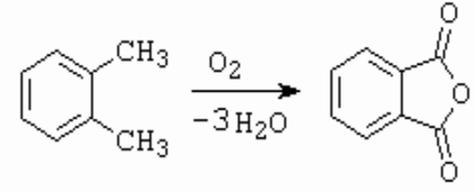
	<p>(l), 50-80°C,  kat. VO<sup>+</sup>/NO,  X = 100%, S = 95%</p>	<p>Kyselina  adipová</p>
	<p>(l), 80-85°C,  kat. acetáty či naftenáty  Co, Mn</p>	<p>Kyselina  adipová</p>
	<p>(l), 50-80°C,  kat. VO<sup>+</sup>/NO</p>	



(l), 140-190°C, < 10 bar,  
 kat. sole Co, Mn,  
 S = 85% (na p-xylen)

Dimethyl-  
 tereftalát

	<p>(I), 160-200°C, 10-30 bar</p> <p>kat. acetáty Co/Mn + Br v kyselině octové,</p> <p>X &gt; 95 %, S ≥ 90%</p>	<p>Kyselina tereftalová</p>

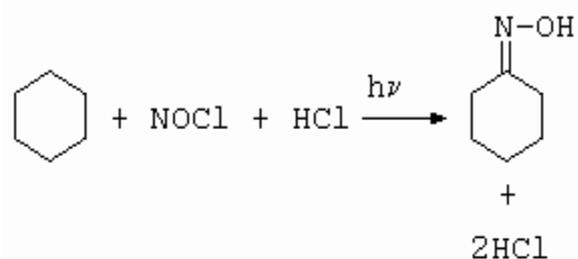
	<p>(g), 375-410°C,  kat. <math>V_2O_5 + P_2O_5</math> nebo  <math>K_2SO_4</math>  Pevné či vířivé lože</p>	<p>Ftal-  anhydrid  a  nafto-  chinon</p>
	<p>(g), 375-410°C,  kat. <math>V_2O_5 + TiO_2</math>  Pevné či vířivé lože</p>	<p>Ftal-  anhydrid</p>

### Estery, laktony



$\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2 + \text{NH}_3} \text{HCN}$	(g), 1000-1200°C, kat. Pt-síť	Kyano- vodík
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{O}_2 + \text{NH}_3} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	(g), 420-460°C, kat. směsné oxidy (Mo, Bi, P, apod.), pevné či vířivé lože	Nitril kyseliny akrylové

### Oximy



	(l), fotonitrosylace, < 20°C	Dalším zprac. ε -kapro- laktam
--	---------------------------------	---

<p>Reaction 1: Cyclohexene + NOCl → Chloro-N-hydroxy cyclohexane</p> <p>Reaction 2: Chloro-N-hydroxy cyclohexane + 3H<sub>2</sub> → N-hydroxy cyclohexane + HCl</p>	(l)	Lauryl- laktam
---	-----	-------------------

### Oxychlorace

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl} + \text{O}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	(g), 220-240°C, 2-4 bar, kat. CuCl <sub>2</sub>	Dichlor- ethan
--	--	-------------------

### Sulfooxidace

$\text{R-CH}_2\text{-R}^2 \xrightarrow[h\nu]{\text{O}_2 + \text{SO}_2} \text{R}-\underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{R}^2$	(l), 40-60°C, 1 bar, UV světlo, X < 5%	Parafin sulfonové kyseliny (tenzidy)
---	--	---

Povšimněme si, že reakce v kapalně fázi jsou nejčastěji katalyzovány solemi kovů, které snadno mění svoje oxidační číslo a že se jedná o homogenní katalýzu, takže tyto sole musí být rozpustné v reakčním rozpouštědle, odtud se jedná většinou o sole kovů odvozených od organických kyselin.

Naopak u oxidací v plynné fázi se jedná vždy o katalýzu heterogenní na povrchu kovů či oxidů kovů (polovodiče).

#### 4.1. Oxidace v kapalně fázi

Tyto oxidace můžeme rozdělit do dvou skupin – homolytické a heterolytické.

Za prvé se jedná o reakce probíhající radikálovým řetězovým mechanismem, přičemž rozpustné soli rozličných kovů (Co, Mn, Fe, Cu) mohou sloužit jako katalyzátory (v tomto případě se jedná o homogenní katalýzu). Oxidace/redukce probíhá jako přenos elektronu e<sup>-</sup>. Protože v tomto případě dochází k homolytickému štěpení vazby (vznik radikálů) označují se jako **“homolytické”**. Příkladem jsou samozřejmě všechny autooxidace, jako např. oxidace kumenu na kumylhydroperoxid, nebo oxidace acetaldehydu na kyselinu octovou. Homolytické reakce v kapalně fázi (platí obecně pro všechny typy homolytických reakcí, ne jenom oxidace) se provádí v reaktorech s co možná nejmenším poměrem P = povrch stěn/objem reaktoru, protože nežádoucí rekombinace radikálů probíhá obzvláště dobře na povrchu těchto stěn.

Za druhé se jedná o reakce probíhající přes koordinační komplexy, které jsou heterolyticky štěpeny reakčním partnerem. Na příklad PdCl<sub>2</sub> katalyzovaná oxidace ethyleny na acetaldehyd, nebo Mo-komplexy katalyzovaná epoxidace olefinů hydroperoxydy. Tyto reakce označujeme jako **heterolytické** oxidace.

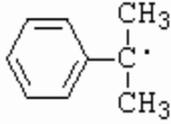
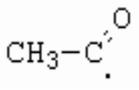
##### 4.1.1 Homolytické oxidace v kapalně fázi

Radikálové řetězové oxidace probíhají jako atak radikálů na kovalentní vazbu:

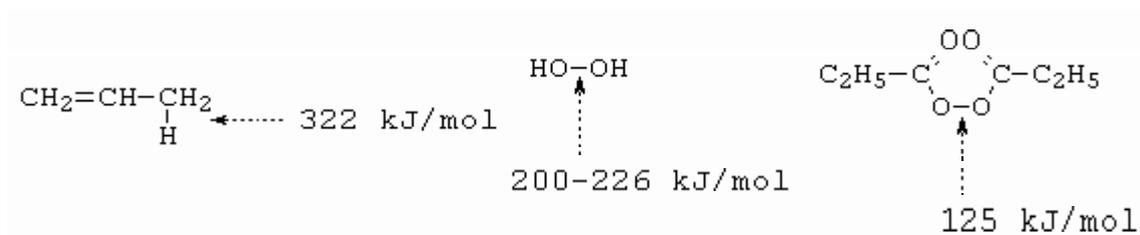


Reakce probíhá tím snadněji, čím je větší energetický rozdíl mezi výchozími látkami a produkty. Radikál je tím reaktivnější, čím více energie se uvolní při vzniku nové vazby. Vazba ve výchozí látce je samozřejmě snadněji štěpitelná, čím menší je disociační energie této vazby. Následující tabulka 4.2 ukazuje několik příkladů disociační energie vazeb, které jsou důležité v oxidacích.

**Tabulka 4.2** Disociační energie vazby X-Y → X. + Y. v kJ/mol

	Y.	H.	.CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH.	Cl.
X.					
H.		432	423	435	427
HO.		492	377		
.OO.		197			
.CH <sub>3</sub>		423	347	377	335
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.		356	310	339	314
		310			
		356		247	343

Další disociační energie důležité v oxidacích ukazuje obrázek 4.2.



**Obrázek 4.2** Disociační energie některých vazeb

Následující tabulka 4.3 ukazuje reaktivitu radikálů (měřeno z reakční enthalpie reakce  $\Delta H_r$ ).

**Tabulka 4.3** Reaktivita radikálů v reakci  $\text{R} \cdot + \text{X}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{R}-\text{X} + \cdot\text{CH}_3$

X = H		X = Cl, Br, J, OH, NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	
R.	$-\Delta H_r$ (kJ/mol)	R.	$-\Delta H_r$ (kJ/mol)
R <sup>2</sup> O.	+67	CH <sub>2</sub> =HC.	+39
HO.	+67	·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+17
CH <sub>2</sub> =HC.	+13	H <sub>3</sub> C.	0
H.	+8	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> C.	-13
H <sub>3</sub> C.	0	BrH <sub>2</sub> C.	-15
·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-15,5	Br <sub>2</sub> HC.	-46
R <sup>2</sup> OO.	-42	CH <sub>2</sub> =HC-H <sub>2</sub> C.	-90
stoupá reaktivita ↑ klesá selektivita HOO.		-42	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HC.		-50	

$C_6H_5-H_2C.$	-100
$CH_2=HC-H_2C.$	-100

Vidíme, že HO. radikály jsou vysoce reaktivní a napadají neselektivně každou C-H vazbu.

Z hlediska kinetiky radikálových řetězových oxidací (autooxidací) se jedná o reakce, které mají tzv. **indukční periodu** (obrázek 4.3).

---

### **Obrázek 4.3** Závislost rychlosti autooxidace na čase

IP: indukční perioda

Indukční periodu lze podstatně zkrátit přidávkem tzv. **inicátorů**. Jedná se o látky, které se teplem (v některých případech světlem) snadno rozloží na radikály. Takovým příkladem jsou peroxidy.

Samozřejmě u radikálových řetězových reakcí platí, že čím vyšší konverze reakce, tím menší je selektivita reakce. Proto u těchto reakcí vedeme **konverzi do stupně 5-20%**.

Mechanismus radikálové řetězové oxidace lze popsat následujícím sledem reakcí (obrázek 4.4).

1	$R-H + O_2 \rightarrow R. + HOO.$	iniciace
2	$2 R-H + O_2 \rightarrow 2 R. + H_2O_2$	
3	$R. + O_2 \rightarrow ROO.$	propagace
4	$ROO. + RH \rightarrow R. + ROOH$	
5	$ROO. + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \longrightarrow ROO-\begin{array}{c}   \quad   \\ C-C \\   \quad   \end{array}.$	
6	$ROOH \rightarrow RO. + .OH$	
7	$2 ROOH \rightarrow ROO. + H_2O + RO.$	
8	$ROOH + ROH \rightarrow RO. + H_2O + RO.$	
9	$2 R. \rightarrow R-R$	terminace
10	$R. + RO. \rightarrow R-O-R$	
11	$2 ROO. \rightarrow R-OO-R + O_2$	

**Obrázek 4.4** Mechanismus radikálové řetězové oxidace

Reakce 1 platí pouze pro plynnou fázi.

Reakce 2 platí pro kapalnou fázi, kde ale disociační energie vazby R-H < 375 kJ/mol.

Z výše uvedeného vyplývá, že homogenní oxidace v kapalně fázi se nejčastěji startují (iniciují) přidávkem iniciátorů (peroxydy, ozon, UV světlo). Z experimentálních pokusů víme, že R. velmi rychle reaguje s kyslíkem rozpuštěným v rozpouštědle. Rozpustnost  $O_2$  v organických rozpouštědlech je řádu  $10^{-2}$  mol/l. Pro zajímavost uvádím, že koncentrace kyslíku ve vodě je o řád nižší.

Tak, jak roste koncentrace radikálů (dá se ovlivnit), stoupá šance na jejich rekombinaci (rovnice 9-11). Při parciálním tlaku  $O_2$  ( $pO_2$ ) nad 100 mB se uplatňuje pouze reakce 11, protože reakce 3 je velmi rychlá, takže koncentrace R. je velmi nízká. Z toho plyne zanedbatelná rychlost rekombinace 9 ( $v = k [R.]^2$ ), která je úměrná kvadrátu koncentrace R..

U olefinů (styren, butadien) se mohou tvořit polyperoxydy. Platí, že se zvyšujícím se parciálním tlakem  $O_2$  stále více konkuruje olefin-kyslíková-kopolymerace homopolymeraci, takže např. při  $pO_2 > 100$  mB probíhá pouze kopolymerace na polyperoxydy.

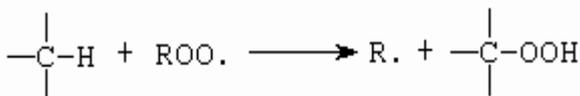
V dalším výkladu se soustředím na **následné reakce vzniklých radikálů**.

**R. (nebo Ar-R.)** vzniklé rozpadem R-H vazeb nemají příliš velkou možnost abstrahovat vodík (zpětně získat vodík), z čehož plyne, že spíše předávají elektron a tvoří karbkatyony:



Hlavně ale reagují s kyslíkem na peroxyradikály. Není-li O<sub>2</sub> přítomen, rekombinují nebo se adují na dvojně vazby.

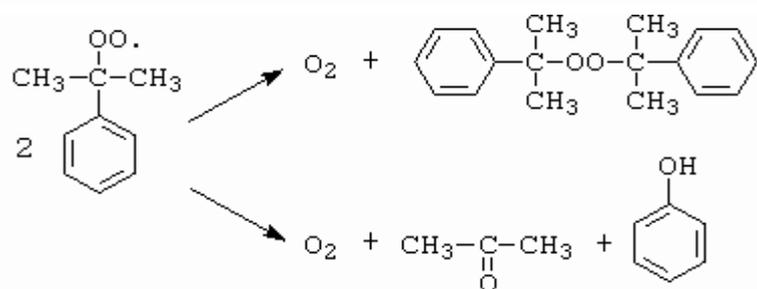
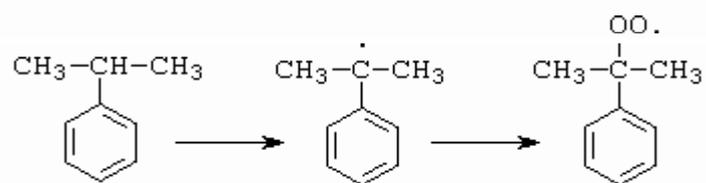
**ROO.** radikály – jejich nejrychlejší reakce je jejich schopnost abstrahovat vodík. Protože peroxyradikál není relativně příliš reaktivní (má delší dobu života), tak jsou jeho reakce selektivní (obrázek 4.5)



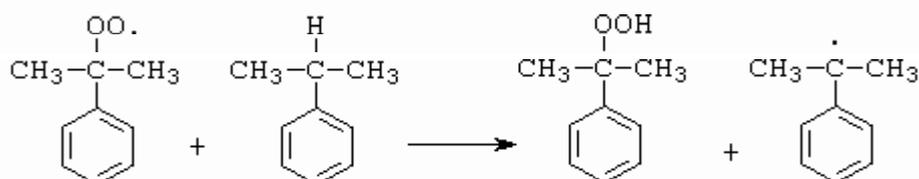
Vazba C-H	prim.	sek.	terc.
Rel. rychlost	1	30	300

**Obrázek 4.5** Abstrakce vodíku peroxyradikály

Z jejich relativně dlouhé doby života také plyne, že jejich koncentrace [ ROO. ] je relativně vysoká, takže jsou hodně pravděpodobné rekombinační reakce. Tak např. u kumenu (kumylperoxidový radikál) rekombinací dostáváme žádaný fenol a aceton (obrázek 4.6), i když nejpravděpodobnější reakce je propagační tvorba hydroperoxidu, ze kterého se pak kyselou hydrolyzou získává fenol a aceton.

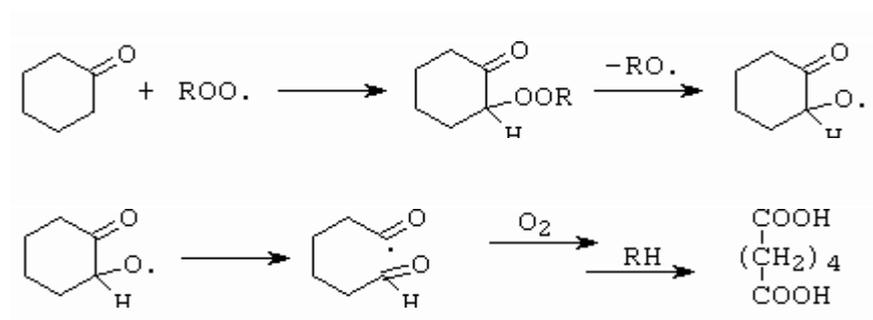


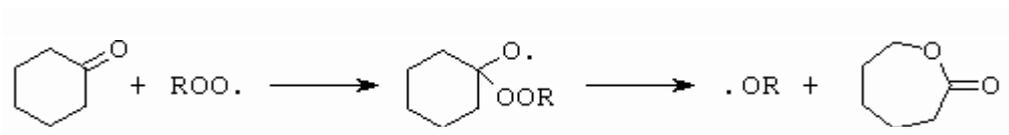
nejpravděpodobnější reakce



**Obrázek 4.6** Vznik acetonu a fenolu oxidací kumenu

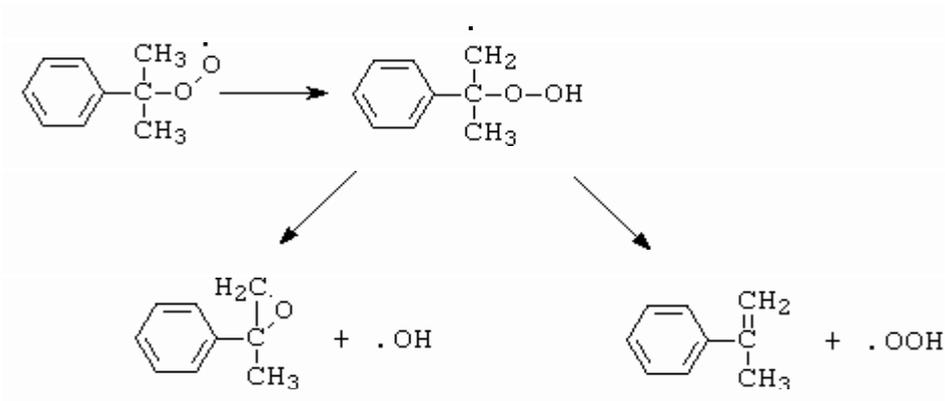
Z cyklohexanonu vzniká podobně sledem reakcí kyselina adipová nebo za jiných podmínek  $\epsilon$ -kaprolakton (obrázek 4.7).





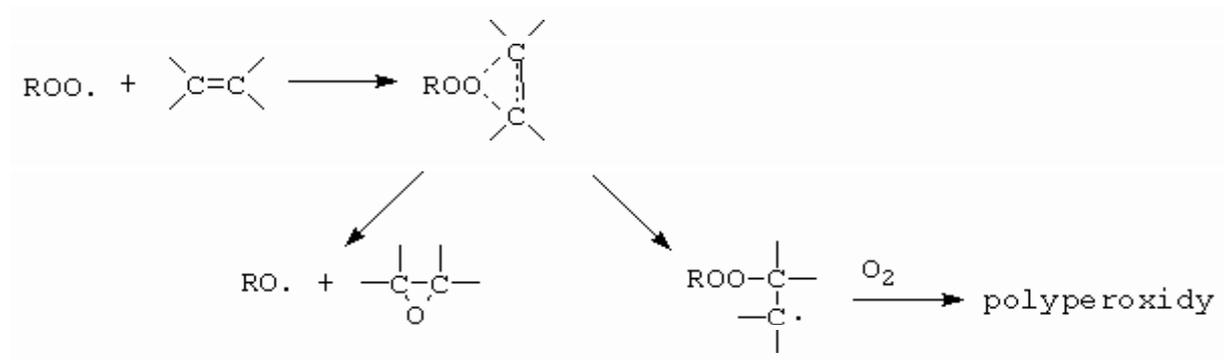
**Obrázek 4.7** Vznik kyseliny adipové nebo  $\epsilon$ -kaprolaktonu oxidací cyklohexanonu

ROO. mohou abstrahovat vodík také vlastní částici (obrázek 4.8) za vzniku styrenu, či jeho epoxidu.



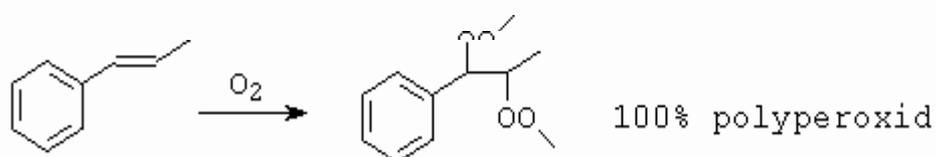
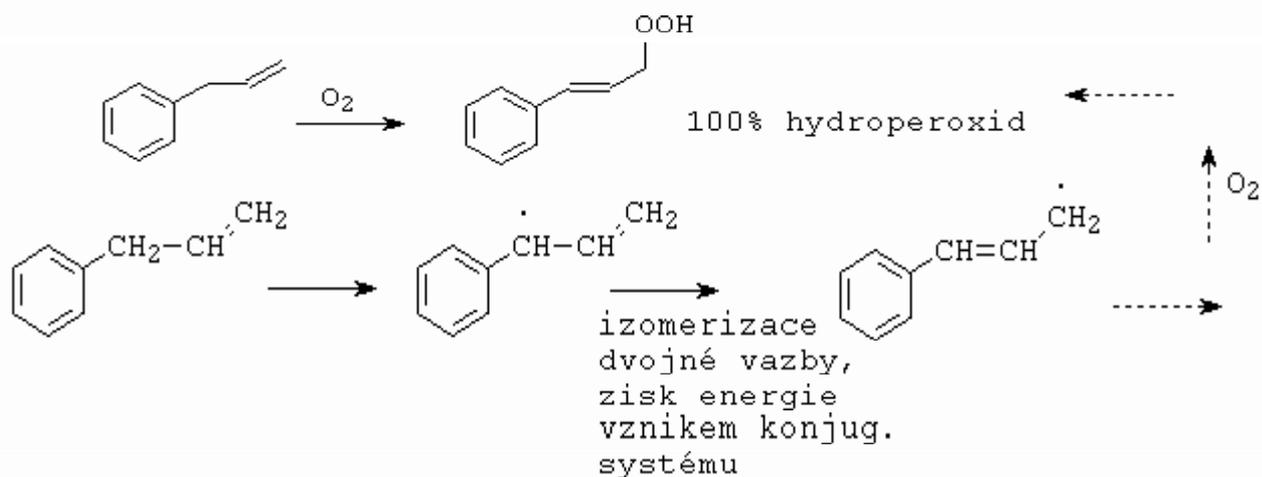
#### Obrázek 4.8 Vznik styrenu a jeho epoxidu

S dvojnou vazbou poskytnou peroxyradikály peroxyalkylradikály (které reagují s kyslíkem na polymerní peroxydily) nebo epoxidy (obrázek 4.9).

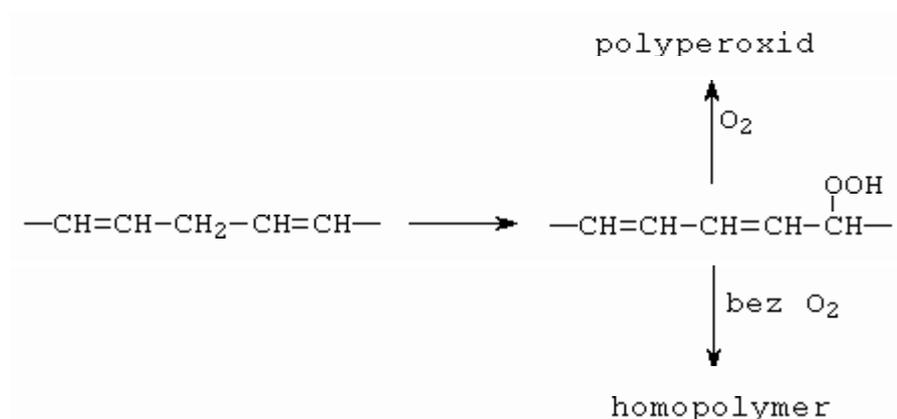


#### Obrázek 4.9 Vznik epoxidů a polyperoxidů

Poznamenejme, že radikály, které jsou stabilizovány rezonancí s  $\pi$ -elektronovým systémem obzvláště lehce isomerizují (obrázek 4.10).



**Obrázek 4.10** Hlavní produkty oxidace allylbenzenu a 1-fenylpropenu

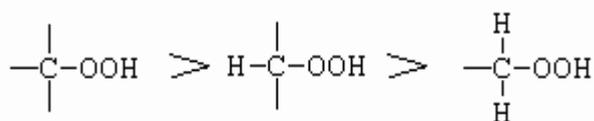


Následující příklad

ukazuje princip "samovytvrzování se" přírodních olejových laků, kde se vyskytují vysoce aktivované CH<sub>2</sub> skupiny, které velmi lehce tvoří radikály, které plně isomerizují za tvorby stabilnějšího konjugovaného systému, který následně s kyslíkem tvoří polymerní peroxidy a nebo v nepřítomnosti kyslíku homopolymerizují (obrázek 4.11).

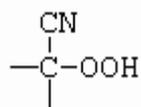
**Obrázek 4.11** Hlavní produkty oxidace dvojnásobně alyktivované methylenové skupiny

**Reakce hydroperoxidů, dialkylperoxidů a perkyselin.**

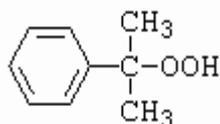


Stabilita ROOH závisí na jejich vlastní struktuře, okolním médiu a přítomnosti dalších látek. Stabilita se snižuje v řadě:

Dále platí, že skupiny odtahující elektrony (např. -CN, -COOR) snižují jejich stabilitu, např. velmi málo stabilní je následující hydroperoxid:



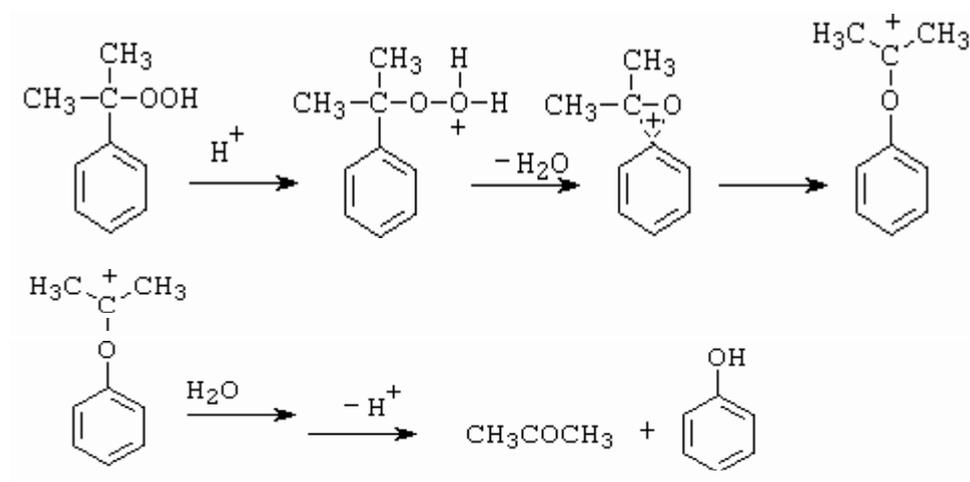
Jak už bylo řečeno dříve, naopak velmi jsou ROOH stabilizovány rezonancí. Tak např. kumylhydroperoxid je velmi stabilní:



a lze jej za nízkých teplot připravit ve vysokém výtěžku.

ROOH se snadno rozpadají, při velmi nízkých koncentracích [ ROOH] se uplatňuje hlavně rozpad popsáný rovnicí 6 (viz dříve uvedený mechanismus).

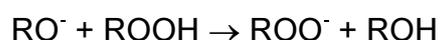
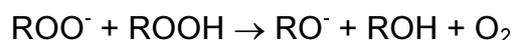
**Působením kyselin** (minerální kyseliny) se ROOH protonizují a rozpadají (obrázek 4.12).



**Obrázek 4.12** Kyselý katalyzovaný rozpad kumylhydroperoxidu

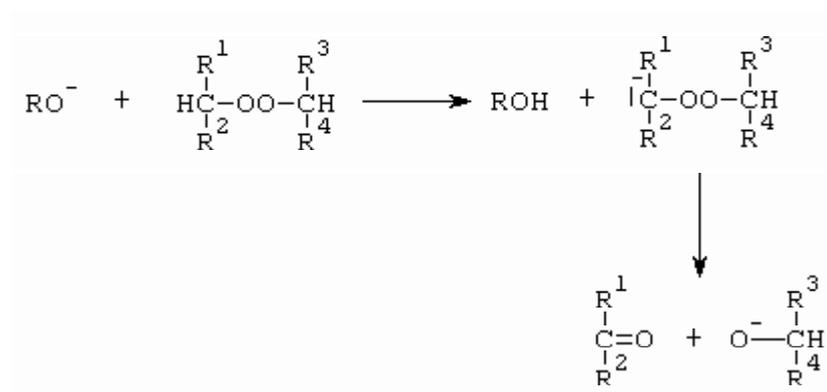
Technicky velmi důležitý příklad je také oxidace p-xylylu na tereftalovou kyselinu v kyselině octové za katalýzy CoBr<sub>2</sub>.

**Reakce ROOH s bázemi** lze popsat následujícím sledem reakcí (obrázek 4.13). Pověšmě si, že se netvoří žádné ketony.



**Obrázek 4.13** Mechanismus reakce hydroperoxidů s bázemi (propagace)

Sekundární dialkylperoxydy reagují s bázemi (alkoholáty) za vzniku ketonů a sekundárních alkoholátů (po okyselení získáme sek. alkoholy) (obrázek 4.14).



**Obrázek 4.14** Mechanismus reakce sek. dialkylperoxidů s alkoholáty

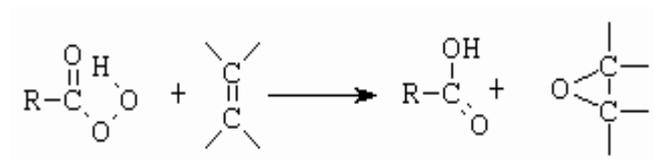
Na terciární dialkylperoxydy báze prakticky nepůsobí.

**S olefiny** ROOH reagují za vzniku dvou radikálů (obrázek 4.15).

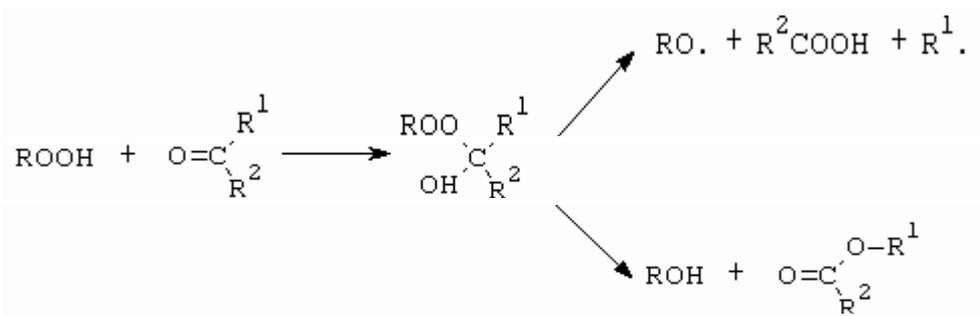


**Obrázek 4.15** Reakce hydroperoxidů s nenasycenými uhlovodíky

Technicky velmi důležité jsou reakce perkyselin s olefiny, které poskytují epoxidy zcela selektivně a bez katalýzy (obrázek 4.16).



**Obrázek 4.16** Reakce perkyselin s nenasycenými uhlovodíky



Dále ROOH se snadno adují na ketony za vzniku labilních perketalů, které se rozpadají na různé produkty (obrázek 4.17).

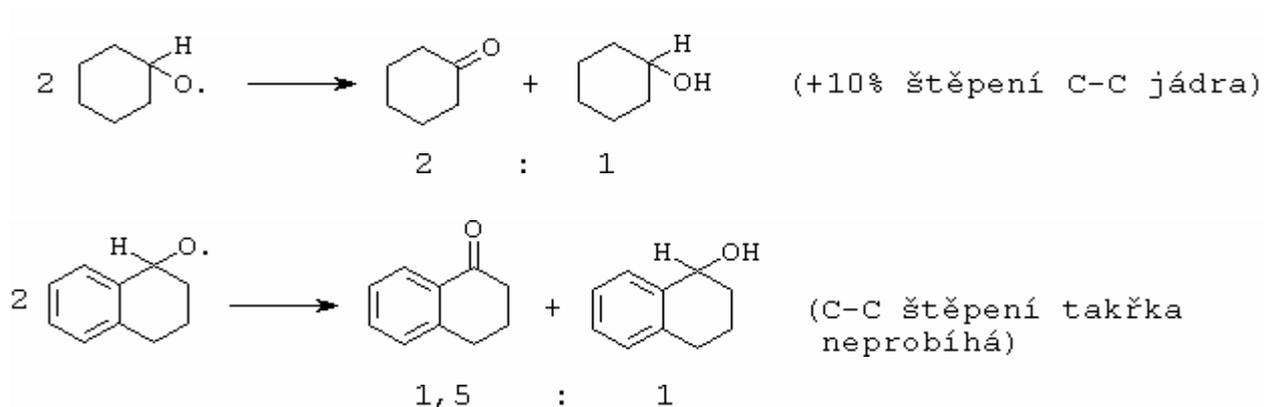
#### Obrázek 4.17 Reakce hydroperoxidů s ketony

Velmi podobně perkyseliny RCOOOH reagují s ketony, poskytují ovšem převážně estery.

Dialkylperoxydy snadno ztrácí vodík (reakcí s jiným radikálem) za vzniku ketonů, nebo v přítomnosti kyslíku rozkladných produktů (obrázek 4.18).



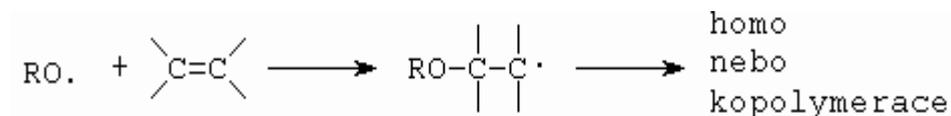
**Obrázek 4.19** Reakce alkoxyradikálů



U nasycených cyklických uhlovodíků (alkoxyradikálů) je technicky důležitá reakce mezi dvěma molekulami – radikály – za abstrakce vodíku (obrázek 4.20) a vzniku cyklických ketonů.

**Obrázek 4.20** Reakce dvou alkoxyradikálů

Na olefiny se RO $\cdot$  adují a způsobují homo nebo kopolymeraci (obrázek 4.21).

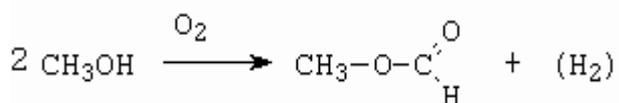


**Obrázek 4.21** Reakce alkoxyradikálů s olefiny

Tato skutečnost nám vysvětluje, proč se při oxidaci olefinů nevytváří alkoholy.

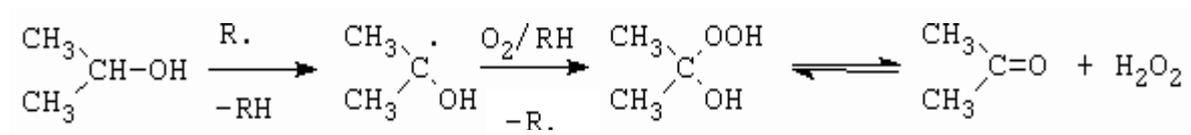
### Oxidace alkoholů

Oxidace primárních alkoholů vede v přítomnosti kyselin k esterům, z malé části aldehydům a kyselinám (obrázek 4.22).



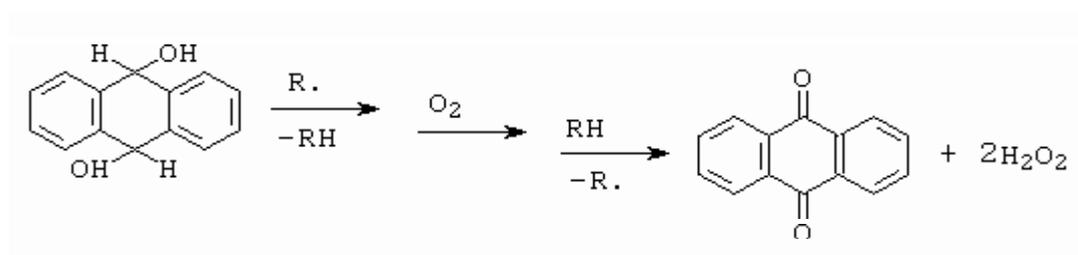
**Obrázek 4.22** Oxidace primárních alkoholů

Při oxidaci sekundárních alkoholů vzniká keton a peroxid vodíku, na čemž firma SHELL postavila výrobu  $\text{H}_2\text{O}_2$  (obrázek 4.23).



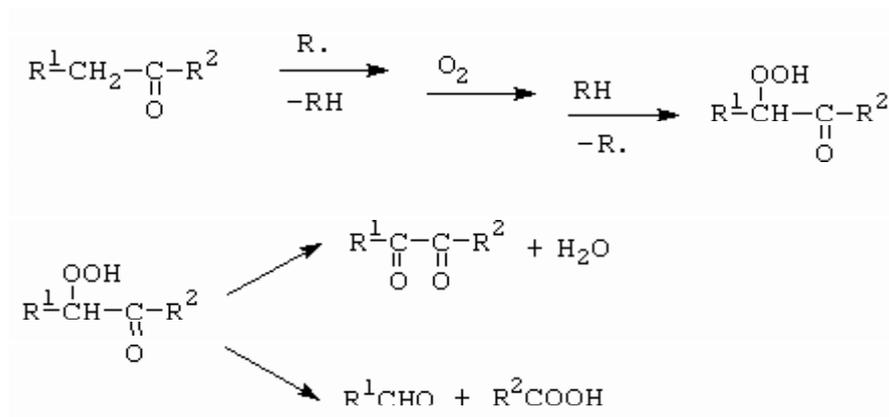
**Obrázek 4.23** Oxidace 2-propanolu (výroba peroxidu vodíku)

Firma BASF postavila podobně výrobu peroxidu vodíku na oxidaci leuko-anthrachinonu (obrázek 4.24).



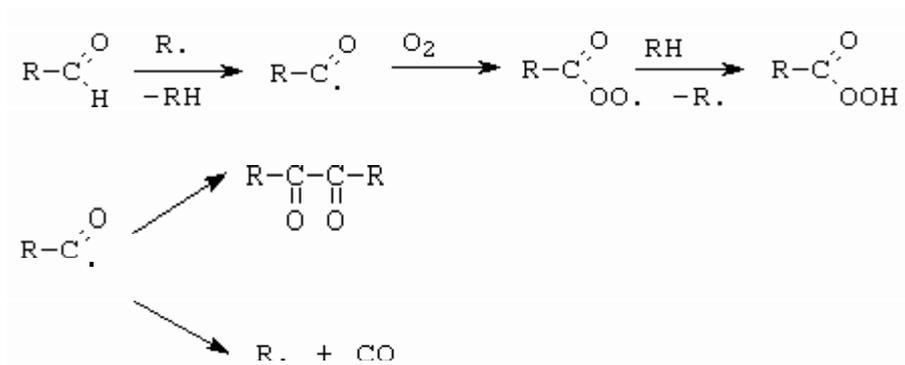
**Obrázek 4.24** Oxidace leuko-anthrachinonu (výroba peroxidu vodíku)

Vznikající ketony se mohou dále oxidovat, např. na diketony nebo aldehydy a kyseliny (obrázek 4.25).



**Obrázek 4.25** Oxidace ketonů

Vznikající aldehydy poskytnou další oxidací perkyseliny nebo rekombinací acylradikálů vznikají diketony, případně až oxid uhelnatý (obrázek 4.26).



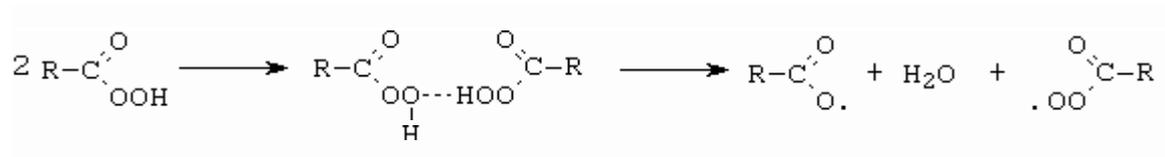
**Obrázek 4.26** Oxidace aldehydů

Perkyseliny oxidují aldehydy na kyseliny, takto se např. vyrábí kyselina octová z acetaldehydu (obrázek 4.27).



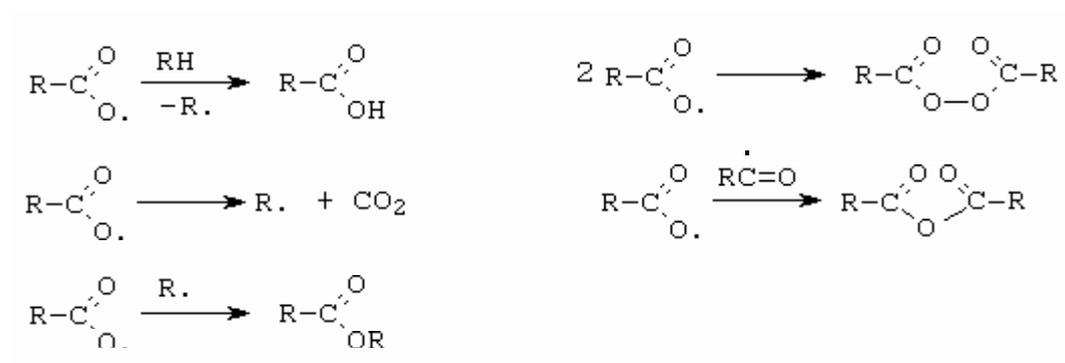
**Obrázek 4.27** Oxidace aldehydů perkyselinami

Rovněž se perkyseliny podobně jako hydroperoxydy snadno rozkládají na radikály (obrázek 4.28).



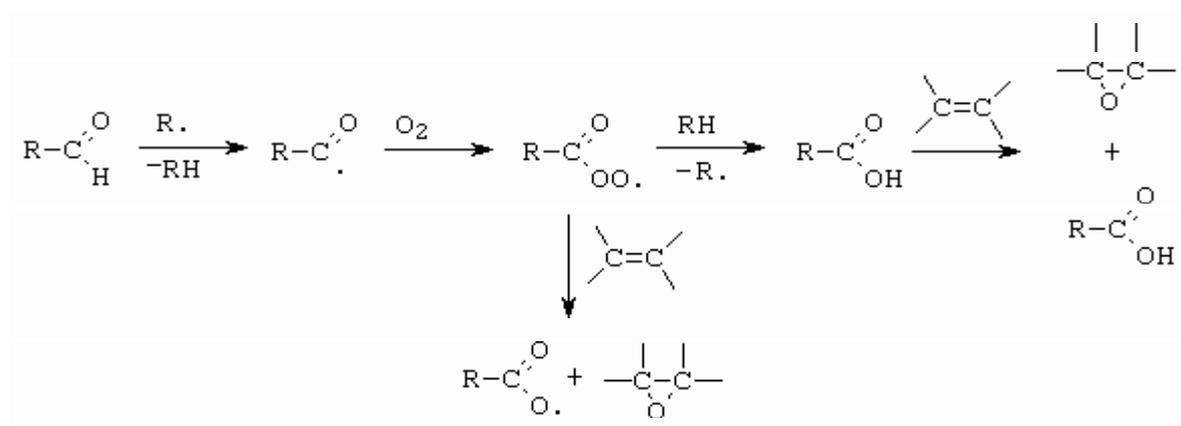
**Obrázek 4.28** Rozpad perkyselin na radikály

Vznikající acyloxylradikály se snadno stabilizují různými způsoby (obrázek 4.29).



**Obrázek 4.29** Reakce acyloxylradikálů

## Kooxidace



Kooxidací rozumíme oxidaci směsí látek. Velmi známe jsou kooxidace aldehydů a olefinů na příslušné kyseliny a epoxidy (obrázek 4.30), jakož společné oxidace p-xylenu s paraldehydem (nebo methylethylketonem) v kyselině octové na kyselinu tereftalovou a kyselinu octovou.

**Obrázek 4.30** Kooxidace aldehydu s olefinem

## Termické iniciátory

Jedná se o sloučeniny, které se teplem snadno rozkládají na radikály a iniciují tak reakci. Následující tabulka 4.4 ukazuje několik používaných iniciátorů.

**Tabulka 4.4** Termické iniciátory a rychlost jejich rozkladu při 80°C

Iniciátor	$k [s^{-1}]$
2,2'-azobisisobutyronitril	$1,2 \cdot 10^{-4}$
dibenzoylperoxid	$12,0 \cdot 10^{-5}$
di-terc-butylperoxid	$2,1 \cdot 10^{-8}$

### Kinetika oxidací

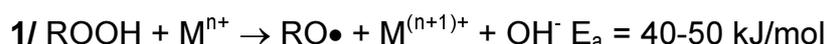
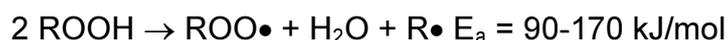
Technické oxidace jsou kontrolovány difuzí, protože rychlost určující adice kyslíku na radikál ( $R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$ ) je reakce velmi rychlá s rychlostní konstantou

$k \approx 10^7 - 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Rychlost procesu tak závisí na transportu hmoty mezi fázemi a difuzi v jednotlivých fázích.

### Radikálové řetězové oxidace katalyzované ionty kovů (redox katalýza)

Jedná se o kovy, které se mohou vyskytovat ve více oxidačních stavech a přechod mezi těmito stavy je z energetického hlediska relativně snadný. Především se jedná o  $Co^{2+}/Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Cu^+/Cu^{2+}$ .

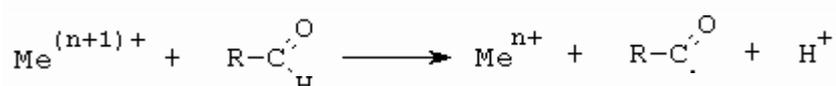
Porovnáme-li aktivační energie termického rozkladu hydroperoxidů s katalyzovaným rozkladem, vidíme, že katalýzou se výrazně sníží aktivační energie a urychlí tak rozklad hydroperoxidů (obrázek 4.31).



#### Obrázek 4.31 Nekatalyzovaný a katalyzovaný rozklad hydroperoxidů

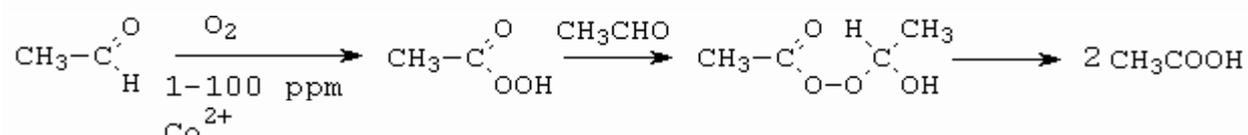
Rychlost takto katalyzovaných reakcí velmi silně závisí na médiu, ve kterém se provádí. V polárních rozpouštědlech (voda, kyselina octová), ve kterých katalyzátor existuje ve formě iontových komplexů, můžou redox reakce probíhat rychleji přes transfer ligandů. Z toho plyne, že v těchto prostředích je reakce 2/ podstatně rychlejší než 1/. Proto v polárních rozpouštědlech existuje katalyzátor převážně v nižších oxidačních stavech ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , atd.).

V nepolárních rozpouštědlech naopak existují kovy v kovalentně vázané formě (kvůli rozpustnosti), proto zde reakce 1/ probíhá podstatně rychleji než 2/, takže se kovy vyskytují v reakční směsi převážně ve vyšších oxidačních stavech ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , atd.). V nepolárních prostředích jsou tyto vyšší oxidační stavy redukovány především aldehydy (obrázek 4.32).



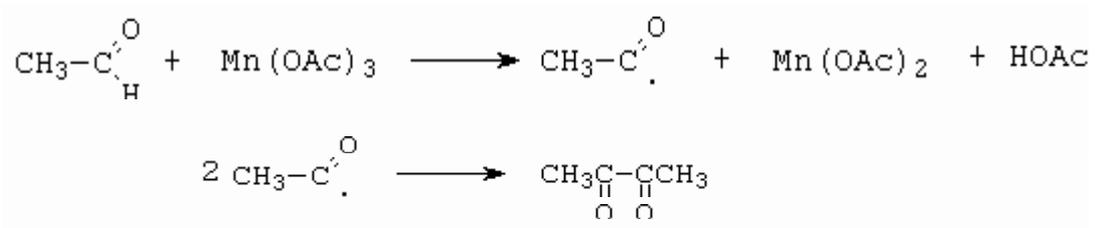
#### Obrázek 4.32 Redukce aldehydů ionty kovů

Takže v případě oxidace acetaldehydu kyslíkem v kyselině octové za přítomnosti stop octanu kobaltnatého nebo manganatého dostáváme kyselinu octovou (obrázek 4.33).

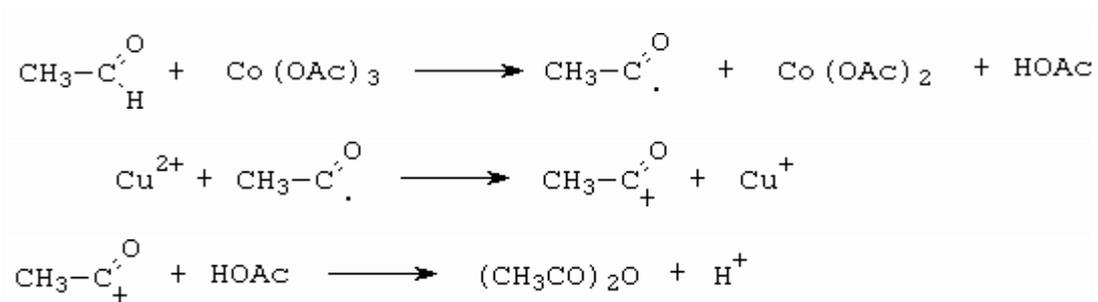


**Obrázek 4.33** Oxidace acetaldehydu na kyselinu octovou

Provedeme-li oxidaci acetaldehydu v přítomnosti velkého množství  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}$  dostaneme vedle kyseliny octové i diacetyl (obrázek 4.34).

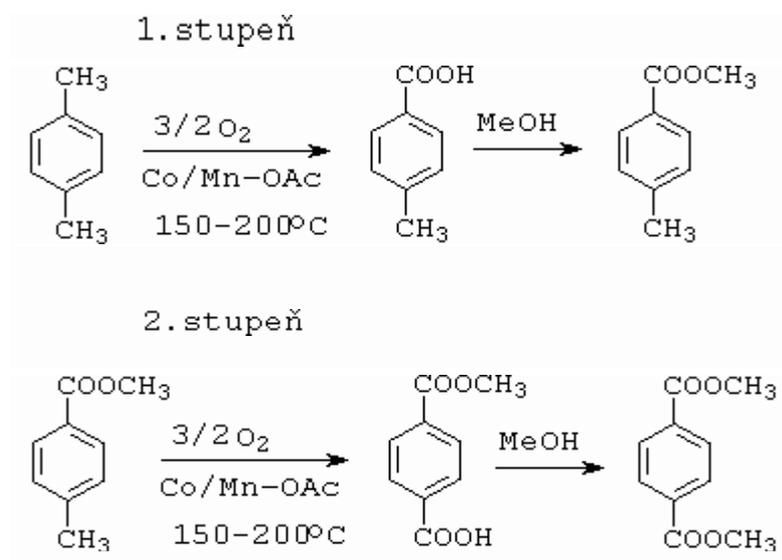
**Obrázek 4.34** Oxidace acetaldehydu na kyselinu octovou a diacetal

Naopak katalytické množství  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  acetátů poskytnou oxidací acetaldehydu hlavně acetanhydrid (obrázek 4.35).



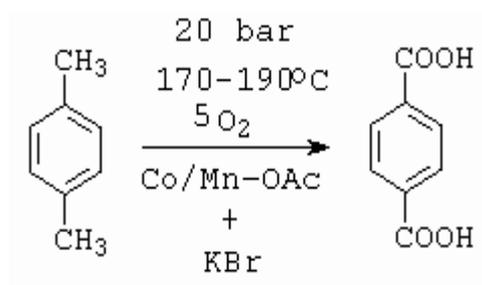
### Obrázek 4.35 Oxidace acetaldehydu na acetanhydrid

**Oxidace p-xylylu** probíhá bez přidavku kyseliny octové jako rozpouštědla. Jako katalyzátor se používají acetáty kobaltu a manganu. V prvním kroku se oxiduje první methylová skupina (radikálovým řetězovým mechanismem) a teprve po esterifikaci karboxylové skupiny se oxiduje druhá methylskupina (obrázek 4.36).



**Obrázek 4.36** Oxidace p-xylylu - dvoustupňová

Existuje i jednostupňový proces (obrázek 4.37) oxidace v kyselině octové.



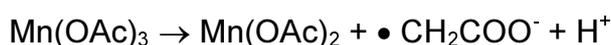
**Obrázek 4.37** Oxidace p-xylylu - jednostupňová

Ionty kovů vykazují různou dekarboxylační aktivitu. Relativní rychlost dekarboxylace stoupá v řadě zobrazené v následující tabulce 4.5.

**Tabulka 4.5.** Relativní rychlost dekarboxylace

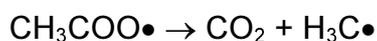
	Ce <sup>4+</sup>	Ag <sup>2+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>
Relativní rychlost	1	2	20	100	500

Například Mn<sup>3+</sup> reaguje s kyselinou octovou dvěma způsoby (obrázek 4.38)



**Obrázek 4.38** Rozklad octanu manganitého v kyselině octové

Obě reakce probíhají nad 150<sup>0</sup>C velmi rychle. Vzniklé radikály se pak rozpadají, např. za vzniku oxidu uhličitého:

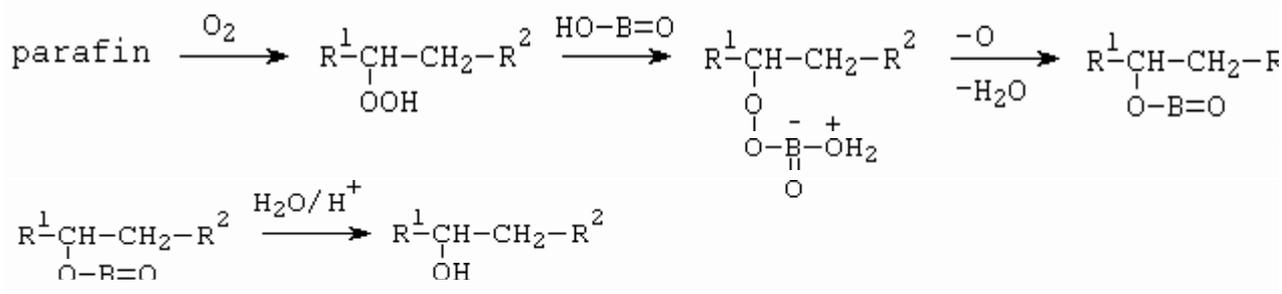


Výše uvedená skutečnost nám vysvětluje značnou spotřebu kyseliny octové jako rozpouštědla oxidačních reakcí. Např. při výrobě tereftalové kyseliny je spotřeba 1t CH<sub>3</sub>COOH/1t kyseliny tereftalové.

### Zvláštní případy radikálových řetězových oxidací

1. Jedná se o oxidace nasycených uhlovodíků (parafínů) v přítomnosti suspendované H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, která vede ke vzniku esterů kyseliny borité a jejichž hydrolyzou vzniknou alkoholy se selektivitou přibližně 80 %. Vedle toho vzniknou dioly, ketony a trochu kyseliny. Oxidace se provede tak, že odvodněná kyselina boritá (5 % hmotnostních) se suspenduje v parafínu při teplotě 140 – 190<sup>0</sup>C. Vedle toho se použijí také katalyzátory – karboxyláty kobaltu a manganu. Konverze se vede přibližně do 15 – 25 %, jinak by rychle klesla selektivita.

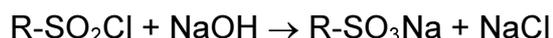
Mechanismus je následující. Z nerozvětveného uhlovodíku oxidací vzduchem primárně vzniknou alkyhydroperoxydy se skupinami –OOH statisticky rozloženými po celé délce řetězce. S kyselinou boritou pak následně vzniknou estery, které jsou stabilní a zabrání další nežádoucí oxidaci alkoholů (obrázek 4.39) . Po hydrolyze se kyselina boritá izoluje a recykluje.



**Obrázek 4.39** Mechanismus oxidace parafinů za přítomnosti kyseliny borité

2. Jedná se o oxidace parafinů v přítomnosti  $\text{SO}_2$  a rozlišujeme:

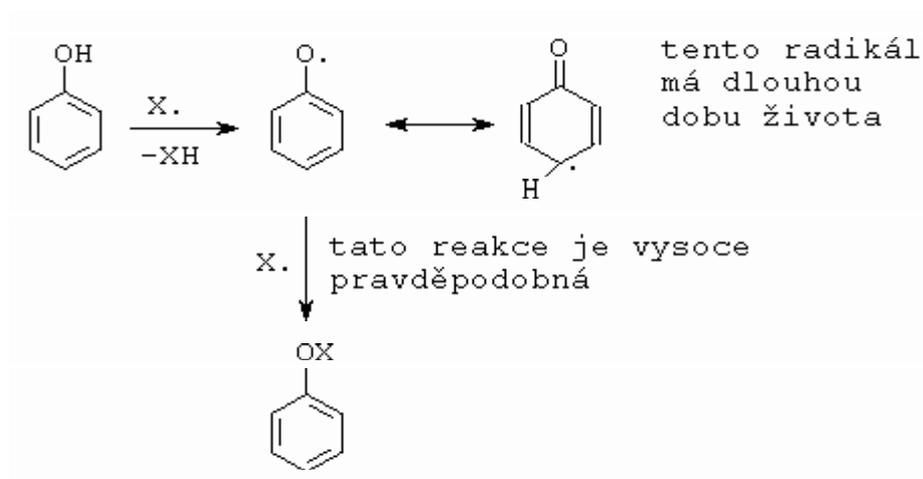
**Sulfochlorace**, kde se  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  zavádí do parafínu za současného ozařování ultrafialovým světlem při  $25 - 40^\circ\text{C}$ . Konečným produktem je  $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ . Počet propagačních cyklů činí 4 000 – 5 000, konverze = 30 – 80 %. Sulfochloridy se obvykle zpracovávají na tenzidy:



**Sulfooxidace**, kde se do parafínu zavádí při  $20 - 60^\circ\text{C}$   $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  za současného ozařování ultrafialovým světlem. Radikálovou řetězovou reakcí vznikají nejprve parafin – persulfokyseliny, které v čistém parafínu dále rychle reagují na hnědě zbarvené produkty. Proto se často do parafínu přidává voda, kdy reakce běží pomaleji, tvoří se ekvivalent  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ale produkt je bezbarvý. Voda v tomto procesu extrahuje vznikající alkylpersulfokyseliny a katalyzuje jejich reakci s  $\text{SO}_2$  na  $\text{R-SO}_3\text{H}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Konverze je přibližně 1 %, a to proto, aby se zabránilo vícenásobným sulfonacím. Stojí za pozornost, že  $\text{SO}_2$  se aduje na  $\text{R}\cdot$  podstatně rychleji než  $\text{O}_2$ . Proto je důležité pracovat v nadbytku  $\text{SO}_2$ , aby se netvořily nežádoucí radikály  $\text{ROO}\cdot$ .

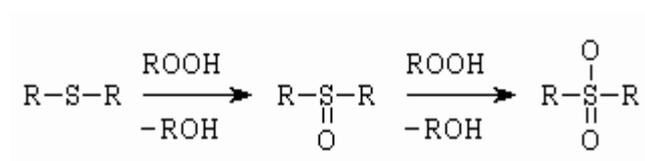
## Inhibitory radikálových oxidací

Inhibitory jsou látky, které převedou reaktivní radikály na metastabilní či stabilní sloučeniny a přeruší tak propagační cyklus. Známé jsou fenoly, aromatické aminy, jejichž radikály jsou stabilizovány rezonancí (obrázek 4.40)



**Obrázek 4.40** Působení fenolu jako zhášedče radikálových reakcí

Thioly zase naopak likvidují hydroperoxydy a tím zabraňují oxidacím (obrázek 4.41).



**Obrázek 4.41** Působení dialkylsulfidu jako zhášedče radikálových reakcí

#### 4.1.2 Heterolytické oxidace v kapalně fázi

Zde existují dva základní reakční typy.

1. Oxidace olefinů peroxidem vodíku nebo hydroperoxydy na glykoly či epoxidy za katalýzy sloučeninami přechodných kovů.
2. Oxidace olefinů na karbonylové sloučeniny nebo estery za katalýzy Pd a dalšího redox-systému.

#### Reakce hydroperoxid-kovových komplexů s olefiny

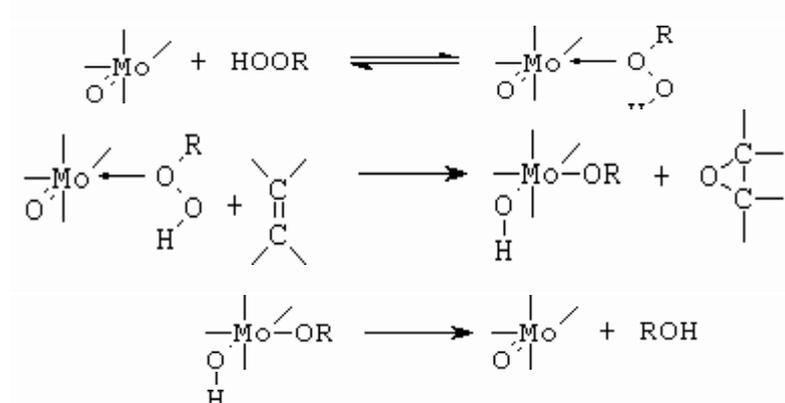
Již v roce 1936 se používaly oxidy kovů jako  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (tzv. Milasova činidla) k přípravě glykolů z olefinu. V technické praxi se používal především  $\text{WO}_3$  jako katalyzátor k výrobě glycerinu z allylkoholu a peroxidu vodíku.

Oxidy kovů tvoří ve směsi s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> komplexy, které podobně jako perkyseliny oxidují olefiny nejprve na epoxidy, které jsou následně hydratovány ve vodně-kyselém prostředí na glykoly.

Největší technické využití má dnes epoxidace propenu hydroperoxydy v organickém rozpouštědle. Katalyticky dobře aktivní ionty kovů splňují přitom následující podmínky:

- mají vysoký náboj, malý průměr a přinejmenším částečně neobsazené d-orbitaly,
- i v silně oxidačním prostředí se neúčastní jednoelektronových redox-reakcí,
- tvoří substitučně labilní komplexy.

Ve formě kovových komplexů se používají proto, aby byly dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Obzvláště dobře funguje Mo(CO)<sub>6</sub>, resp. MoO(CO)<sub>4</sub>. V literatuře se předkládá následující mechanismus epoxidace dvojné vazby hydroperoxidem (obrázek 4.42).



**Obrázek 4.42** Epoxidace dvojné vazby hydroperoxidem v organickém rozpouštědle

### **Oxidace olefinů katalyzovaná Pd**

Jedná se např. o výrobu ethylenoxidu z ethylenu za katalýzy Pd rozptýleného na uhlí za současného působení redox systému  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Mechanismus působení a katalytický cyklus jsme dostatečně probrali v kapitole pojednávající o heterogenní katalýze.

## **4.2 Oxidace v plynné fázi**

### **4.2.1 Oxidace v homogenní plynné fázi**

Jedná se o všechny spalovací procesy, exploze plynů, jako např. spalování topných olejů, benzínů v motorech a podobně.

Mechanismus těchto procesů je radikálová řetězová oxidace a probíhá stejně jako ve fázi kapalné. Do 350°C převládá vznik hydroperoxidů. Mezi 350-450°C probíhá převážně izomerisace a rozpad peroxyradikálů na aldehydy, nad 420-450°C se již netvoří žádné hydroperoxy a vznikají jen primární aldehydy a alkoholy. V rozsahu teplot 320-450°C klesá celková rychlost oxidace s rostoucí teplotou, protože rozpad peroxyradikálů (kterému předchází izomerizace) vyžaduje větší aktivační energie než rozpad hydroperoxidů. Dále platí, že díky plynné fázi jsou molekuly dále od sebe a méně se vzájemně ovlivňují (horší interakce). Z toho vyplývá, že v plynné fázi můžeme pozorovat vznik určitých meziproductů (např. komplexy mezi radikály a aromáty), což není v kapalné fázi možné. Také odpadá homogenní katalýza kovokomplexními sloučeninami. Proto homogenní oxidace v (g) vyžadují na rozdíl od oxidací v (l) podstatně vyšší teploty. Díky špatnému odvodu tepla se může reakční směs místně přehřát a výsledkem je nebezpečí exploze.

Katalýza v (g) je především uskutečňována sloučeninami, které umožní vznik radikálů (neplést s iniciátory). Jedná se především o plyny jako NO/NO<sub>2</sub> či nitrosloučeniny. Katalyticky aktivní jsou obvykle pouze tehdy, přidají-li se v malém množství do směsi kyslíku a výchozí sloučeniny. Je-li koncentrace těchto sloučenin příliš velká, pak musíme mít na paměti, že se snadno rozpadají na málo reaktivní radikály, jejichž doba života je relativně velká, díky tomu je velká i jejich koncentrace a mohou reagovat s "potřebnými" radikály oxidace výchozí sloučeniny (R•) a celou oxidaci tak vlastně "zhášet". Na tomto principu fungují látky jako CCl<sub>4</sub> a jiné halogenované sloučeniny jako retardery hoření (prostředky proti hoření). Tyto radikálové reakce v (g) jsou také díky zhášení radikálů na stěnách reaktoru velmi citlivé na rozměr a konstrukční uspořádání reaktoru, jakož na přítomnost prachu ve výchozích plynech.

Do oxidací v plynné fázi patří tyto procesy.

1. *Výroba syntézního plynu* spalováním uhlovodíků v přítomnosti páry a kyslíku (nedostatečného množství)
2. *Výroba sazí* (pro gumárenské potřeby) spalováním olejů za nedostatku kyslíku
3. *Výroba acetylenu* částečným spalováním lehkých benzínů

#### 4.2.2 Oxidace v plynné fázi heterogenně katalyzované

Následující tabulka 4.6 dává krátký přehled nepoužívanějších katalyzátorů pro oxidace v plynné fázi.

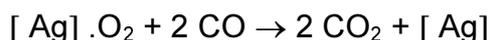
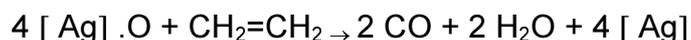
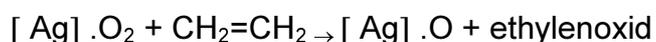
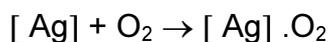
**Tabulka 4.6.** Katalyzátory pro oxidace v plynné fázi

Katalyzátor	Reakce a příklad
<b>Vzácné kovy</b>	
Pt/Rh (sít')	amonoxidace: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$
Pt/Rh-nosič	čištění plynů: přeměna org. slouč. a oxidů dusíku na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
Ag/nosič	přímá syntéza ethylenoxidu
Ag-sít'	oxidativní dehydrogenace alkoholů:  methanol $\rightarrow$ formaldehyd  ethanol $\rightarrow$ acetaldehyd
<b>Směsné oxidy - skupina I</b>	
Cu-Mn-Cr-oxid	totální spalování org. slouč. - čištění plynů
Mg-Cr-ferrit	oxidativní dehydrogenace: buten $\rightarrow$ butadien
CuO-ZnO	oxidativní dekarbonylace: rozvětvené aldehydy $\rightarrow$ ketony
$\text{Cu}_2\text{O}$ /nosič (+ přísady)	propen $\rightarrow$ akrolein
<b>Směsné oxidy - skupina II</b>	
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$	naftanen $\rightarrow$ ftalanhydrid (a naftochinon) ( $\rightarrow$ kys. ftalová)
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ (+ přísady)	o-xylen $\rightarrow$ ftalanhydrid ( $\rightarrow$ kys. ftalová)  buten $\rightarrow$ kys. octová
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$ (+ $\text{TiO}_2$ + přísady)	buta/buten $\rightarrow$ maleinanhydrid

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + MoO <sub>3</sub> (+ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + přísady)	benzen → maleinanhydrid
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + SnO <sub>2</sub> (+ přísady)	amonoxidace: alkylaromáty → aromatické nitrily
MoO <sub>3</sub> - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ přísady)	oxidativní dehydrogenace: buten → butadien propen → akrolein amonoxidace: propen → akrylonitril
MoO <sub>3</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (+ přísady)	akrolein → kys. akrylová
MoO <sub>3</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ přísady)	butadien → maleinanhydrid
MoO <sub>3</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	dehydrogenace alkoholů: methanol → formaldehyd

### Mechanismus působení katalyzátorů

**Stříbro** je velmi účinný oxidační katalyzátor. Nejprve se O<sub>2</sub> molekulárně adsorbuje na povrchu Ag a v této formě pak reaguje s ethylenem (obrázek 4.43).

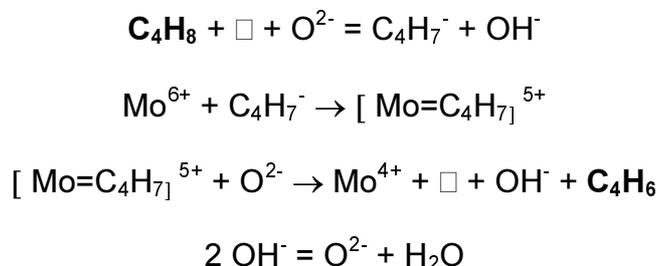


#### Obrázek 4.43 Oxidace ethylenu (ET) na ethylenoxid (EO)

za použití katalytického Ag

Jak je vidět, nelze ale zabránit totální oxidaci ethylenu na oxid uhličitý, takže selektivita procesu je  $S(\text{EO/ET}) \leq 0,8$ . Katalyzátor je cca. 15% Ag zakotveného na nosiči. Nosič se naimpregnuje vodorozpustnou solí stříbra a pak redukuje na Ag.

**Směsné oxidy** jako oxidační katalyzátory (např.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ ) fungují zpravidla tak, že se na jeho povrchu musí chemisorpcí vázat oba reaktanty, to je kyslík a uhlovodík. Takže například propen či buten se naváže chemisorpcí, abstrakcí H vznikne  $\pi$ -alylkomplex navázaný na katalyzátor, který je posléze oxidován kyslíkem z mřížky krystalu oxidu ( $\text{O}^{2-}$ ). Zredukovaný katalyzátor je reoxidován  $\text{O}_2$  z plynné fáze (obrázek 4.44).



**Obrázek 4.44** Oxidativní dehydrogenace butenu na butadien

( $[\text{Mo}=\text{C}_4\text{H}_7]^{5+}$  značí  $\pi$ -alylkomplex,  $\square$  značí aktivní centrum –

kladná díra)

Nutnost přípravy směsných oxidů vyplývá ze skutečnosti, že samotný  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  či  $\text{MoO}_3$  jako oxidační katalyzátory nefungují (viz kapitola pojednávající o katalýze, oxidech jako polovodičích).

Následující tabulka 4.7 nám ukazuje vztah mezi volnou energií adsorpce reaktantů na povrchu katalyzátoru a aktivitou, resp. selektivitou katalyzátoru. Volná energie adsorpce závisí především na struktuře katalyzátoru a dodnes nejsou jasná, předem vypočitatelná pravidla (nutnost experimentů).

**Tabulka 4.7.** Korelace mezi sorpční silou, aktivitou a selektivitou

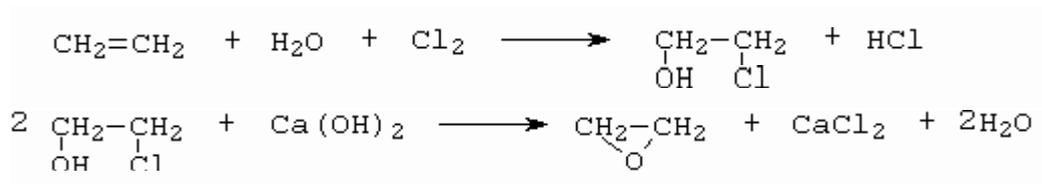
Druh sorpce	$E_{\text{ads}}$ [ kJ/mol]	Centrum	Aktivita a selektivita
Fyzikální	80-90	-	neaktivní
slabá chemisorpce	170-300	B	silně aktivní a selektivní
silná chemisorpce	> 420	A	silně aktivní a neselektivní

## 5 Produkty oxidace

### 5.1 Ethylenoxid

Ethylenoxid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  se průmyslově vyrábí od roku 1925. V roce 1977 jeho výroba činila ve světě 6 mil. tun.

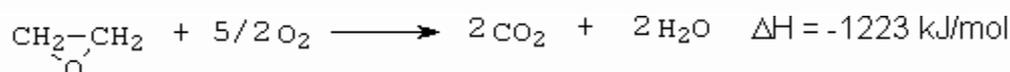
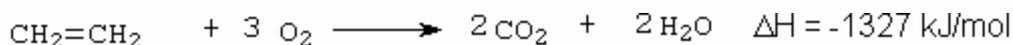
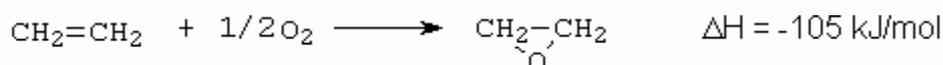
Nejprve se vyráběl **dvoustupňovým chlorhydrinovým postupem** (obrázek 5.1).



**Obrázek 5.1** Chlorhydrinový postup přípravy ethylenoxidu

Chlorhydrinový postup se již dnes nepoužívá, využívá se pouze u výroby **propylenoxidu**. Chlorhydrin se neizoluje a přechází zahřátím s vápenným mlékem na ethylenoxid. Selektivita pro ethylenoxid byla maximálně 80 %. Na 100 kg ethylenoxidu vzniká asi 10 – 15 kg dichlorethanu, 7 – 9 kg 2,2'-dichlordiethyletheru a 300 – 350 kg chloridu vápenatého. Nevýhody výroby jsou drahý vstupní chlor a velké množství anorganických odpadů.

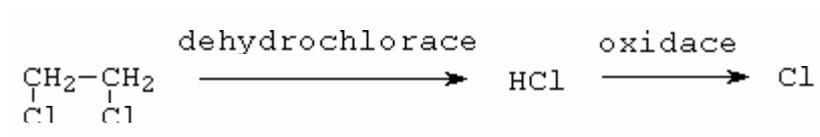
Dnes se vyrábí ethylenoxid **přímou oxidací ethylenu** vzduchem či kyslíkem v plynné fázi na Ag katalyzátoru (obrázek 5.2). Reakce je doprovázena dalšími oxidačními reakcemi, z nichž dvě hlavní jsou totálním spálením.



## Obrázek 5.2 Příprava ethylenoxidu přímou oxidací ethylenu

Působení katalyzátoru jsme již dostatečně probrali v předcházejících kapitolách.

Ve všech praktických postupech se používají inhibitory totální oxidace. Nejčastěji se používá přídavek několika ppm 1,2-dichlorethanu do reakční směsi (obrázek 5.3)

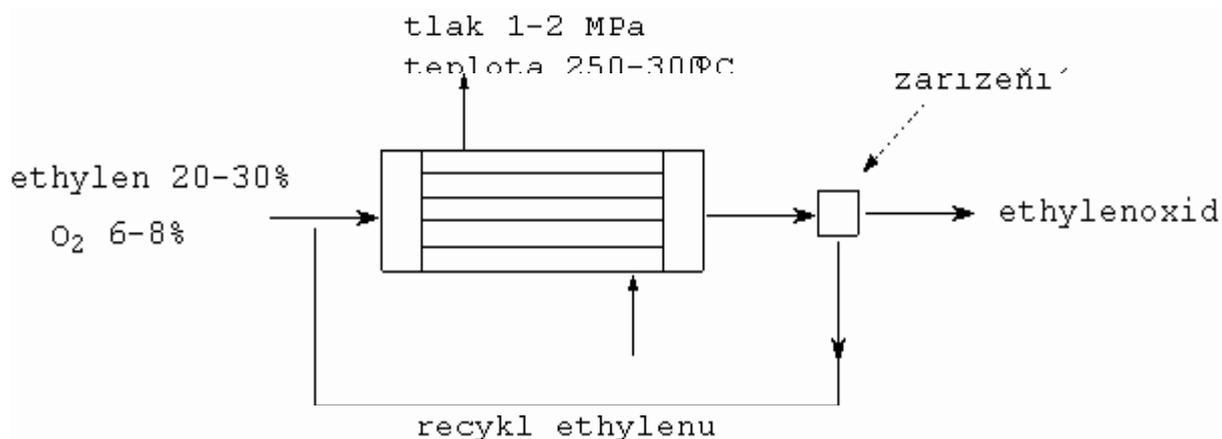


## Obrázek 5.3 Vznik atomárního chloru

Atomární Cl vzniklý v okamžiku reakce potlačuje adsorpci atomárního O na povrchu katalyzátoru a snižuje tak možnost spalování ethylenu na oxid uhličitý a vodu.

## Zařízení

Reaktor musí odvést velké množství tepla. Přehřátí katalyzátoru by vedlo k jeho destrukci a snížení selektivity a zkrácení doby života. Aby se zvládl konstantní režim (ustálený) tak se konverze ethylenu vede pouze na 10 %. Dnes se obvykle používá trubkový reaktor (tisíce trubek naplněných vysoce odolným katalyzátorem od firmy SHELL, který je vysoce tepelně odolný a jeho selektivita a objemově časový výtěžek klesne nepatrně až za několik let). Z reakční směsi se izoluje ethylenoxid a zbývající ethylen recykluje (obrázek 5.4).



**Obrázek 5.4** Trubkový reaktor pro výrobu ethylenoxidu

Mezi trubkami cirkuluje vroucí kapalina s vhodným bodem varu, například tetralin. Vzniklé teplo se zužitkuje na výrobu středotlaké páry.

Fluidní reaktor by byl vhodný vzhledem k dobrému odvodu tepla, ale obušování katalyzátoru značně snižuje jeho životnost a z těchto důvodů se nepoužívá.

Také vzduch se dnes již nepoužívá (používá se kyslík), protože dusík se hromadí v systému a způsobuje ztráty ethylenu při jeho vypouštění ze systému. Navíc mění neustále poměr ethylen/O<sub>2</sub>, takže se musí používat drastičtější podmínky po každé obrátce, protože se snižuje podíl O<sub>2</sub>. Tvrdší podmínky znamenají ovšem horší selektivitu.

Dnes se využívá zařízení na dělení vzduchu, které sice zvýší investiční náročnost celého zařízení, ale ethylenoxid je i tak levnější než u postupu se vzduchem.

Aby se reakce dala řídit, nebyla příliš prudká, přidává se u uzavřeného okruhu přesné množství inertního plynu, například CO<sub>2</sub> v množství okolo 50 %. Vznikající CO<sub>2</sub> se vypírá z reakční směsi horkým roztokem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Pozor, podíl O<sub>2</sub>/ethylen/inert se musí namíchat mimo oblast výbušnosti.

Reakční plyny se zpracovávají v absorpční koloně, kde se ethylenoxid vypírá do vody. V následující desorpční koloně se uvolní z vodného roztoku párou a potom se frakčně destiluje. Někdy se vodný roztok přímo zpracovává dál bez izolace na glykol.

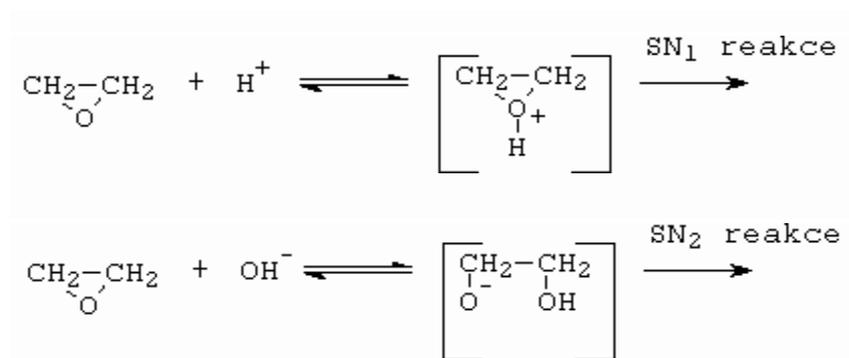
Dnes se vyrábí nové katalyzátory, tzv. hroznové stříbro, které má zvláštní uspořádání kovových vazeb. Připravuje se teplem rozkladem ketenidu stříbra, který lze připravit reakcí:



### Použití ethylenoxidu

Přímé použití je malé, používá se jako insekticid v obilních silech, nebo jako sterilizační prostředek, nebo jako prostředek pro potlačení fermentačních pochodů.

Hlavní význam má v syntézách. Základem každé reakce ethylenoxidu je exotermické otevření oxiranového kruhu vlivem nukleofilního činidla (H<sub>2</sub>O, ROH, NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub>, RCOOH, ArOH, RSH). Reakci lze urychlit kyselou či zásadickou katalýzou (obrázek 5.5)



### Obrázek 5.5 Substituční reakce ethylenoxidu

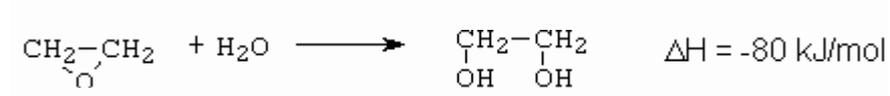
Následující tabulka 5.1 nám ukazuje hlavní produkty syntéz.

**Tabulka 5.1** Produkty reakce ethylenoxidu

Nukleofil	Produkt	Pro další výrobu
voda	ethylenglykol diethylenglykol polyethylenglykol	glyoxalu, dioxolanu a dioxanu
alkylfenoly vyšší alkoholy vyšší kyseliny vyšší aminy	polyethoxyláty	
amoniak	monoethanolamin diethanolamin triethanolamin	ethyleniminu morfolinu
alkoholy typu RCH <sub>2</sub> OH	glykolmonoalkylethery diglykolmonoalkylethery	glykoldialkylethery esterů glykolmonoalkyletherů

### 5.2 Ethylenglykol

Ethylenglykol vzniká **adicí vody na ethylenoxid** (obrázek 5.6)



### Obrázek 5.6 Příprava glykolu adicí vody na ethylenoxid

Pracuje se buď za atmosferického tlaku, 50 – 70°C za katalýzy 0,5 – 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo bez katalýzy při tlaku 2 – 4 MPa a teplotě 140 – 230°C. V obou případech se pracuje za min. desetinásobného přebytku vody. Výsledný roztok se v odparkách koncentruje asi na 70 % a pak se frakčně vakuově destiluje. Selektivita procesu je maximálně 30 %, protože se vedle tvoří di- a triglykoly (obrázek 5.7)

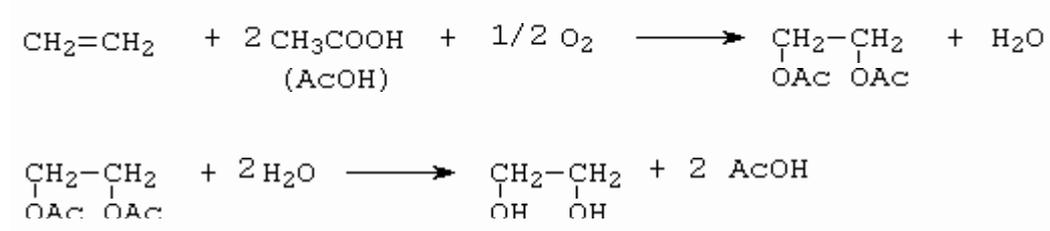


### Obrázek 5.7 Vznik polyethylenglykolů

Nároky na čistostu glykolu jsou vysoké, pro výrobu polyesteru musí být minimálně 99,9 % čistý.

Chceme-li vyrábět di-, tri-, až polyethylenglykoly záměrně, zavádíme ethylenoxid do ethylenglykolu při 120-150°C za mírného přetlaku a bázičkého katalyzátoru.

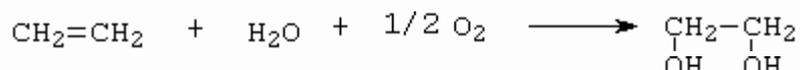
Ethylenglykol se připravuje také **oxidační hydratací ethylenu** dvoustupňovým procesem (obrázek 5.8)



### Obrázek 5.8 Výroba glykolu hydratací ethylenu

Proces se vyznačuje vysokou selektivitou na glykol. Nevýhodou je nutnost hydrolyzovat acetáty a recyklovat kyselinu octovou. Reakce se provádí v kyselině octové při teplotě 170°C, tlaku 2,8 MPa, za homogenní katalýzy TeO<sub>2</sub>/HBr. Konverze je 60 %, selektivita 95 %.

Cílem technologů je vypracovat **jednostupňové procesy** (obrázek 5.9)

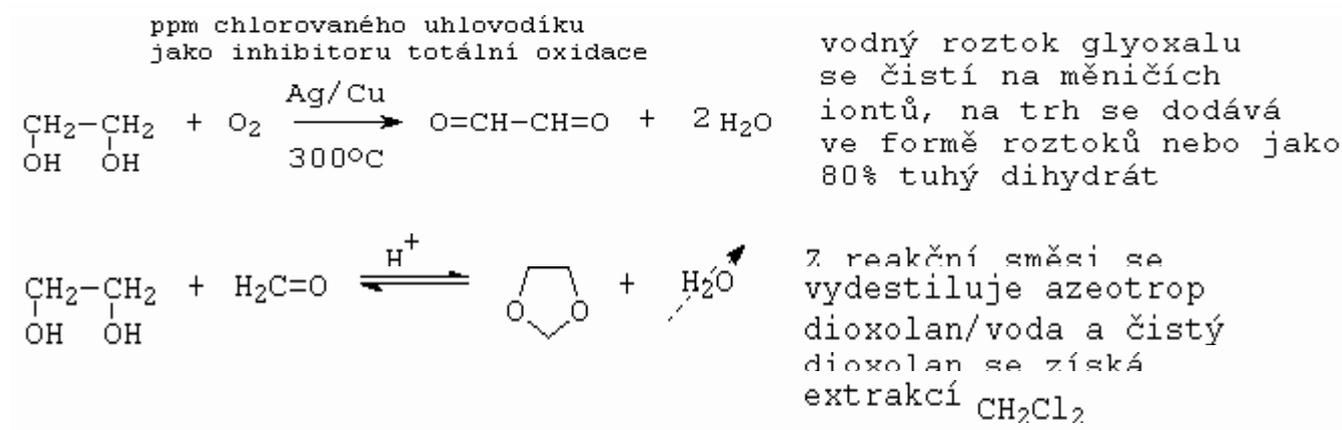


### Obrázek 5.9 Výroba glykolu jednostupňovou oxidací ethylenu

Úplně nový jednostupňový způsob vychází **ze syntézního plynu** (CO + H<sub>2</sub>), kde se předpokládá, že syntézní plyn se bude vyrábět z uhlí jako nejlevnějšího zdroje uhlíku v budoucnosti. Na rhodium – karbonylovém katalyzátoru při 140 – 340 MPa při teplotě 125 – 350°C dostaneme přímo směs glykolu, 1,2-propandiolu a glycerolu se selektivitou na glykol přibližně 64 %.

### Použití ethylenglykolu

Používá se jako nemrzoucí kapalina do aut (brzo bude nahrazen pro svoji jedovatost propanoly), pro výrobu polyesteru a pro další chemické zpracování, hlavně na glyoxal a dioxolan (obrázek 5.10)

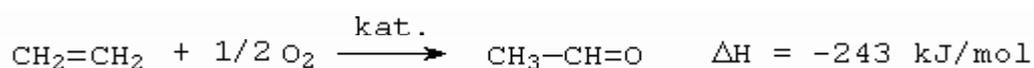


**Obrázek 5.10** Výroba glyoxalu a dioxolanu (1,3-dioxacyklopentan)

### 5.3 Acetaldehyd

Acetylenová chemie poskytovala možnost výroby acetaldehydu *hydratací acetylenu*.

Dnes se ale vychází z ethylenu a vyrábí se jeho **oxidací Wacker-Höchstovým postupem** (obrázek 5.11)

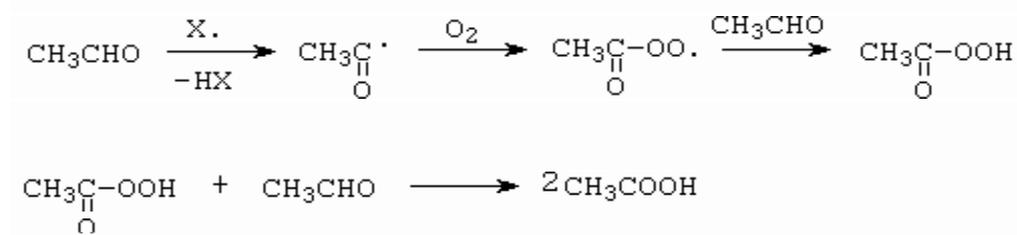


**Obrázek 5.11** Výroba acetaldehydu oxidací ethylenu

Katalyzátorem je dvousložkový systém PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>. Mechanismus jeho působení je probrán v kapitole pojednávající o katalyzátorech. Z hlediska fází se jedná o systém (l)-(g). Etylen a kyslík (nebo vzduch) spolu reagují ve vodném roztoku katalyzátoru (homogenní katalýza) ve vyzdívkovém nebo titanovém probublávaném reaktoru při teplotě 120 - 130 °C a tlaku 0,3 MPa. Konverze ethylenu je 35 – 45 %. Vzniklé reakční teplo se využívá k oddestilování acetaldehydu a vody z reakční směsi. Voda se vrací v množství 2,5 – 3 tuny na jednu tunu vyrobeného acetaldehydu. Podobně jako u výroby ethylenoxidu, opět se dnes spíše používá čistý kyslík, aby se v systému nehromadil inertní dusík.



**Oxidace acetaldehydu** vzduchem či kyslíkem probíhá radikálovým řetězovým mechanismem za vzniku peroxyoctové kyseliny jako meziprojektu (obrázek 5.13). Peroxyoctová kyselina reaguje posléze s acetaldehydem za vzniku kyseliny octové.



**Obrázek 5.13** Výroba kyseliny octové oxidací acetaldehydu

Provádí-li se tato oxidace za mírných podmínek (teplota < 40°C, tlak 2,5-4 MPa) bez katalyzátoru vzduchem v ethylacetátu, lze vyrobit převážně **peroxyoctovou kyselinu**.

Použije-li se katalyzátor (octan kobaltnatý a octan manganatý), získáme kyselinu octovou. Používá se převážně čistý kyslík a pracuje se v probublávacích kolonách z nerezové oceli při teplotě 50-70°C, jako rozpouštědlo se používá kyselina octová. Selektivita je 95-97%.

Kyselinu octovou lze vyrobit i **oxidativním odbouráváním uhlovodíků C<sub>4-8</sub>**. Podle postupů jednotlivých firem je lze rozdělit do tří skupin.

### 1. Oxidace butanu

Jedná se o oxidaci v kapalně fázi, kde jako vedlejší produkty vzniknou methylethylketon a kyselina mravenčí. Nekatalyzovaná oxidace pracuje při tlaku 1,5 – 2 MPa, 180°C, používá se čistý O<sub>2</sub>. Pracuje se v probublávané koloně do konverze 10 – 20%. Kapalnou fázi tvoří opět vlastní kyselina octová.

Existují i katalyzované postupy octanem kobaltnatým.

### 2. Oxidace butenů

Provádí se v kapalně fázi tvořené surovou kyselinou octovou při 200°C a mírném přetlaku za katalýzy vanadičnanů titanu či cínu. Protože reakční směs má úzké rozmezí výbušnosti, přidává se velké množství vodní páry.

### 3. Oxidace lehkých benzínů (C<sub>4</sub> – C<sub>8</sub>)

Provádí se v kapalně fázi bez katalýzy radikálovým řetězovým mechanisme při 160 – 200°C, tlaku 4- 5 MPa. Produkty se dělí destilací, extrakcí a destilací.

Použití kyseliny octové

Používá se především k výrobě různých esterů, dále jako rozpouštědlo do pryskyřic, nátěrových hmot a jako rozpouštědlo při výrobě kyseliny tereftalové a dimethyltereftalátu. Hlavními produkty jsou: vinylacetát,

acetát celulosy,

acetanhydrid,

acetanilid,

acetylchlorid,

acetamid,

chloroctová kyselina.

### 5.5 Acetanhydrid a keten

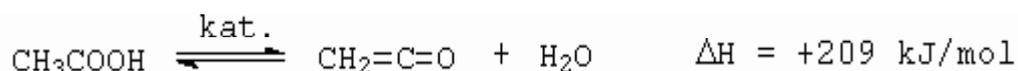
Acetanhydrid je intermolekulární a keten je intramolekulární anhydrid kyseliny octové. Acetanhydrid se vyrábí dvojím způsobem.

1. Modifikovaná **oxidace acetaldehydu** za katalýzy acetátů mědi a kobaltu

při 50°C, tlaku 0,3 – 0,4 MPa v kapalně fázi. Protože při procesu vzniká voda, která může hydrolyzovat vznikající acetanhydrid, odvádí se azeotropickou destilací např. s ethylacetátem. Konverze je až 95 %.

2. Acetanhydrid se vyrábí **přes keten** dehydratací kyseliny octové. Nejprve se

provádí pyrolýza při 700 – 750°C v plynně fázi v přítomnosti triethylfosfátu, který na sebe váže vznikající vodu (obrázek 5.14).

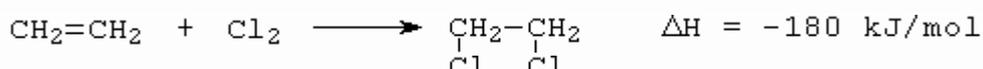


### Obrázek 5.14 Výroba ketenu dehydratací kyseliny octové

V plynné fázi se potom neutralizuje vzniklá kyselina trihydrofosforečná amoniakem a rychle se reakční směs ochladí, aby se zabránilo zpětné reakci. Konverze je 80 %, selektivita přes 90%. Plynný keten se vede do "čerpádku", kde reaguje s kyselinou octovou při 45 – 55°C na acetanhydrid.

### 5.6 Vinylchlorid

Starší i moderní metody výroby jsou založeny na adici chloru na ethylen v kapalně fázi v 1,2-dichlorethanu jako rozpouštědla za katalýzy FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> při teplotě 40 – 70°C, tlaku 0,4 – 0,5 MPa (obrázek 5.15)



### Obrázek 5.15 Výroba 1,2-dichlorethanu

Druhý stupeň se dříve prováděl také v kapalně fázi, jednalo se o dehydrochloraci působením alkálií.

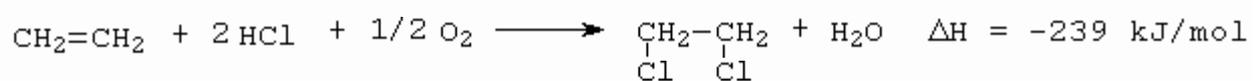
Dnes se druhý stupeň výhradně provádí v plynně fázi (obrázek 5.16), při teplotě 500 – 600°C, tlaku 2,5 – 3,5 MPa. Reakce probíhá radikálovým řetězovým mechanismem v trubkovém reaktoru. Velmi důležitá je vysoká čistota výchozího dichlorethanu (> 99,5%), protože nečistoty zpomalují termolýzu.



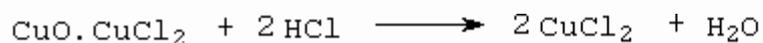
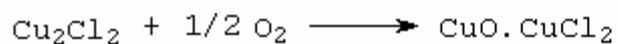
### Obrázek 5.16 Výroba vinylchloridu

Moderní metoda spočívá v oxychloraci ethyleny působením HCl a O<sub>2</sub> (nebo vzduchu) na dichlorethan (obrázek 5.17).

Stechiometrická rovnice



Mechanismus působení katalyzátoru



**Obrázek 5.17** Oxychlorace ethyleny

Pracuje se při teplotě 220 – 240<sup>0</sup>C, tlaku 0,2 – 0,4 MPa na CuCl<sub>2</sub> naneseném na nosiči. Nosič obsahuje aktivátory a stabilizátory, chloridy lanthanoidu a alkalických kovů. Pracuje se buď na fluidním nebo nepohyblivém loži.

Úplně nejmodernější postupy spojují všechny tři kroky dohromady:

1. Chlorace ethylenu v kapalně fázi.
2. Dehydrochlorace dichlorethylenu v plynné fázi.
3. Oxychlorace ethylenu chlorovodíkem vzniklým v předchozím stupni v plynné fázi.

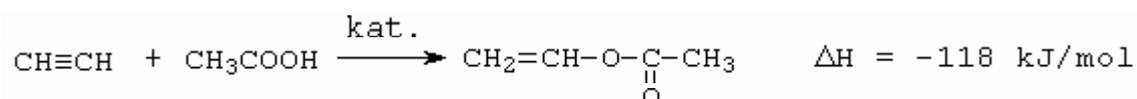
### **Použití vinylchloridu**

Hlavním polem použití je výroba PVC a četných kopolymerů.

## 5.7 Vinylacetát

Výroba vinylacetátu ve světě je velmi vysoká. V roce 1976 se přibližně vyrobilo 2 mil. tun. Existují tři způsoby výroby vinylacetátu. První dva jsou starší a dnes již nepoužívané, protože byly vytlačeny přímou acetoxyací ethylenu.

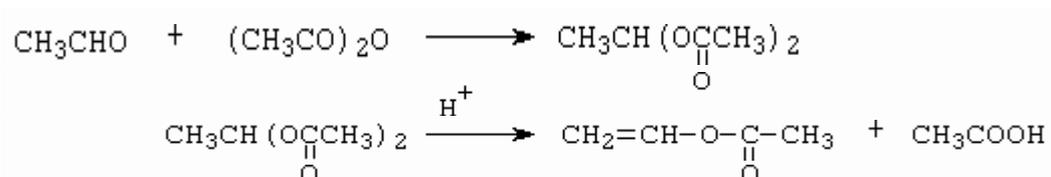
### 1. *Adice kyseliny octové na acetylen* (obrázek 5.18).



**Obrázek 5.18** Výroba vinylacetátu adicí vody na acetylen

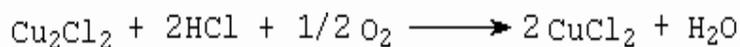
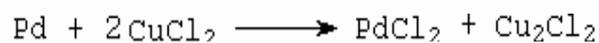
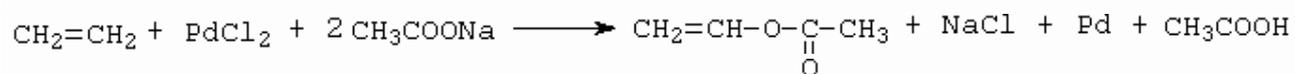
Pracuje se v plynné fázi při 170 – 250°C na katalyzátoru (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/aktivní uhlí. Také se jako katalyzátor používaly křemičitany zinku. Při konverzi 60 – 70% se docílí takřka 99 %ní selektivity, vztaženo na kyselinu octovou.

2. *Dvoustupňový proces*, kdy v prvním stupni reaguje acetaldehyd s acetanhydridem na ethylidendiacetát, který se v druhém stupni kyselé štěpí při 120°C (obrázek 5.19).

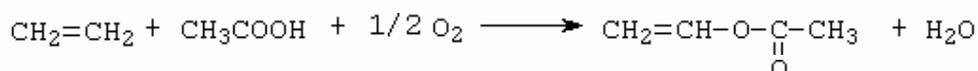


**Obrázek 5.19** Výroba vinylacetátu z acetaldehydu a acetanhydridu

**3. Přímá acetoxylace ethylenu** (obrázek 5.20).



-----  
Sumární rovnice



$$\Delta H = -118 \text{ kJ/mol}$$

-----

### **Obrázek 5.20** Přímá acetoxylace ethylenu

Reakce se provádí **v roztoku kyseliny octové** za přítomnosti acetátu sodného za homogenní katalýzy  $\text{PdCl}_2$  (velmi podobné výrobě acetaldehydu, pouze s tím rozdílem, že nukleofilem není  $\text{OH}^-$ , ale  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Redukcí vzniklé Pd se opět oxiduje solí  $\text{Cu}^{2+}$  (vzniklý  $\text{Cu}^+$  se reoxiduje vzduchem).

Souběžně s postupy v kapalně fázi existují i postupy **v plynné fázi**, které se uskutečňují například na kovovém Pd naneseném na nosiči. Výhoda tohoto postupu je, že reakční prostředí není korozivní, a vzniká výhradně vinylacetát. Pracuje se v trubkovém reaktoru při  $175 - 200^\circ\text{C}$ , tlaku  $0,5 - 1 \text{ MPa}$ . Jako vedlejší produkt vzniká pouze  $\text{CO}_2$  (totální oxidace), který se vypere v karbonátové pračce.

### **Použití vinylacetátu**

Používá se zejména pro výrobu polyvinylacetátu a rozličných kopolymerů, dále pro výrobu polyvinylalkoholu.

## **5.8 Propylenoxid**

Není tak reaktivní jako ethylenoxid, přesto se stal základním produktem chemického odvětví. V roce 1977 se jeho celková světová roční výroba odhadovala na 2,9 mil. tun.

Pro jeho výrobu existují pokusy jej vyrobit analogickou cestou z propylenu jako je tomu u ethylenoxidu z ethylenu a to přímou oxidací. Bohužel vodík methylové skupiny je citlivější k oxidaci, takže vzniká převážně akrylaldehyd. Z tohoto důvodu se stále používá chlorhydrinový postup výroby (analogický postupu při výrobě ethylenoxidu), i když je vytlačován nepřímou oxidací hydroperoxydů nebo peroxykyselinami.

Nepřímá oxidace propylenu se provádí tak, že se nejprve v prvním stupni připraví hydroperoxid (ROOH) nebo peroxykyselina (RCOOH) autooxidací vhodné sloučeniny a ve druhém stupni se peroxidový kyslík přenáší na propylen v kapalně fázi za vzniku epoxidu (obrázek 5.21).

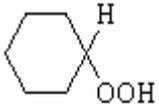
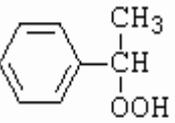


**Obrázek 5.21** Výroba propylenoxidu

Sloučenina, jejichž přehled ukazuje tabulka 5.2, se oxiduje v kapalně fázi vzduchem či kyslíkem v přítomnosti iniciátoru za teploty 120 – 140°C, tlaku 3.5 MPa.

**Tabulka 5.2** Sloučeniny používané pro výrobu peroxidů

Sloučenina	Peroxidační činidlo	Další produkty
		Kyselina octová

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{nebo} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{O}-\text{H} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{CHO} \end{array}$		acetanhydrid
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OOH} \end{array} \quad \text{2-}$ <p>propanol</p>		Aceton
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{2-}$ <p>methylpropan</p>		t-butylalkohol
 <p>cyklohexan</p>		Cyklohexanol, cyklohexanon
 <p>ethylbenzen</p>		1-fenylethanol

Pracuje se v peroxidační kloboučkové koloně při použití například isobutanu do konverze asi 25 %, selektivita je okolo 65 %. Hydroperoxid se obohátí oddestilováním nezreagovaného uhlovodíku. V dalším reaktoru se pak epoxiduje propylen v kapalně fázi (jako rozpouštědlo slouží např. t-butylalkohol), při teplotě 90 – 130<sup>0</sup>C, tlaku 1,5 – 6 MPa za přítomnosti katalyzátoru (obvykle naftenáty molybdeny).

Reakční směs se na konci dělí destilací. Povšimněme si, že vedle propylenoxidu vznikají i další produkty, jejich druh závisí na použitém peroxidálním systému. Například při použití ethylbenzenu současně vzniká 1-fenylethanol, který se dehydratuje na styren.

Druhou skupinu používaných peroxidických činidel jsou peroxykyseliny, například peroxymravenčí, peroxyoctová či peroxypropionová. Přípravu peroxyoctové kyseliny jsme již probrali u výroby kyseliny octové.

Závěrem lze říci, že všechny významné firmy pokračují v intenzivním výzkumu přímé epoxidace propylenu.

### **Použití propylenoxidu**

Používá se pro výrobu 1,2-propandiolu (propylenglykol), dipropylenglykolu, polypropylenglykolů a propoxylovaných produktů pro výrobu polyurethanů.

**Propylenglykol** se získává hydratací propylenoxidu s velkým přebytkem vody za homogenní kyselé či zásadické katalýzy. Používá se pro nemrznoucí směsi do aut, brzdové a hydraulické kapaliny, alkydové polyesterové pryskyřice, kosmetické přípravky, povrchově aktivní látky a léčiva.

## **5.9 Aceton**

Co do objemu výroby se jedná o nejdůležitější alifatický keton. Jenom v USA se roku 1977 vyrábělo asi 1 mil. tun acetonu.

Existují tři hlavní postupy výroby a dva méně významné:

1. přímá oxidace propylenu Wacker-Hoechstovým postupem,
2. vzniká při výrobě fenolu Hockovým postupem, tzv. kumenový proces,
3. dehydrogenace 2-propanolu,
4. kvašením škrobu (*Bacillus macerans*), jako vedlejší produkt při výrobě ethanolu
5. oxidací C<sub>3-4</sub> uhlovodíků, nekatalyzovaná, tudíž s malou selektivitou.

### **1. Přímá oxidace propylenu**

Propylen se oxiduje kyslíkem v kapalně fázi při 110 – 120<sup>0</sup>C za tlaku 1 – 1,4 MPa za katalýzy PdCl<sub>2</sub> (obrázek 5.22)



**Obrázek 5.22** Výroba acetonu oxidací propylenu

Konverze propylenu je 99 %, selektivita oxidace na acetonu je 92 %, vedlejším produktem je hlavně propionaldehyd (2 – 4 %). Opět i zde se vzniklý Pd oxiduje systémem  $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{kyslík}$ . Z ekonomických důvodů se dává přednost dvoustupňovému systému, kdy regenerace katalyzátoru se provádí odděleně ve druhém stupni. Vstupní propylen se ředí inertním plynem, v tomto případě propanem, který za výše uvedených podmínek se neoxiduje. Směs propan/propylen je výhodná z toho důvodu, že vzniká v krakovacím procesu a přímo se použije pro výrobu acetonu.

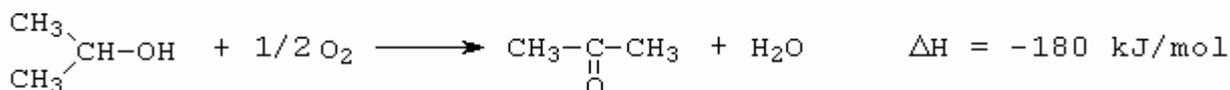
Aceton z reakční směsi se oddělí dvoustupňovou destilací.

## 2. Dehydratace 2-propanolu

Podobně jako při výrobě formaldehydu a acetaldehydu z příslušných alkoholů,

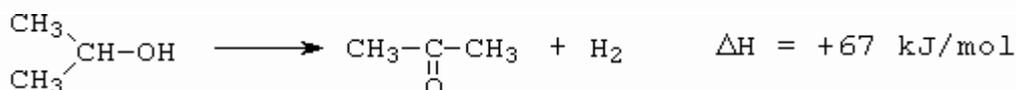
lze i aceton vyrábět:

A/ **Oxidační dehydrogenací** v plynné fázi na Ag či Cu při 400 – 600°C (obrázek 5.23).



**Obrázek 5.23** Oxidační dehydrogenace 2-propanolu

B/ **Dehydrogenací** v plynné fázi při 300 – 400°C na katalyzátoru ZnO, při konverzi 98 % a selektivitě 90 % (obrázek 5.24).



**Obrázek 5.24** Oxidační dehydrogenace 2-propanolu

Zajímavá je metoda **oxidační dehydrogenace v kapalně fázi** při 90 – 140°C, tlaku 0,3 – 0,4 MPa za přidavku malého množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako iniciátoru, kdy produktem je

aceton a peroxid vodíku (obrázek 5.25). Tento proces slouží především k **výrobě peroxidu vodíku**.



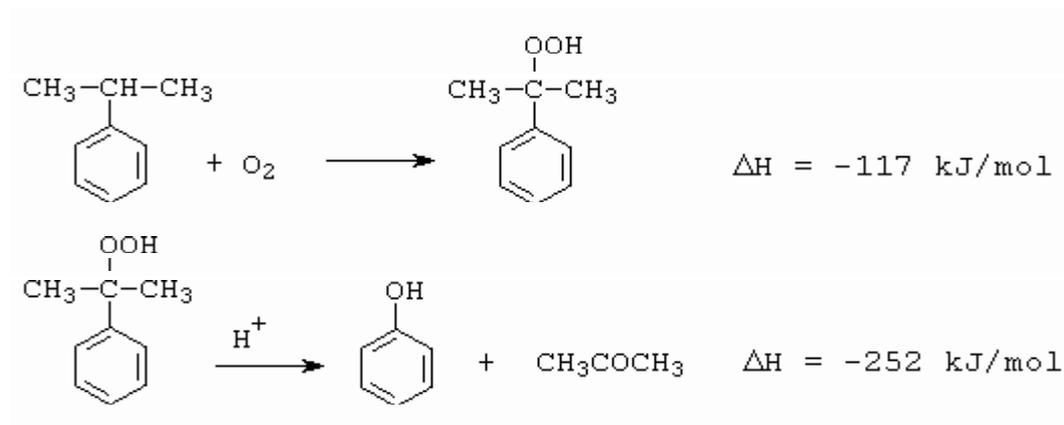
**Obrázek 5.25** Výroba peroxidu vodíku pomocí 2-propanolu

Konverze 2-propanolu je 15 % selektivita na peroxid vodíku je 87 %, selektivita na aceton je 93 %.

Reakční směs se zředí vodou, destilací se zbaví organických látek a vodný roztok peroxidu vodíku se používá dále jako komerční produkt.

### 3. Kumenový proces

Je hlavním zdrojem acetonu v chemickém průmyslu. S tím samozřejmě souvisí i to, že kumenový proces je hlavním zdrojem pro současně vznikající **fenol**. Lze konstatovat, že asi 90 – 97 % všeho ve světě vyráběného fenolu pochází z tohoto procesu (obrázek 5.26).



## Obrázek 5.26 Výroba acetonu a fenolu oxidací kumenu

Existují dvě varianty oxidace kumenu.

**A/ Oxidace vzduchem ve vodné emulzi** kumenu obsahující  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH = 8,5 – 10,5) při 90 – 130<sup>0</sup>C, tlaku 1 MPa.

**B/ Oxidace kapalného neředěného kumenu** při 120<sup>0</sup>C vzduchem za použití solí Cu, Mn, Co jako katalyzátoru.

Oxidace se vede do obsahu hydroperoxidu 35 – 40 %, aby nevznikaly vedlejší produkty jako acetofenon a 2-fenyl-2-propanol. Produkt oxidace se koncentruje na obsah až 90 % ve vakuových kolonách a podrobí se kyslenému štěpení na fenol a aceton.

Opět existují dvě varianty kyselého štěpení hydroperoxidu.

**A/ V kapalně fázi 0,1 – 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v acetonu** jako rozpouštědlo nebo fenolu jako rozpouštědlo.

**B/ V heterogenní fázi ( $I_1 - I_2$ ) 40%tní  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  při 50<sup>0</sup>C.

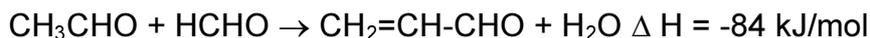
Štěpení je silně exotermní, selektivita je 91 %.

### Použití acetonu

Především se jedná o rozpouštědlo pro různé látky (celková spotřeba asi 30 %). Asi 70 – 80 % acetonu se využívá pro další chemické reakce, hlavně aldolizace a kyanhydrinové reakce.

## 5.10 Akrylaldehyd

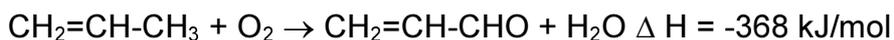
Dříve se vyráběl **kondenzací acetaldehydu s formaldehydem** (obrázek 5.27)



### **Obrázek 5.27** Výroba akrylaldehydu z acetaldehydu

Reakce probíhá v plynné fázi při 300 – 320<sup>0</sup>C na katalyzátoru – křemičitan sodný na SiO<sub>2</sub>.

Dnes se vyrábí pouze **oxidací propylenu** (obrázek 5.28)



### **Obrázek 5.28** Výroba akrylaldehydu oxidací propylenu

Provádí se v plynné fázi, při teplotě 300 - 360<sup>0</sup>C, tlaku 0,1 – 0,2 MPa na katalyzátoru, což jsou oxidy například Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> na nepohyblivé vrstvě. Pracuje se v trubkovém reaktoru, kde chladící medium odvádí vznikající teplo. Pracuje se za přebytku vzduchu v přítomnosti vodní páry do vysoké konverze propylenu (není potřeba jej recyklovat).

Plynná směs po reakci se nejprve promyje malým množstvím vody, aby se vyprala kyselina akrylová a octová (vedlejší produkty oxidace). Selektivita je 75 – 84 %. Dalším praním vodou se připraví vodní roztok akrylaldehydu, ze kterého se akrylaldehyd získá destilací a přečistí frakční destilací.

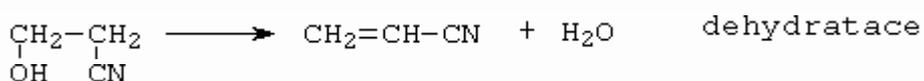
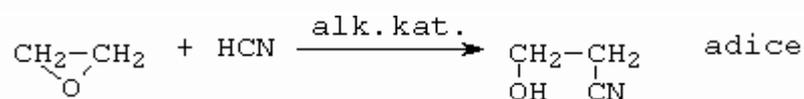
### **Použití akrylaldehydu**

1. Redukuje se na allylalkohol a odtud převádí na glycerol.
2. Reakcí s plynným NH<sub>3</sub> v plynné fázi při 350 - 400<sup>0</sup>C za heterogenní katalýzy vzniká pyridin a 3-pikolin. Tento proces má ale u výroby pyridinu pouze omezené použití.
3. Výroba D,L-methioninu, který podobně jako lysin slouží jako esenciální aminokyselina a přidává se do krmiv pro drůbež. Protože D- i L-methionin mají stejný účinek, používá se racemát bez dělení.

## 5.11 Akrylonitril

Světová výroba akrylonitrilu v roce 1978 se odhadovala na 4,3 mil. tun.

Starší postupy výroby vycházely z reaktivních a také dražších C<sub>2</sub> surovin jako jsou **ethylenoxid či acetylen** (obrázek 5.29)



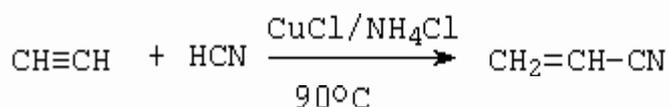
1/sole alk. kovů

(1), 200°C

nebo

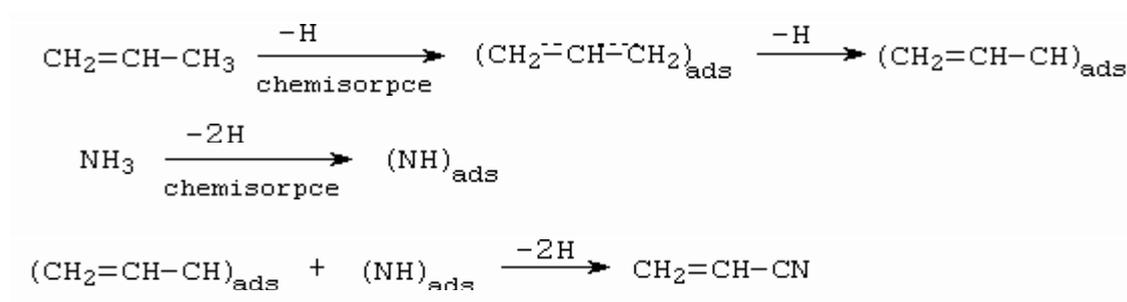
2/(g), 300°C,

na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Obrázek 5.29** Výroba akrylonitrilu z C<sub>2</sub> polotovarů

Obě výše uvedené metody byly zastaveny a dnes se vyrábí akrylonitril **amonoxidací propylenu**. Jedná se o oxidační reakci methylskupiny propylenu s NH<sub>3</sub> na povrchu katalyzátoru (mřížkový kyslík abstrahuje vodík jak z CH<sub>3</sub> skupiny propylenu, tak i z molekuly amoniaku a tvoří tak reaktivní intermediáty) – obrázek 5.30.



### **Obrázek 5.30** Výroba akrylonitrilu amonoxidací propylenu

Mřížkový kyslík oxiduje vodík na vodu a katalyzátor se posléze reoxiduje kyslíkem z plynné fáze. Katalyzátorem je směsný oxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$  s přísadami – sloučeninami Fe. Pracuje se v plynné fázi při  $450^\circ\text{C}$ , tlaku 0,15 MPa ve fluidní vrstvě katalyzátoru. Do reaktoru se přivádí stechiometrické množství propylenu a amoniaku s malým přebytkem vzduchu a přidává se vodní pára. Uvolňuje se celkem asi 760 kJ/mol tepla, což je o trochu více než říká teoretický výpočet (způsobeno částečným spalováním propylenu). Při téměř úplné konverzi propylenu se docílí selektivita 67 %.

Plynný produkt se vede do vodní pračky, kde se kromě dusíku zachytí všechny organické produkty (také se nezachytí propan pocházející z 92 %ního propylenu). Zbývající amoniak se neutralizuje kyselinou sírovou, aby se zabránilo bázičky katalyzované adici vzniklého HCN na akrylonitril. Posléze několikastupňovou destilací se získá akrylonitril v čistotě přes 99 % potřebné pro vláknotvorné účely.

Na 1000 kg akrylonitrilu vznikne asi 40 kg acetonitrilu (obvykle se spaluje) a asi 180 kg HCN (dále se zpracovává, např. k výrobě acetonkyanhydrinu, kyseliny methakrylové, NaCN, apod. ).

Samozřejmě existují i výroby na nepohyblivém loži. V trubkových reaktorech na jiných katalyzátorech (vždy se jedná o vhodné oxidy kovů).

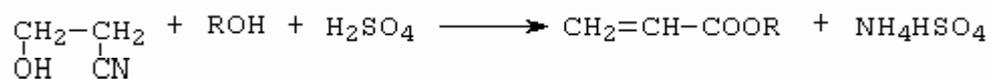
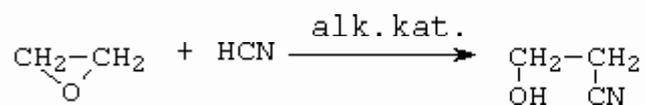
#### **Použití akrylonitrilu**

Dříve se používal při výrobě syntetického kaučuku “Bunan”. Jednalo se o kopolymer akrylonitrilu s butadienem. Dnes se používá ve vláknařství pro výrobu polyakrylonitrilu, různých pryskyřic, termoplastů a elastomerů. Dále se používá také jako polotovar pro výrobu adiponitrilu (elektrochemická hydrodimerace), akrylamidu (parciální hydrolýza), kyseliny akrylové (totální hydrolýza), pro výrobu barviv, léčiv a nově pro výrobu lysinu.

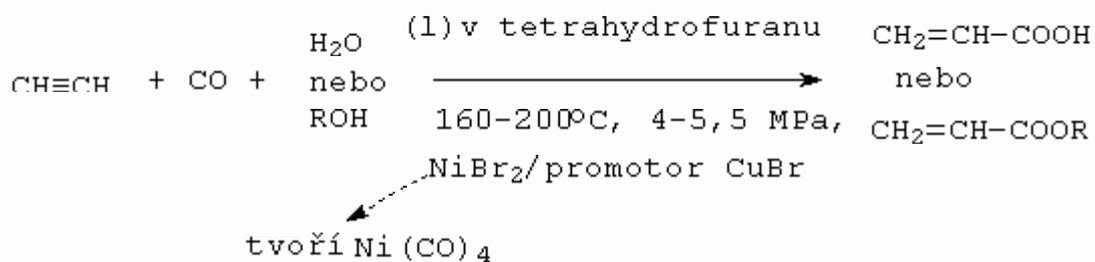
### **5.12 Kyselina akrylová (a její estery)**

Spolu se svými estery je průmyslově nejpoužívanější nenasycenou karboxylovou kyselinou. V roce 1973 byla světová produkce asi 0,5 mil. tun a její výroba stále roste.

Dřívější výroby vycházely opět z **reaktivních C<sub>2</sub> surovin** (obrázek 5.31).



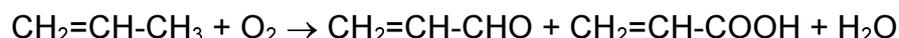
Reppeho proces - karbonylace acetonu



### Obrázek 5.31 Výroba kyseliny akrylové resp. jejího esteru

Tradiční postupy jsou ale vytlačeny **přímou oxidací propylenu** v plynné fázi, kde existují dva postupy.

A/ Jednostupňová oxidace propylenu vzduchem či kyslíkem při 200 – 500<sup>0</sup>C, tlaku okolo 1MPa. Do reakční směsi se přidává vodní pára. Reakce se provádí na vícesložkovém katalyzátoru, jehož základem jsou molybdenany těžkých kovů s promotory – sloučeniny telluru. Vedle kyseliny akrylové vzniká stechiometrické množství akrylaldehydu (obrázek 5.32).



### Obrázek 5.32 Výroba kyseliny akrylové z propylenu

Z výše uvedeného důvodu vypracovaly firmy dvoustupňové procesy oxidace, kde se docílí lepší selektivity na kyselinu akrylovou.

B/ Dvoustupňový proces, kde v prvním stupni se oxiduje propylen na akrylaldehyd za přítomnosti vodní páry při 330 – 370<sup>0</sup>C, tlaku 0,1 – 0,2 MPa v trubkovém reaktoru na katalyzátoru Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>.

Reakční produkty se vedou přímo do druhého reaktoru, kde se provádí další oxidace na kyselinu akrylovou při 260 – 300<sup>0</sup>C. Selektivita je 85 – 90% vztaženo na výchozí propylen. Voda se přidává ve značném množství, takže produktem je 25 %tní roztok kyseliny akrylové ve vodě, odkud se izoluje extrakcí. Vedlejší produkty (kyselina octová, propionová, acetaldehyd, aceton, apod.) se oddělí destilací.

Přidávání vodní páry způsobí:   zvýšení meze výbušnosti,  
zlepšení desorpce produktů z katalyzátoru,

usnadnění odvodu tepla.

První stupeň lze samozřejmě využít k výrobě samotného akrylaldehydu.

### Použití kyseliny akrylové a jejích esterů

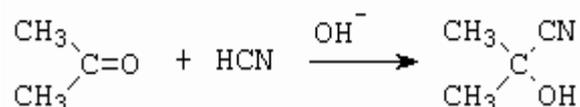
Esterifikace kyseliny akrylové se provádí tak, že čistá kyselina se esterifikuje alkoholem při 100 – 120°C za kyselé katalýzy.

Používají se hlavně jako monomery pro výrobu homopolymerů a kopolymerů do nátětových hmot, lepidel, k povrchovému zušlechťování papíru, textilií, kůží. Průmyslově důležité estery jsou R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>.

### 5.13 Kyselina methakrylová (a její estery)

Samotná má omezené použití při výrobě homo- a kopolymerů (šlichtování, apretační a zahušťovací činidla v textilním průmyslu). Nejčastěji používaným derivátem je methylester kyseliny methakrylové (methylmethakrylát). V roce 1973 se světová produkce methylmethakrylátu odhadovala na cca 1 mil. tun.

**Klasická výroba vychází z acetonu**, resp. acetonkyanhydrinu (obrázek 5.33).



#### Obrázek 5.33 Výroba acetonkyanhydrinu

HCN se aduje na aceton v kapalně fázi za katalýzy hydroxidů či uhličitanů kovů (nebo báze měniče iontů).

Ve druhém stupni reaguje acetonkyanhydrin s koncentrovanou kyselinou sírovou při 80 – 140°C, vzniká síran methakrylamidu, který ve třetím stupni (společně s druhým stupněm) reaguje s methanolem při 80°C (obrázek 5.34).

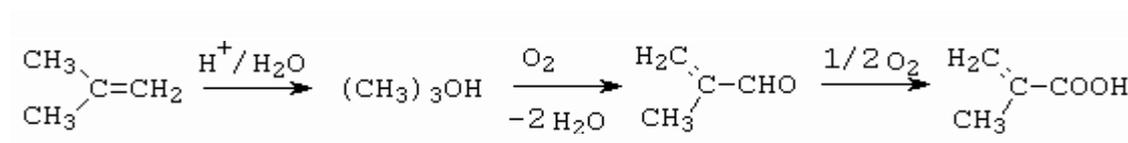


### Obrázek 5.34 Výroba methylmethakrylátu

Celková selektivita je asi 77% (vztaženo na aceton).

Přímá oxidace isobutylenu na kyselinu methakrylovou je prozatím málo selektivní.

Technologicky nejrozšířenější je **oxidace isobutylenu přes *t*-butylalkohol** (obrázek 5.35).



### Obrázek 5.35 Výroba methylmethakrylátu oxidací isobutylenu

Isobutylene (většinou směs s nerozvětvenými buteny a butanem – tzv.  $C_4$  frakce) se nejprve hydratuje na alkohol v kapalně fázi za kyselých katalýz (měnič iontů).

Následuje dvoustupňová oxidace přes methakrolein v plynné fázi za heterogenní katalýzy. Oba oxidační stupně používají různé katalyzátory, jejichž složení ale chemické firmy dosud tají.

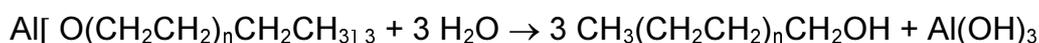
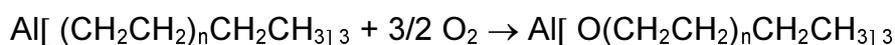
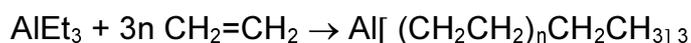
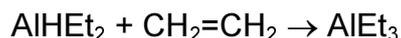
#### Použití methylmethakrylátu

Hlavní použití methylmethakrylátu je ve výrobě tzv. organického skla “plexiskla”. Dále slouží k výrobě kopolymerů používaných v textilním průmyslu jako pomocné textilní prostředky. Dále slouží k výrobě nátěrových hmot velmi odolných vůči povětrnosti a světlu.

## 5.14 Alfolalkoholy

Reakce trialkylaluminiových sloučenin **podle Zieglera** umožňují přípravu primárních alkoholů o sudém počtu uhlíkových atomů (tzv. alfolů).

Celý proces výroby se skládá ze čtyř stupňů (obrázek 5.36).



### Obrázek 5.36 Výroba lineárních alifatických alkoholů

1/ Reaguje práškový Al s H<sub>2</sub> a triethylalumiem při 110 – 140<sup>0</sup>C, tlaku 5 – 20 MPa, a následuje reakce s ethylenem při 100<sup>0</sup>C, tlaku 2,5 MPa za vzniku triethylaluminia (příprava katalyzátoru).

2/ Silně exotermní výstavba alkylového řetězce při 120<sup>0</sup>C, tlaku 10 – 14 MPa v průtokovém reaktoru. Tato růstová reakce může být spojena s transalkylací, při které reaguje trialkylaluminium s α -olefiny (C<sub>12-16</sub>) až do ustavení rovnováhy. Tím se zmenší rozptyl délky řetězců. Vyšší R<sub>3</sub>Al jsou zároveň výchozími sloučeninami pro výrobu α -olefinů s přímým řetězcem.

3/ Oxidace R<sub>3</sub>Al dokonale suchým vzduchem při 50 – 100<sup>0</sup>C na alkokidy.

4/ Hydrolýza alkokidu hlinitého zředěnou kyselino sírovou na síran hlinitý nebo vodou na hydroxid hlinitý a alkohol.

Selektivita celého procesu je 85 – 91%. Směs alkoholů se oddělí od vodné vrstvy, která obsahuje hlinité sole, a alkoholy se dělí frakční destilací.

### Použití alfolů

Přísně lineární Zieglerovy alkoholy slouží především pro výrobu biologicky odbouratelných sulfátů a ethersulfátů ve výrobě pracích prostředků.

## 5.15 Kyselina adipová

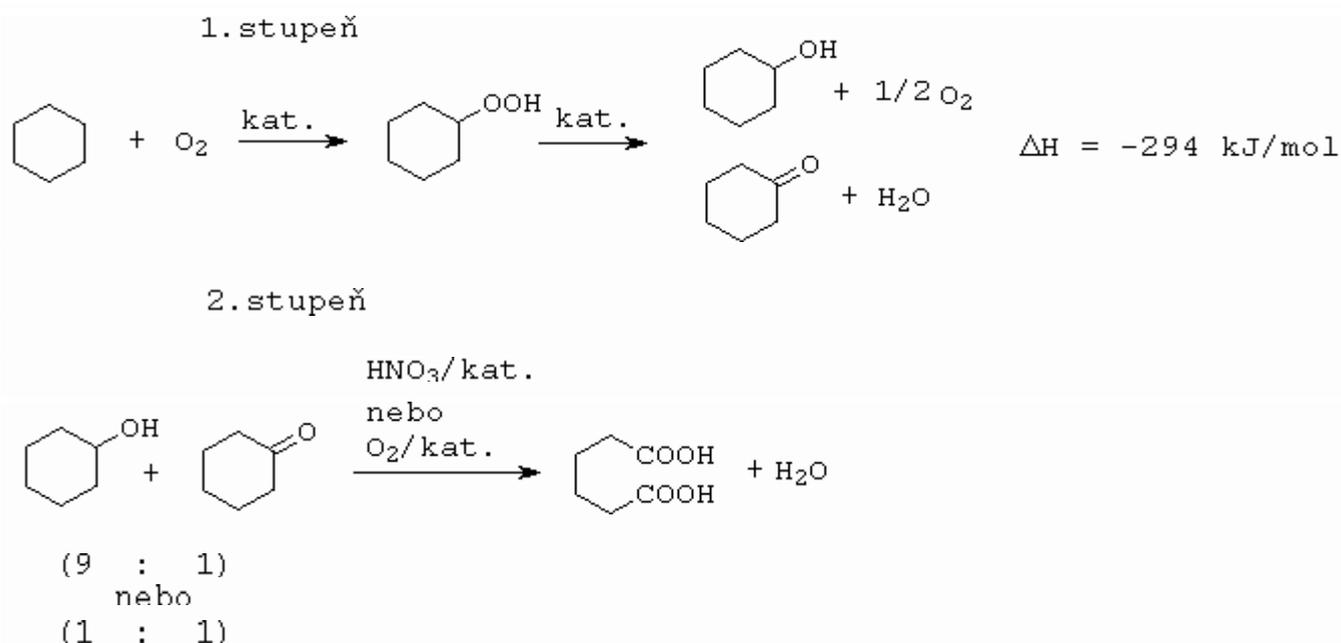
Patří do skupiny alifatických dikarboxylových kyselin určených pro výrobu polyamidů, z nichž má největší význam. V roce 1977 se jenom v USA produkovalo asi 840 tis. tun kyseliny adipové.

Nejvýhodnější postup výroby je **oxidační štěpení cyklohexanu**. Přímá oxidace se ale pro nízkou selektivitu neprosadila a používá se dvoustupňový proces přes směs cyklohexanolu a cyklohexanonu.

Existují dvě varianty výrobního postupu, které se liší tím, že jeden z postupů využívá přísadku kyseliny borité pro zvýšení selektivity na cyklohexanol. Oxiduje se vzduchem v kapalně fázi při 125 – 165°C, tlaku 0,8 – 1,5 MPa za katalýzy acetátů či naftenátů Mn či Co. Konverze cyklohexanu je 10 – 12%, selektivita 80 – 85% na alkohol a keton počítáno dohromady.

Nezreagovaný cyklohexan se oddestiluje a vrací do procesu. Kyseliny (nečistoty) se vyperou vodnými roztoky alkálií (zároveň se hydrolyzují přítomné estery) a směs cyklohexanolu a cyklohexanonu se získá destilací v celkové čistotě 99,5%.

Ve druhém stupni se oxiduje v kapalně fázi obvykle bez dalšího dělení, a to buď kyselinou dusičnou za katalýzy metavanadátu amonného a nitrátu mědi, nebo vzduchem za katalýzy acetátů Cu a Mn (obrázek 5.37).



### **Obrázek 5.37** Výroba kyseliny adipové

Při použití  $\text{HNO}_3$  (60%) se pracuje za atmosferického tlaku, teplotě  $50 - 80^\circ\text{C}$  a přítomnosti katalyzátoru. Selektivita této oxidace je 96 %.

V druhém postupu při oxidaci vzduchem se přednostně používá směs bohatá na cyklohexanon. Pracuje se v kapalně fázi v kyselině octové, teplotě  $80 - 85^\circ\text{C}$ , tlaku 0,6 MPa. Po ochlazení se vyloučí krystalická kyselina adipová, která se odfiltruje a čistí rekrystalizací. Selektivita je podobná jako u oxidace kyselinou dusičnou.

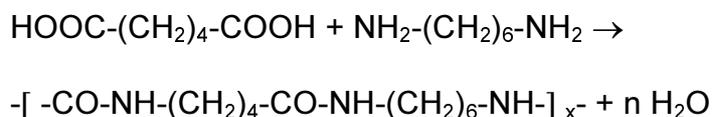
### **Použití kyseliny adipové**

Používá se hlavně pro výrobu vlákna Nylonu 6,6.

### **Vsuvka**

**Polyamidy** jsou produkty **polykondenzace** diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo polykondenzace bifunkční sloučeniny (aminokarboxylová kyselina či laktam).

Polyamidy se označují kodovým číslem, např. Nylon 6,6 je polykondenzát kyseliny adipové (6 uhlíků) a hexamethyldiaminu (6 uhlíků) (obrázek 5.38).



**Obrázek 5.38** Vznik Nylonu 6,6

Průmyslově vyráběné polyamidy jsou soustředěny v tabulce 5.3.

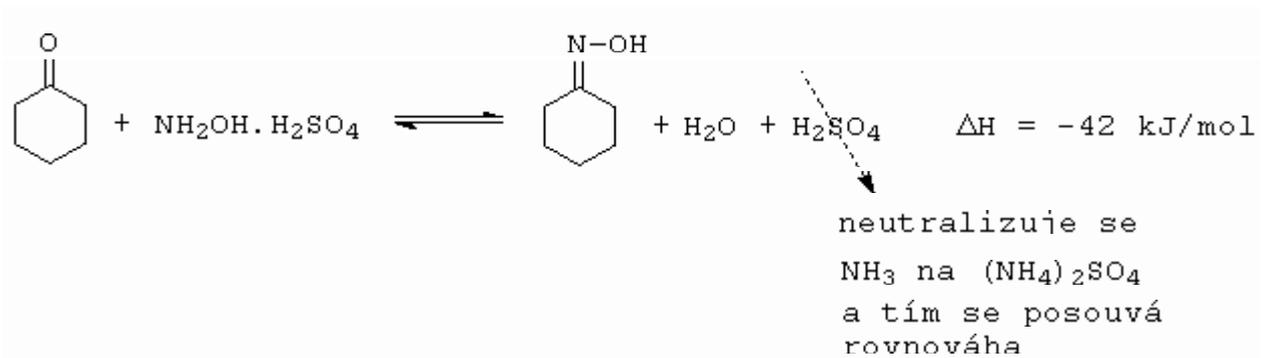
**Tabulka 5.3** Přehled nejdůležitějších polyamidů a arylamidových vláken

Nylon	Výchozí diamin	výchozí kyselina
6	ε -kaprolaktam	
6,6	Hexamethyldiamin	adipová
6,10	Hexamethyldiamin	sebaková
6,12	Hexamethyldiamin	dodekandiová
11	ω -aminoundekanová	
12	lauryllaktam	
Kevlar	p-fenylendiamin	tereftalová
Nomex	m-fenylendiamin	isofthalová

### 5.16 ε -Kaprolaktam

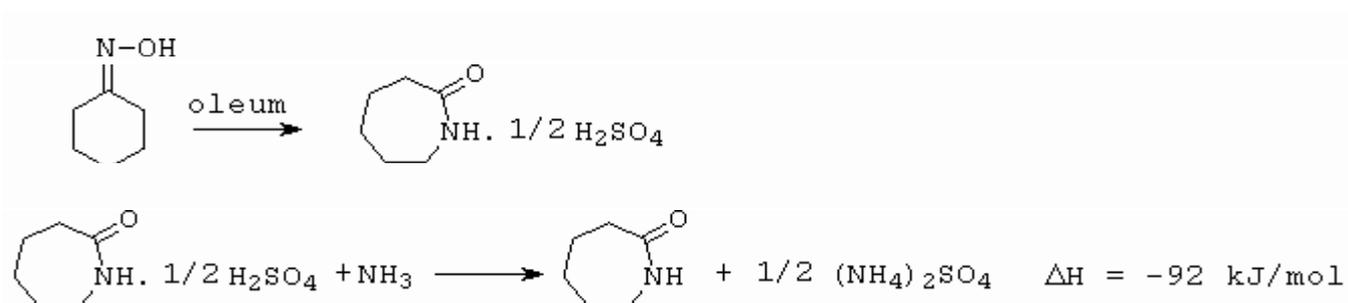
Jedná se o cyklický amid kyseliny ε -aminokapronové. V roce 1975 se ve světě vyrábělo asi 2,2 mil. tun. Dá se konstatovat, že většina výrobních postupů jde přes meziprodukt – cyklohexanonoxim, který se připravuje obvykle z cyklohexanonu.

**Klasický postup** se skládá ze vzniku oximu reakcí cyklohexanonu s hydroxylaminem (síran) při 85<sup>0</sup>C. Jelikož se jedná o rovnovážnou reakci, tak se posouvá rovnováha do prava zaváděním plynného amoniaku a udržováním pH na hodnotě 7. V tomto procesu vzniká oxim a síran amonný (obrázek 5.39).



**Obrázek 5.39** Výroba cyklohexanonoximu

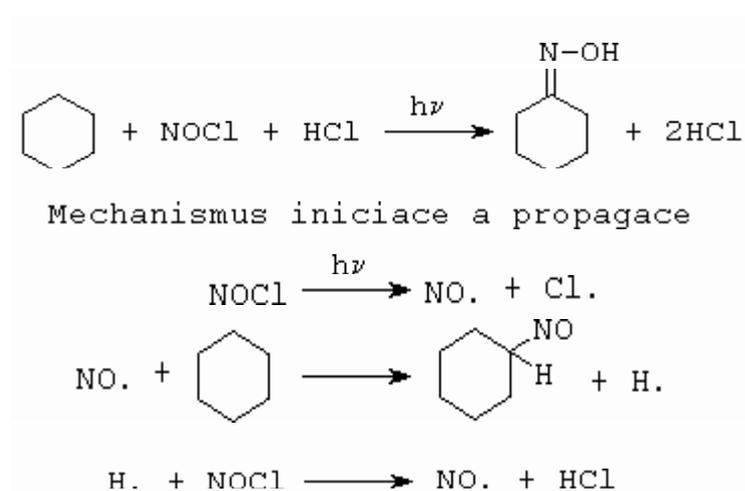
Ve druhém stupni se provádí Beckmannův přesmyk působením H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> či olea v kapalně fázi (obrázek 5.40).



### Obrázek 5.40 Výroba $\epsilon$ -kaprolaktamu

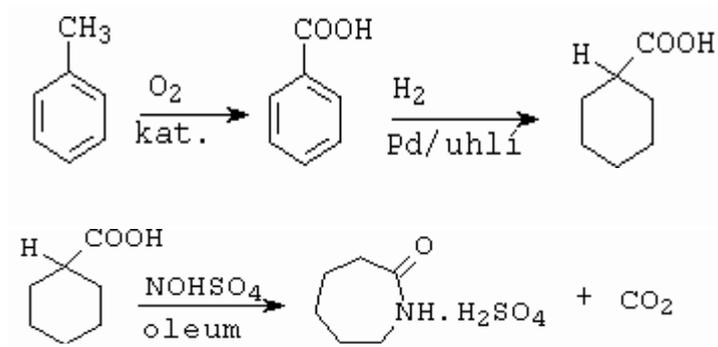
Okyselený roztok oximu prochází kontinuálně reakční zónou, kde je 90 – 120°C. Přesmyk je rychlý (minuty) a vzniklý síran laktamu se vede do neutralizátoru, kde se uvolní laktam plynným amoniakem. Olejovitý laktam se extrahuje obvykle toluenem či chlorovanými uhlovodíky, odtud nazpět extrahuje do vody a destiluje. Selektivita celého procesu je takřka 98%.

Alternativní metoda výroby  $\epsilon$ -kaprolaktamu vyrábí cyklohexanonoxim **fotonitrosací cyklohexanu**, kde se plynná směs HCl a NOCl zavádí do cyklohexanu při 20°C za ozařování UV světlem (Hg výbojka). Cyklohexanonoxim se získá s 86 %tní selektivitou (obrázek 5.41).



### **Obrázek 5.41** Výroba $\epsilon$ -kaprolaktamu

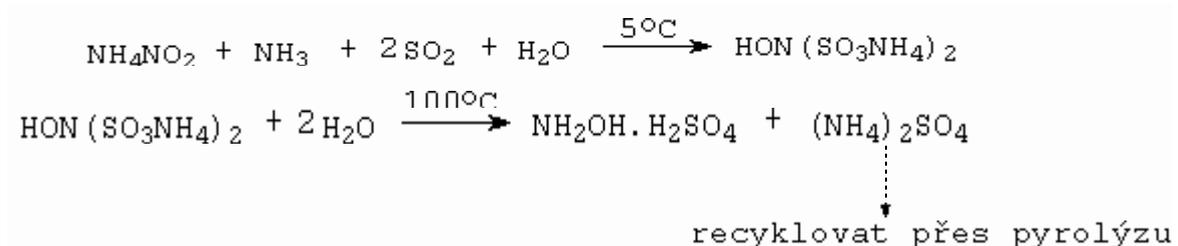
Od základu jiný postup vychází z toluenu, který se oxiduje na kyselinu benzoovou v kapalně fázi při 160 – 170<sup>0</sup>C, tlaku 0,8 – 1 MPa za katalýzy acetátu kobaltu. Ve druhém stupni se kyselina benzoová hydrogenuje na katalyzátoru Pd/aktivní uhlí vodíkem na cyklohexankarboxylovou kyselinu (teplota 170<sup>0</sup>C, tlak 1 – 1,7 MPa).  $\epsilon$ -Kaprolaktam se ve třetím stupni získá přímo reakcí kyseliny nitrosylsírové v oleu (obrázek 5.42).



**Obrázek 5.42** Výroba  $\epsilon$ -kaprolaktamu přes kyselinu benzoovou

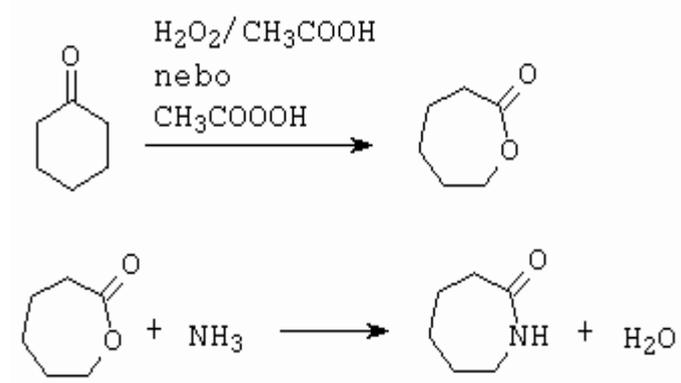
Další postup je už stejný jako u předcházejícího způsobu výroby.

Problematický odpad – síran amonný – lze např. pyrolyzovat při  $1000^\circ\text{C}$  na  $\text{N}_2$  a  $\text{SO}_2$ , který se použije při výrobě hydroxylaminu Raschigovým procesem (obrázek 5.43).



**Obrázek 5.43** Výroba hydroxylaminu Raschigovým procesem

Cyklohexanon je také možné oxidovat peroxidem vodíku nebo peroxyoctovou kyselinou při 50°C a atmosferického tlaku na  $\epsilon$ -kaprolakton, který se na laktam převede plynným amoniakem při 300 – 400°C, tlaku 17 MPa (obrázek 5.44).



**Obrázek 5.44** Výroba  $\epsilon$ -kaprolaktamu přes lakton

### 5.17 Kyselina tereftalová (a její dimethylester)

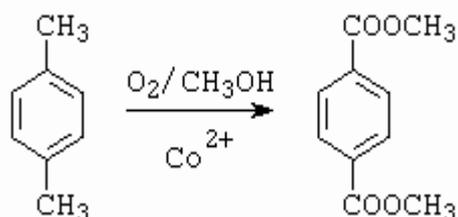
Vedle výroby arylamidových vláken se jí nejvíce spotřebuje při výrobě polyethylenglykoltereftalátu, což je základ polyesterového vlákna.

Nejjednodušší postup výroby polyesteru polykondensací glykolu s kyselinou tereftalovou dlouho ztroskotával na nedostatečné čistotě kyseliny tereftalové, která má neobvyklé fyzikální vlastnosti a v důsledku toho se velmi obtížně čistí. Kyselina tereftalová netaje, pouze sublimuje při teplotě nad 300<sup>0</sup>C. Je velmi málo rozpustná v horké vodě, takže ji nelze jednoduše překrystalovat. Z těchto důvodů se převáděla na dimethylester, který se krystalizací a destilací čistil na kvalitu potřebnou pro vláknářské účely.

Nejdůležitější metodou přípravy dimethylesteru i kyseliny tereftalové je **oxidace p-xylenu v kapalně fázi**. Protože se ale oxidace zastavuje ve stadiu p-toluylové kyseliny (140 – 170<sup>0</sup>C, tlak 0,4 – 0,8 MPa, katalyzátor sole Co<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup> organických kyselin), musí se inhibice další oxidace druhé methylskupiny překonat, a to následovně.

**A/ Esterifikací karboxylové skupiny methanolem** (250 – 280<sup>0</sup>C, tlak 10 MPa, bez katalyzátoru, nebo při 140 – 240<sup>0</sup>C, tlaku 4 MPa za H<sup>+</sup> katalýzy), kde posléze následuje druhá oxidace a esterifikace. Dimethyltereftalát se posléze čistí dvojitou krystalizací z methanolu či xylenu a po roztavení se na chlazených bubnech přemění na šupinky. Selektivita je asi 80 – 85% vztaženo na výchozí p-xylen.

Některé firmy spojily oxidaci p-xylenu v kapalně fázi a esterifikaci methanolem do jednoho stupně (obrázek 5.45).



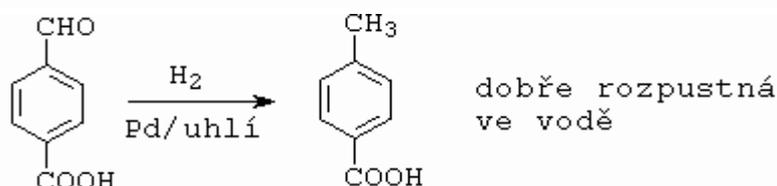
**Obrázek 5.45** Spojená oxidace a esterifikace p-xylenu na dimethyltereftalát

Do protiproudého reaktoru se vrchem přivádí p-xylen (a recyklované částečně naoxidované produkty) a spodem se přivádí vzduch a methanol. Oxidace a esterifikace se provádí při 100 – 200<sup>0</sup>C, tlaku 0,5 – 2 MPa za katalýzy solemi kobaltu. Selektivita je asi 90 % vztaženo na výchozí p-xylen.

**B/ Zvýšením aktivity oxidačního katalyzátoru** přidavkem bromu jako spolukatalyzátoru, kde výsledkem této jednostupňové oxidace je kyselina tereftalová. Pracuje se s acetáty Co a Mn v 95 %tní kyselině octové. Jako pomocný katalyzátor se přidává směs  $\text{NH}_4\text{Br}$  a  $\text{CBr}_4$ , nebo  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$  či  $\text{HBr}$ . p-Xylen se zde oxiduje vzduchem v míchaném autoklávu při  $190 - 205^\circ\text{C}$ , tlaku  $1,5 - 3 \text{ MPa}$ . Protože roztok katalyzátoru je velmi agresivní, chrání se vnitřní povrch autoklávu vrstvou titanu.

Po reakci se produkt ochladí a vyloučená kyselina tereftalová se odfiltruje.

V čistícím procesu se surová kyselina tereftalová rozpustí ve vodě při  $225 - 275^\circ$  (za tlaku) a hydrogenuje na katalyzátoru Pd/aktivní uhlí. Hydrogenují se nečistoty rušivé při polykondenzacích, hlavně se jedná o hydrogenaci 4-karboxybenzaldehydu (obrázek 5.46) na toluylou kyselinu. Vodný roztok se pak ochladí a vykrystalovaná čistá kyselina tereftalová se odfiltruje.



**Obrázek 5.46** Redukce 4-karboxybenzaldehydu

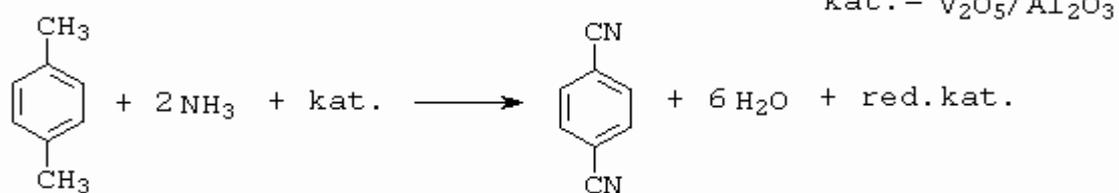
Konverze p-xyleny je 95 %, selektivita 90 %.

**C/ Procesem současně oxidace**, kde například se společně oxiduje vzduchem v probublávané koloně p-xylen a paraldehyd (nebo acetaldehyd) při teplotě  $100 - 140^\circ\text{C}$ , tlaku  $3 \text{ MPa}$  v kyselině octové za katalýzy acetátu kobaltu. Vzniklá kyselina tereftalová se odvádí ve formě suspenze z reaktoru, filtruje a čistí postupem popsaným dříve, nebo se esterifikuje methanolem a čistí postupem také již popsaným. Výhoda procesu je, že není korozivní. Na druhou stranu na 1 tunu kyseliny tereftalové vznikne asi 210 kg kyseliny octové.

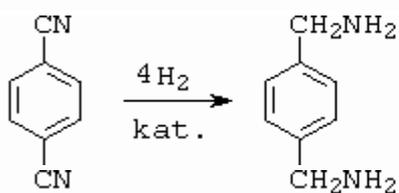
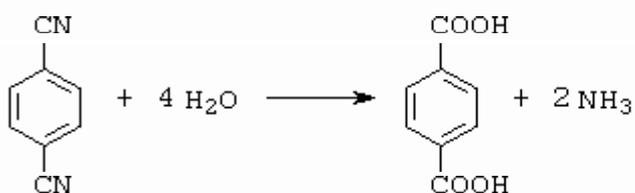
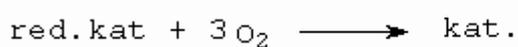
Na závěr lze říci, že se intenzivně pracuje na **amonoxidaci p-xyleny** na dinitril kyseliny tereftalové, který hydrolyzou poskytne tereftalovou kyselinu ve

vláknovorné čistotě. Některé japonské firmy ale tento dinitril hydrogenují za vzniku diaminů (určeno pro výrobu polyamidů) (obrázek 5.47).

1. stupeň

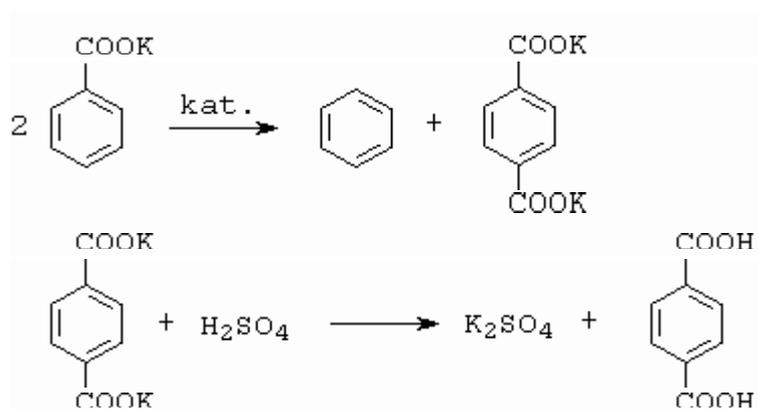


2. stupeň - oddělený od prvního



**Obrázek 5.47** Výroba dinitrilu kyseliny tereftalové a jeho další použití

Postup firmy Henkel (tzv. proces II) spočívá v disproportionaci benzoátu draselného při 430-440°C, tlaku 5 MPa v atmosféře CO<sub>2</sub> za přítomnosti katalyzátoru – benzoátu kademnatého či zinečnatého. Selektivita tohoto procesu je 95% (obrázek 5.48).

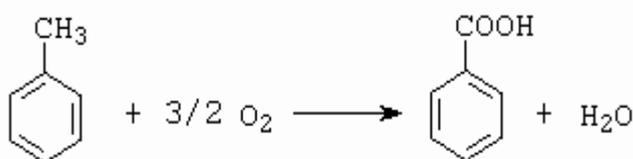


**Obrázek 5.48** Výroba kyseliny tereftalové postupem Henkel-II

Tyto výroby jsou už ale zastaveny pro potíže s anorganickými odpady, i když existují postupy s úplnou recyklací draslíku.

**5.18 Kyselina benzoová**

Vyrábí se **oxidací toluenu např. v kapalně fázi** při 110 -120°C, tlaku 0,2 – 0,3 MPa za přítomnosti solí kobaltu. Selektivita je asi 90% (obrázek 5.49).



**Obrázek 5.49** Výroba kyseliny benzoové

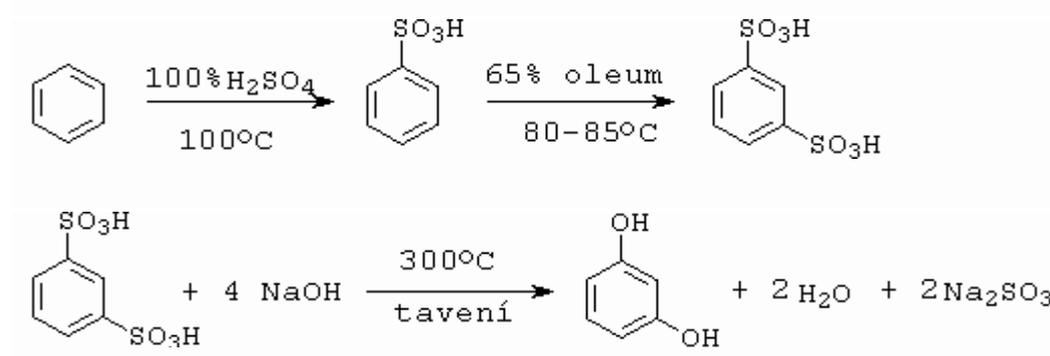
## Použití kyseliny benzoové

Jednak slouží jako polotovar při výrobě fenolu (oxidativní dekarboxylace), dále jako polotovar při výrobě  $\epsilon$ -kaprolaktamu, nebo postupem firmy Henkel při výrobě kyseliny tereftalové.

Dále je polotovarem ve výrobě barviv, parfémů, konzervační prostředek a podobně.

### 5.19 Resorcinol

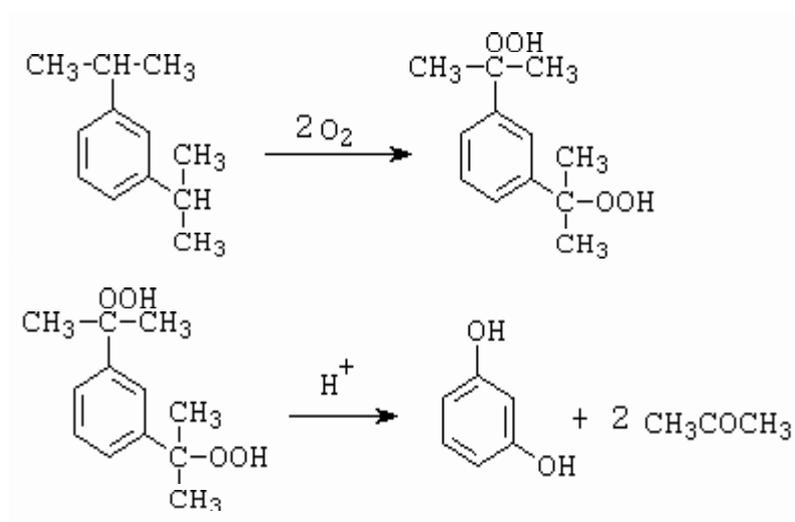
Klasicky se vyrábí **sulfonací** (disulfonace a převedení na sodnou sůl) a **alkalickým tavením** s NaOH. Po neutralizaci přebytečného NaOH se uvolní resorcinol okyselením a z mírně kyselého prostředí se izoluje extrakcí (např. diisopropyletherem) a čistí vakuovou destilací (obrázek 5.50).



**Obrázek 5.50** Výroba resorcinolu přes benzendisulfonovou kyselinu

**Modifikovaný Hockův postup** oxidací m-diisopropylbenzenu (analogie kumenového procesu při výrobě fenolu) má řadu problémů, z nichž hlavní je malá selektivita, kdy vzniká řada dalších oxidačních produktů). Tak jako tak, japonská

firma Sumimoto překonala tyto obtíže a postavila jednotku na výrobu resorcinolu tímto způsobem (obrázek 5.51).



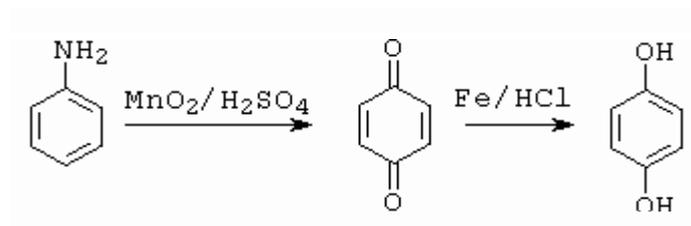
**Obrázek 5.51** Výroba resorcinolu oxidací m-diisopropylbenzenu

### Použití resorcinolu

Používá se jako polotovar při výrobě barviv, UV-stabilizátorů pro polyolefiny, hlavně ale pro výrobu resorcinolformaldehydových polykondenzátů, které se používají jako prostředek pro zvýšení adheze ocelových a textiních kordových vložek v radiálních pneumatikách.

## 5.20 Hydrochinon

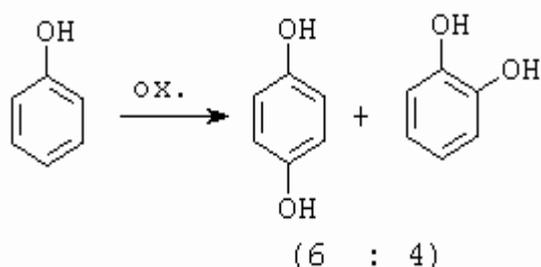
Klasický výrobní postup, který je zatížen řadou obtížných anorganických odpadů, spočívá v **oxidaci anilinu**  $\text{MnO}_2$  nebo  $\text{CrO}_3$  v roztoku kyseliny sírové, následovaná redukcí p-benzochinonu železem ve vodně-kyselém prostředí (HCl) při  $50 - 80^\circ\text{C}$  (obrázek 5.52).



**Obrázek 5.52** Výroba hydrochinonu oxidací anilinu

**Hockův postup** oxidace p-diisopropylbenzenu má podobné nevýhody jako při výrobě resorcinolu, přesto se hydrochinon tímto způsobem vyrábí.

Další postup výroby je založen na **oxidaci fenolu** peroxykarboxylovou kyselinou nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$  v přítomnosti karboxylové kyseliny, často i za přítomnosti minerální kyseliny (např.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) při  $90^\circ\text{C}$ . Konverze je max. 10%. Jako vedlejší produkt vzniká **pyrokatechol** (1,2-dihydroxybenzen), jehož využití je omezené (obrázek 5.53).



**Obrázek 5.53** Výroba hydrochinonu a pyrokatecholu oxidací fenolu

#### Použití hydrochinonu

Především jako fotografická vývojka, dále jako inhibitor polymerace, antioxidant (hlavně v gumárenství), polotovar v barvářském průmyslu.

#### 5.21 Fenol

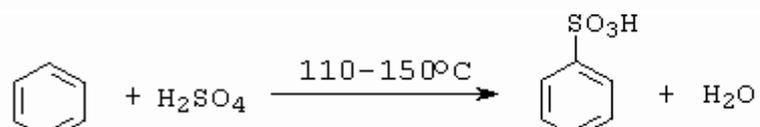
Značná množství fenolu se získávají **izolací** z černo- a hnědouhelného dehtu, dále z prachů vod krakovacích benzínů. Takto se v roce 1974 v USA získalo asi 12 tis. tun fenolu, zatímco synteticky z benzenu bylo vyrobeno 1 088 tis. tun.

Výrobních postupů fenolu z benzenu je celá řada a soustředíme se na několik základních.

**A/ Kumenový proces** (Hockův postup) byl popsán v předcházejících kapitolách.

**B/ Klasický sulfonační postup** má 4 stupně (pro řadu obtížných anorganických odpadů byl zastaven) (obrázek 5.54). Získaný fenol tímto postupem se posléze čistí třístupňovou destilací. Na 1 tunu fenolu bohužel vzniká asi 2,45 tun anorganických solí.

sulfonace

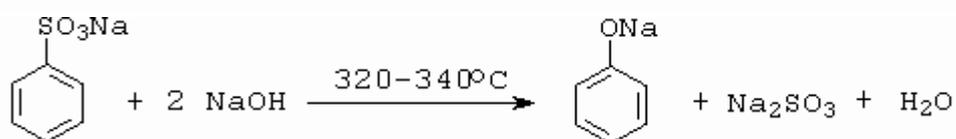


neutralizace

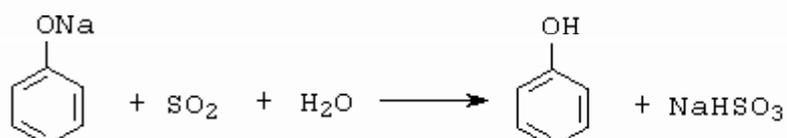


zároveň se neutralizuje  
přebytečná kys. sírová

alkalická tavení

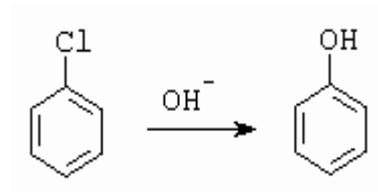


okyselení



**Obrázek 5.54** Výroba fenolu přes benzensulfonovou kyselinu

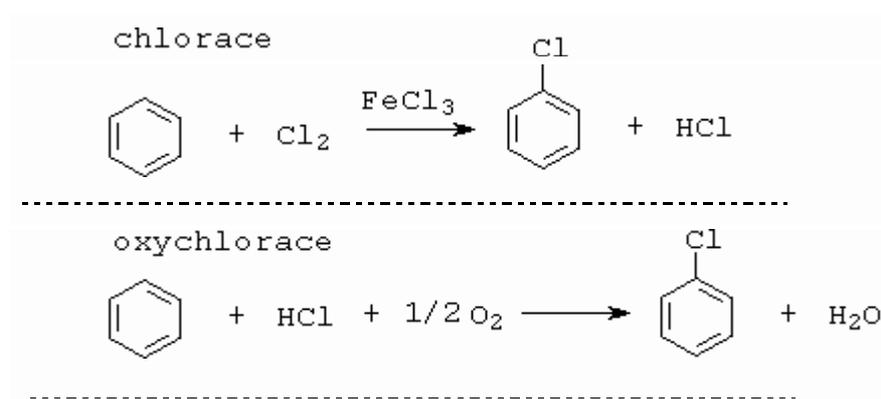
**C/ Hydrolýza chlorbenzenu** (obrázek 5.55).



**Obrázek 5.55** Výroba fenolu hydrolyzou chlorbenzenu

Tento postup je založen na výrobě chlorbenzenu, který lze připravit dvojitým způsobem.

**1/ Chlorace benzenu** v kapalně fázi při 25 – 50<sup>0</sup>C za katalýzy FeCl<sub>3</sub> v probublávané koloně (obrázek 5.56).



### Obrázek 5.56 Výroba chlorbenzenu

Nevýhoda tohoto postupu spočívá ve vzniku příslušného množství HCl.

**2/ Oxychlorace benzenu** směsí HCl a vzduchu při 240<sup>0</sup>C za atmosferického tlaku v plynné fázi za katalýzy CuCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> na nosiči Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Konverze benzenu je 10 – 15 %, nesmí se přestoupit pracovní teplota, aby nevznikaly dichlorbenzeny. Pracuje se v nepohyblivém loži (obrázek 5.56).

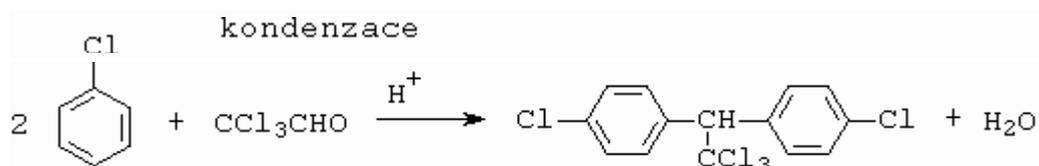
Mnohé firmy oba procesy spojily, aby využily vznikající HCl.

Vlastní hydrolýza chlorbenzenu se provádí následovně.

**1/ Vodou v plynné fázi** na nepohyblivé vrstvě katalyzátoru Ca<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> při 400 – 450<sup>0</sup>C. Konverze je 10 – 15 %, selektivita vztahena až na benzen je 70 – 85 %.

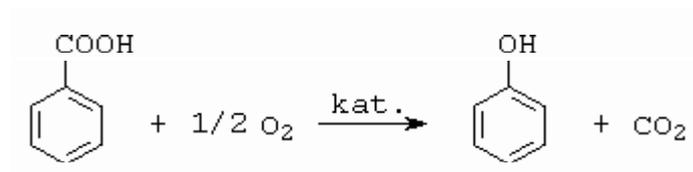
**2/ V kapalně fázi** 10 – 15 %tním roztokem NaOH či Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> při 360 – 390<sup>0</sup>C, tlaku 28 – 30 MPa. Jako vedlejší produkty vznikají hydroxybifenyly a difenylether.

**Poznámka:** Chlorbenzen slouží v chemickém průmyslu také jako rozpouštědlo a polotovar pro výrobu anilinu. Velmi známým výrobkem z chlorbenzenu je insekticid **DDT** (obrázek 5.57).



Obrázek 5.57 Výroba 1,1-bis(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethanu (DDT)

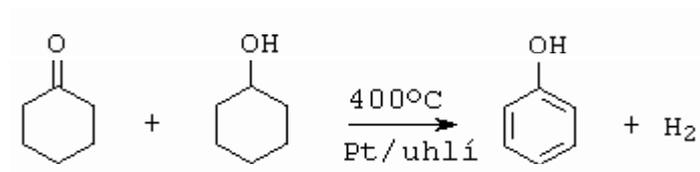
**D/ Z toluenu dvoustupňovým procesem**, a to oxidací na kyselinu benzoovou a oxidační dekarboxylací na fenol (obrázek 5.58).



**Obrázek 5.58** Dekarboxylace kyseliny benzoové na fenol

Oxidační dekarboxylace se provádí buď v tavenině, nebo ve vysokovroucím rozpouštědle, za katalýzy benzoátu měďnatého. Ten přechází na Cu<sup>+</sup> sůl, která se reoxiduje vzduchem. Reakční teplota je 220 – 250<sup>0</sup>C. Taveninou či roztokem se probublává směs vzduchu a vodní páry. Selektivita je 70 – 80 %, vztaženo k toluenu.

**F/ Dehydrogenací směsi cyklohexanolu a cyklohexanonu**, tento postup je ale z ekonomických důvodů zastaven (obrázek 5.59).



### Obrázek 5.59 Dehydrogenace směsi cyklohexanonu a cyklohexanolu na fenol

Poznámka, fenol tvoří s cyklohexanonem azeotrop a proto se z reakční směsi získává extrakcí.

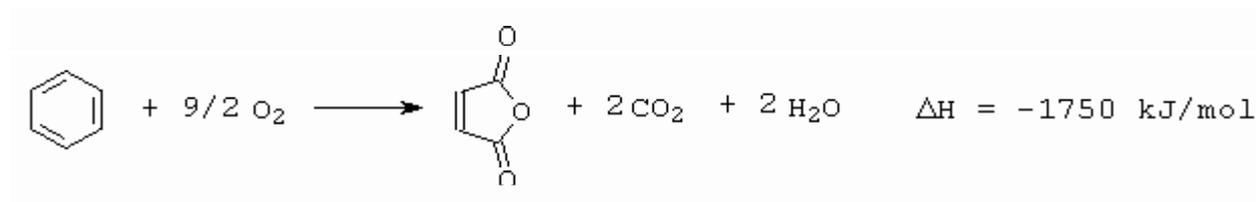
#### Použití fenolu

Slouží k výrobě: barviv  
bisfenolu A → epoxidové pryskyřice  
ε -kaprolaktamu  
alkylfenolu  
fenolformaldehydových pryskyřic.

### 5.22 Maleinanhydrid

Dříve jedinou surovinou pro jeho výrobu byl benzen. Dnes jsou tomu také C<sub>4</sub> suroviny.

Výroba maleinanhydridu **oxidací benzenu** používá jako katalyzátor V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obvykle modifikovaný MoO<sub>3</sub> nebo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Reakce je silně exotermní, provádí se v trubkovém reaktoru, kde trubky jsou chlazeny taveninou solí a získané teplo se využívá k výrobě vysokotlaké páry. Pracuje se v plynné fázi, při teplotě 400 – 450°C, tlaku 0,2 – 0,5 MPa, doba reakce je asi 0,1 sekundy (obrázek 5.60).

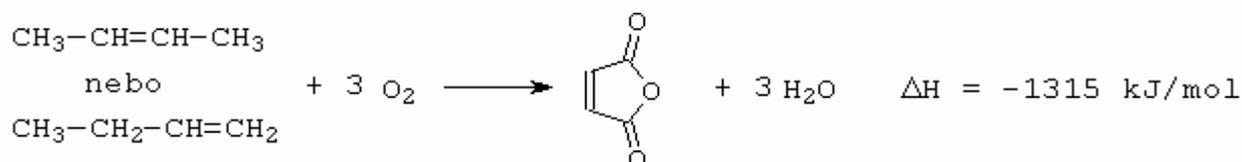


Obrázek 5.60 Výroba maleinanhydridu oxidací benzenu

Konverze je 85 – 95%, selektivita je 60 – 65 %, zbývajících 30 – 40 % benzenu se totálně spálí (odtud vysoký vznik dalšího tepla).

Plynné produkty se ochladí a v posledním výměníku tepla se maleinanhydrid získá jako tavenina, což je přímo vlastní maleinanhydrid. Takto se izoluje 50 – 60 % produktu. Zbývajících maleinanhydrid se z plynů získává praním vodou, takto se ovšem vypere jako maleinová kyselina, která se pak převádí na maleinanhydrid v tenkovrstvých odparkách. Oba produkty se pak čistí rektifikací na asi 99,7 %tní čistotu (dostatečná pro vláknařské účely).

**Katalytická oxidace butenů** na maleinanhydrid spočívá v tom, že při dehydrogenaci butanu na butadien vznikají buteny jako vedlejší produkt. Po oddělení butadienu se zbývajících C<sub>4</sub> frakce přímo oxiduje. Buteny se oxidují na maleinanhydrid, isobutylen se spálí (totální oxidace) a butan projde jako inertní plyn. Postup oxidace v trubkovém reaktoru a katalyzátor jsou stejné jako u oxidace benzenu (obrázek 5.61).



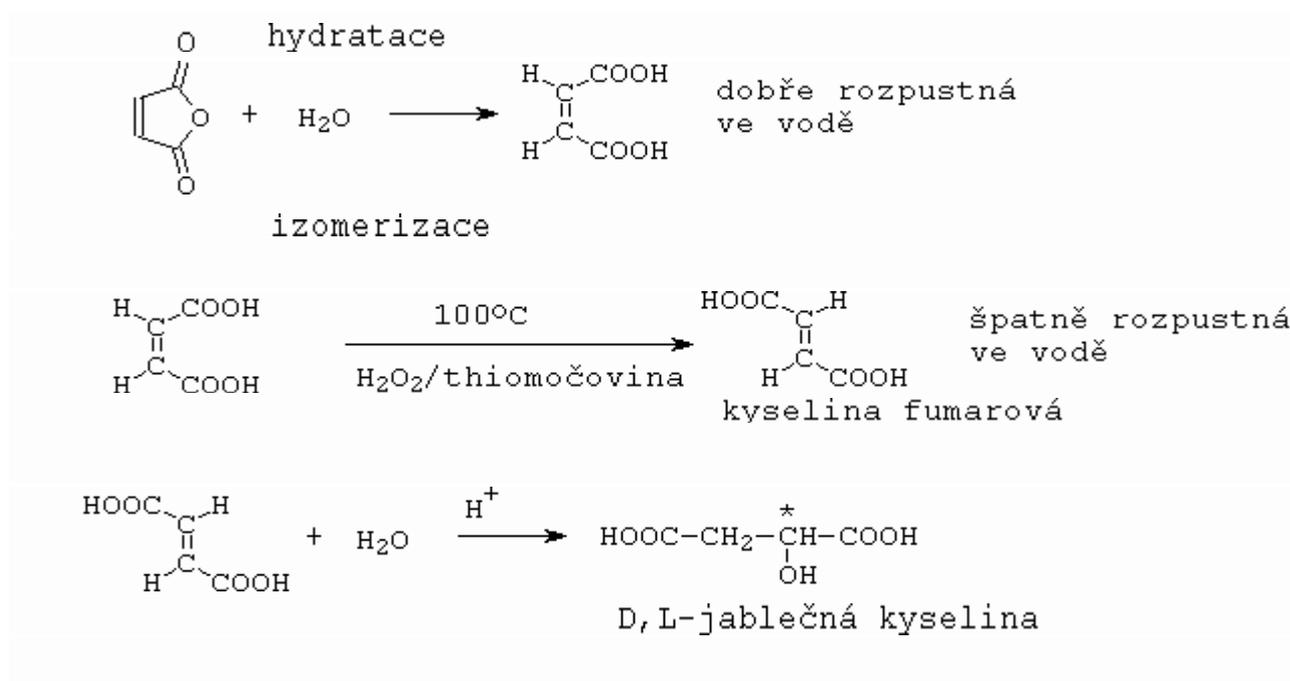
**Obrázek 5.61** Výroba maleinanhydridu oxidací butenů

Některé firmy oxidují C<sub>4</sub> frakci ve fluidní vrstvě. Tento reaktor má velkou výhodu v lepším odvodu tepla a tím rovnoměrnější reakční teplotě. Na rozdíl od oxidace benzenu v tomto případě se reakční zplodiny přímo vypírají vodou a vzniklý roztok kyseliny maleinové se zahušťuje ve vakuové odparce a posléze se kyselina maleinová dehydratuje v rotačním odpařováku. Nakonec se opět čistí na vláknařskou čistotu.

### Použití maleinanhydridu

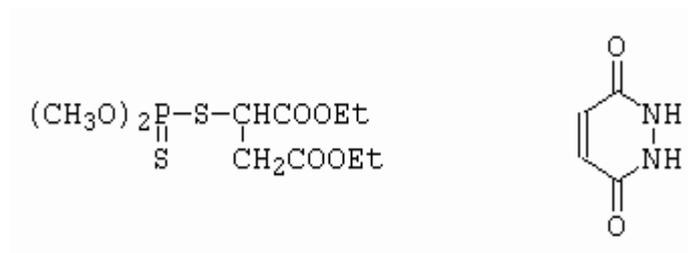
Hlavně se používá k výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic (tzv. reaktoplasty) a pro modifikaci alkydových pryskyřic. Je zajímavé, že samotný maleinanhydrid ani polyestery připravené z něho a diolů nejsou polymerovatelné za obvyklých podmínek. Teprve spolu se styrenem může polyester vytvořit trojrozměrnou síť kopolymerátu, který průhledností připomíná sklo.

Asi 20% produkce maleinanhydridu se spotřebuje na výrobu kyseliny fumarové a z ní kyseliny jablečné (obrázek 5.62), která se používá k okyselování potravin (jako racemát). Část kyseliny fumarové se používá k výrobě polyesterů.



**Obrázek 5.62** Výroba kyseliny fumarové a dále kyseliny jablečné

Další část maleinanhydridu se používá k výrobě Malathionu (pesticid a insekticid pro ochranu rýžových plantáží), hydrazid kyseliny maleinové je herbicidem pro tabákové plantáže (obrázek 5.63).



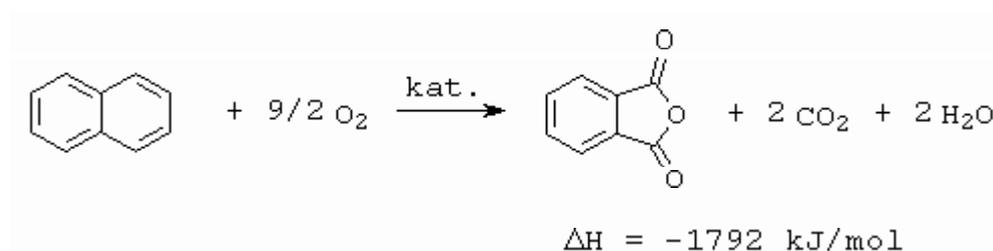
**Obrázek 5.63** Konstituce Malathionu a hydrazidu kyseliny maleinové

Další oblastí použití je postupná hydrogenace na sukcinanhydrid,  $\gamma$ -butyrolakton, 1,4-butandiol a současně na tetrahydrofuran (výroby budou probírány v kapitole pojednávající o hydrogenacích)

### 5.23 Ftalanhydrid

Až do roku 1960 se výhradně připravoval oxidací naftalenu. Rostoucí cena způsobila, že se dnes vyrábí spíše oxidací o-xylenu (tento proces je lepší i z hlediska stechiometrie). Naftalen ovšem jako produkt z uhlí nikdy nezmizí z trhu a situace se může v budoucnu otočit. Jenom v USA se v roce 1978 produkovalo asi 449 tis. tun ftalanhydridu.

**Oxidace naftalenu** je analogií oxidace benzenu na maleinanhydrid (obrázek 5.64).



**Obrázek 5.64** Oxidace naftalenu na ftalanhydrid

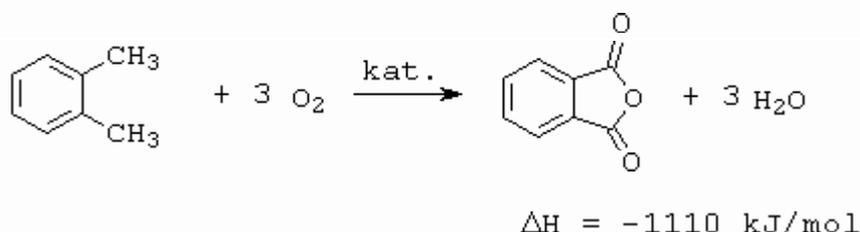
Dříve se oxidace prováděla v kapalně fázi MnO<sub>2</sub>/HCl nebo CrO<sub>3</sub>. Dnes se provádí vzduchem v plynné fázi na katalyzátoru V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Existují dvě metody.

1. Oxidace na nepohyblivé vrstvě V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na nosiči Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotách 350 – 400<sup>0</sup>C při kvalitním naftalenu, při horším naftalenu je potřeba použít reakční teplotu

400 – 550<sup>0</sup>C, tak aby docházelo ke spalování uhlíkatých úsadců (sazí). Katalyzátor je uložen v trubkovém reaktoru, který je chlazen taveninou solí. Vzduch se mísí s naftalenum v odpařováku a vede na katalyzátor. Plynné zplodiny se rychle ochladí na teplotu pod 125<sup>0</sup>C (bod tání anhydridu). Získaný produkt v podobě jehliček se úplně dehydratuje v tavicích kotlech a pak destiluje. Docílí se selektivity 86 – 91%. Vedlejšími produkty jsou naftochinon, maleinanhydrid a vyšemolekulární kondenzační produkty.

2. Fluidní oxidace používá jako katalyzátor V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> při 350 – 380<sup>0</sup>C. Kapalný naftalen (zahřátý) se vstříkuje do fluidní vrstvy rozvířované přehřátým vzduchem. Výhody postupu jsou výhodami fluidní katalýzy: rovnoměrné rozdělení teplot v celé katalytické vrstvě, možnost rychlé výměny katalyzátoru a jeho cirkulace k odvedení tepla do bočního proudu. Tak se docílí velkých objemově časových výtěžků. Selektivita v tomto procesu je asi 74 %.

**Oxidace o-xylenu** probíhá podle následujícího obrázku 5.65.



**Obrázek 5.65** Oxidace o-xylenu na ftalanhydrid

Výhody tohoto procesu jsou: menší spotřeba kyslíku, menší vývoj tepla, žádné emise CO<sub>2</sub>. Menší jednotky jsou uspořádány tak, že mohou střídavě oxidovat buď naftalen či o-xylen. Nynější používané postupy lze rozdělit do dvou skupin.

1. Oxidace o-xylenu v plynné fázi při 375 – 410<sup>0</sup>C přebytkem vzduchu na V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, který je uložen v trubkovém reaktoru s asi 10 000 trubkami. Katalyzátor firmy BASF se skládá V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a TiO<sub>2</sub> s promotory typu fosforečnanů hliníku a zirkonu. Katalyzátor je nanesen v tenké vrstvičce na porcelánových kuličkách z křemenu nebo karbidu křemičitého, které mají hladký neporézní povrch. Docílená selektivita je 78 %, čistota získaného ftalanhydridu je 99,8 % (po dvoustupňové destilaci).

Reakce se provádí v trubkovém reaktoru chlazeném taveninou solí, které dovolí přesné ovládání teplotního profilu. Fluidní postupy poskytují stejnou selektivitu jako nepohyblivé lože.

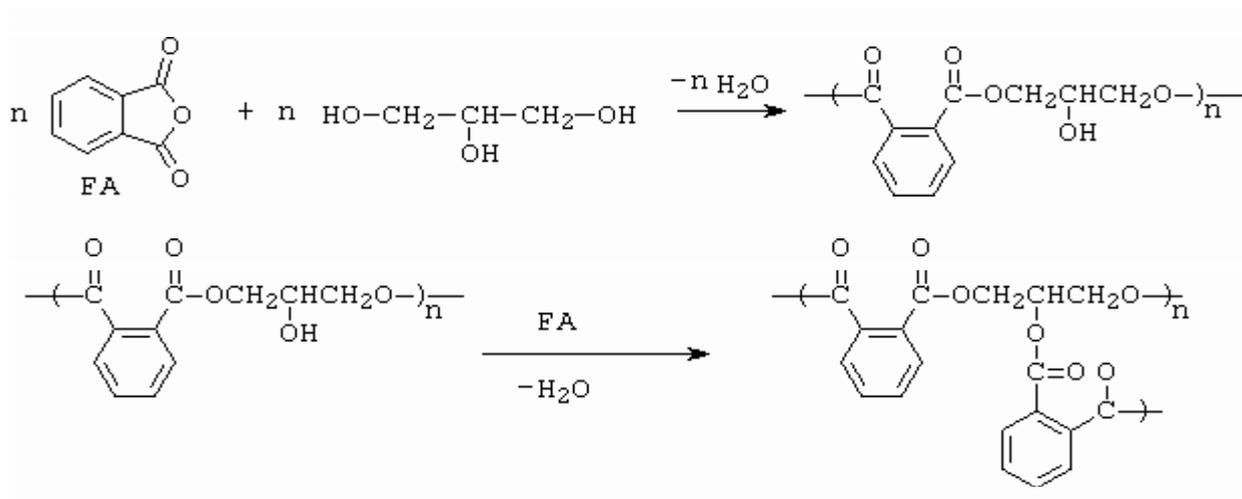
- Existuje možnost oxidovat *o*-xylen v kapalně fázi. Používají se přitom rozpustné acetáty nebo naftenáty Co, Mn nebo Mo s pomocnými katalyzátory obsahující brom. Jako pomocné rozpouštědlo se používá hlavně kyselina octová. Oxidace se provádí při 150°C. Vzniká kyselina ftalová jako roztok v kyselině octové, ze které ochlazením krystaluje. Následuje filtrace, dehydratace na anhydrid a destilace. Selektivita celého procesu je 90 %.

Podobně lze **oxidovat *m*-xylen na isoftalovou kyselinu**.

### Použití ftalanhydridu

Používá se hlavně při následujících výrobcích.

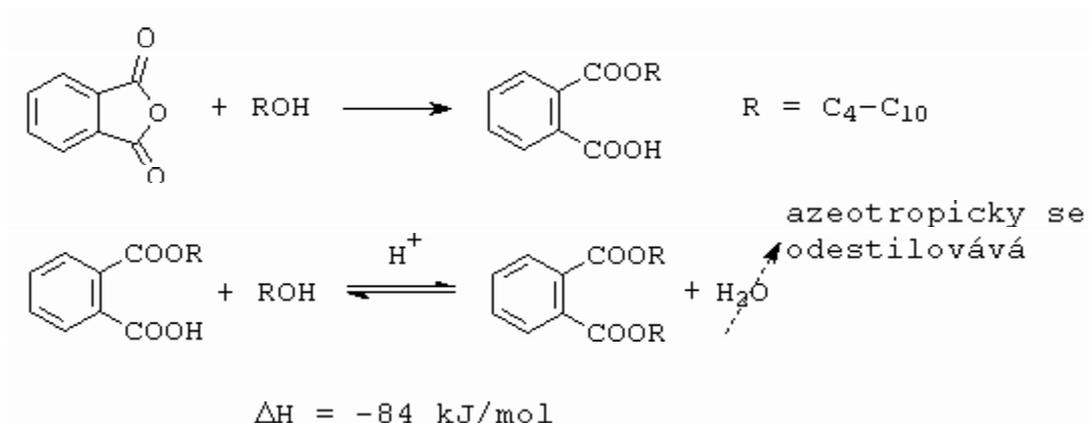
1/ Výroba **alkydových pryskyřic**, kde polykondenzací např. s glycerinem dostaneme nejprve lineární tavitelnou pryskyřici, která s dalším ftalanhydridem zesítuje na netavitelnou alkydovou pryskyřici (obrázek 5.66).



**Obrázek 5.66** Příprava netavitelné alkydové pryskyřice  
z ftalanhydridu a glycerinu

Alkydové pryskyřice se používají při výrobě nátěrových hmot.

2/ Největší množství ftalanhydridu se spotřebovává při výrobě změkčovadel  
plastických hmot – **esterů kyseliny ftalové** (obrázek 5.67).



**Obrázek 5.67** Příprava esterů kyseliny ftalové

Nejpoužívanějším změkčovadlem je bis(2-ethylhexyl)-ftalát (DOP – dioctylphtalate).

3/ Výroba **nenasycených polyesterů**, kde se v prvním stupni kondenzuje ftalanhydrid s glykolem (nebo 1,2-propandiolem) za vzniku polyesteru, který ve druhém stupni reaguje např. s maleinanhydridem či kyselinou fumarovou na nenasyčený polyester. Ve třetím stupni radikálově iniciovanou polymerací se styrenem dostáváme tzv. roubovaný kopolymer.

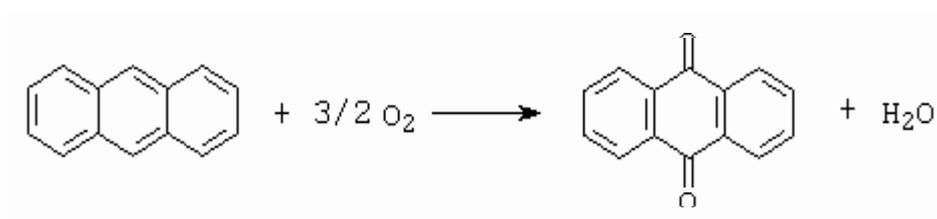
### 24.9,10-anthrachinon

Vyrábí se **oxidací anthracenu** získávaného z černouhelného dehtu z koksáren. V roce 1978 se ve světě vyrobilo asi 40 tis. tun anthrachinonu.

Oxidace antracenu v polohách 9, 10 je relativně snadná, existují dva postupy.

1. Oxidace v kapaln  fazi působením  $\text{CrO}_3$  p  50 – 105<sup>0</sup>C (opět problém odpad ).
2.  ast ji se vyrábí oxidací v plynn  fazi p  340 – 390<sup>0</sup>C, katalyzátory jsou na bázi  $\text{V}_2\text{O}_5$ , v t sinou s p isadami vanadičnanu  eleziteho a síranu draselného. Pracuje se v trubkovém nebo fluidním reaktoru.

Reakční zplodiny se vedou do tzv. desublima n ch komor, kde se “volnou konvek c ” ochladí na 80 – 90<sup>0</sup>C, t m se vyloučí krystalick  anthrachinon, kter  se z komor odebírá  nekov m dopravníkem (obrazek 5.68).



**Obrázek 5.68** Oxidace anthracenu na anthrachinon

Konverze je prakticky 100 %, selektivita je 90 %. Koncentrace anthracenu v n st rikov  směsi je n zk , asi 21 g/m<sup>3</sup> vzduchu, je to proto, abychom byli pod spodní hranicí výbušnosti a dále pak, protože je reakce exotermní, aby nedocházelo (hlavn  u trubkového reaktoru) ke vzniku p il i  vysokého teplotního maxima a t m sn  en  selektivity.

Výroba anthrachinonu a jeho derivátů **Friedel-Craftsovou reakcí** bude popsána v p islusn  kapitole.

### **Použití anthrachinonu**

Je velmi důležitým polotovarem p  výrobě barviv (kypových, kyselých, disperzních, reaktivních).

## 24. Formaldehyd

Vyrábí se z methanolu dvěma naprosto rozdílnými procesy.

1/ **Dehydrogenací nebo oxidační dehydrogenací** (tzv. oxydehydrogenace) – probráno v kapitole pojednávající o dehydrogenacích.

2/ **Oxidací v plynné fázi** na katalyzátoru  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (81 % / 19 %), jako promotory se přidávají oxidy chromu a kobaltu (obrázek 5.69).



### Obrázek 5.69 Oxidace methanolu na formaldehyd

Páry methanolu ve směsi se vzduchem (nadbytek vzduchu) se vedou do trubkového reaktoru. Reakční teplota je 350 – 450<sup>0</sup>C, trubky jsou chlazeny chladicí kapalinou.

Reakční zplodiny se po ochlazení na 100<sup>0</sup>C vypírají v probublávané koloně vodou. Vzniklý roztok formaldehydu (37 – 60 %) je komerčním produktem.

Některé firmy pracují na výrobě formaldehydu a methanolu přímou oxidací methanu. Toho lze docílit za vysokých teplot (600<sup>0</sup>C) a tlaku asi 6 MPa na vhodném katalyzátoru. Problém spočívá v tom, že za těchto teplot je formaldehyd nestálý a rychle se rozkládá. Proto reakční doba nesmí přesáhnout asi  $1,6 \cdot 10^{-3}$  s. To vyžaduje extrémní technologie reaktoru.

### Použití formaldehydu

Používá se hlavně k výrobě fenolformaldehydových pryskyřic, močovinoformaldehydových pryskyřic a melaminoformaldehydových pryskyřic.

Dále se používá k výrobě (aldolizace) vícesytných alkoholů (pentaerythritol, trimethylpropan, neopentylglykol), při výrobě 1,4-butindiolu (meziprodukt při výrobě 1,4-butandiolu Reppeho syntézou), k výrobě isoprenu, k výrobě  $\beta$ -propiolaktonu.

Vodný roztok formaldehydu se používá jako dezinfekční prostředek, konzervační činidlo, a pomocný textilní prostředek v textilním, kožedělném a papírenském průmyslu.

Z formaldehydu lze karbonylací vyrobit i glykolovou kyselinu.

## 25. Kyanovodík

Připravuje se opět velmi rozdílnými postupy.

**1/ Dehydratace formamidu.**

**2/ Dehydrogenace methanu.**

**3/ Amonoxidace methanu** (některé firmy používají i vyšší alkány) se provádí v plynné fázi na katalyzátoru Pt s příměsí Rh na nosiči nebo ve formě síťky. Pracuje se za atmosferického tlaku při teplotě 1000 – 1200°C, reakční doba je velmi krátká (obrázek 5.70).

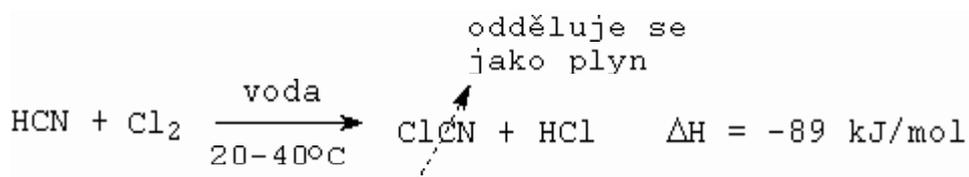


**Obrázek 5.70** Amonoxidace methanu na kyanovodík

Vstupní plyna se ředí inertem, tak aby výsledná koncentrace HCN byla 6 – 7 objemových %. Reakční zplodiny se odvádí po ochlazení do kyselého praní (aby se HCN nerozkládal) a čistý HCN se získává z vodných roztoků destilací. Selektivita je 88 % vztaženo na methan.

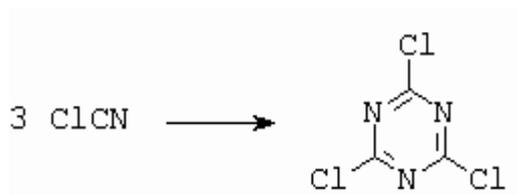
### Použití HCN

Používá se k výrobě acetonkyanhydrinu, methioninu apod. Je důležitou surovinou při výrobě **chlorkyanu** (obrázek 5.71).



### Obrázek 5.71 Výroba chlorkyanu

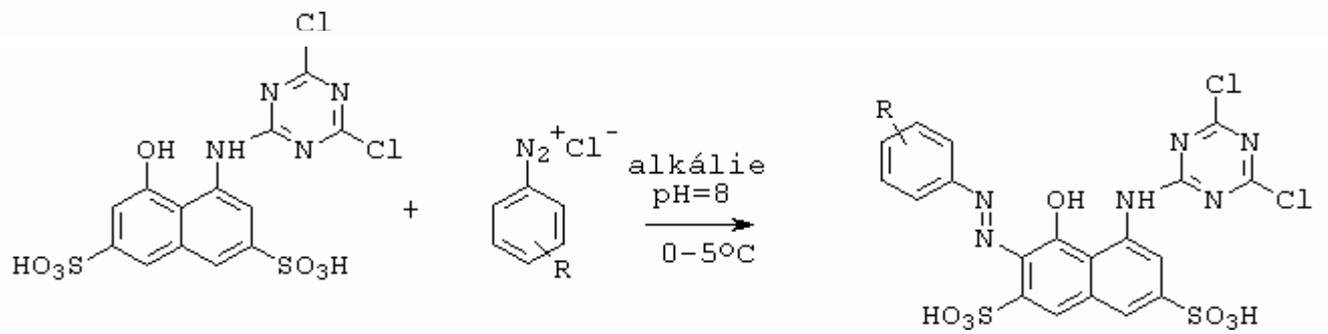
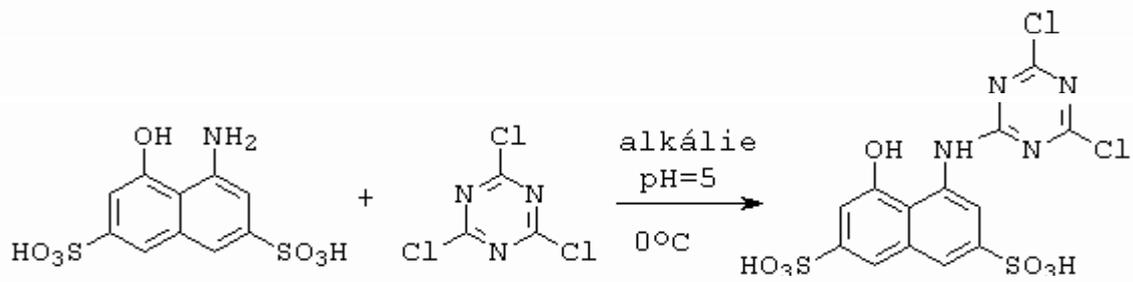
Chlorkyan se posléze hlavně používá při výrobě **kyanurchloridu**, kde v plynné fázi se vysušený chlorkyan vede při 300<sup>0</sup>C přes čisté aktivní uhlí v trubkovém či fluidním reaktoru (obrázek 5.72).



### Obrázek 5.72 Výroba kyanurchloridu

Kyanurchlorid se po ochlazení získá ve formě taveniny a nebo se absorbuje do rozpouštědla, odkud po zahuštění krystaluje. Selektivita procesu je asi 95 %.

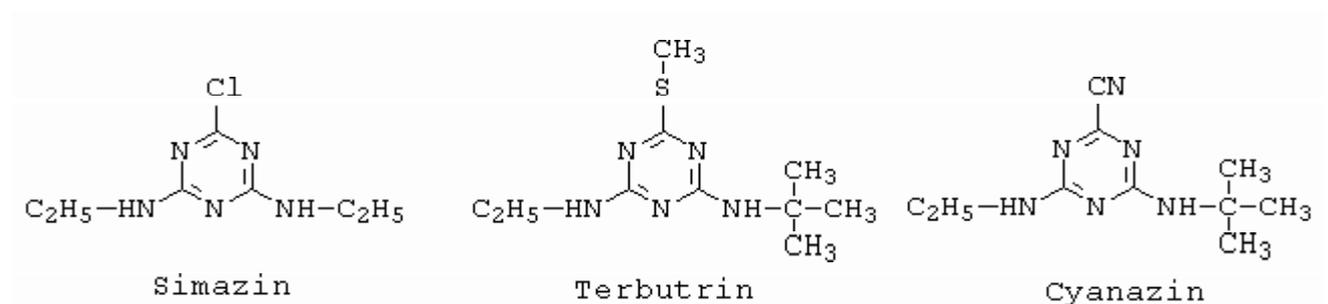
Ročně se ve světě vyrobí přes 100 tis. tun kyanurchloridu. Používá se hlavně při výrobě reaktivních barviv (obrázek 5.73)



reaktivní červeně  
barví celulosu při  
40-60°C

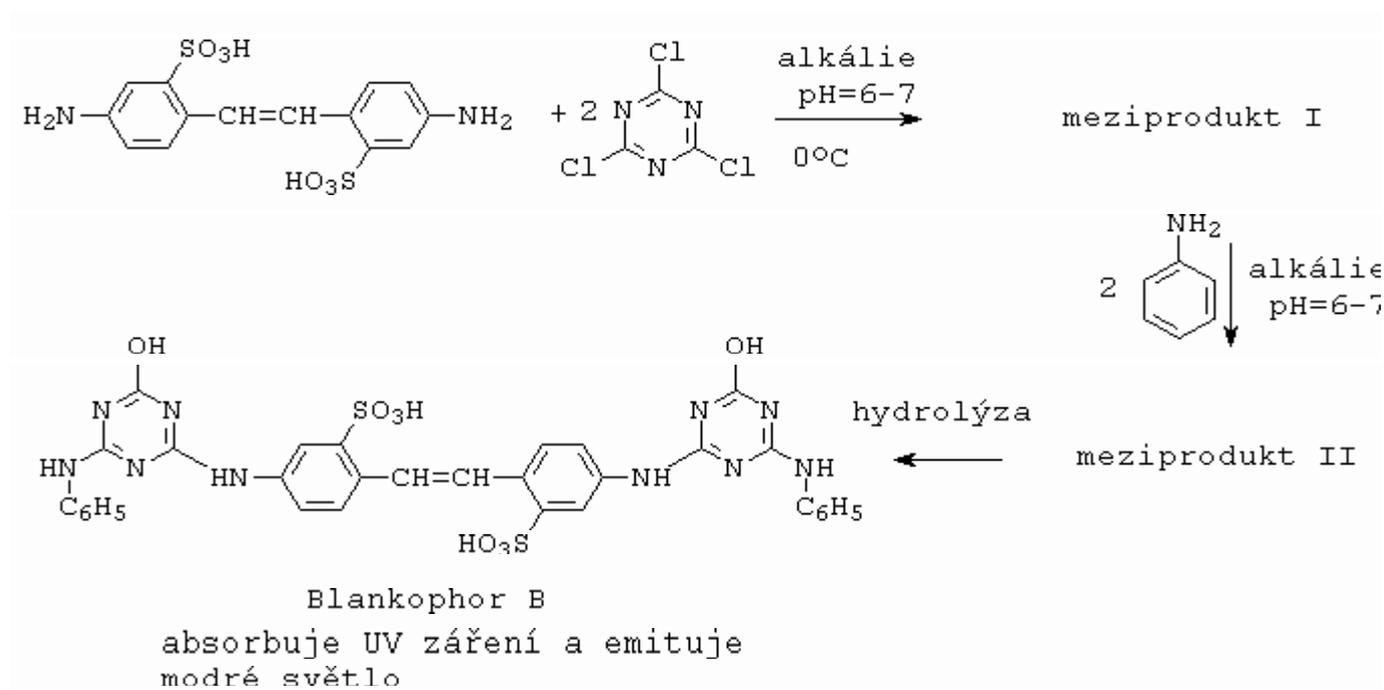
**Obrázek 5.73** Výroba tzv. studených reaktivních barviv (červeně)

dále pak při výrobě herbicidů (obrázek 5.74).



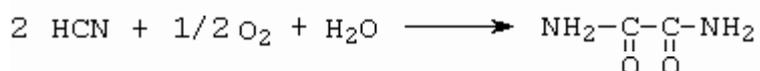
### Obrázek 5.74 Konstituce některých herbicidů

Velmi důležitým polotovarem je při výrobě opticky zjasňujících prostředků, které se používají pro zjasňování bavlny jako přídavek do pracích prášků (obrázek 5.75).



**Obrázek 5.75** Schéma přípravy jednoho OZP

Další použití HCN je při výrobě tzv. **depotního hnojiva – oxamidu** (diamid kyseliny šťavelové) (obrázek 5.76).



**Obrázek 5.76** Výroba oxamidu

Toto hnojivo má vysoký obsah dusíku a přitom je málo rozpustné ve vodě, takže má dlouhodobý účinek.