

เบนซีนและอนุพันธ์ของเบนซีน



อ.ดร. จูติพรรณ ฉิมสุข

fppt.com

Benzene

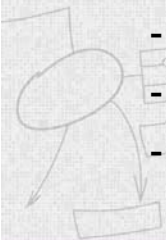
- เบนซีนจะปนอยู่กับสารอะโรเมติกอื่น ๆ เสมอโดยมักมีโทลูอินและเมกซ์ไซลีนปริมาณสูงจึงต้องนำของผสมอะโรเมติกเข้าสู่กระบวนการแยก
- เทคนิคการแยกเบนซีนออกจากสารอะโรเมติกเข้มข้นมีอยู่หลายวิธีได้แก่ การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) การกลั่นสกัด (extractive distillation) การกลั่นแบบอะซีโอโทรฟิก (azeotropic distillation) การดูดซับด้วยตัวกรองระดับโมเลกุลหรือเรียกว่าโมเลกุลาร์ซีฟ เมื่อแยกได้เบนซีนแล้วจะต้องนำไปกลั่นอีกครั้งหนึ่งเพื่อแยกเอาสารปนเปื้อนออกให้หมด



fppt.com

Benzene derivatives

- Benzene derivative
 - ethyl benzene
 - styrene - polystyrene
 - cumene
 - phenol - bisphenol A
 - nitrobenzene
 - aniline



fppt.com

Benzene derivatives

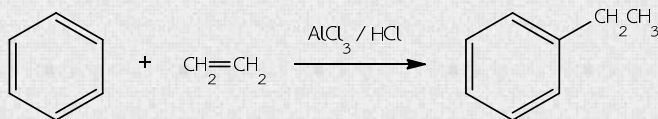
- Benzene derivative
 - cyclohexane
 - cyclohexanol
 - cyclohexanone
 - adipic acid
 - adiponitrile
 - nylon 6,6
 - caprolactam - nylon 6



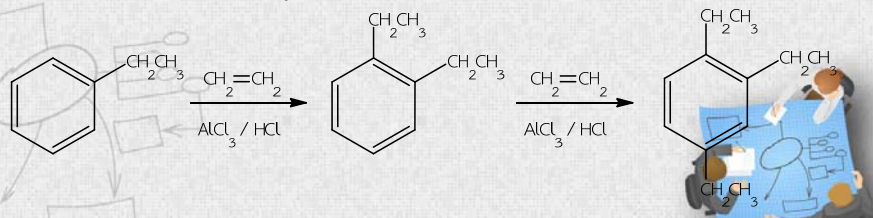
fppt.com

Ethyl benzene

- สังเคราะห์จากปฏิกิริยา อัลคิลเลชันของเบนซีน หรืออาจเรียกว่าปฏิกิริยาฟรีเดิล-คราฟต์ (Friedel-Crafts reaction)

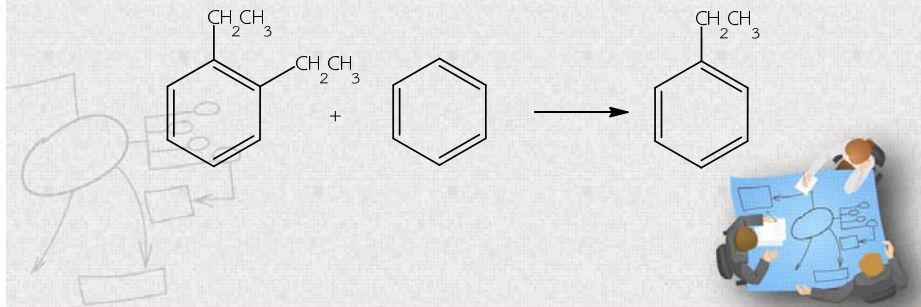


- ป้องกันการเกิดอัลคิลเลชันได้ง่ายของเอทิลเบนซีน โดยเพิ่มโมลของเบนซีนในการทำปฏิกิริยาเริ่มต้น



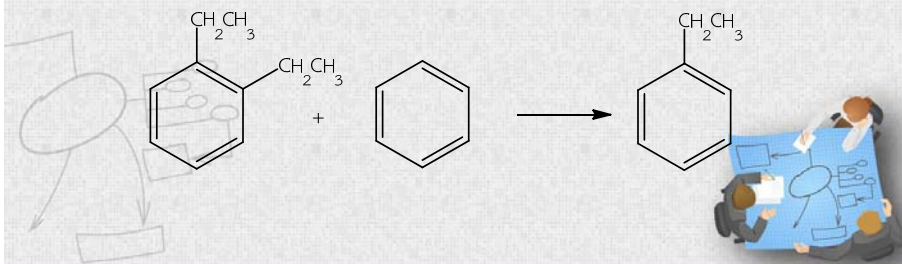
Ethyl benzene

- ทรานส์อัลคิลเลชัน (transalkylation) ทำให้ได้เอทิลเบนซีน 2 โมเลกุล โดย จัดให้สภาวะปฏิกิริยาเหมาะสมสำหรับทำให้หมู่เอทิลหลุดออกจากไดเอทิลเบนซีนและสร้างพันธะกับเบนซีน

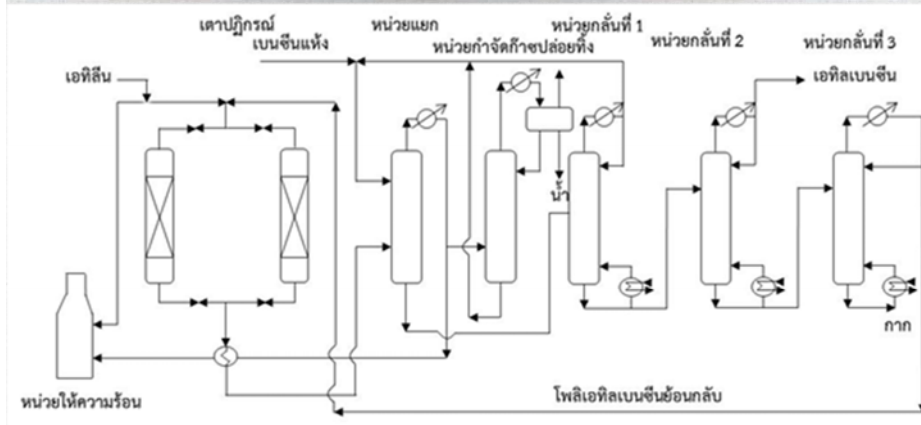


Ethyl benzene

- การแก้ปัญหาเรื่องการคัดกรองจากการใช้กรดไฮโดรคลอริกในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แทน ซึ่งจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ อัลคิลเลชันและทรานส์อัลคิลเลชันและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดทิ้งได้ง่าย

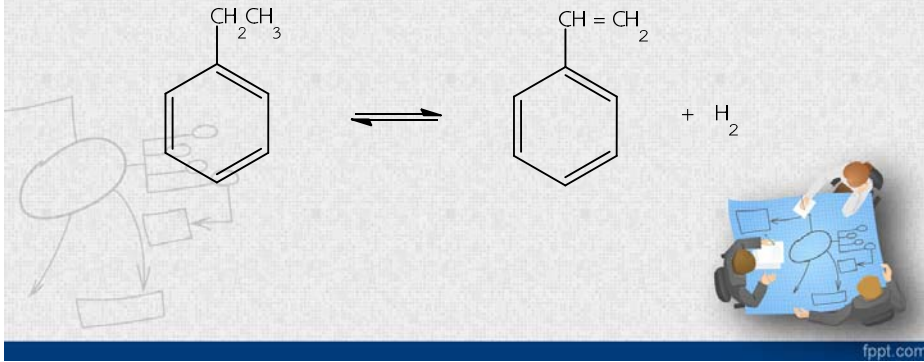


กระบวนการผลิตเอทิลเบนซีนโดยวิธีอัลคิลเลชันในวัฏภาคไอ



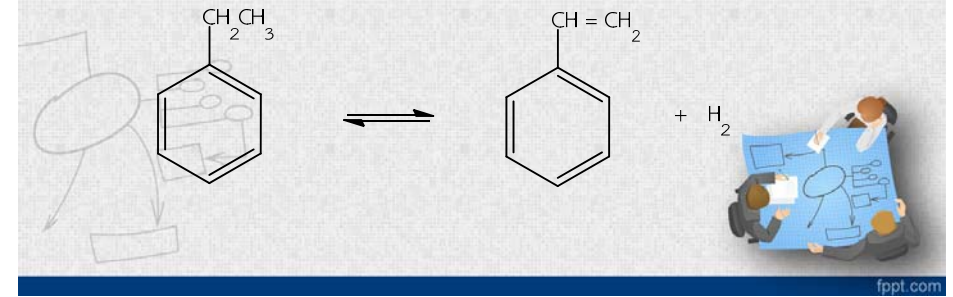
Styrene

- สไตรีนเกือบทั้งหมดผลิตจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของเอทิลเบนซีน ซึ่งเป็นการดึงไฮโดรเจน 2 อะตอมออกจากหมู่เอทิลที่ต่ออยู่กับวงแหวนเบนซีน



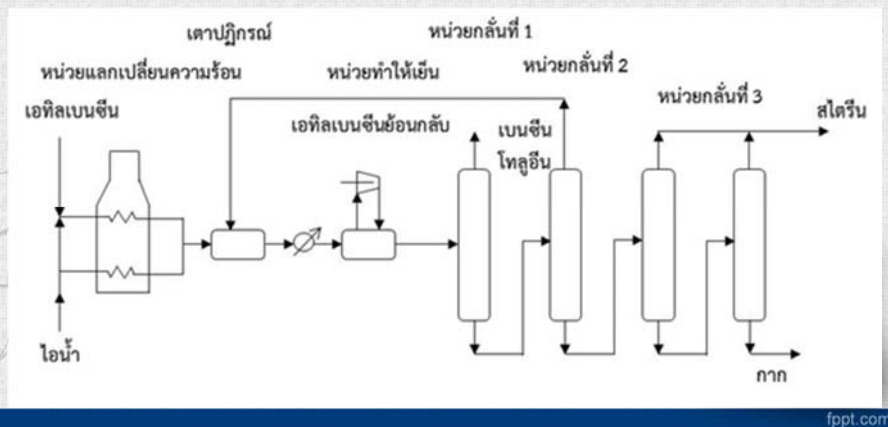
Styrene

- ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ และเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ ใช้น้ำทำหน้าที่ให้ความร้อนและช่วยลดความดันของเอทิลเบนซีน ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวามือเกิดเป็นสไตรีนและยังช่วยลดการเกิดโค้ก



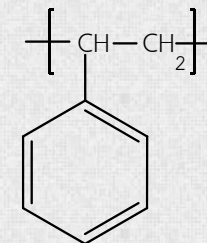
กระบวนการผลิต Styrene

- ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โครเมียมออกไซด์เสริมด้วยไอรอนหรือซิงค์เสริมด้วยอะลูมินาและโครเมต



PolyStyrene

- พอลิสไตรีนเป็นเทอร์มอพลาสติกแบบอสัณฐาน สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติม (addition polymerization) ของสไตรีนมอนอเมอร์



การปรับปรุงสมบัติของ PolyStyrene

- พอลิสไตรีนมีข้อเสียคือ ทนแรงกระแทกได้น้อย
- มีการพัฒนาสมบัติด้านการทนแรงกระแทกโดยการเติมบิวทาไดอีน เพราะจะทำให้มีสมบัติทนแรงกระแทกได้มากขึ้นรวมทั้งเพิ่มความมันเงาและสมบัติการทนต่อสารเคมีมากขึ้นด้วย เรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่าพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงหรือฮิปส์ (high impact polystyrene, HIPS)
- ข้อเสียคือพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความใส่น้อยลง
- นอกจากนี้แล้วยังสามารถนำพอลิสไตรีนไปผลิตเป็นพอลิสไตรีนชนิดฟองตัวได้โดยการเติมสารฟองตัว (expanding agent) ลงไปซึ่งจะทำให้มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่โดยรวมทั้งมีความมันเงาด้วย



fppt.com

การปรับปรุงสมบัติของ PolyStyrene

- พอลิสไตรีนมีข้อเสียคือ ทนแรงกระแทกได้น้อย
- มีการพัฒนาสมบัติด้านการทนแรงกระแทกโดยการเติมบิวทาไดอีน เพราะจะทำให้มีสมบัติทนแรงกระแทกได้มากขึ้นรวมทั้งเพิ่มความมันเงาและสมบัติการทนต่อสารเคมีมากขึ้นด้วย เรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่าพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงหรือฮิปส์ (high impact polystyrene, HIPS)
- ข้อเสียคือพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความใส่น้อยลง
- นอกจากนี้แล้วยังสามารถนำพอลิสไตรีนไปผลิตเป็นพอลิสไตรีนชนิดฟองตัวได้โดยการเติมสารฟองตัว (expanding agent) เช่น ไอโซเพนเทน หรือนอร์มัลเพนเทน ลงไปซึ่งจะทำให้มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่โดยรวมทั้งมีความมันเงาด้วย



fppt.com

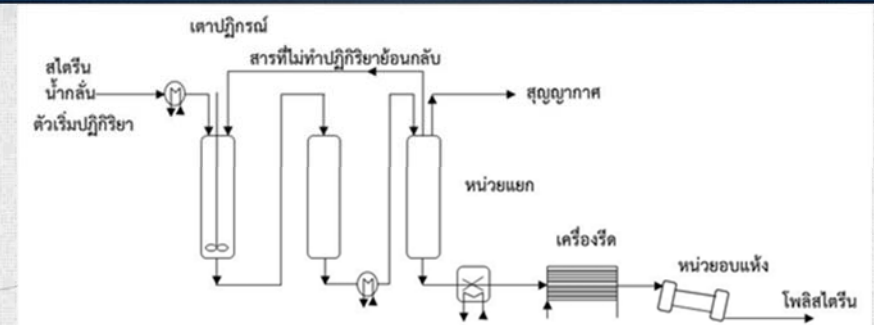
การปรับปรุงสมบัติของ PolyStyrene

- วิธีการผลิตพอลิสไตรีนที่นิยมใช้กันมากคือ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอยและแบบสารละลาย
- ข้อดีของแบบสารละลายคือ มีมอนอเมอร์ตกค้างน้อยและได้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง
- ข้อเสียเนื่องจากการระบายความร้อนเพราะสารละลายมีความหนืดสูงมาก ดังนั้นส่วนใหญ่พอลิสไตรีนชนิดฟองตัวจะใช้วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย



fppt.com

กระบวนการผลิตพอลิสไตรีนด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย



fppt.com

คิวมีน (cumene)

- สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเบนซีนทำปฏิกิริยาการเติมหมู่อัลคิลกับ โพรพิลีน ทำได้ทั้งในสถานะที่เป็นของเหลวและก๊าซ
- คิวมีนใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต ฟีนอลและอะซีโตนเป็นหลัก โดยผลผลิตทั้ง 2 ชนิดจะทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตบิสฟีนอล เอ สำหรับผลิต พอลิคาร์บอเนต (polycarbonate)
- ปัจจุบันคิวมีนได้จากปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนกับโพรพิลีนในวัฏภาคไอ โดยโพรพิลีนจะต้องมีความบริสุทธิ์สูง



fppt.com

คิวมีน (cumene)

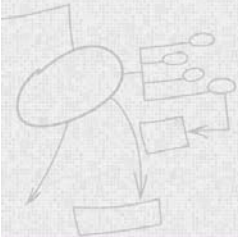
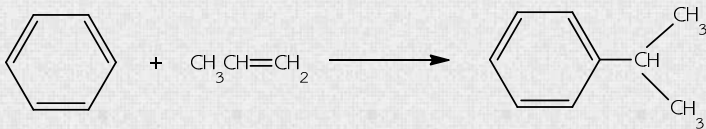
- สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเบนซีนทำปฏิกิริยาการเติมหมู่อัลคิลกับ โพรพิลีน ทำได้ทั้งในสถานะที่เป็นของเหลวและก๊าซ
- คิวมีนใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต ฟีนอลและอะซีโตนเป็นหลัก โดยผลผลิตทั้ง 2 ชนิดจะทำปฏิกิริยากันเพื่อผลิตบิสฟีนอล เอ สำหรับผลิต พอลิคาร์บอเนต (polycarbonate)
- ปัจจุบันคิวมีนได้จากปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนกับโพรพิลีนในวัฏภาคไอ โดยโพรพิลีนจะต้องมีความบริสุทธิ์สูง



fppt.com

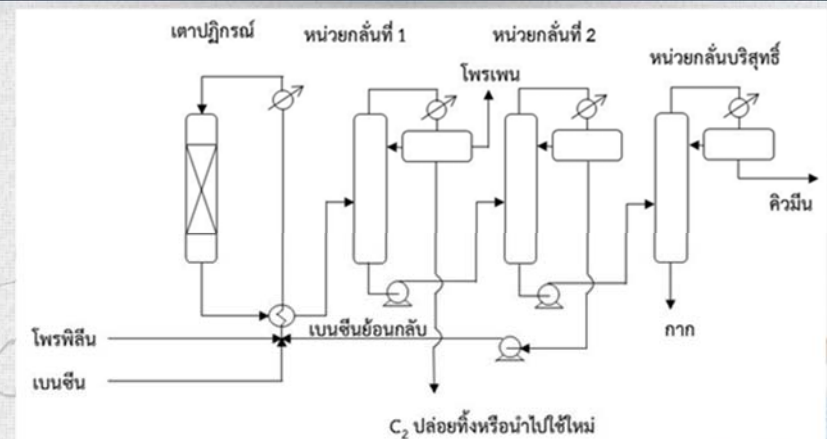
คิวมีน (cumene)

- ปัจจุบันคิวมีนได้จากปฏิกิริยาระหว่างเบนซีนกับโพรพิลีนในวัฏภาคไอ โดยโพรพิลีนจะต้องมีความบริสุทธิ์สูง



fppt.com

กระบวนการผลิตคิวมีน



fppt.com

ฟีนอล

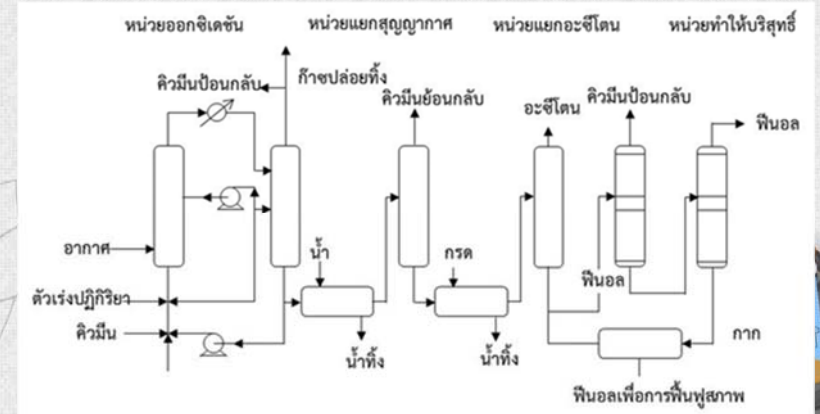
- ฟีนอลสามารถผลิตได้ 3 วิธี
 - วิธีแรก คือ การไฮโดรลิซิสคลอโรเบนซีนด้วยโซดาไฟแต่วิธีนี้ไม่คุ้มค่าการผลิต
 - วิธีที่สองคือ การออกซิเดชันของ โทลูอิน วิธีนี้มีข้อเสียหลายอย่าง ได้แก่ การสูญเสียหมุ่เมทิลไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และพบปัญหาการกำจัดของเสียเพราะในกากกลั่นจะมีทองแดง ในการเผาทิ้งต้องใช้อุปกรณ์พิเศษและมีขั้นตอนกระบวนการแยกที่ซับซ้อน



fppt.com

การผลิตฟีนอล

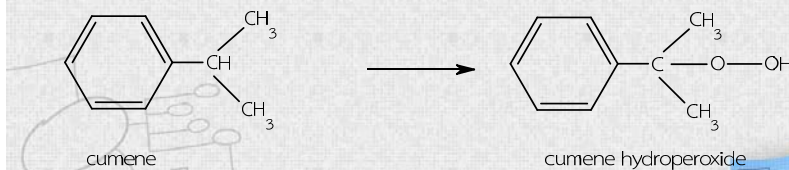
- ฟีนอลสามารถผลิตได้ 3 วิธี
 - วิธีที่สามคือ การออกซิเดชันของคิวมินวิธีการนี้จะได้ผลผลิตพลอยได้ปริมาณมากคือ อะซีโตนซึ่งนำมาใช้ประโยชน์ได้



fppt.com

ฟีนอล

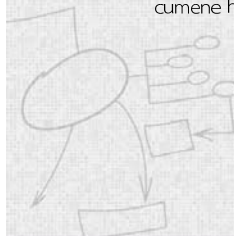
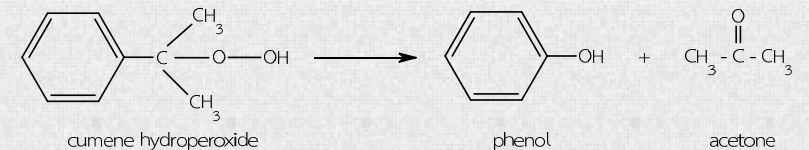
- กระบวนการผลิตฟีนอลด้วยวิธีออกซิเดชันของคิวมิน มี 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นออกซิเดชันของคิวมินได้เป็นคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์



fppt.com

ฟีนอล

- ขั้นตอนที่สองเป็นการทำให้คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์แตกออกเป็นฟีนอลและอะซีโตน ดังสมการ

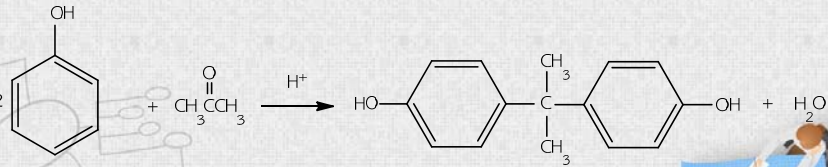


fppt.com

บิสฟีนอล เอ

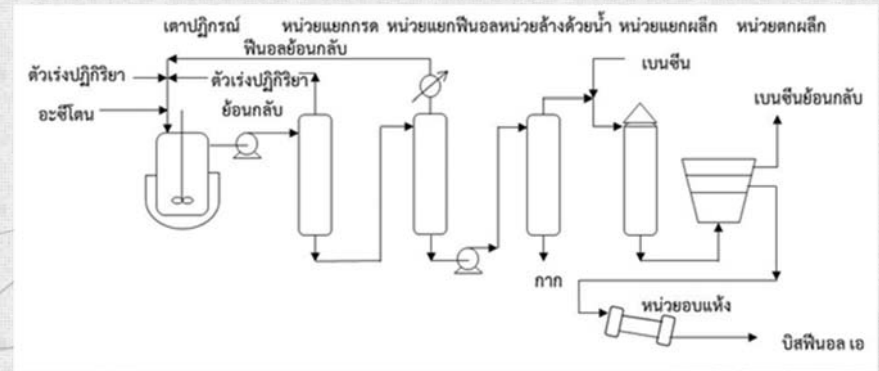
- บิสฟีนอล เอใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตอีพ็อกซีเรซิน พอลิคาร์บอเนต

พอลิอีเทอร์คีโตน (polyether ketone) และพอลิซัลโฟน (polysulfone) ซึ่งใช้ผลิตวัสดุเคลือบกระจกและกันชนสำหรับรถยนต์ สังเคราะห์จากสารตั้งต้นฟีนอลสองโมเลกุลผ่านปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) กับอะซิโตนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยมีกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



fppt.com

กระบวนการผลิตบิสฟีนอล เอโดยปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน



fppt.com

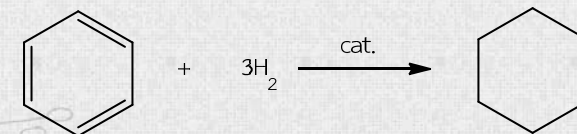
ไซโคลเฮกเซน

- เดิมไซโคลเฮกเซนสามารถกลั่นแยกได้ แต่การกลั่นแยกไซโคลเฮกเซนจากน้ำมันดิบทำได้ยากเพราะมีไซโคลเฮกเซนในปริมาณน้อย ดังนั้นจึงกลั่นแยกไซโคลเฮกเซนจากเนฟทา
- ความต้องการใช้ไซโคลเฮกเซนเกิดขึ้นเมื่อค้นพบไนลอนซึ่งต้องใช้ไซโคลเฮกเซนเป็นวัตถุดิบในการผลิต ไนลอนมีหลายชนิดแต่ที่ใช้งานมากมีอยู่ 2 ชนิดคือ ไนลอน 6 และไนลอน 6,6

fppt.com

ไซโคลเฮกเซน

- ไซโคลเฮกเซนเกือบทั้งหมดผลิตจากเบนซีนเพราะเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงโดยทำไฮโดรจิเนชันของเบนซีนดังสมการ ซึ่งต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ แพลทินัม แพลเลเดียม นิกเกิลหรือโครเมียม



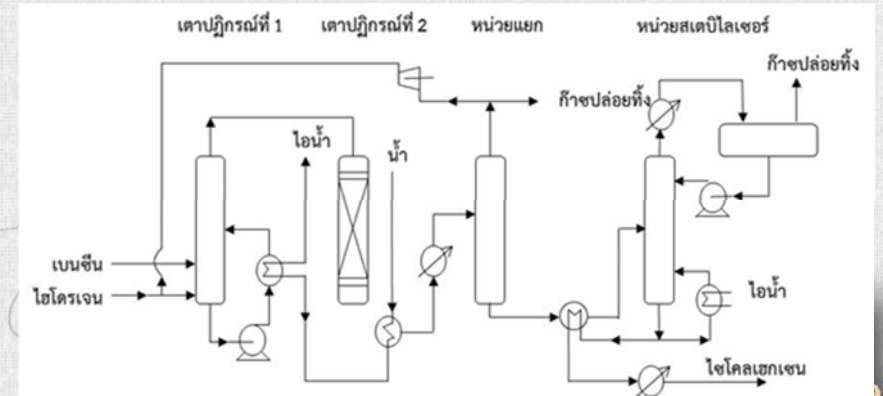
fppt.com

ไซโคลเฮกเซน

- แพลทินัมและแพลลาเดียมมีประสิทธิภาพสูงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีราคาแพงมาก
- ในอุตสาหกรรมจึงมักเลือกใช้ निकเกิลหรือโคโรเนียมเพราะมีราคาถูก แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงและความดันสูงจึงทำให้ค่าใช้จ่ายด้านพลังงานสูง
- สารประกอบกำมะถันซึ่งมักจะติดมากับเบนซินหรือไฮโดรเจนจะทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาจึงต้องกำจัดสารประกอบกำมะถันออกก่อน หรือต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อสารประกอบกำมะถันเช่น สารประกอบดีบุกหรือโมลิบดีนัม



กระบวนการผลิตไซโคลเฮกเซนจากเบนซิน โดยปฏิกิริยาไฮโดรเจนชัน



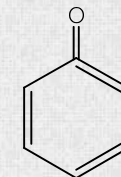
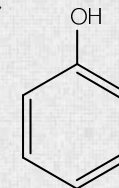
การใช้ประโยชน์ไซโคลเฮกเซน

- ไซโคลเฮกเซนส่วนใหญ่ใช้ผลิตกรดอะดิพิค และคาร์โบรแลกแทม ซึ่งเป็นวัตถุดิบสำคัญในการผลิตไนลอน 6 และไนลอน 6,6 ตามลำดับ
- เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (hexamethylenediamine) เป็นวัตถุดิบอีกตัวหนึ่งที่ใช้ผลิตไนลอน 6,6 ซึ่งผลิตได้จากไซโคลเฮกเซนเช่นกัน
- ไซโคลเฮกเซนได้แก่ ใช้เป็นตัวทำละลาย
- ไซโคลเฮกเซนเป็นวัตถุดิบในการผลิตไซโคลเฮกซานอล-ไซโคลเฮกซาโนน ของผสมนี้คือ คีโตน-แอลกอฮอล์ออยล์หรือเรียกย่อว่าเคเอออยล์ (KA oil)



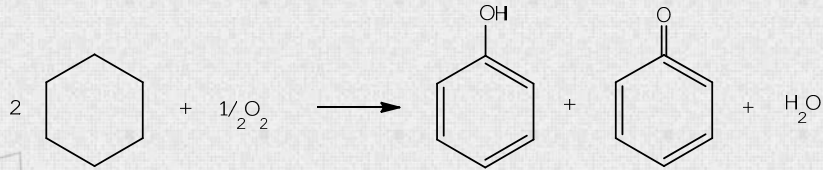
ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนสามารถสังเคราะห์จากสารตั้งต้นไซโคลเฮกเซนเมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซออกซิเจนในอากาศที่อุณหภูมิ 95-120 องศาเซลเซียสความดัน 10.13 บาร์ โดยมีโคบอลต์อะซีเตต และกรดออร์โทบอริก (orthoboric acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตที่ได้เป็นของผสมระหว่างไซโคลเฮกซาโนนและไซโคลเฮกซานอลเรียกของผสมนี้ว่า เคเอออยล์



ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

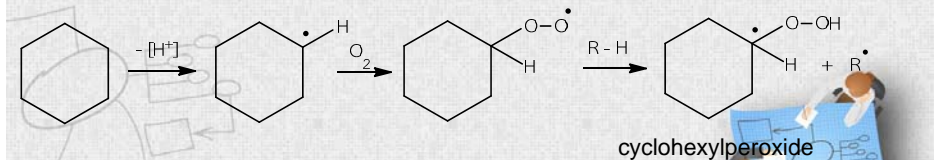
- ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนสามารถสังเคราะห์จากปฏิกิริยาดังรูป



fppt.com

ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนเป็นแบบอนุมูลอิสระ ใช้อากาศเป็นตัวออกซิไดซ์และมีตัวเร่งปฏิกิริยาชื่อ เกลือโคบอลต์แนฟทีเนต (cobalt naphthenate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งละลายได้ดีในสารไฮโดรคาร์บอน ผลิตภัณฑ์แรกจากปฏิกิริยาออกซิเดชันคือ ไซโคลเฮกซิลเปอร์ออกไซด์ (cyclohexyl peroxide)



fppt.com

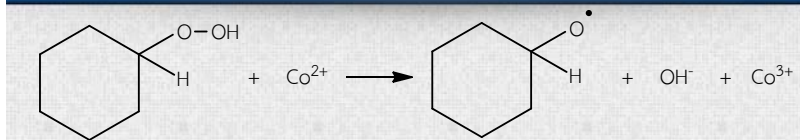
ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- ไซโคลเฮกซิลเปอร์ออกไซด์ (cyclohexyl peroxide) ไม่เสถียรจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้หลายอย่างแต่ส่วนใหญ่เป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอน 1 ตัว ซึ่งเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงรับหรือให้ไฮโดรเจน 1 อะตอม เกิดเป็น ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนตามลำดับปฏิกิริยาแสดงดังรูป

cyclohexylperoxide

fppt.com

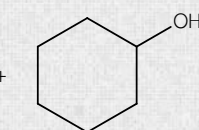
ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน



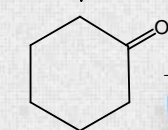
cyclohexylperoxide

RH

R·



cyclohexanol

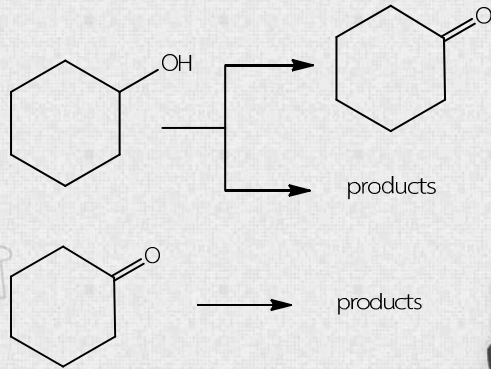


cyclohexanone

fppt.com

ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- สำหรับไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปได้อีกในที่สุดจะได้ผลิตภัณฑ์หลายอย่างที่เกิดจากการเปิดวง

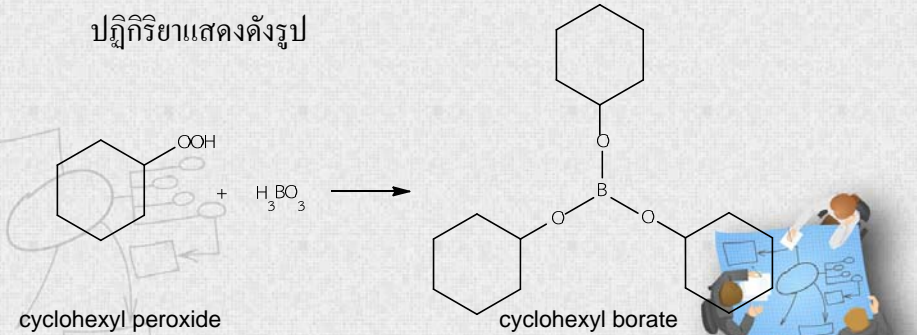


fppt.com

ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- ถ้าใช้กรดบอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่มีเกลือโคบอลต์อยู่เลยจะได้

ไซโคลเฮกซิลบอเรต (cyclohexyl borate) เป็นผลิตภัณฑ์หลักและมีไซโคลเฮกซาโนนเกิดขึ้นด้วยจำนวนหนึ่ง เมื่อให้ทำปฏิกิริยากับน้ำ ไซโคลเฮกซิลบอเรตจะถูกไฮโดรไลสเป็นไซโคลเฮกซานอล และกรดบอริก ปฏิกิริยาแสดงดังรูป



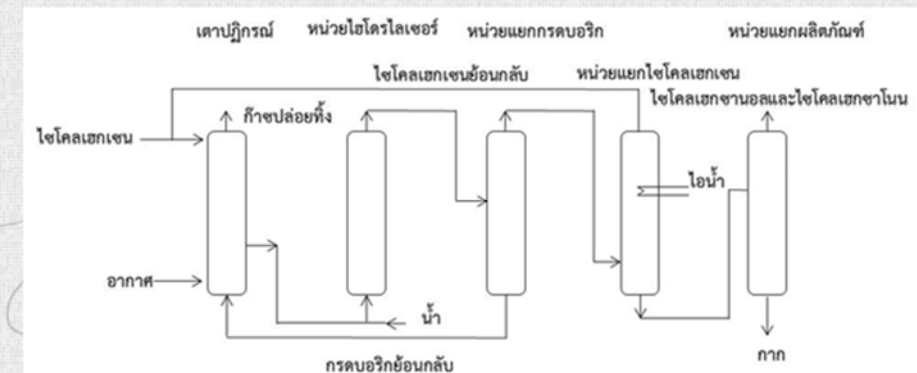
fppt.com

ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนน

- วิธีนี้ทำให้ได้ไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนในสัดส่วนที่สูงกว่าเดิม คือ 9:1 และผลผลิตสูงกว่าวิธีใช้เกลือโคบอลต์มากเนื่องจากสาเหตุ 2 ประการคือ ไซโคลเฮกซิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับกรดบอริกทำให้ไม่มีอนุมูลไซโคลเฮกซิลออกซิเกิดขึ้น และไซโคลเฮกซานอลจะทำปฏิกิริยากับกรดบอริกได้เป็นไซโคลเฮกซิลบอเรตซึ่งมีความเสถียรสูง จึงไม่เกิดออกซิเดชันต่อไป ในกรณีนี้ต้องควบคุมอัตราเร็วของการเกิดออกซิเดชัน

fppt.com

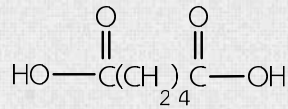
กระบวนการผลิตไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนจากไซโคลเฮกเซน



fppt.com

กรดอะดิพิก

- สารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทคาร์บอกซิลิกที่มีหมู่คาร์บอกซิล 2 หมู่ เชื่อมต่อกับคาร์บอน 4 อะตอมภายในโครงสร้าง



- กรดอะดิพิกเป็นกรดที่สำคัญที่สุดในกลุ่มกรดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก 2 หมู่ในโครงสร้าง กรดอะดิพิกส่วนใหญ่ใช้ผลิตไนลอน นอกจากนี้ใช้ผลิตพอลิยูรีเทนและสารเสริมสภาพพลาสติก



fppt.com

การผลิตกรดอะดิพิก

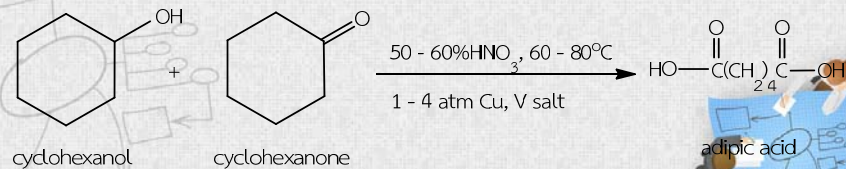
- วิธีแรกใช้สารตั้งต้นที่เป็นของผสมระหว่างไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนที่เรียกว่า เคเอออยล์ โดยทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก และผลผลิตหลักคือกรดอะดิพิกและผลพลอยได้คือ กรดกลูตาริก (glutaric acid) และกรดซัคซินิก (succinic acid) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา
- วิธีที่สองใช้บิวทาไดอินเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาคาร์บอนิเลชันกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอล โดยมีไดโคบอลต์ออกตะคาร์บอนิล (dicobalt octacarbonyl) ในควิโนน (quinone) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



fppt.com

การผลิตกรดอะดิพิก

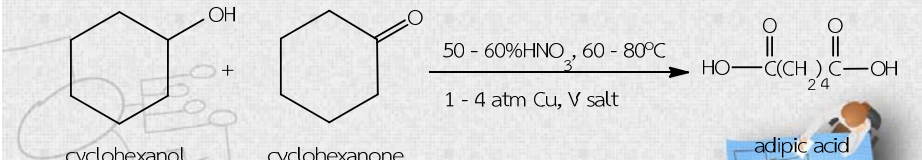
- กรดอะดิพิกสามารถผลิตจากไซโคลเฮกซาโนนโดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดไนตริก แต่มักใช้ของผสมของไซโคลเฮกซานอลและไซโคลเฮกซาโนนซึ่งเรียกว่าเคเอออยล์เป็นวัตถุดิบตั้งสมการแทนการใช้ไซโคลเฮกซาโนนเพียงอย่างเดียว แอมโมเนียมเมทาเวนเนด-คิวปริกไนเตรต (ammonium metavanadate-cupric nitrate)



fppt.com

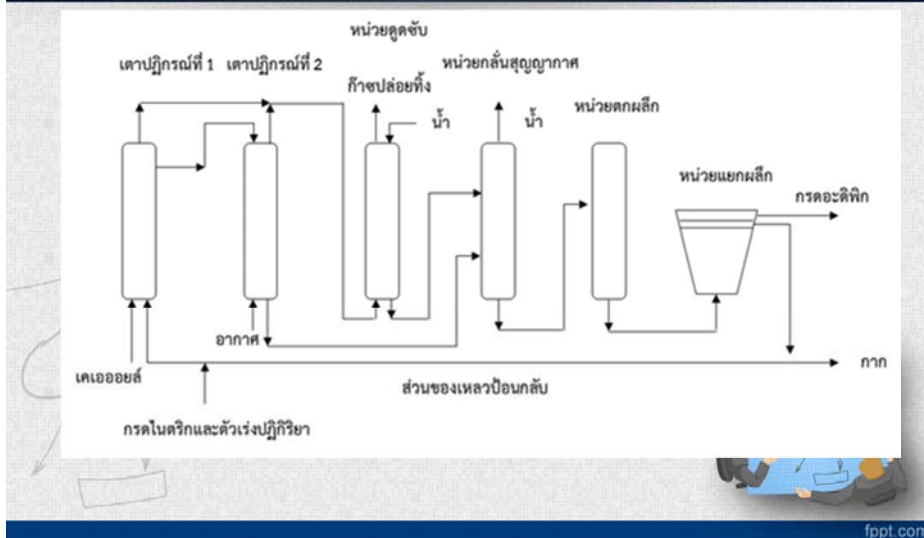
การผลิตกรดอะดิพิก

- กระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบกว่าการออกซิเดชันด้วยอากาศหลายอย่างได้แก่ ผลผลิตสูง อัตราการเปลี่ยนแปลงสูง ใช้เวลาน้อย ผลิตรักษะที่มีความบริสุทธิ์สูง เหมาะสำหรับใช้ผลิตไนลอน 6,6 แต่กรดไนตริกมีสมบัติกัดกร่อน จึงต้องใช้อุปกรณ์ที่ทำด้วยเหล็กกล้าทำให้ต้องใช้เงินลงทุนสูง



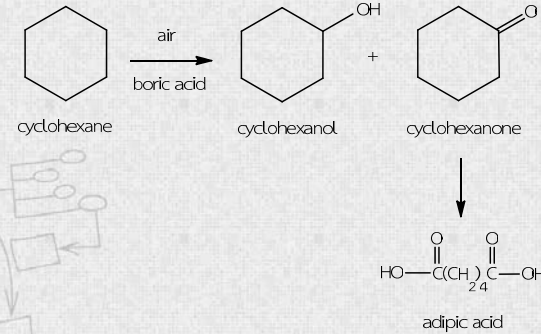
fppt.com

กระบวนการผลิตกรดอะดิพิกจากไซโคลเฮกเซนโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยอากาศและกรดไนตริก



การผลิตกรดอะดิพิกจากไซโคลเฮกเซน

- การผลิตกรดอะดิพิก โดยเริ่มจากสารตั้งต้น cyclohexane จะใช้วิธีออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนด้วยอากาศ และเติมกรดบอริกแต่มีข้อเสียคือ การนำกรดบอริกกลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก และต้องใช้กรดไนตริกในปริมาณมากในขั้นตอนที่ 2 เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักคือไซโคลเฮกซานอล ดังสมการ

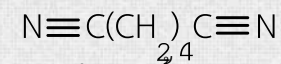


การใช้ประโยชน์กรดอะดิพิก

- กรดอะดิพิกใช้ผลิตเส้นใยในลอน 6,6 พลาสติกในลอน 6,6 อะดิพไนไตรล์ และเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน
- กรดอะดิพิกใช้เตรียมเป็นเอสเทอร์ของกรดอะดิพิกเพื่อใช้เป็น พลาสติกไซเซออร์สำหรับพีวีซี และพลาสติกไซเซออร์สำหรับพอลิยูรีเทนซึ่งใช้ทำโฟมชนิดพิเศษ กาว แลคเกอร์ และสารเคลือบพื้นผิว
- กรดอะดิพิกปริมาณเล็กน้อยใช้ในอุตสาหกรรมอาหารคือ ทำให้แยมมีฤทธิ์เป็นกรด และใช้เป็นสารบัพเฟอร์ในอาหารชนิดอื่น ๆ

อะดิพไนไตรล์

- อะดิพไนไตรล์ (adiponitrile) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทไนไตรล์ที่มีหมู่ไนไตรล์ (nitrile group, -CN) จำนวน 2 หมู่เชื่อมต่อกับคาร์บอน 4 อะตอม



- อะดิพไนไตรล์ส่วนใหญ่ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตสาร 1, 6 - ไดอะมิโนเฮกเซน (1, 6 - diaminohexane) หรือเฮกซะเมทิลีนไดเอมีนที่ใช้สำหรับผลิตไนลอน

อะดิโพนไนไตรล์

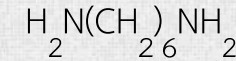
- อะดิโพนไนไตรล์นิยมผลิตจากสารตั้งต้นบิวทาไดอินทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรไซยาไนด์ (hydrocyanation) กับโซเดียมไซยาไนด์ (sodium cyanide, NaCN) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไตรอาร์ลฟอสไฟต์ (nickel triaryl phosphite, Ni[P(OAr)₃]₄)



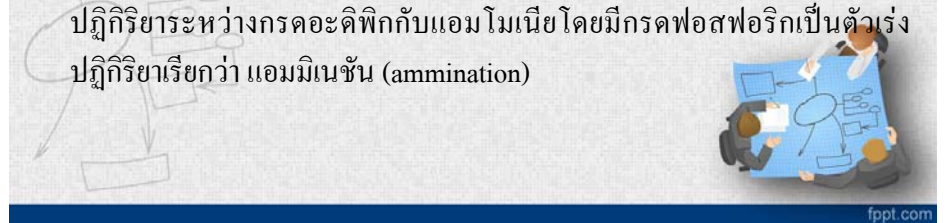
fppt.com

เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (hexamethylene diamine)



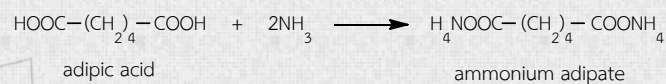
- วิธีการผลิตอะดิโพนไนไตรล์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมมี 3 วิธีคือ วิธีแรกปฏิกิริยาระหว่างกรดอะดิพิคกับแอมโมเนียโดยมีกรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเรียกว่า แอมมิเนชัน (amination)



fppt.com

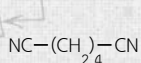
เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- ปฏิกิริยาแอมมิเนชัน (amination) ปฏิกิริยาเกิดผ่านแอมโมเนียมอะดิเพต (ammonium adipate) และอะดิพามิด (adipamide) ดังสมการ และมีการใช้กรดบอริกและกรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ทำได้ทั้งในวัฏภาคไอและของเหลว

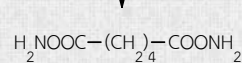


adipic acid

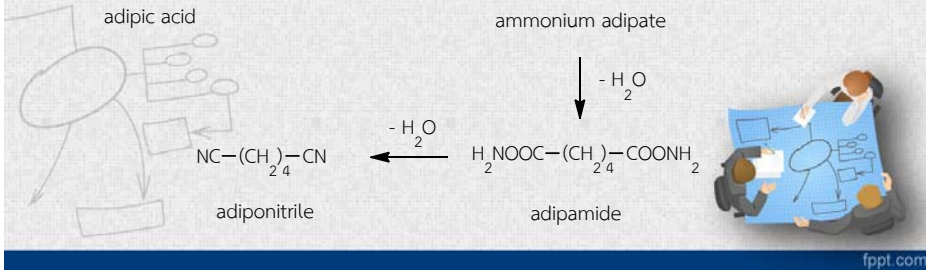
ammonium adipate



adiponitrile



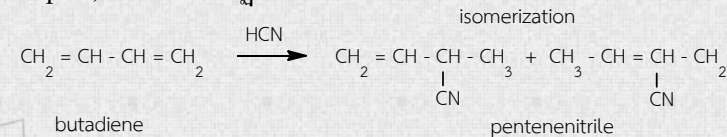
adipamide



fppt.com

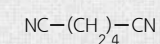
เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- ปฏิกิริยาแอมมิเนชัน (amination) มีข้อเสียคือ กรดอะดิพิคมีราคาแพงเมื่อเทียบกับวัตถุดิบที่ใช้ในวิธีการอื่น
- วิธีที่สอง ผลิตจากบิวทาไดอินด้วยวิธีการเติมไฮโดรเจนไซยาไนด์โดยมีสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลอาร์ลฟอสไฟต์ (nickel aryl phosphite complex) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

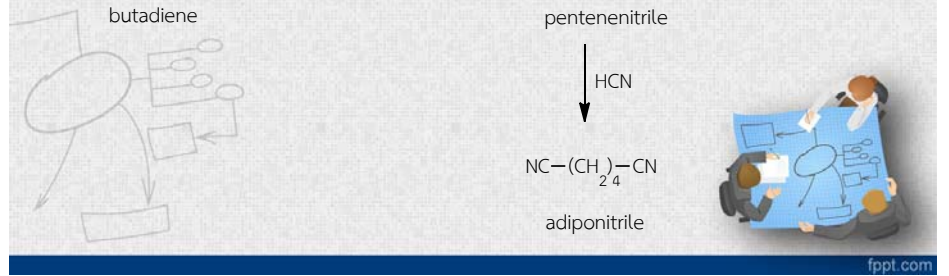


butadiene

isomerization
pentenenitrile



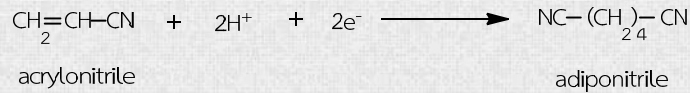
adiponitrile



fppt.com

เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- วิธีที่สามผลิตจากอะครีโลไนไตรล์ด้วยวิธีอิเล็กโทลิติกไฮโดรไรเซชัน ดังสมการ



fppt.com

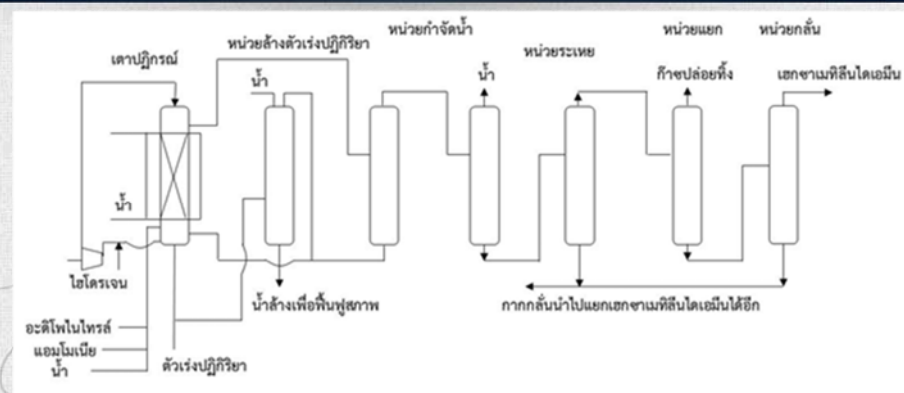
เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- เทคโนโลยีการผลิต เฮกซะเมทิลีนไดเอมีนในปัจจุบันใช้วิธีคะทาลิติกไฮโดรจิเนชันของ อะดิพไนไตรล์ดังสมการ



fppt.com

กระบวนการผลิตเฮกซะเมทิลีนไดเอมีนจากอะดิพไนไตรล์โดยปฏิกิริยาไฮโดรเจเนชัน



fppt.com

การใช้ประโยชน์เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

- 95 เปอร์เซ็นต์ของเฮกซะเมทิลีนไดเอมีนใช้ผลิตเส้นใยไนลอน 6,6 และไนลอน 6 เรซิน และใช้ผลิตไอโซไซยานาตสำหรับผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดพิเศษอีกด้วย
- ไนลอนหรือพอลิอะไมด์เป็นเทอร์มอพลาสติกวิศวกรรมที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นของสารประกอบไดเอมีนและไดแอซิด เชื่อมต่อกันเกิดด้วยพันธะอะไมด์ (amide bond, -CONH-)
- ชื่อพอลิอะไมด์ต่างกันขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมคาร์บอนในมอนอเมอร์ ซึ่งมีผลต่อสมบัติของพอลิอะไมด์ด้วย

fppt.com

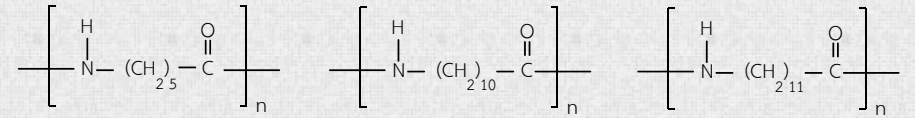
พอลิอะไมด์

- พอลิอะไมด์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นของสารประกอบไดเอมีนและไดแอซิด เชื่อมต่อกันเกิดด้วยพันธะอะไมด์ (amide bond, -CONH-) มีหลายชนิดเช่น พอลิอะไมด์ 6,6 หรือ ไนลอน 6,6 พอลิอะไมด์ 6,10 หรือไนลอน 6,10 พอลิอะไมด์ 6,12 หรือไนลอน 6,12
- พอลิอะไมด์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแบบเติมของสารประกอบวงแหวนที่มีทั้งหมู่เอมีนและหมู่กรดเช่น พอลิอะไมด์ 6 หรือไนลอน 6 พอลิอะไมด์ 11 หรือไนลอน 11 และพอลิอะไมด์ 12 หรือไนลอน 12

fppt.com

การใช้ประโยชน์เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน

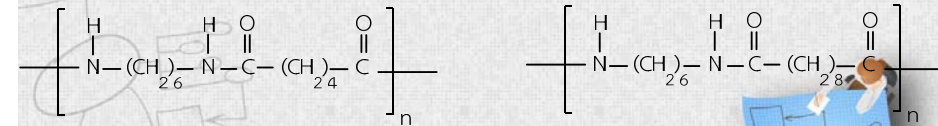
- ตัวอย่างโครงสร้างของไนลอนชนิดต่าง ๆ แสดงดังรูป



nylon 6

nylon 11

nylon 12



nylon 6,6

nylon 6,10

fppt.com

พอลิอะไมด์

- พอลิอะไมด์เป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตภัณฑ์ทั่วไปคือ สมบัติเชิงกลดี ทนแรงกระแทก มีความแข็งแรง โมดูลัสการดึงสูง (tensile modulus) สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ (friction coefficient) ทนการขีดถู มีความต้านทานไฟฟ้าดี
- พอลิอะไมด์ไม่ละลายในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนและอะโรเมติกแต่สามารถละลายในกรดฟอร์มิก
- พอลิอะไมด์จะดูดความชื้นได้ดีเนื่องจากมีพันธะอะไมด์ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ ส่งผลกระทบต่อสมบัติเมื่อนำไปใช้งาน

fppt.com

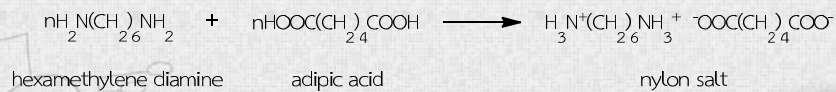
ไนลอน 6,6

- ไนลอน 6,6 เป็นเทอร์มอพลาสติกประเภทอะลิฟาติกพอลิอะไมด์
- สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของกรดอะดิพิคและเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน
- สมบัติมีความแข็งแรงสูง มีความเหนียว และความต้านทานการขีดถู และมีสมบัติเป็นสารหล่อลื่นในตัว
- นำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในรูปของเส้นใยเพื่อใช้ผลิตพรม เครื่องนุ่งห่ม สายยางอ่อน สารเสริมแรงในสายพาน ส่วนประกอบของยางรถยนต์ และนำไปผลิตชิ้นงานวิศวกรรมในงานขึ้นรูปต่าง ๆ

fppt.com

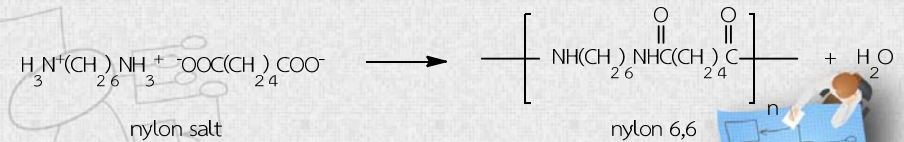
การผลิตไนลอน 6,6

- ไนลอน 6,6 ที่ต้องการนำไปทำเป็นเส้นใยต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูงตั้งแต่ 10,000 ขึ้นไป การผลิตจึงต้องทำเป็น 2 ขั้นตอน
- ขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาระหว่างเฮกซะเมทิลีนไดเอมีนกับกรดอะดิพิคในเมทานอลที่อุณหภูมิสูงได้เป็นเกลือไนลอน ดังสมการ



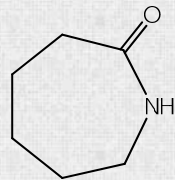
การผลิตไนลอน 6,6

- เกลือไนลอนไม่ละลายในเมทานอลจึงแยกออกมาเป็นของแข็ง นำไปละลายน้ำให้มีความเข้มข้นสูงแล้วทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสเกิดเป็นไนลอน 6,6 ตัวเลข 66 ต่อท้ายชื่อไนลอนได้มาจากจำนวนคาร์บอนของเฮกซะเมทิลีนไดเอมีนและกรดอะดิพิคซึ่งมีอย่างละ 6 อะตอม



คาโพรแลกแทม

- คาโพรแลกแทม (caprolactam) เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไซคลิกอะไมด์หรือแลกแทมที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวนเจ็ดเหลี่ยมมีหมู่อะไมด์อยู่ในโครงสร้าง



- ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตไนลอน 6 โดยการเกิดพอลิเมอร์ชนิดเปิดวงแหวน (ring opening polymerization)
- ไนลอน 6 ใช้ทำพรม สิ่งทอ และยางรถยนต์ที่เหลืออีก 20 เปอร์เซ็นต์ใช้ผลิตพลาสติกไนลอน 6 และโคพอลิเมอร์อื่น ๆ



เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- คาโพรแลกแทม กระบวนการผลิตคาโพรแลกแทมในทางการค้าเริ่มจากสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งคือ ไซโคลเฮกเซน ฟีนอล หรือโทลูอิน วิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ผลิตจากไซโคลเฮกเซน รองลงมาคือวิธีที่ผลิตจากฟีนอลและวิธีที่ผลิตจากโทลูอิน
- กระบวนการผลิตมีหลายขั้นตอนและมีแอมโมเนียมซัลเฟตหรือผลผลิตพลอยได้อื่น ๆ เกิดขึ้น
- วิธีการผลิตคาโพรแลกแทมที่เกิดจากสารตั้งต้นไซโคลเฮกเซนนั้นจะได้ผลผลิตพลอยได้อีกคือ แอมโมเนียมซัลเฟต กระบวนการผลิตมีดังนี้



เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

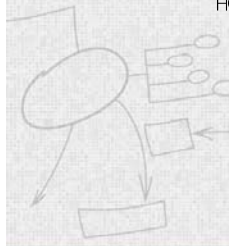
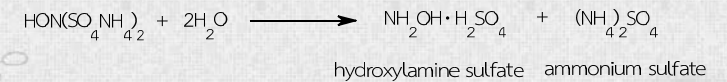
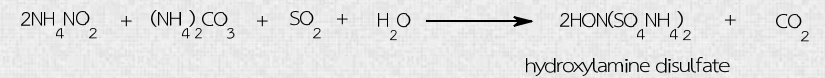
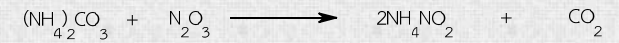
- เริ่มจากสารตั้งต้นไซโคลเฮกเซน ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะได้ไซโคลเฮกซาโนนปนกับไซโคลเฮกซานอล
- แยกนำไซโคลเฮกซาโนน นำมาใช้ต่อ โดยให้ทำปฏิกิริยากับสารไฮดรอกซิลอะมีนซัลเฟตโดยมีแอมโมเนียอยู่ด้วย เซลเซียส ผลผลิตที่ได้คือไซโคลเฮกซาโนนออกซิม ในขั้นตอนนี้จะมีแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดขึ้นด้วย
- ไฮดรอกซิลอะมีนซัลเฟตที่ใช้ในขั้นตอนแรกเตรียมได้จากแอมโมเนียมคาร์บอเนตด้วยกระบวนการราสซิก (Raschig) ดังสมการ



fppt.com

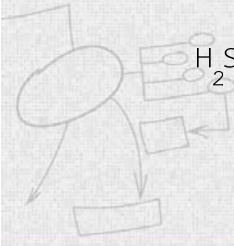
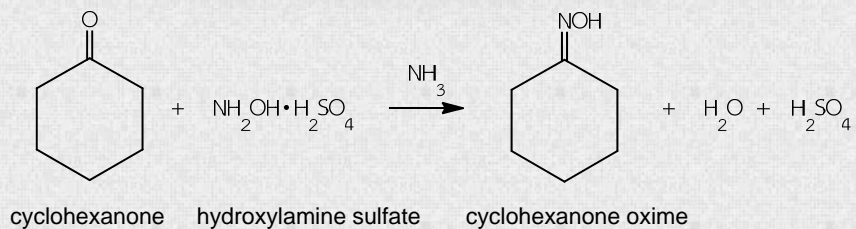
เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- กระบวนการราสซิก (Raschig) ดังสมการ



fppt.com

เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม



fppt.com

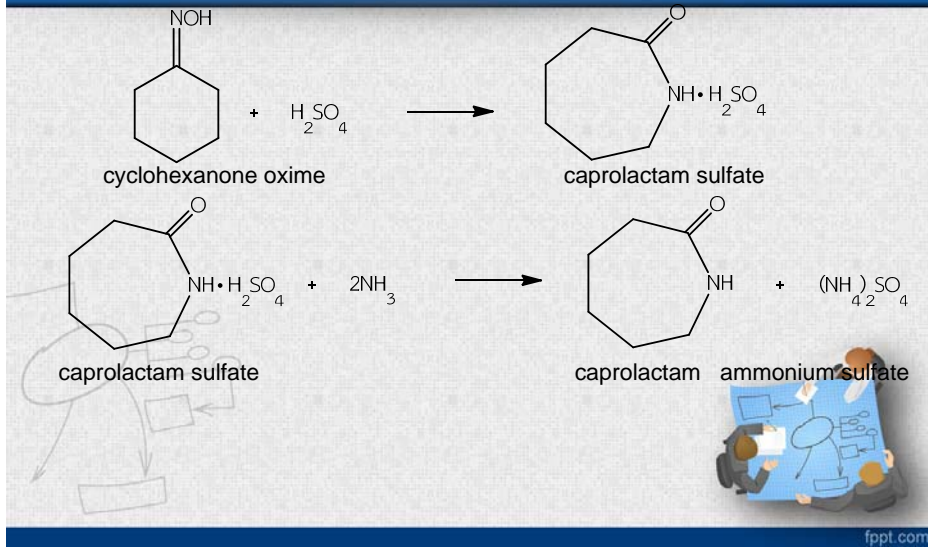
เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- ไซโคลเฮกซาโนนออกซิมทำปฏิกิริยากับโอเลียม (oleum) ที่อุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียสจะได้ซัลเฟตของคาโพรแลกแทม เรียกปฏิกิริยานี้ว่า เบ็กมานน์รีอาร์เรนจ์เมนต์ (Beckmann rearrangement) แล้วจึงทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนีย 13 เปอร์เซ็นต์ได้เป็นคาโพรแลกแทมและแอมโมเนียมซัลเฟต ดังสมการเคมี




fppt.com


เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม



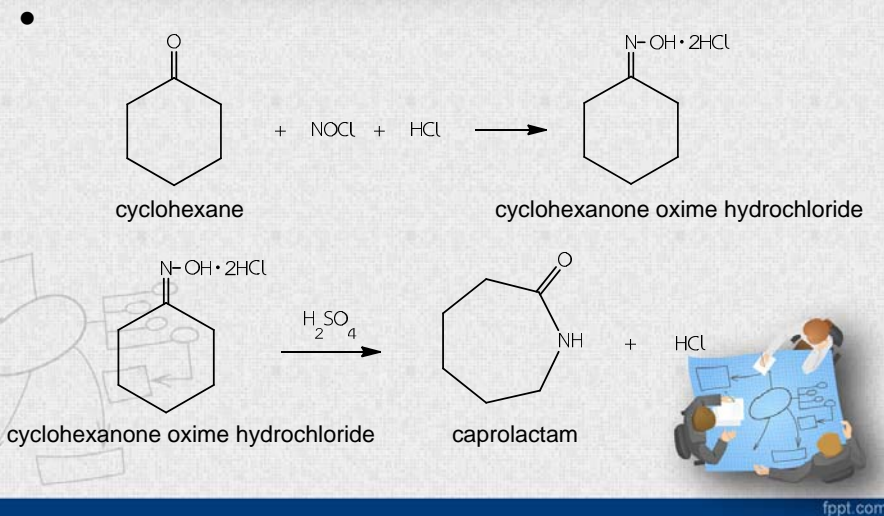
เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- เนื่องจากกระบวนการนี้มีแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดขึ้นปริมาณมากซึ่งมีคุณค่าน้อยราคาต่ำใช้ประโยชน์ได้เฉพาะทำปุ๋ย และยังไม่มียุทธศาสตร์กำจัดที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังเป็นอันตรายเนื่องจากจะสลายตัวให้แอมโมเนียกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตคาโพรแลกแทม เพื่อเลี่ยงการเกิดของแอมโมเนียมซัลเฟตรวมทั้งการใช้วัตถุดิบชนิดอื่นในการผลิตด้วย
- 
- fppt.com

เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

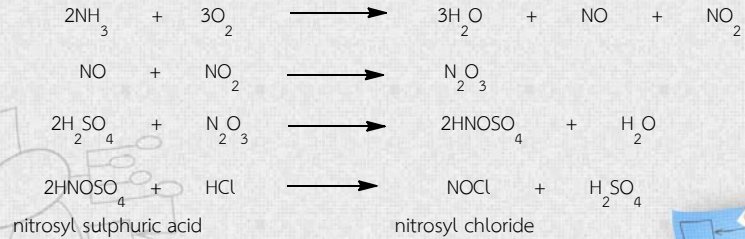
- การผลิตคาโพรแลกแทมอีกวิธีหนึ่งคือ ผลิตจากไซโคลเฮกเซนด้วยวิธีโฟโตไนไตรเซชัน (photonitrazation) โดยเริ่มต้นจากปฏิกิริยาระหว่างไซโคลเฮกเซนกับไนโตรซิลคลอไรด์โดยใช้แสงได้เป็นไซโคลเฮกซานอน ออกซิมไฮโดรคลอไรด์ แล้วจึงทำปฏิกิริยาเบ็กมันน์รีอาร์เรนจ์เมนต์ได้คาโพรแลกแทมและกรดไฮโดรคลอริก โดยไม่มีแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดขึ้นทั้งสองขั้นตอนกระบวนการผลิตแสดงดังสมการ
- 
- fppt.com

เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม



เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- ในขั้นตอนการเตรียมไนโตรซิลคลอไรด์ไม่มีแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดขึ้นดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



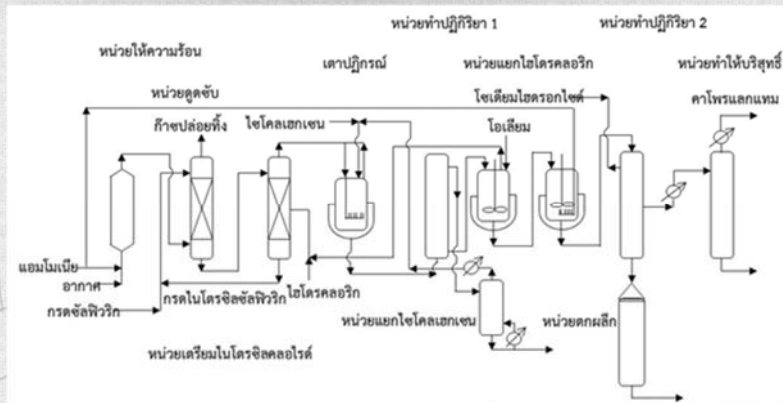
fppt.com

เทคโนโลยีการผลิตคาโพรแลกแทม

- ในขั้นตอนเบ็กมานน์รีอาร์เรนจ์เมนต์ของไซโคลเฮกซานอกซิมไฮโดรคลอไรด์ จะให้ความร้อนต่ำกว่ารีอาร์เรนจ์เมนต์ของไซโคลเฮกซานอกซิม ซึ่งเป็นข้อดีสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่ายกว่า และให้ผลผลิตของคาโพรแลกแทมสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- ก๊าซไฮโดรคลอไรด์ที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับด้วยน้ำได้เป็นสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง ซึ่งจะไปใช้ผลิตไนโตรซิลคลอไรด์ได้ แตกต่างจากกรณีกรดซัลฟิวริกที่ได้ในขั้นตอนเบ็กมานน์รีอาร์เรนจ์เมนต์จะต้องทำให้เป็นกลางด้วยแอมโมเนียทำให้ได้เกลือแอมโมเนียมซัลเฟตในปริมาณมาก

fppt.com

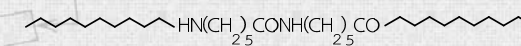
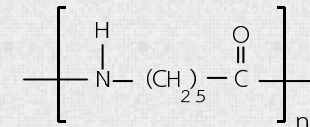
กระบวนการผลิตคาโพรแลกแทมจากไซโคลเฮกเซนโดยปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน



fppt.com

ไนลอน 6

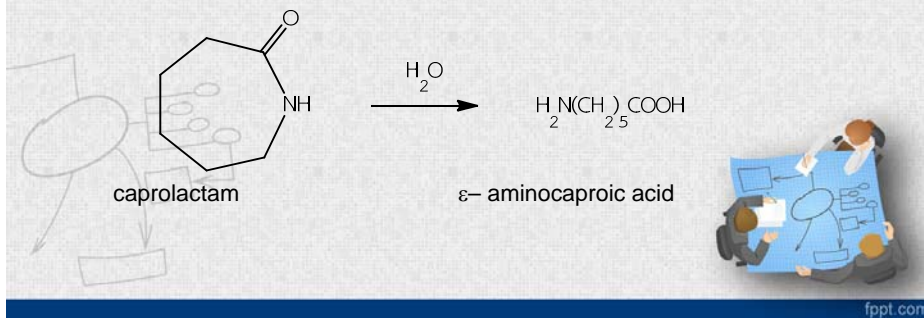
- ไนลอน 6 เป็นเทอร์มอพลาสติกประเภทอะลิเฟติกพอลิอะไมด์สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของคาโพรแลกแทม มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิอะไมด์ 6,6 แต่อุณหภูมิหลอมเหลวต่ำกว่า การใช้ประโยชน์เช่นเดียวกับพอลิอะไมด์ 6,6 โครงสร้างแสดงดังรูป



fppt.com

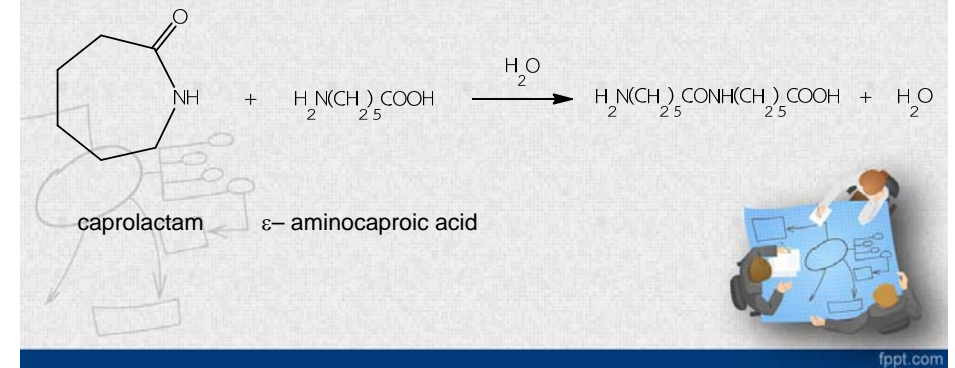
ไนลอน 6

- ไนลอน 6 ผลิตขึ้นด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันของคาโพรแลกแทมซึ่งต้องมีน้ำปริมาณเล็กน้อยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำจะไฮโดรไลส์คาโพรแลกแทมจำนวนเล็กน้อยทำให้ห่วงของคาโพรแลกแทมเปิดออกได้เป็นกรดอี-อะมิโนคาโพรอิก



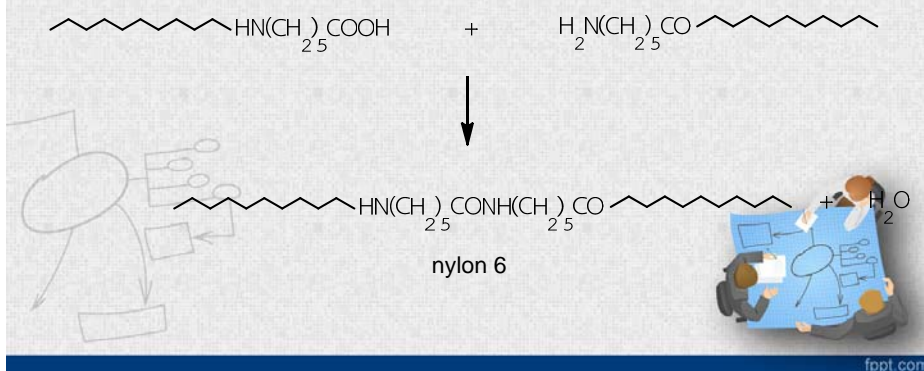
ไนลอน 6

- กรดอี-อะมิโนคาโพรอิกจะทำปฏิกิริยากับคาโพรแลกแทมอีกโมเลกุลหนึ่งทำให้ห่วงของคาโพรแลกแทมเปิดออก และจะเกิดการต่อโมเลกุลเช่นนี้ต่อไปอีกจนได้เป็นพอลิเมอร์



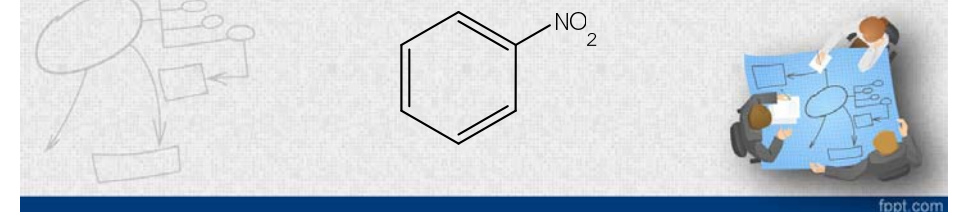
ไนลอน 6

- กรดอี-อะมิโนคาโพรอิกจะทำปฏิกิริยากับคาโพรแลกแทมอีกโมเลกุลหนึ่งทำให้ห่วงของคาโพรแลกแทมเปิดออก และจะเกิดการต่อโมเลกุลเช่นนี้ต่อไปอีกจนได้เป็นพอลิเมอร์



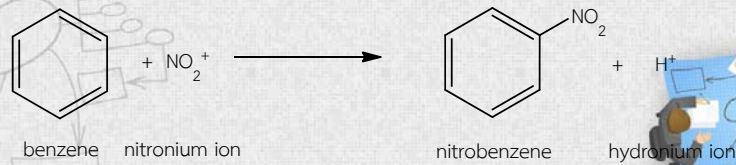
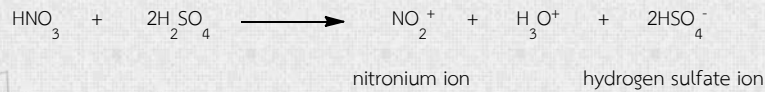
ไนโตรเบนซีน

- สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเบนซีนทำปฏิกิริยาไนเตรชัน (nitration reaction) ในสถานะของเหลวกับไนโตรเนียมไอออน (nitronium ion, NO₂⁺) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส
- กรดซัลฟิวริกจะทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกและดูดซับน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มสมดุลเคมีให้เกิดผลผลิตไนโตรเบนซีนมากขึ้น



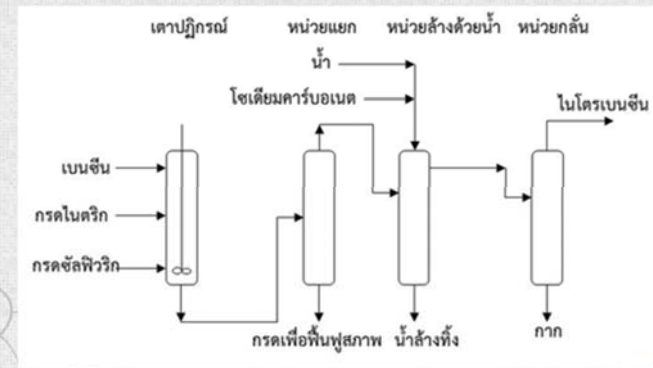
ไนโตรเบนซีน

- ไนโตรเบนซีนใช้ผลิตสารแอนนิลีนถึงร้อยละ 97 ส่วนที่เหลือใช้ผลิตสารควิโนลีน (quinoline) และเบนซิดีน (benzidine) ซึ่งเป็นตัวทำละลายสำหรับเซลลูโลสอีเทอร์ (cellulose ether)
- กระบวนการผลิตแสดงดังรูป



fppt.com

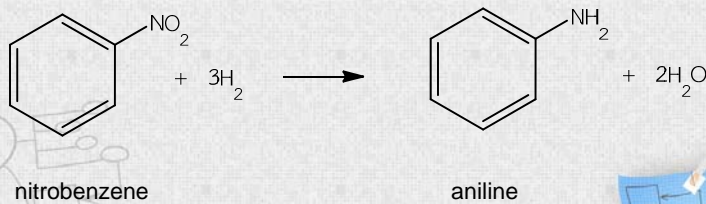
กระบวนการผลิตไนโตรเบนซีนจากเบนซีน โดยปฏิกิริยาไนเตรชัน



fppt.com

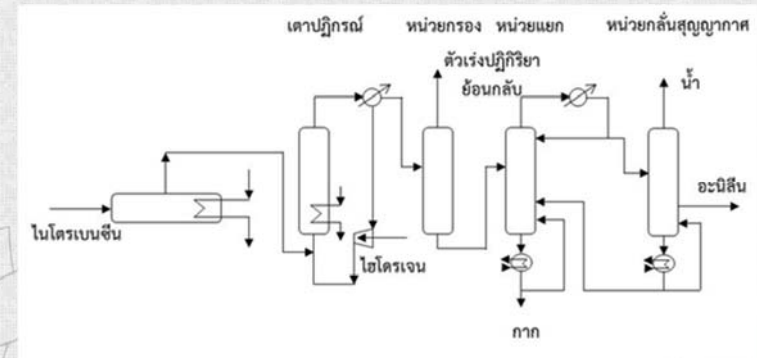
แอนนิลีน

- สารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวประเภทอะโรมาติกเอมีนที่มีหมู่เอมีนเป็นหมู่แทนที่อะตอม
- การผลิตแอนนิลีนจากไนโตรเบนซีนแสดงดังสมการ



fppt.com

กระบวนการผลิตอะนิลีนจากไนโตรเบนซีน โดยปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชัน



fppt.com