

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| Předmluva | 3 |
| I. ISOMERISACE | 5 |
| Úvod | 5 |
| Isomerisace s hlediska thermodynamiky | 7 |
| Isomerisační reakce | 10 |
| A. Isomerisace parafinů | 10 |
| B. Isomerisace olefinických derivátů. | 11 |
| C. Isomerisace způsobená strukturálním přesmykem a současným přemístěním dvojně vazby | 12 |
| Technické isomerisace | 13 |
| Isobutan z butanu | 13 |
| Kamfen z terpentinové silice. | 17 |
| II. HYDROGENACE | 18 |
| Úvod | 18 |
| Hydrogenační katalysátory | 21 |
| Jiné faktory ovlivňující hydrogenaci | 24 |
| Rovnovážné stavy při hydrogenaci | 26 |
| Technické hydrogenační pochody | 28 |
| Výroba vodíku | 28 |
| Ethylen z acetyleny | 30 |
| Hydrogenace olejů a kapalných tuků | 31 |
| Cyklohexanol | 34 |
| Methylcyklohexanol | 35 |
| Butandiol-1,3 | 36 |
| Butanol z krotonaldehydu | 37 |
| Butandiol-1,4 | 39 |
| Hexamethylendiamin hydrogenací nitrilu kyseliny adipové | 41 |
| Methylalkohol z vodního plynu | 41 |
| Synthesa vyšších alkoholů z vodního plynu | 47 |
| Synol-proces | 48 |
| Rozkladná hydrogenace invertního cukru | 49 |
| III. DEHYDROGENACE | 51 |
| Úvod | 51 |
| Dehydrogenační reakce | 52 |
| A. Dehydrogenace uhlovodíků | 52 |
| 1 Dehydrogenace parafinů | 52 |
| 2. Dehydrogenace olefinů | 54 |
| 3. Dehydrogenace cykloparafinů | 56 |

| | |
|--|------------|
| 4. Dehydrogenace postranních řetězců aromatických uhlovodíků . . . | 57 |
| 5. Dehydrokondensace | 57 |
| 6. Dehydrocyklisace | 58 |
| B. Dehydrogenace alkoholů | 61 |
| 1. Dehydrogenace primárních alkoholů na aldehydy | 61 |
| 2. Dehydrogenace primárních alkoholů na ketony | 63 |
| 3. Dehydrogenace sekundárních alkoholů na ketony | 63 |
| 4. Dehydrogenace primárních alkoholů na estery | 64 |
| Technické dehydrogenační pochody | 64 |
| Ethylen | 64 |
| 1. Pyrolysa směsi ethanu a propanu | 65 |
| 2. Dehydrogenace ethanu. | 66 |
| 3. Parciální oxydace ethanu | 66 |
| Dehydrogenace butanu | 67 |
| Butadien | 71 |
| 1. Dehydrochlorací dichlorbutanu | 72 |
| 2. Dehydrogenací n-butanu nebo n-butenů | 72 |
| Styren | 76 |
| Acetylen | 80 |
| 1. Pyrolysou organických sloučenin | 81 |
| 2. Přímou syntesou | 81 |
| 3. Krakováním methanu v elektrickém oblouku | 81 |
| 4. Thermickým krakováním v regenerativním systému | 85 |
| 5. Částečným spalováním methanu s kyslíkem | 87 |
| Čištění acetylenu | 89 |
| 6. Acetylen z karbidu vápnicku | 89 |
| Práce s acetylenem | 91 |
| Difenyl | 93 |
| Toluen z n-heptanu | 94 |
| Formaldehyd | 97 |
| Butyrolakton | 101 |
| Ketony dehydrogenací alkoholů | 103 |
| Cyklohexanon | 104 |
| IV. HYDRATAČE | 105 |
| Úvod | 105 |
| Hydratační reakce | 106 |
| A. Hydratace uhlovodíků | 106 |
| 1. Hydratace olefinů | 106 |
| 2. Hydratace alkinů | 110 |
| B. Hydratace epoxydů | 111 |
| Technické hydratační pochody | 112 |
| Výroba isopropanolu, isopropyletheru, sek. butanolu a sek. butyletheru | 112 |
| Acetaldehyd z acetylenu | 116 |
| Výrobní pochod s rtuťnatým katalysátorem | 117 |
| V. DEHYDRATAČE | 120 |
| Úvod | 120 |
| Dehydratační reakce | 121 |
| A. Intramolekulární dehydratace | 121 |

| | |
|--|------------|
| 1. Dehydratace alkoholů na olefiny | 121 |
| 2. Dehydratace alkoholů na diolefiny | 122 |
| 3. Dehydratace hydroxysloučenin na nenasycené sloučeniny | 123 |
| 4. Dehydratace amidů na nitrily | 123 |
| 5. Dehydratace oxykyselin na laktony | 124 |
| B. Intermolekulární dehydratace | 124 |
| 1. Dehydratace alkoholů na ethery | 124 |
| 2. Dehydratace di- a polytopických alkoholů na ethery | 125 |
| 3. Dehydratace kyselin na anhydridy | 125 |
| Technické dehydratace | 125 |
| Ethylether katalytickou dehydratací v plynné fázi | 125 |
| Ethylen z ethanolu | 126 |
| Akrolein | 127 |
| Dioxan | 128 |
| Acetanhydrid | 130 |
| Dehydratace kyseliny octové | 131 |
| Wackerův způsob z ketenu | 131 |
| Kyanovodík | 132 |
| Butadien | 133 |
| A. Dehydratací 1,3-butandiolu | 133 |
| B. Dehydratací 1,4-butandiolu | 136 |
| C. Pyrolýsou dioctanu 2,3-butandiolu | 138 |
| D. Konversí ethanolu | 140 |
| 1. Lebeděvův proces | 141 |
| 2. Ostromyšlenského způsob | 144 |
| Čištění butadienu | 145 |
| VI. OXYDACE | 147 |
| Úvod | 147 |
| Oxydační reakce | 148 |
| A. Chemickými činidly | 148 |
| 1. V kyselém prostředí | 149 |
| a) kyselina dusičná | 149 |
| b) kysličník chromový | 150 |
| c) kysličník mangančitý | 151 |
| 2. V alkalickém nebo neutrálním prostředí | 151 |
| a) manganistan draselný | 151 |
| b) alkalické chlornany | 152 |
| c) aromatické nitrolátky | 152 |
| d) oxydace methodou Oppenauerovou | 153 |
| B. Oxydace vzdušným kyslíkem | 153 |
| 1. Oxydace uhlovodíků | 155 |
| a) oxydace parafinů | 155 |
| b) oxydace olefinů | 162 |
| c) oxydace aromatických uhlovodíků vzduchem | 163 |
| 2. Oxydace kyslíkatých sloučenin vzduchem | 166 |
| Zařízení pro oxydaci vzdušným kyslíkem | 167 |
| Technické oxydace | 168 |
| Oxydace parafinů na mastné kyseliny | 168 |
| Ftalanhydrid | 171 |

| | |
|---|------------|
| Kyselina octová a acetanhydrid z acetaldehydu | 174 |
| Anthrachinon z anthracenu | 177 |
| Kyselina maleinová | 179 |
| Kyselina šťavelová z řepného cukru | 180 |
| Ethylenoxyd přímou oxidací ethylenu | 182 |
| Formaldehyd přímou oxidací methanu | 183 |
| VII. REDUKCE | 184 |
| Úvod | 184 |
| Redukční činidla | 184 |
| A. Kyselé prostředí | 184 |
| B. Neutrální prostředí | 185 |
| C. Alkalické prostředí | 185 |
| Redukční reakce | 186 |
| A. Redukce nitroderivátů na aminy | 186 |
| 1. Redukce v kyselém prostředí | 187 |
| 2. Redukce v alkalickém prostředí | 189 |
| a) Redukce Zn v slabě alkalickém prostředí | 189 |
| b) Redukce hydrosiřičitanem Na v alkalickém roztoku | 190 |
| c) Redukce sirníky | 190 |
| d) Redukce Zn nebo Fe v silně alkalickém prostředí | 191 |
| B. Redukce kyslíkatých látek | 192 |
| 1. Redukce esterů sodíkem | 192 |
| 2. Redukce chinonů | 194 |
| 3. Redukce karbonylové skupiny | 195 |
| C. Redukce halogenderivátů | 195 |
| Zařízení | 195 |
| Technické redukce | 196 |
| Anilin | 196 |
| 1. Redukcí nitrobenzenu železem | 196 |
| 2. Redukcí vodíkem | 199 |
| 3. Redukcí redukčními plyny | 200 |
| p-Fenylendiamin | 200 |
| m-Nitranilin z m-dinitrobenzenu | 202 |
| Pikraminová kyselina | 203 |
| Benzidin | 204 |
| Hydrochinon | 205 |
| VIII. ESTERIFIKACE | 207 |
| Úvod | 207 |
| Esterifikační reakce | 208 |
| A. Estery minerálních kyselin | 208 |
| 1. Z kyseliny a alkoholu | 208 |
| 2. Z chloridů kyselin | 209 |
| B. Estery organických kyselin | 210 |
| 1. Přímá esterifikace | 212 |
| 2. Alkoholysa | 213 |
| 3. Acidolysa | 214 |
| 4. Esterifikace amidů | 214 |
| 5. Esterifikace anhydridy kyselin | 214 |

| | |
|--|------------|
| 6. Esterifikace acylchloridy | 214 |
| 7. Estery Williamsonovou reakcí | 214 |
| 8. Estery z anhydridů dikarbonových kyselin | 215 |
| 9. Esterifikace sirouhlíkem. | 215 |
| 10. Estery adicí | 216 |
| 11. Esterifikace nitrilů | 217 |
| 12. Estery z aldehydů | 217 |
| 13. Estery z alkoholů. | 217 |
| 14. Estery z CO | 218 |
| Katalýza při esterifikaci | 218 |
| Posunutí rovnováhy esterifikační reakce. | 219 |
| Technické esterifikace | 221 |
| Nitroglycerin | 221 |
| Octan ethylnatý | 223 |
| Amylacetát alkoholysou | 225 |
| Butylacetát | 226 |
| Sekundární octan butylnatý a amylnatý | 227 |
| Octan methylnatý | 228 |
| Ethylacetát z ethanolu | 229 |
| Mléčnan ethylnatý | 230 |
| Acetiny | 231 |
| Dibutylftalát | 232 |
| Malonan ethylnatý | 233 |
| IX. HYDROLYSA | 235 |
| Úvod | 235 |
| Hydrolytická činidla | 235 |
| Hydrolytické reakce | 237 |
| A. Katalysované vodíkovými ionty | 237 |
| B. Katalysované ionty OH' | 240 |
| Technické hydrolysy | 242 |
| Hydrolysa tuků Tvičelovým činidlem | 242 |
| Ethylenglykol z ethylenchloridu | 242 |
| Fenol z chlorbenzenu | 243 |
| 1. Hydrolysou louhem | 244 |
| 2. Raschigův výrobní způsob | 247 |
| α -Naftol z α -naftylaminu. | 249 |
| X. HALOGENACE | 251 |
| Úvod | 251 |
| Halogenační reakce | 252 |
| 1. Přímá halogenace substitucí | 252 |
| 1. chlorace uhlovodíků | 255 |
| a) chlorace nasycených uhlovodíků | 255 |
| b) chlorace nenasycených uhlovodíků | 257 |
| c) chlorace aromatických uhlovodíků | 258 |
| 2. chlorace kyslíkatých derivátů. | 259 |
| Theorie halogenačních reakcí | 260 |
| 2. Vznik organických halogenderivátů adicí halogenů, halogenvodíků nebo jiných sloučenin halogenu | 262 |

| | |
|---|-----|
| 3. Zavedení halogenu záměnou za jiné skupiny v organických sloučeninách | 265 |
| Technické chlorace | 267 |
| Chlorace methanu | 267 |
| Kyselina chloroctová | 268 |
| Chloral | 270 |
| Chloroform | 273 |
| Chlorbenzen | 274 |
| Vinylchlorid | 277 |
| Tetrachlorethan | 283 |
| Trichlorethylen | 284 |
| Ethylenchlorhydrin | 286 |
| Ethylenoxyd | 288 |
| Difluordichlormethan | 290 |
| | |
| XI. NITRACE | 291 |
| Úvod | 291 |
| Nitrační reakce | 296 |
| Technická zařízení pro nitraci | 299 |
| Technická nitrace | 302 |
| Nitrobenzen | 302 |
| Kyselina pikrová | 304 |
| Nitroparafiny | 306 |
| | |
| XII. SULFONACE | 308 |
| Úvod | 308 |
| Použití sulfonových kyselin a jejich derivátů | 308 |
| Sulfonační činidla | 309 |
| 1. kyselina sírová | 309 |
| 2. oleum | 309 |
| 3. kyslíčnick sírový | 310 |
| 4. kyselina chlorsulfonová | 310 |
| 5. kyslíčnick siřičitý | 310 |
| 6. siřičitany | 311 |
| Sulfonační reakce | 311 |
| A. Alifatické sloučeniny | 311 |
| 1. nasycené | 311 |
| a) přímá sulfonace | 311 |
| b) substituční a adiční reakce s SO_3 | 312 |
| c) oxydace sírových sloučenin | 312 |
| 2. nenasycené | 312 |
| B. Aromatické sloučeniny | 313 |
| 1. monocyklické | 313 |
| 2. polycyklické | 314 |
| C. Heterocyklické | 315 |
| Identifikace a analýsy sulfonových produktů | 316 |
| Dělení sulfokyselin | 316 |
| Reakční mechanismus sulfonace | 317 |
| Fyzikální a chemické vlivy při sulfonaci | 318 |
| 1. Koncentrace sulfonovadla | 318 |



| | |
|---|-----|
| 2. Reakční teplota | 319 |
| 3. Doba reakce | 320 |
| 4. Katalysátory | 320 |
| Technické provedení a zařízení | 321 |
| Koncentrace odpadních kyselin | 322 |
| Technické sulfonace | 323 |
| Sacharin | 323 |
| Kyselina sulfanilová | 323 |
| Mersoly a mersoláty | 324 |
| Hostapon | 326 |
| 1. fotochemickým způsobem | 326 |
| 2. acetanhydridovým způsobem | 326 |
| Kyselina naftalen-2-sulfonová | 328 |
| 1-Amino-2-naftol-4-sulfokyselina | 329 |
| Kyselina benzensulfonová | 330 |
| 1. jednorázová sulfonace v kapalně fázi | 330 |
| 2. jednorázová sulfonace v plynné fázi | 330 |
| 3. nepřetržitá sulfonace podle Denise a Bulla | 331 |
| 4. nepřetržitá sulfonace v kapalně fázi | 331 |
| 5. nepřetržitá sulfonace v plynné fázi | 332 |
| Anthrachinon sulfonové kyseliny | 333 |
| 1. Anthrachinon-1-sulfonová kyselina | 333 |
| 2. Anthrachinon-2-sulfonová kyselina | 334 |
| Kyselina sulfoolejová | 334 |

| | |
|--|-----|
| XIII. ALKYLACE | 335 |
| Úvod | 335 |
| Alkylační činidla | 336 |
| Alkylační reakce | 337 |
| I. Alkylace na kyslíku | 337 |
| II. Alkylace na síře | 338 |
| III. Alkylace na dusíku | 339 |
| IV. Alkylace na uhlíku | 339 |
| 1. Friedel-Craftsova alkylace | 341 |
| A. parafinů | 341 |
| B. aromatických uhlovodíků | 342 |
| C. alkylace fenolů | 343 |
| D. alkylace heterocyklů | 344 |
| 2. Alkylace jinými katalysátory než $AlCl_3$ | 345 |
| A. parafinických uhlovodíků | 345 |
| B. aromatických uhlovodíků | 346 |
| C. fenolů | 347 |
| V. Alkylace kovů | 347 |
| VI. Alkylace metaloidů | 348 |
| Alkylační podmínky všeobecně | 349 |
| Zařízení pro alkylaci | 349 |
| Technické alkylace | 350 |
| Toluen z benzenu a methanolu | 350 |
| Ethylbenzen | 351 |
| Triisopropylbenzen | 354 |

| | |
|--|------------|
| Isododecylfenol | 355 |
| Sodná sůl dibutylnaftalensulfokyseliny | 355 |
| Fenacetin | 356 |
| Ethery ethylenglykolu | 357 |
| Dimethylanilin | 358 |
| 1. v kapaln  fázi | 358 |
| 2. v plynn  fázi | 359 |
| Tetraethylolovo | 360 |
| XIV. AMINACE | 361 |
|  vod | 361 |
| Pou ivan  amina n  činidla | 362 |
| Faktory, které ovlivňují amina n  reakci | 363 |
| Amina n  katalysátory | 364 |
| p _H reakční směsi | 364 |
| Rovnováha amina n  reakce | 365 |
| Mechanismus amina n  reakce | 366 |
| Za izen  pro amina n  procesy | 366 |
| Amina n  reakce | 367 |
| A. Substituční | 367 |
| 1. Náhrada halogenu | 367 |
| a) alifatick  aminy | 367 |
| b) aromatick  aminy | 368 |
| 2. Náhrada skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ nebo $-\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ | 369 |
| 3. Náhrada hydroxyskupiny | 370 |
| a) alkoholů | 370 |
| b) aminace fenolů | 371 |
| 4. Amonolysa karbonylov  skupiny | 373 |
| a) aldehydy | 373 |
| b) ketony | 373 |
| 5. Náhrada labilní nitroskupiny | 374 |
| B. Adi n  amina n  reakce | 375 |
| 1. Adice na olefiny | 375 |
| 2. Adice na alkylenoxydy | 376 |
| 3. Adice na CO_2 | 376 |
| 4. β -Alanin z akrylonitrilu | 377 |
| 5. Adice na $-\text{C} \equiv \text{N}$ | 377 |
| 6. Dikyandiamid a melamin z kyanamidu | 378 |
| Dělení amin  | 378 |
| Technick  aminace | 379 |
| Methylaminy | 379 |
| Ethylendiamin | 381 |
| p-Nitranilin | 382 |
| Hexamethylentetramin | 383 |
| Diethylamin | 384 |
| Anilin z chlorbenzenu | 384 |
| N-methylanilin | 386 |
| Ethanolaminy | 387 |
| 2-Aminoanthrachinon | 388 |
| β -Naftylamin z β -naftolu | 389 |

| | |
|---|------------|
| Močovina | 389 |
| Regenerace amoniaku | 390 |
| XV. KONDENSACE | 391 |
| Úvod | 391 |
| Kondensační reakce | 392 |
| 1. Aldolová kondensace | 392 |
| 2. Benzoinová a acyloinová kondensace | 395 |
| 3. Tiščenkova kondensace aldehydů | 396 |
| 4. Claisenova kondensace | 396 |
| 5. Friedel-Craftsova reakce | 400 |
| Podmínky Friedel-Craftsovy reakce | 402 |
| 1. Katalysátor | 402 |
| 2. Rozpouštědla | 404 |
| 6. Jiné typy kondensačních reakcí. | 404 |
| Technické kondensace | 405 |
| Acetocetan ethylnatý | 405 |
| Octan ethylnatý z acetaldehydu | 408 |
| Benzylbenzoát | 410 |
| Aceton z kyseliny octové | 411 |
| Butindiol-(1,4) | 412 |
| Kyselina šťavelová | 415 |
| Isokyanáty | 416 |
| 1. alifatické | 416 |
| 2. aromatické | 416 |
| XVI. ADICE. | 418 |
| Úvod | 418 |
| Adiční reakce | 418 |
| A. Adice kysličníku uhelnatého | 418 |
| Reakční podmínky | 419 |
| Reakční mechanismus | 420 |
| Adiční reakce kysličníku uhelnatého | 421 |
| 1. Adice CO na olefiny | 421 |
| 2. Adice CO na acetyleny | 423 |
| 3. Adice CO na halogenderiváty | 423 |
| 4. Adice CO na aldehydy | 424 |
| 5. Adice CO na alkoholy. | 425 |
| 6. Adice CO na ethery | 425 |
| 7. Adice CO na nenasycené kyseliny | 426 |
| Použití karbonylů kovů | 426 |
| Dělení reakčních produktů | 427 |
| B. Adice kyanovodíku. | 428 |
| Technické adice | 430 |
| Zpracování olefinů oxo-procesem | 430 |
| Kyselina mravenčí | 432 |
| Mravenčan methylnatý | 432 |
| Vinylacetát z acetylenu a kyseliny octové | 433 |
| Vinylalkylethery z acetylenu | 435 |

| | |
|--|-----|
| Akrylonitril | 437 |
| 1. z ethylenkyanhydrinu | 437 |
| 2. z acetylenu a HCN | 438 |
| Methylmethakrylát | 438 |
| 1. Adice | 439 |
| 2. Zmýdelnění a esterifikace | 439 |
| Salicylová kyselina | 439 |
| Literatura | 440 |
| Rejstřík jmenný | 443 |
| Rejstřík věcný | 445 |