

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

Utlenianie

W technologii organicznej, inaczej niż w chemii nieorganicznej, utlenianie nie jest utożsamiane ze zwiększaniem stopnia utlenienia substratu. Jest ono procesem jednostkowym, w którym następuje zwiększanie ilości atomów tlenu w cząsteczkach związków. Do procesów utleniania zaliczamy także niektóre reakcje, w których wprawdzie nie jest wprowadzany tlen, ale proces przebiega przy zastosowaniu tlenu lub substancji utleniającej. Wiele przemysłowych procesów, które formalnie są utlenianiem, np. nitrowanie, sulfonowanie, odwodornienie, nie jest, z kolei, zaliczane do utleniania jako procesu jednostkowego.

W przemysłowych procesach utleniania otrzymuje się wiele ważnych produktów organicznych, między innymi: tlenek etylenu, fenol i aceton, aldehyd, bezwodnik i kwas octowy, bezwodniki ftalowy i maleinowy, cykloheksanol, tlenek etylenu i propylenu, cykloheksanon i kwas adypinowy, kwas tereftalowy i jego ester dimetylowy, kwas akrylowy i akrylonitryl.

W przemysłowych procesach utleniania następuje częściowe utlenienie związków organicznych. Pełne utlenianie (tj. spalanie) jest niepożądane, ponieważ ogranicza wydajność celowego produktu i utrudnia kontrolę wydzielającego się ciepła.

Procesy utleniania można pogrupować następująco:

- utlenianie bez rozerwania wiązania węgiel-węgiel, np.: utlenianie alkanów do alkoholi, alkenów do oksiranów, czy aldehydów do kwasów;
- utlenianie z rozerwaniem wiązania węgiel-węgiel, tzw. destrukcyjne, np.: utlenianie alkanów do mieszanin kwasów, benzenu do bezwodnika maleinowego, naftalenu do bezwodnika ftalowego;
- utlenianie polegające na łączeniu cząsteczek różnych związków z wytworzeniem wiązań węgiel-heteroatom, np.: utleniająca amonoliza (amonoutlenianie) metanu do cyjanowodoru, lub propylenu do akrylonitrylu, utleniające acetylowanie (oksyacetylowanie) etylenu do octanu winylu.

Procesy utleniania prowadzi się w przemyśle stosując następujące środki utleniające:

- powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen,
- tlen gazowy (obecnie najchętniej stosowany),

- kwas azotowy 50-55% (w produkcji kwasu adypinowego),
- tetratlenek diazotu, N_2O_4 (stosowany wyjątkowo ze względu na zagrożenie wybuchem),
- nadtlenuk wodoru, H_2O_2 ,
- nadtlenuki organiczne (np. nadtlenuk etylobenzenu lub izobutanu).

Utleniacze typu tlenek manganu(IV), manganian(VII) potasu, tlenek chromu(VI), dichromian(VI) sodu, chlorany(II), chlorany(V) w skali przemysłowej stosuje się w ograniczonym stopniu ze względu na zagrożenie dla środowiska, a także wysoką cenę.

Procesy utleniania można prowadzić bez udziału katalizatora. Częściej jednak procesy utleniania zachodzą wobec odpowiednich katalizatorów.

Katalizatory utleniania stosuje się najczęściej w postaci złoża stacjonarnego, rozproszone w medium reakcyjnym w formie zawiesiny lub złoża fluidalnego. Na skalę wielkoprzemysłową rzadziej stosuje się homogeniczne układy katalityczne, tj., rozpuszczone w środowisku reakcji.

Wszystkie reakcje utleniania są silnie egzotermiczne, co wymaga stosowania rozwiązań aparaturowych zapewniających szybkie i skuteczne odprowadzanie ciepła.

Przemysłowe procesy utleniania można traktować jako półspalanie. Konieczne jest zatem zapewnienie odpowiedniej selektywności procesu. Cel ten najczęściej osiąga się przez obniżenie stopnia konwersji reagentów przy jednokrotnym przejściu przez reaktor.

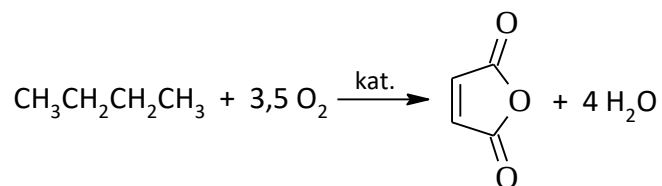
Podczas utleniania, zwłaszcza przy zastosowaniu powietrza lub tlenu, istnieje niebezpieczeństwo powstania mieszaniny wybuchowej. Skład substratów należy więc dobrać w taki sposób, by nie był on zbyt bliski granicy wybuchowości mieszaniny. W procesach przebiegających w fazie ciekłej, w których jako produkty pośrednie powstają związki wodorotlenkowe konieczne jest ograniczanie stopnia konwersji w celu zapobiegania ich niekontrolowanemu rozkładowi.

Procesy utleniania klasyfikuje się zwykle na dwie grupy, prowadzone w fazie gazowej lub ciekłej. Dla każdej z tych grup można wyróżnić procesy katalityczne i bezkatalityczne.

Wybrane przemysłowe procesy utleniania

Utlenianie alkanów jest procesem mało selektywnym i prowadzi na ogół do rozerwania wiązania C–C i powstania mieszaniny związków różniących się wielkością i zawartością tlenu. Do najważniejszych procesów utleniania alkanów zaliczyć można utlenianie butanu do

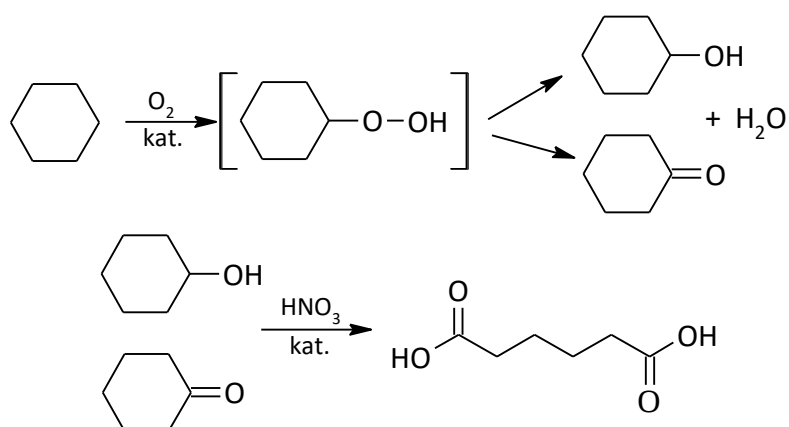
bezwodnika maleinowego w fazie gazowej wobec katalizatorów, w temperaturze 450 - 500°C, pod ciśnieniem 0,1 - 0,3 MPa.



Przez utlenianie węglowodorów nasyconych można otrzymać również alkohole (bez rozerwania wiązań C-C), aldehydy lub mieszaniny kwasów karboksylowych o różnych długościach łańcucha.

Utlenianie cykloalkanów przebiega łatwiej i bardziej selektywnie, niż utlenianie alkanów. Znaczenie przemysłowe mają utlenianie cykloheksanu i produktów jego utlenienia.

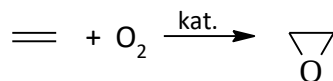
Cykloheksan utlenia się powietrzem, w fazie ciekłej, wobec homogenicznych katalizatorów kobaltowych, w temperaturze 150-160°C, pod ciśnieniem 1 MPa. Produktem utlenienia jest mieszanina cykloheksanolu i cykloheksanonu. Mieszaninę tą można utlenić dalej bezpośrednio do kwasu adypinowego. W procesie tym jako utleniacz stosuje się kwas azotowy(V) (50 - 60%). Reakcja zachodzi wobec miedziowo-wanadowego katalizatora homogenicznego, w temperaturze 60-85°C, pod niewielkim nadciśnieniem (0,15 MPa).



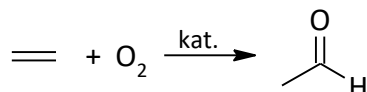
Analogicznie można przeprowadzić utlenianie cyklooktanu i cyklododekanu do odpowiednich alkoholi/ketonów i dalej kwasów dikarboksylowych C₈ i C₁₂.

Utlenianie alkenów przebiega ze znacznie większą selektywnością, niż alkanów i cykloalkanów, prowadząc do produktów o bardziej jednorodnym składzie. Największe znaczenie techniczne mają związki uzyskane przez utlenianie etylenu i propylenu.

Etylen utlenia się tlenem z fazy gazowej, temperatura 240-275°C, pod ciśnieniem 1- 2 MPa, wobec srebra jako katalizatora.

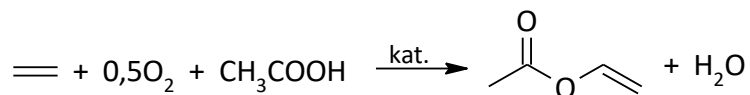


Utlenianie etylenu tlenem lub powietrzem wobec wodnego roztworu katalizatora (PdCl_2 - CuCl_2 - HCl), w temperaturze 120-130°C, pod ciśnieniem 0,3 MPa prowadzi do aldehydu octowego (metoda Wackera).

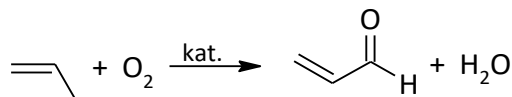


Na podobnej zasadzie z propylenem można uzyskać aceton.

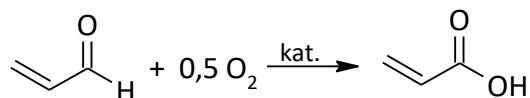
Katalityczne utlenianie etylenu tlenem w obecności kwasu octowego, zachodzące w fazie gazowej w temperaturze 175-200°C, pod ciśnieniem 0,5-1 MPa, wobec katalizatora zawierającego pallad prowadzi selektywnie do otrzymania octanu winylu (utleniające acetoksylowanie).



Duże znaczenie przemysłowe posiada katalityczne utlenianie propylenem powietrzem do akroleiny zachodzące w fazie gazowej, w temperaturze 350-450°C.

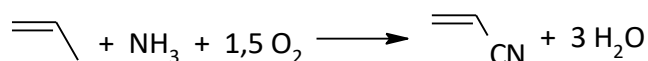


Akroleinę utlenia się następnie w podobny sposób do kwasu akrylowego.



Możliwe jest również bezpośrednie utlenienie propylenem do kwasu akrylowego lecz proces ten zachodzi z mniejszą selektywnością.

Utlenianie propylenem powietrzem w obecności amoniaku wobec katalizatora tlenkowego, prowadzone w fazie gazowej, w temperaturze ok. 450°C, pod ciśnieniem 0,15 MPa, prowadzi do akrylonitrylu (metoda Sohio).



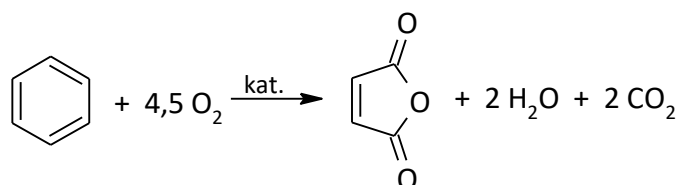
Na podobnej zasadzie otrzymuje się na skalę przemysłową cyjanowodór (HCN) z metanu.

W procesie amonoutleniania propylenu ubocznie powstaje również pewna ilość cyjanowodoru i acetonitrylu (CH_3CN).

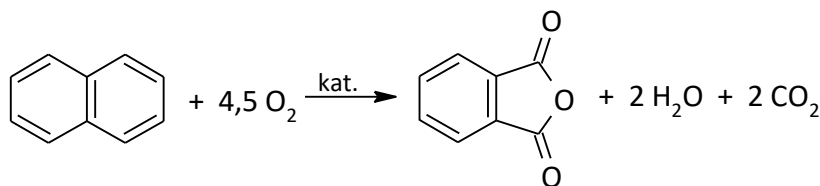
Przez selektywnego utlenienia wiązania podwójnego w propylenie otrzymuje się tlenek propylenu.

Pierścień aromatyczny jest odporny na utlenianie. W drastycznych warunkach benzen można jednakże utlenić destrukcyjnie. W efekcie obok produktów spalania, powstają związki łańcuchowe. Nieco łatwiej utlenia się naftalen. Związki alkiloaromatyczne ulegają utlenianiu zdecydowanie łatwiej (utlenianiu ulegają alkilowe fragmenty cząsteczki).

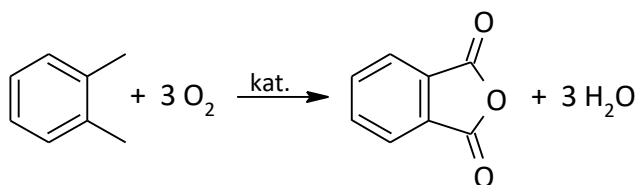
Katalityczne utlenianie benzenu powietrzem, przeprowadzane w fazie gazowej wobec katalizatora wanadowego (faza stacjonarna), w temperaturze $400 - 450^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem $0,2 - 0,5 \text{ MPa}$, przez wiele lat stanowiło podstawową metodę produkcji bezwodnika maleinowego na skale przemysłową.



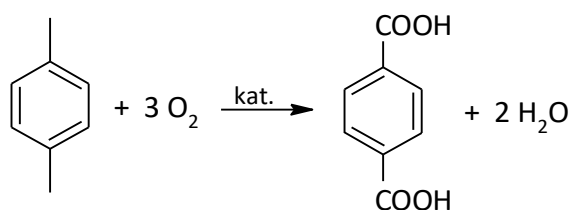
W podobny sposób z naftalenu otrzymuje się bezwodnik ftalowy.



Bezwodnik ftalowy wytwarza się na skalę przemysłową również w procesie utleniania o-ksylenu w fazie gazowej (proces jednostopniowy) lub w fazie ciekłej (proces dwustopniowy).



Utlenianie p-ksylenu powietrzem w fazie ciekłej, wobec homogenicznego katalizatora kobaltowego z dodatkiem kokatalizatorów, zachodzące w temperaturze $150 - 200^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem $1,5 - 3 \text{ MPa}$, stanowi podstawowe przemysłowe źródło kwasu tereftalowego.

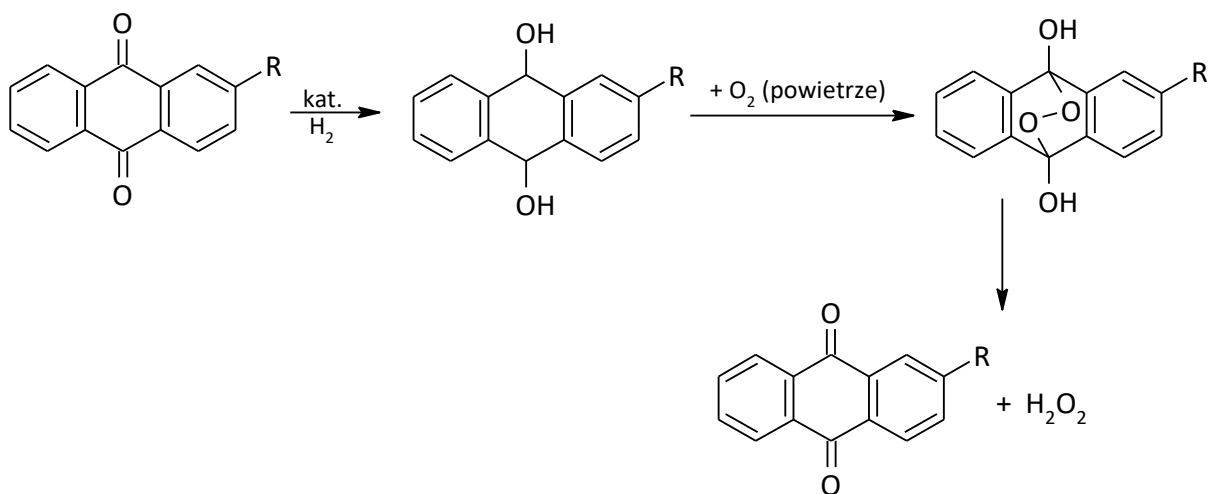


Wytwarzanie związków nadtlenowych i ich zastosowanie

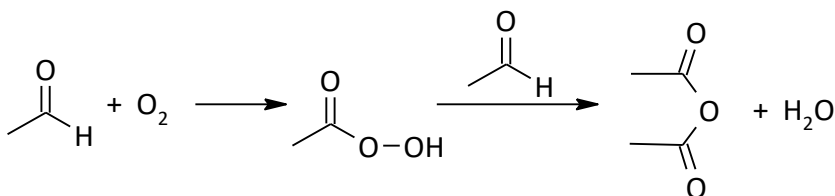
W procesach utleniania zachodzących w fazie ciekłej pośrednimi lub celowymi produktami reakcji są związki nadtlenowe. Względnie stabilne związki nadtlenowe można następnie wykorzystać jako selektywne czynniki utleniające lub zastosowywać do innego celu.

Stabilne związki nadtlenowe otrzymuje się np. w procesach utleniania powietrzem lub tlenem takich substratów jak izobutan, etylobenzen, kumen, aldehyd octowy, czy pochodne antrahydrochinonu.

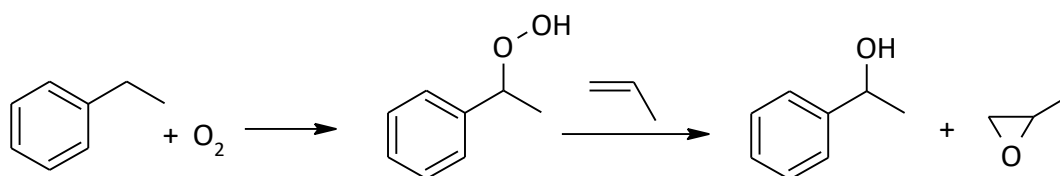
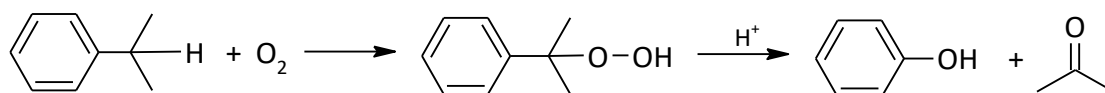
W wyniku utleniania pochodnych antrahydrochinonu wytwarza się na skalę przemysłową nadtlenek wodoru (podstawowa metoda).



Produktami utleniania aldehydu octowego może być kwas nadoctowy lub bezwodnik octowy.

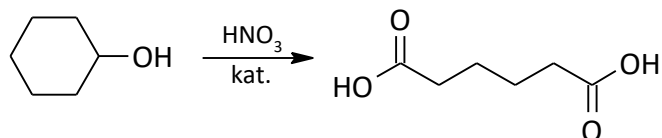


Kumen utlenia się powietrzem do wodoronadtlenku kumenu w fazie ciekłej w temperaturze do 120°C i pod zwiększonym ciśnieniem. Zatężony roztwór wodoronadtlenku kumenu można poddać rozkładowi do fenolu i acetonu wobec katalitycznej ilości kwasu siarkowego w temperaturze ok. 60°C (metoda kumenowa) lub wykorzystać do epoksydacji propylenu, podobnie jak wodoronadtlenek *t*-butylu i wodoronadtlenek etylebenzenu (metoda Halcon-Oxirane).



Ćwiczenie 1

Otrzymywanie kwasu adypinowego z cykloheksanolu



Odczynniki:

- cykloheksanol, 25g,
d=0,948 g/ml
- kwas azotowy 50%, 91 ml,
- metawanadan amonowy, 0,1 g

Aparatura:

- kolba trójszyjna okrągłodenna bez szlifów 500 ml – 1 szt.,
- pręt mieszający – 1 szt.,
- termometr 0-100°C – 1 szt.,
- wkraplacz kulisty z kroplomierzem 100 ml – 1 szt.,
- zlewka 50 ml – 1 szt.,
- zlewka 150 ml – 1 szt.,
- zlewka 250 ml – 1 szt.,
- kolba ssawkowa 250 ml – 1 szt.,
- lejek Schotta – 1 szt.,
- naczynko wagowe – 2 szt.,
- cylinder 50 ml – 1 szt.,
- cylinder 100 ml – 1 szt.,
- pipetka z gumką – 1 szt.,
- bagietka – 1 szt.,
- lejek szklany – 1 szt.,
- korek szklany – 1 szt.,
- łopatką szklaną – 1 szt.,
- pipeta 25 ml – 1 szt.,
- kolba stożkowa 100 ml – 3 szt.,
- krystalizator 300 ml – 1 szt.
- szpatułka metalowa – 1 szt.
- płytką porcelanową – 1 szt.

Wykonanie:

Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem !

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz i umieszczonej w łaźni wodnej, wlać 91 ml 50% kwasu azotowego. Uruchomić mieszadło. Kwas ogrzewać na łaźni wodnej do temperatury ok. 90°C. Odważony cykloheksanol (25 g) przenieść do wkraplacza. Gdy temperatura kwasu osiągnie 90°C, dodać do kolby 0,1 g metawanadanu amonowego (**Uwaga 1**). Następnie powoli wkropić 10-15 kropeł (**nie więcej !**)

cykloheksanolu. Po krótkim czasie indukcji zaczynają wydzielać się brunatne dymy tlenków azotu. Należy wówczas wymienić stopniowo wodę w łaźni na zimną. W momencie, gdy temperatura zawartości kolby obniży się do 60°C, rozpocząć wkraplanie cykloheksanolu z taką szybkością, by temperatura mieszaniny utrzymywała się pomiędzy 55 a 60°C (**Uwaga 2**).

Po dodaniu całej ilości cykloheksanolu, co następuje po upływie ok. 0,5 godz. od rozpoczęcia wkraplania, kontynuować prowadzenie reakcji dopóki temperatura mieszaniny będzie rosła, a gdy zacznie obniżać się rozpocząć powolne ogrzewanie wody w łaźni aż do wrzenia i utrzymywać mieszaninę na wrzącej łaźni do momentu zaprzestania wydzielania się tlenków azotu (**Uwaga 3**).

Wyłączyć mieszadło. Usunąć mieszadło, termometr i wkraplacz. Gorącą mieszaninę przelać do zlewki poj. 250 ml pozostawionej na siatce azbestowej. Pozostawić do ostygnięcia do temperatury pokojowej (**Uwaga 4**). Następnie schłodzić mieszaninę w wodzie z lodem przynajmniej do 5°C i przesączyć na lejku ze szklanym dnem porowatym. Przemywać małymi porcjami wody (**Uwaga 5**) aż do negatywnej próby na tlenki azotu z udziałem fenylenodiaminy. Po dokładnym odsączeniu otrzymany osad przenieść do zważonego uprzednio krystalizatora i pozostawić do wysuszenia na powietrzu (dalsze czynności wykonuje się na następnych zajęciach).

Wysuszony produkt należy zważyć, oznaczyć temperaturę topnienia i zawartość kwasu adypinowego w surowym produkcie (**Uwaga 6**) oraz obliczyć wydajność w stosunku do wydajności teoretycznej.

Uwagi:

1. *Metawanadan amonowy spełnia rolę katalizatora reakcji.*
2. *Należy uważać, aby szybkość wkraplania cykloheksanolu nie była zbyt duża gdyż grozi to wybuchem całej mieszaniny reakcyjnej. Gdy temperatura mieszaniny będzie obniżać się poniżej 55°C, można nieco zwiększyć szybkość wkraplania cykloheksanolu. Gdy temperatura przekroczy 60°C należy szybko zmienić wodę w łaźni na zimną zmniejszając równocześnie szybkość wkraplania. Podczas dodawania cykloheksanolu zaczynają wydzielać się bezbarwne kryształy produktu.*
3. *Zwykle wystarcza ogrzewanie około 1 godz. Podczas ogrzewania pierwotnie wydzielony osad ulega rozpuszczeniu.*
4. *Od czasu do czasu zawartość zlewki należy zamieszać bagietką, co zapobiega zbrylaniu wytrącającego się osadu. Powolne chłodzenie umożliwia otrzymanie osadu grubo-krystalicznego.*
5. *Ze względu na dobrą rozpuszczalność produktu w wodzie, należy przemywać kilkakrotnie bardzo małymi porcjami lodowatej wody.*
6. *Oznaczenie zawartości kwasu adypinowego w produkcie – odważyć na wadze analitycznej ok. 0,1 g produktu z dokładnością do 0,001 g. Zważoną próbkę przenieść do kolby stożkowej poj. 100 ml i rozpuścić w 50 ml 0,1n NaOH. Nadmiar zasady zmiareczkować wobec fenoloftaleiny za pomocą 0,1 n HCl do odbarwienia. Obliczyć zawartość kwasu w próbce, a następnie zawartość procentową kwasu w produkcie.*

Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje z zakresu:

- 1. Podstaw teoretycznych procesów utleniania.*
- 2. Przykładów technicznych procesów utleniania, z uwzględnieniem metod otrzymywania technicznie ważnych kwasów dikarboksylowych i ich zastosowania.*
- 3. Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*