

O B S A H :

1.	HYDROGENACE A DEHYDROGENACE (L.Červený, J.Pašek).....	1
1.1.	Přehled reakcí.....	1
1.1.1.	Hydrogenace alkenů a dehydrogenace alkanů.....	1
1.1.2.	Hydrogenace aromátů a dehydrogenace hydroaromátů.....	2
1.1.3.	Hydrogenace karbonylových sloučenin a dehydrogenace alkoholů.....	3
1.1.4.	Hydrogenace nitrilů.....	5
1.1.5.	Hydrogenační aminace	5
1.1.6.	Hydrogenolýza	6
1.1.7.	Selektivní hydrogenace v systémech s různými redukovatelnými skupinami.....	9
1.2.	Rovnováha hydrogenačně-dehydrogenačních reakcí.....	10
1.2.1.	Systém alken-alkan.....	10
1.2.2.	Systém aromát-hydroaromát.....	12
1.2.3.	Systém karbonylová sloučenina-alkohol.....	13
1.3.	Kinetika hydrogenačních a dehydrogenačních reakcí.....	13
1.3.1.	Katalyzátory.....	13
1.3.2.	Strukturní faktory.....	16
1.3.3.	Reakční podmínky.....	17
1.4.	Technické vedení hydrogenace a dehydrogenace.....	21
1.4.1.	Reakce v plynné fázi.....	21
1.4.2.	Reakce v kapalně fázi.....	23
1.5.	Příklady procesů.....	27
1.5.1.	Cyklohexan.....	27
1.5.2.	Cyklohexanon a monomery pro polyamidy.....	28
1.5.3.	Ethylendiamin.....	31
1.5.4.	Formaldehyd.....	32
1.5.5.	Styren.....	33
2.	OXIDÁCIA (M.Hronec).....	36
2.1.	Prehľad oxidačných reakcií.....	36
2.1.1.	Oxidácia alkánov.....	36
2.1.2.	Oxidácia alkénov.....	37
2.1.3.	Oxidácia cyklických alkánov.....	39
2.1.4.	Oxidácia aromatických uhľovodíkov.....	40
2.1.5.	Rôzne oxidácie.....	43
2.1.6.	Amoxidácia.....	44
2.1.7.	Oxidácia s použitím hydroperoxidov.....	45
2.1.8.	Oxidácia s oxidmi dusíka.....	46
2.1.9.	Využitie oxidačných reakcií na likvidáciu odpadov.....	46
2.1.10.	Biochemické oxidácie.....	48
2.2.	Kinetika a mechanizmus oxidácie molekulovým kyslíkom.....	48
2.2.1.	Nekatalyzované reakcie.....	49

2.2.2.	Katalyzované reakcie.....	52
2.3.	Kinetika a mechanizmus oxidácie v plynnej fáze.....	54
2.4.	Katalytický systém hydroperoxid-kovový komplex, resp. kyselina.....	54
2.5.	Chemickoinžinierske aspekty oxidácie v kapalnej fáze.....	57
2.5.1.	Vplyv parciálneho tlaku kyslíka na rýchlosť reakcie.....	58
2.5.2.	Vplyv parciálneho tlaku kyslíka na selektivitu oxidácie a distribúciu tvorby produktov.....	59
2.6.	Oxidačné reaktory.....	60
2.7.	Bezpečnosť oxidačných procesov.....	62
2.8.	Príklady oxidačných procesov.....	63
2.8.1.	Ftalanhydrid.....	63
2.8.2.	Dimetyltereftalát.....	64
2.8.3.	Oxidácia cyklohexánu na cyklohexanon a cyklohexanol.....	66
2.8.4.	Etylénoxid.....	67
3.	HALOGENACE (J.Volf).....	69
3.1.	Chlorace.....	70
3.1.1.	Přehled reakcí.....	70
3.1.2.	Mechanismus, kinetika a selektivita chloračních reakcí.....	75
3.1.3.	Technické vedení chlorací.....	81
3.1.4.	Výroba chloru a chlorovodíku.....	82
3.1.5.	Vinylchlorid.....	84
3.1.6.	Allylchlorid.....	86
3.1.7.	Chlorovaná rozpouštědla, chlorolýza.....	87
3.1.8.	Chlorace dodekanu při výrobě dodecylbenzenu.....	89
3.2.	Fluorace.....	92
3.2.1.	Přehled reakcí.....	93
3.2.2.	Fluor, fluorovodík.....	94
3.2.3.	Nasyčené fluorované uhlovodíky.....	95
3.2.4.	Fluorované olefiny a jejich polymery.....	96
3.3.	Bromace.....	96
3.3.1.	Přehled reakcí.....	96
3.3.2.	Výroba bromu a bromovodíku.....	98
3.4.	Halogenderiváty a současné ekologické problémy.....	98
3.5.	Likvidace odpadů organických látek obsahujících halogeny.....	99
4.	SULFONACE A SULFATACE (L.Kurc).....	100
4.1.	Přehled reakcí.....	100
4.1.1.	Sulfonace aromátů.....	100
4.1.2.	Sulfochlorace a sulfooxidace.....	102
4.1.3.	Sulfonace alkenů.....	103
4.1.4.	Sulfatace.....	104

4.2.	Mechanismus a kinetika sulfonace aromátů.....	105
4.2.1.	Elektrofilní substituce aromátů.....	105
4.2.2.	Kinetické a termodynamické vlivy.....	108
4.3.	Technické provedení sulfonačních reakcí.....	110
4.4.	Příklady procesů.....	111
4.4.1.	Sulfonace 1-alkenů plynným SO ₃ v reaktoru firmy Lurgi.....	111
4.4.2.	Sulfonace dodecylbenzenu ve vsádkovém reaktoru.....	113
4.4.3.	Výroba naftalen-2-sulfonové kyseliny.....	113
4.4.4.	Sulfochlorace.....	114
5.	NITRACE (L.Kurc, J.Pašek).....	115
5.1.	Přehled reakcí.....	115
5.1.1.	Nitrace aromátů.....	115
5.1.2.	Nitrace alifatických alkoholů.....	116
5.1.3.	Nitrace alkanů.....	116
5.1.4.	Nitrace alkenů.....	117
5.2.	Kinetika iontové nitrace.....	117
5.3.	Technická řešení nitrace aromatických uhlovodíků.....	120
5.4.	Příklady procesů.....	121
5.4.1.	Výroba nitrobenzenu.....	121
5.4.2.	Nitrace toluenu.....	123
5.4.3.	Výroba dusičnanů celulosy (nitrocelulosa).....	126
6.	AMONOLÝZA A HYDROLÝZA (J.Volf).....	127
6.1.	Přehled reakcí.....	127
6.1.1.	Amonolýza a hydrolýza alifatických halogenderivátů.....	127
6.1.2.	Amonolýza a hydrolýza aromatických halogenderivátů.....	129
6.1.3.	Amonolýza hydroxysloučenin.....	130
6.1.4.	Amonolýza a hydrolýza kyselin a jejich funkčních derivátů.....	131
6.1.5.	Amonolýza a hydrolýza oxiranů.....	132
6.1.6.	Alkalické tavení aromatických sulfokyselin.....	133
6.1.7.	Reakce alkoholátů a fenolátů s halogenderiváty.....	134
6.2.	Mechanismus a kinetika amonolýzy a hydrolýzy.....	135
6.3.	Příklady procesů.....	139
6.3.1.	Výroba mastných kyselin hydrolýzou tuků.....	139
6.3.2.	Ethylenglykol.....	141
6.3.3.	Technologie nitrilů mastných kyselin.....	143
7.	ESTERIFIKACE (J.Volf).....	145
7.1.	Přehled reakcí.....	145
7.1.1.	Esterifikace kyselin alkoholy.....	145
7.1.2.	Esterifikace anhydridů kyselin alkoholy.....	146
7.1.3.	Alkoholýza nitrilů a amidů.....	147
7.1.4.	Alkoholýza chloridů kyselin.....	147
7.1.5.	Reesterifikace.....	148

7.1.6.	Adice karboxylových kyselin na násobné vazby uhlovodíků.....	148
7.2.	Mechanismus, kinetika a rovnováha esterifikace.....	149
7.3.	Technické vedení esterifikace.....	151
7.3.1.	Katalyzátory pro esterifikaci.....	151
7.3.2.	Možnosti posunu rovnováhy při esterifikaci.....	152
7.4.	Příklady procesů.....	155
7.4.1.	Technologie esterů kyseliny akrylové.....	155
8.	KYSELE KATALYZOVANÉ REAKCE (J.Koubek)	158
8.1	Úvod.....	158
8.2	Katalyzátory pro kysele katalyzované reakce.....	162
8.3	Přehled technicky důležitých kysele katalyzovaných reakcí.....	165
8.3.1	Alkylace a acylace aromatických uhlovodíků.....	165
8.3.2	Alkylace fenolů.....	169
8.3.3	Alkylace aromatických aminů.....	171
8.3.4	Alkylace amoniaku methanolem.....	171
8.3.5	Alkylace amoniaku alkeny.....	173
8.3.6	Syntéza methylterc.butyletheru (MTBE).....	173
8.3.7	Izomerace alkanů C ₅ a C ₆	175
8.3.8	Kysele katalyzovaná oligomerace alkenů.....	175
8.3.9	Izomerace xylenů.....	176
8.3.10	Hydratace alkenů.....	177
8.4	Mechanismus a kinetika kysele katalyzovaných reakcí.....	179
8.4.1	Úvod.....	179
8.4.2	Mechanismus Friedelovy-Craftsovy alkylace aromatických uhlovodíků.....	179
8.4.3	Kinetika alkylace benzenu alkeny.....	182
8.5	Příklady technologických postupů kysele katalyzovaných reakcí.....	185
8.5.1	Syntéza ethylbenzenu.....	185
8.5.2	Syntéza ethanolu přímou hydratací ethylenu na katalyzátoru H ₃ PO ₄ /křemelina.....	191
9.	REAKCE KATALYZOVANÉ KOMPLEXY KOVŮ (J. Koubek).....	195
9.1	Úvod.....	195
9.2	Přehled reakcí.....	195
9.2.1	Syntéza lineárních olefinů s koncovou vazbou, tzv. lineárních α-olefinů (LAO).....	195
9.2.2	Oligomerace ethylenu katalyzovaná komplexy přechodových kovů (proces SHOP).....	197
9.2.3	Syntéza vyšších alkoholů na Zieglerových katalyzátorech.....	199
9.2.4	Polymerace alkenů.....	203
9.2.5	Metatézni reakce.....	205
9.2.6	Hydroformylace alkenů (tzv. oxosyntéza).....	208
9.2.7	Syntéza octové kyseliny karbonylací methanolu.....	208
9.2.8	Ostatní reakce.....	211
9.3	Katalyzátory a mechanismus jejich působení.....	213

9.3.1	Úvod.....	213
9.3.2	Katalyzátory hydroformylace.....	214
9.3.3	Katalyzátory polymerace alkenů.....	217
9.3.4	Katalyzátory metatézni reakce.....	219
9.4	Kinetika a termodynamika.....	220
9.4.1	Kinetika a vedlejší reakce hydroformylace.....	220
9.4.2	Termodynamika a kinetika metatézy.....	221
9.5	Příklady technologických procesů.....	223
9.5.1	Vysokotlaká hydroformylace propenu na kobaltovém katalyzátoru.....	223
9.5.2	Nízkotlaká hydroformylace propenu na rhodiovém katalyzátoru HRhCO(PPh ₃) ₃ nerozpustném ve vodě.....	226
9.5.3	Nízkotlaká hydroformylace propenu na rhodiovém katalyzátoru HRhCO(P(Ph-SO ₃ Na) ₃) ₃ rozpustném ve vodě.....	228