

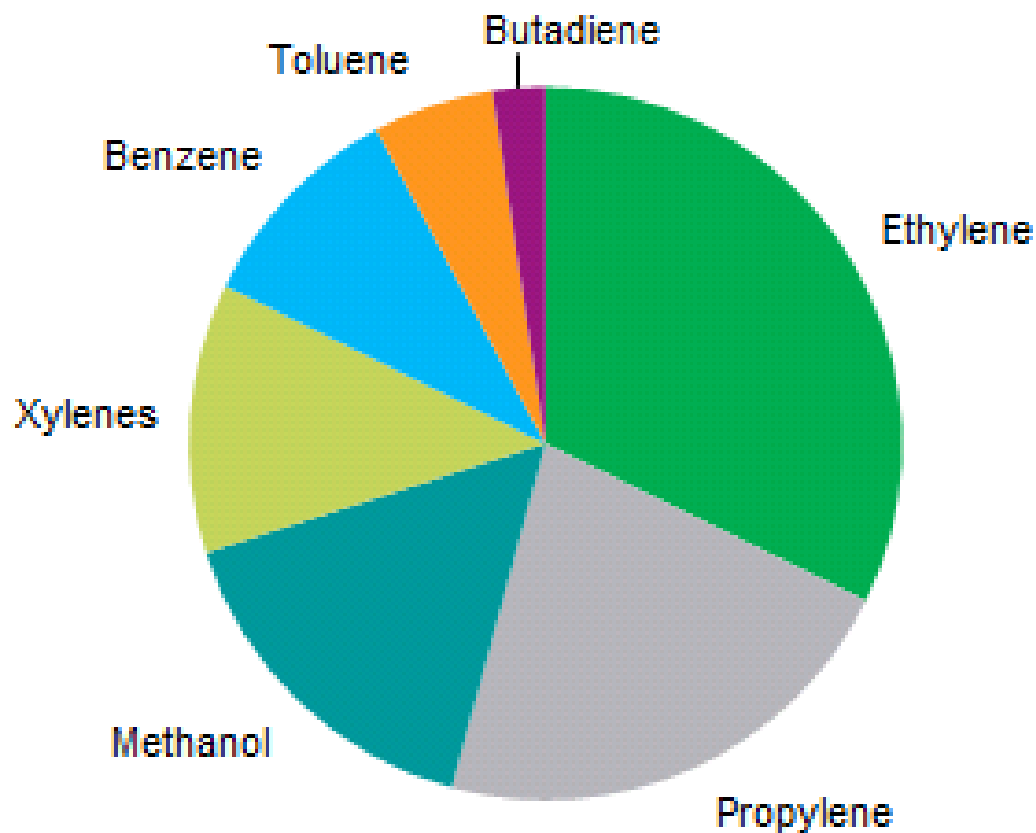
Benzol származékok

Dr. Fürcht Ákos

2019

BME

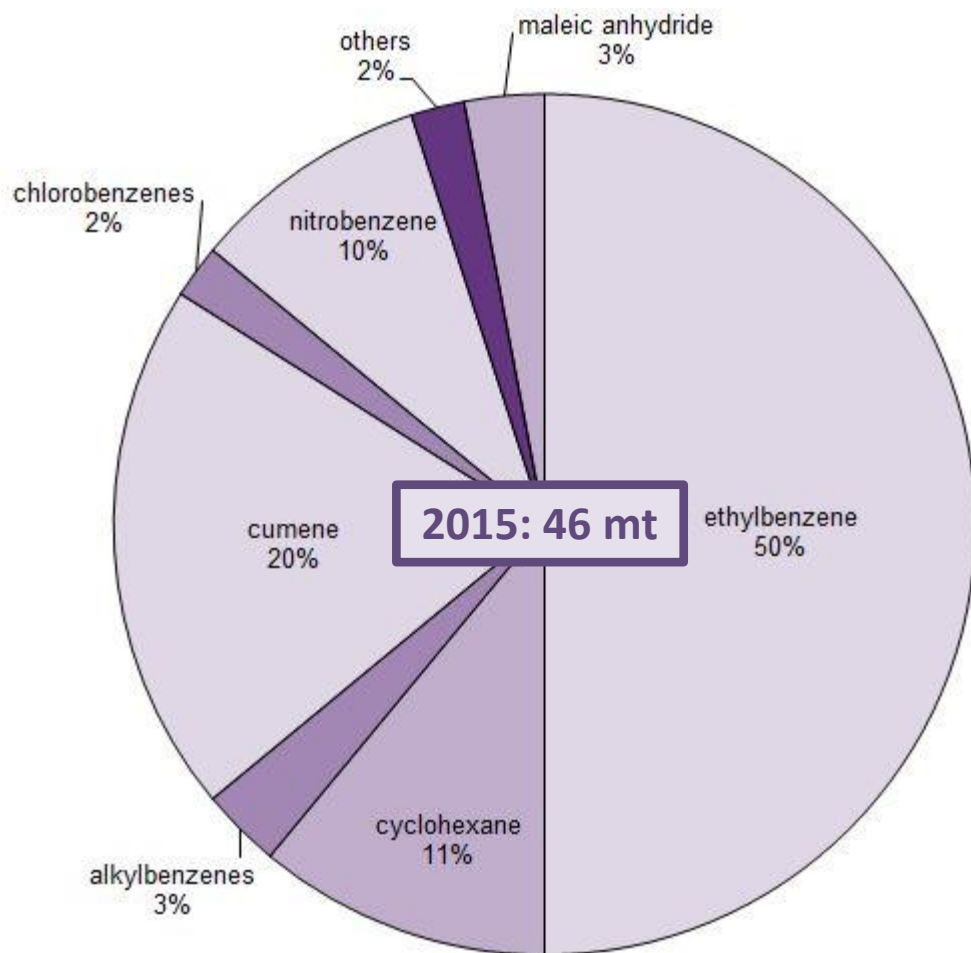
World consumption of primary petrochemicals—2018



Source: IHS Markit

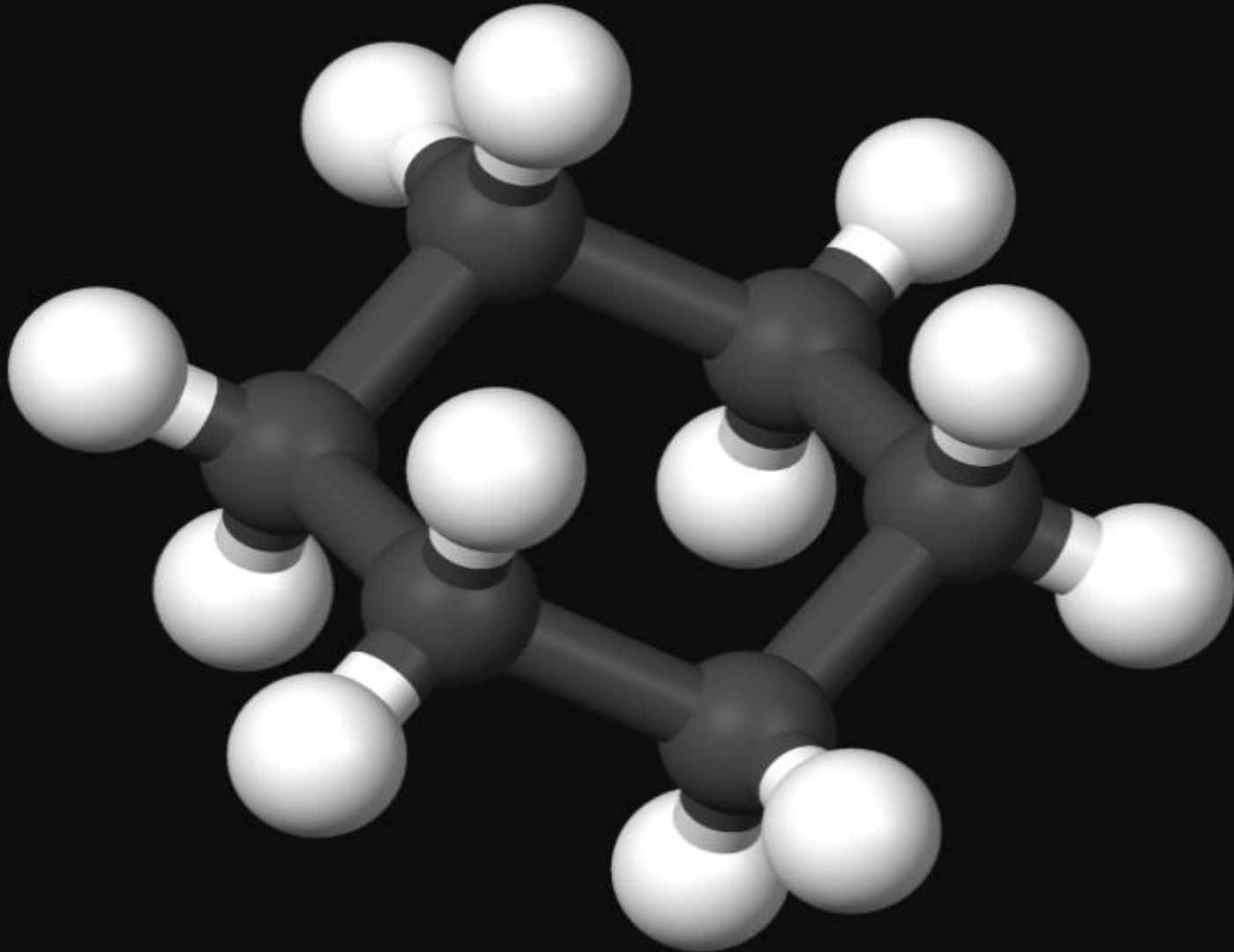
© 2019 IHS Markit

Elsődleges benzol származékok

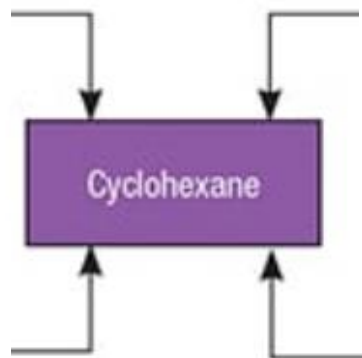


- Etilbenzol → polisztirol (PS)
- Kumol → epoxi polimerek
- Ciklohexán → poliamidok (PA)
- Nitrobenzol → poliuretánok (PU)
- Alkilbenzolok → felületaktív anyagok
- Maleinsav-anhidrid
- Klór-benzolok

Ciklohexán gyártás



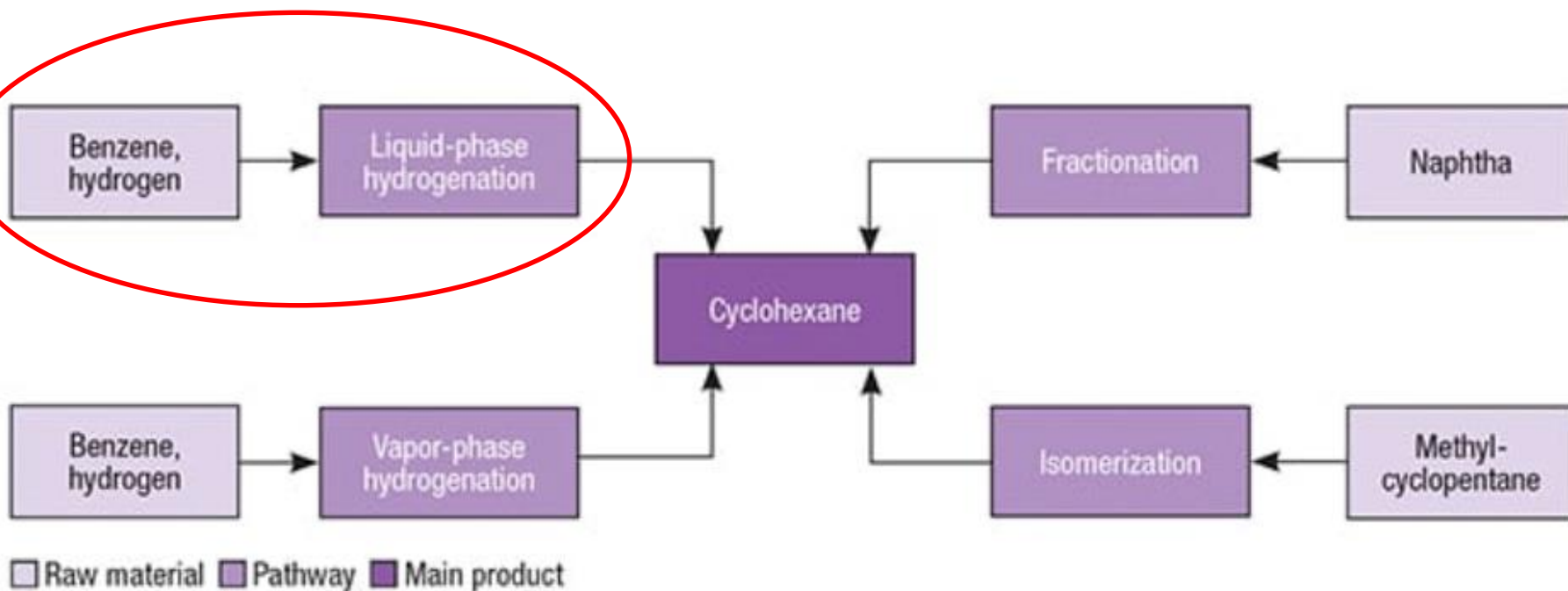
Lehetséges útvonalak



□ Raw material □ Pathway ■ Main product

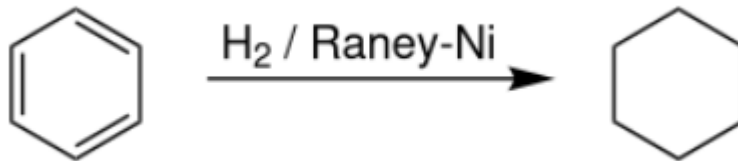
- A legtöbb kőolaj csak kismennyiségű ciklohexánt tartalmaz ($\ll 1\%$)
- A metil-ciklopentán sem áll rendelkezésre nagyobb mennyiségben
- A gőzfázisú technológia folyamata komplikáltabb, és drágább az üzemeltetése is

Lehetséges útvonalak



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

Kémia

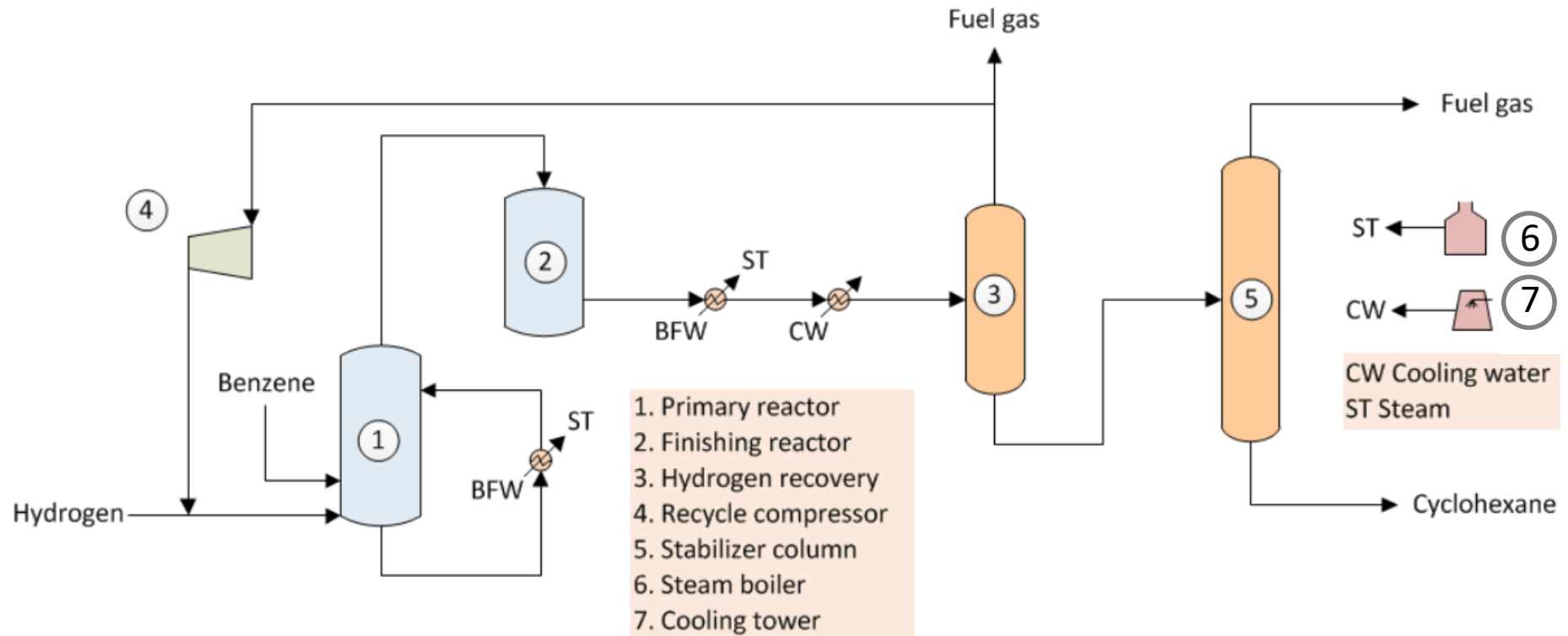


$$\Delta H = -216 \text{ kJ/mol}$$

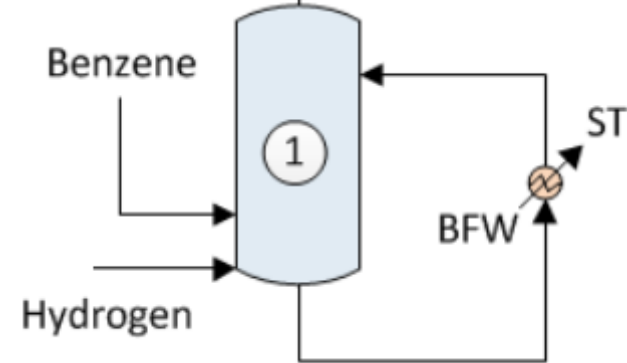
- Az alapanyag tiszta
 - Benzol (finomítói forrásból)
 - Hidrogén (steam reformer forrásból)
- Katalizátor: **Raney-Ni**
- A reakció erősen exotherm
 - **A hőelvonás a fő kihívás**
- Folyadék és gőzfázisú eljárások érhetőek el



Folyadék fázisú hidrogénezés: folyamatábra



A fő reaktor jellemzői



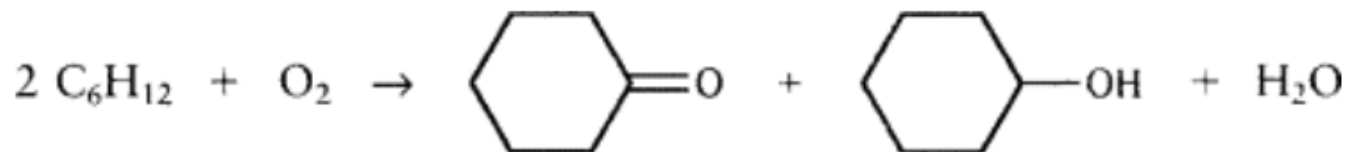
- A telítési reakció (hidrogénezés) a fő reaktorban megy végbe, **folyadék fázisban**
- A Raney-Ni katalizátort külső cirkuláció alkalmazásával **szuszpendált állapotban** tartják
- **A reakcióhő nagyobb részét** a termék veszi fel párologáshő formájában (látens hő)
- A fentmaradó reakcióhőt a külső,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

Befejező reaktor és a stabilizáló

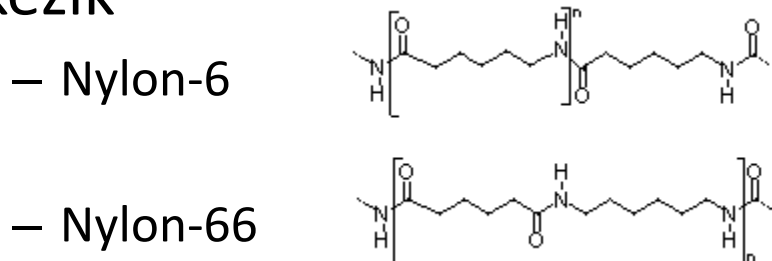
- A befejező reaktorban a hidrogénezési reakciók **gázfázisban** mennek végbe
- A reaktor **állóágyas** és **Ni/Al₂O₃ katalizátorral** töltött
- Feladata a maradék reagálatlan benzol hidrogénezése
- A stabilizáló toronyban a **könnyű termékeket** (nemkívánatos krakkolási melléktermékek) választjuk el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

Felhasználás

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

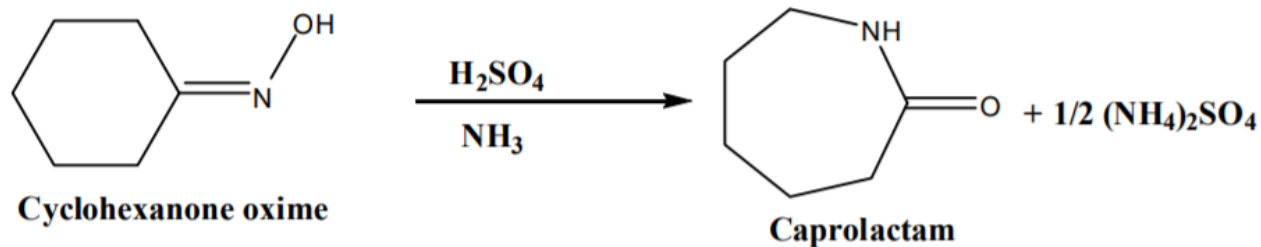


- A két polimer hasonló, de mégis különböző szerkezettel rendelkezik

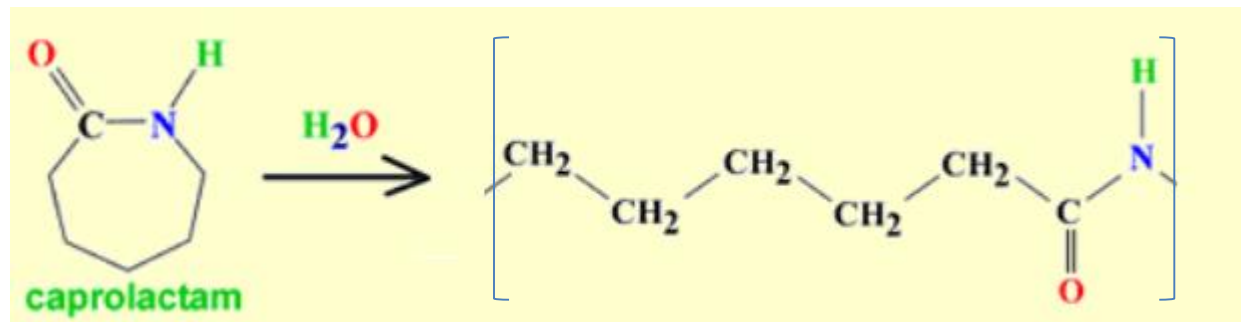


Nylon-6

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



- A kaprolaktám polimerizációját nylon-6-tá víz katalizálja



Nylon-66

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



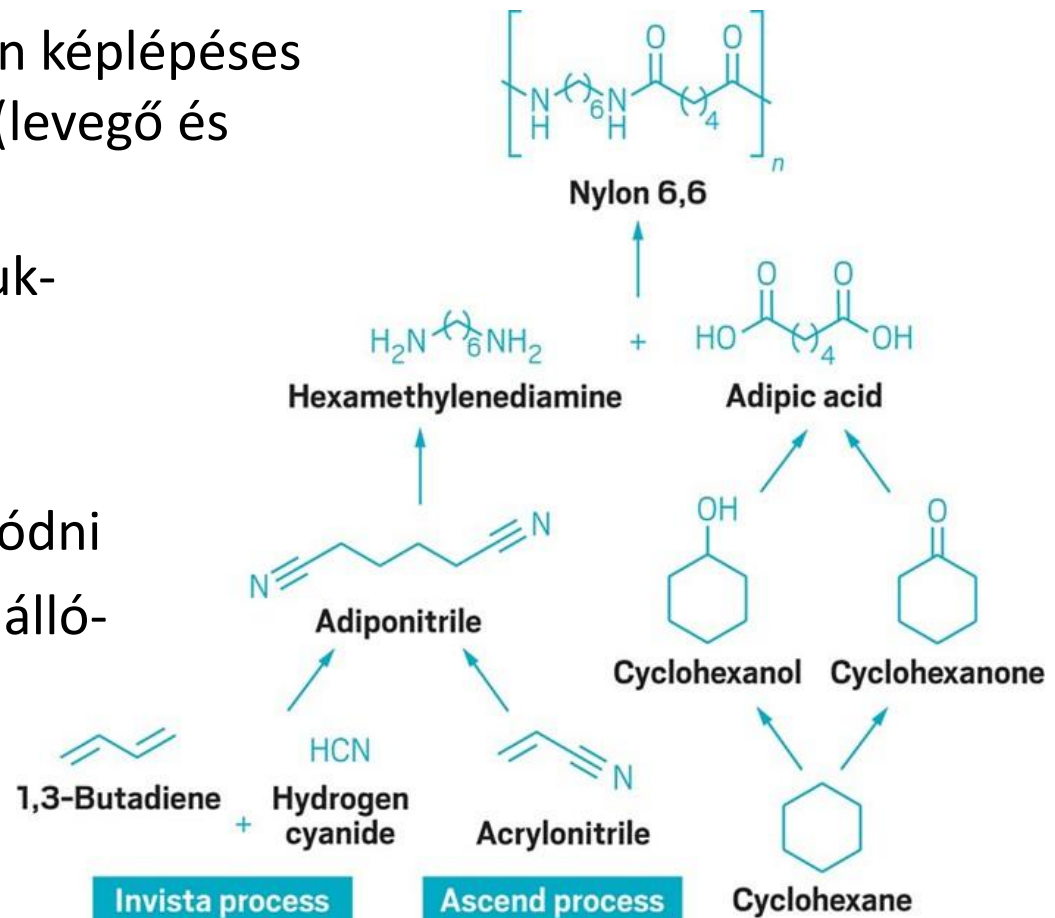
Uses – Nylon-66

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

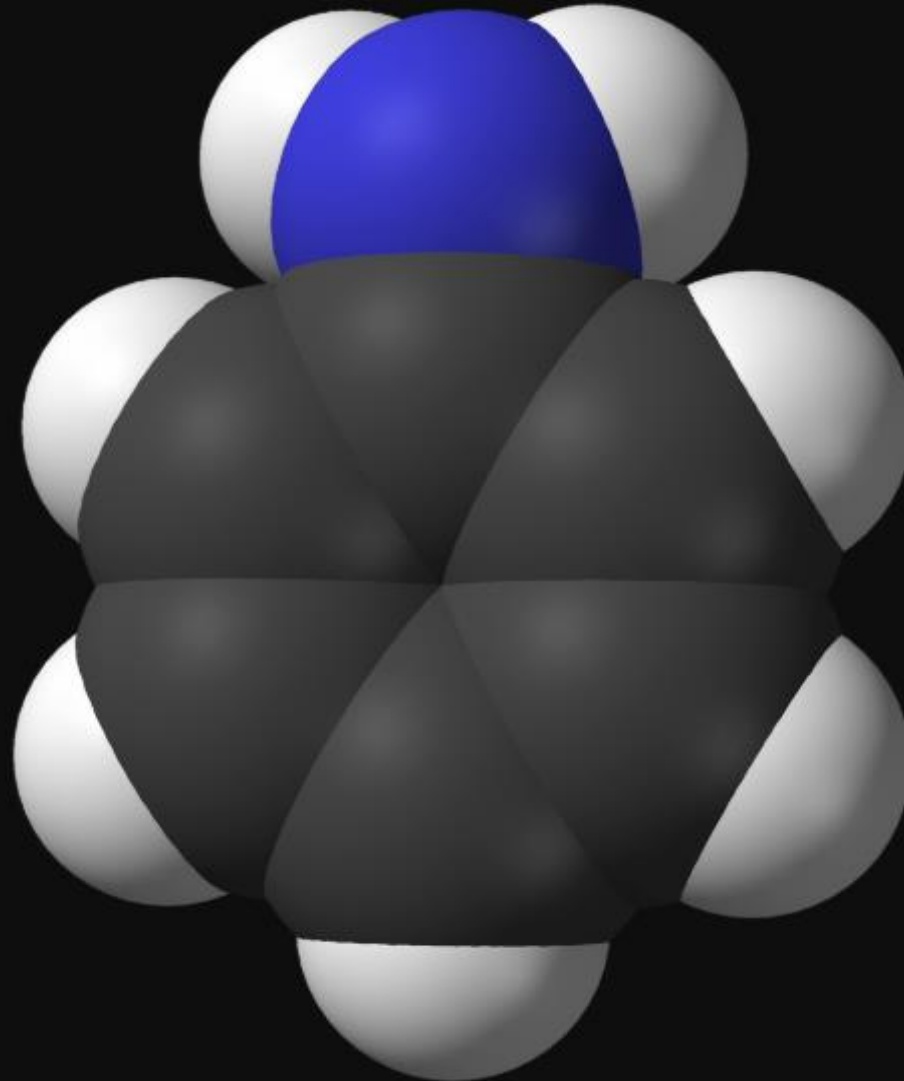
- Az adipinsav a ciklohexán képlépéses oxidációjával keletkezik (levegő és salétromsav),
- A HMDA adiponitril redukciójával készül

- Nylon-66

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

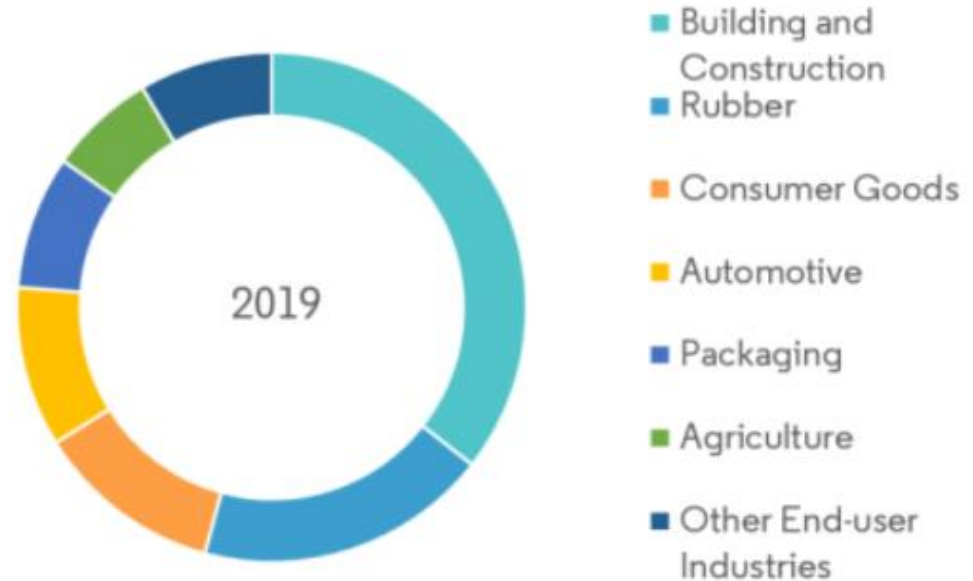


Nitrobenzol – Anilin – MDI termelési lánc



Aniline market

- Main application areas:
 - MDI → PU
 - Rubber processing chemicals
 - Agricultural chemicals
 - Dye and pigments
 - Specialty fiber
 - Other applications

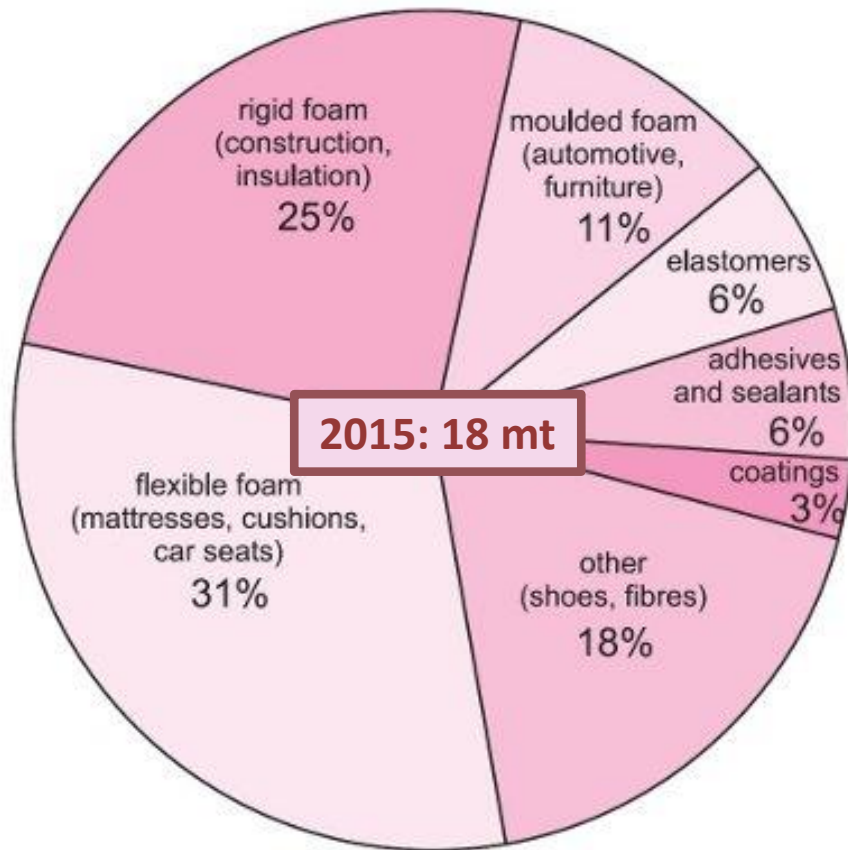


Source: Mordor Intelligence

Market share by End-User industry

- Borsodchem to built a new 200.000 t/y aniline plant at Kazincbarcika (planned start-up in 2021)

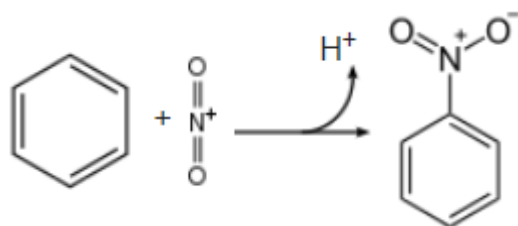
Polyurethane applications



- Aniline is used in manufacturing polyurethane, which finds its application in
 - durable plastics (construction)
 - spray polyurethane foams (insulation)
 - polyurethane flexible foams (construction, automotive industry)
 - polyurethane based binders

Chemistry

- First, nitrobenzene is produced via **nitration of benzene**



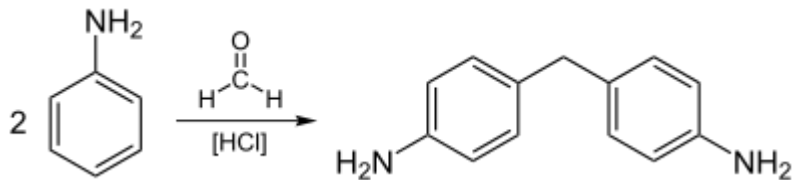
$$\Delta H = -117 \text{ kJ/mol}$$

- Second, nitrobenzene is **reduced to aniline**

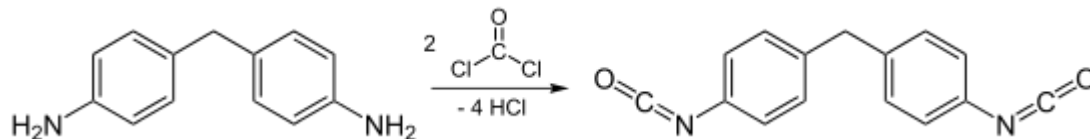


Chemistry

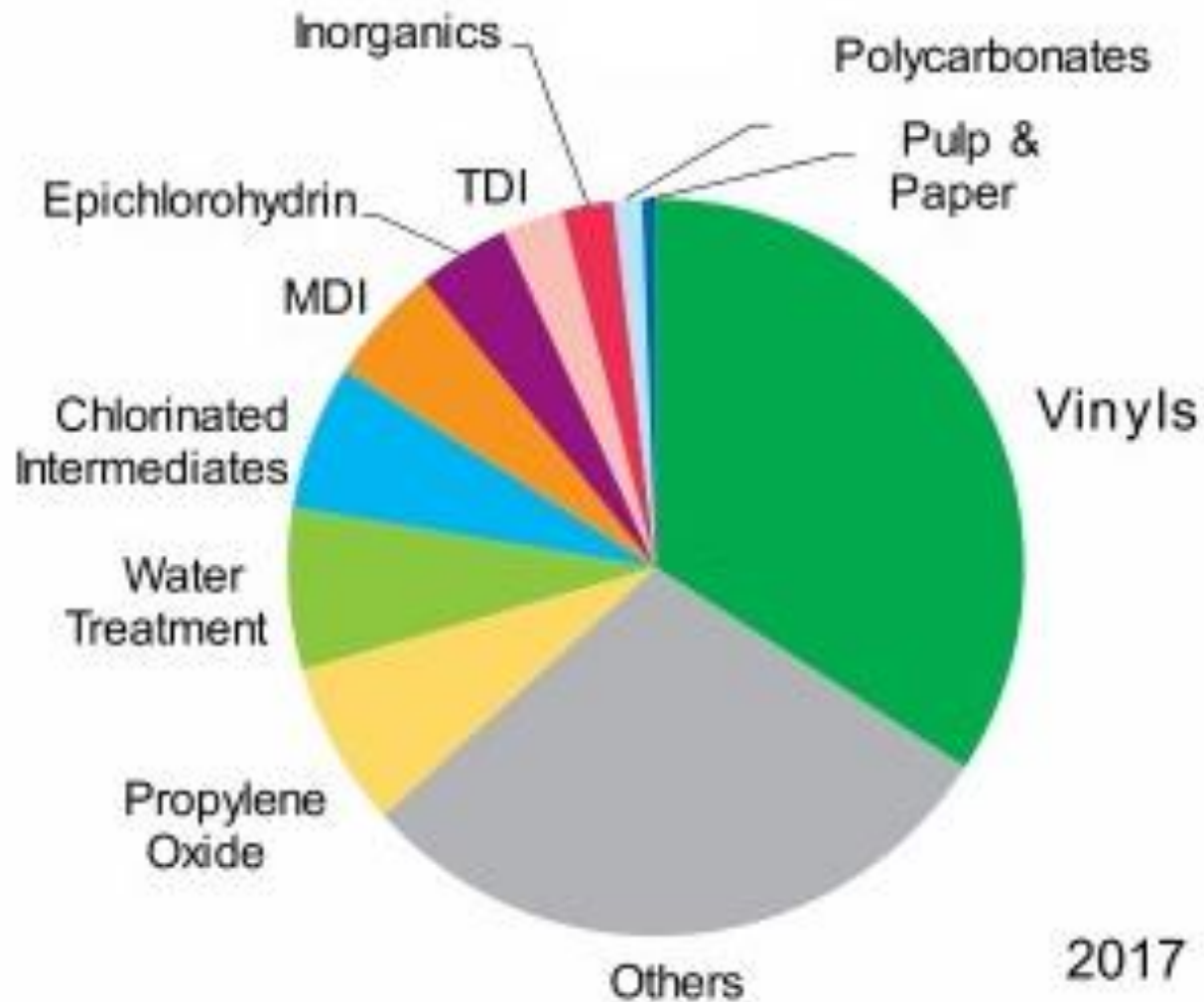
- Third, aniline is converted to **methylenedianiline**



- Fourth, methylenedianiline is reacted with phosgene **to yield MDI** (Methylene diphenyl diisocyanate)

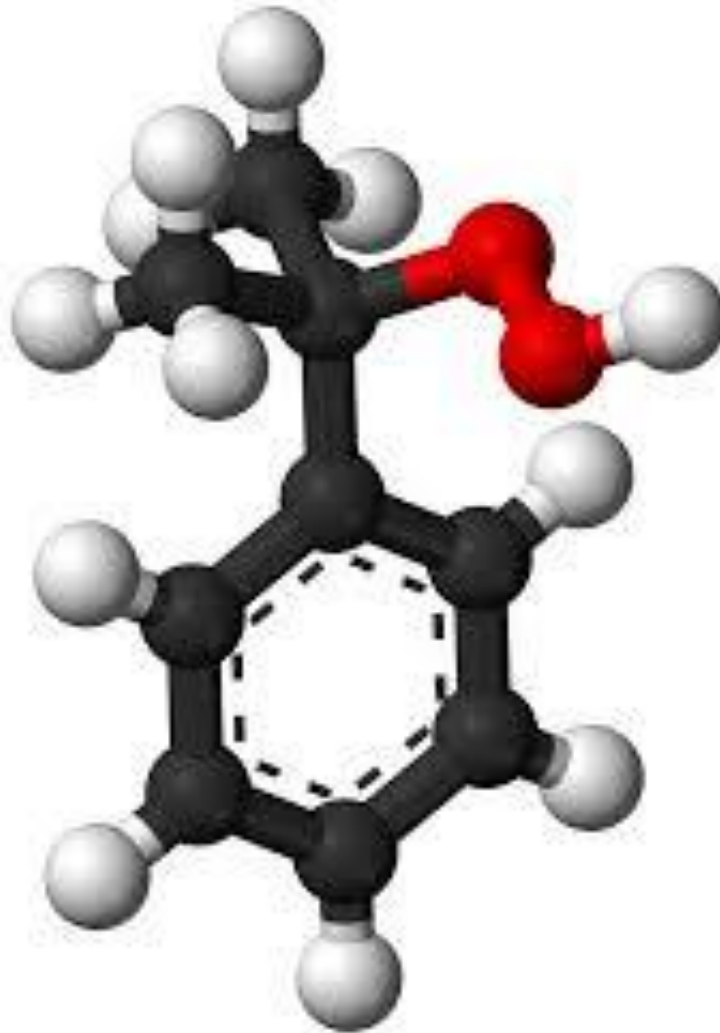


Global Chlorine Demand



2017

Cumene and Phenol

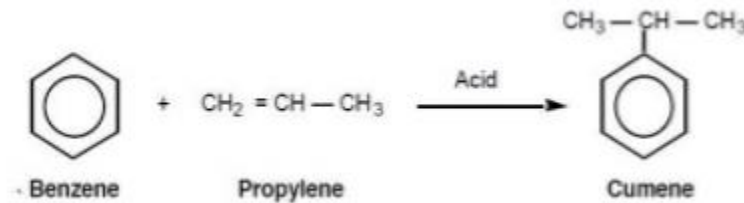


Cumene Hydroperoxide uses

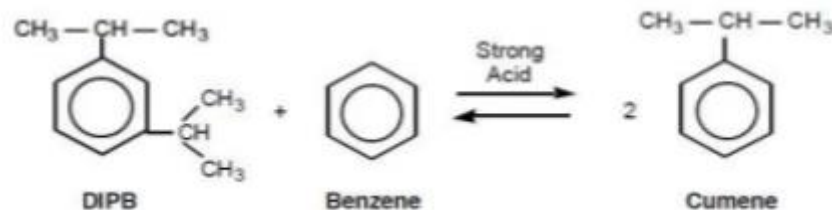
- Cumene hydroperoxide is used for different purposes, principally but not limited to the phenol/acetone route (via BPA – bisphenol-A)
 - Epoxy resin curing
 - Epoxy coatings
 - Polycarbonates
 - Laminates
 - Resins (wind turbines)
 - Organic synthesis
 - Polymerization initiator (e.g. ABS polymers)
 - Organic peroxide production (as polymerization inhibitor)
 - Oxidizing agent

Cumene chemistry

- Cumene is produced by alkylation of benzene

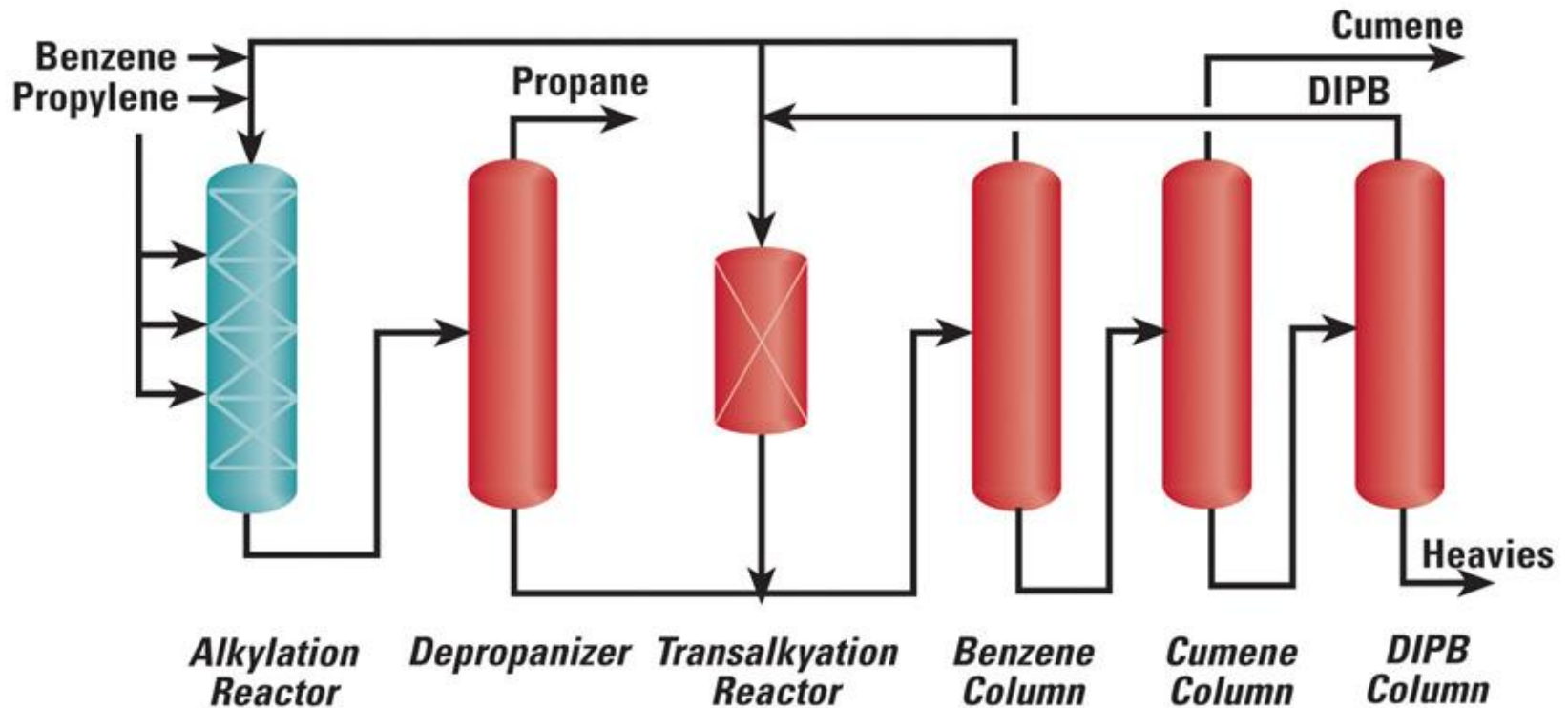


- or by transalkylation of polyisopropylbenzene (PIPB)



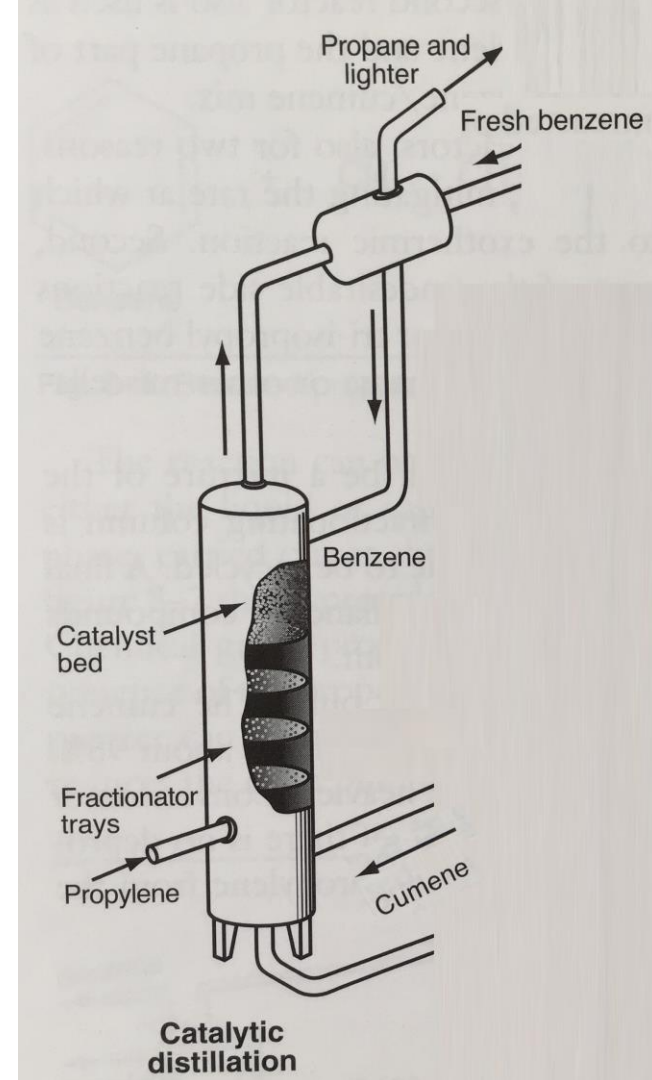
Fixed bed process

- UOP QMax process



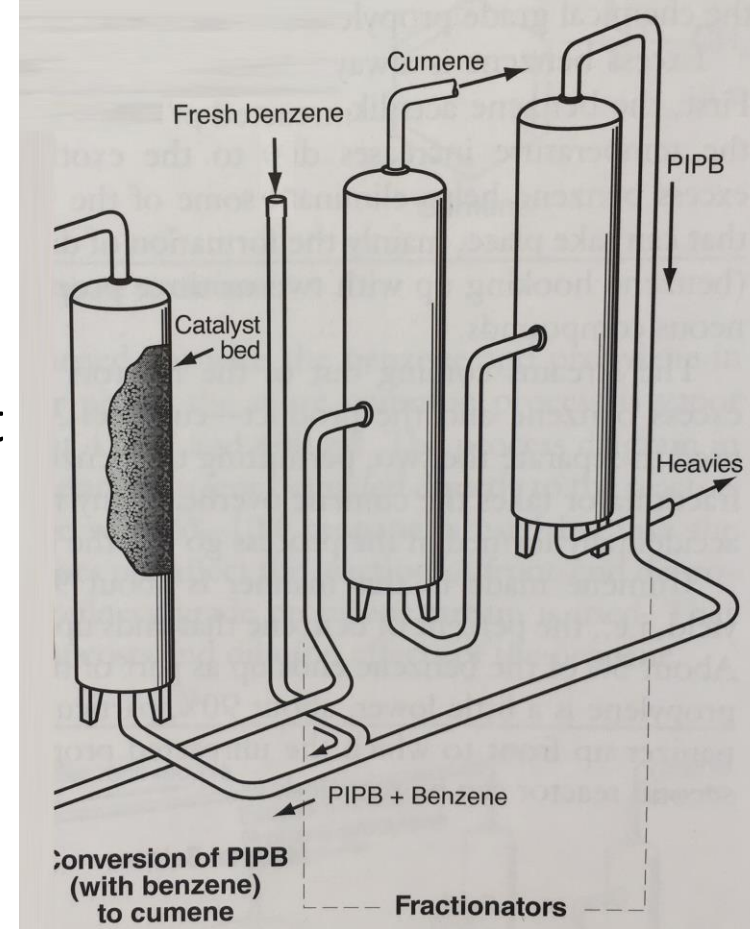
Main reactor features

- The **catalytic distillation column** combines a fixed bed reactor with a fractionator
- **Chemical grade propylene** is introduced in the lower section of the column as a vapor (and moves upward), while **pure benzene** at the top as liquid (and flows downward)
- **Direct alkylation** will occur on the surface of the **zeolite based catalyst**, as the two stream countercurrently mix with each other
- Heavier **cumene** product and by-product PIPB **leaves the bottom**, being stripped by the hot propylene vapor (lighter components, e.g. benzene are evaporated)
- Light fraction leaves the top. Propane and lighter components are removed, while **unreacted benzene is recovered** and combined with fresh benzene



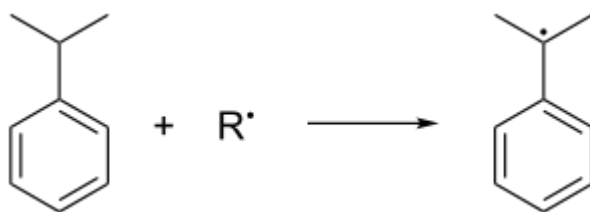
Fractionation and PIPB reactor

- **Cumene is recovered** from the first distillation column at the top, the rest entering the second column
- The by-product **PIPB is** recovered from the top and is **recirculated** to the PIPB conversion reactor
- In the PIPB reactor fresh benzene is used to facilitate the **transalkylation** of PIPB, thus yielding additional cumene
- The second reactor effluent will enter the catalytic distillation column bottom to join the main stream cumene
- The product purity may reach **99.5-99.8%**

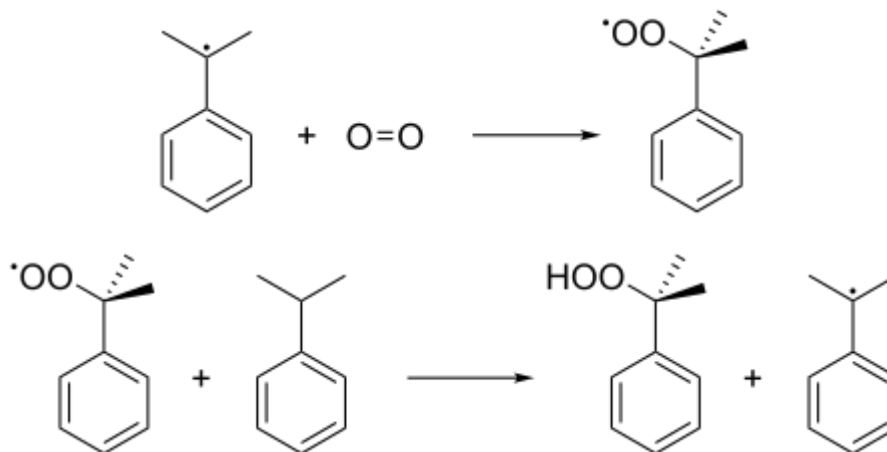


Phenol chemistry

- Cumene radical is formed first,

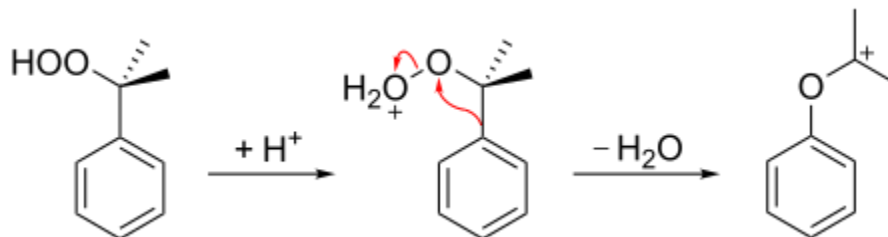


- which will be converted to cumene hydroperoxide, while reacting with air

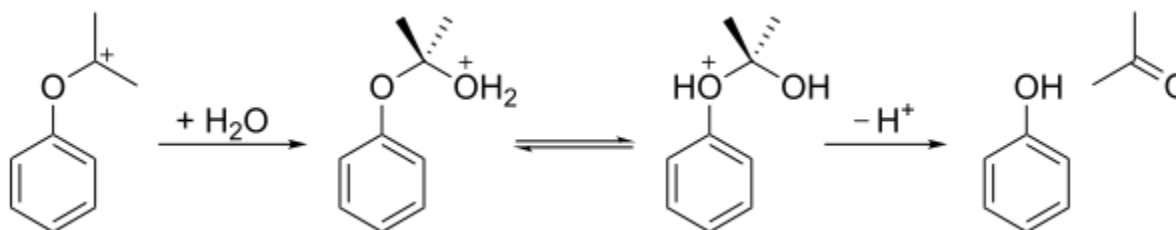


Phenol chemistry

- Cumene hydroperoxide is protonated and rearranged

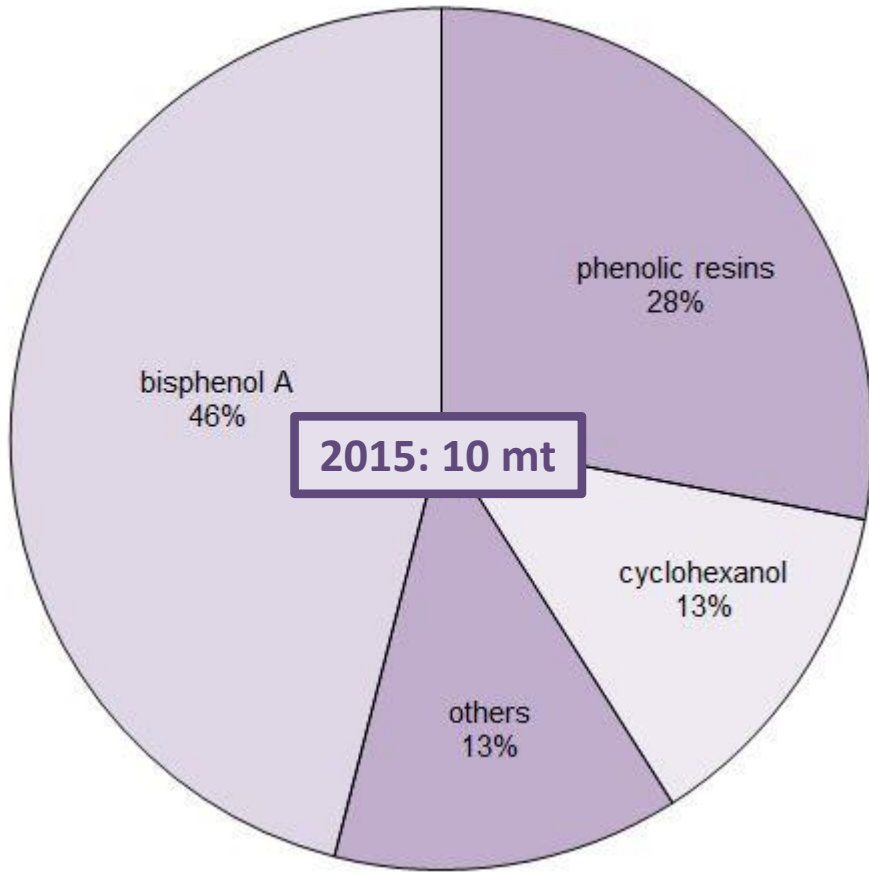


- The carbocation is reacted by water to phenol and acetone



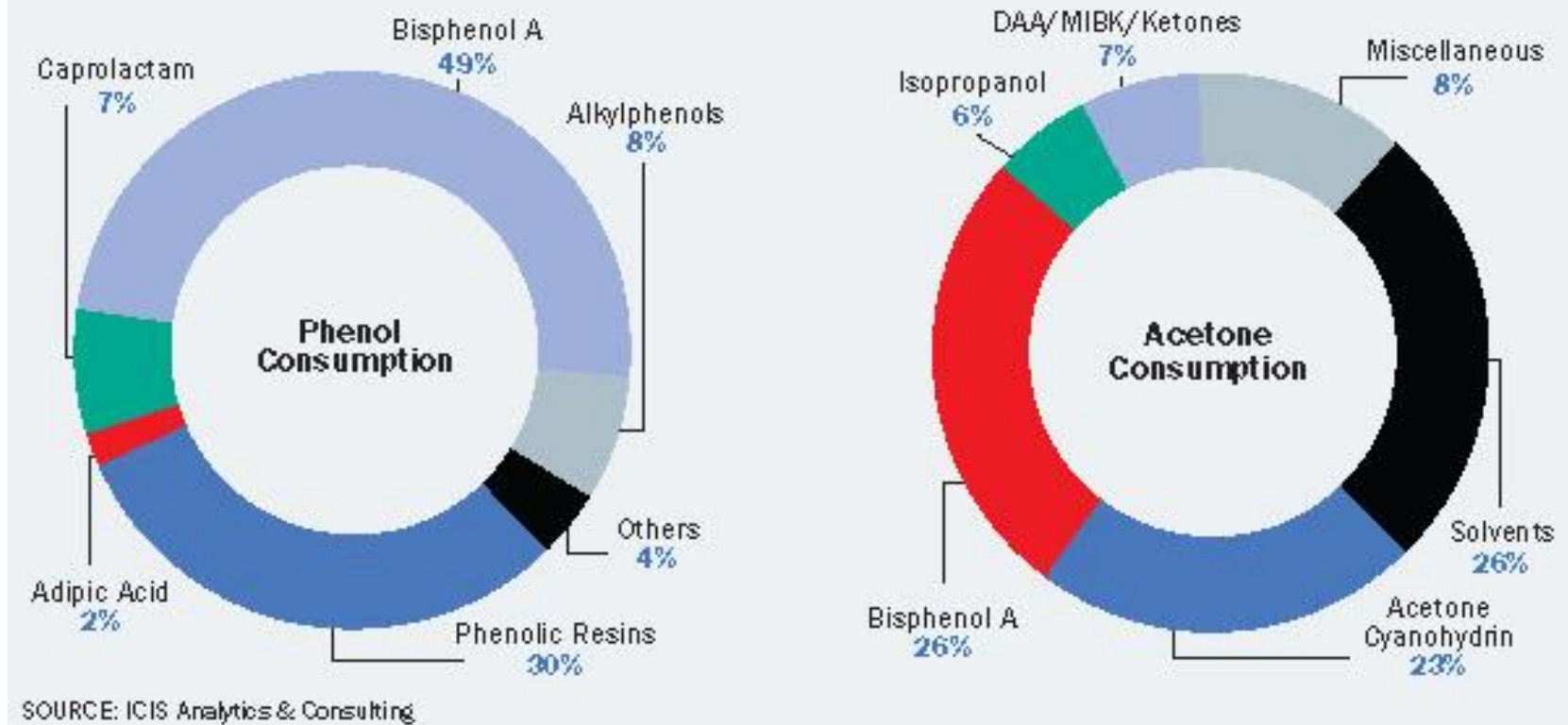
- The two **co-products are produced in different quantities**, with around 1.5 tons of phenol manufactured for each tons of acetone, but **the economics of the process requires demand for both acetone and phenol**.

Phenol applications



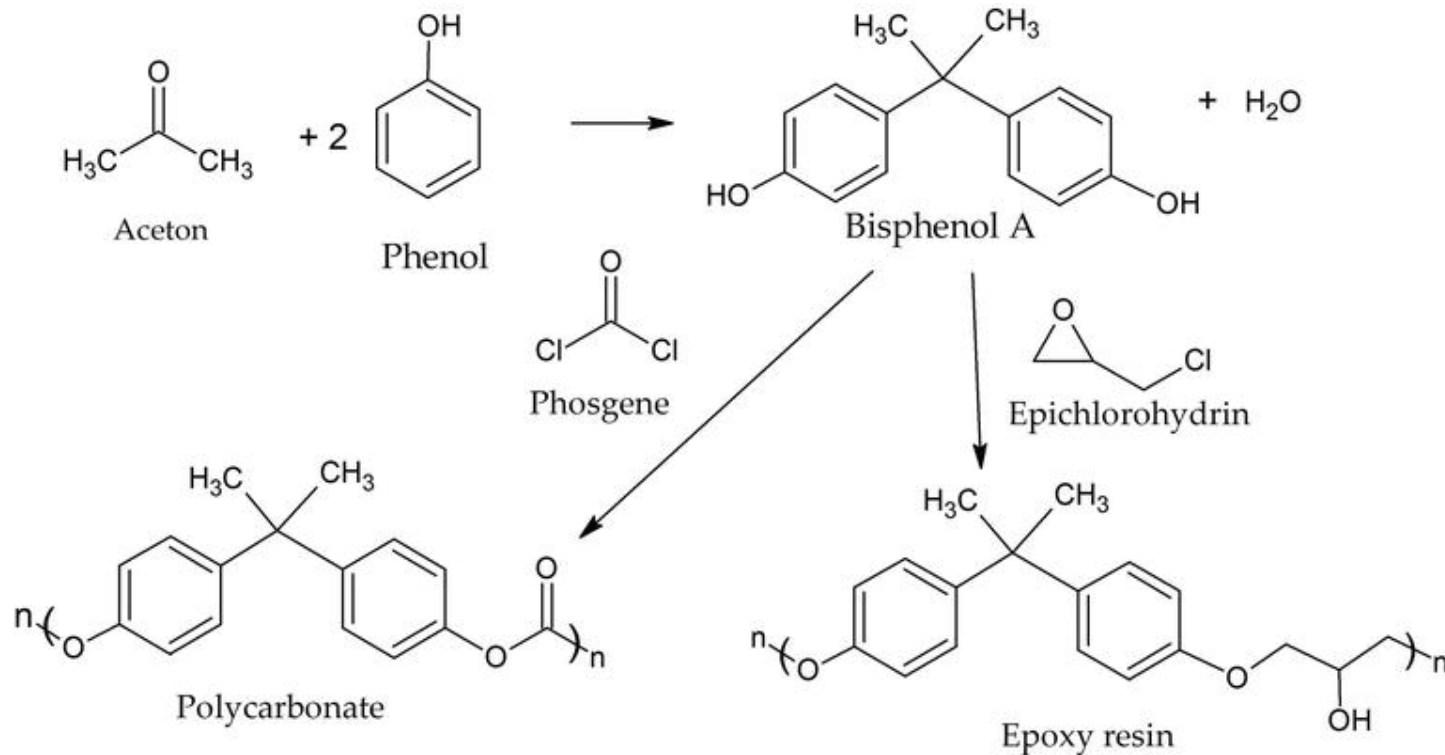
- Phenol is used principally to produce bisphenol-A (BPA)
 - which in turn is used to produce polycarbonates (70%) and epoxy resins (20%)
- Phenolic resins are thermosetting polymers
 - once reacted with formaldehyde (PF resins)
 - used as wood adhesive in plywood manufacturing
- Could be reduced to cyclohexanol
 - to be further processed to Nylon-6 or Nylon-66

GLOBAL PHENOL & ACETONE CONSUMPTION, 2015



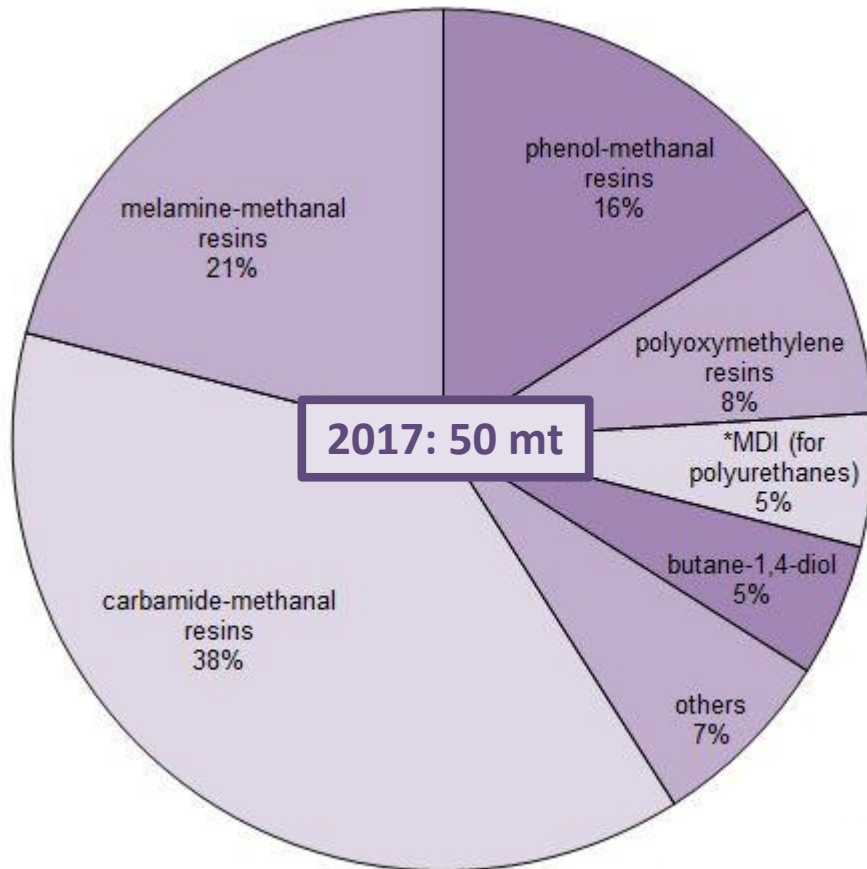
- The two **co-products are produced in different quantities**, with around 1.5 tons of phenol manufactured for each tons of acetone, but **the economics of the process requires demand for both acetone and phenol**.

Bisphenol-A chemistry



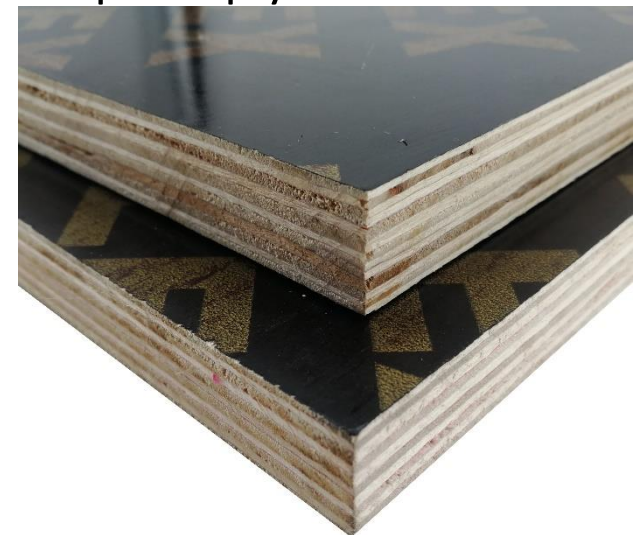
- **Polycarbonate plastics** may be encountered in many products, especially in food and drink containers, while **epoxy resins** are frequently used as inner liners of metallic food and drink recipients with the aim to prevent corrosion.

Phenol-formaldehyde (PF) resins



World formaldehyde production

- PF resins are used for
 - Bakelite production
 - Billiard balls production
 - Telephone
 - Etc.
 - Laminates
 - Weather proof plywood
 - Etc.





Tischfernsprecher W 38 by Siemens & Halske from 1938

Literature

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