

Tehnologii chimice generale organice

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

DUMITRIU, EMIL

Tehnologii chimice generale organice / Emil Dumitriu. –
București : Editura Academiei Oamenilor de Știință din România,
2011

Bibliogr.

Index

ISBN 978-606-8371-07-8

66

Editura Academiei Oamenilor de Știință din România

Adresa: Splaiul Independenței, nr. 54, sectorul 5, cod 050094 București,
România

Redactor: ing. Mihail CĂRUȚAȘU
Documentarist: ing. Ioan BALINT
Coperta: ing. sist. Adrian Nicolae STAN

**Copyright © Editura Academiei Oamenilor de Știință din România,
București, 2011**

Emil Dumitriu

Tehnologii chimice generale organice



Editura Academiei Oamenilor de Știință din România

București

2011

CUPRINS

PREFAȚĂ	7
1. PRELUCRAREA MATERIILOR PRIME PRIN PROCESE	
CHIMICE	9
1.1. <i>Sisteme de procesare</i>	9
1.2. <i>Chimia verde si dezvoltarea sustenabila</i>	11
1.3. <i>Cataliză industrială</i>	12
2. SURSE DE MATERII PRIME SI PRELUCRAREA LOR	15
2.1. <i>Petrolul</i>	15
2.2. <i>Gazele naturale</i>	20
2.3. <i>Cărbunii</i>	20
2.4. <i>Resurse vegetale și animale</i>	21
2.5. <i>Materii prime de bază pentru industria chimică organică de sinteză</i>	25
2.5.1. <i>Alcani</i>	25
2.5.2. <i>Alchene</i>	27
2.5.3. <i>Alchine</i>	29
2.5.4. <i>Aromatiche</i>	30
3. PROCESE CHIMICE ORGANICE UNITARE	35
3.1. <i>Alchilarea</i>	35
3.2. <i>Oxidarea</i>	37
3.3. <i>Hidrogenarea</i>	39
3.4. <i>Dehidrogenarea</i>	41
3.5. <i>Hidratarea</i>	43
3.6. <i>Hidroliza</i>	44
3.7. <i>Esterificarea</i>	45
3.8. <i>Halogenarea</i>	47
3.9. <i>Nitrarea</i>	50
3.10. <i>Sulfonarea</i>	52

4. PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE MARE TONAJ	55
4.1. <i>Chimicale de mare tonaj din parafine</i>	55
4.2. <i>Chimicale de mare tonaj din olefine</i>	60
4.3. <i>Chimicale de mare tonaj din aromatice</i>	64
4.4. <i>Chimicale de mare tonaj din gaz de sinteză</i>	69
4.5. <i>Produse de mare tonaj din materii prime vegetale și animale</i>	75
4.5.1. <i>Grăsimi și uleiuri</i>	75
4.5.2. <i>Carbohidrați</i>	76
Anexa <i>Despre zeoliți</i>	79
Bibliografie	82

PREFAȚĂ

Ultimul secol a reprezentat pentru omenire un progres economic și social considerabil, care se reflectă semnificativ prin creșterea speranței de viață. În medie, în țările dezvoltate, la începutul anilor 1900 speranța de viață era în jur de 50 de ani, în timp ce acum ea se situează la circa 80 de ani. La această creștere a contribuit din plin dezvoltarea sistemelor de prelucrare a materiilor prime care au asigurat o gamă largă de bunuri (alimente, medicamente, îmbrăcăminte, mijloace de transport etc.), dezvoltarea serviciilor și altele. Între sistemele de prelucrare a materiilor prime, sistemele chimice au avut un rol primordial.

Așa cum se cunoaște, chimia se ocupă cu manipularea moleculelor și esența ei constă în proiectarea și producția acestora prin transformarea materialelor. Sensul transformărilor moleculare constă în furnizarea de funcționalități utile materialelor, pe care le putem recunoaște pretutindeni. Găsim chimicale în construcții și case, în aparate și dispozitive electronice, în fabricarea automobilelor, vapoarelor și avioanelor, în infrastructura de transport și combustibili. De asemenea, chimia este știința centrală, indispensabilă noilor tehnologii de fabricare a medicamentelor și substanțelor de diagnosticare. Chimia protejează și susține recoltele noastre, furnizează soluții în domeniul igienei (dezinfecțanți, detergenți) și cosmeticelor (parfumuri, uleiuri, creme etc.), reprezintă partea esențială a textilelor moderne, culorilor, cernelurilor și tipăriturilor, computere și telefoane mobile, articole sportive și altele.

Prin urmare, industria chimică furnizează produse la toate sectoarele industriale descendente, precum și propriului consum. Domeniul de produse variază de la chimicale de bază (37,7%), via specialități și chimicale fine (28,8%) și produse farmaceutice (23,3%) la consumatorii de chimicale (10,2). Deși procentul destinat consumatorilor de chimicale pare mic, totuși valoarea adăugată de industriile emergente poate fi cu câteva ordine de mărime mai mare decât valoarea pe care o au chimicalele din sectorul chimic. De exemplu, diodele organice emițătoare de lumină (OLEDs) reprezintă o piață modestă, de doar 350 milioane €, însă generează o piață pentru tehnologia display-urilor de 10 ori mai largă, care la rândul ei include componente de produse de consum (ecrane plate, telefoane mobile etc.) cu o valoare la vânzarea cu amănuntul de aproape 50 miliarde €. De asemenea, este foarte important de notat că, mai mult decât un furnizor de chimicale,

industria chimica este și un motor pentru inovații în aceste sectoare. Există numeroase exemple de invenții din domeniul chimiei care au promovat invenții în alte industrii, ca de exemplu: policarbonații ca medii de stocare optice, cristalele lichide pentru monitoare și alte dispozitive de afișare, poliuretanii alifatici pentru vopsele și lacuri pe baza de apă (fără solvenți organici) și exemplele pot continua.

Pe de altă parte, există tendința de a învinovăți industria chimică de toate daunele provocate mediului înconjurător și de consumul exagerat al resurselor naturale. Este adevărat, industria chimică poartă parte ei de responsabilitate pentru aceste efecte, însă dezvoltarea societății fără aportul chimiei și industriei chimice este de neconceput. In consecință, întreaga strategie de dezvoltare a fost reevaluată și a fost lansată o nouă strategie bazată pe chimia verde și dezvoltarea sustenabilă.

În noul context, industria chimică organică de sinteză este un veritabil pilon al dezvoltării (desigur, îmbunătățind tehnologiile tradiționale și dezvoltând altele noi, în acord cu noua strategie). Din acest motiv, pentru o educație în spirit modern, cunoștințele de tehnologie chimică organică sunt indispensabile. Prin urmare, această lucrare prezintă într-o manieră unitară modalitățile de valorificare superioară a resurselor naturale de natură organică – petrolul, gazele naturale, cărbunii și materiile prime vegetale și animale – într-o gamă largă de produse utile, fie pentru dezvoltarea proprie industriei chimice, fie pentru alte ramuri industriale și de larg consum. Prezentarea urmează o logică ierarhică și conține patru părți.

Prima parte este destinată unor noțiuni generale privind sistemele de producție chimică, cerințele pentru producții curate și dezvoltare sustenabilă, respectiv câteva noțiuni elementare de cataliză dat fiind faptul că peste 80% din procesele industriale sunt procese catalitice.

Partea a doua tratează resursele naturale și prelucrarea lor în vederea obținerii materiilor prime de bază pentru industria chimică organică, iar partea a treia este dedicată prezentării unor procese chimice unitare, instrumente ale manipulării și transformării moleculelor materiilor prime și intermediarilor în molecule cu noi funcționalități.

Ultima parte a lucrării prezintă câteva dintre tehnologiile de fabricare ale unor produse chimice organice de mare tonaj, având ca origine cele patru mari resurse naturale, evident punând accentul pe resursele naturale regenerabile.

Capitolul 1

PRELUCRAREA MATERIILOR PRIME PRIN PROCESE CHIMICE

1.1. Sisteme de procesare

Tehnologia chimică organică este știința care se ocupă cu studiul *metodelor* și *procedeeleor* de prelucrare chimică a resurselor naturale cu scopul obținerii anumitor produse organice. Acestea din urmă pot fi produse finite (de ex., bunuri de consum) sau pot fi materii prime pentru alte industrii (materiale de construcții, ambalaje, industria de mașini, electronică etc.) ori pentru consumul propriu (aproximativ 30% din produse).

Metoda de prelucrare reprezintă șirul operațiilor chimice la care este supusă materia primă pentru a deveni produsul urmărit și constituie principiul de bază al unui grup de procedee. În ceea ce privește cealaltă noțiune: *procedeele de prelucrare*, acesta reprezintă mijloacele prin care se folosește o metodă, adică modalitățile de acționare (utilaje și aparate, procese fizice, mecanice, termice etc.) pentru realizarea practică a metodei.

Subliniem încă odată că procedeele privește mijloacele prin care se aplică o metodă, pentru a-l diferenția de o altă noțiune, aceea de *proces*. Orice sistem tehnologic de fabricație implică diferite operații (proces) fizice și chimice corelate și facilități fizice bine definite (reactoare, coloane de distilare, schimbătoare de căldură etc.), care permit realizarea acestora. Totalitatea operațiilor concomitente sau ordonate în timp, necesare pentru obținerea unui anumit produs, alcătuiesc un *proces tehnologic*. Ordonarea liniară a acestor procese, de la intrarea materiei prime în sistemul de fabricație până la ieșirea produsului dorit, constituie *fluxul tehnologic*, care grafic este reprezentat prin *schema de principiu* sau dacă se iau în considerare și particularitățile utilajelor constituie *schema tehnologică* a procedeeului. De menționat că procesul tehnologic reprezintă numai o parte a procesului de producție, care implică și alte procese – considerate ca procese auxiliare – cum ar fi: controlul calității materiilor prime și al produselor finite, transportul și aprovizionarea, întreținere și reparații etc.

Sistemul de fabricație – care numai până la un anumit punct se poate identifica cu procedeele – este bine definit prin natura elementelor care îl compun și a relațiilor stabilite între elemente pe seama proceselor (operațiilor) care au loc. Mărimile care descriu starea sau modul de operare al sistemului se numesc *parametri* și întrucât se referă la procesele chimice și fizice care alcătuiesc procesul tehnologic, poartă denumirea de *parametri tehnologici*. Astfel, temperatura, presiunea, debitul, concentrația etc., în puncte diferite ale sistemului, pot fi

parametrii tehnologici ai procesului. Ansamblul valorilor fixe ale parametrilor, la care sistemul își îndeplinește sarcina, se numește **regim tehnologic**.

Orice proces de fabricație chimică poate fi reprezentat printr-o secvență cu trei stadii: (i) – *pregătirea materiei prime*, care constă în operații de purificare, diluare sau concentrare, ajustarea raportului dintre reactanți, aducerea parametrilor termodinamici - temperatura și presiunea – la valorile cerute la intrarea în unitatea de reacție etc., (ii) – *tratatamentul chimic propriu-zis* și (iii) – *separarea produselor* de reacție cu recuperarea și purificarea produsului urmărit, recuperarea și recircularea reactanților netransformați, separarea subproduselor valorificabile, tratare reziduurilor.

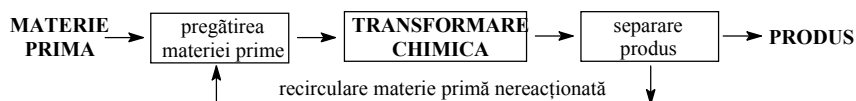


Figura 1.1: Schema de flux a unui proces de fabricație chimică

Realizarea practică a acestei secvențe implică o serie de procese ale ingineriei chimice care, conform cu relațiile lor interne energetice și materiale, sunt clasificate în procese chimice, termice, hidrodinamice, procese de transfer de masă etc. La rândul ei, fiecare clasă va include o serie de **processe fundamentale** (sau **unitare**). Procesul unitar are toate caracteristicile necesare și suficiente pentru a-l individualiza de multitudinea proceselor fizice și chimice. De exemplu, clasei proceselor de transfer de masă îi aparțin următoarele procese unitare: distilarea, sorbția, uscarea, cristalizarea etc.

Elementul central al unui proces tehnologic chimic îl constituie desigur transformarea chimică, însă în practică există o mare varietate de transformări chimice. Pentru a sistematiza această varietate a fost necesară introducerea conceptului de proces chimic unitar sau fundamental, care are la bază natura transformării chimice. Prin urmare, tehnologia chimică organică va opera cu procese chimice unitare sau fundamentale ca: oxidare, hidrogenare, alchilare, nitrare etc.

Schema de flux prezentată în figura 1.1 reprezintă o secvență de fabricație al cărei rezultat poate fi un produs finit sau poate fi doar un intermediar. Cum cele mai multe produse ale industriei chimice organice sunt substanțe cu structură complexă (așa cum este cazul medicamentelor, parfumurilor, aromelor, insecticidelor etc.), obținerea lor necesită implicare mai multor secvențe înlănțuite, fiecare având ca element central un proces chimic unitar, iar produsul unei secvențe constituie intermediarul secvenței succesive. Prin urmare, plecând de la o resursă naturală, obținerea unui anumit produs chimic presupune una sau mai multe generații de intermediari chimici. În cadrul acestui manual, prezentarea tehnologiilor de fabricație din industria chimică organică de bază se va limita doar la primele etape și anume: prelucrarea resurselor naturale în vederea obținerii materiilor prime de bază, prelucrarea acestora la produse finite sau intermediari de

mare tonaj și doar în puține cazuri se va discuta obținerea intermediarilor de generația a doua.

1.2. Chimia verde și dezvoltarea sustenabilă

După aproximativ două secole de dezvoltare tehnică și economică, când resursele de materii prime au fost intensiv exploatate iar efectele industrializării asupra mediului înconjurător au fost neglijate, societatea umană se află într-o perioadă de reconsiderare a tehnologiilor și de elaborare a noi strategii de dezvoltare pentru viitor. Semnalul pentru această nouă abordare l-au constituit efectele devastatoare ale accidentelor industriale, poluarea mediului înconjurător care a afectat sănătatea oamenilor și a celorlalte viețuitoare, ploile acide, efectul de seră cauzat de emansiunile de dioxid de carbon (de la mijloacele de transport, centrale termice) și gazul metan, reducerea stratului protector de ozon din cauza freonilor și multe altele.

Această conștientizare a pericolelor și efectelor a intrat în conflict cu cerințele tot mai mari ale societății privind cantitatea și complexitatea produselor chimice care generează confortul civilizației moderne (îmbrăcăminte, hrană, medicamente, mijloace de transport rapide și confortabile etc.). Desigur, prima reacție a constat în reducerea noxelor din efluenții industriali, însă rapid s-a constatat că aceste măsuri nu sunt suficiente. Concluzia unanimă a fost că trebuie schimbată concepția noastră privind dezvoltarea metodelor de fabricație, proiectarea și conducerea noilor tehnologii. În acest sens, un prim pas a fost cel prin care au fost stabilite **principiile chimiei verzi** (green chemistry). Chimia verde reprezintă de fapt o strategie prin care se previne poluarea și principalele principii pot fi rezumate după cum urmează:

- produsele chimice (moleculele) trebuie să fie astfel proiectate încât să aibă un impact minim asupra mediului;
- fabricația să se bazeze pe materii prime regenerabile și mai puțin pe materii prime fosile;
- să se proiecteze și să se folosească catalizatori cu durată de exploatare cât mai lungă;
- în locul solvenților obișnuiți să se folosească solvenți benigni și reciclabili sau, mai bine, să se proiecteze procese care nu folosesc solvenți;
- în sinteza unui produs chimic să fie implicate nu număr cât mai redus de etape;
- procesele să fie controlate și monitorizate în timp real, înainte de formarea substanțelor riscante;
- instalațiile să fie astfel proiectate încât să ofere siguranță maximă față de pericolele de explozii și incendii.

Necesitatea implementării acestor principii poate fi simplu ilustrată dacă analizăm doar eficiența tehnologiilor convenționale, prin raportarea cantității de produse secundare rezultate la unitatea de produs dorit.

Tabelul 1.1.

Eficiența prelucrării chimice în câteva domenii de fabricație		
Segment de industrie	Scala de producție (t)	kg produs secundar/ kg produs principal
Rafinarea petrolului	$10^6 - 10^8$	< 0,1
Industria chimică de bază	$10^4 - 10^6$	< 1 ... 5
Chimicale fine	$10^2 - 10^4$	> 5 ... 50
Produse farmaceutice	$10 - 10^3$	> 25 ... 100

Aceasta creștere accentuată a cantității de produse secundare se datorează, pe de o parte, faptului că producția de chimicale fine și specialități implică în general sinteze în etape multiple, iar pe de altă parte se datorează utilizării largi a reactivilor stoechiometrici și mai puțin a metodelor catalitice. Rezultă clar că una dintre cele mai importante probleme cu care este confruntată industria chimică este nevoia de tehnologii de producție alternative eficiente, curate și mai sigure pentru mediu.

Cel de-al doilea semnal a venit odată cu constatarea că multe din rezervele naturale de minerale, zăcămintele de petrol și gaze naturale și alte resurse nu au fost utilizate rațional și sunt în curs de epuizare. Prin urmare, strategia dezvoltării societății a suferit o nouă modificare prin introducerea conceptului de **dezvoltare sustenabilă**. În esență acest concept cere ca, pe lângă utilizarea judicioasă a resurselor neregenerabile, să se maximizeze utilizarea resurselor regenerabile (de ex., carbohidrații) și să se extindă durabilitatea și reciclabilitatea produselor. Acest nou concept nu privește doar industria chimică, el se adresează tuturor ramurilor economice productive și de servicii.

1.3. Cataliza industrială

Pentru a îndeplini dezideratul unei dezvoltări durabile este evident că industria chimică trebuie să găsească soluțiile dezvoltării unor noi tehnologii de prelucrare a resurselor naturale și în special a celor regenerabile. Un instrument sau pilon al acestei dezvoltări îl constituie cataliza.

Așa cum se cunoaște, cataliza este fenomenul în care o cantitate relativ mică dintr-o substanță străină, denumită catalizator, crește viteza unei reacții chimice fără a se consuma în proces. Un catalizator întreține o serie de etape elementare care leagă reactanții și produsele și care nu se întâlnesc în absența sa. De exemplu, să presupunem o reacție în care substanța *A* reacționează cu *B* pentru a forma *P*:



Tinând cont că transformarea chimică impune regruparea anumitor legături din moleculele reactante, se poate admite că această regrupare necesită un aport de energie pentru slăbirea vechilor legături și formarea altora noi. Prin urmare, reacția chimică va avea deci loc dacă moleculele se vor ciocni și numai dacă moleculele posedă o energie mai mare decât o valoare critică, cunoscută sub numele de **energie de activare** (E_a). Între moleculele în starea fundamentală și cele "activate" există un echilibru caracteristic fiecărei temperaturi, iar prin creșterea temperaturii echilibrul se modifică în favoarea moleculelor activate.

Figura 1.2 oferă o imagine asupra variației energiei sistemului pe parcursul reacției. Curba (1) prezintă cazul reacției decurgând în absența catalizatorului. Pe măsură ce distanța dintre moleculele reactante se micșorează, energia potențială a sistemului crește odată cu intensificarea repulsiei dintre molecule, însă, în același timp, legăturile dintre atomii ce urmează să se despartă slăbesc.

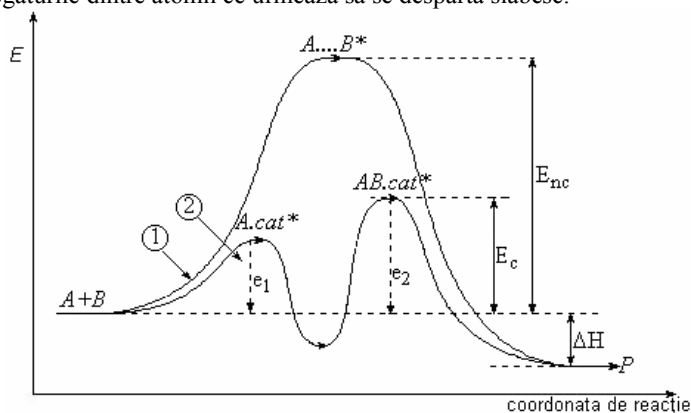
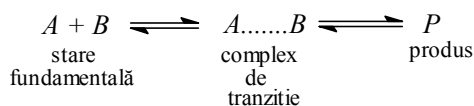


Figura 1.2. Variația energiei în timpul reacției chimice

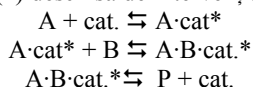
Se ajunge la un punct în care legăturile vechi sunt pe cale să se desfacă, iar cele noi să se formeze; este configurația $A...B^*$ în punctul maxim al curbei, situație cunoscută sub denumirea de **stare de tranziție**. Complexul de ciocnire aflat în această stare de tranziție se numește **complex activat**. Prin urmare, reacția care are loc în absența catalizatorului se desfășoară parcurgând ruta (1):



caracterizată prin energia de activare E_{nc} . Diferența de energie dintre starea inițială și cea finală (ΔH) reprezintă căldura de reacție (entalpia de reacție), iar în figura 1.2 se prezintă cazul unei reacții exoterme, adică trecerea de la starea inițială de reactanți la cea finală de produs se desfășoară cu degajare de energie.

În cazul utilizării catalizatorilor, calea de reacție se schimbă. Interacțiunea dintre catalizator și reactantul A conduce la un prim intermediar $A \cdot \text{cat}^*$, mai bogat

în energie decât A și deci instabil, care atacă molecula B , cu formarea unui nou complex cu trei componente $A \cdot B \cdot [cat]^*$. Caracteristicile acestor intermediari sunt pe de o parte energiile de activare e_1 și e_2 mult mai mici decât în cazul reacției necatalitice, iar pe de alta, instabilitatea lor, care determină interacțiunea primului intermediar cu B și respectiv descompunerea complexului cu formarea produsului P . Deci noua cale de reacție (2) deschisă de intervenția catalizatorului este:



cale care necesită o energie de activare mult mai mică. Prin urmare, la aceeași temperatură de reacție mult mai multe molecule de reactanți se vor transforma aple calea catalitică decât în absența catalizatorului.

O primă proprietate caracteristică materialelor catalitice constă în accelerarea vitezei reacțiilor chimice. Efectul accelerator al unui catalizator se măsoară prin **activitatea** sa, care se poate defini ca raportul constantelor de viteză ale reacției catalizate k_c și a celei necatalizate k_{nc} (măsurate la aceeași temperatură de reacție). O altă proprietate fundamentală este **selectivitatea**. Aceasta se definește ca fiind proprietatea catalizatorilor de a dirija transformarea chimică preferențial într-o direcție anumită, dintre mai multe direcții termodinamic posibile.

În calitate de catalizatori poate funcționa o largă varietate de materiale: acizi, baze, oxizi, săruri, complecși ai metalelor tranziționale, enzime etc.

În funcție de natura fazelor implicate, procesele catalitice pot fi grupate în două mari categorii și anume:

- **procese catalitice omogene**, când atât catalizatorul cât și reactanții se găsesc în aceeași fază, lichidă sau gazoasă:
- **procese catalitice eterogene**, când catalizatorul și reactanții se găsesc în faze diferite (ex. catalizator solid/reactant gazos, catalizator solid/reactant lichid, catalizator lichid/reactant gazos etc).

Există totuși un grup extrem de important de catalizatori, **enzimele**, care nu pot fi încadrate în nici una dintre aceste categorii, întrucât ele se situează oarecum într-o poziție intermediară. Obișnuit enzimele sunt molecule organice complexe, proteine, care formează sisteme coloidale liofile. Datorită unor particularități importante ale sistemelor enzimatică, cataliza enzimatică este tratată obișnuit ca o formă separată de cataliză, deseori desemnată ca **biocataliză**.

În sfârșit, tot ca niște categorii separat sunt tratat **electrocataliza**, în care procesul catalitic este asistat de un câmp electric, și **fotocataliza**, care presupune modificarea vitezei de reacție sub acțiunea luminii în prezența unei substanțe desemnată ca fotocatalizator.