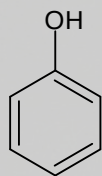
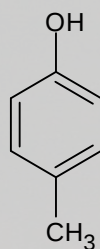
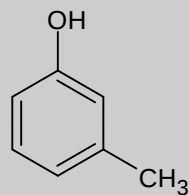
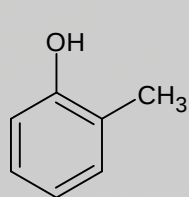


Fenole

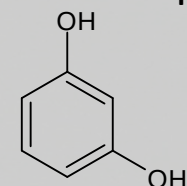
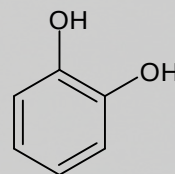


fenol



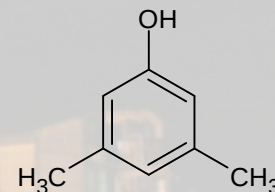
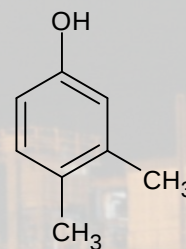
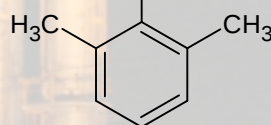
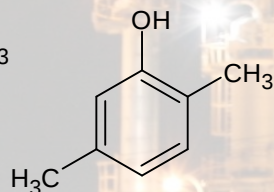
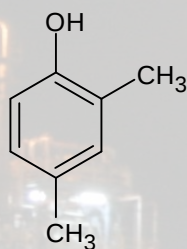
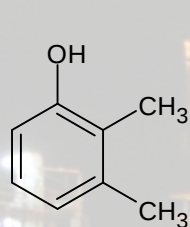
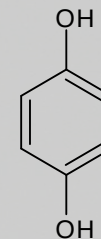
krezole

pirokatechina

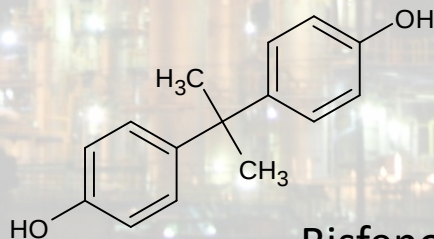


rezorcyna

hydrochinon



ksylenole



Bisfenol A (dian)

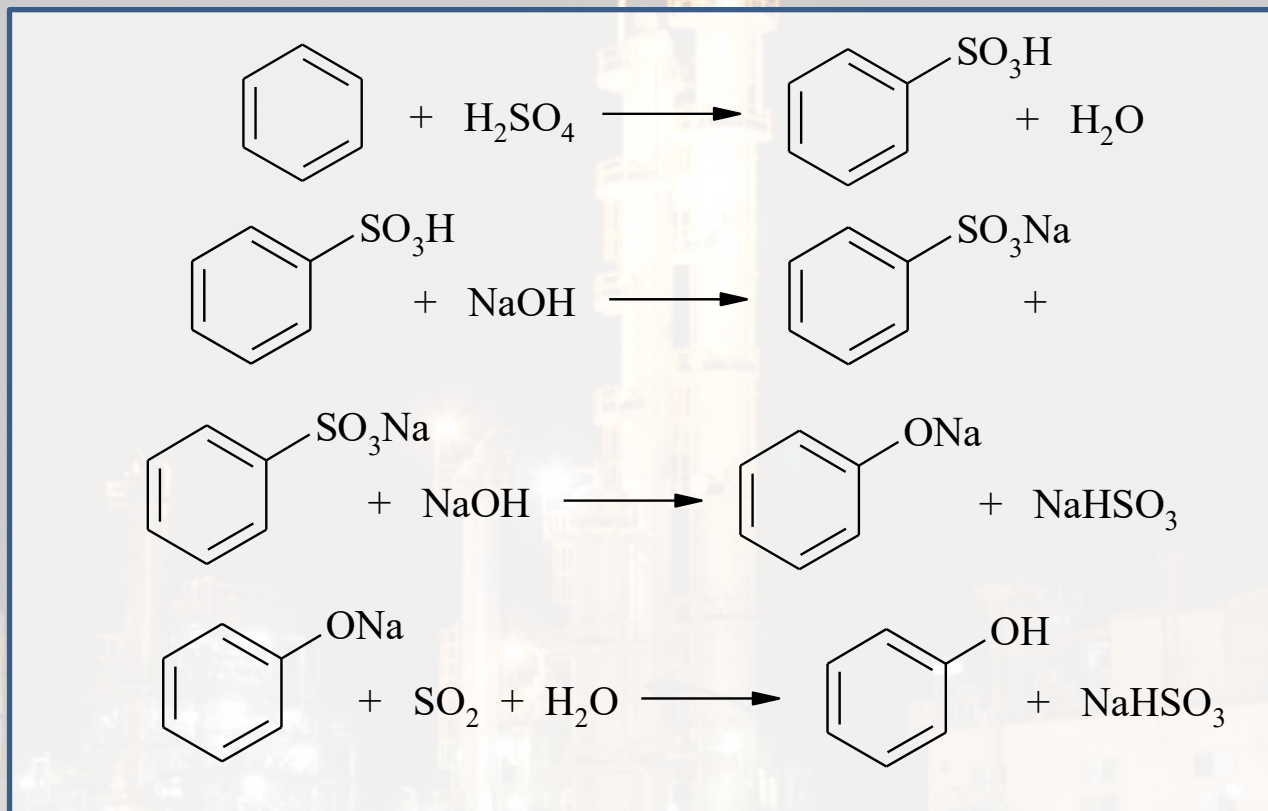
FENOL

Fenol (hydroksybenzen, zwany dawniej kwasem karbolowym) w postaci oczyszczonej ma postać bezbarwnych kryształów o charakterystycznym, ostrym zapachu, o temperaturze topnienia 41°C i temperaturze wrzenia 182°C . Przy dłuższym przechowywaniu, zwłaszcza na świetle przybiera różowe zabarwienie. Wykazuje działanie antyseptyczne (ma zdolność koagulowania białka), co zostało wykorzystane w lecznictwie pod koniec XIX w.

Fenol jest silnie trujący. Ma wyjątkową dużą zdolność dyfuzji przez skórę – 1 g fenolu przyjęty na świeżą ranę może spowodować śmierć. Obok oparzeń skóry, po wniknięciu do wnętrza organizmu atakuje układ nerwowy, trawienny i krążenia. Zatrucie może wywołać również mgła fenolowa tworząca się przy skraplaniu par fenolu w zimnym powietrzu. Pary fenolu tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe w zakresie stężeń 0,3-2,3% obj.

METODY OTRZYMYWANIA FENOLU

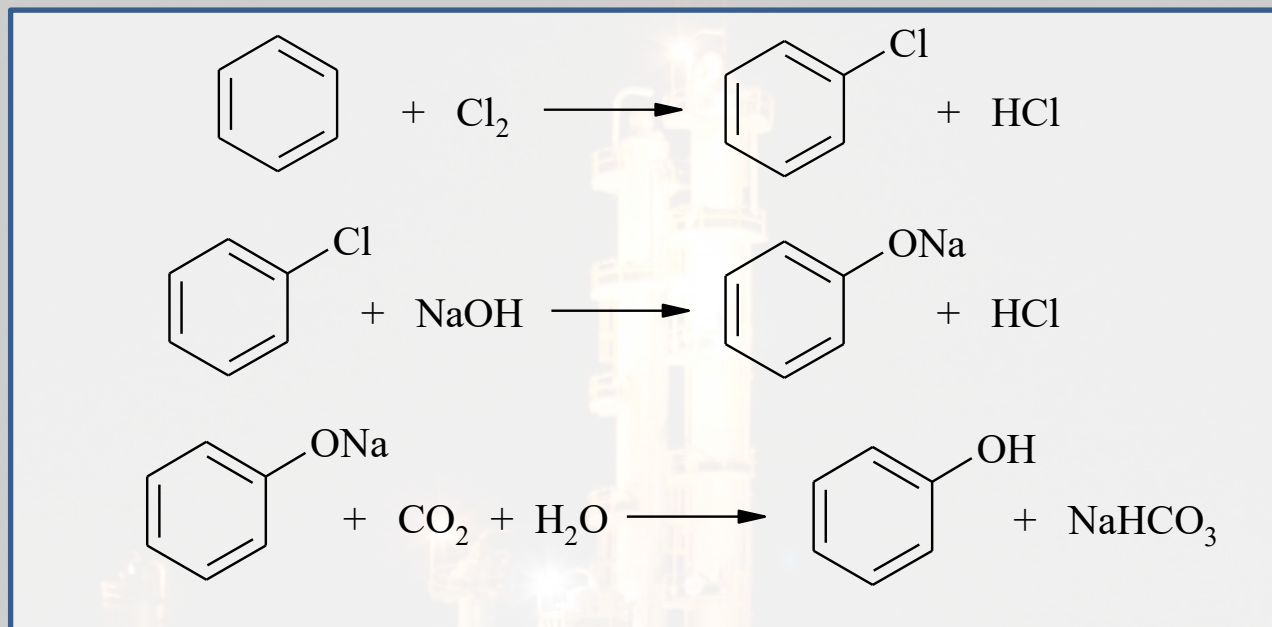
Metoda sulfonacyjna (BASF)



Wydajność fenolu wynosi 85-90%.

Wadą procesu jest otrzymywanie dużej ilości produktów ubocznych - Na2SO3 i Na2SO4.

Metoda chlorowa (*Dow Chemical Co*)

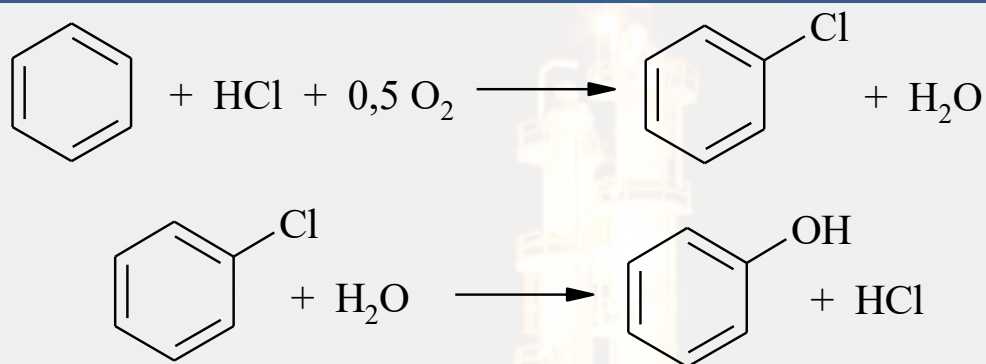


Zmydlanie chlorobenzenu za pomocą 10-15% wodnego roztworu NaOH w temperaturze $360\text{-}390^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem $25\text{-}30\text{ MPa}$.

Produkty uboczne: wielochlorobenzeny, eter difenylowy i hydroksyfenole (orto i para).

Wydajność fenolu wynosi $90\text{-}98\%$.

Metoda *Raschiga*



- ☐ katalizator - ($\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$),
- ☐ temperatura - 200-230°C,
- ☐ konwersja benzenu wynosi od 10 do 15%, selektywność 70-85%,
- ☐ hydroliza w fazie gazowej w obecności żelu krzemionkowego lub fosforanu wapnia ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$) w temperaturze 400-450°C,
- ☐ Wydajność fenolu 75-85%,
- ☐ Wada metody - duże zużycie pary wodnej i wody chłodzącej, ponadto problemy korozyjne, narzucające konieczność wykonywania aparatury ze specjalnych materiałów.

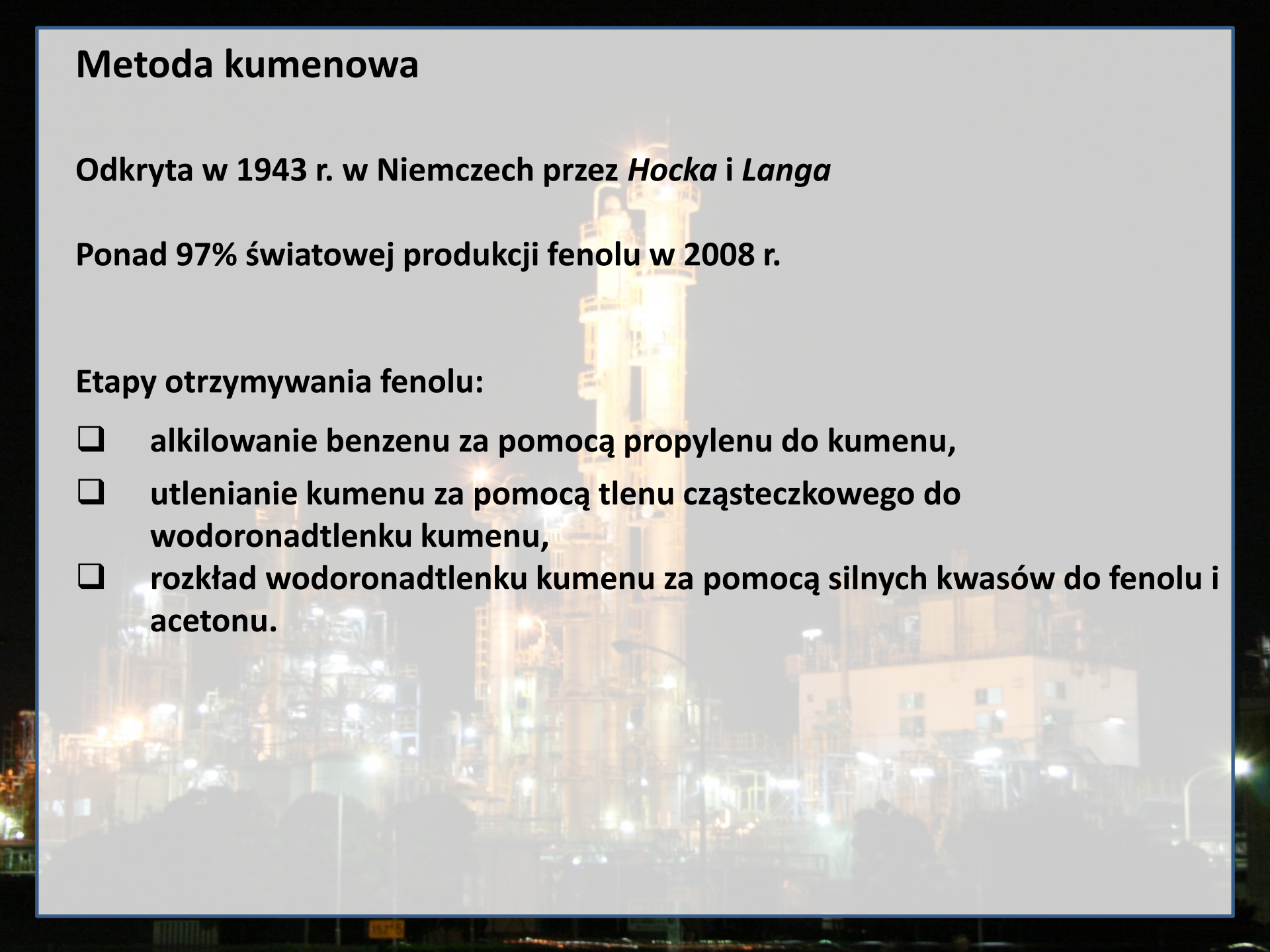
Metoda kumenowa

Odkryta w 1943 r. w Niemczech przez *Hocka* i *Langa*

Ponad 97% światowej produkcji fenolu w 2008 r.

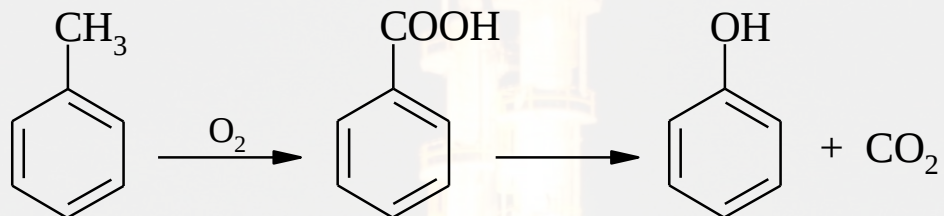
Etapy otrzymywania fenolu:

- ☐ alkilowanie benzenu za pomocą propylenu do kumenu,
- ☐ utlenianie kumenu za pomocą tlenu cząsteczkowego do wodoronadtlenku kumenu,
- ☐ rozkład wodoronadtlenku kumenu za pomocą silnych kwasów do fenolu i acetonu.

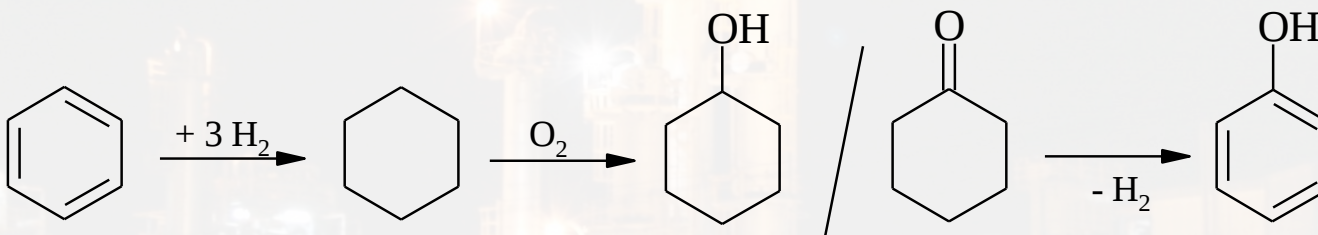


INNE METODY OTRZYMYWANIA FENOLU

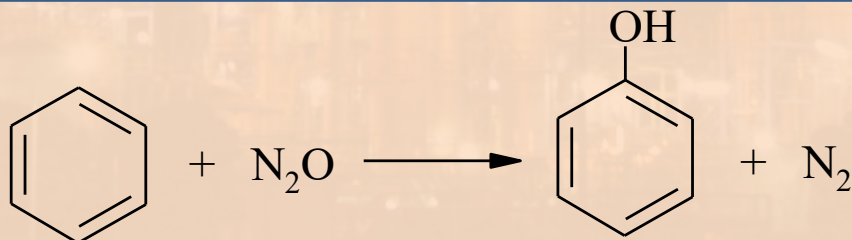
Utlenianie toluenu poprzez kwas benzoesowy (metoda *Dow*)



Z benzenu poprzez cykloheksanol/-on (*Scientific Design*)



Jednostopniowy proces z benzenu

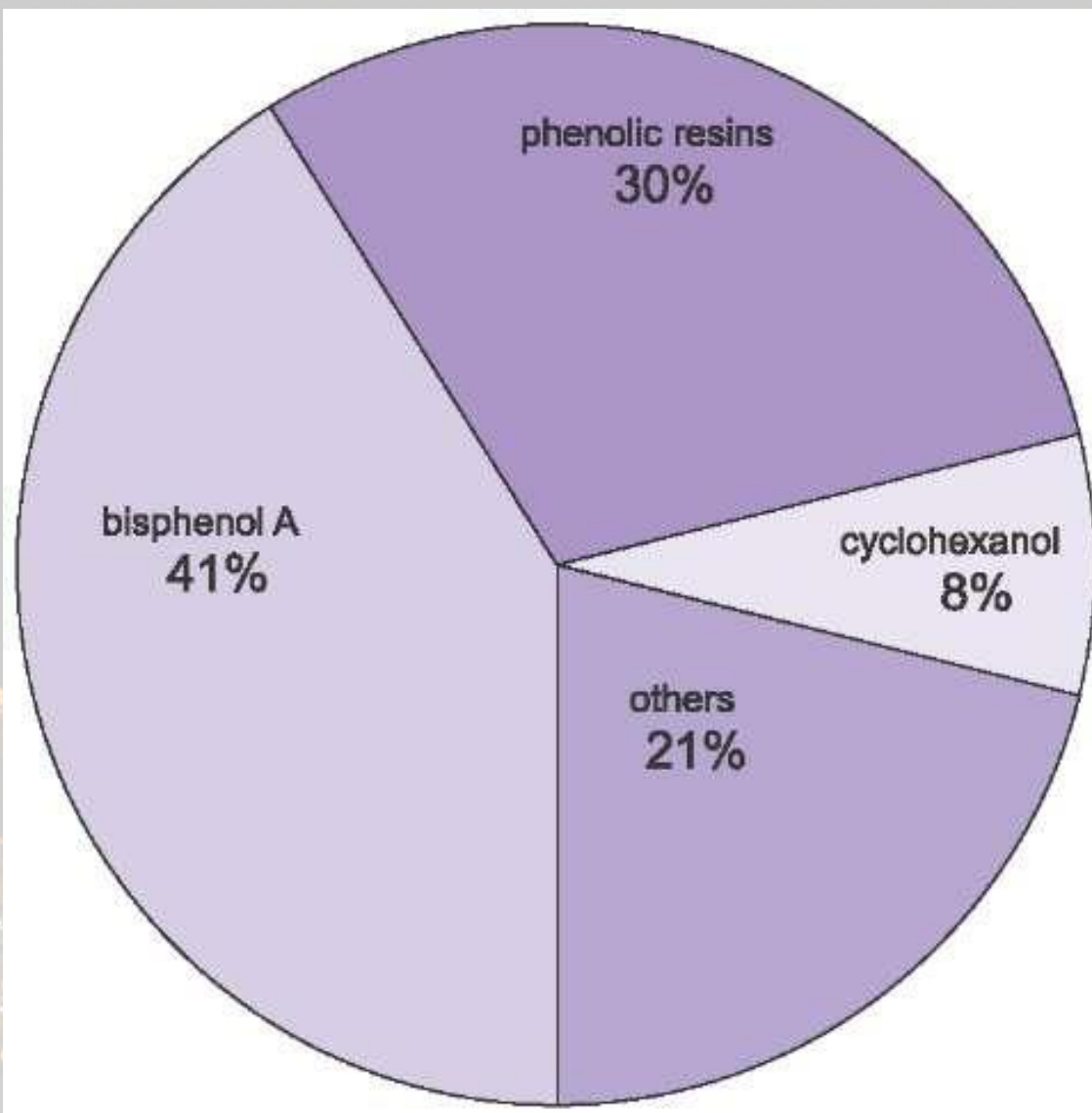


The phenol capacity was 15.65 million tonnes per annum (mtpa) in 2022 and is expected to increase at an AAGR of more than 3% during 2022-2027. In 2022, China, US, South Korea, Taiwan, and Germany are the key countries in the world accounting for over 68% of the total Phenol capacity.

<https://www.globaldata.com/store/report/phenol-market-analysis/>

Główni producenci

Company	Phenol capacity in thousands of tons per year
Ineos Phenol	1,870
Sunoco	800
Mitsui Chemicals	750
Shell	600
CEPSA Quimica	600
Polimeri Europa	480
FCFC	400
MtVernon Phenol (Sabic)	340
Kumho	330
Dow	300
Taiwan Prosperity	200
Mitsubishi Chemicals	250
Chiba Phenol	230
Georgia Gulf	230
LG Chem	200
Chang Chun PC	200
Rhodia	195
NOVAPEX	180



Rys. Struktura zużycia fenolu na świecie 2010 r

<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol.html>

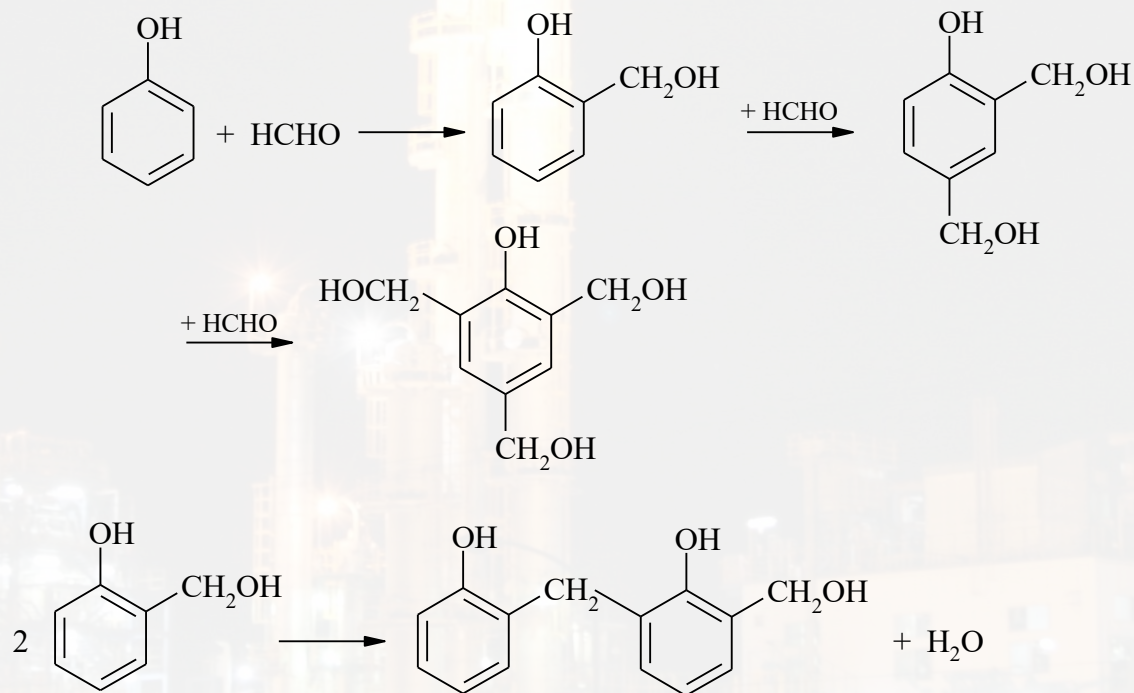


Oxidation units in which cumene hydroperoxide is produced



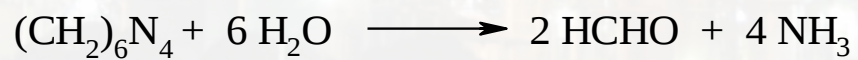
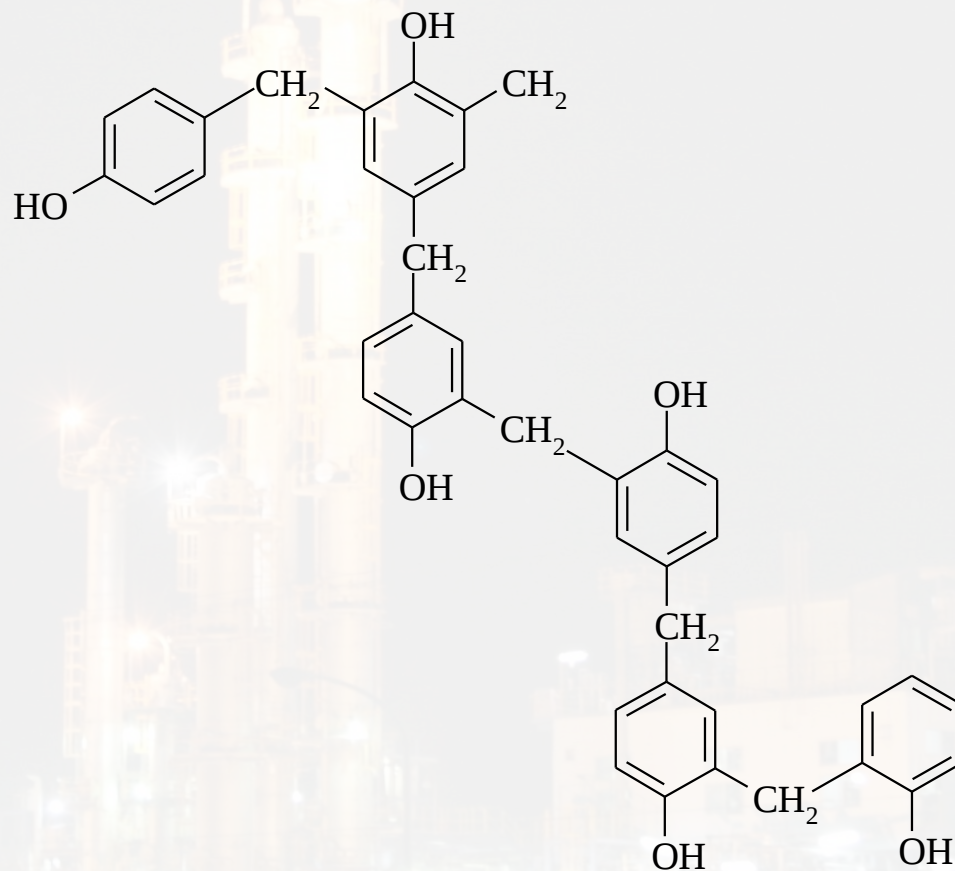
Distillation units to separate phenol and propanone

- ❑ Kondensacja fenolu z acetonem do Bisfenolu A (dianu);
- ❑ żywice fenolowe (jedna z najstarszych odmian tworzyw sztucznych; pierwszy patent w 1909 r. przez *Beakeland`a*) otrzymywane w wyniku stopniowej polikondensacji, prowadzonej w środowisku zasadowym lub kwaśnym

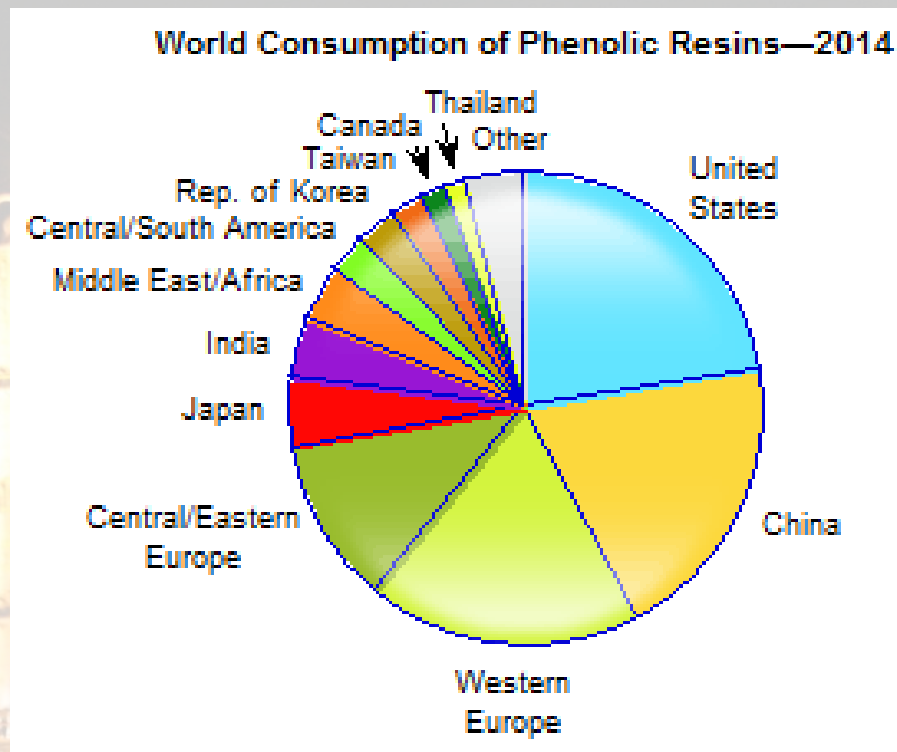


Rezole – hydroksymetylofenole z niewielką zawartością produktów dalszej reakcji o małym ciężarze cząsteczkowym.

Nowolaki (żywice nowolakowe)

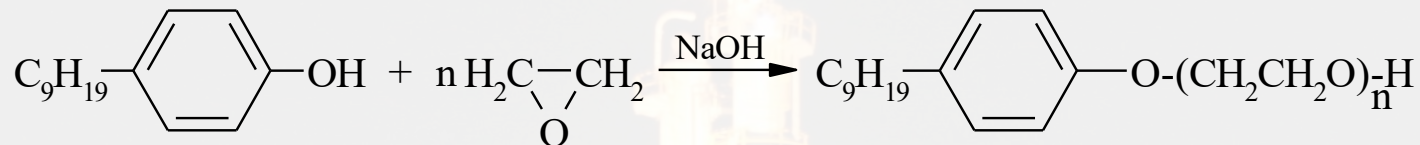


Żywice fenolowo-formaldehydowe wykorzystywane są jako kleje do drewna, laminaty, materiały izolacyjne, garbniki.

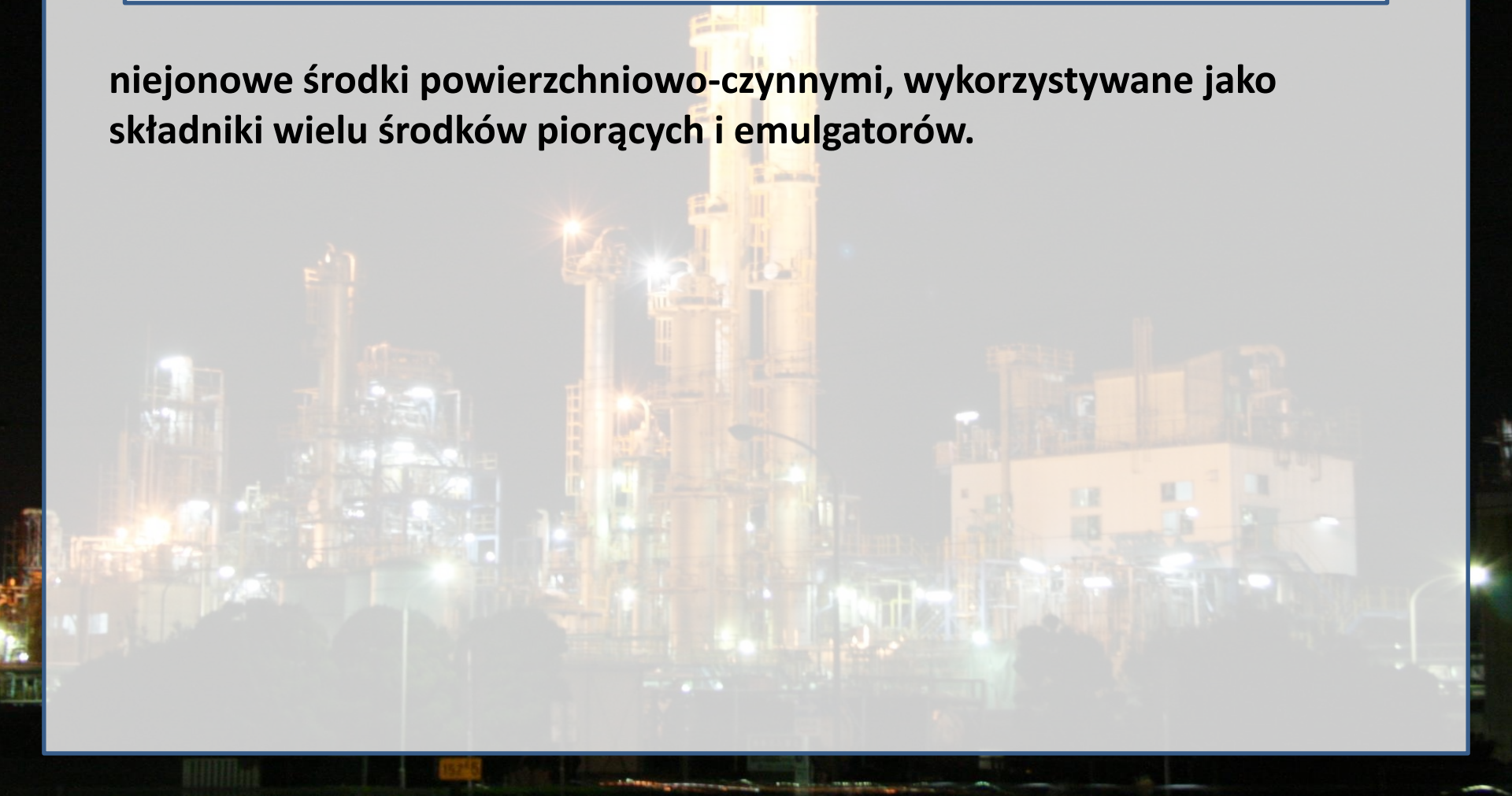


- ❑ **Alkilowania fenolu olefinami do tzw. alkilofenoli. Około 60% ich całkowitej produkcji stanowią: izooktylofenol, izononylofenol i izododecylofenol, powstające w reakcji alkilowania fenolu dimerem izobutenu oraz trimerem i tetramerem propylenu. Związki te wykorzystuje się jako dodatki do olejów smarowych, jako antyutleniacze i substancje pomocnicze w przetwórstwie kauczuków i tworzyw sztucznych.**

Alkilofenole zawierające łańcuch alkilowy C₆-C₂₀ (szczególnie C₉) poddaje się β-oksyalkilowaniu za pomocą tlenku etylenu:



niejonowe środki powierzchniowo-czynnymi, wykorzystywane jako składniki wielu środków piorących i emulgatorów.

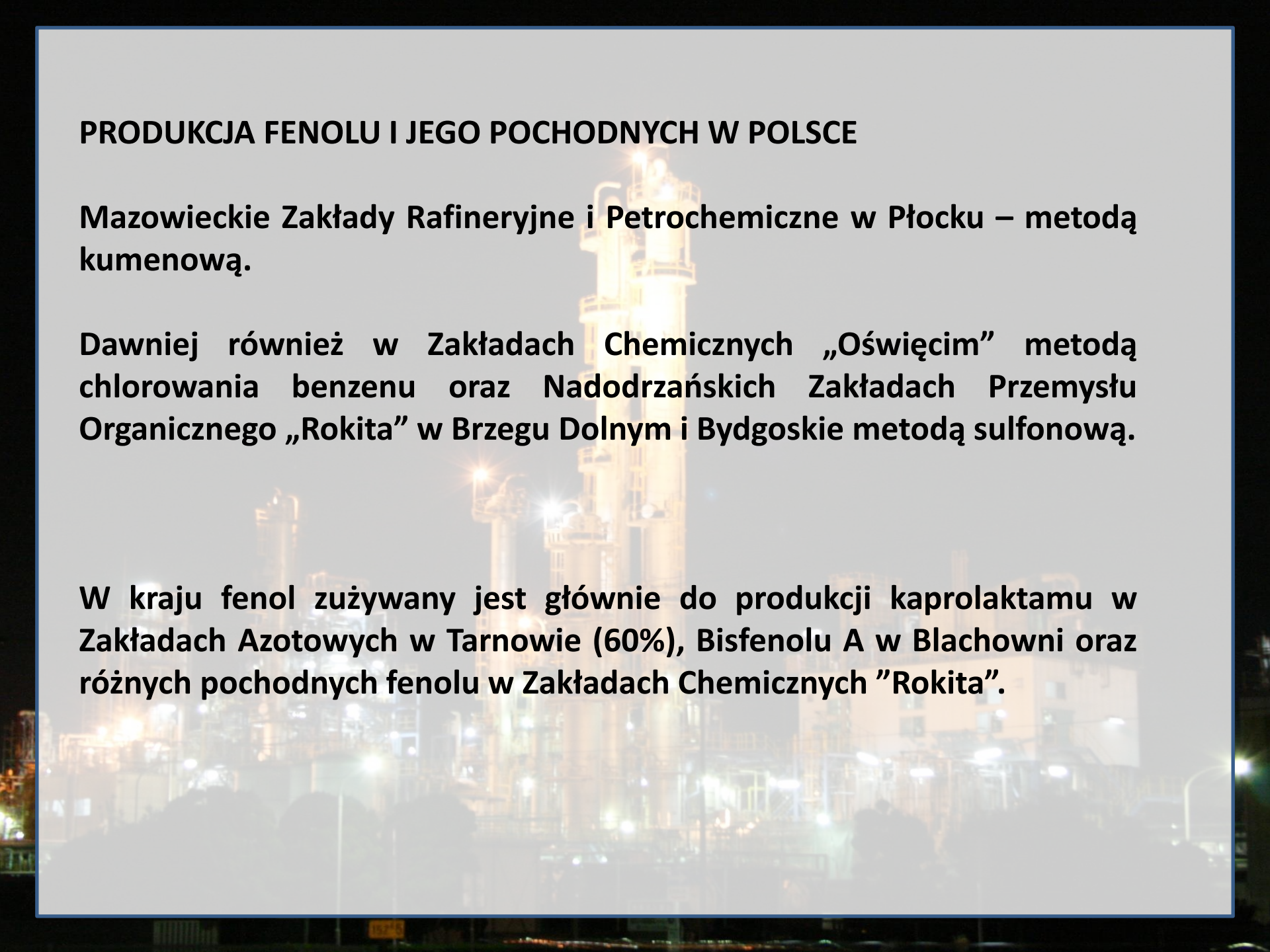


PRODUKCJA FENOLU I JEGO POCHODNYCH W POLSCE

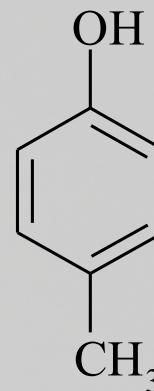
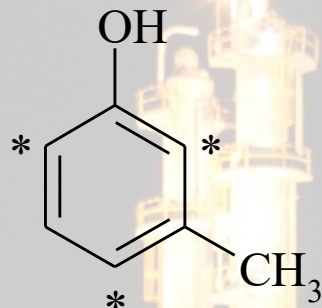
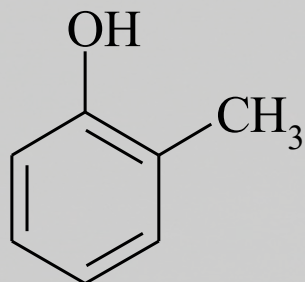
Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne w Płocku – metodą kumenową.

Dawniej również w Zakładach Chemicznych „Oświęcim” metodą chlorowania benzenu oraz Nadodrzańskich Zakładach Przemysłu Organicznego „Rokita” w Brzegu Dolnym i Bydgoskie metodą sulfonową.

W kraju fenol zużywany jest głównie do produkcji kaprolaktamu w Zakładach Azotowych w Tarnowie (60%), Bisfenolu A w Blachowni oraz różnych pochodnych fenolu w Zakładach Chemicznych „Rokita”.



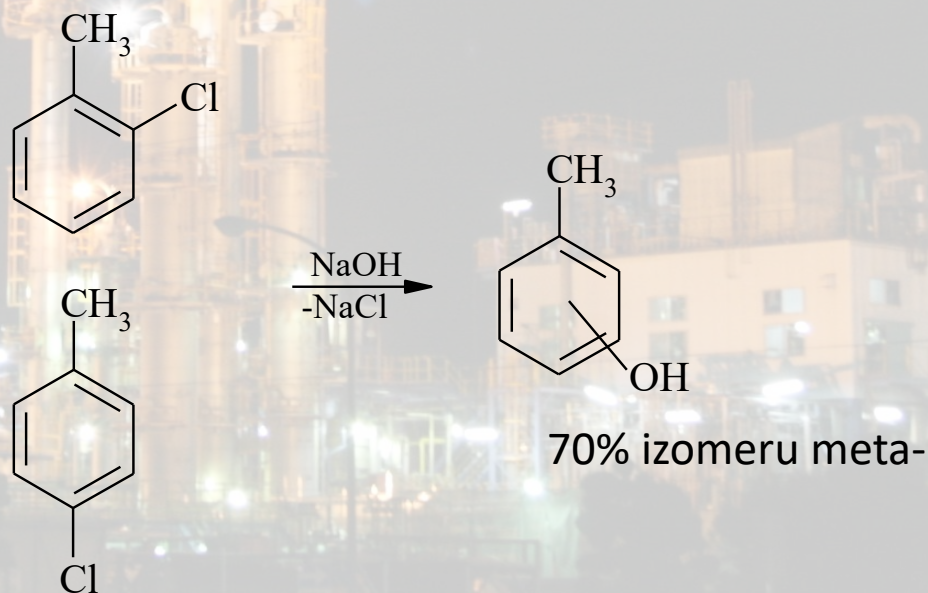
KREZOLE



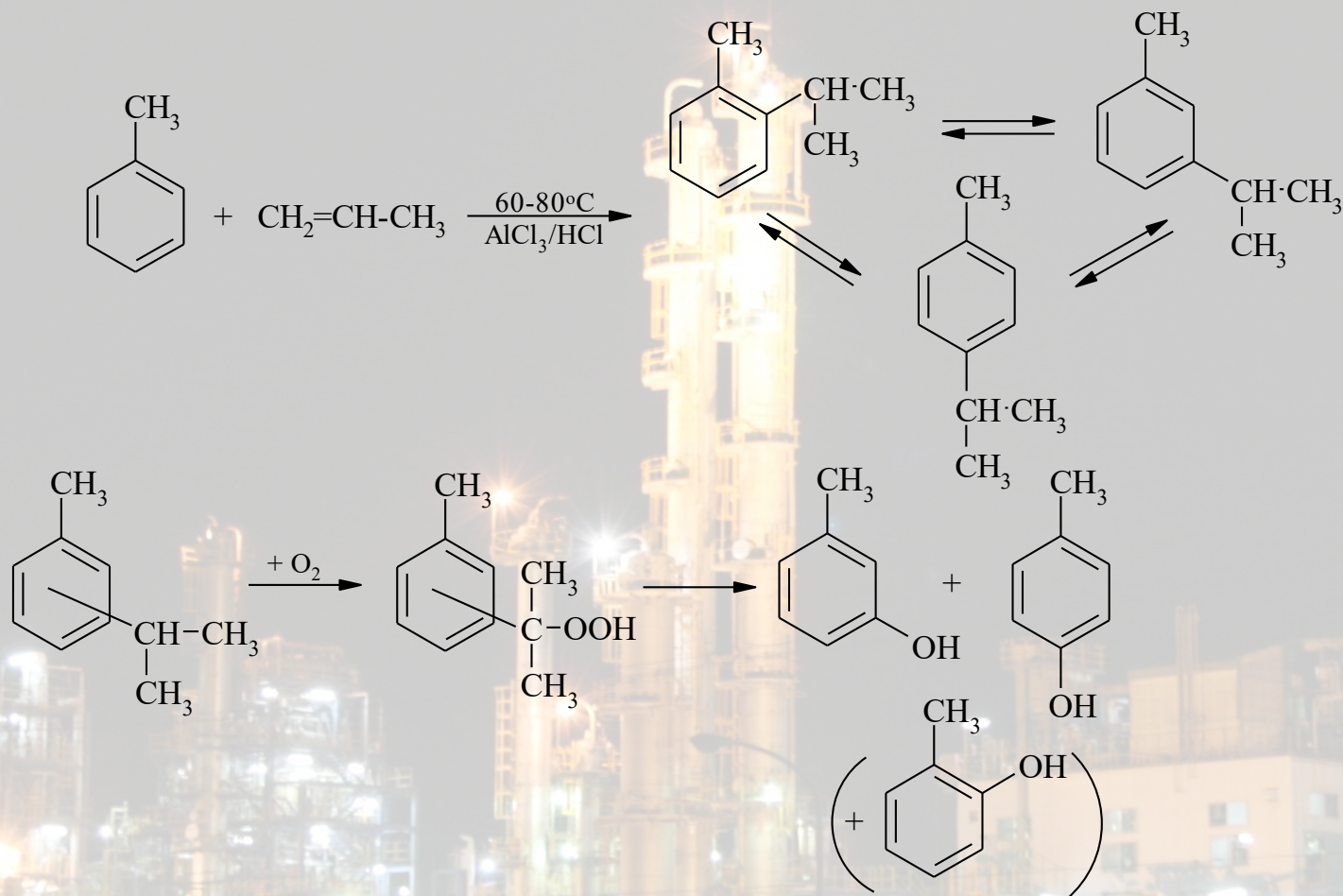
	<i>o</i> -krezol	<i>m</i> -krezol	<i>p</i> -krezol
Temperatura topnienia, °C	31	12	35
Temperatura wrzenia, °C	191	202,5	202

OTRZYMYWANIE KREZOLI

- *o*-, *m*-, *p*-Krezole otrzymuje się przy przeróbce smoły węglowej z oleju karbolowego.
- Krezole wydzielane są także z ekstraktów alkalicznych produktów krakowania frakcji naftowych (w USA). W ten sposób otrzymuje się głównie *m*- i *p*-krezol.
- Z *o*- i *p*-chlorotoluenu przez hydrolizę alkaliczną (360-390°C, 28-30 MPa).

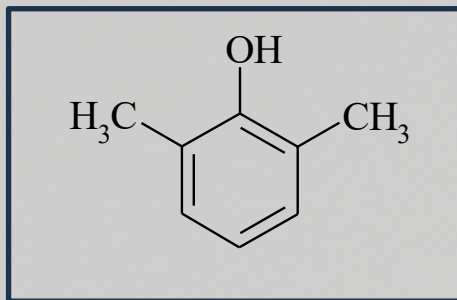


- Propylowanie toluenu do cymenu (głównie *p*- i *m*-, z oddzieleniem *o*-)

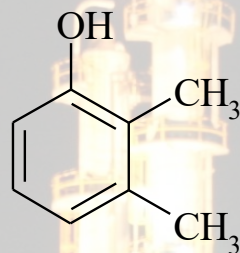


- Sulfonowanie toluenu i hydroliza w stopie kwasu toluenosulfonowego daje głównie *o*-krezol

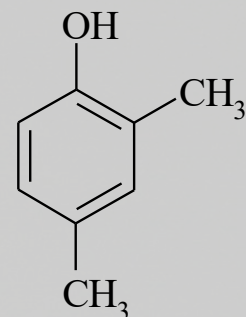
KSYLENOLE



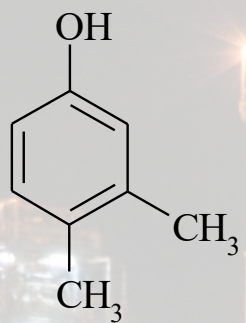
2,6-ksylenol



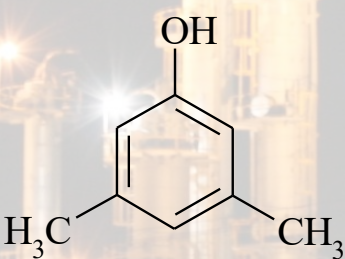
2,3-ksylenol



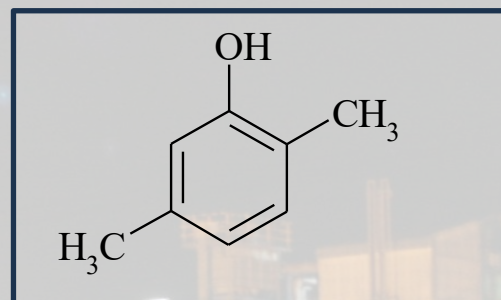
2,4-ksylenol



3,4-ksylenol



3,5-ksylenol

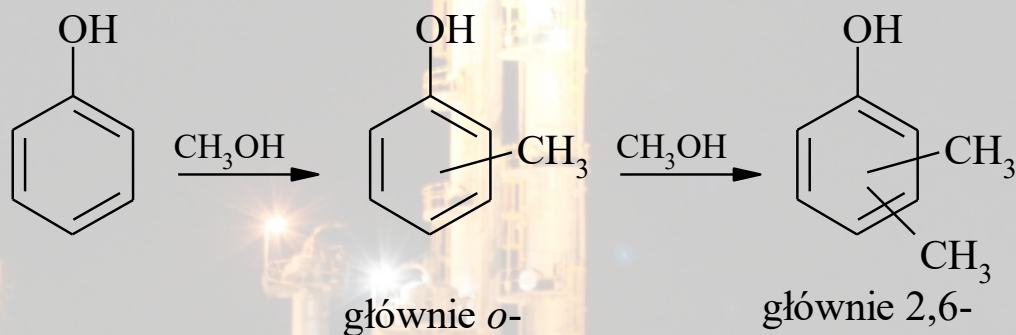


2,5-ksylenol

Największe znaczenie przemysłowe mają 2,6- i 3,5-ksylenole.

METODY OTRZYMYWANIA 2,6-KSYLENOLU

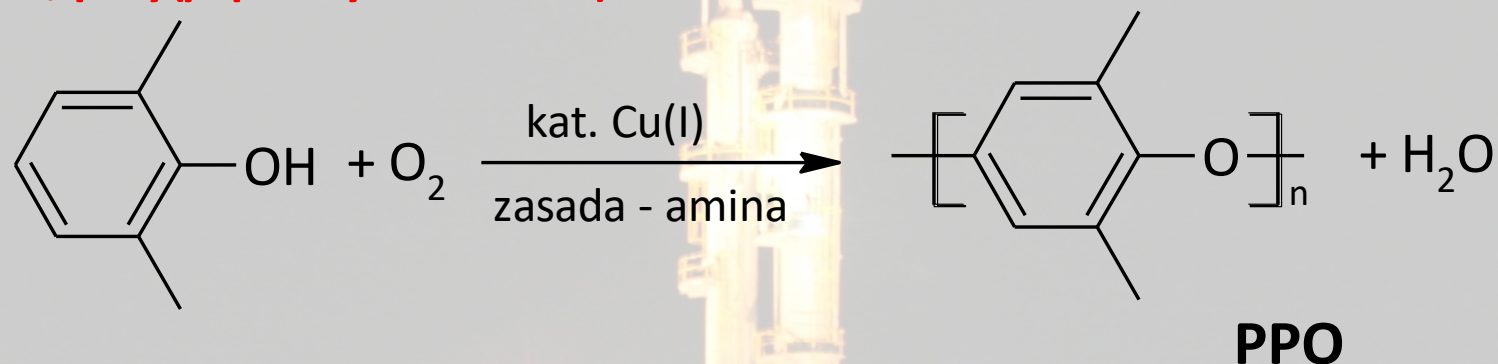
2,6-Ksylenol otrzymuje się przez metylowanie fenolu CH_3OH .



Proces prowadzony jest w obecności $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zmodyfikowanego różnymi alkaliarni, np. LiOH , NaOH i KOH w temperaturze $220\text{-}280^\circ\text{C}$

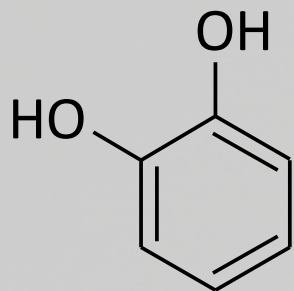
ZASTOSOWANIE 2,6-KSYLENOLU

Do produkcji poli(tlenku p-fenyłu) (PPO, Poly(*p*-phenylene oxide) (PPO)
lub PPE, poly(*p*-phenylene ether)

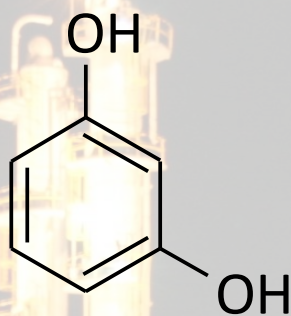


- Wirniki pomp, stryskiwacze do wody, zbiorniki chłodzące
- Obudowy małych urządzeń, obudowy głośników
- Panele instrumentów, drukarki, panele komputerowe
- Elementy samochodowe,
- Złącza kabli, gniazda żarówek
- Kratki wentylacyjne,
- Zawory do automatów sprzedających napoje

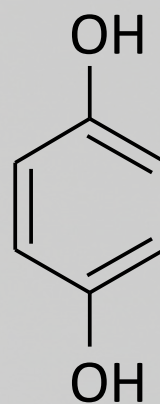
DIHYDROKSYBENZENY



pirokatechina



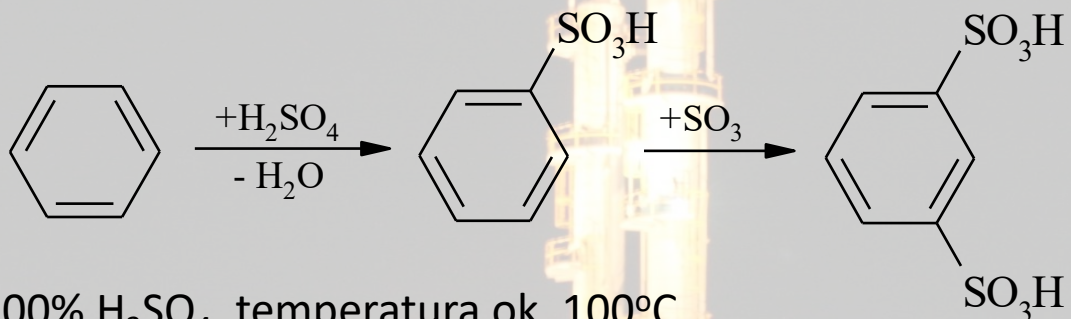
rezorcyna



hydrochinon

REZORCYNA

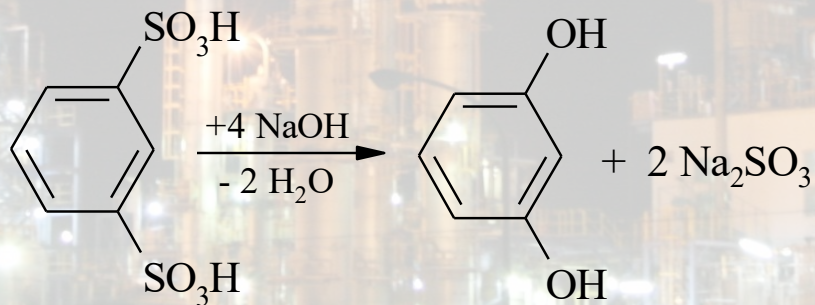
Metoda sulfonacyjna



I etap - 100% H_2SO_4 , temperatura ok. 100°C

II etap - 65% oleum; temperatura $80\text{--}85^\circ\text{C}$.

W nowszej metodzie - SO_3 , temperatura $140\text{--}160^\circ\text{C}$.

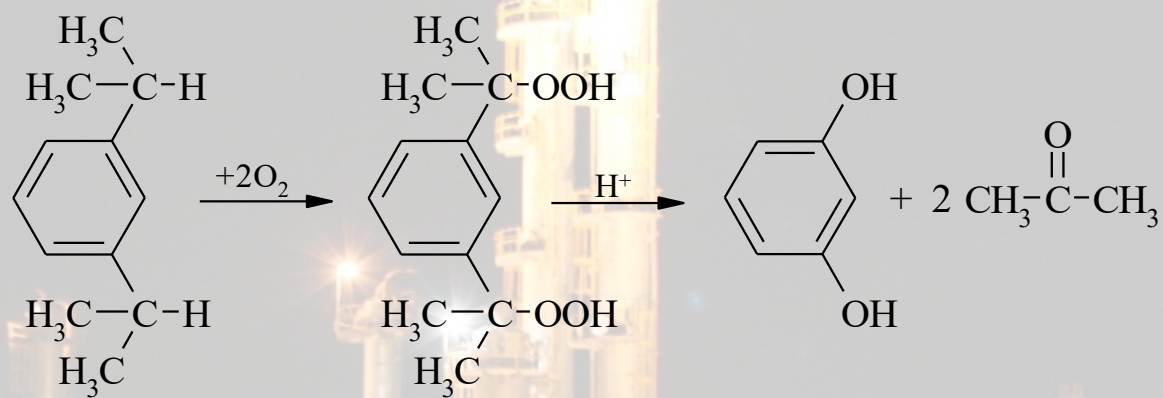


temperatura ok. 300°C .

Selektywność - 82% (w przeliczeniu na benzen).

REZORCYNA - otrzymywanie

Metoda Hocka



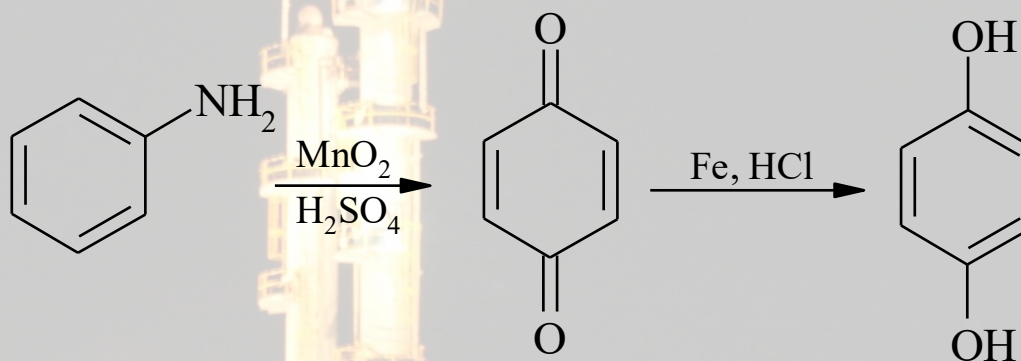
REZORCZYNA - zastosowanie

Żywice rezorcynowe stosuje się do:

- wyrobu kitów i klejów utwardzalnych oraz tłoczyw - przedmioty o dużych wymiarach, utwardzane w niskich temperaturach pod niewielkimi ciśnieniami.
- Rezorcyna jest też stosowana do wyrobu barwników wrażliwych na temperaturę, służących do wyrobu papieru telefaksowego.
- w lecznictwie - środek przeciw egzemie
- do produkcji materiałów wybuchowych i herbicydów.

HYDROHINON - otrzymywanie

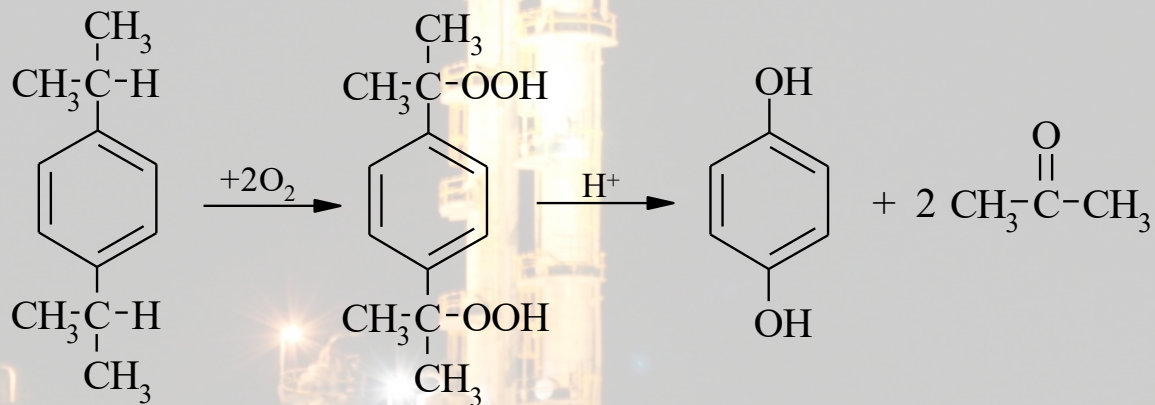
Utlenianie aniliny



Wydajność procesu wynosi 60-70% (w przeliczeniu na anilinę).

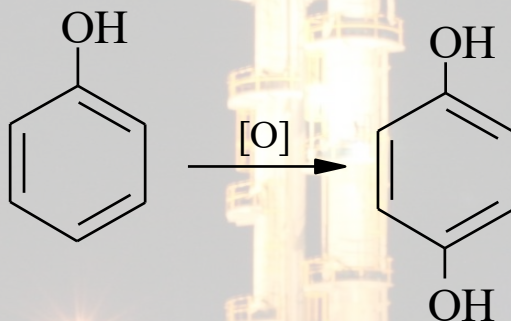
HYDROHINON - otrzymywanie

Metoda Hocka



HYDROHINON - otrzymywanie

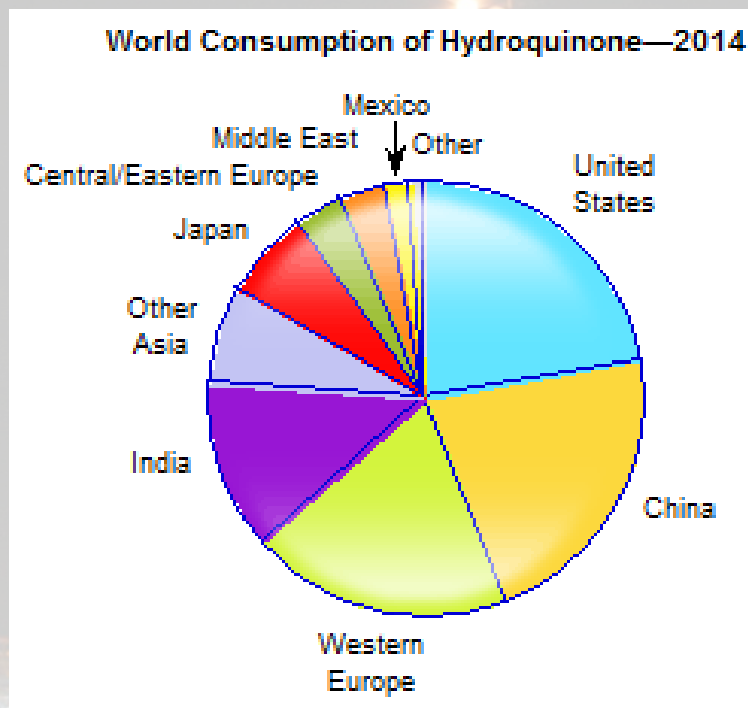
Utlenianie fenolu



Czynniki utleniające:

- 1) w procesie *Rhône-Poulenc* – kwas nadmrowkowy lub mieszanina H_2O_2 z kwasem karboksylowym w środowisku H_3PO_4 lub HClO_4 w temperaturze 90°C , przy konwersji fenolu 10%. Selektowność przereagowania dihydroksybenenów wynosi 85-95%,
- 2) 60% H_2O_2 w obecności niewielkich ilości soli Fe, Co jako inicjatorów. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C przy konwersji fenolu 20%. Całkowita selektywność procesu wynosi 90%.

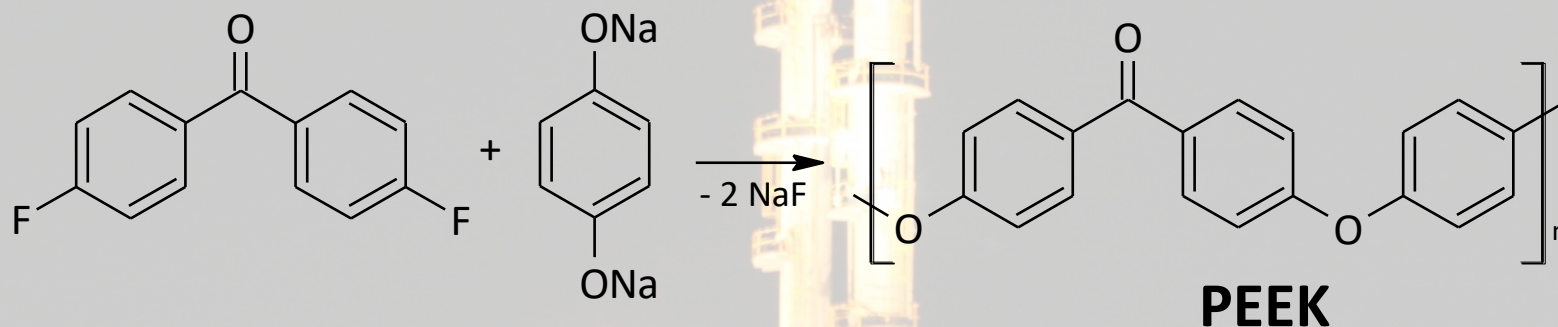
HYDROHINON - zastosowanie



- ☐ wywoływacz w fotografii,
- ☐ inhibitor w reakcjach polimeryzacji i utleniania (antyutleniacz)
- ☐ półprodukt barwnikarski.

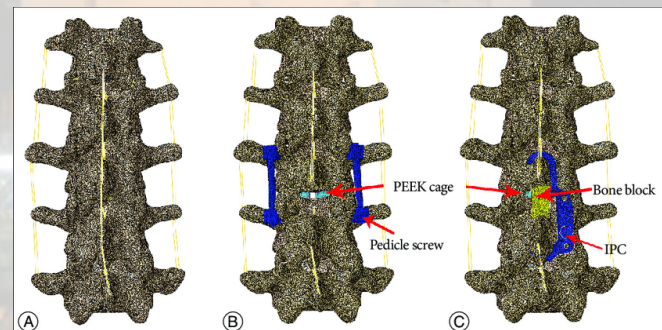
HYDROCHINON - zastosowanie

Substrat do otrzymywania PEEK (poli(eteroeteroketon))



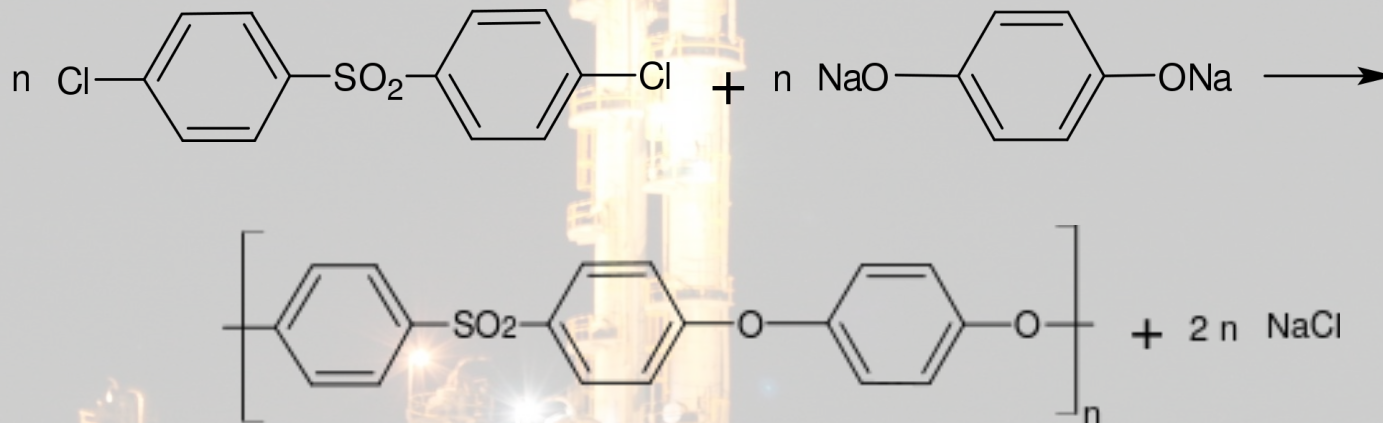
- ☐ elementy maszyn i urządzeń poddanych jednocześnie dużym obciążeniom mechanicznym, chemicznym i termicznym.
- ☐ uszczelki, amortyzatory,
- ☐ elementy urządzeń analitycznych i aparatów do dializy,
- ☐ izolacje termiczne i elektryczne urządzenia,
- ☐ elementy rotorów i zaworów,
- ☐ prowadnice łańcuchów, koła zębate
- ☐ inne elementy pracujące w trudnych warunkach.

☐ Implanty kręgosłupa



HYDROCHINON - zastosowanie

Polietersulfony (PES)



PES to sztywne i odporne termicznie materiały o wielu zastosowaniach.

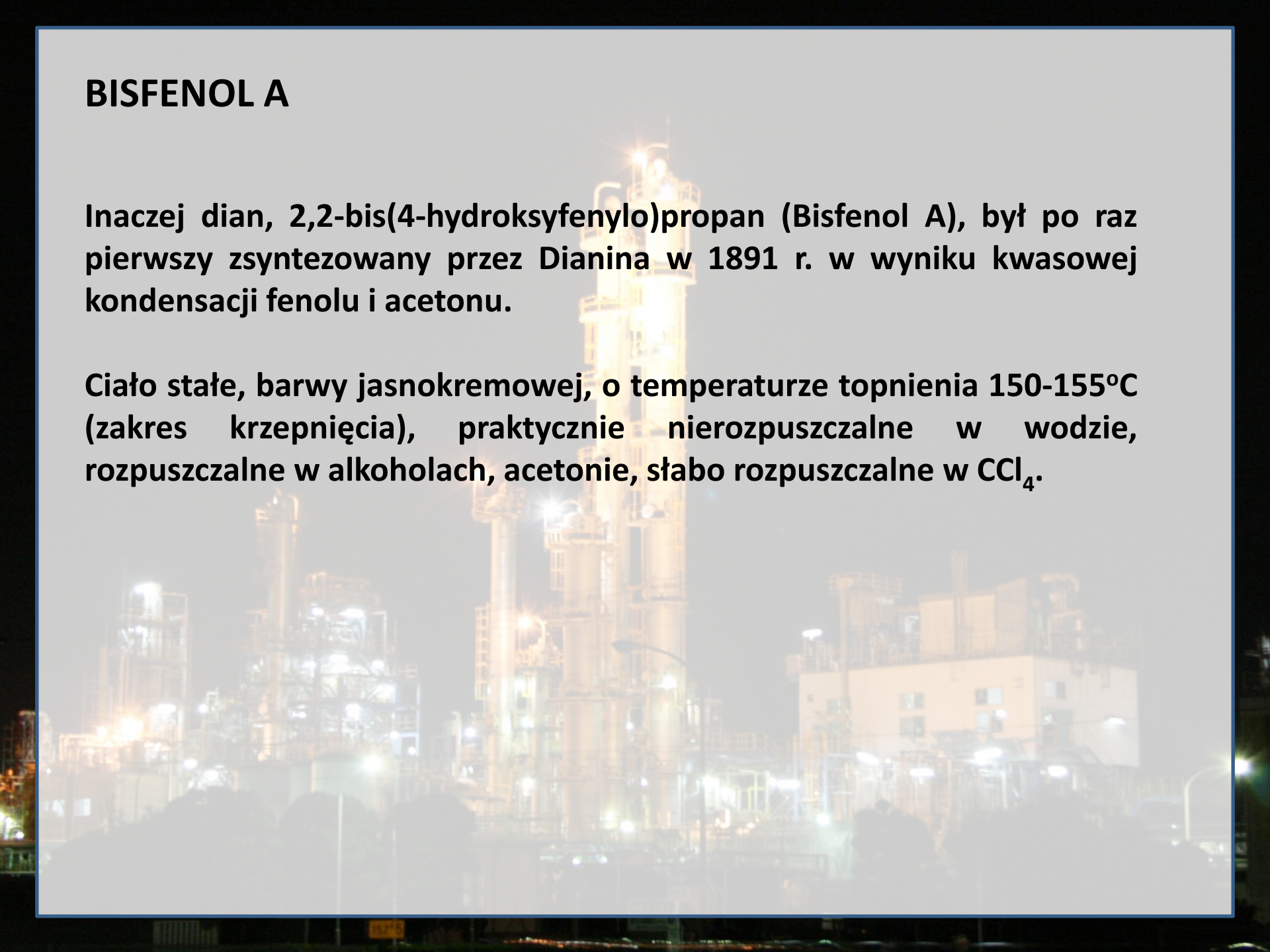
Bisfenol A



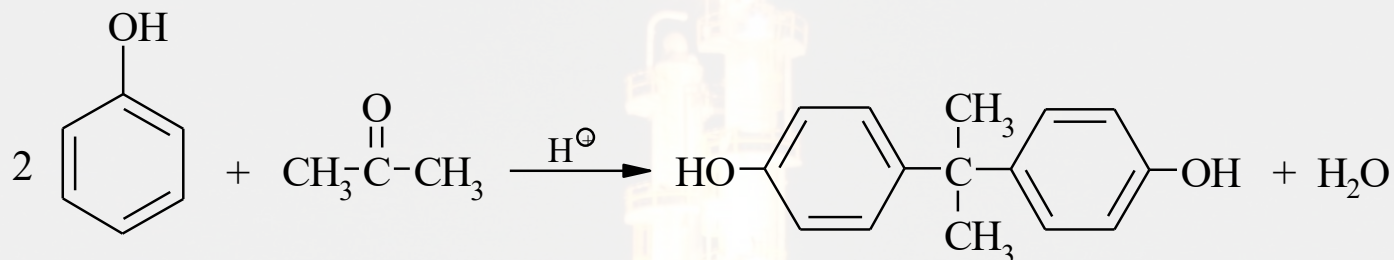
BISFENOL A

Inaczej dian, 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan (Bisfenol A), był po raz pierwszy zsyntezowany przez Dianina w 1891 r. w wyniku kwasowej kondensacji fenolu i acetonu.

Ciało stałe, barwy jasnokremowej, o temperaturze topnienia 150-155°C (zakres krzepnięcia), praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholach, acetonie, słabo rozpuszczalne w CCl_4 .



OTRZYMYWANIE DIANU



Katalizatory:

- ☐ Ok. 70% kwas siarkowy (pierwsze instalacje),
- ☐ stężony kwas solny (metoda dominująca do początku lat 1980-tych),
- ☐ **silnie kwaśne żywice jonowymienne (sulfonowany kopolimer polistyrenowo-diwinylbenzenowy), (pierwsza technologia – Union Carbide)**
- ☐ BF₃, AlCl₃, COCl₂, P₂O₅
- ☐ mieszaniny kwasu octowego z kwasem siarkowym.

Reakcja kondensacji fenolu z acetonem przyspieszana jest przez dodatek katalitycznych ilości związków siarki, takich jak merkaptany (tiole), kwas tioglikolowy, tiofenole, kwasy tioalkilosulfonowe.

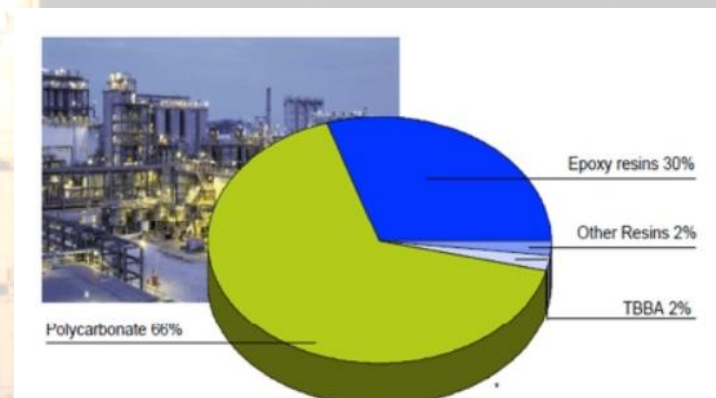
PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE BISFENOLU A

The Total Addressable Market (TAM) for Bisphenol-A (BPA) had a share of 7,082 metric tons in 2022. It is expected to reach 12,169 metric tons by 2031, growing at a CAGR of 6.2% during the forecast period (2022-2031).

<https://straitsresearch.com/report/bisphenol-a-market>

Główne kierunki wykorzystania

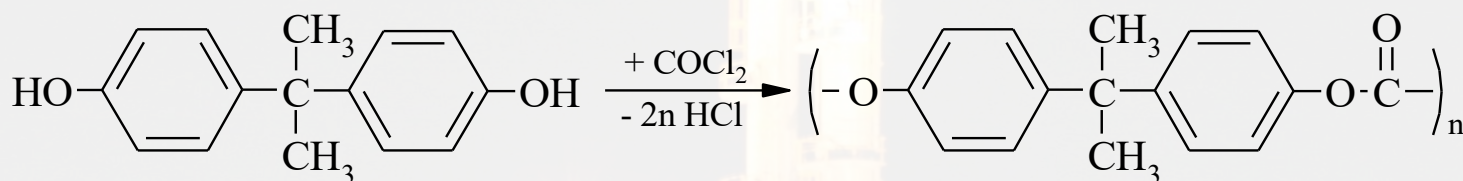
- ☐ produkcja żywic poliwęglanowych
- ☐ produkcja żywic epoksydowych.



W Polsce żywice epoksydowe produkowane są pod nazwą handlową *epidian* w Zakładach Chemicznych "Organika-Sarzyna" w Nowej Sarzynie.

PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE POLIWĘGLANÓW

Poliwęglany otrzymuje się głównie w wyniku: międzyfazowej polikondensacji, polikondensacji w roztworze w obecności kwaśnych akceptorów (np. pirydyny), lub w wyniku reakcji transestryfikacji.

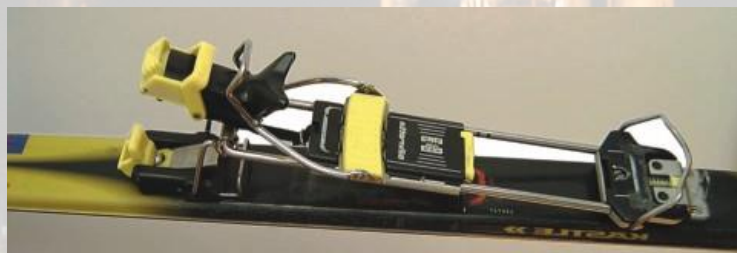


The polycarbonate industry capacity was 7.59 million tonnes per annum (mtpa) in 2022 and is expected to increase at an AAGR of more than 5% during 2022-2027.

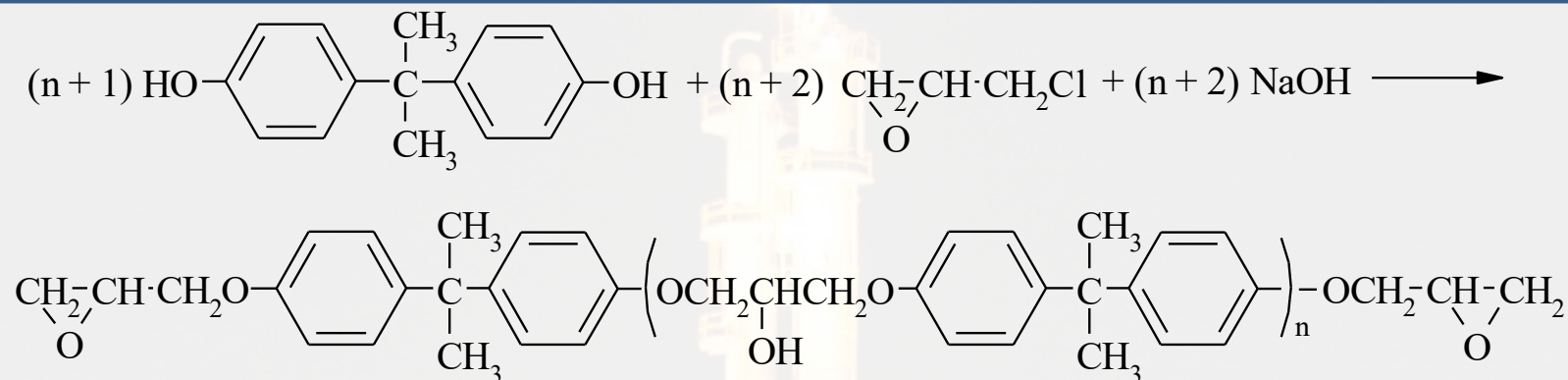
<https://www.globaldata.com/store/report/polycarbonate-market-analysis/>

Zastosowanie poliwęglanów:

- ☐ części maszyn i aparatów elektrycznych,
- ☐ folie elektroizolacyjne,
- ☐ szyby kuloodporne,
- ☐ wyroby odporne na wrzącą wodę i sterylizację (części aparatury medycznej, naczynia stołowe), kształtki o dużej wytrzymałości (np. wiązania nart).
- ☐ dyski optyczne – *compact discs* (CD) i *digital versatile discs* (DVD).



Żywiec epoksydowe otrzymuje się głównie w wyniku kondensacji dianu z epichlorohydyną

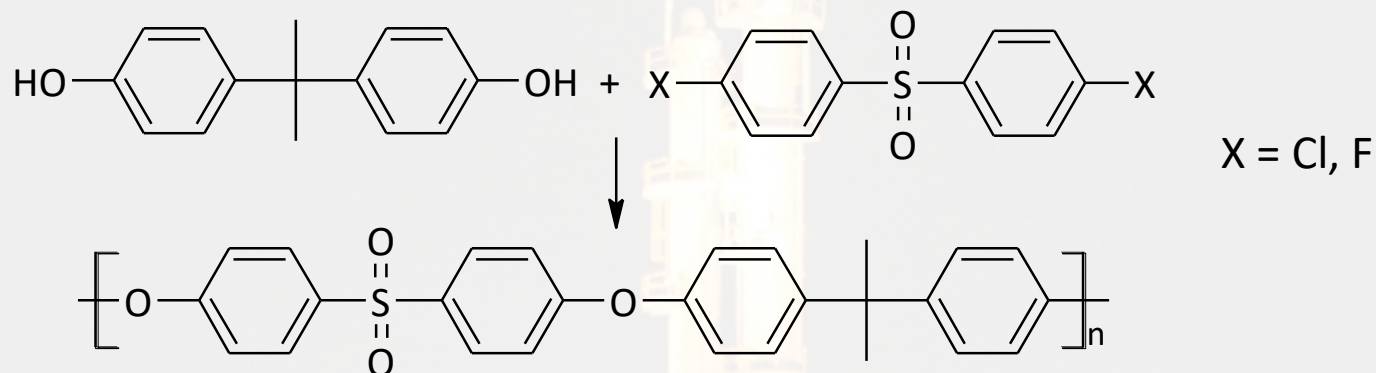


Żywiec epoksydowe stosuje się:

- ☐ w produkcji klejów oraz lakierów,
- ☐ jako żywice lane (do odlewania i impregnacji), laminaty itp.
- ☐ do nienasyconych żywic poliestrowych tzw. żywic winylowych



POLISULFON – PSU



- ❑ do wykonywania elementów mocno obciążonych mechanicznie, termicznie oraz elektrycznie – w elektronice i elektrotechnice, medycynie, przemyśle spożywczym i chemicznym,
- ❑ w budowie maszyn, urządzeń i pojazdów,
- ❑ wyposażenie laboratoriów.
- ❑ Zakres stosowania od -100 do +200 °C