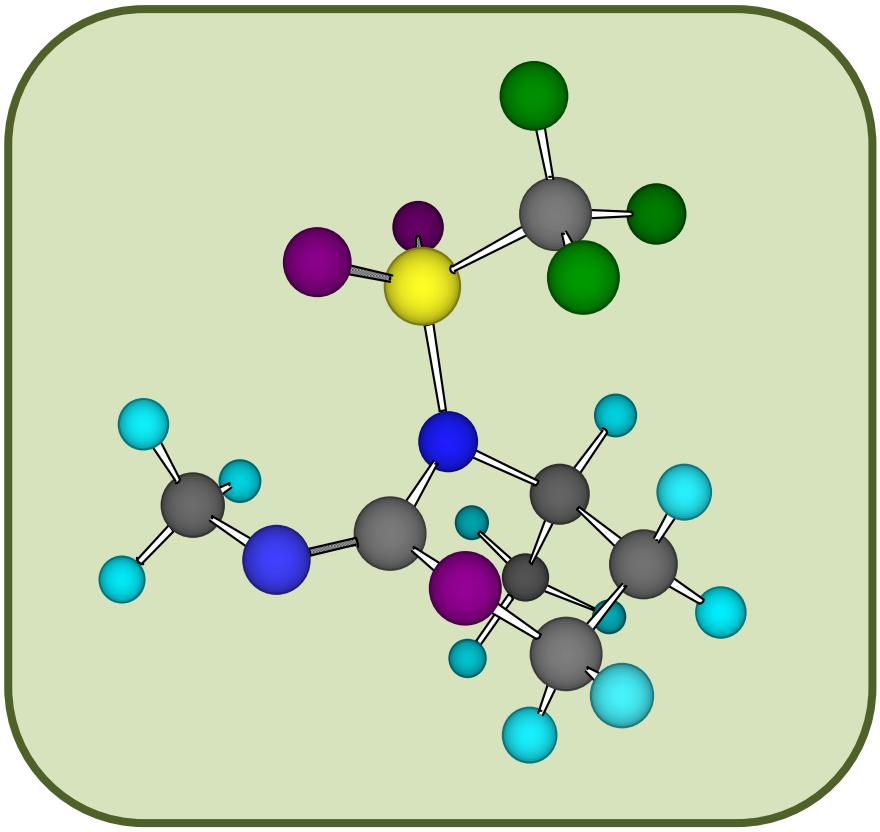
Kimika organiko industriala



Jose Luis Vicario Hernando

Mª Isabel Moreno Benítez

Egileak:

Jose Luis Vicario Hernando

Mª Isabel Moreno Benítez

Kimika Organikoa II Saila

Zientzia eta Teknologia Fakultatea

Euskal Herriko Unibertsitatea

ISBN: 978-84-692-7831-4

Leioa, 2009

Aurkibidea

1. kapitulua: Sarrera..... 7
Industria kimikoa..... 8
Industria kimikoaren ezaugarriak..... 12

2. kapitulua: Petroliotik eta gas naturaletik lortutako konposatu kimikoak.... 23
Industria kimikoan erabilitako konposatu kimikoen jatorria..... 24
Petrolioa eta gas naturalaren tratamendua..... 27
Petrolioa eta gas naturaletik lortutako produktuak..... 30

3. kapitulua: Etilenotik eta propilenotik lortutako produktuak..... 51
Etileno eta propilenoaren garrantzia..... 52
Etilenotik eta propilenotik lortutako polimeroak..... 55
Etilenotik lortutako beste zenbait produktu..... 69
Propilenotik lortutako beste zenbait produktu..... 83

4. kapitulua: Bentzenotik lortutako produktuak..... 113
Bentzenoaren jatorria..... 114
Bentzenoaren alkilazioa. Kumenoaren prestaketa..... 115
Kumenoaren erabilera. Fenol eta azetonaren ekoizpena..... 116
Fenolaren eta azetonaren arteko erreakzioa. Bisfenol A-ren prestaketa..... 119
Bisfenol A-ren erabilerak..... 121
Nylonak..... 126

1. KAPITULUA

SARRERA

1.- Industria kimikoa

1.1.- Industria kimikoa nazioarteko ekonomian

2.- Industria kimikoaren ezaugarriak

2.1.- Enpresa kimiko handienak eta produktu kimiko salduenak

1.- INDUSTRIA KIMIKOA

Estatu Batuek, Europar Batasunak eta Japoniak inoiz izan diren gizarte konplexu eta aurreratuenak dituzte. Gizakien jarduera gizarte horietan oso espezialitatua bihurtu da: lagun batek ondasun edo zerbitzu jakin bat egiten du beste norbaitentzat, eta ondasun edo zerbitzu horien truke berak behar dituen beste ondasun edo zerbitzuak jasotzen ditu. Horixe da, hain zuzen ere, ekonomiaren printzipioa. Gizakien jarduera dela medio, gaur egun ezagutzen ditugun ekonomia-arloak sortu dira, eta segmentu horiek elkarrekin erlazionatuta daude oso era konplexu batean.

Adibide bat:

Manufaktura-sektorean, altzairu-sektorearen jarduera meatzaritzaren menpe dago, altzairua ekoizteko burdina erosi behar delako. Horren truke, meatze-sektoreak altzairu-fabriketan egindako altzairuzko makinak jasotzen ditu, burdina ateratzeko eta lantzeko.

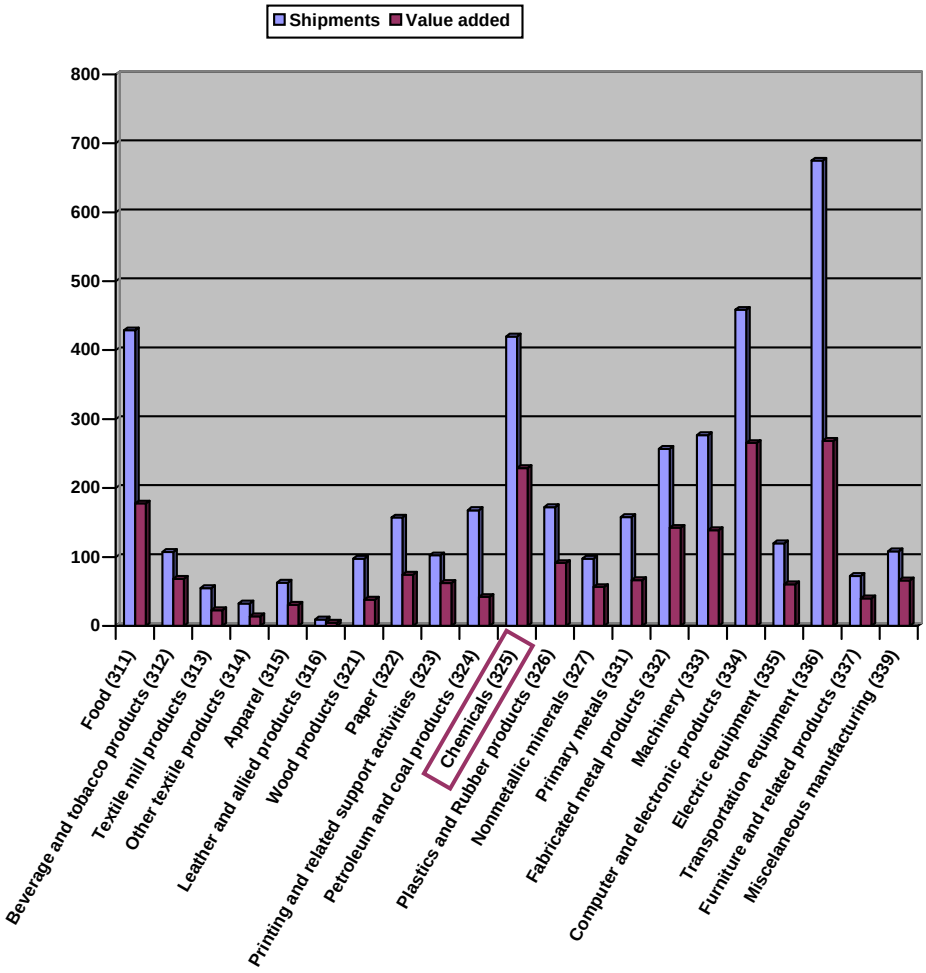
1.1.- Industria kimikoa nazioarteko ekonomian

Gizartearen jardueren elkarrekiko menpekotasuna askoz hobeto uler daiteke, ekonomia industria moten arabera sailkatzen baldin bada. Gaur egun, badaude nazioarteko erakundeek egindako zenbait sailkapen. Estatu Batuek NAICS (North American Industry Classification System) sailkapen estandarra argitaratzen dute 1997az geroztik. Europan, NACE (Nomenclatura de Actividades de la Comunidad Europea) izeneko sailkapena erabiltzen da, eta Nazio Batuen Erakundeak (NBEk) ISIC (International Standard Industrial Classification of all economic activities) sailkapena argitaratzen du. Hiru sistema horiek oso antzekoak dira.

1.1. taula. Herrialde garatuen ekonomia-sektore garrantzitsuenak (ingelesez)

Activity	NACE index	Activity	NAICS index
Agriculture, hunting and forestry	A	Agriculture, forestry, fishing and hunting	11
Fishing	B	Mining	21
Mining and quarrying	C	Utilities	22
Manufacturing	**D**	Construction	23
Electricity, gas and water supply	E	**Manufacturing**	**31-33**
Construction	F	Wholesale trade	42
Wholesale and retail trade; repair of motor vehicles, motorcycles and personal and household goods	G	Retail trade	44-45
Hotels and restaurants	H	Transportation and warehousing	48-49
Transport, storage and communication	I	Information	51
Financial intermediation	J	Finance and insurance	52
Real estate, renting and business activities	K	Real estate, renting leasing	53
Public administration and defence; compulsory social security	L	Professional, scientific and technical services	54
Education	M	Management of companies and enterprises	55
Health and social work	N	Administrative and support and waste management and remediation services	56
Other community, social and personal service activities	O	Educational services	61
Activities of households	P	Health care and social assistance	62
Extra-territorial organizations and bodies	Q	Arts, entretainment and recreation	71
		Accomodation and food services	72
		Other services (except public administration)	81
		Public administration	92

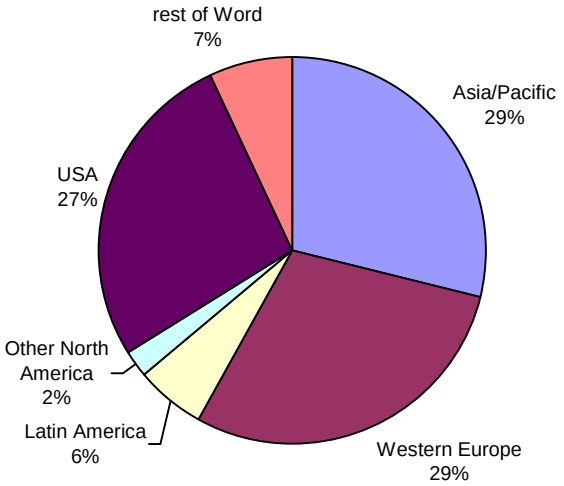
Kimika produkzio-sektorea manufaktura-sektorearen barruan dago. Jarraian agertzen den irudian, manufaktura-sektorean dauden ekonomia-jarduerak eta haien fakturazioa eta balio erantsia (bukaerako balioa – kostuak) zehazten dira. AEBko ekonomian manufaktura-industriaren balio erantsia bi mila bilioi dolar (barne-produktu gordinaren % 20) direla eta horietatik 229,3 bilioi dolar industria kimikoari dagokiola kontuan izanda, erraz ohartzen gara industria horren garrantzia herrialde horretan.



1.1. irudia. Fakturazioa eta balio erantsia manufaktura-sektorearen arloan (AEB, 1999, bilioi dolarretan). Parentesi artean NAICS indizea agertzen da

Irudian agertzen diren datuetatik beste ondorio batzuk ere atera daiteke. Fakturazio handieneko manufaktura-industriak hauek dira: garraio-ekipamendua (671 bilioi $); ordenagailuak eta elektronika (458 bilioi $); kimika (458 bilioi $), eta elikagaigintza (419 bilioi $). Beraz, industria kimikoa, AEBko ekonomian hirugarren tokian dago produktu manufakturatuen arloan. Balio erantsia aztertzean, industria kimikoa berriro hirugarren tokian agertzen da. Hala ere, aipatzekoa da haren balio erantsia (229 bilioi $) petrolioaren sektorearena (42.36 bilioi $) baino askoz handiagoa dela (5,4 aldiz).

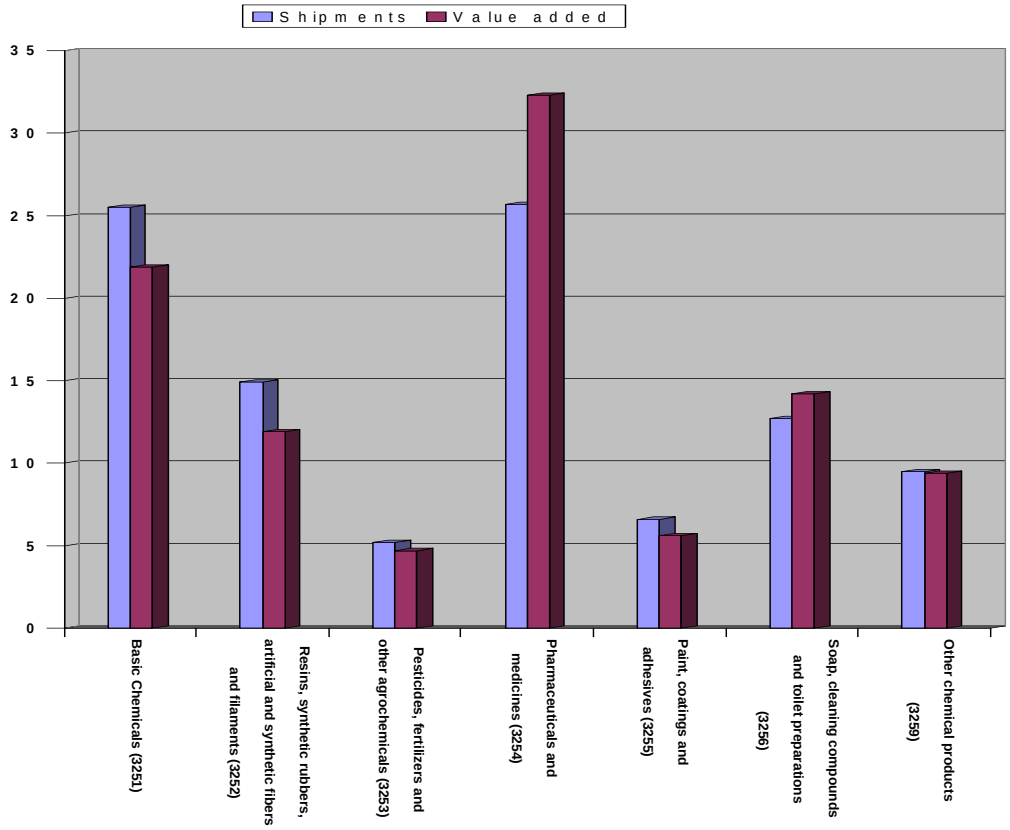
Industria kimiko globalaren garrantzia ikusteko, zenbait zenbaki aipatuko ditugu orain. Industria kimikoak 2000. urtean 1700 bilioi dolar fakturatu zuen, eta 10 milioi lagunek baino gehiagok lan egiten zuten sektore honetan. 2. irudian erakusten da nola antolatzen den industria kimikoaren bolumena eskualdeen arabera. Gainera, 2000. urtetik aurrera, industria kimikoaren jarduerak gora egin du: urtero % 4-5 handitu da.



1.2. irudia. Industria kimiko globala, eskualdeen arabera (2000)

2.- INDUSTRIA KIMIKOAREN EZAUGARRIAK

Industria kimikoak ekoizten dituen produktuak bi multzo handitan sailkatzen dira. Alde batetik, handizka ekoizten diren produktuak (*bulk chemicals*) ditugu, eta, bestetik, oso erabilera konkretuko produktu kimikoak (*fine chemicals*). Azken horiek ekoizten dira askoz kopuru txikiagotan. Jarraian agertzen den irudian, industria kimikoak ekoizten dituen produktu garrantzitsuenak agertzen dira, bakoitza bere fakturazio eta balio erantsiarekin batera.



1.3. irudia. Industria kimikoaren banaketa, fakturazioaren eta balio erantsiaren arabera (AEB, 2000)

Fakturazioa eta balio erantsia konparatzean ohartzen da *fine chemicals* izeneko produktuen eragina askoz handiagoa dela balio erantsiaren ikuspuntutik, fakturazioaren ikuspuntutik baino. Horrek esan

nahi du konposatu horiek balio handiko produktuak direla eta merkatu espezializatuetan saltzen direla. Produktu horiek ekoizteko egin behar den inbertsioa txikia da kapitalaren ikuspuntutik (instrumentazioa, instalazioak, eta abar) baina oso handia lanaren ikuspuntutik (eskulana, ikerketa, eta abar). Kasu horren adibide aipagarriena industria farmazeutikoa dugu. Kontrako egoera du *bulk chemicals* arloak, non, kapitalaren inbertsioa handia izan arren, oso inbertsio txikia behar baita lanaren ikuspuntutik.

Industria kimikoa oso industria mota berezia da. Herrialde garatuen ekonomian ezinbestekoa da; hau da, ez dago industria kimikoak betetzen dituen eginkizunak egin ditzakeen beste industria motarik. Haren presentzia nabaritzen da gizarteko arlo guztietan, nekazaritzan, osasun-zerbitzuetan, eguneroko tresnetan, eta abarretan. Gainera, ez da estatikoa, etengabe berritzen ari den industria oso dinamikoa baizik. Jarraian industria kimikoaren ezaugarri nagusiak aipatuko ditugu.

1.- Heldutasuna. Industria kimikoak urte asko (mende asko) darama lan egiten munduko ekonomietan; hau da, ez da gaur egun zabaltzen ari den industria. Horrek esan nahi du haren hazkundea konstante eta neurrizkoa dela, eta oro har ez dauka gorabeherarik. Heldutasuna merkatuaren saturazioan islatzen da. Oinarrizko produktu kimikoen beharrak (etilenoarena, azido sulfurikoarena, bentzenoarena, propilenoarena, eta abarrena) ezagunak badira ere, industria kimikoak produktu horiek behar diren neurritik gora ekoizten ditu, eta, ondorioz, enpresen arteko lehia handia sortzen da.

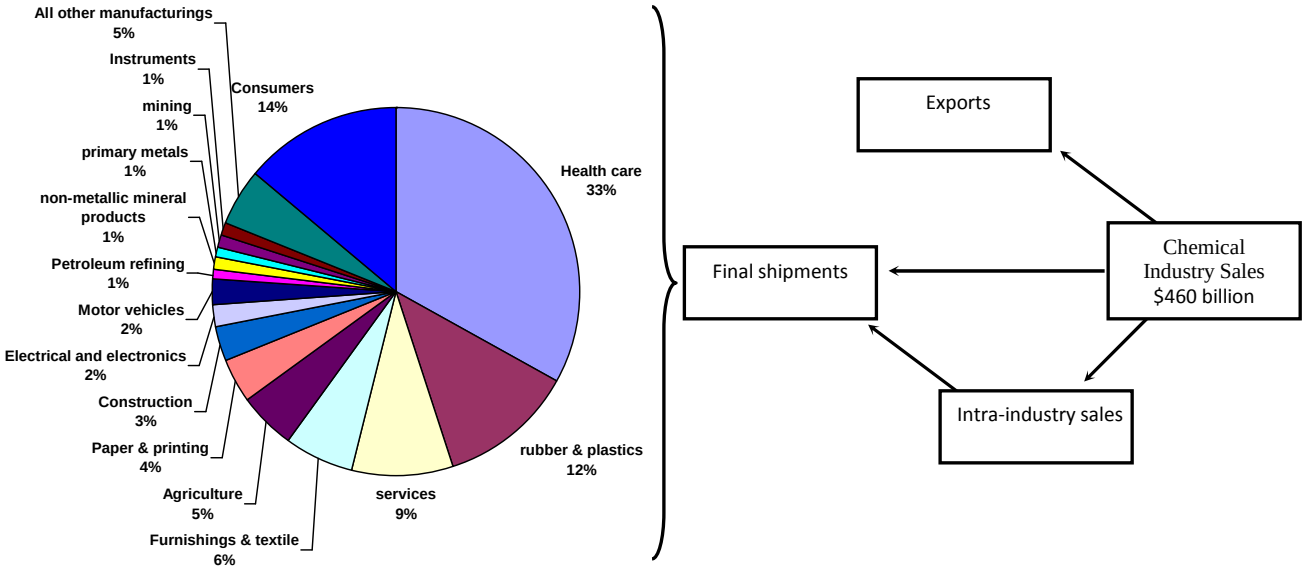
2.- Nazioarteko egoerarekiko menpekotasuna. Industria kimikoaren hasierako lehengaiak, batez ere *bulk chemicals* izeneko konposatuen arloan, iturri berriztaezinetatik datoz, hala nola petroliotik, gas naturaletik edo

artotik. Kontuan hartu behar da lehengai horien balioa eta eskuragarritasuna egoera geopolitikoaren menpe daudela. Ulertzekoa da, ondorioz, horrek ondorio garrantzitsuak dituela industria kimikoetan. Beste aldetik, lehengai horien erreserben aldaketek ere, eragin handia daukate. Adibidez, industria kimikoak Estatu Batuetan beti izan ditu bi abantaila nagusi. Alde batetik, gas naturalaren erreserbak (etano eta propanoaren lehengaia) handiak ziren, eta, beste aldetik, gasolina ekoizteko prozesuan propileno ugari sortzen zen oso merke. Hala ere, azken hamarkada honetan, Europako industria kimikoaren posizioa nabarmen hobetu da, Amerikakoarekin konparatuz. Alde batetik, 1998. urtean, Ekialde Hurbileko krisia dela eta, petrolioaren salneurria izugarri handitu zen. Beste aldetik, Europan —Ipar Itsasoan eta Errusian batez ere— aurkitutako gas naturaleko hobiek lagundu egin zioten Europako industria kimikoaren goraldiari.

3.- Garatzen ari diren herrialdeekiko lehia. Gaur eguneko ekonomia globalean, garatzen hasi diren herrialdeen garrantzia ez da hutsaren hurrengo. Izan ere, herrialde horiek munduko petrolioaren eta gas naturalaren iturri handienak dauzkate. Beste alde batetik, orain arte eskuragarri ez zeukaten teknologia garatzen hasi direnez, haien industria kimikoaren garapena nabarmena da.

4.- Eskala handiko industria. Industria kimikoak hobeto lan egiten du produktu kopuru handiekin. Adibidez, errazagoa da 5 tona propanorekin lan egitea edo garraiatzea, 5 kg baino. Kopuru handiak erabiliz gero, industria erraz automatiza daiteke eta, beraz, inbertsio ekonomiko garrantzitsuena makinarian eta lantegietan egin ekoizten hasteko; ordainetan, lansarietako kostuak askoz txikiagoak izango dira hasieran. Dena den, aipatu behar da hori ez dela betetzen *fine chemicals* arloan.

5.- Nonahikotasuna eta ezinbestekotasuna. Lehen aipatu denez, industria kimikoa ezinbestekoa da herrialde garatuen ekonomian, industria kimikoak betetzen dituen eginkizunak egin ditzakeen beste industria motarik ez dagoelako, eta haren presentzia nabaria da gizarteko arlo guztietan. Izan ere, XX. mendean herrialde baten garapen industrialaren adierazle moduan azido sulfurikoaren produkzioa erabiltzen zen. Gaur egun, etilenoaren produkzioa erabiltzen da, azido sulfurikoarena erabili beharrean. Industria kimikoak, produktu gordina (petrolioa) erabilita, produktu elaboratuak lortzen ditu (etenoa, propilenoa...). Era berean, petroliotik ateratako produktu elaboratu horiek industria kimikoan ere lehengai dira, produktu konplexuagoak ekoizteko. Beste industria mota guztiek, halaber, produktu kimikoak erabiltzen dituzte produkzio-prozesuetan. Adibidez, automobilgintzak produktu kimikoak erabiltzen ditu gurpiletan, segurtasun-kristaletan, margoetan, tapizerian, eta abarretan.



1.4. irudia. Produktu kimikoak erosten dituzten sektoreak (AEB, 2000)

6.- Merkatuan sartzeko askatasuna. Lehen aipatu denez, produktu kimikoak gehienetan hobeto ekoizten dira kopuru handitan, eta horregatik kostuak soilik dira handiak, planta abian jartzean, inbertsio handiena ekipamenduarena baita. Horregatik, eta konposatu kimiko garrantzitsuenak eta erabilienak ekoizteko prozesuak babesten zituzten patenteak iraungi egin direla kontuan izanda, oso erraza da negozioan sartzea. Salbuespen bakarrak industria farmazeutikoa eta nekazaritzako elikagaien industria ditugu, non patenteek aurkikunde zientifiko berriak ondo babesten baitituzte oraindik.

7.- Osasun- eta segurtasun-lege zorrotzak. Industria kimikoa legearen ikuspuntutik kontrolatuenetariko bat da. Arauak, ingurumena ez ezik, langileak eta gizartearen osasuna ere babesteko asmoz ezartzen dira. Konposatu kimikoak eguneroko bizitzan oso garrantzitsuak eta ezinbestekoak dira, baina, era berean, manipulazio egokia ez bada, oso kaltegarriak eta arriskutsuak izan daitezke. Izan ere, konposatu kimiko gehienak pozoitsuak, sukoiak edo leherkorrak dira, batez ere kopuru handiak gordetzen direnean. Alderdi horretan, eztabaida sortzen da: konposatu kimikoak kaltegarriak dira, baina aldi berean beharrezkoak. Egoera hori arautzeko lege-sistema konplexuak sortu dira.

Segurtasun kimikoa ziurtatzeko nazioarteko erakunde batzuk sortu badira ere, eskuarki herrialde bakoitzak industria kimikoa kontrolatzen duen erakunde bat izaten du. Adibidez, EPA agentziak (Environmental Protection Agencyk) ingurumena babesten du AEBn; Europan, berriz, EEAk (European Environment Agencyk). Estatu Batuetan sendagai bat merkaturatzeko FDA (Federal Drugs Administration) erakundearen baimena behar da; Europan, aldiz, EMA (European Medicines Agency) agentziak ematen du baimen hori. Bakoitzak bere legeak ditu, eta askotan herrialde

batean onartzen dena debekatuta dago beste toki batzuetan. Europan, agentzia bateratu bat sortu zen 2003. urtean: REACH (Registration, Evaluation and Autorization of Chemicals). Agentzia hori produktu kimiko berri bat merkaturatzeko behar diren baimenak emateaz arduratzen da, produktu horren urteko ekoizpena tona bat baino gehiago denean (kopuru txikiagotan ekoizten diren konposatu kimikoak beste arau batzuen bidez kontrolatzen dira).

Dena den, nahiz eta zenbait kasutan produktu kimiko bat kaltegarria dela jakin, oraindik ekoizten eta saltzen jarraitzen da. Esate baterako, PVC plastikoak behar ez bezala errez gero, toxikoak diren dioxinak sortzen dira. Beste aldetik, CO_2 gasa, berotegi-efektuaren errudun nagusia, motor- eta beroketa-sistema guztietan sortzen da. Teknologiak ez du, momentuz, garatu konposatu edo prozesu kimiko horiek ordezkatzeko gai den alternatibarik. Adibide aipagarria da DDTaren kasua. Joan den mendean DDTa oso pestizida erabilia zen, baina, oso molekula egonkorra zenez gizaki eta animalien gibeletan maila toxikoetaraino metatzen zela konturatu zirenean, debekatu egin zen ia mundu osoan. Baina zenbait herrialdetan, batez ere Afrika eta Asia inguruan, malaria kutsatzen duen eltxoaren kontrako baliabide bakarra da. Kasu horretan, albo-ondorioak konpentsatuta geratzen dira, eta erabiltzen jarraitzen dute.

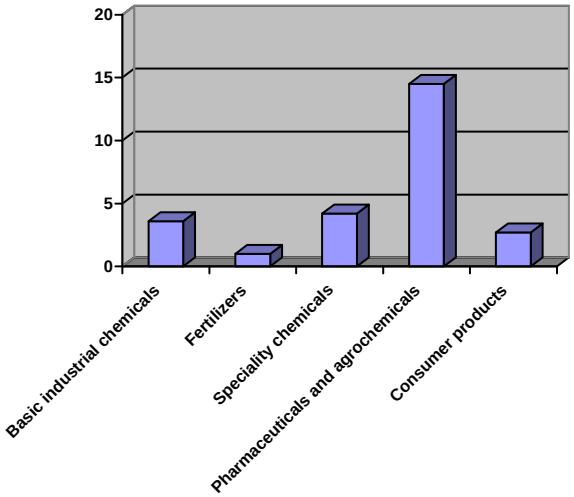
Beste adibide aipagarri bat bentzenoa dugu. Orain dela 30 urte bentzenoa oso disolbatzaile erabilia zen, baina, minbizi-sortzailea zela konturatu zirenean, toluenoak ordezkatu zuen disolbatzaile gisa. Dena den, gasolinetan agertzen den bentzeno maila aldakorra da, eta enpresa petrokimikoek, gutxi gorabehera, 150 milioi dolar gastatzen dute urtero, 3-4 bizitza salbatzeko. Argi dago bizitzak ez daukala preziorik, baina, diru hori erabiliz, herrialde pobreetan, haurrei txertoak jar lekizkieke, edo

GIBaren kontrako sendagai garestiak eman. Horri dagokionez, berriro, eztabaida pizten da.

Laburbilduz, kimika hitzak konnotazio txarrak izaten ditu gehienetan, eta gizarteak, oro har, pentsatzen du produktu "naturalak" produktu "kimikoak" baino askoz hobeak direla. Jokaera horretan ahazten da konposatu naturalak produktu kimikoak ere badirela eta ekoizteko eta saltzeko prozesu kimikoak ere erabiltzen direla. Gainera, kontuan hartu behar da, gaur egun lege-sistemak eta segurtasun kimikoa kontrolatzeko sortu diren erakundeek lortu dutela gure segurtasun maila inoiz baino handiagoa izatea.

8.- Ikerketa eta garapenaren (I+Gren) kostu altuak. Industria kimikoan ikerketa eta garapena ezinbestekoak dira. Gaur egun mundu osoko zientifikoen % 15 ikerketa-lanetan ari dira industria kimikoaren arloan. Dena den, ikerkuntzaren garrantzia desberdina da sektore kimikoen arabera. Enpresa farmazeutikoetan eta nekazaritzako elikagaigintzan ikerketaren presentzia handia izan ohi da, baina oinarrizko konposatu kimikoen eta ongarrien arloan, berriz, ekarpena oso txikia da. Horren arrazoiak industria mota horien izaerei dagozkie. Lehenengoek —hau da, enpresa farmazeutiko eta agrokimikoek—, eskuarki, *fine chemicals* delakoak ekoizten dituzte, alegia, oso konposatu bereziak, funtzio oso konkretua betetzen dutenak (antibiotikoa, pestizida selektiboa, eta abar). Etengabe sortzen dira produktu berriak merkatuan saltzeko. Patenteek produktu horien komertzializazioa babesten dute; izan ere, patenteen titularrak dira produktu horiek sal ditzaketen bakarrak. Beraz, patenteek indarrean dirauten bitartean, konposatu hori garatu duen enpresak dauka esklusibotasuna. Oinarrizko konposatu kimikoak, aldiz, guztiz ezagunak dira, eta ez dago oinarrizko produktu kimiko berririk sortzeko aukerarik.

Produktu horiek ekoizteko prozesuak ezagunak dira, eta, patenteak eskuarki agortuta egoten direnez, edonork erabil dezake teknologia hori oinarrizko produktu kimikoak ekoizteko.



1.5. irudia. I+G gastuak sektore kimikoan (salmenten proportzioaren arabera)

1.2. taula. I+G gastuak zenbait enpresa kimikotan

Company	Country	Total sales ($million)	R&D as % total sales
Dupont	US	31.831	5.58
Dow Chemical	US	23.008	3.88
Ciba Speciality Chemicals	CH	5.137	3.38
Bayer	D	28.534	3.33
Degussa	D	18.672	2.67
Aventis	F	20.549	2.28
Akzo Nobel	NL	12.901	2.07
Henkel	D	11.774	1.57
Praxair	US	5.043	1.29
Air Liquide	F	7.462	1.18
Solvay	B	8.166	0.99
Totalfina Elf	F	105.544	0.44
BASF	D	33.118	0.29
Pharmaceutical companies			
Roche	CH	10.970	18.51
Novartis	CH	12.680	16.40
GlaxoSmithKline	UK	22.210	16.79
Aventis	CH	14.810	17.49
Astra-Zeneca	UK-Scand	14.830	16.52

9.- Merkatuaren ezustekoekiko menpekotasuna. Industria kimikoetan nahiko arruntak dira ezustekoak (ingelesez *dislocations* esaten zaie). Enpresaren negozioan eragin handia daukaten gertaerak dira, enpresak berak kontrolatu ezin dituenak. Adibide batzuk jarriko ditugu. Berunik gabeko gasolinaren agerpenak zaharkitua utzi zuen tetraetilberunaren ekoizpena. AEBn, Ethyl Corp. izeneko enpresak ekoizten zuen tetraetilberuna, eta 90 milioi $-eko mozkinak lortzetik 20 milioi $-ekoak lortzera pasatu zen. Arazotik ateratzeko, prozesu berri bat garatu zuten Et_4Pb ibuprofenoaren sintesian erabiltzeko, eta, beraz, enpresa farmazeutikoentzat antinflamatorio hori saltzen hasi ziren, eta haien egoera onbideratu egin zen. Egoera hori oso lagungarria izan zen beste enpresa batentzat, ARCO izeneko enpresarentzat hain zuzen ere. Han, prozesu bat garatu zuten propileno oxidoa eta terc-butanola era berean ekoizteko. Lehenengo produktuaren eskaera handia zen, baina bigarrena ez zen batere ondo saltzen. Berunik gabeko gasolinak oktano gehiago behar du, eta horretarako gehigarriak erabiltzen dira, besteak beste MTBE (metil terc-butil eterra). Beraz, terc-butanola MTBE prestatzeko erabiltzen hasi ziren, eta, ondorioz, enpresaren etekinak nabarmen handitu ziren.

2.1.- Enpresa kimiko handienak eta produktu kimiko salduenak

Taula honetan ageri dira 25 enpresa kimiko handienak salmenten bolumenaren arabera. Ikus daitekeenez, oso herrialde gutxi agertzen dira: Alemania, Estatu Batuak, Frantzia, Erresuma Batua, Herbehereak, Japonia, Hegoafrika, Suitza eta Txina. 50 enpresa kimiko handienen sailkapenean, horiekin batera, agertzen dira India, Italia, Belgika, Norvegia, Taiwan eta Kanada. Handienak petrokimikoak dira. Urte askotan munduko industria kimiko handiena Alemaniako I.G. Fahrberindustrie izan zen, baina II. Mundu Gerraren ostean enpresa erraldoi hori zatitu zuten, eta BASF, Bayer eta Hoetsch izeneko enpresak sortu ziren; azken hori, krisi bat jasan ondoren, zatitu egin zen berriro, eta Aventis enpresa farmazeutikoa sortu zen (33. lekuan sailkatuta).

1.3. taula. 25 Enpresa kimiko handienak (1999)

Rank	Enterprise	Country	Chemical sales ($ million)
1	BASF	D	30.790
2	DuPont	US	28.06
3	Dow Chemical	US	23.008
4	ExxonMobil	US	21.503
5	Bayer	D	19.295
6	TotalFina Elf	F	19.203
7	Degussa	D	15.584
8	Royal Dutch Shell	UK/NL	15.205
9	ICI	UK	11.747
10	BP	UK	11.247
11	Akzo Nobel	NL	9.364
12	Sumitomo Chemical	J	9.354
13	Mitsubishi Chemical	J	8.977
14	Mitsui Chemicals	J	8.720
15	Huntsman	US	8.000
16	General Electric	US	7.776
17	Chevron Phillips	US	7.633
18	Dainippon Ink & Chemicals	J	7.513
19	Equistar	US	7.495
20	DSM	NL	7.295
21	Henkel	D	7.216
22	Sabic	SA	7.120
23	Syngenta	CH	6.846
24	Rhodia	F	6.835
25	Sinopec	China	6.792

Jarraian, produktu kimiko salduenak aipatuko ditugu. Datuak 2000. urtekoak dira eta AEBri dagozkio, baina era globalean har daitezke. Azido sulfuriko oraindik da konposatu kimiko salduena, eta, ondorioz, herrialde baten garapena neurtzeko adierazle gisa oraindik erabil daiteke. Nahiz eta aplikazio ugari izan, saltzen den ia erdia fosfatoak eta amonio sulfatoa (ongarri erabilienak) prestatzeko erabiltzen da. Arlo berberean erabiltzen dira beste konposatu kimiko erabilienak: nitrogeno, amoniako eta azido fosforikoa. Oxigenoa batez ere industria metalurgikoan erabiltzen da; sodio karbonatoa, beira egiteko; eta kloroa, papergintzan. Beste konposatu gehienak organikoak dira (etilenoa, propilenoa, bentzenoa..), eta oinarrizko lehengaiak dira beste produktu kimiko batzuk prestatzeko (polimero handienetatik sendagai espezifikoetarainokoak), nahiz eta gehienak polimeroen osagaiak izan.

1.4. taula. 25 produktu kimiko salduenak Estatu Batuetan (2000)

Rank	Chemical	Production (billion lb)
1	Sulfuric acid	87.28
2	Nitrogen	62.78
3	Oxygen	56.61
4	Ethylene	55.40
5	Lime	44.32
6	Ammonia	33.10
7	Propylene	31.83
8	Chlorine	26.45
9	Phosphoric acid	25.79
10	Sodium hydroxide	24.20
11	Sodium carbonate	22.59
12	Ethylene dichloride	21.85
13	Benzene	21.19
14	Methyl *tert*-butyl ether	19.17
15	Vinyl chloride	18.95
16	Nitric acid	17.59
17	Ammonium nitrate	16.49
18	Urea	15.32
19	Carbon dioxide	14.76
20	Ethylbenzene	13.16
21	Methanol	12.18
22	Styrene	11.92
23	Potash	9.92
24	Hydrochloric acid	9.55
25	Phtalic acid	9.22

2. KAPITULUA

PETROLIOTIK ETA GAS NATURALETIK LORTUTAKO KONPOSATU KIMIKOAK

1.- Industria kimikoan erabilitako konposatu kimikoen jatorria

2.- Petrolioa eta gas naturalaren tratamendua

2.1.- Petrolioaren destilazio frakzionatua

2.2.- Gas naturalaren destilazio frakzionatua

3.- Petrolioa eta gas naturaletik lortutako produktuak

3.1.- Petrolioaren frakzioen finketa

1.- INDUSTRIA KIMIKOAN ERABILITAKO KONPOSATU KIMIKOEN JATORRIA

Industria kimikoan erabilitako konposatu kimikoen jatorriak bi taldetan sailka daitezke: iturri berriztagarriak (koipeak, azukreak, zelulosa edo etanola, besteak beste) eta iturri mineralak (petrolioa, ikatza eta gas naturala). Dena den, kontuan hartu behar da azken horiek jatorri biologikoa ere badutela, zeren eta petrolioko, ikatzeko edo gas naturaleko molekulak sortu baitziren bakterioek historiaurreko animaliak eta landareak deskonposaturik.

2.1. taula. Konposatu kimiko organikoen jatorria.

Gas naturala eta petrolioa
Etilenoa
Propilenoa
Butenoak eta butadienoa
Bentzenoa
Toluenoa
Xylenoak
Metanoa
Ikatza
Gas sintetikoa ($CO + H_2$)
Azetilenoa
Olioak eta koipeak
Gantz azidoak eta deribatuak
Karbohidratoak
Zelulosa
Almidoia
Azukreak
Gomak

Dudarik gabe, eguneroko bizitzan erabiltzen ditugun konposatu kimikoen iturri nagusia petrolioa da. Izan ere, industria kimikoaren osagai garrantzitsuenak —hau da, etilenoa, propilenoa, butadienoa, bentzenoa, toluenoa, xilenoak eta metanoa— petroliotik datoz batez ere, nahiz eta batzuk gas naturalean ere aurkitzen diren. Beraz, petrolioa da lehengaia

oihalak, plastikoak, itsasgarriak, estalgarriak, pinturak, gomak, botikak eta abar ekoizteko. Baina horrek arazo bat dakar: petrolioaren beste erabilera bat da, oso garrantzitsua, energiaren ekoizpena, barne-errekuntzako motorrak behar duen erregaien iturria delako. Hori dela eta, herrialdeen ekonomiak kontu handiz kudeatu behar ditu petrolioaren erreserbak, eta erabilera bakoitzean, konposatu kimikoen prestaketan edo erregaien ekoizpenean, zer kopuru erabiltzen den erabaki. Are gehiago, erabaki horrek gas naturalaren eskaera zehaztuko du. Hau da, herrialde baten erregaien beharrak handiak direnean, erreserbetatik ateratako petrolio gehiena erabilera horretara bideratzen da, eta, ondorioz, kasu horretan oinarrizko produktu kimikoak ekoizteko gas naturala erabili behar da. Joera horren adibide adierazgarria Estatu Batuen eta Europako herrialdeen egoera konparatuta aurkitzen dugu. AEBn gasolinaren eskaera oso altua da, eta kontuan izanda AEBn gas natural ugari dagoela eta, ondorioz, oso merkea dela, petrolioaren ehuneko oso handi bat erregaien ekoizpenera bideratzen da. Europan, aldiz, autoak txikiagoak izan ohi direnez eta eskuarki ibilbide laburragoak egiten direnez, erregaien eskaera askoz txikiagoa da AEBn baino. Gainera, aipatu behar da Europan dauden gas naturaleko erreserbak oso urriak direla. Ondorioz, Europan petrolioaren ehuneko askoz handiago bat erabiltzen da produktu kimikoak ekoizteko.

Ikatza da produktu kimiko organikoen beste iturri aipagarria, nahiz eta petrolioa eta gas naturala bezain garrantzitsua ez izan. Ikatza II. Mundu Gerra arte konposatu kimikoen lehengai garrantzitsuena zen. Petrolioa erabiltzen hasi zenean, ikatzaren garrantzia apaldu egin zen. Hala eta guztiz ere, ikatzaren munduko erreserbak petrolioarenak baino askoz handiagoak direla kontuan hartu behar da. Horren ondorioz, munduan petrolioa agortzen denean, ikatza ugari geratuko da. Hori dela eta, ikatza

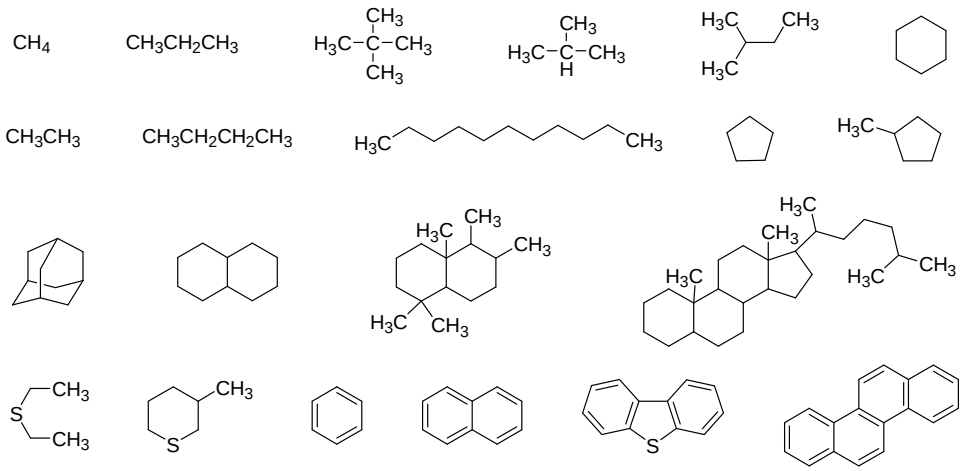
etorkizunean petrolioaren ordezkoetako bat izango da produktu kimikoen lehengai gisa. Ikatzetik sintesi-gasa lortzen da. Hau da CO-ak eta H_2-ak osatutako nahasketa bat, C_1 produktuak —hala nola metanola edo formaldehidoa— prestatzeko erabil daitekeena.

Konposatu organikoen hirugarren iturria produktu berriztagarrien multzoa da. Nahiz eta horiek osatzen duten produkzio kimikoaren oso ehuneko txikia izan, badu garrantzirik. Triglizeridoak (koipeak eta olioak) eta karbohidratoak dira garrantzitsuenak. Dena den, etorkizunera begiratuz, iturri berriztagarri horietan erregai moduan hasi da pentsatzen, petrolioa agortzen den unerako. Talde horretan produktu naturalen kopuru izugarria dugu industria kimiko oso espezializatuaren barruan: alkaloideak, esteroideak, peptidoak… Ekoizpenaren ikuspuntutik, konposatu horien ekarpena ia antzemanezina bada ere, ezinbestekoak dira oso produktu garrantzitsuak lortzeko, sendagaiak edo lurrinak besteak beste.

2.- PETROLIOA ETA GAS NATURALAREN TRATAMENDUA

2.1.- Petrolioaren destilazio frakzionatua

Jarraian agertzen den irudian petrolioan aurkitzen diren zenbait molekula irudikatzen dira. Egiturari dagokionez, petrolioaren osaketak izugarrizko aniztasuna azaltzen du. Izan ere, bai oso pisu molekular txikiko gasak, bai pisu molekular handiko konposatuak agertzen dira, azken horiek ez-lurrunkor izanik, hau da, ezinezkoa da lurruntzea nahiz eta, oso presio baxuetan eta tenperatura altuetan tratatu.



2.1. irudia. Petrolioko zenbait molekula.

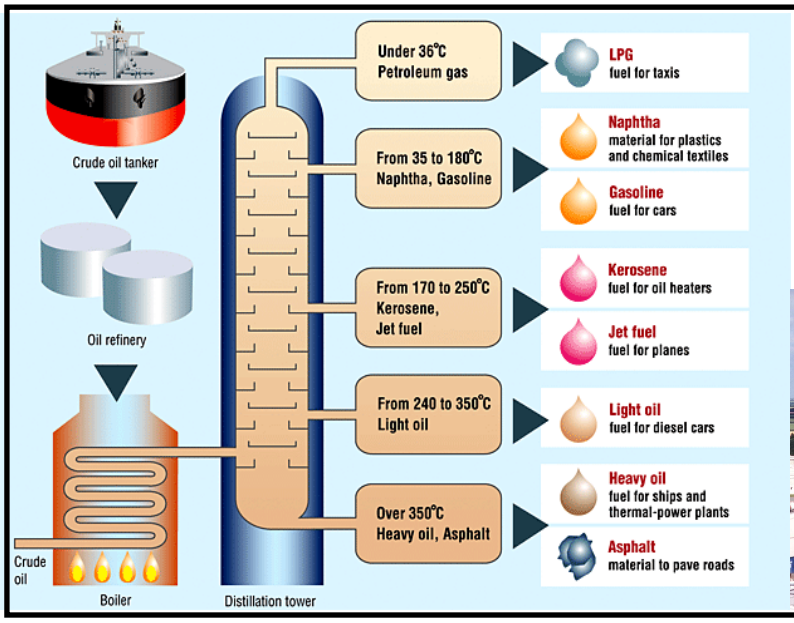
Petrolio gordina, lurretik ateratzen den moduan, ezin da erabili ia ezertarako. Substantzia erabilgarriak lortzeko, lehenik gordinean dauden molekulak isolatu behar dira, eta gero apurtu edo eraldatu.

Izan ere, petrolioaren osaera hain konplexua denez, gaur egun ditugun tresnak eta teknika analitikoak ez dira nahasketa dauden konposatu guztiak identifikatzeko eta banatzeko gai. Orduan, kimikariek nahaste konplexuekin lan egiteko daukaten teknika estandarra erabiltzen dute: destilazioa. Horixe da, hain zuzen ere, petrolio gordinarekin egiten den

lehenengo prozesua: destilazio frakzionatua. Prozesua laborategian bezala egiten da. Beirazko zutabe eta material txikia erabili beharrean, planta petrokimiko batean urrunetik oso ondo bereizten diren destilazio-dorre altuak erabiltzen dira, baina prozesu fisiko-kimikoa berdina da gramo bat edo tona bat tratatzean: konposatu kimikoak irakite-puntuaren arabera banatzen dira. Jarraian agertzen den taulan petrolio gordinaren destilazio frakzionatuaren bidezko frakzioak tenperaturaren arabera eta frakzio bakoitzaren osaeraren arabera azaltzen dira.

2.2. taula. Petrolioaren destilatuak (ingelesez).

Fraction	Boiling Point Range	Comments
1. Gases		
Methane (65-90%) Ethane, Propane Butane	<20ºC	Similar to natural gas. Useful for fuel and chemicals. Also obtained from catalytic cracking and catalytic reforming. Some of it flared because of cost of recovery. *N*-Butane, however is practically always recovered
2. Naphta		
Light naphtha (C_5, C_6 hydrocarbons)	70-140ºC	Naphtha is predominantly C_5-C_9 aliphatic and cycloaliphatic compounds. May contain some aromatics. Base for gasoline. Usful for both fuel and chemicals. Light naphtha now considered undesirable in gasoline because catalytic reforming yields benzene, which is toxic and has a relative low octane number
Heavy naphtha (C_7-C_9 hydrocarbons)	140-200ºC	
3.- Atmospheric Gas Oil		
Kerosene	175-275ºC	Contains C_9-C_{16} compounds useful for jet, tractor and heating fuel
Diesel Fuel	200-370ºC	Contains C_{15}-C_{25} compounds, mostly linear. Useful for diesel and heating fuels. Gas oil is catalytically cracked to naphtha and may be steam cracked to olefins.
4.- Heavy fractions		
Lubricating oil	>370ºC	Used for lubrication
Residual or heavy fuel oil	>370ºC	Used for boiler fuel. Vacuum distillation gives vacuum gas oil for catalytic cracking.
Asphalt and “resid”		Used for paving, coating and structural applications



2.2. irudia. Petrolioaren destilazioaren eskema eta petrolio-findegi baten argazkia.

2.2.- Gas naturalaren destilazio frakzionatua

Gas naturala presio eta tenperatura arruntetan gas-egoeran dauden hidrokarburoen nahasketa da. Osaera meatokiaren kokapenaren araberakoa da. Haren osagai nagusia metanoa da (% 80-95); gainerakoa etanoak, propanoak, butanoak eta beste hidrokarburo batzuek osatzen dute, kopuru desberdinetan. Gas naturala, gehienetan, petrolioaren hobietan agertzen da. Orain dela 20 urte, gas naturala garraiatzeko eta gordetzeko teknologia ez zegoen ondo garatuta eta, gainera, oso garestia zen. Beraz, gas naturala petrolio-eremuetan bertan erretzen zen. Gaur egun, jarduera hori debekatuta dago arazo ekologikoengatik, eta, ondorioz, gorde eta erabili behar izaten da.

Gas naturala gordetzeko eta garraiatzeko presiopean jartzen da, egoera likidoa lortu arte. Gas naturalaren forma horri LNG *(Liquefied Natural Gas)* deitzen zaio. Bestalde, gas naturala destilatzen da metanoa isolatzeko. Destilazio horren bidez bi frakzio lortzen dira: alde batetik, metanoa eta, bestetik, nagusiki etanoz eta propanoz osatutako frakzioa. Azken frakzio hori ere presiopean gordetzen eta garraiatzen da, NGL *(Natural Gas Liquids)* izenarekin.

3.- PETROLIOA ETA GAS NATURALETIK LORTUTAKO PRODUKTUAK

3.1.- Petrolioaren frakzioen finketa

Petrolioren destilazioan biltzen diren frakzioak, nagusiki hidrokarburo asez osatutako nahasketa konplexuak direnez, oraindik ez dira erabilgarriak. Horregatik, gutxienez beste finketa-prozesu bat egin behar da. Petrolioaren helburu nagusia erregaiak ekoiztea denez (% 90 erabiltzen da helburu horretarako), finketa-prozesu gehienak horretara bideratuta daude. Hala eta guztiz ere, destilazioaren frakzioak konposatu organikoak ekoizteko ere erabiltzen dira, eta horretarako beste zenbait prozesu espezifiko garatu egin dira. Taulan petrolioaren frakzioen finketa-prozesu garrantzitsuenak ditugu.

2.2. taula. Petrolioaren frakzioen finketa-prozesuak. Prozesu garrantzitsuenak azpimarraturik agertzen dira.

Cracking ***Steam cracking*** (lurrunpeko *cracking*a): Alkano alifatikoak, alkano ziklikoak eta hidrokarburo aromatikoak eteno, propeno edo butadieno bihurtzen ditu. Alkeno horiek konposatu organikoen lehengai nagusiak dira ***Catalytic cracking*** (*cracking* katalitikoa): 5-12 karbonotako hidrokarburoak ematen ditu, gasolina gisa erabiltzeko egokiak, konposatu adarkatuak nagusiki eratzen direlako. ***Thermal cracking*** (*cracking* termikoa): Lehenenik asmatu zen *cracking* prozesua da, baina gaur egun ez da ia erabiltzen. Petrolioaren deskonposaketa termikoa gertatzen da pisu molekular txikiagoko alkanoak eta kokea (% 100 karbonoz osatutako hondakin solidoa) emateko. ***Hydrocracking:*** Petrolioaren frakzio astunenak produktu lurrunkorrago bihurtzen ditu katalizatzailea eta hidrogenoa erabiliz. Gainera, baztertu behar diren konposatu sufredunak eta eratorri oxigenodunak eta nitrogenodunak H_2S, NH_3 eta H_2O bihurtzen ditu.
Polimerization Pisu molekular txikiko olefinak (alkenoak) konbinatzen dira, gasolinetan erabiltzen diren alkano adarkatu (C_5-C_{12}) bihurtzeko. Oraindik ez da oso erabilia, baina, prozesu berri bati esker oktano askoko berunik gabeko gasolina lortzeko balio duenez, gaur egun hasi da apur bat gehiago erabiltzen.
Catalytic Reforming Hidrokarburo alifatikoak eta ziklikoak deshidrogenatzen dira, hidrokarburo aromatikoak emateko, platino-alumina (Pt-Al_2O_3) edo renio-alumnia (Re-Al_2O_3) katalizatzaile gisa erabiliz. AEBko findegietan erabiltzen da batez ere.
Alkylation Olefina bat eta alkano alifatiko bat konbinatzen ditu molekula adarkatuak emateko. Oso garrantzitsua oktano askoko gasolinak ekoizteko
Isomerization Erabiltzen da kate linealeko produktuak eratorri adarkatu bihurtzeko; adibidez, n-butanoa metilpropano edo n-pentano dimetilpropano bihurtzeko.
Coking Erabiltzen da petrolioaren destilazioan lortzen diren frakzioetatik metalak kentzeko. Frakzioa berotzen da airerik gabeko atmosfera batean, kokea (% 100 karbono) emateko, eta barruan metalak adsorbaturik geratzen dira.
Hydotreating *Hidrocracking*a bezala, petrolioaren frakzioetako sufre, nitrogeno eta oxigenoa H_2S, NH_3 eta H_2O bihurtzen dira.

Beraz, argi dago frakzio horiek ezin direla dauden moduan erabili. Arazo nagusia frakzio horien konposizioetan datza. Petrolioan agertzen diren osagai nagusiak funtziorik gabeko konposatu organikoak dira, alkanoak hain zuzen ere, eta, dakigunez, funtziorik gabe erreakzioak egitea oso zaila da. Hau da, aipatutako finketa-prozesuen helburua funtzio talde bat sortzea da (gehienetan C=C lotura bikoitza, hau da, alkeno bat) erreaktibotasuna bizkortzeko, eta, ondorioz, erabilezinak diren hasierako molekulak erabilgarri bihurtzeko. Prozesu horien artean garrantzitsuenak *cracking* izeneko prozesuak dira. Hitzak berak adierazten duenez, *cracking*-prozesuan petrolioko alkanoak apurtzen dira, pisu molekular baxuagoko hidrokarburoak lortzeko. *Cracking*ak bi taldetan sailka daitezke: prozesuan beroa erabiltzen dutenak, alkenoak sortzeko (*cracking* termikoa edo lurrunpekoa: *thermal cracking* edo *steam cracking*), eta katalizatzaile azidoa erabiltzen dutenak (*cracking* katalitikoa: *catalytic cracking*). Azken horietan alkano adarkatuak eratzen dira.

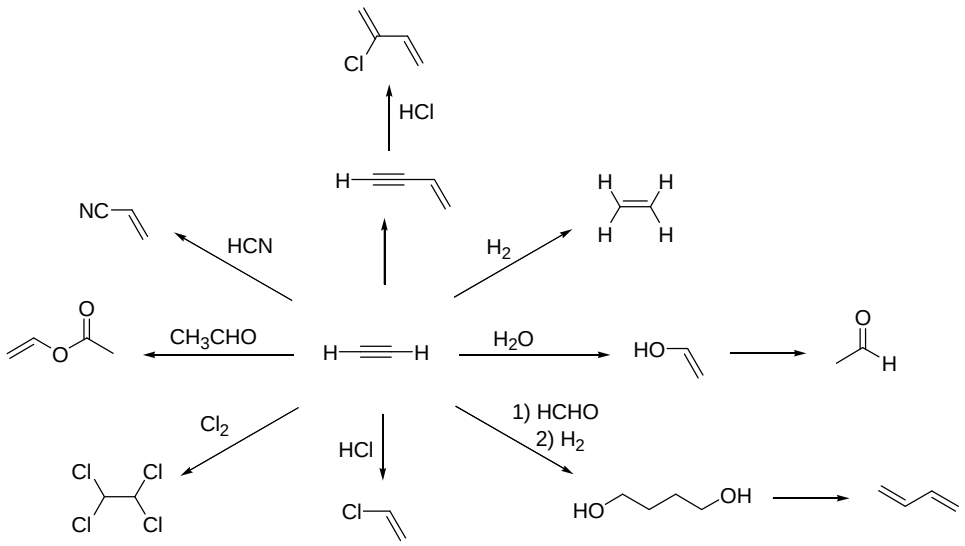
3.1.1. *Baina, zer zegoen eskuragarri* cracking *termikoa eta lurrunpekoa garatu baino lehen?*

Aipatu den bezala, gaur egun erreakzioak egiteko beharrezkoak diren funtzioak *cracking* termikoaren bidez sortzen dira. Baina prozesu horiek garatu baino lehen, zer konposatu organiko zeuden eskuragarri konposatu kimikoak ekoizteko edo erregai moduan erabiltzeko? Hasierako eratorri nagusiak konposatu aromatikoak (bentzenoa, toluenoa eta naftalenoa) eta azetilenoa ziren; azken hori lehergarria da, eta, beraz, oso arriskutsua. Konposatu aromatikoak, industria-iraultzan oso garrantzitsuak izanak,

ikatzetik lortzen ziren, hura destilaturik. Bentzenoa, toluenoa eta naftalenoa erabiltzen ziren koloratzaile sintetikoak ekoizteko, koloratzaile naturalak baino askoz hobeak baitziren (egonkorragoak eta bizitza luzeagokoak).

Industria iraultzaren garapenean, azetilenoa, are garrantzitsuagoa zen. Haren lotura hirukoitza erreakzio pila bat emateko gai da, eta, gainera, haren bukaerako hidrogenoen azidotasunak oso ezaugarri bereziak ematen dizkio molekulari. Azetilenotik binil kloruroa, azetaldehidoa, 1,4-butanodiola eta 1,3-butadienoa lortzen ziren. Gaur egun, prozesu horiek ez dira erabiltzen, eta etenoak ordeztu du azetilenoa, hain garrantzitsuak eta erabiliak diren lehengai kimiko horiek ekoizteko.

Baina zergatik baztertu zen azetilenoaren erabilera eskala handiko prozesu kimikoetan? Arrazoia ulertzea erraza da. Oso lehergarria izateaz gain, ekoizpena nahiko garestia da, batez ere *cracking*-prozesuen bidez hain erraz lortzen den etenoaren ekoizpenaren aldean.



2.3. irudia. Azetilenotik sortutako lehengaiak, *cracking*-prozesua asmatu baino lehen.

Union Carbide izeneko enpresa batean azetilenoa eteno bihurtzeko prozesu bat garatu zen hidrogenazio katalitiko baten bidez. Etenoa ez da hain lehergarria eta sukoia, eta askoz errazago manipulatzen denez, lehengai organikoak prestatzeko zenbait prozesu kimiko garatzen hasi ziren etenoa erabiliz azetileno erabili beharrean. Beraz, argi zegoen etenoa ekoizteko metodo erraz eta merkea ezinbestekoa zela, eta, horregatik, Union Carbide eta beste zenbait enpresa hasi ziren petrolioari begiratzen etenoaren iturri moduan.

3.1.2. *Petrolioaren frakzioak aldatzeko lehenengo urratsak:* cracking *termikoa*

Cracking termiko izeneko prozesua Yale unibertsitateko irakasle baten asmakaria dela onartzen da. Irakasle horrek (Benjamin Silliman) proposatu zuen petrolioa tenperatura altuetan destilatzean deskonposaketa partziala gertatu behar zela. Beste aldetik, Sillimanen-en arabera deskonposaketa horren ondorioz sortutako zenbait produkturen balio ekonomikoa handia izan zitekeen. Garai haietan, 1855. urtean "balio ekonomiko" handia zeukaten konposatuak ziren argia emateko balio zutenak. Izan ere, urte horietan sortutako patente gehienek adierazten dute garai hartan zein zen lehentasuna: petroliotik ateratako kerosenoaren etekina hobetzea (lanparetan erabiltzen zen). Urte batzuk pasatu ondoren, 1912. urtean, Willian Burton-ek, Standard Oil izeneko enpresan, *cracking* termiko prozesuaren patentea aurkeztu zuen. Urte bat geroago, prozesua erabiltzen hasi zen, eta garai hartan oraindik baliorik ez zeukaten gasolina, keroseno eta petrolioaren hondakinak proportzio berean ekoitzi.

3.1.3. *Industria kimikoaren barruan konposatu organikoen nagusitasunaren jaiotza: lurrunpeko* crackinga

Cracking termiko izeneko prozesuan kokea sortzen zen kopuru handitan, eta, ondorioz, erreaktoreak garbitu behar izaten zituzten. Garbiketa egiteko prozedura luzea eta neketsua izan ohi zen, eta, hala, ikerkuntzaren ahalegin guztiak kokea eratzea saihesten zuen prozesu bat aurkitzera bideratuta zeuden. Ahalegin horietatik lurrunpeko *cracking*a sortu zen, eta handik aurrera konposatu organikoen erabilera zabaldu zen industria kimikoan.

Asmakari honen istorioa xelebrea da. Jesee Dubbs kimikariak *cracking* termikoa egiteko prozesu bat patentatuta zeukan, eta haren semeak lurrun-presio partzialak ikastean, pentsatu zuen *cracking* termikoaren erreakzioaren barruan ur-lurruna sartzen baldin bazen hidrokarburoen presio partzialak txikiago bihurtu behar zirela. Beraz, *cracking* termikoaren prozesuan erabilitako tenperatura altuak ez ziren beharrezkoak izango, eta tenperatura jaisteak koke izeneko hondakinaren eraketa murriztu beharko zuela iradoki zion aitari. (Familia honetan izenak nahiko bereziak ziren. Jesee Dubbs-ek Carbon Petroleum izena jarri zion semeari, eta honek alabei Methyl eta Ethyl izenak jarri zizkien.)

Baina kimikaren ikuspuntutik garrantzitsuena da bi prozesu horiek, bai *cracking* termikoak, bai lurrunpeko *cracking*ak produktu funtzionalizatuak —hau da, alkenoak— ematen dituztela. Gaur egun, lurrunpeko *cracking*a da industria kimikoaren bihotza eta arima, prozesu horren bidez hiru lehengai garrantzitsuenak ekoizten baitira: etenoa, propenoa eta butadienoa, hain zuzen ere. Beste hidrokarburo batzuk ere

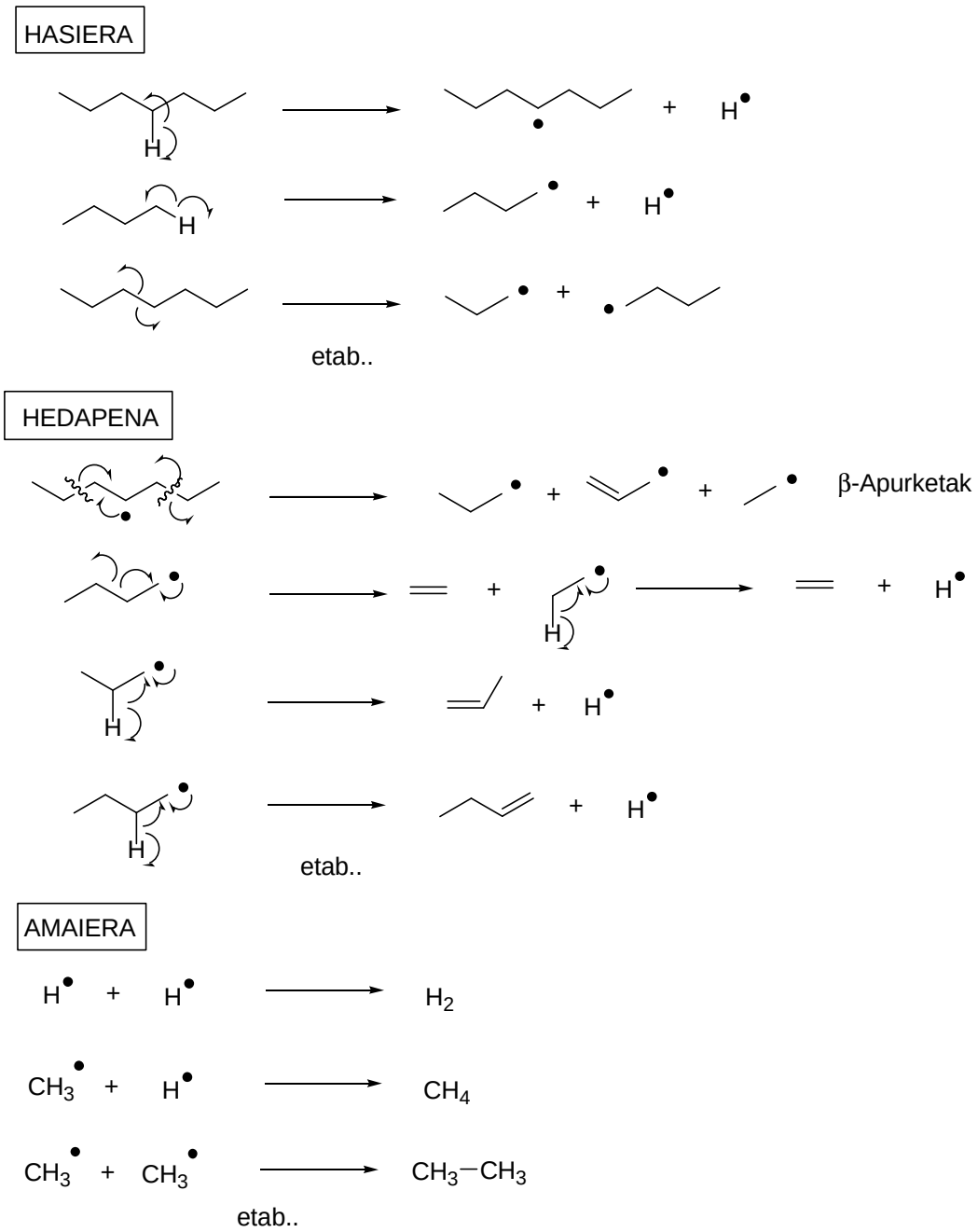
lortzen dira kopuru txikiagotan, hala nola isobutenoa, 1-butenoa, 2-butenoa, zenbait C_5 isomero, bentzenoa edo toluenoa. Alkenoetatik abiatuz, beste funtzio talde guztiak eskuragarri zeuden eta lor zitezkeen produktuen kopurua nabarmen handitu zen, gaur egungo mailaraino. Izan ere, garai hartan, kimikariak konturatu ziren funtzio taldeen erreaktibotasuna ulertuz gero erreakzio organikoen produktuak eta emaitzak iragar zitzaketela.

Dena den, kontu kimikoak konponduta, prozesu hori gaur egun ezagutzen dugun bezain eraginkorra izateko arazo tekniko ugari gainditu behar izan zuten. Hain pisu molekular txikiko produktuak isolatzeko eta purifikatzeko, metodologia fisiko eta mekaniko bereziak behar izaten dira, eta hori garatzeko denbora behar zen. 1970. urtetik aurrera, lurrunpeko *crackinga* egiteko erreaktorea estandar bihurtu zen, eta erreaktore modernoak (horrelako bat eraikitzeak gutxi gorabehera 1000 milioi dolar balio du) erabiltzen dira esklusiboki etenoa eta propenoa ekoizteko mundu osoan. 2002. urtean BASF izeneko enpresa alemaniarrak eta Fina izeneko enpresa belgikarrak erreaktore bat eraiki zuten AEBn, urtero 1.700.000 tona produktu (horietatik 900.000 tona eteno eta gainerakoa C_3-C_5 alkenoak) ekoizteko gai dena. Ikus daitekeenez, negozio horretan tamainaren garrantzia oso handia da: zenbat eta handiagoa izan, orduan eta hobeto.

Baina zer gertatzen da lurrunpeko *cracking*a egiteko erreaktorean eta nola azaltzen da pisu molekular txikiko alkenoen eraketa petrolioaren frakzioetatik lortutako alkanoetatik hasita? Erantzuna erradikal askeen eraketan eta haiek bultzatutako kate-erreakzioetan dugu. Funtziorik gabeko alkano bat inguru apolarrean tenperatura altuetan berotzen denean, C-C eta, batez ere, C-H loturak homolitikoki apurtzen dira eta erradikal askeak eratzen dituzte. Lurrunpeko *cracking*aren prozesuan loturak oso

azkar apurtzen dira; izan ere, petrolioa 30-100 milisegundo besterik ez dago. Baina lotura kobalenteak oso sendoak direla kontuan izanda (100 Kcal/mol), erreaktorearen barruko tenperatura oso altua bada ere, ezin dugu azaldu prozesu horren eragingarritasun handia.

Azalpena kate-erreakzioan dugu. Erreaktorean erradikal askeen kontzentrazio txikiak eratzen dira, baina erradikal batek molekula neutro batekin erreakzionatzen du: molekula hori apurtu, eta beste erradikal berri bat eratzen du. Beraz, lehenengo etapan sortzen diren erradikalak (etapa horri hasiera deitzen zaio) hedatzen dira (bigarren etaparen izena: hedapena) erreakzioa behin eta berriro errepikatuz, substratua (hau da, hasierako alkanoa) agortu arte. Amaitzeko (amaiera-pausoa deritzon etapa) eta beste molekularekin erreakzionatzeko aukerarik ez dagoenean, erradikalak elkarrekin konbinatzen dira, eta produktu neutroak eratzen dituzte.



2.4. irudia. Lurrunpeko *cracking*aren mekanismoa.

Irudian ikus daitekeenez, alkano luzeetatik sortutako erradikalek β-apurketak jasaten dituzte; C-C lotura bat apurtzen dute, eta pisu molekular txikiagoko alkeno bat eta beste erradikal bat sortzen dira. Eratutako erradikalak beste β-apurketa bat jasan dezake, prozesua etengabe errepikatuz. Une batean, erradikal batek hidrogeno bat galtzen du; alkenoa

eratzen du, eta horrela azaltzen dira, batez ere, nola sortzen diren eteno, propeno eta 1-butenoa. β-apurketaren ondorioz sortzen diren erradikalak primarioak dira, hau da, hasierako erradikal sekundarioak baino ezegonkorragoak. Ondorioz, erreakzioa endotermikoa da, eta, entropiaren ekarpena aintzat ez harturik, prozesua ez-espontaneoa da. Dena den, erradikal primario eta sekundarioaren arteko energia desberdintasuna txikia izan ohi denez, erraz gainditzen da tenperatura altuetan.

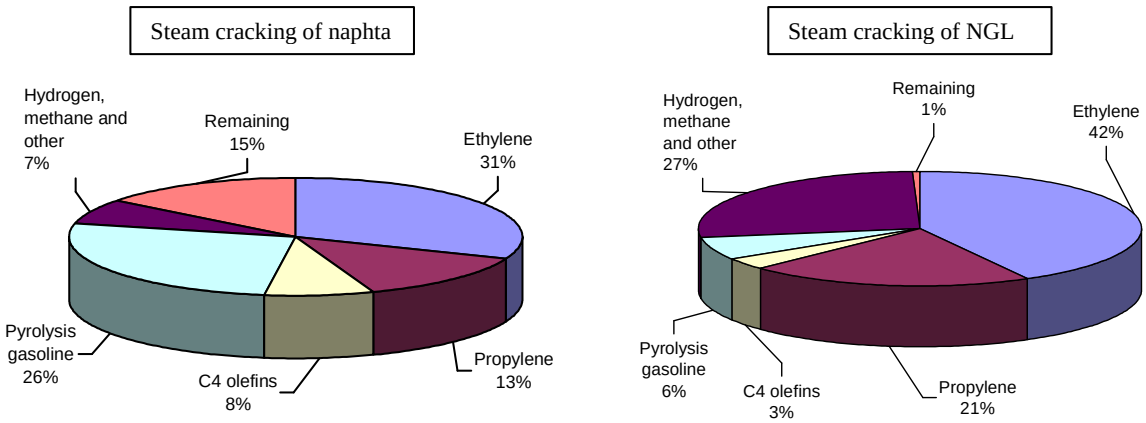
2.4. taula. Lurrunpeko *cracking*ean sortutako produktuen banaketa hasierako frakzioaren arabera (ingelesez).

100Kg naphta		
Ethylene		31.25Kg
Propylene		13.20Kg
C_4 Olefins		7.64 Kg
		3.12Kg
		4.52Kg
Pyrolysis Gasoline	26.40Kg	
	Benzene	5.35Kg
	Toluene	3.47Kg
	C_5 olefins	2.50Kg
	Other higher olefins (C_6-C_8)	15.08Kg
Hydrogen, Methane and other		7.00Kg
Remaining (higher olefins and undefined material)		14.51Kg

100Kg NGL		
Ethylene		42.00Kg
Propylene		20.83Kg
C_4 Olefins		3.34Kg
		2.09Kg
		1.25Kg
Pyrolysis Gasoline		6.27 Kg
	Benzene	2.10 Kg
	Toluene	-
	C_5 olefins	-
	Other higher olefins (C_6-C_8)	4.17Kg
Hydrogen, Methane and other		27.09Kg
Remaining (higher olefins and undefined material)		0.51Kg

Prozesuaren etekina hasierako materialaren araberakoa izaten da. Gogoratu behar da gasolinaren beharra Europan AEBn baino txikiagoa dela eta, beraz, lurrunpeko *cracking*aren prozesuan nafta erabiltzen da. Bestaldetik, AEBn nafta izeneko frakzioa erabiltzen da, batez ere gasolina

ekoizteko, *cracking* katalitikoaren bidez eta, hori dela eta, lurrunpeko *cracking*aren prozesuan gas naturaletik lortutako etano eta propanoa (NGL: *natural gas liquids*)[1] erabiltzen dira batez ere.



2.5. irudia. Lurrunpeko *cracking*aren produktuen banaketa hasierako petrolioaren frakzioaren arabera.

Ikus daitekeenez, askoz garbiagoa izateaz gain (soberakina % 1), gas naturalaren lurrunpeko *cracking*ak etekin askoz altuagoa ematen du etileno eta propilenoaren ekoizpenaren ikuspuntutik. Baina, bestaldetik, Europako ekonomiari begira, naftaren *cracking*ak gasolina pirolitiko askoz gehiago ematen du, eta frakzio hori bentzeno eta toluenoaren iturri oso ona eta merkea da. Europak produktu aromatiko horien behar handia duenez, naftaren lurrunpeko *cracking*a are interesgarriago eta garrantzitsuago da.

3.1.4. *Petrolioaren erabilera nagusia betetzen:* cracking *katalitikoa gasolina ekoizteko*

Nafta izeneko petrolioaren frakzioak C_5-C_9 hidrokarburoz osatuta dago, eta, hidrokarburo horiek likido sukoiak direnez, gasolina gisa erabil daitezke, barne-errekuntzako motorrak lan egin dezan. Dena den, nafta

[1] Gas naturala (NG) metanoz eta etano eta propano kopuru txikiz osatuta dago. Osagaiak banatzen dira destilazio baten bidez, alde batetik metanoa isolatuz (LNG: *Liquified Natural Gas*) eta bestetik etano eta propano nahasketa bat (NGL: *Natural Gas Liquids*)

frakzioa ezin da erabili lortzen den moduan, motor bat pizteko. Naftan dauden hidrokarburoak batez ere linealak dira, barne-errekuntzako motorra ibilarazteko egokiak ez direnak. Hidrokarburo adarkatuak dira gaur eguneko motorrarekin bateragarriak izateko lurrunkortasun egokia duten bakarrak. Zilindroen barruan dagoen hidrokarburoen errekuntza-abiadura zilindroen mugimendu erregularrarekin bateragarri ez bada, motorra ito egiten da. Motor batek lan egiteko *n*-heptanoa erabiltzen bada (0 oktano-zenbakia dagokiona), erregaia azkarregi lehertzen da eta pistoien mugimendua ezin da koordinatu; hala, motorra desorekatu eta gelditzen da. 2,2,4-Trimetilpentano hidrokarburo adarkatuak (isooktanoari 100 oktano-zenbakia dagokio) pistoiak abiadura egokian mugiarazten ditu, eta motorrak ezin hobeto lan egiten du. Gasolina zehatz baten oktano-zenbakia *n*-heptanoarekin nahasi behar den 2,2,4-trimetilpentanoaren proportzioa da. Nahasketa horrek eta oktano-zenbaki horren gasolinak ezaugarri berdinak dituzte leherrarazle moduan. Adibidez, 96 oktanoko gasolina bat eta 96:4 2,2,4-trimetilpentano/*n*-heptano nahasketa bat leherrarazle moduan jokaera berdina daukate.

Orduan, argi dago, motorrek ibiltzeko behar duten gasolina ekoizteko, ezinbestekoa dela alkano linealetatik alkano adarkatuak lortzen dituen prozesu bat. Prozesu hori *cracking* katalitikoa da. Aipatu behar da, lurrunpeko *cracking*etan ez bezala, *cracking* katalitikoaren helburua ez da molekulak apurtzea eta funtzio talde bat (alkenoa) sortzea, baizik eta molekulak apurtzea eta eratorri adarkatuak ekoiztea.

Alde batetik, barne-errekuntzako motorraren garapenak eta, geroago, aurrerapen teknologikoaren ondorioz haren potentziaren hobekuntzak agerian utzi zuten *cracking* termiko edo lurrunpeko *cracking*en bidez lortutako alkano eta alkenoak ez zirela egokiak erregai moduan. Hori

dela eta, prozesu berriak bilatzen hasi ziren petrolioaren frakzioekin gasolina egokiagoa —hau da, oktano gehiago duena— lortzeko. Industria petrokimikoan esaten da lehenengo *cracking* katalitikoa 1920. urtean A.J. Houdry-k asmatu zuela bere lasterketarako autoa azkarrago ibil zedin. Houdry-k alkanoen nahasketa bat buztin baten aurrean (*zeolita* izeneko buztina: aluminosilikato bat) berotu zuen eta lortutako produktua aztertzean alkano adarkatuen proportzioa ikusgarriro handitu zela ikusi zuen.

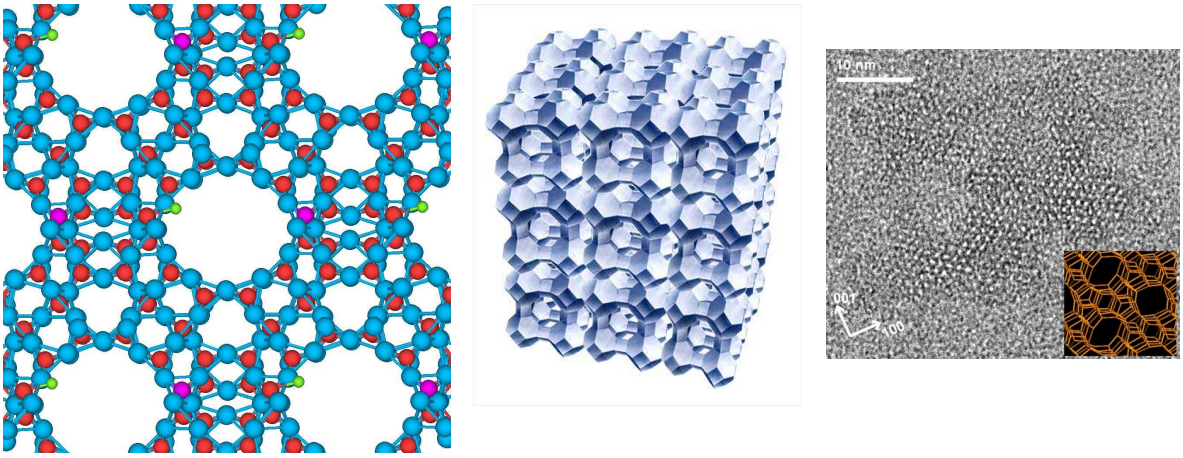
Houdryk erabilitako buztina naturala zen, eta garai hartan haien ezaugarriak ezezagunak ziren, batez ere erreakzio organikoen katalizatzaile moduan. Houdryren katalizatzailea maiz birsortu behar izaten zen, katalizatzailea desaktibatzen zuten *koke* kopuru handiak eratzen zirelako. Dena den, bi korporaziok (Socony Vacuum Oil Co., gaur egun ExxonMobil Oil Co; eta Sun Oil Co.) instalazio batzuk eraiki zituzten Houdryren buztina *cracking* katalitikoan erabiltzeko. Esan behar da instalazio horiek, gaur egun erabilitakoekin konparatuz, oso txikiak eta emankortasun txikikoak zirela, baina haien garaian oso garrantzitsuak izan ziren. Izan ere, historian eragin handia izan zuten; izan ere, instalazio horiek 1936. urtean lan egiten hasi zirenez, II. Mundu Gerrako Bretainiako batailan gasolina ekoizteko prest zeude. Alemaniako hegazkinak askoz hobeak ziren aliatuenak baino, potentzia askoz handiagoko motorrak zituztelako eta gainera oso pilotu trebeek gidatzen zituztelako. Baina aliatuek Houdryren *cracking* katalitikoaren bidez ekoitzitako gasolina zeukaten, hegazkinei potentzia eta maniobragarritasun handia eman zizkiena; horrenbestez, alemaniarrek zeruan zeukaten nagusitasuna bertan behera geratu zen. Garai horietatik gaur egun arte katalizatzaileak asko

hobetu egin dira, eta orain zeolita sintetikoak erabiltzen dira, eta *cracking* katalitikoa askoz errazago, etekin handiagoarekin eta garbiago egiten dute.

Baina zer gertatzen da zeolita horietan? Erantzuna buztin berezi horren egituran dugu. Zeolitak aluminosilikatoak dira, eta SiO_4 eta AlO_4 tetrahedroz osatuta daude. Tetrahedro horiek sare konplexu batean antolatzen dira, baina, garrantzitsuena da barruko kanalen eraketa; kanal horien neurriak hidrokarburoen molekulen tamainaren antzekoak dira. Kanal horietan, silizio neutroa dago egoera tetrabalentean, baina aluminioak, lau oxigenoz inguratu ahal izateko, negatiboki kargatuta geratzen da; beraz, katioi bat behar du, egitura osoa neutroa izateko. Katioi hori askotan Na^+ edo K^+ izaten da, baina zenbat zeolitatan (Houdryren katalizatzailean, adibidez) NH_4^+ katioia dago. Zeolita hori berotzean amoniakoa askatzen da, eta protoi bat zeolitaren barruan geratzen da. Hau da, zeolita horiek oso protoi-iturri egokiak dira; izan ere, beste azido arrunten aldean, azido sendoak dira.

A representation of Zeolite-Y with an acid centre impurity (red: Si; Blue: O; Magenta: Al: Green: H)

A 3-D representation of Zeolite-Y and its Scanning Electron Microscopy picture

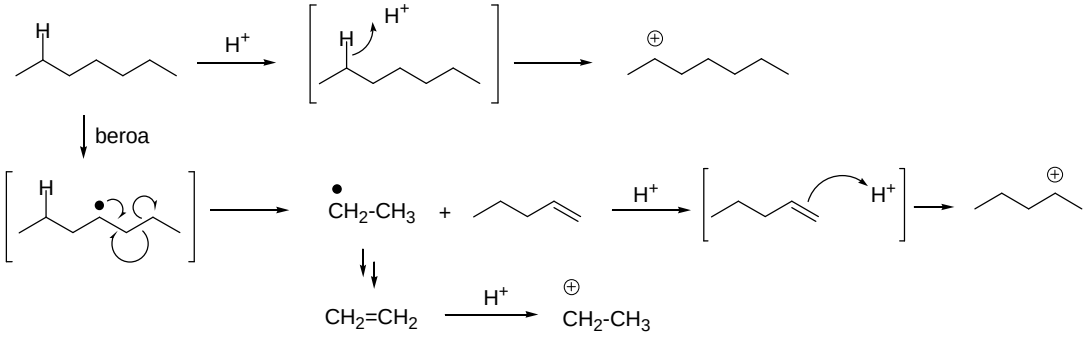


2.6. irudia. Zeolita azido baten irudikapena, eta SEM argazki bat, egituran sortzen diren kanalak erakusten dituena

Ondorioz, alkano bat, zeolitaren kanal batean sartzen denean, oso inguru berezi eta, batez ere, azidoan aurkitzen da, *cracking*-erreakzio bat emateko, jarraian ikusiko dugun mekanismoaren bidez. Gaur egun, zeoliten inguruko ikerkuntza dela eta, posible da nahi dugun kanalen neurriko zeolita bat eratzea, eta, aldi berean, kanal horietan sortzen den azidotasuna ere modula daiteke; hala, oso katalizatzaile aktibo, espezifiko eta eraginkorrak lortzen dira.

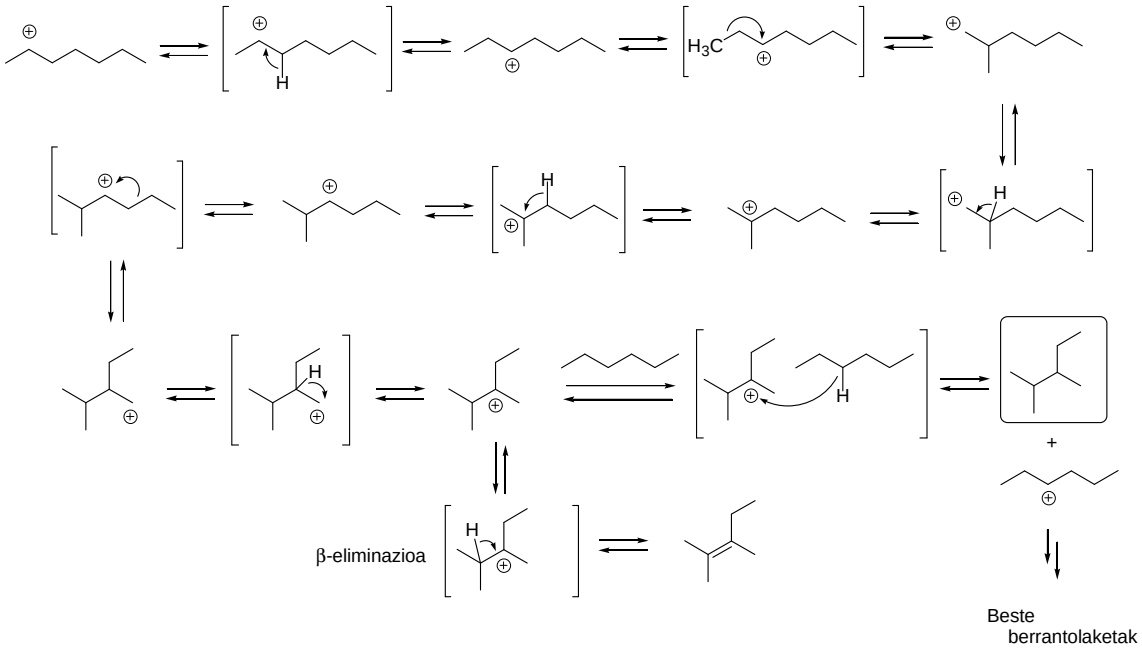
Cracking katalitikoaren mekanismoa ez da zehazki ezagutzen, baina gauza bat argi dago: prozesu osoan karbokatioiak dira erreakzio guztietan parte hartzen duten bitartekariak, eta horien eraketak amaierako produktuaren osaera azaltzen du. Gaur egun onartzen da hasieran dauden hidrokarburo linealek zeolitaren kanaletan sartzeko neurri egokia dutela. Lehen aipatu denez, kanal horietan inguru azido oso sendoa dago, edo, beste era batean esanda, protoi aske asko daude. Alkanoak, ingurune horretan, hidruro bat galtzen du, zeolitaren protoi batekin erreakzionatzen du, eta hidrogeno gasa eratzen da. Hidruro ioi horren galeraren ondorioz karbokatioia sortzen da.

Dena den, bitartekari horien eraketa azaltzeko beste teoria bat dago. *Cracking* katalitikoa egiten da tenperatura altuetan (≈500°C), eta inguru horretan *cracking* termikorako baldintzak betetzen dira; beraz, posible da alkano linealak *cracking* termikoa jasatea eta alkeno bat sortzea. Alkenoak, zeolitaren barruan sartzen denean, inguru azidoa aurkitzen du, eta protoiaren adizio elektroizaleko erreakzioa gertatzen da. Erreakzio horretan karbokatioi bat eratzen da.



2.7. irudia. *Cracking* katalitikoan sortzen diren karbokatioien eraketa-mekanismoa.

Behin karbokatioiak eratuta, pauso garrantzitsuena gertatzen da: kate adarkatuen eraketa, alegia. Jakina da karbokatioiek transposizioak jasaten dituztela, egoera egonkorragoa lortzeko. Transposizio-erreakzioetan talde bat (kasu honetan hidrogenoa edo metil taldea) mugitzen da hutsune elektronikoa dagoen toki batera (karga positibodun karbonora) haren σ-elektroiekin batera; ondorioz, hutsune elektronikoa ere katean zehar lekuz aldatzen da. Berrantolaketa guzti horiek itzulgarriak badira ere, dakigunez, karbokatioi tertziarioak sekundarioak baino egonkorragoak dira, eta horiek primarioak baino egonkorragoak. Beraz, transposizioak amaitzen dira produktu adarkatuak lortzen direnean, han karga positiboa karbono tertziario batean egokitzen delako. Erreakzioa amaitzeko, karbokatioiak hidruro bat hartzen du beste alkano batetik; karbokatioi berri bat eratzen du, eta prozesua berriro hasten da; edo β-eliminazio erreakzio bat jasan dezake, eta berriro ere alkeno bat sor.

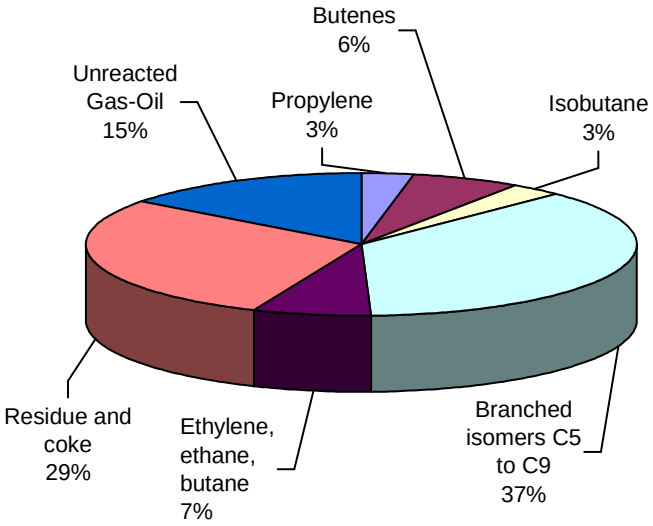


2.8. irudia. *Cracking* katalitikoan sortutako produktu adarkatuen eraketaren mekanismoa.

Lehen aipatu denez, *cracking* katalitikoa aplikatzen da naftaren oktano-zenbakia igotzeko eta, beraz, gasolina ekoizteko. Europan, lurrunpeko *crackinga* egiteko aplikatzen da nafta batez ere, gasolio atmosferiko *(atmospheric gas-oil)* izeneko petrolioaren frakzioa erabiltzen da *cracking* katalitikoa egiteko. Jarraian agertzen den taulan lortutako produktuen banaketa dugu. Lortzen den produktu nagusia gasolina dela ikusten da, beste pisu molekular txikiagoko alkenoekin batera.

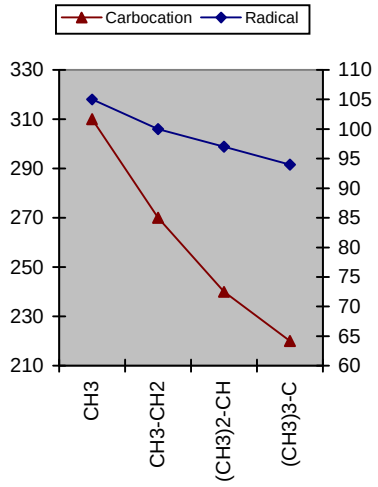
2.5. taula. Gasolio atmosferikoaren *cracking* katalitikoaren produktuen banaketa (ingelesez).

100Kg Atmospheric Gas-Oil	
Propylene	3.10Kg
Butenes	6.21Kg
Isobutane	3.14Kg
Branched isomers C_5 to C_9	37.00Kg
Ethylene, ethane, butane	6.90Kg
Residue and coke	29.00Kg
Unreacted Gas-Oil	14.65Kg



2.9. irudia. Gasolio atmosferikoaren *cracking* katalitikoaren produktuen banaketa.

Baina azken bi *cracking*-prozesu horiek elkarrekin konparatzean, ohartzen da lurrunpeko *cracking*ak produktu linealak, funtzionalizatuak eta nagusiki pisu molekular txikikoak ematen dituela, eta *cracking* katalitikoen bidez, aldiz, produktu adarkatuak, funtziorik gabekoak eta pisu molekular ertainekoak lortzen direla. Nola azaltzen da portaera desberdin hori? Erantzuna bitartekarien egonkortasunean dugu. Lurrunpeko *cracking*ean erradikal askeak dira inplikatuta dauden bitartekariak. Dakigunez, erradikala zenbat eta adarkatuagoa izan orduan eta egonkorragoa da. Dena den, 10. irudian ikusten denez, energia-desberdintasuna arbuiagarria ez izan arren, ez da oso handia, batez ere karbokatioien artean dauden energia-desberdintasunekin konparatzen badugu.



2. 10. Irudia: Karbokatioien eta erradikal askeen eraketa-energien konparaketa

Hau da, *cracking* katalitikoa gertatzen denean, β-eliminazioak eta β-apurketak ez dira gertatzen, transposizioak baizik, horien bidez lortzen den egonkortasunak laguntzen dielako. Hau dela eta, transposizio horien ondorioz lortzen diren hidrokarburoak, pisu molekular ertainekoak izateaz gain, adarkatuak ere badira.

3.1.5. *Catalytic Reforming*

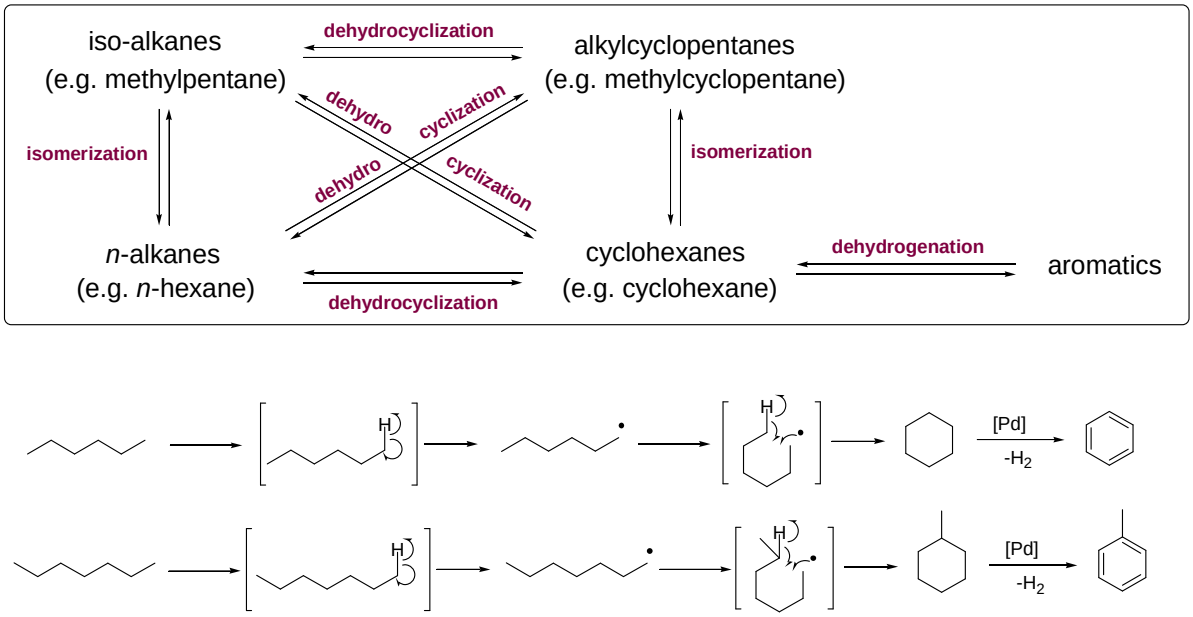
Catalytic reforming izeneko prozesuak hidrokarburo alifatiko eta/edo ziklikoak konposatu aromatiko bihurtzen ditu. Europako konposatu aromatikoen iturria, lehen aipatu denez, lurrunpeko *cracking*ean eratzen den gasolina pirolitiko izeneko frakzioa da nagusiki, baina AEBn, non bentzeno eta toluenoaren beharrak txikiagoak baitira, konposatu aromatikoak *catalytic reforming* izeneko prozesuaren bidez prestatzen dira. Hori dela eta, prozesu horretako lehengaia nafta izaten da.

2.6. taula. *Pyrolysis gasoline* izeneko frakzioaren eta naftaren *catalytic reforming* izeneko prozesuak emandako produktuen banaketa (ingelesez).

Pyrolisis Gasoline	
Benzene	20.00Kg
Toluene	14.00Kg
C_5 olefins	10.00Kg
Other higher olefins (C_6-C_8)	56.00Kg

Catalytic reforming of 100Kg naphta	
Benzene	11.00Kg
Toluene	55.00Kg
Xylenes	29.00Kg
Other higher olefins (C_6-C_8)	5.00Kg

Catalytic reforming izeneko prozesu horretan zenbait erreakzio gertatzen dira, garrantzitsuenak isomerizazioa, deshidroziklazioa eta deshidrogenazioa izanik. Haien mekanismoak oso konplexuak dira, eta liburu horren helburutik kanpo geratzen dira. Prozesuaren deskribapena irudi honetan dugu.



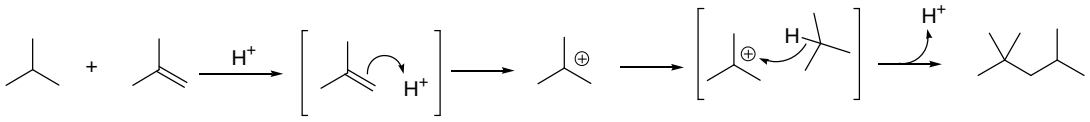
2.11. irudia. *Catalytic reforming* izeneko prozesuaren eskema eta bentzenoaren eta toluenoaren eraketa-mekanismoa.

Nafta berotzen da 400-500 °C-tan presiopean (25-35 bar) platinozko edo reniozko katalizatzaile baten aurrean. Metal horiek euskarri solido baten gainean erabiltzen dira. Alkano linealak isomerizatzen dira *cracking* katalitikoan gertatzen denaren antzeko mekanismo baten bidez, produktu adarkatuak sortzeko. Jarraian produktu horien deshidroziklazioa gertatzen da, mekanismo erradikalario baten bidez: adibidez, metilpentanoa ziklohexano bihurtzen da, edo metilziklopentanoa lortzen da hexanotik. Alkano zikliko horiek berriro isomerizazioak jasaten dituzte (adibidez, metilziklopentanotik ziklohexanora edo etilziklopentanotik metilziklohexanora). Amaitzeko, alkano ziklikoek deshidrogenazioa jasaten dute, eta produktu aromatikoak eta hidrogenoa eratzen dira. Katalizatzaileak, beraz, prozesu ugari erraztu behar ditu, eta horregatik katalizatzaile polifuntzionalak izan behar dute (prozesu asko katalizatzeko

gai diren espezie kimikoak); kasu horretan bai euskarriak, bai paladioak, bai renioak bete behar dute zeregin hori.

3.1.6. *Alkilazioa*

Prozesu hau gasolinen oktano-zenbakia hobetzeko erabiltzen da. Erreakzio horretan alkenoak eta hidrokarburo adarkatuak tratatzen dira katalizatzaile azido sendo baten aurrean (gehienetan azido sulfuriko edo HF) tenperatura baxuagoetan (10-50 °C). Prozesu horri esker hidrokarburo adarkatuak lortzen dira. Ondorengo irudian azaltzen da erreakzio nagusiaren mekanismoa: isubuteno eta isobutanoaren artekoa, hain zuzen ere. Ikus daitekeenez, isooktanoa lortzen da (oktano-zenbakia: 100). Isooktanoarekin batera beste hidrokarburo adarkatu batzuk eta olefina batzuk lortzen dira % 30-40ko proportzioan.



2.12. irudia. *Alkilazio* izeneko prozesuan eratzen den 2,2,4-trimetilpentanoa.

3. KAPITULUA

ETILENOTIK ETA PROPILENOTIK LORTUTAKO PRODUKTUAK

1.- Etileno eta propilenoaren garrantzia

2.- Etilenotik eta propilenotik lortutako polimeroak

2.1.- Etilenoaren polimerizazio erradikalarioa: LDPE *(Low Density PolyEthylene)*

2.2.- Propilenoaren polimerizazioa: PP *(Polypropylene)*

2.3.- Etilenoaren Ziegler-Natta polimerizazioa: HDPE eta LLDPE

2.4.- Beste zenbait polietileno

3.- Etilenotik lortutako beste zenbait produktu

3.1.- Binil kloruroa eta PVC *(PolyVinylChloride)*

3.2.- Azetaldehidoa

3.3.- Binil azetatoa

3.4.- Etileno oxidoa

3.5.- Etanola

4.- Propilenotik lortutako beste zenbait produktu

4.1.- Akroleina, azido akrilikoa eta akrilonitriloa

4.2.- Azetona eta *iso*-propanola

4.3.- Propileno oxidoa

4.4.- Alil kloruroa

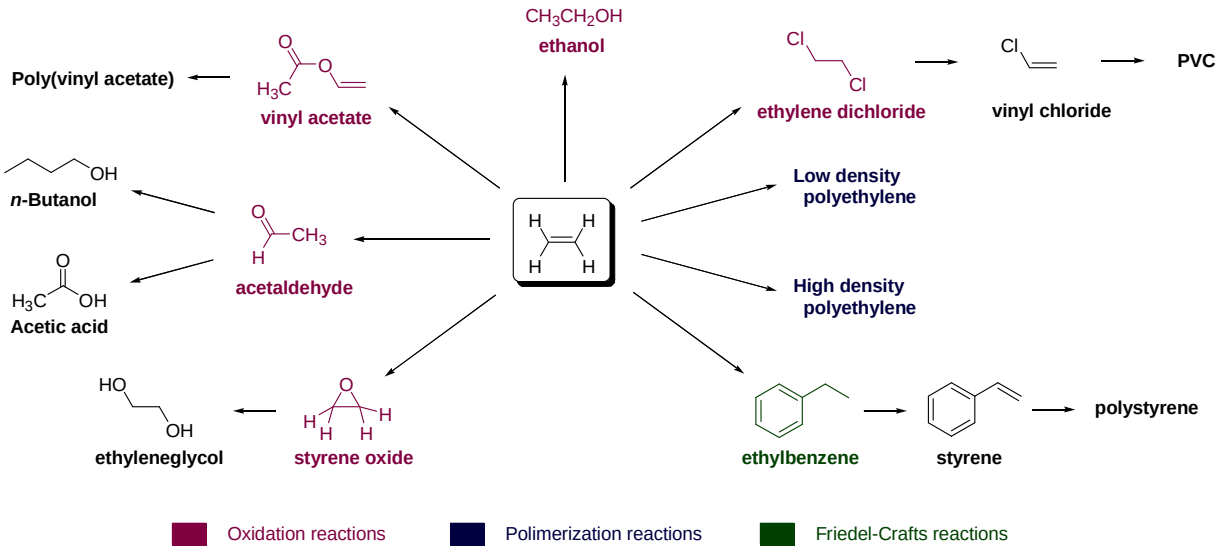
4.5.- Butiraldehidoa eta *iso*-butiraldehidoa

4.6.- Metil metakrilatoa

1.- ETILENO ETA PROPILENOAREN GARRANTZIA

Konposatu kimiko garrantzitsuen zerrendan propilenoa eta etilenoa lehenengo lekuetan agertzen dira, horixek baitira konposatu organikoen artean kopuru handienetan ekoizten direnak.

Zalantzarik gabe, etilenoa da industria kimikoaren lehengai garrantzitsuena. Urtean ekoizten den etilenotik % 80 erabiltzen da polimero termoplastikoak egiteko. Etilenoa polietilenoa prestatzeko lehengai zuzena da, baina PVCa eta poliestirenoa ekoizteko behar diren monomeroak, binil kloruroa eta estirenoa hurrenez hurren, etilenotik ere lortzen dira. Gainera, beste konposatu kimiko garrantzitsuak sintetizatzen dira etilenotik: etanola edo azetaldehidoa, besteak beste. Irudi honetan etilenotik lortutako konposatu garrantzitsuenak ditugu. Beste aldetik, taulan zerrendatzen dira etilenotik kopuru txikiagotan prestatzen diren beste zenbait konposatu. 2. irudian, etilenoaren erabileraren konparazioa dugu, AEBetako eta Europako ekonomiak kontuan izanda.

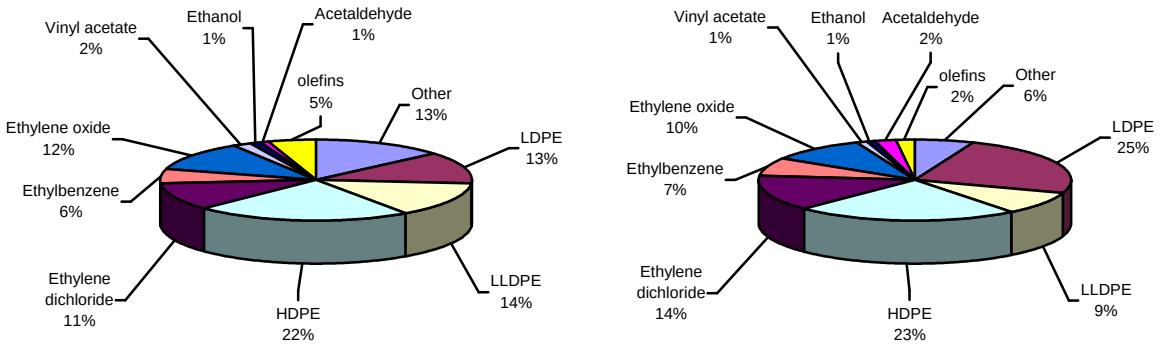


3.1. irudia. Etilenotik lortutako produktu nagusiak (ingelesez)

Irudian ikus daitekeenez, etenoaren erreakzioak hiru multzo nagusitan sailkatzen dira: polimerizazio-erreakzioak, oxidazio-erreakzioak eta Friedel-Crafts motako erreakzioak.

3.1. taula. Etilenotik lortutako beste zenbait konposatu (ingelesez)

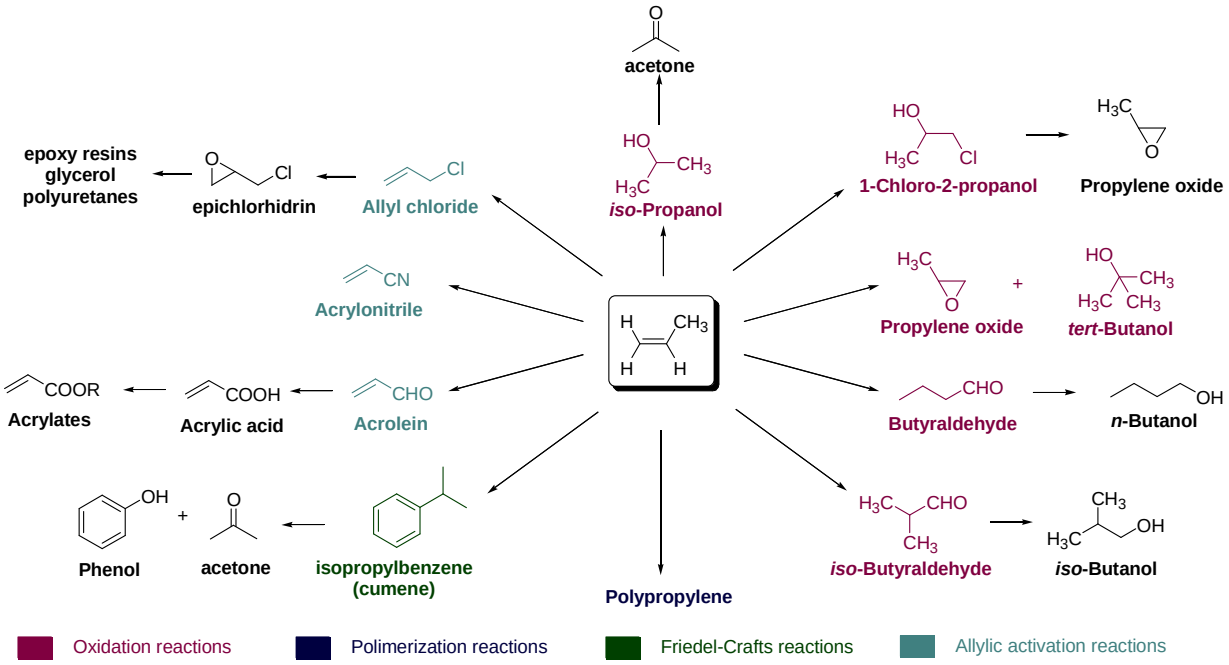
Polymers and copolymers	Chemicals	
Very high density polyethylene	Propionaldehyde	Trichloroethylene
Very low density polyethylene	Propionic acid	Tetrachloroethylene
Ethylene-vinylacetate	*n*-Propanol	Diethyleneglycol,
Ethylene-vinyl alcohol	Ethyl chloride and ethyl bromide	Glycol ethers and esters
Ethylene-ethyl acrylate	Chemicals from acetaldehyde (acetic acid, etc.)	Ethylene carbonate
Ethylene-methylmethacrilate	Metal complexes (Et_4Pb, etc)	1,3-Propanediol
Ethylene- Butylacrylate	Ethylenediamine	Vinyl fluoride
Polyethylene-nylon blends	Ethylamines	Vinyl ethers and ethers
Ethylene-Propylene elastomers	Ethylene dibromide	



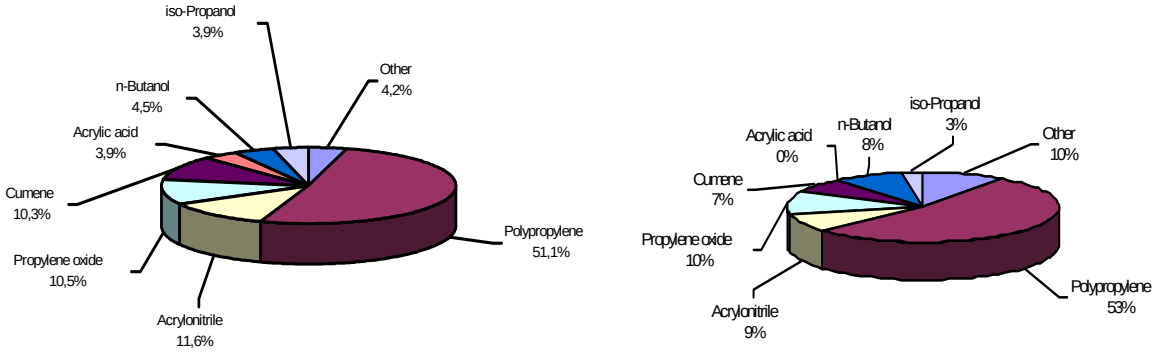
3.2. irudia. Etilenotik lortutako produktu kimikoak AEBn eta Mendebaldeko Europan (1999).

Aipatu den bezala, etilenoaren atzetik, hurrengo konposatu garrantzitsuena propilenoa da. 2001. urtean, AEBn 50.000 milioi tona baino gehiago ekoitzi ziren, balio handiagoko beste zenbait konposatu kimiko lortzeko. Etilenoa bezala, propilenoaren erabilera nagusia polimeroak lortzea da, baina beste konposatu garrantzitsu batzuk ere prestatzeko balio du. Jarraian

agertzen den irudian, propilenoaren prozesu nagusiak azaltzen dira, berriro, erreakzioak hiru multzotan sailkatuta: polimerizazio-erreakzioak, oxidazio-erreakzioak eta Friedel-Crafts motako erreakzioak. Dena den, propilenoak ezaugarri kimiko bereziak dauzka: hidrogeno alilikoek emandakoak, alegia. Leku horretan erradikal, karbanioi edo karbokatioi bat lortzea nahiko erraza da, parekatu gabeko elektroia, hutsune elektronikoa edo karga negatiboa erresonantziaz egonkortzen direlako (aktibazio alilikoa).



3.3. irudia. Propilenotik lortutako produktu nagusiak (ingelesez)



3.4. irudia. Propilenotik lortutako produktuak AEBn eta Mendebaldeko Europan (2001)

2.- ETILENOTIK ETA PROPILENOTIK LORTUTAKO POLIMEROAK

2.1.- Etilenoaren polimerizazio erradikalarioa: LDPE *(Low Density PolyEthylene)*

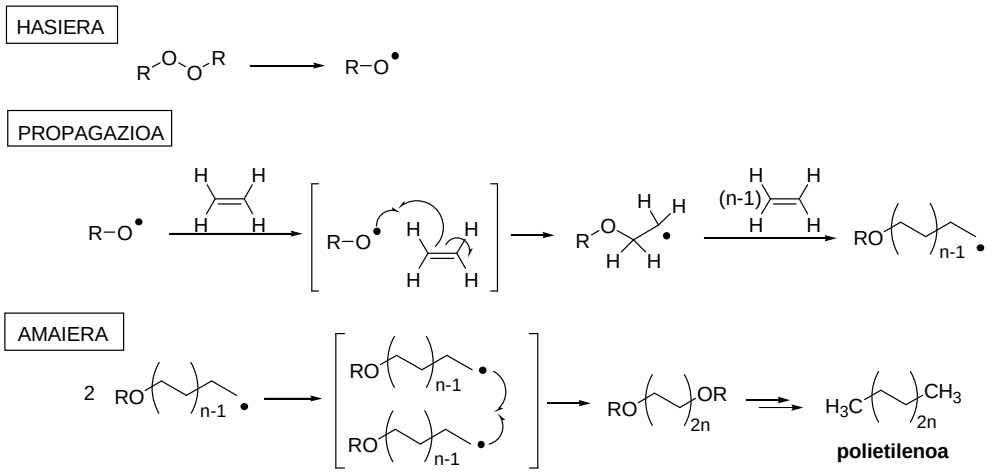
Polietilenoaren aurkikuntza ustekabekoa izan zen. 1939. urtean ICI izeneko korporazioan bentzaldehidoaren gaineko etilenoaren adizioa egiten saiatzen ari ziren, erreakzioa bultzatzeko presio altuak erabiliz. Bentzaldehidoa eraldatu gabe berreskuratzen zen, eta, horrekin batera, pisu molekular handiko solido bat lortzen zen, polietilenoa, hain zuzen.

3.5. irudia. LDPEaren ikurra

Zenbait esperimentu egin ondoren, etilenoa presio altuetan tratatzen zenean polietilenoa lortzen zela ikusi zuten. Gainera, konturatu ziren polimerizazioa gerta dadin, erreakzioa oxigenoarekin egin behar zela. Azken behaketa hori ustekabean egin zuten, esperimentu batean erreaktorean airea sartzen zuen pitzadura bat ikusi zutelako. Geroago, konturatu ziren solido horrek —hau da, polietilenoak— ezaugarri fisiko oso interesgarriak zituela. Esaterako, urtuta zegoela oso moldagarria zela ikusi zuten, nahi den itxura eman zekiokeela, eta, horretaz gain, oso isolatzaile ona zela ohartu ziren. Adibidez, polietilenoa II. Munduko Gerran sortutako radarretako antenak eraikitzeko erabiltzen zen, baita korronte elektrikoa eroaten zuten urpeko kableak isolatzeko ere. Prozesua garatzen hasi zenetik, polietilenoaren kalitatea asko hobetu da.

3.6. irudia. LDPEz egindako zenbait produktu arrunt

Polietilenoaren prestaketaren mekanismoa erradikalarioa da. Aurreko gaian ikusi den moduan, hiru etapatan gertatzen da: hasiera-etapa (erradikalak eratzen dira), hedapen-etapa (katea handitzen da) eta bukaera-etapa (erradikalak elkarrekin konbinatzen dira eta azken produktu neutroak eratzen dituzte). Hasiera pausoa gerta dadin, espezie kimiko bat behar da: hasarazle erradikalarioa. Horixe da, hain zuzen ere, oxigenoaren eginkizuna. Gaur egun, peroxidoak erabiltzen dira hasarazle erradikalario moduan, oxigenoarekin baino errazago eta garbiago lan egiteko modua ematen dutelako.

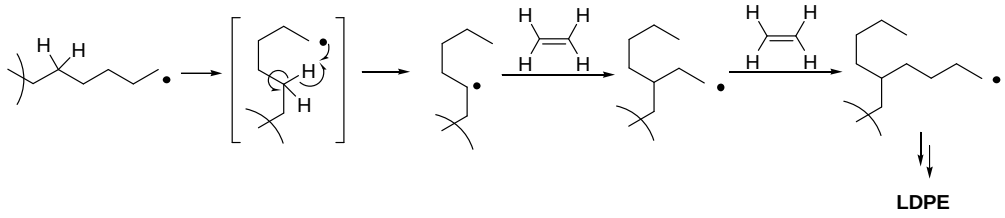


3.7. irudia. Polietilenoaren eraketaren mekanismoa

Erreakzioa presiopean (1300-2600 bar) eta tenperatura altuetan egiten da (200-300 °C). Dena den, prozesua exotermikoa da, eta behin hasita beroa mantentzea ez da zaila. Gainera, erreakzioa entropiaren kontrakoa da, zeren eta, polimeroaren bolumena hasierako erreaktiboena (gasak) baino txikiagoa denez, erreakzioa gertatzen den heinean ordena handitu egiten baita. Izan ere, horregatik, presiopean egin behar da erreakzioa.

Baina nahiz eta mekanismo hori zuzena izan, baldintza horietan lortzen den polietilenoaren egitura ez da 4. irudian erakusten dena. Irudi horretan polietilenoaren egitura guztiz lineala dela jo da, eta hori ez da benetako prozesuan gertatzen dena. Izan ere, polietilenoaren egitura lineala denean oso polimero konpaktu eta dentsoa lortzen da (HDPE: High Density PolyEthylene), molekulen linealen arteko elkarrekintzak errazagoak eta eraginkorragoak direlako, eta material askoz sendoagoa eta gogorragoa eratzen da. Etilenoaren polimerizazio erradikalarioan, katea hazten den bitartean, adarkatze-prozesu bat gertatzen da. Adar horiengatik polimeroen molekulen arteko elkarrekintzak ez dira hain eraginkorrak, eta LDPE izeneko polietilenoa eratzen da. Polietileno hau askoz malguagoa eta moldeagarriagoa da dentsitate handikoa baino (HDPE).

Adarkatze-prozesu horren azalpena, berriro, mekanismoan dugu. Ezaguna da molekula organikoetan sei atomoko antolamendu ziklikoek egonkortasun nabaria lortzen dutela, tentsio angeluarrik eta bihurdura-tentsiorik gabeko egiturak direlako. Beraz, polimeroa haztean, molekula bihur daiteke, eta bukaerako erradikala barruko hidrogenotik hurbil geratzen da, sei aldeko trantsizio-egoera zikliko batean. Ondoren, barne-erreakzio bat gertatzen da, eta erradikal sekundario bat eratzen da; bitartekari horretatik hasita, kateak hazten jarraitzen du, eta lau karbonoko adar bat uzten du. Mekanismo horren bidez adarrak agertzen dira noizbehinka polimeroan, eta LDPE eratzen da.

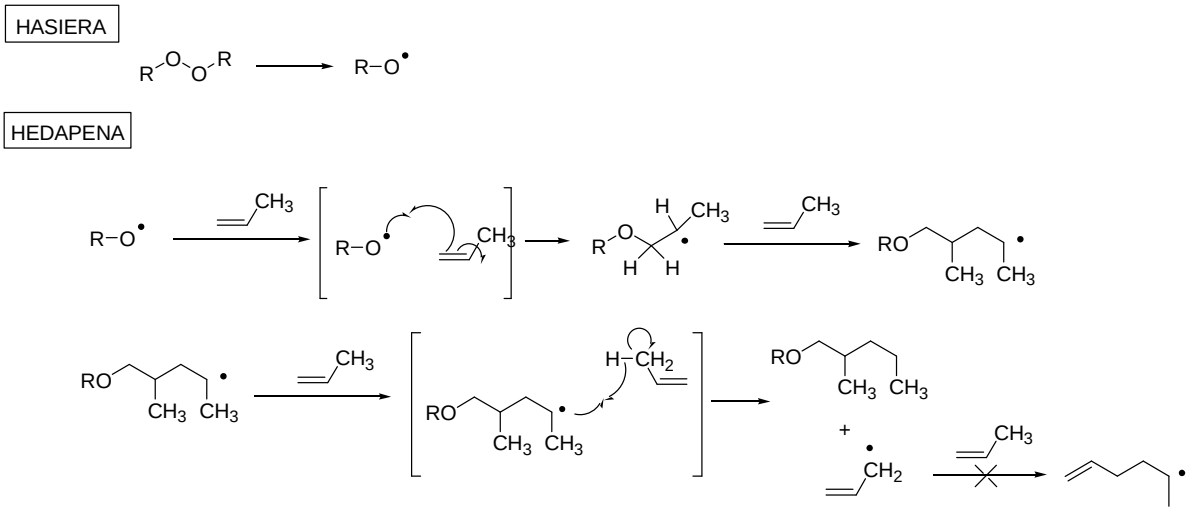


3.8. irudia. Polimerizazio erradikalarioan gertatzen den adarkatze-prozesuaren mekanismoa

2.2.- Propilenoaren polimerizazioa: PP *(Polypropylene)*

Propilenoaren polimerizazioa ezin da egin etilenoarena bezala. Lortzen den produktua askoz pisu molekular txikiagoko oligomero bat da. Etilenoak bezala, propileno molekula batek erradikalaren erasoa jasaten du eta hedapen-fasean sartzen da. Beraz, katea hazteko potentziala egon arren, hedapenean, molekula handitzen hasten denean, eratutako erradikal bitartekariak propilenoaren hidrogeno atomo bat hartzeko gaitasuna dauka, eta, ondorioz, erradikal aliliko bat eratzen da. Erradikal hori erresonantziaz egonkortuta dagoenez, haren eraketa lagunduta dago. Hidrogeno horren abstrakzioak katearen hazkundea geldiarazten du, eta polimerizazioa eteten. Gainera, erradikal aliliko horrek ezin du beste polimerizazio-prozesu bat hasi, erradikalak propileno molekula bati

eraso egingo balio, konjugatu gabeko bitartekari bat eratuko litzatekeelako, eta, oro har, egoera ezegonkorragoa lortuko litzateke.



3.9. irudia. Propilenoaren polimerizazio-erradikalarioa.

Beraz, beste bide bat behar zen polipropilenoa prestatzeko. Propilenoaren polimerizazioaren aurkikuntza, berriro, kasualitatez gertatu zen. 1963. urtean, Nobel saria eskuratu zuten Karl Ziegler-ek eta Giulio Natta-k, kasualitatez aurkitutako prozesu hori garatzeagatik. Karl Ziegler-ek etilenoaren polimerizazioa lortzeko bide alternatibo bat bilatzen ari zenean, erreaktore batean etenoa sartzean 1-butenoa oso etekin onarekin eratzen zela ikusi zuen. Produktu horren eraketa azaltzeko proposatu zuen erreaktorearen barruan aurkitutako nikel metala zela 1-butenoaren eraketa bultzatzen duena.[2] Ezusteko emaitza hori kontuan izanda,

Karl Ziegler (1898-1973) Giulio Natta (1903-1979)

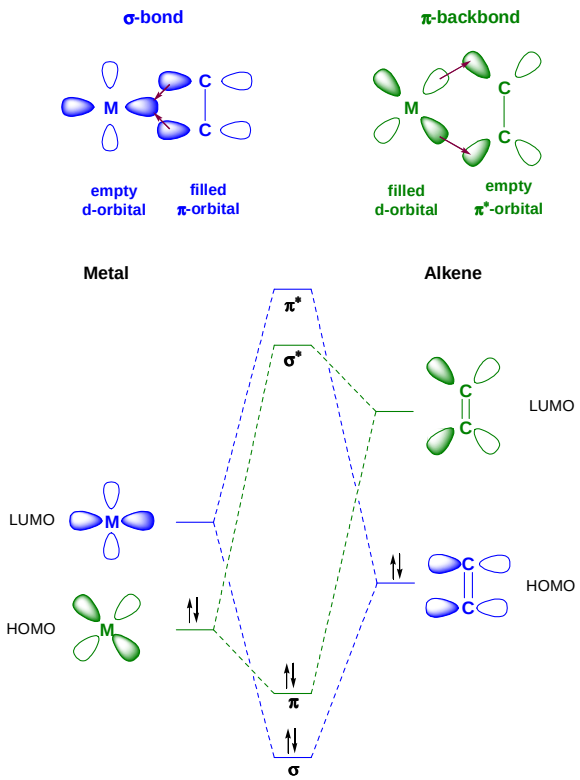
3.10. irudia

[2] Nikel gatzak erabiltzen ziren erreaktorea garbitzeko

esperimentu ugari egin zuten beste metal batzuk erreakzio bera bultzatzeko gai ziren frogatzeko asmoz. Nahiz eta esperimentu horien helburua ez lortu, zirkonioa edo titanioa erabiltzen zutenean oso pisu molekular handiko polietilenoa eratzen zela aurkitu zuten. Berehala nabaritu zuten eskuratutako polietilenoa eta polimerizazio erradikalarioaren bidez lortutako produktua ez zirela berdinak. Beraz, 1-butenoa lortzeko metodorik ez, baina alkenoak polimerizatzeko erreakzio berri batean aurrean zeuden.

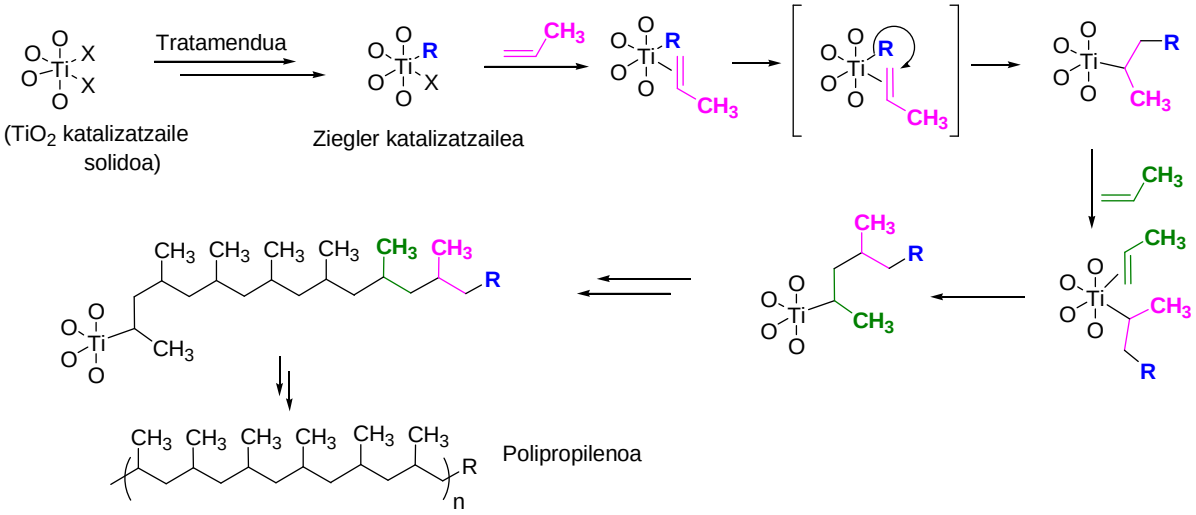
Giulio Natta-k, Zieglerrek emandako hitzaldi bat entzun ondoren, zirkonio eta titanio katalizatzaileekin lan egiten hasi zen propilenoaren polimerizazioa lortzeko asmoz. Ikertzaile horren helburu nagusia goma-motako polimero elastikoa ekoiztea zen, eta horretarako polimero adarkatua lortu behar zuen. Hori dela eta, propilenoa monomero gisa erabiltzea pentsatu zuen, etilenoa erabili beharrean. Ustekabean, Zieglerren katalizatzailearen bidezko tratamenduan zenbait polipropileno sortzen ziren, horietako bat oso pisu molekular handiko polimero kristalino, sendo eta zurruna izanik.

Polipropilenoaren eraketa-mekanismoa 12. irudian dugu. Kasu horretan, mekanismoa ez da erradikalarioa, polarra baizik. Horrek esan nahi du bitartekari kargadunak inplikatuta daudela prozesuan, eta erreakzioak elektroizale eta nukleozaleen artean gertatzen direla. Izan ere, erreakzioa metalaren koordinazio-esferan gertatzen da, eta metalak —hau da, katalizatzaileak—



3.11. irudia. Metal-olefinaren loturaren eredu kualitatiboa

alkenoa aktibatzen du polimerizazio-erreazkioa gerta dadin. Hasieran, alkenoa lotzen da metalarekin, bere π-elektroien bidez (11. irudian metal-olefina azaltzen duen loturaren eredu kualitatibo bat ikus daiteke). Koordinazio hori dela eta, olefinaren gainean hutsune elektronikoa gertatzen da, eta metalaren beste estekatzaile batek, gehienetan alkil talde batek, eraso egiten dio. Jarraian, beste propileno molekula bat lotzen da metalarekin eta berriro estekatzaileak (kasu horretan polimeroaren kateak) propilenoaren gaineko eraso intramolekularra egiten du. Behin eta berriro errepikatzen den prozesu horren ondorioz, polimeroaren katea hazi egiten da.

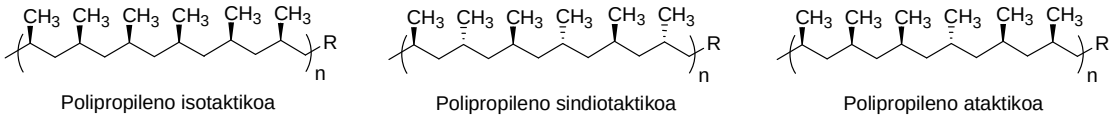


3.12. irudia. Polipropilenoaren eraketa-mekanismoa

Baina aipatu da Zieglerren katalizatzailearen bidezko propilenoaren polimerizazioak oso ezaugarri fisiko desberdinak dituzten zenbait polipropileno ematen zituela. Polipropileno horien eraketa ulertzeko, prozesuaren estereokimika aztertu behar dugu. Izan ere, polipropilenoaren sintesian, monomero bat katean sartzen denean gune estereogeniko bat eratzen da, propilenoaren metil

3.13. irudia. Polipropilenoaren ikurra.

taldeari esker. Horren ondorioz, hiru polipropileno mota daude, metilo talde horien kokapen hirudimentsionalaren arabera: polipropileno *isotaktikoa* (metil talde guztien konfigurazio erlatiboa 1,3-*sin* denean), *sindiotaktikoa* (metil talde guztien konfigurazio erlatiboa 1,3-*anti* denean) eta *ataktikoa* (metil talde guztien konfigurazio erlatiboa oharkabean dagoenean). Polipropileno isotaktikoa erabiliena eta garrantzitsuena da, oso polimero sendoa, gogorra eta LDPE baino askoz urtze-puntu altuagokoa delako (160°C). Hori dela eta, tenperatura altuak askoz hobeto jasaten ditu, eta, adibidez, mikrouhin-labean edo ontzi-garbigailuan sar daitezkeen plastikozko ontziak egiteko balio du, besteak beste (tutuak, sokak eta abar egiteko ere erabiltzen da). Forma ataktikoa likatsua da, eta, beraz, erabiltzen da zinta itsaskorra ekoizteko. Polipropileno sindiotaktikoa isotaktikoaren antzekoa da, baina ezaugarri bereziak ditu.



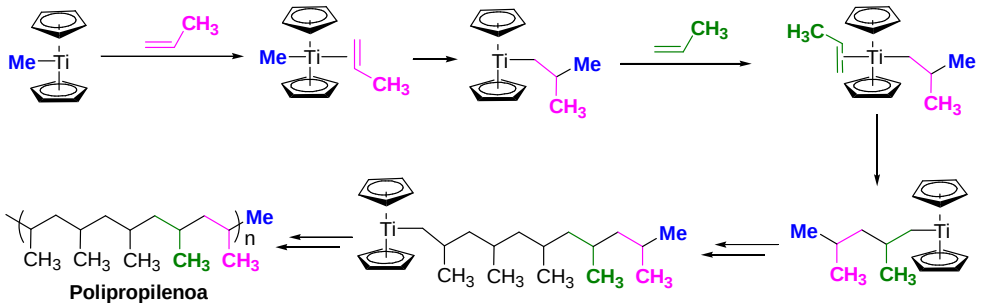
3.14. irudia. Polipropileno motak

Beraz, Natta-ren polimerizazioan, logikoa zen polipropileno mota guztiak lortzea. Ziegler-en katalizatzaile solidoan gune metaliko aktiboak banatuta daude azalean zehar, eta, beraz, giroan ez dago elementu estereogenikorik produktuaren konfigurazioa —hau da, kiraltasuna— kontrolatzeko, eta ez dago elementu hori solidoan eransteko biderik.

3.15. irudia. Polipropileno isotaktikoz egindako zenbait produktu arrunt

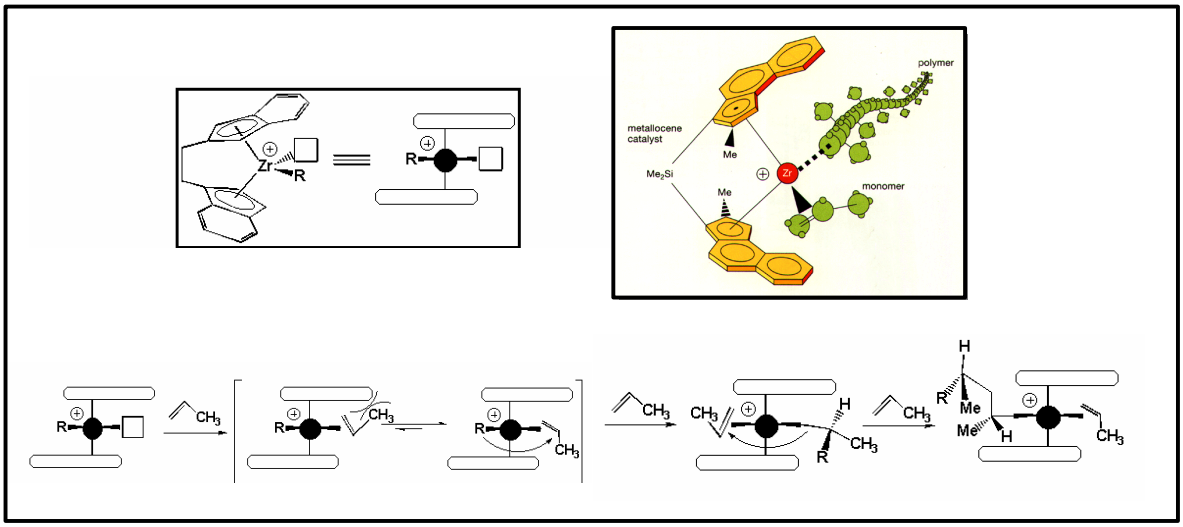
Orduan, metodoa hobetzeko asmoz, katalizatzailearen egitura aztertzen hasi ziren, eta berehala polimerizazioa gerta dadin gune metaliko bakar batekin nahikoa zela konturatu ziren. Orduan, titanioan edo zirkonioan oinarritutako edozein koordinazio konplexuk polimerizazioa bultzatzeko gai izan beharko lukeelako hipotesiarekin hasi ziren lan egiten. Horrela sortu ziren gaur egun erabiltzen diren katalizatzaileak. Horiek solido disolbaezinak izan beharrean, titanio oxidoak bezala, konposatu disolbagarriak dira; hau da, katalisi heterogeneotik katalisi homogeneora pasatu gara, eta, askoz garrantzitsuena dena, katalizatzaile horiek baliatuz bai gune katalitikoaren inguru kimikoa, bai erreakzioaren produktuaren estereokimika eta etekina kontrola daitezke. Horretaz gain, katalisi homogeneoan, katalizatzailearen eragingarritasuna maximoa da, metalaren atomo guztiak aktiboak direlako (katalizatzaile heterogeneoetan azalean daudenak dira produktiboak). Askotan, katalizatzaile horiei *single-site* katalizatzaile deritze.

Lehenengo Ziegler-Natta katalizatzaile homogeneoak *Sandwich* motako konplexu metalikoak ziren; hau da, ferrozenoan bezala, titanioa edo zirkonioa bi ziklopentadienil taldez inguratuta zegoen. Konplexuaren forma aktiboan metala bi ziklopentadienilo estekatzailez inguratuta dago, eta gainera alkil talde batekin lotzen da σ-lotura baten bidez. Halaber, alkenoa egokitzeko *d* orbital aske bat izan behar du. Orduan, polimerizazio-erreakzioa alkenoaren metalarekiko koordinazioarekin hasten da; jarraian, alkil taldeak alkenoari erasotzen dio, eta, ondorioz, alkil talde luzeago bat sortzen da; hau da, katea hazten hasten da. Horretaz gain, alkenoaren beste molekula bat sartzeko leku aske bat geratzen da, eta horrela polimeroak hazten jarraitzen du.



3.16. irudia. Titanio-katalizatzaile homogeneoaren bidezko polipropilenoaren eraketa.

Beraz, katalizatzaile horietaz baliatuz, eraginkortasunaren ikuspuntutik ikusita, prozesua asko hobetu da. Horretaz gain, polipropileno sendoa eta gogorra prestatzeko, lehen aipatu denez, kritikoa da metil taldeen estereokimikoa kontrolatzea. Koordinazio-esferan estekatzaile kiralak dauzkaten metalak erabiliz, polimerizazio-prozesuaren estereokimika ere kontrolpean mantentzen da.



3.17. irudia. Polipropilenoaren eraketaren estereokimikaren kontrola estekatzaile kiralen bidez.

Atal hau amaitzeko gertakizun bat komentatuko dugu. Ziegler-en eta Natta-ren lanak agertzen ari ziren momentu berberetan, Phillips Petroleum Company izeneko korporazioko bi kimikarik, R. Banks-ek eta J.P. Hogan-ek,

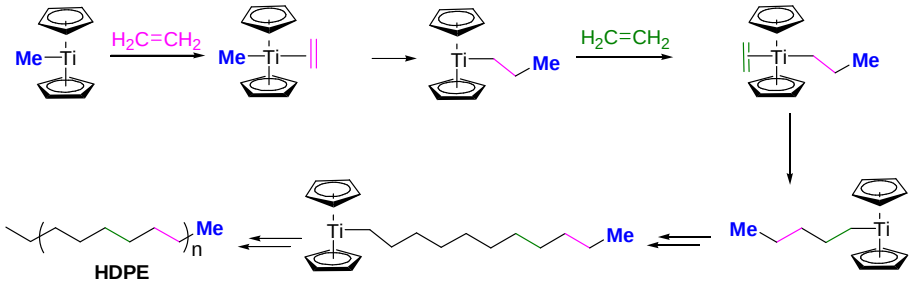
kromo-katalizatzaile bat prestatu zuten etilenoa polimerizatzeko. Katalizatzaile horrekin propilenoaren polimerizazioa saiatzean, polipropileno lortu zuten oso etekin txikiarekin. Emaitza ez zen ona izan eta ikerketa-lerro hau baztertu zuten, baina laborategiko koadernoetan ondo apuntatuta geratu zen. Urte batzuk pasatu ondoren, Zieglerrek eta Nattak (edo hobeto esanda haiek lan egiten zuten enpresek) polimerizazioa patentatu nahi izan zuten AEBn. Epaiketa luze bat behar izan zuten, eta, 27 urtez epaitegietan borrokatu ondoren, Phillips korporazioak irabazi zuen, Banks eta Hogan-en laborategiko ohar horiengatik. Horrek eman zion Phillips enpresari polipropilenoa AEBn ekoizteko baimena 17 urterako: gutxi gorabehera mila milioi dolarreko irabaziak. Horra hor laborategiko koadernoa txukun eta eguneratua edukitzearen ondorioak.

2.3.- Etilenoaren Ziegler-Natta polimerizazioa: HDPE *(High Density PolyEthylene)* eta LLDPE *(Linear Low Density PolyEthylene)*

Ziegler-Natta baldintzak etilenoaren polimerizazioari aplikatzen zaizkionean, polimero sendo eta kristalino bat lortzen da. Izan ere, Ziegler-Natta katalizatzaileek adarrik gabeko polietilenoa ematen dute (gogoratu behar da etilenoaren polimerizazio erradikalarioak polimero adarkatua ematen zuela: LDPE). Molekula lineala eta adarrik gabekoa denez, molekulen arteko elkarrekintzak eraginkorragoak dira, eta, horren ondorioz, material kristalino eta sendoa lortzen da. Berotzean urtzen da, eta hoztean sendotasuna berreskuratzen du. Hau da, beroaren laguntzaz plastiko moldeagarria da, eta, beraz, plastikozko edozein artikulu egiteko erabil daiteke. Horretaz gain, zuntzak lortzeko balio duenez, plastikozko soka sendoak ekoizteko egokia ere bada. Beste aldetik,

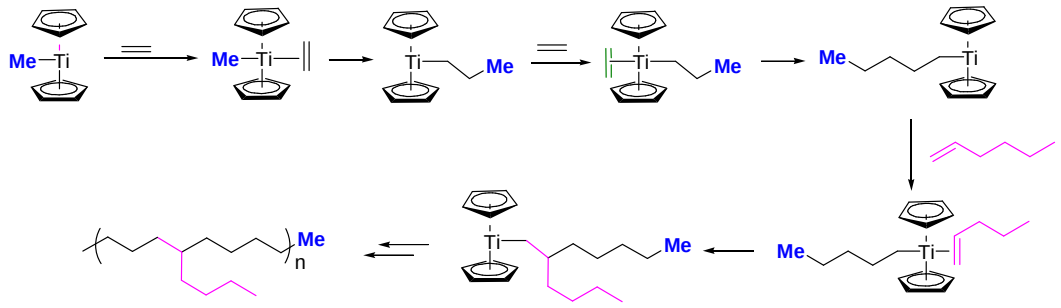
3.18. Irudia. HDPE-aren ikurra

polimero hori hidrofoboa denez, urari aurka egiten dio eta argizaria oso ondo adsorbatzen du. Horregatik, eskietako beheko partea estaltzeko ezin hobea da.



3.19. irudia. HDPE izeneko polietilenoaren eraketa titanio-katalizatzaile homogeneoaren bidez.

Bestalde, etenoaren polimerizazioa egin daiteke beste olefina batekin, hala nola, 1-butenoarekin, 1-hexenoarekin edo 1-oktenoarekin (LLDPE izeneko polietilenoa). Orduan, polimerizazio lineala gertatzen da, baina noizbehinka, polimeroaren egituran beste mota bateko monomeroa sartzen da, eta adar bat eratzen da. Komonomero horren kontzentrazioa kontrolatuz, adarren kopurua eta luzera erregulatzen da, nahi diren ezaugarriak dauzkaten polimeroak lortzen direlarik. Aurreko atalean ikasi dugu LDPE polimeroan, adarrak sortzen direla kontrolik gabe; LLDPE polimeroan, aldiz, modu erregularean sortzen dira adarrak. Egoera erregular horrek molekulen arteko kontaktua errazten du, eta polimeroaren kristalinitatea eta sendotasuna handitzen da. LLDPE filmak eta molde eta pote plastikoak egiteko erabiltzen da, LDPE polimeroarekin egindakoak baino apur bat sendoagoak eta indartsuagoak.

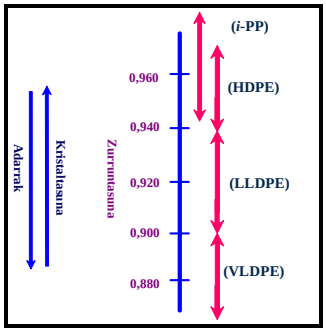


3.20. irudia. LLDPE polimeroaren eraketa.

3.21. irudia. HDPEz eta LLDPEz egindako zenbait artikulu

Laburpen eta konparazio gisa, taula honetan polipropilenoaren eta beste zenbait polietilenoren ezaugarri fisikoak ditugu.

LDPE	HDPE	LLDPE
➢ Radical Polymerization ➢ Branched ➢ M.p. ≈ 80ºC ➢ % Crist.= 55-77 ➢ No comonomer ➢ d = 0-91-0.92 ➢ Stretchable film. Electric insulator. Translucent. Very flexible ➢ Cable coatings, balloons, plastic bags	➢ Metalocene polymerization ➢ Unbranched ➢ M.P. ≈ 160ºC ➢ % Crist.= 85-95 ➢ No comonomer ➢ d = 0-94-0.96 ➢ Stiff solid. Moldable when heating. Opaque ➢ Tubing, bottles, tanks, stiff plastic objects	➢ Metalocene polymerization ➢ Slightly branched ➢ M.p. 120-160ºC ➢ % Crist.= 55 ➢ 1-Butene, 1-hexene or 1-octene ➢ d = 0-91-0.92 ➢ Stretchable film. Transparent ➢ Food films, plastic bags

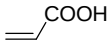
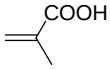
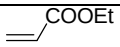
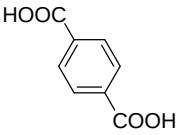


3.22. irudia. Zenbait polimeroren ezaugarriak

2.4.- Beste zenbait polietileno

LLDPE polimeroarekin egiten den moduan, etilenoaren Ziegler-Natta polimerizazioa beste monomero batzuekin ere egin daiteke, eta ezaugarri bereziak dituzten polimero berriak ematen dituzte. Horretaz gain, funtzio talde desberdinak dituzten komonomeroak erabiliz, polimeroaren portaera kimikoa kontrola daiteke (talde polarrak edo apolarrak, edo deskonposatzen diren funtzio taldeak, eta abar). Beste aldetik, komonomeroaren kontzentrazioak adarren kopurua eta, ondorioz, polimeroen ezaugarri fisikoak, hala nola zuhurtasuna edo malgutasuna, zehazten ditu. Jarraian azaltzen den taulan zenbait polietileno interesgarri aipatzen dira.

3.2. taula. Zenbait polietileno kopolimero garrantzitsu

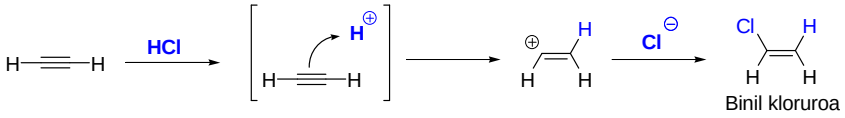
Polimeroa	Komonomeroa	Ezaugarriak
Etileno-binil azetatoa (EVA)	 Binil azetatoa	➢ > % 50 binil azetato erabiltzen denean, dentsitate txikiagoko polimeroa lortzen da, filmak egiteko erabiltzen dena. Nekazaritzan da erabilia, gardenagoa delako eta hobeto mantentzen duelako eguzkiaren beroa. Beste aplikazio bat da sendagaien administrazioa, kapsula erdi iragazkorrak eratzeko balio du, farmakoa pixkanaka askatzeko (nikotina-adabakietan edo nitroglizerina-kapsuletan, adibidez). ➢ < % 50 binil azetato erabiltzen denean, itsasgarri moduan erabiltzen den goma bat lortzen da. Oso moldeagarria da, zabaltzen da egoera likidoan eta berehala solido bihurtzen da; itsasgarri sendoa da. Gainera, ondo jasaten du ura eta horregatik kableak estaltzeko ere erabiltzen da.
Etileno-binil alkohola	 Binil alkohola	➢ Polimero honekin egindako polimeroak oxigenoaren eta karbono monoxidoaren aurreko hesi onak dira, hidroxilo funtzio talde polarrari esker. Erabiltzen da plastikozko garagardo botiletan, non oxigenoak etanola oxidatzea saihestu behar baita eta CO_2-a likidoan disolbaturik mantendu behar baita garagardoa kontserbatzeko.
Etileno-azido akrilikoa **Etileno-azido metakrilikoa**	 Azido akrilikoa  Azido metakrilikoa	➢ Karboxilo taldeari esker, egitura ionikoak sortzen dira (ionomeroak). Ioi horiei esker, metalak sar daitezke (Na^+, K^+), eta horren ondorioz oso polimero sendo eta gogorra sortzen da. Gainera, elkarrekintza ioninoak apurtzen dira tenperatura altuetan, baina berreskuratzen dira inguru-tenperaturetan (portaera termoplastikoa). Horrek esan nahi du, berotzean urtzen direla, eta moldagarri bihurtzen. Hoztean, sendotasuna eta gogortasuna berreskuratzen dituzte. Eskiatzeko botak edo golf-pilotak egiteko erabiltzen da, adibidez.
Etileno-etil akrilatoa	 Etil Akrilatoa	➢ Ondo jasaten du ura. Kableak estaltzeko erabiltzen da.
Etileno-butil akrilatoa	 Butil Akrilatoa	➢ Ondo jasaten du ura, eta ezaugarri fisikoak ondo mantentzen ditu tenperatura baxuetan. Elikagai izoztuak estaltzeko filmetan erabiltzen da, adibidez.
Etileno-propilenoa	 Propilenoa	➢ Elastomero ez-kristalinoa da. Gomak egiteko balio du. Oso gogorra, oxidazioaren aurkako erresistentzia oso ona du, eta hori dela eta bizitza luzeko gomak izaten dira. Gurpiletan eta autoetako osagaietan, teilatuetan, gas-hodietan erabiltzen da, besteak beste.
Kopolimero fotodegradagarriak	C=O Karbono monoxidoa	➢ Karbono monoxidoarekin polimerizatzean karbonilo funtzio taldeak agertzen dira; polimeroak eta horiek apurtzen dira ultramore argiaren aurrean. Supermerkatuetako plastikozko poltsak egiteko erabiltzen da.
Etileno-tereftalatoa 	 Azido tereftalikoa	➢ Hauxe da errazen birziklatzen den plastikoa. Ur-botilak, olio-botilak eta antzeko poteak egiteko erabiltzen da.

3.- ETILENOTIK LORTUTAKO BESTE ZENBAIT KONPOSATU KIMIKO

Etilenotik hasita beste zenbait konposatu kimiko garrantzitsu lortzen dira. Jarraian adibide aipagarrienak azalduko dira.

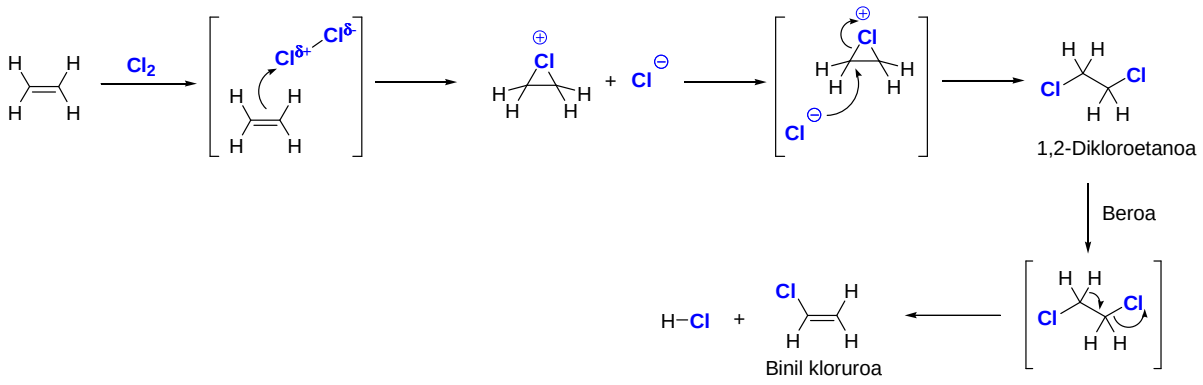
3.1.- Binil kloruroa eta PVC *(PolyVinylChloride)*

Hasieran, orain dela urte asko, binil kloruroa prestatzen zen azetilenoaren gaineko azido klorhidrikoaren adizioaren bidez.



3.23. irudia. Binil kloruroaren eraketa azetilenotik hasita.

Lehen aipatu dugunez, azetilenoa oso konposatu sukoia eta lehergarria denez, XX. mendearen hasieran azetilenoa etilenoz ordeztu zuten prozesu industrial guztietan. 24. irudian etilenotik hasita binil kloruroa lortzeko erabiltzen den prozesua dugu. Ikus daitekeenez, bi erreakzio gertatzen dira. Lehenengoa, bi etapatan gertatutako halogenazio elektroizalea da; kloronioa da bitartekaria, eta 1,2-dikloroetano lortzen da. Bigarrenean, beroak eragindako dikloroetanoaren eliminazioa gertatzen da; binil klorurua lortzen da, eta azido klorhidrikoa albo-produktu moduan askatzen da.

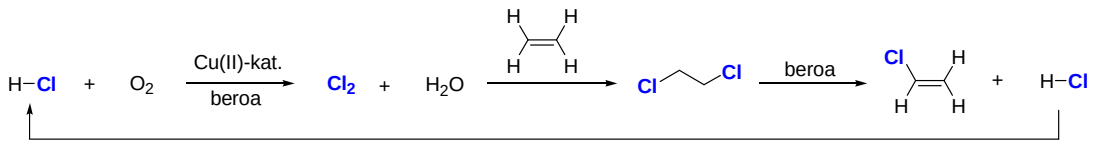


3.24. irudia. Etilenoaren klorazio elektroizalea eta beroak eragindako eliminazioa

Dena den, laster, prozesu horrek desabantaila ugari erakutsi zuen. Alde batetik HCl-a sortzen zen albo-produktu moduan —oso gas korrosiboa da—. Aipatzekoa da gas hori garraiatzea oso zaila dela, eta, horretaz gain, hura biltegiratzeak edo tratatzeak ingurumen-arazo asko sortzen dituela.

Beste aldetik, lehenengo pausoan erabilitako kloro atomoetatik soilik erdiak gehitzen zaizkio binil kloruroari, eta gainerakoa azido klorhidrikoaren molekulan galtzen da. Kontuan hartu behar da kloro gasa sodio kloruroaren elektrolisiaren bidez ekoitzi behar dela; energia nahikoa behar duen prozesu garestia da.

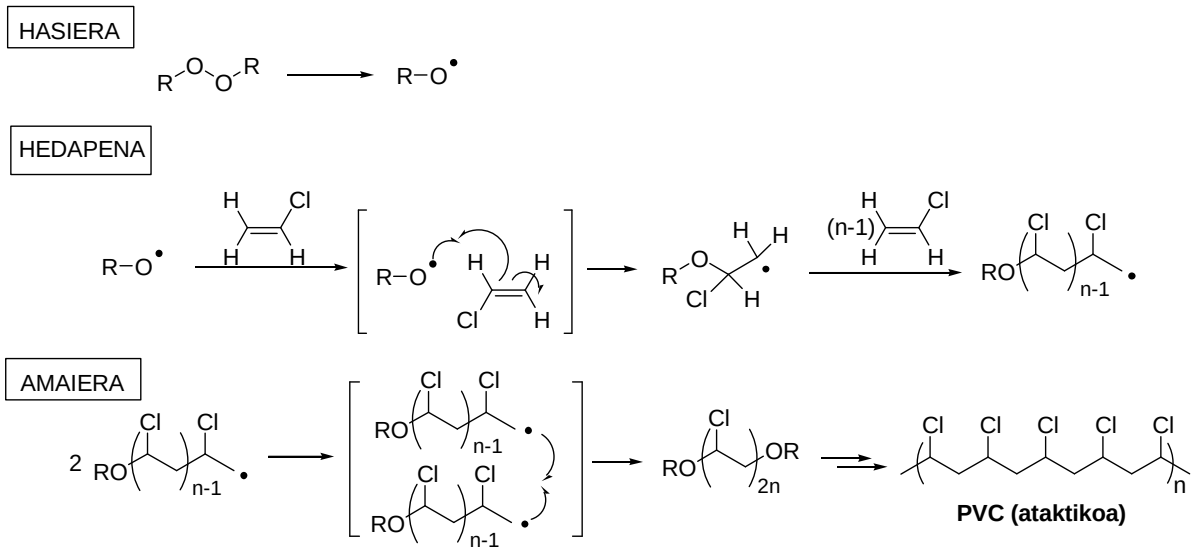
Aipatutako eragozpenak kontuan izanda, prozesu berri bat garatu zen Cl_2-a inguruan bertan berreskuratzeko eratutako HCl-a erabiliz. Prozesu hori oxigenoaren bidezko HCl-aren oxidazioan zetzan, Cu(II) gatzak katalizatzaile moduan erabiliz.



3.25. irudia. Binil kloruroa ekoizteko erabilitako prozesua

3.1.1.- Binil kloruroaren erabilera: PVC

Aipatu dugunez, binil kloruroaren erabilera nagusia PVC izeneko polimero plastikoa ekoiztea da. PVCa binil kloruroaren polimerizazio erradikalarioaren bidez prestatzen da, LDPE bezala (2.1 atala). Gune estereogenikoak eratzen badira ere, polimerizazio erradikalarioan polimero ataktikoa lortzen da, kontrol estereokimikoa ezinezkoa delako.



3.26. irudia. PVC-aren eraketa-mekanismoa.

PVCa eguneroko tresnak egiteko oso erabilia da. Tenperatura altuetan desegin daiteke, eta, beraz, moldeagarri bihurtzen da. Hoztean gogortasuna berreskuratzen du, eta plastiko oso sendo eta egonkorra ematen. Izan ere, oxidazioaren eta uraren aurrean oso portaera ona erakusten du. Erabilera nagusia iturgintzan dugu, non gaur egun erabiltzen diren tutuak PVCz eginak baitira. Plastikozko beste tresna batzuk, jostailuak, arropak eta abar egiteko erabiltzen da.

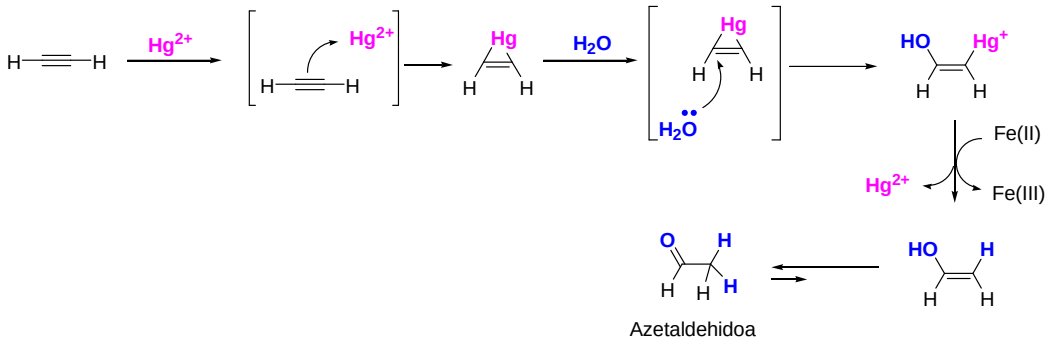
3.27. Irudia. PVC-aren ikurra

3.28. irudia. PVCz egindako zenbait artikulu

3.2.- Azetaldehidoa

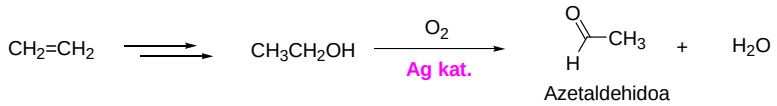
Nahiz eta gaur egun haren ekoizpena beherantz doan, azetaldehidoak konposatu kimiko garrantzitsuenetariko bat izaten jarraitzen du oraindik. Azetaldehidoaren erabilera nagusia zen *n*-butanola eta azido azetikoa ekoiztea. Dena den, gero ikusiko dugunez, azken urteetan bi konposatu horiek prestatzeko prozesu berriak eta oso lehiakorrak agertu dira. Hori dela eta, azetaldehidoaren ekoizpena gutxitu egin da. *n*-Butanola erabiltzen da, batez ere, beste azidoen *n*-butil esterrak prestatzeko, hala nola *n*-butil azetatoa edo *n*-butil akrilatoa. Beste aldetik, azido azetikoak, beste zenbait erabileraren artean, binil azetatoa egiteko balio du (poli(binil azetato)aren monomeroa, hain zuzen ere).

Binil kloruroa bezalaxe, hasieran azetaldehidoa azetilenoaren hidratazioaren bidez lortzen zen, merkurio-katalizatzaile baten aurrean eta burdina sulfatoa katalizatzailea berreskura zedin erabiliz. Erreakzioaren mekanismoa ezaguna da: oximerkuriazioa/demerkuriazioa, hain zuzen. Lehenengo etapan, merkuriok eragindako adizio elektroizalearen ondorioz merkurinio ioi bitartekari bat eratzen da. Jarraian, urak merkurinio ioi hori irekitzen du. Azken etapan, burdina sulfatoak demerkuriazioa eragiten du; Hg^{2+} katalizatzailea berreskuratzen da, eta binil alkohola lortzen. Amaitzeko, binil alkohola azetaldehido bihurtzen da, zeto-enol oreka tautomerikoaren bidez.



3.29. irudia. Azetaldehidoaren eraketa azetilenotik hasita

Azetilenoaren erabilera baztertu zenean, azetaldehidoa etilenotik lortutako etanoletik ekoizten hasi zen. Horretarako, zilar-katalizatzaile bat erabiltzen zen, airean dagoen oxigenoak oxidatzaile moduan parte hartuz.

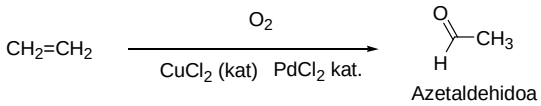


3.30. irudia. Etanolaren oxidazioaren bidezko azetaldehidoaren eraketa.

Baina prozesu horiek guztiak bertan behera utzi zituzten, Wacker izeneko prozesua garatu zenean. Wacker prozesuaren garapena erreakzioen mekanismoa ezagutzeak duen garrantziaren adibide adierazgarria da. 1894. urtetik aurrera jakina zen $PdCl_2$ etilenoa kemoselektiboki oxidatzeko gai zela eta azetaldehidoa sortzen dela. Bihurketa oso garbia eta selektiboa zen. Izan ere, aldehidoak oso erraz oxidatzen dira dagokion azidoa sortzen delarik, kasu horretan azido azetikoa, baina erreakzio honetan olefina aldehido bihurtzen zen, azken horrek oxidaziorik jasan barik. Beraz, erreakzio horrek oso interesgarria zirudien. Dena den, arazo larria zeukan: kopuru estekiometrikoetan beharrezkoa zen paladio dikloruroaren garestitasuna, hain zuzen ere.

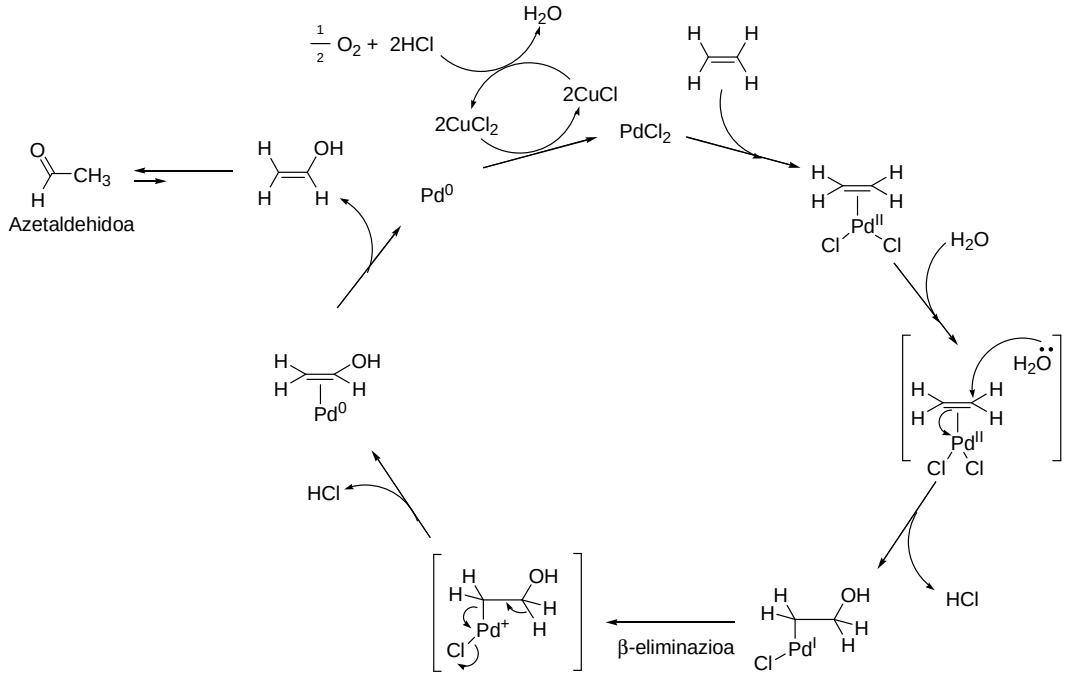
Erreakzio hori aztertzean eta mekanismoa argi geratu zenean, konturatu ziren $PdCl_2$ erreduzitzen zela Pd(0) emateko, eta haren katalizatzaile-gaitasuna galtzen zela. Dena den, zenbait kimikari alemaniarrek asmatu zuten metodo sinple bat eratutako Pd(0) inguruan bertan Pd(II)-ra berroxidatzeko. Hori lortzeko, Cu(II) gatz bat erabiltzen zuten, Pd(O) Pd(II)-ra oxidatzeko, eta horrek Cu(I)-era erreduzitua ematen zuen. Pd(II) horrek beste molekula bat etileno oxidatzeko gai zen zikloa berriro errepikatuz; hau da, paladioa kopuru katalitikoan erabiltzea posible zen. Gainera, eratutako Cu(I)-a airean dagoen oxigenoari esker erraz berroxidatzen zen, eta Cu(II) berreskuratzen zen; hori

dela eta, hasierako Cu(II) gatza kopuru katalitikoan ere erabil zitekeela ikusi zuten.



3.31. irudia. Wacker prozesuaren bidezko azetaldehidoaren eraketa

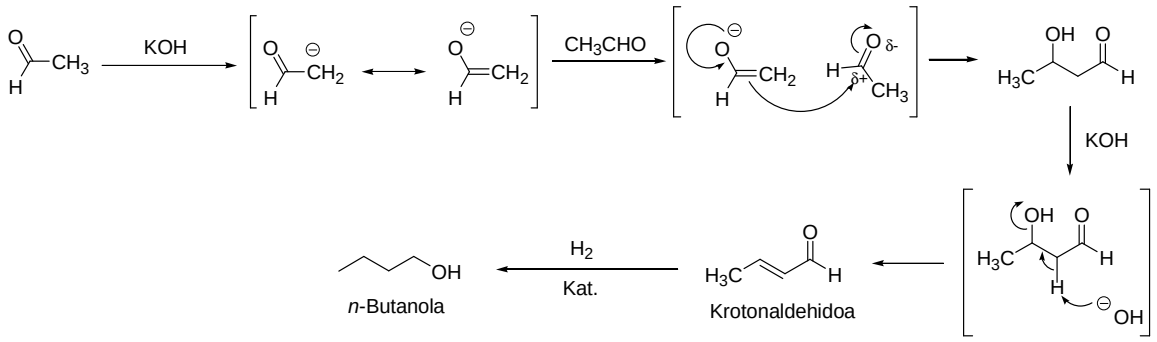
Jarraian agertzen den irudian erreakzio horren mekanismoa dugu. Ikus daitekeenez, lehenengo pausoan alkenoa metalarekin lotzen da bere π-loturaren bidez, aurreko ataletan ikusitako ereduaren arabera (2.2 atala). Metalarekiko lotura horri esker, etilenoa elektroizale bihurtzen da (olefinak eskuarki nukleozaleak dira, eta elektroizaleekin erreakzionatzen dute) eta inguruan dagoen urarekin (nukleozalea) erreakzionatzen du; horrenbestez, alkil-Pd konplexu bat sortzen da. Hurrengo pausoan β-eliminazio bat gertatzen da; binil alkohol bat eratzen da, eta aldi berean Pd(II) Pd(0)-ra erreduzitzen. Binil alkohola askatzen da ingurura, eta oreka tautomerikoari esker eratzen da azetaldehidoa. Ziklo katalitikoa ixteko, Cu(II)-k Pd(0) oxidatu behar du Pd(II)-ra, eta eratutako Cu(I)-ak oxigenoaren bidezko oxidazioa jasaten du, Cu(I) espeziea berreskuratzeko.



3.32. irudia. Wacker prozesuaren mekanismoa

3.2.1.- Azetaldehidoaren erabilera: n-Butanola eta azido azetikoa

Lehen aipatu dugunez, nahiz eta gaur egun horretarako erabilia ez izan, azetaldehidoaren lehen erabilera *n*-butanolaren eta azido azetikoaren prestakuntza zen. *n*-Butanola prestatzen zen bi pausotan: lehenik, erreakzio aldoliko baten bidez bi molekula azetaldehido kondentsatuz krotonaldehidoa lortzeko, eta jarraian horren hidrogenazio katalitikoak *n*-butanola ematen zuen. Jarraian agertzen den eskeman transformazio horren mekanismoa ikus dezakegu.



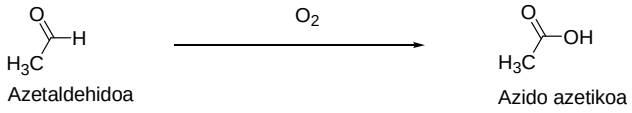
3.33. irudia. *n*-Butanolaren eraketa azetaldehidoaren kondentsazio aldolikoaren eta erredukzioaren bidez.

Jakina denez, karbonilo taldearekiko α-karbonoan dauden hidrogenoak nahiko azidoak dira, horietako hidrogeno baten abstrakzioaren ondorioz sortutako anioia (enolato anioi deritzona) karbonilo taldearekin erresonantziaz egonkortuta dagoelako. Horrek esan nahi du base baten aurrean enolato anioia sortzen dela eta, karbanioi bat denez, nukleozale bat dugula erreakzio inguruan, elektroizale batekin erreakzionatzeko prest, desprotonatu barik dagoen aldehidoarekin hain zuzen ere. Hona hemen karbonilo taldearen erreaktibitatearen aberastasuna. α-karbonoan dauden hidrogenoak aktibatzeaz gain, elektroizale oso onak dira, C=O lotura bikoitzean zehar karga-banaketa sortzen baita, eta karbonoaren gainean hutsune elektronikoa sortzen da. Hori dela eta, adizio nukleozaleak jasateko gai den espezie elektroizalea da. Orduan, azetaldehidotik eratutako enolato anioiak azetaldehidoaren beste molekula batekin erreakzionatzen du, eta dagokion adizio-produktua sortzen da: konposatu β-hidroxikarbonilikoa edo aldola, hain zuzen ere. Erreakzioa amaitzeko, deshidratazio-prozesu bat gertatu behar da, eta egonkorragoa den konposatu karbonilo α,β-asegabetu bat eratzen da, krotonaldehidoa alegia.

Aurreko lerroetan aipatu denez, *n*-butanolaren erabilera nagusia zenbait monomero azidoren *n*-butil esterrak eratzea da, gero dagozkien polimeroak eratzeko. *n*-Butanola disolbatzaile moduan ere erabiltzen da. Uretan oinarritutako margoetan, adibidez, maiz aurkitzen den kodisolbatzailea izaten da. Gaur egun, krotonaldehidoa, eta, beraz, *n*-butanola ere, prestatzen dira propilenoaren hidroformilazioaren bidez, aurrerago ikusiko dugun moduan (4.5 atala).

3.34. Irudia. *n*-Butanola erabiltzen da disolbatzaile moduan uretan oinarritutako margoetan

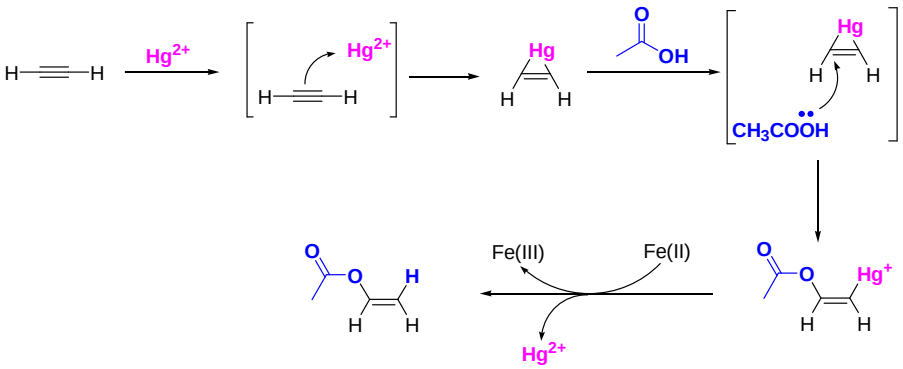
Azetaldehidotik lortzen den beste konposatu garrantzitsu bat azido azetikoa da. Azido azetikoaren ekoizpena antzinatik ezaguna da, eta bide arrunta hartzidura izan da (ozpina azido azetikoaren % 3ko disoluzioa da). Dena den, azido azetikoa ekoizteko, azetaldehidoaren oxidazioa bide garbiago eta eraginkorragoa da. Erreakzio hori oso erraz gertatzen da oxigenoaren aurrean. Izan ere, azido azetikoa lortzeko azetaldehidoa airearekin nahasi eta berotu besterik ez da egin behar.



3.35. irudia. Azetaldehidoaren oxidazioa azido azetikoa emateko

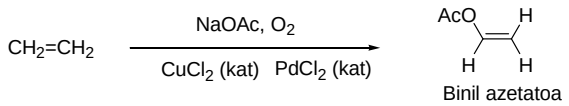
3.3.- Binil azetatoa

Azetaldehidoa bezala, hasieran binil azetatoa azetilenotik hasita prestatzen zen, baina adizioa urarekin egin beharrean azido azetikoa erabiltzen zen disolbatzaile eta erreaktibo moduan.



3.36. irudia. Binil azetatoaren eraketa azetilenotik hasita

Baina Wacker prozesuaren garapenari esker, binil azetatoa oso era eraginkorragoan ekoizten hasi zen. Erreakzioa gertatzen da $PdCl_2$, $CuCl_2$, oxigeno eta sodio azetatoarekin.

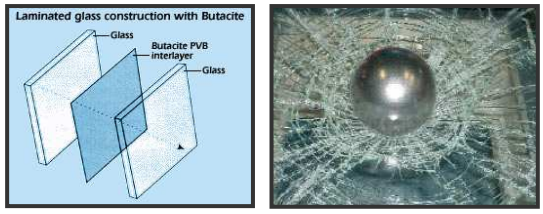


3.37. irudia. Wacker prozesuaren bidezko binil azetatoaren eraketa

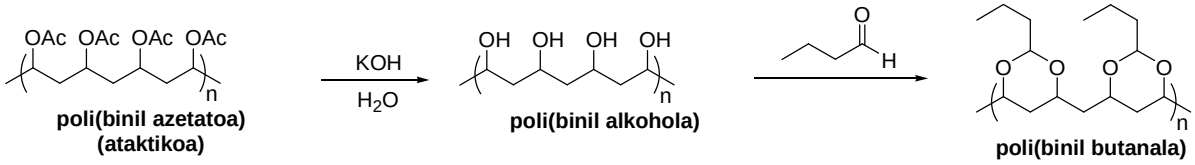
3.3.1.- Binil azetatoaren erabilera: poli(binil azetatoa)

Poli(binil azetatoa) material itsasgarria bada ere, haren erabilera garrantzitsuena uretan oinarritutako margoen osagai nagusia izatea da. Uretan disolbagarria da baina lehortzean, ura aldaratzen duen geruza bat osatzen du; materiala babesten du, eta garbitzeko modua ematen. Poli(binil azetatoa) prestatzen da LDPE eta PVC bezala, hau da, polimerizazio erradikalario baten bidez.

Poli(binil azetatoa)ren gaineko hidrolisia eginez, poli(binil alkohola) polimeroa lortzen da. Polimero horren molekulek zuntzak osatzen dituzte, eta oihalak egiteko erabiltzen da. Ospetsua da txinatar armadaren uniformeak egiteko erabiltzeagatik. Bestalde, poli(binil alkohola)k butiraldehidoarekin erreakzionatzen du poli(binil butanal) emateko (PVB). Horrek filmak osatzen ditu, eta, beiraren errefrakzio-indize berbera daukanez, ikusezina da. Hori dela eta, segurtasun-beirak egiteko erabiltzen da. Beira berezi horietan, bi leiarren artean poli(binil butanal)ezko film bat jartzen da. Beira apurtzen denean, polimeroak zatiak elkarrekin mantentzen ditu.



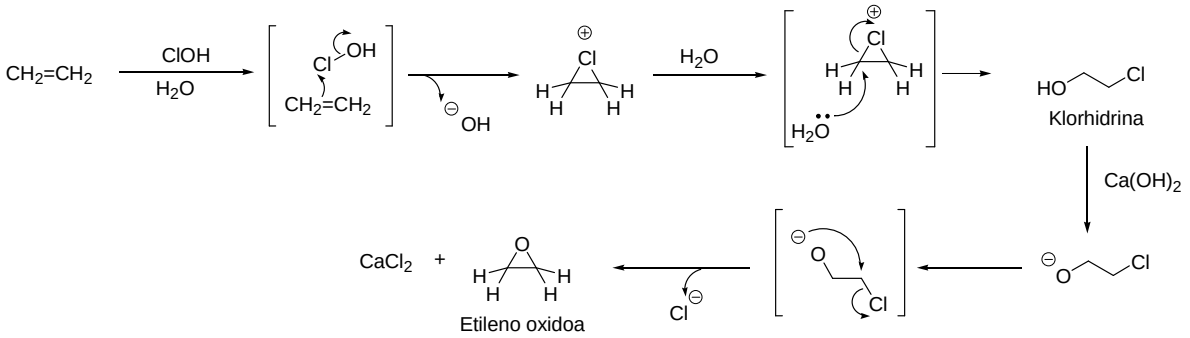
3.38. Irudia. Segurtasun kristalak



3.39. irudia. Poli(binil butanal)aren eraketa

3.4.- Etileno oxidoa

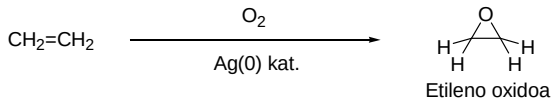
Hasieran, etileno oxidoa oso ezagunak diren bi erreakzioren bidez prestatzen zen. Lehenengoan, uretan kloroarekin orekan dagoen azido hipoklorosoaren adizio elektroizalea alkenoaren gainean egiten da. Horrela, eratutako bitartekari ziklikoak, kloronio ioiak, tentsio angeluar handia daukanez, irekitzeko joera erakusten du. Hori dela eta, inguruan dagoen uraren eraso nukleozalea jasaten du, eta klorhidrina izeneko produktua sortzen da. Jarraian, klorhidrina hori base batekin tratatzean, hidroxilo taldearen desprotonazioa bultzatzen da; eratutako alkoxido nukleozaleak molekulan bertan dagoen kloruroa ordezten du, eta epoxidoa eratzen da.



3.40. irudia. Etileno oxidoaren eraketa adizio elektroizalearen eta ordezpen nukleozalearen bidez.

Prozesu hori oso garestia izateaz gain, desabantaila asko erakusten du. Lehenik, kloroa gas toxiko eta korrosiboa da, eta, gainera, kloro atomoak alferrik galtzen dira, azken produktuaren egituran kloro atomorik ez baitago. Bestalde,

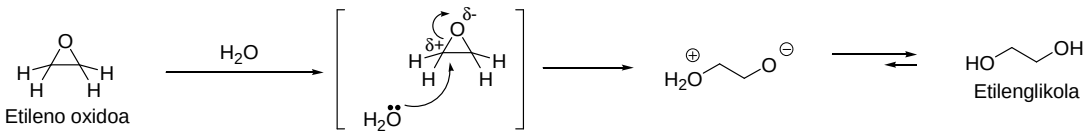
lortu nahi den produktuarekin batera hondakin asko osatzen dira. Adibidez, tona bat etileno oxido ekoizteko bi tona kloro eta bi tona kaltzio hidroxido behar izaten dira. Beste arazoa zen $CaCl_2$ gatza eratzen zela kopuru handitan. Alde batetik, gatz hori eta etileno oxidoa banatzea zaila izaten da, eta, beste aldetik, haren tratamendua hondakin moduan oso garestia da. Gaur egun, prozesu hori baztertuta geratu da, eta etileno oxidoa etilenoaren eta oxigenoaren arteko erreakzioaren bidez lortzen da, zilar-katalizatzaile baten gainean. Erreakzioa exotermikoa da eta oso etekin onak ematen ditu. Dena den, erreakzio horretan emaitza onak lortzeko katalizatzailearen izaera eta egitura kritikoak dira.



3.41. irudia. Etileno oxidoaren eraketa

3.3.1.- Etileno oxidoaren erabilera: etilenglikola

Etilenglikola, edo 1,2-etanodiola, etileno oxidotik abiatuta prestatzen da. Uraren erasoak zikloa irekitzen du. Erreakzioa katalisi azidoaren menpe egin daiteke edo ez. Horretan datza epoxidoen erreaktibotasun intrintsekoa: hiru atomoko eraztunetan tentsio angeluar handia dagoenez, irekitzeko joera handia daukate. Irekiera-erreakzio hori ordezkapen nukleozalea besterik ez dela kontuan izanda, esan dezakegu epoxidoak oso elektroizale egokiak direla.



3.42. irudia. Etilenglikolaren eraketa

3.43. irudia. Etilenglikola izotz-kontrako likidoa ekoizteko erabiltzen da

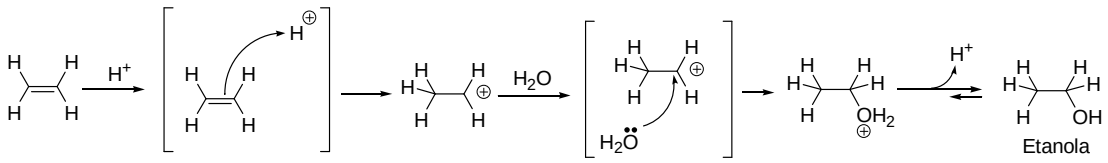
Dena den, erreakzio horrek arazo bat dauka. Erreakzioaren lehen produktua alkoxido anioia da, eta, hori ura baino askoz nukleozale hobea denez, errazago erreakzionatzen du inguruan dagoen erreakzionatu gabeko etileno oxidoarekin, eta dimeroak, trimeroak eta, oro har, oligomeroak eratzen dira. Oligomero horien eraketa gutxitzea ur asko erabiliz posible bada ere, lor daitekeen etilenglikolaren purutasun handiena % 90 da, eta gainerakoa aipatutako oligomeroak dira. Hori dela eta, etilenglikol guztiz purua isolatzeko destilazioa erabili beharra dago, eta horrek kostu ekonomikoa dakar. Arazo horri aurre egiteko, industria kimikoaren erantzuna etileno oxidoa lortzeko prozesua eta etilenglikolaren prestaketa lantegi berberean ezartzea izan da. Izan ere, destilazio bati dagozkion kostu ekonomiko nagusiak behar den beroa sortzeagatik datoz, baina etileno oxidoaren eraketa-erreakzioa, etilenotik hasia, oso erreakzio exotermikoa denez, sortzen den beroa etilenglikola destilatzeko erabiltzen da.

Etilenglikola, alde batetik, poliester polimeroak eratzeko eta, bestetik, izotz-kontrako likidoa ekoizteko erabiltzen da (horixe da erabilera nagusia). Beste arlo batzuetan ere erabiltzen da, hala nola sistema hidraulikoetan eta hozte-likido edo likido bero-emaile moduan zenbait prozesu industrialetan.

3.5.- Etanola

Etanola betidanik hartziduraren bidez ekoitzi da, gehienetan artoa erabiliz. Etilenoaren iturri merkeak agertu zirenean, alkeno horretatik etanola prestatzen hasi zen, baina, gaur egun, prozesua bueltatu da bere jatorrira, eta enpresa kimikoek eta gobernuek berriro hartzidurara jotzen dute, prozesu askoz garbiagoa delako.

Etanola etilenotik lortzeko alkenoaren hidratazioa besterik ez da egin behar. Aurreko ataletan gogoratu den moduan, hidratazioa katalizatzaile azido baten aurrean egiten da eta prozesua adizio elektroizalea da (protoia alkenoaren gainean); karbokatioia eratzen da. Jarraian, bitartekari horrek uraren erasoa jasaten du, eta alkohol protonatua lortzen da. Amaitzeko, azido-base orekaren ondorioz berreskuratzen da katalizatzailearen protoia.



3.44. irudia. Etilenoaren hidratazioaren bidezko etanolaren sintesia

Erreakzioak energia asko behar izaten du (erreakzioa egiten da 300 °C-an eta 69 bar-eko presiopean), horregatik oso prozesu garestia da. Gainera, lortutako produktua ez da etanol purua, ura/alkohol nahasketa bat baizik, % 96 etanol dena. Etanol absolutua (% 100) lortzeko destilazio azeotropikoa egin behar da bentzenoarekin nahasiz, eta horrek prozesua are garestiago bihurtzen du. Etanolak urarekin azeotropoa osatzen du (% 96 etanola delakoa, i.p. 78 °C) eta ura kentzeko bentzenoa gehitzen da, horrek ere urarekin beste azeotropo bat osatzen duelako. Bentzeno-ura azeotropoak tenperatura baxuagoan destilatzen du (65 °C) eta gero destilatzen da etanol purua (i.p. 79 °C).

4.- PROPILENOTIK LORTUTAKO BESTE ZENBAIT KONPOSATU KIMIKO

Polipropilenoa gainera, propilenotik hasita beste zenbait konposatu kimiko garrantzitsu lortzen dira. Jarraian adibide aipagarrienak aurki daitezke.

4.1.- Akroleina, azido akriliko eta akrilonitriloa

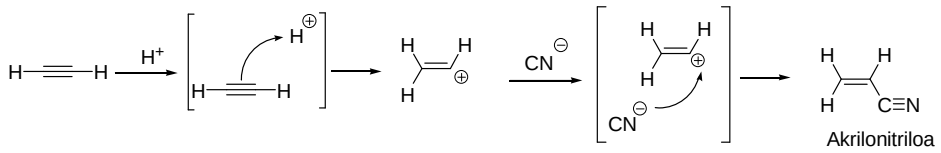
Geroago erakutsiko den moduan, akrilonitrilo oso konposatu kimiko garrantzitsua da, batez ere, monomeroa bezala, zenbait polimero egiteko. Akrilonitriloa balioesten hasi zen 1940. urtean, II. Mundu Gerran sartuta, Amerikako Estatu Batuek eta Alemaniak ekoitzitako nitrilo-gomak akrilonitriloan oinarritzen zirelako. Askoz geroago aurkitu zen poli(akrilonitrilo) polimeroak zuntzak osatzeko gai zirela, eta haren aplikazioak asko zabaldu ziren. Adibidez, oso ezagunak diren orlon®, acrilan® edo courtelle® izeneko oihalak egiteko erabiltzen da poli(akrilonitriloa). Beste adibide adierazgarria ABS erretxinak dira. Azken horiek —estireno, akrilonitrilo eta butadienoaren kopolimeroak— solido sendoak, urratzen zailak eta zenbait formulaziotan metalaren antzekoak dira (autoen edo elektrotresnen panelak egiteko erabiltzen dira), eta beste formulazio batzuetan plastiko zurruna eta ez-eroaleak dira; adibidez, ordenagailuen eta telefonoen karkasak egiteko erabiltzen direnak.

3.45. irudia. Poli(akrilonitrilo)aren erabileraren zenbait adibide

Azido akrilikoa eta haren esterrak arlo berberean erabiltzen dira, hau da, monomeroak bezala, dagozkien polimeroak eratzeko. Adibidez, azido poliakrilikoa uraren absorbatzaile oso eraginkorra da, eta umeen oihaletan aurkitzen dugu. Beste aplikazio garrantzitsu bat detergenteak dira. Azido poliakrilikoak magnesio eta sodio katioiak oso ondo konplexatzen ditu. Detergentea ondo garbitzeko, katioi horiek konplexatzeko agente bat behar da, (horregatik antzina arropa xaboiz garbitzeko metalik gabeko elurretik edo euritik lortutako ura erabiltzen zen) eta horretarako fosfatoak erabiltzen ziren. Geroago, konturatu ziren fosfatoak kutsagarriak zirela (uretan algen ugaltzea bultzatzen dute eta alga horiek ibaien uretan disolbaturik dagoen oxigenoa agortzen dutenez, bizitza ezinezkoa da). Horregatik, gaur eguneko detergenteetan, azido poliakrilikoek fosfatoak ordeztu dituzte. Beste aldetik, poliakrilato esterrak latexezko oihalak egiteko erabiltzen dira. Polimero horien beste erabilera bat argiaren aurreko egonkortasunean oinarritzen da: gehigarri moduan erabiltzen da pinturetan, margotutako gainazalak ultramore-izpiek eragindako deskonposaketatik babesteko. Filmak egiteko ere balio dute, argiaren aurreko egonkortasun handi horregatik.

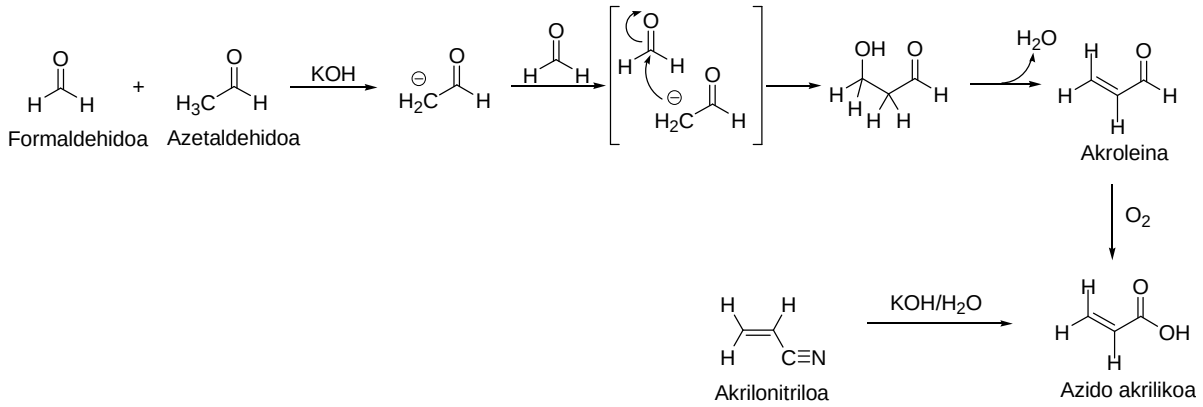
3.46. irudia. Azido poliakrilikoak osatzen du txisoihalen adsorbatzailea.

1940. urtean, akrilonitriloa ekoizteko bide bakarra azetilenoaren gaineko azido zianhidrikoaren adizioan zetzan. Erreakzioa alkinoaren gaineko protoiaren adizio elektroizalea da; karbokatioi biniliko bat sortzen da, eta horrek inguruan dagoen zianuro ioiarekin erreakzionatzen du (ondorioz, akrilonitriloa lortzen da). Jakina, metodo hori oso arriskutsua da, erabiltzen direlako, alde batetik, sukoia eta lehergarria den azetilenoa eta, beste aldetik, oso pozoitsua den HCN-a.



3.47. irudia. Akrilonitriloaren sintesia azetilenotik abiatuz

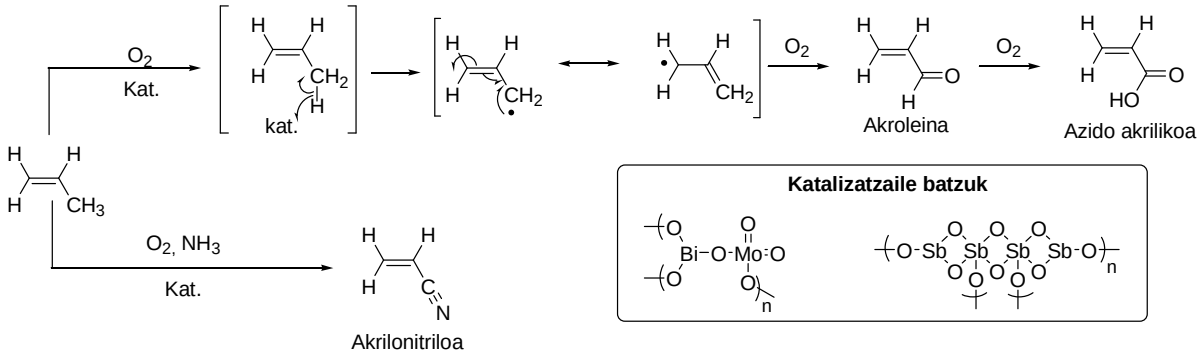
Garai hartan, azido akrilikoa prestatzen zen akrilonitriloaren hidrolisiaren bidez edo akroleinaren oxidazioaren bidez. Hurrengo irudian ikus daitekeenez, akroleinaren, formaldehidoaren eta azetaldehidoaren arteko kondentsazio aldolikoaren bidez prestatzen zen.



3.48. irudia. Azido akrilikoaren sintesia akroleinatik edo akrilonitrilotik abiatuz

Baina gaur egun akrilonitriloa zein azido akrilikoa propilenoaren oxidazioaren bidez prestatzen dira, katalizatzaile metaliko batekin. Produktu horiek prestatzeko aukera berria oso berandu garatu zen (1959. urtean), zeren eta oso zaila izan baitzen aurkitzea propilenoaren hidrogeno alilikoak aktibatzeko gai den baina lotura bikoitza ukitzen ez duen katalizatzaile selektibo bat. Prozesu horren oinarria zera da: lehen aipatu den moduan, erradikal alilikoaren eraketa errazagoa da, parekatu gabeko elektroia erresonantziaz egonkortuta dagoelako, eta, behin erradikala alilikoa eratuta, oxidazioak bere bidea jarraitzen du, oxigenoaren aurrean. Propilenoaren oxidazioren ondorioz sortutako lehenengo produktua akroleina da, eta destilazio arrunt baten bidez

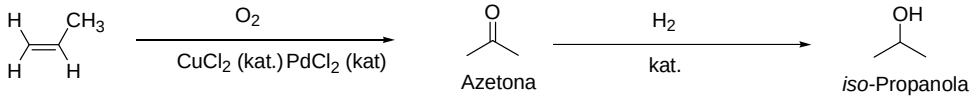
isola daiteke. Erreakzioak aurrera jarraitzen badu, akroleinak oso erraz jasaten du beste oxidazio-prozesu bat, azido akrilikoa emateko. Akrilonitriloa lortzeko, erreakzioa amoniakoaren aurrean besterik ez da egin behar. Prozesu horri amoxidazio deritzo, eta katalizatzaile berberak erabil daitezke, irudian agertzen direnak besteak beste.



3.49. irudia. Akroleinaren, azido akrilikoaren eta akrilonitriloaren sintesia etilenotik abiatuz

4.2.- Azetona eta *iso*-propanola

Wacker prozesuak propilenoan aplikatuta azetona ematen du, eta horren erredukzioak (hidrogenazio katalitikoaren bidez) *iso*-propanola ematen du. Ikus daitekeenez, oxidazioa erregioselektiboa da, posible diren bi isomeroen artean (azetona edo propanala) bakarra eratzen delako. Azetonaren erabilerarik garrantzitsuena disolbatzaileak ekoiztea da. Horretaz gainera, metil metakrilatoa (poli(metakrilato) egiteko, ikusi 4.6 atala) eta bisfenol-A (epoxi erretxinak egiteko, ikusi 5.1. atala hurrengo gaian) izaten da.

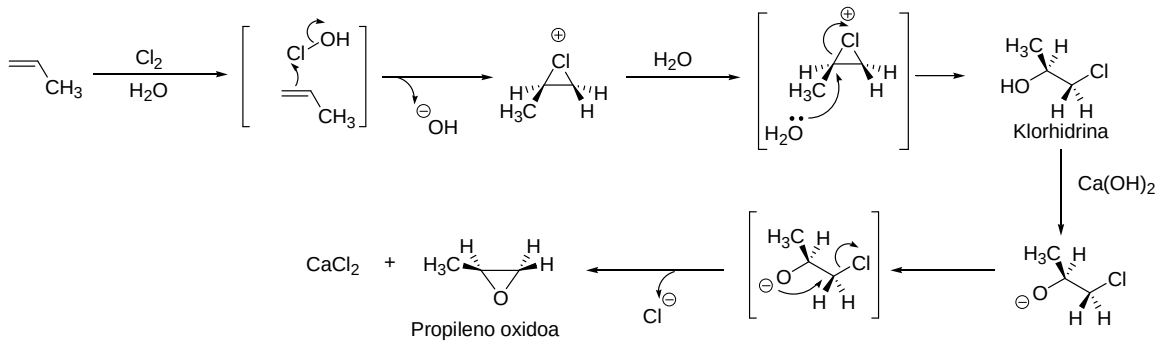


3.50. irudia. Azetonaren eta *iso*-propanolaren sintesia propilenotik hasita.

Dena den, aipatutakoa ez da azetona lortzeko bide erabiliena; izan ere, prozesu hori soilik Japonian erabiltzen da. Ekoizten den azetona gehiena kumenotik ekoizten da, eta kumenoa bentzenoaren eta propilenoaren arteko erreakzioaren bidez lortzen da, hurrengo kapituluan (2. eta 3. ataletan) ikusiko dugun moduan.

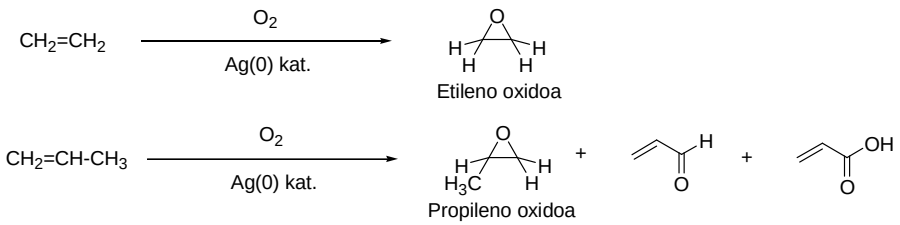
4.3.- Propileno oxidoa

Propileno oxidoa prestatzeko lehenengo hurbilketa etileno oxidoaren ekoizpenarena bezalakoa da. Hau da, propilenoa kloroarekin uretan nahasten da, eta klorhidrina sortzen da. Jarraian klorhidrina base batekin (eskuarki, $Ca(OH)_2$-arekin) tratatzen da dagokion alkoxidoa eratzeko, eta ordezpen nukleozale intramolekularra gertatzen da. Dena den, aipatu behar da, kasu horretan, klorhidrinaren sintesian bi erregioisomero era daitezkeela, baina erreakzioa erregioselektiboa da, eta Markovnikov produktua sortzen da. Jakina denez, halonio ioiak irekitzerakoan nukleozalearen erasoa (kasu honetan urarena) beti karga positiboa hobeto jasaten duen karbonoan gertatzen da, eta kasu horretan metilo taldearen efektu induktiboari esker karbono sekundarioaren gainean karga positiboa askoz erosoago dago.



3.51. irudia. Propileno oxidoaren eraketa adizio elektroizalearen eta ordezpen nukleozalearen bidez.

Lehen aipatu denez, prozesu hori oso garestia da, besteak beste, azken produktuan agertuko ez den kloroa erabiltzen delako. Zoritxarrez, etilenoan ez bezala, propilenoaren kasuan, zilarraren bidezko oxidazio zuzena ezin da aplikatu. Izan ere, hidrogeno aliliko aktibatuetan aurkitzen dugu, oxigenoaren aurrean lotura bikoitza baino erreaktiboagoak direnak. Hori dela eta, beste produktu batzuk eratzen dira, akroleina eta azido akrilikoa, hain zuzen.

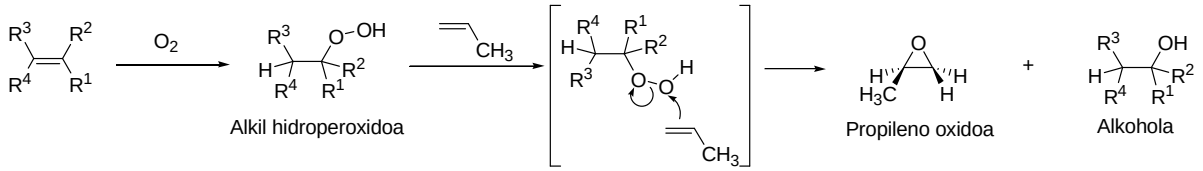


3.52. irudia. Etileno oxidoaren eraketa zuzena, baldintza berberetan propilenoaren portaerarekin konparatuta.

Beraz, propileno oxidoa errazago ekoizteko beharrezkoa zen beste bide bat garatzea. Irtenbidea, alkenoen beste erreakzio ezagun batean dugu, peroxido eta perazidoen bidezko epoxidazioan alegia. Ezaguna da hidroperoxidoek (ur oxigenatuak, esaterako) edo *terc*-butil hidroperoxidoak, alkenoak epoxidatzen dituztela molibdeno, titanio edo wolframio katalizatzaile baten aurrean. Perazidoek (azido perazetikoak eta azido *meta*-kloroperbentzoikoak edo MCPBAk), aldiz, transformazio bera eragiten dute katalizatzailerik erabili gabe. Hala eta guztiz ere, kontuan hartu behar da perazidoak oso material garestiak direla eta peroxidoak, nahiz eta merkeagoak izan, ez direla behar bezain merkeak hain bolumen handiko prozesu batean erabiltzeko.

Kimikariek arazo hori konpondu zuten. Ezaguna zen alkenoek, oxigenoaren aurrean, adizioa jasaten dutela alkil hidroperoxido bat eratzeko; azken finean, kontuan hartu behar da oxigenoa elektroizalea dela. Beraz, bi erreakzio horiek

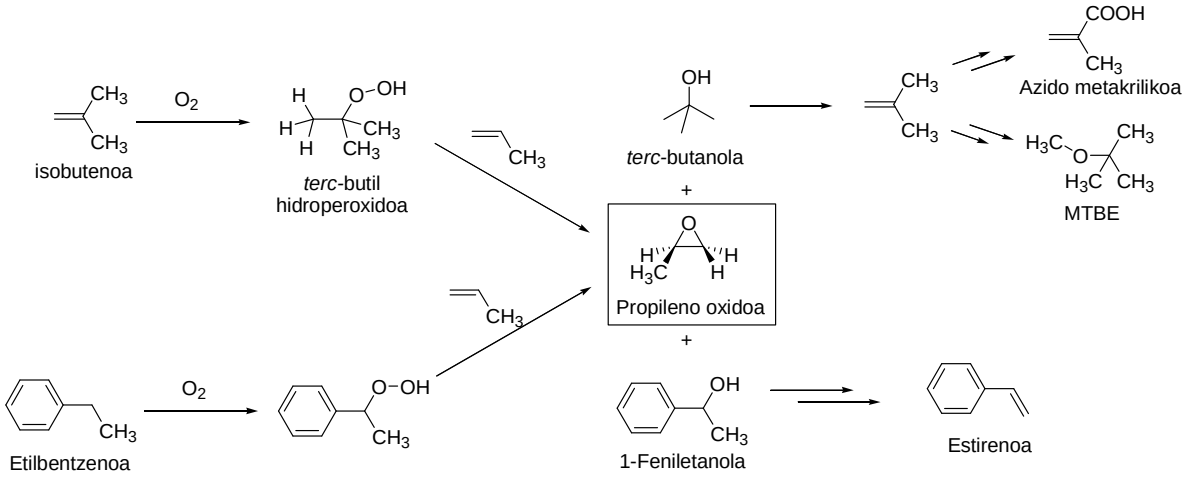
konbinatu zituzten. Alde batetik alkeno bat oxigenoarekin oxidatu, dagokion hidroperoxidoa eratzeko, eta, jarraian, hidroperoxido horrekin propilenoaren epoxidazioa gauzatu.



3.53. irudia. Propilenoaren epoxidazioa

Erreakzioan propileno oxidoarekin batera hidroperoxidoari dagokion alkohola eratzen dela kontuan izanda, hasierako alkenoa ondo aukeratu behar zen, ahalik eta balio handieneko alkohola ekoizteko. Horregatik, hasierako alkenoa isobutenoa izaten da, prozesua *terc*-butanolaren ekoizpenean aplikatzeko. *terc*-Butanola garrantzitsua da, deshidratazioaren bidez isobutenoa ematen duelako, eta hortik azido metakrilikoa, poli(metakrilatoak) egiteko erabiltzen den monomeroa, erraz lor daiteke. Beste erabilera garrantzitsu bat da isobutenoaren eta metanolaren arteko erreakzioaren bidez metil *terc*-butil eterraren ekoizpena (MTBE), berunik gabeko gasolinetan tetraetilberuna ordezten duena.

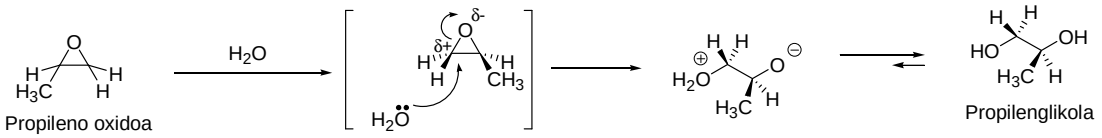
Erabiltzen den beste aukera bat kumenoa hidroperoxido moduan erabiltzean datza. Kumenoa oxigenoaren aurrean oxidatzen da, dagokion hidroperoxidoa emateko. Propilenoaren epoxidazioa egin ondoren, 1-feniletanola eratzen da, deshidratazioaren bidez estirenoa, poliestirenoaren monomeroa, ematen duena,.



3.54. irudia. Propileno oxidoa ekoizteko prozesuak.

4.3.1.- Propileno oxidoaren erabilera: propilenglikola eta poli(propilenglikola)

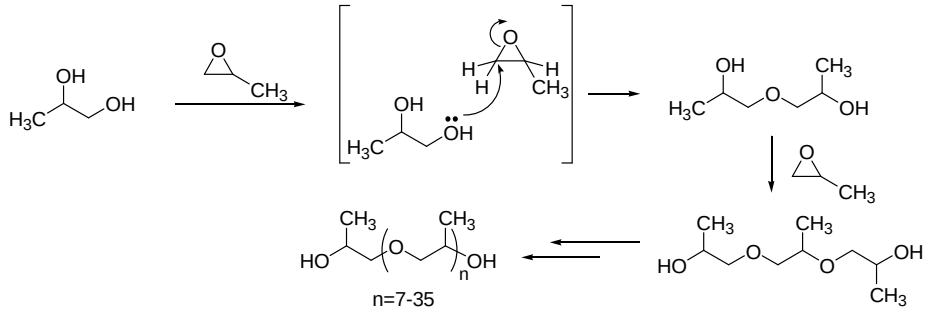
Propileno oxidoa, etileno oxidoa bezala, erabiltzen da dagokion glikola (hau da, 1,2-diola) lortzeko, urak eragindako hiru atomoko eraztunaren irekieraren bidez. Kasu horretan, propilenglikola lortzen da, etilenglikolaren antzeko erabilerak dauzkana, hau da, izotz-kontrako likidoa, sistema hidraulikoetako fluidoak, hozte-likidoa edo likido bero-emailea ekoizteko. Dena den, etilenglikolarekin konparatuz, propilenglikola ez da toxikoa (gibelak etilenglikola metabolizatzen du toxikoa den azido oxalikoa emateko). Propilenglikola, aldiz, gibeletan ere metabolizatzen da, eta kalterik egiten ez duen azido laktikoa sortzen delarik. Horregatik, propilenglikola janariaren gozagarri moduan erabiltzen da. Gainera, hegazkinen hegoetako izotza kentzeko ere, erabiltzen da.



3.55. irudia. Propilenglikolaren sintesia

Dena den, aipatutakoak ez dira konposatu horren erabilera nagusiak. Propilenglikola, batez ere, polimeroak edo, hobeto esanda, oligomeroak (hau da,

monomeroen kopuru txikiagoa daukaten polimeroak) prestatzeko erabiltzen da. Polimerizazioaren oinarria oso erraz ulertzen da. Propileno oxidoaren urak eragindako irekieraren ondorioz, propilenglikola eratzen da, eta horrek nukleozale moduan joka dezake beste propileno oxido molekula bati erasotzeko. Prozesua behin eta berriro errepikatzen da, eta oligomero bat osatzen da. Oligomero horretan kate lineala dugu, metilo taldez ordeztua eta hidroxilo talde sekundarioak katearen bi ertzetan dauzkana. Erreakzioaren selektibitatea prozesu osoan kontrolpean dago. Izan ere, alde batetik, propilenglikolaren bi hidroxilo desberdinek joka dezakete nukleozale moduan. Horietatik, faktore esterikoengatik, hidroxilo primarioa da erreaktiboena. Beste aldetik, propileno oxidoari erasotzerakoan, propilenglikolak bi karbono desberdinetan egin dezake erasoa, baina, jakina denez, epoxidoen kontrako eraso nukleozalea, berriro ere faktore esterikoengatik, ordezko gutxien duen karbonoaren kontra gertatzen da.

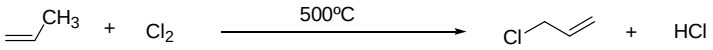


3.56. irudia. Poli(propilenglikola)ren prestaketaren mekanismoa.

Poli(propilenglikol) polimeroak poliuretanoak prestatzeko erabiltzen dira, kate linealetan hasieran eta amaieran agertzen diren hidroxilo taldeez baliatuz. Poliuretano polimeroak goma-aparrak egiteko erabiltzen dira; hau da, oso dentsitate baxuko solidoak osatzen dituzte, polimerizazio-prozesuan bere barruan gas-burbuila asko osatzen direlako. 4.4.3 atalean azalduko da poliuretanoen eraketa.

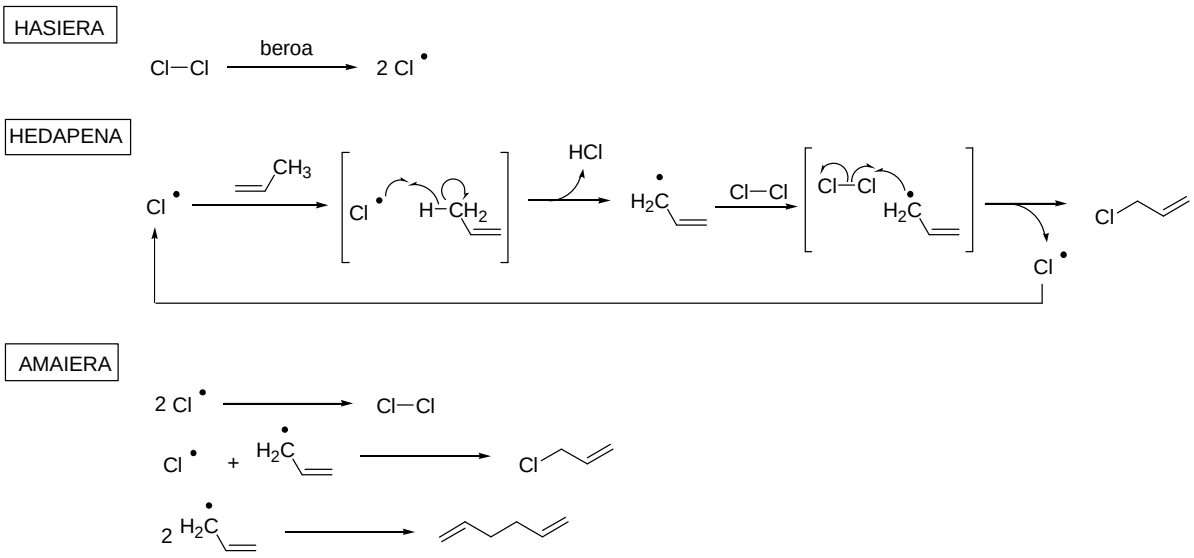
4.4.- Alil kloruroa

Alil kloruroa propilenoaren klorazio erradikalarioaren bidez prestatzen da. Beraz, propilenoa kloroarekin nahasten da, urik gabeko inguruan (bestela, 4.3 atalean ikusi dugun moduan klorhidrina eratuko litzateke). Erreakzioa tenperatura altuetan egin behar da (500 °C), alde batetik erradikalak sor daitezen eta, bestetik, lotura bikoitzaren klorazioa ekiditeko. Hala da, alkenoaren gaineko adizioa hidrogeno alilikoaren erreakzio erradikalarioa baino exotermikoagoa delako. Beraz, Le-Chatelier printzipioaren arabera, sistemari beroa ematen bazaio, bero gehien ematen duen erreakzioa gutxiesten da.



3.57. irudia. Alil kloruroaren sintesia.

Erreakzioa, berriro, posiblea da propilenoen hidrogeno alilikoen erreaktibotasunagatik, eratutako erradikala erresonantziaz egonkortuta dagoelako. Gainera, erradikal aliliko horren egonkortasunak propilenoaren polimerizazioa saihesten du, 2.2 atalean erakutsi den moduan. Erreakzioaren mekanismoa, erreakzio erradikalario guztietan bezala, hiru etapatan gertatzen da:



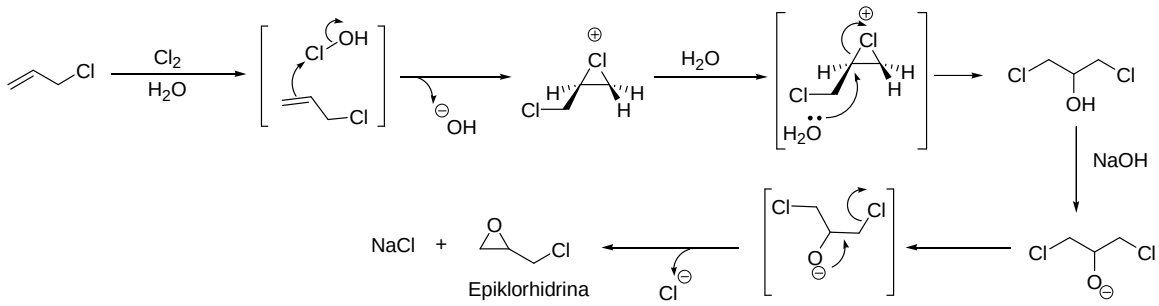
3.58. irudia. Propilenoaren klorazio erradikalarioaren mekanismoa.

Alil kloruroa bera ez da oso produktu garrantzitsua. Haren prestaketaren helburua epiklorhidrina ekoiztea da, jarraian erakutsiko den moduan, epiklorhidrina bai glizerola, bai polimero gurutzatuak prestatzeko (epoxi erretxinak, poliuretanoak, eta abar) ezinbesteko osagaia delako.

4.4.1.- Alil kloruroaren erabilera: epiklorhidrina eta glizerola

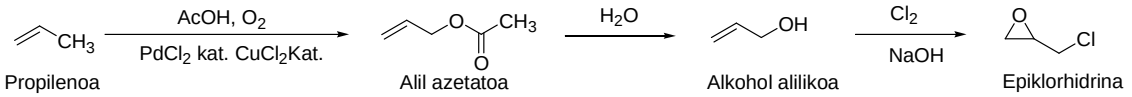
Aipatu den bezala, alil kloruroaren erabilera nagusia epiklorhidrinaren ekoizpena da. Haren sintesia alil kloruroaren epoxidazioa besterik ez da, eta kasu horretan azido hipoklorosoaren adizioaren bideari jarraitzen dio. Hau da, alkenoaren gaineko klorazioaren bidez klorhidrina eratzen da, eta jarraian baseak eragindako ordezpen nukleozale intramolekularra gauzatzen da. Kasu partikular horretan, erregioselektibitatea kritikoa da, kloronio ioia irekitzen denean, nahi dugun produktua lortzeko eta beste erregioisomeroaren (2,3-dikloro-1-propanolaren) eraketa ekiditeko. Dena den, lehen aipatu denez, erreakzioak Markovnikov arauari jarraitzen dio, eta nukleozalearen erasoa soilik

karga positiboa hobeto jasaten duen karbonoan (hau da, karbono ordeztuenean) gertatzen da. Gainera, azken pausoa, ordezpen nukleozalea, askoz errazago gertatzen da, molekulan ordezpena jasan dezaketen bi kloro eskuragarri daudelako. Horregatik, kasu horretan posible da NaOH base moduan erabiltzea, eta NaCl albo-produktu moduan eratzen delarik; ez, kanporatzeko eta tratatzeko hain zaila den $CaCl_2$ hondakina.



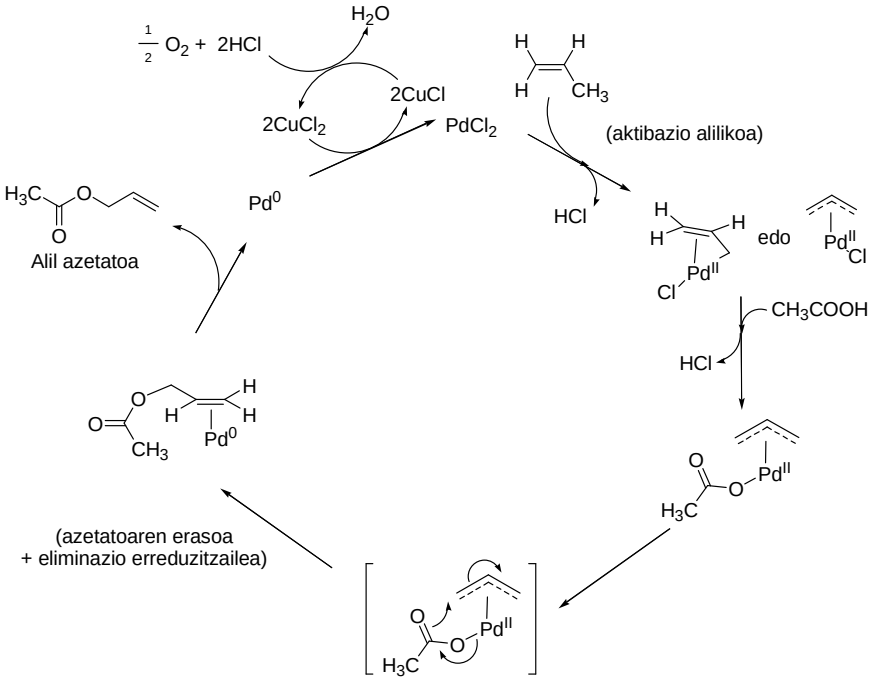
3.59. irudia. Epiklorhidrinaren eraketa adizio elektroizalearen eta ordezpen nukleozalearen bidez.

Baina lehen aipatu denez, prozesu hori ez da batere merkea. Gogoratu behar da, besteak beste, alde batetik, kloroaren eraketa, zeina NaCl-aren elektrolisiaren bidez ekoizten baita, garestia dela eta, beste aldetik, lortu nahi den azken molekulan kloro atomorik ez dagoela. Horregatik, kimikariak katalisiari begiratzen hasi ziren, eta propilenotik hasita zuzenean epiklorhidrina lortzeko paladioaren bidezko oxidazio bat aurkitu zuten. Paladioak alil hidrogenoak aktibatzeko gai da, eta Pd-alil konplexu bat eratzen da. Berriro, hidrogeno horien aktibazioaren arduraduna eratutako karga negatiboari erresonantziak ematen dion egonkortasuna da. Sintesia hiru etapatan egiten da. Lehenengo erreakzioan, propilenoa eta azido azetikoa oxigenoarekin $PdCl_2/CuCl_2$ sistema katalitikoaren aurrean tratatzen dira, alil azetatoa emateko. Jarraian, ester horren hidrolisia gauzatzen da; alkohol alilikoa lortzen da, eta, amaitzeko, alkohol aliliko horren gainean klorazioa gauzatzen da.



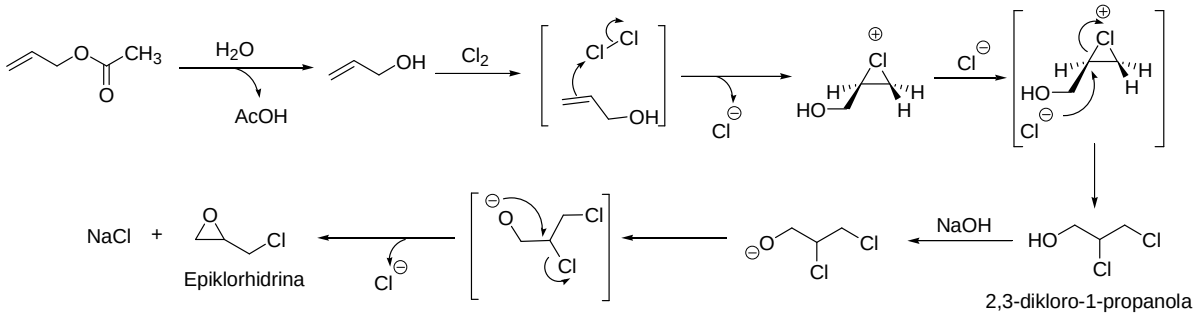
3.60. irudia. Epiklorhidrinaren eraketa adizio elektroizalearen eta ordezpen nukleozalearen bidez.

Lehenengo erreakzioaren mekanismoa jarraian agertzen den irudian duzue. Horretan, paladioak propilenoa aktibatzen du, eta π-alil-paladio motako konplexua eratzen da. Jarraian, azido azetikoak paladioan geratzen den beste kloruro ioia ordezten du, eta, gero, bi erreaktiboak metalaren gainean edukita (bi erreaktiboak aktibatuta), azetatoak erasotzen dio alil taldeari, eta alil azetatoa metaletik askatzen da eliminazio erreduzitzaile izeneko prozesu baten bidez. Horrela Pd(0) espezie bat eratzen da, oxidatu behar dena, katalizatzailea berreskuratzeko, hau da, ziklo katalitikoa ixteko. Hori lortzen da $CuCl_2$ erreakzio-inguruan edukiz, Cu(I)-era erreduzitzen dena, eta hori, giroan dagoen oxigenoari esker, berriro oxidatzen da Cu(II)-ra.



3.61. irudia. Alil azetatoa prestatzeko ziklo katalitikoa

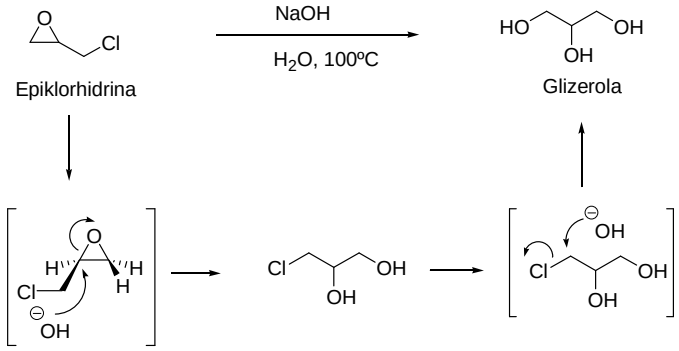
Hurrengo erreakzioak ezagunak dira. Esterraren hidrolisiak alkohol alilikoa eta azido azetikoa ematen ditu, eta azken pausoan alkenoaren klorazio elektroizalea gertatzen da; 2,3-dikloro-1-propanola eratzen da; horrek base baten aurrean ordezpen nukleozale intramolekularra jasaten du, eta epiklorhidrina eratzen da. Prozesu hori zenbait tokitan aplikatzen da, akroleinaren erredukzioaren ondorioz lortutako alkohol alilikoa erabiliz.



3.62. irudia. Epiklorhidrinaren sintesia alil azetatotik hasita

Ikus daitekeenez, sintesi horretan, oraindik, kloroa erabili behar da, baina, kasu honetan behintzat, kloroaren bi atomoetatik bat mantentzen da azken produktuan. Gainera, propilenotik hasita zuzenean alil azetatoa lortzen denez, ez da alil kloruroa prestatu behar; horrenbestez, hain tenperatura altua behar duen propilenoaren klorazioaren prozesua saihesten da, eta, ondorioz, halako beroa sortzeari dagozkion kostuak ere ekiditen dira.

Aipatu dugunez, epiklorhidrina oso polimero mota garrantzitsu baten osagaia da, epoxi erretxinena, hain zuzen ere. Horiek sakonean ikasiko dira hurrengo kapituluko 5.1 atalean. Epiklorhidrinaren beste aplikazio garrantzitsu bat glizerolaren sintesia da. Glizerola lortzen zen antzinatik xaboiak egiteko erabilitako koipeen saponifikazioaren bidez. Gaur egun, ordea, glizerola epiklorhidrina inguru basiko urtsuan berotuz ekoizten da. Prozesu horretan, urak eragindako epoxidoaren irekiera eta urak eragindako kloruroaren ordezpen nukleozalea gertatzen dira.

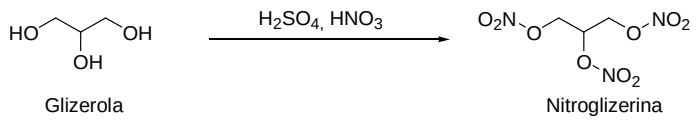


3.63. irudia. Glizerolaren sintesia epiklorhidrinatik hasita.

Zalantzarik gabe, glizerola beste konposatu garrantzitsu bat da, arlo askotan erabiltzen dena. Esate baterako, glizerina tabakoa umeltzeko edo zelofan-papera egiteko erabiltzen da. Beste aldetik, kosmetikoen arloan oso erabilia da, bere biskositateagatik, kremei eta kosmetikoei behar den leuntasuna ematen dielako. Biskositate altu hori hidroxilo taldeetatik datorkio, glizerolen molekulen artean hidrogeno-loturaz osatutako sare bat eratzen delako. Hidroxilo horiek hidrofilotasun altua ere ematen diote molekulari, eta handik ere dator glizerolak erakusten duen ura absorbatzeko gaitasun ona. Ezaugarri hori ere oso preziatua da kosmetikoen arloan, produktu hidratatzaileak lortzeko. Horretaz gain, glizerolak ez dauka inolako toxikotasunik, eta, hori dela eta, edarietan eta janarietan gehigarri gisa erabiltzen da, molekula sinple moduan (osagaiak ura ondo nahasteko balio du bere hidrofilotasunagatik) edo eraldatuta; koipe sintetikoak osatzen ditu, adibidez.

4.4.2.- Glizerolaren beste erabilera bat: nitroglizerina

Orain dela ez hainbeste urte, glizerolak oso aplikazio famatua izaten zuen; nitroglizerina izeneko lehergaiaren iturria zen, hain zuzen. Kimikari italiar batek, A. Sobrero-k, 1846. urtean lehenengo aldiz nitroglizerina sintetizatu zuen, glizerolaren nitrazioaren bidez. Nitroglizerina oso lehergai indartsua da, garai hartan ezagutzen zen indartsuena.



3.64. irudia. Nitroglizerinaren sintesia.

Hogeita lau urte pasatu ondoren, 1862. urtean, Alfred Nobel izan zen nitroglizerina forma puruan ekoizten hasi zen lehenengoa, lehergai moduan saltzeko asmoz. Hala eta guztiz ere, nitroglizerina oso konposatu egongaitza zenez (presioa jasatean, adibidez kolpe bat emanda, eztanda egiten zuen) ezin zen era seguruan erabili (1864. urtean Alfred Nobel-en anaia txikia eta zenbait lankide hil ziren lantegian gertatutako eztanda batean), eta gobernuak nitroglizerinaren erabilera debekatu zuen. Dena den, Alfred Nobelek oraindik ere produktu ona lor zezakeela pentsatzen zuen, eta Suediako hiriburuko kanalean lotutako txalupa batean laborategi bat antolatu zuen konposatu horri buruzko lanak egiten jarraitzeko. 1867. urtean Nobelek silizio oxido motako euskarri solido batean adsorbaturiko nitroglizerinaren prestaketaren patentea lortu zuen. Era horretan, nitroglizerinak kolpe bat jasatean ez zuen eztanda egiten, aldiz, lehertzeko detonagailu bat behar zen. Horrela dinamita jaio zen, eta, handik aurrera, I. Mundu Gerran oso erabilia izan zen beste lehergai bat (kordita, hain zuzen ere), nitroglizerina beste lehergai batekin, nitrozelulosarekin, nahasita. Dinamitaren garapenaren ondorioz Nobelek lortutako irabaziak ikusgarriak izan ziren, eta beraren izena daraman fundazioan

urtero Fisika, Kimika, Medikuntza, Literatura eta Bake arloko sariak emateko erabiltzen dira.

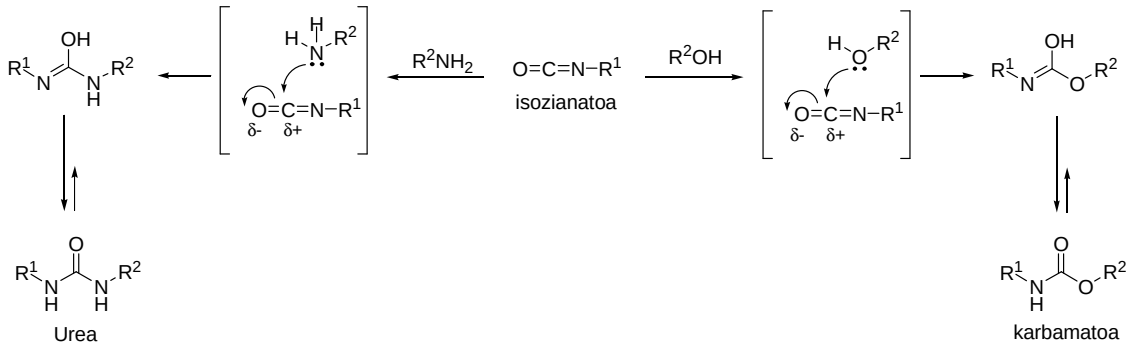
Dena den, aipatu behar da nitroglizerina medikuntza arloan ere erabiltzen dela. Gorputzean xurgaturik, miokardioa erlaxatzeko gaitasuna dauka, eta bularreko angina tratatzeko oso aproposa da. Aurkikuntza hori Alfred Nobel-i ere egotz diezaiokegu, nitroglizerina-fabrikan bihotzeko angina jasaten zuten langileei mina eta gaitz horren sintoma guztiak bat-batean desagertzen zitzaizkiela ohartu baitzen.

3.65. irudia. Nitroglizerinaren erabilera garrantsitzuenak.

4.4.3.- Glizerolaren beste erabilera: poliuretanoak

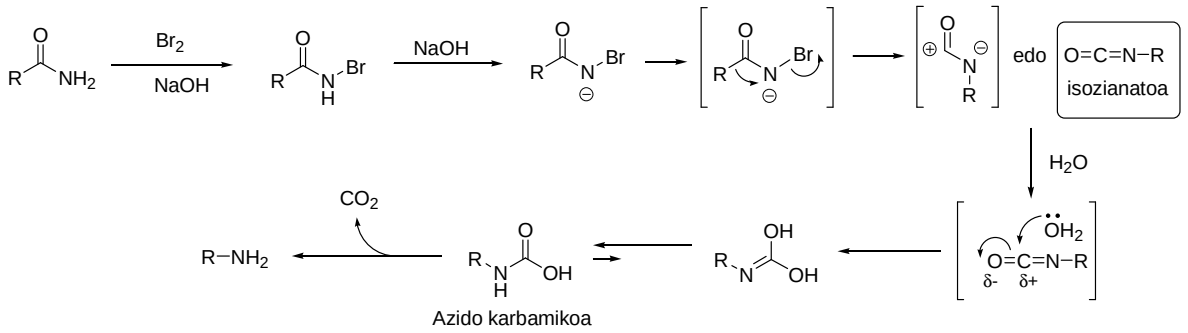
Poliuretanoa eguneroko bizitzan aurkitzen dugun polimero ugarienetariko bat da. Tresnak babesteko plastikoak, apar isolatzaileak, belakiak, koltxoiak, eta abar poliuretanoz eginda daude. Poliuretano-aparren ezaugarri nagusia haien dentsitate txikian datza (gutxi gorabehera 0.003 g/mL), eta horregatik material bigunak eratzeko balio dute. Horretaz gain, beroa edo hotza isolatzeko balio duten geruzak ekoizteko oso polimero egokiak dira, espazioko ontziak babesteko plakak edo gas likidotuak garraiatzen edo gordetzen dituzten edukiontziak, besteak beste. Poliuretanoaren aurkikuntzaren inguruan ere, datu historiko batzuk aipatzea merezi du. Izan ere, poliuretanoak ezezagunak ziren II. Mundu Gerra amaitu arte, material horren ekoizpena Alemanian garatu zelako. Gerra amaitu zenean, aliatuek Alemaniako industria kimikoa aztertzen zutelarik, poliuretanoen sekretua aurkitu zuten. Handik aurrera polimero erabilgarri horiek ekoizteko teknologia AEBn garatu da batez ere.

Poliuretanoen eraketaren erruduna isozianato funtzio taldea da. Funtzio talde hori oso erreaktiboa da, eta ia ez da aurkitzen produktu naturaletan. Erreaktibotasun horretaz oso azkar eta era eraginkorrean baliatzen da lotura berriak eta molekula handiak eraikitzeko. Isozianatoek nukleozaleekin erreakzionatzen dute, eta, ondorioz, funtzio talde desberdinak sortzen dira. Nukleozalea alkohola denean, karbamato bat eratzen da, eta amina denean, urea izeneko taldea lortzen da.



3.66. irudia. Isozianatoen erreaktibotasuna

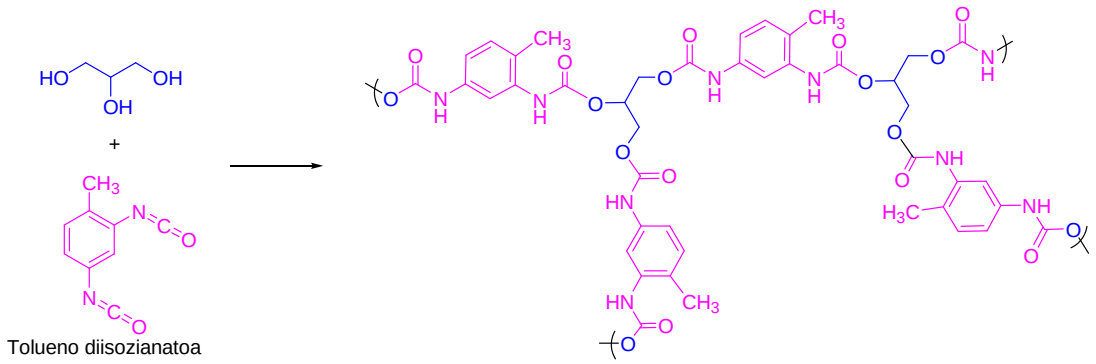
Nukleozalea ura denean, oso konposatu ezegonkorra den azido karbamikoa eratzen da. Horrek CO_2-a lortzeko joera handia dauka, amina bat emateko. Horixe da Hoffman berrantolaketaren oinarria, amida batetik karbono bat gutxiagoko amina lortzeko balio duena.



3.67. irudia. Hoffman berrantolaketa

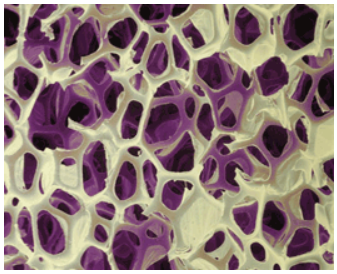
Beraz, glizerola (hau da, poliol bat) isozianato batekin nahastean (adibidez, tolueno diisozianatoarekin), hidroxilo talde guztiek erreakzionatzen dute

isozianato taldeekin, urea taldeak lortzeko, eta polimero bat hazten da. Gainera, glizerolak hiru hidroxilo talde eskuragarri dituenez, polimero gurutzatua sortzen da, dimentsio guztietan hazten dena. Horixe da poliuretanoen eraketa eta ezaugarri fisiko-kimikoen jatorria.



3.68. irudia. Poliuretano baten adibidea

Baina nola azaltzen da hain dentsitate txikiko materialaren sorrera? Erantzuna prozedura esperimentalean dugu. Polimerizazio-nahasketari ura gehitzen bazaio (dauden isozianato talde guztiak hidrolizatzeko behar den ura baino gutxiago), isozianato taldeekin erreakzionatzen du, eta dagokion azido karbamikoa eratzen da, deskarboxilazioa jasaten duena, hau da CO_2 gasa askatzen duena. Karbono dioxido gas horrek burbuilak eratzen ditu, polimeroaren egituran harrapatuta geratzen direnak; ondorioz, materialaren egitura poroduna da. Prozesu horren arrakastaren oinarria isozianato taldeen erreaktibotasunean datza. Talde horiek hain erreaktiboak direnez, polimerizazioa oso azkar gertatzen da, eta burbuilak materialaren barruan harrapatuta geratzen dira, kanpora ateratzeko aukerarik eman gabe.

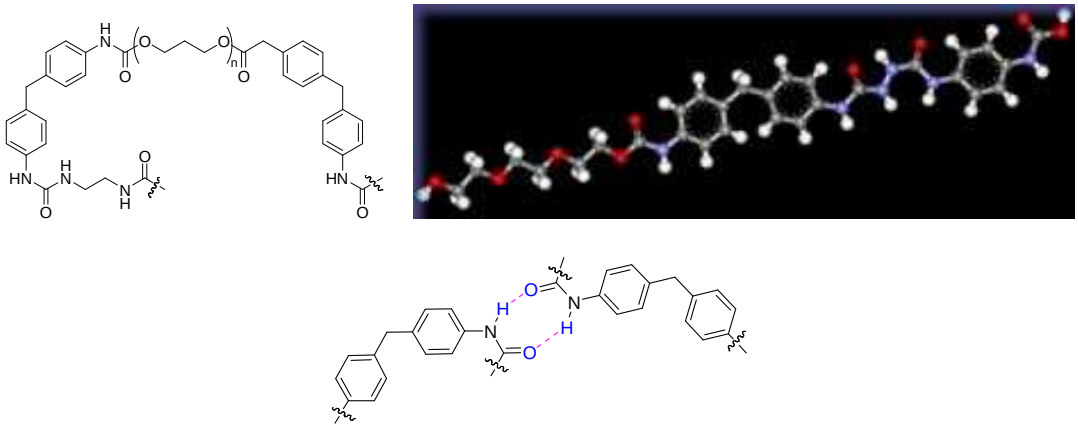


3.69. irudia. Poliuretanoaren barruko egitura eta poliuretanoz egindako artikuluak

Dena den, poliuretano zurrunak ere badaude, eta, adibidez, hegazkinen azala aerodinamikoak gaineztatzeko edo zuntzak egiteko balio duten poliuretano linealak ere garatu egin dira (spandex®, adibidez). Azken kasu horretaz luzeago mintzatzea merezi du.

Spandex®, lycra® edo elasthan® izeneko zuntz polimerikoa garatu zuen DuPont korporazioak 1959. urtean. Polimero lineal bat da, karbamato eta urea motako loturez osatua. Haren egituran bi monomero mota aurki daitezke. Alde batetik, zati malgua dugu, oxitetrametileno taldez osatua, zeinak zati zurrunarekin lotzen baitira, eta di(p-aminofenil)metil unitateez osatua. Zati zurrun horiek polimeroaren egitura lineala mantentzen duten bitartean, oximetileno zatiek, C-O loturak oso malguak direnez, malgutasuna ematen diote kate linealari. Gainera, urea eta karbamatoen arteko hidrogeno-lotura intramolekularrak, (edo bi karbamatoren artekoak) eratzen dira, eta bi molekula bata bestearen aurrean kokatzeko joera handia dago. Orduan, zuntza luzatzen dugunean, hidrogeno-lotura horiek apurtzen dira, baina tentsioa desagertzen denean hidrogeno-loturak berreskuratzen dira, eta hasierako forma eta luzera berreskuratzen dira. Lycra®-z egindako oihala luzatzean, ehuna berotzean, aipatutako hidrogeno-zubiak eratu eta apurtzen dira.

3.70. irudia. Spandex® osatutako zuntzen erabileraren adibidea.



3.71. irudia. Spandex® polimeroaren egitura, eratzen diren molekulen barruko hidrogeno loturen adibide bat.

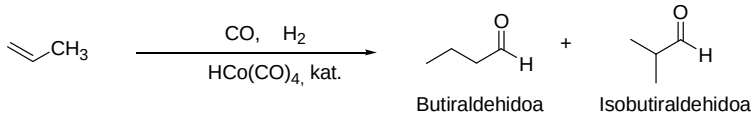
Egitura molekular hori daukan zuntza ezagutzen den elastikoenetariko bat da, zeren % 500-600 luzatu eta gero haren hasierako luzera berreskuratzen baitu inongo arazorik gabe.

4.5.- Butiraldehidoa eta *iso*-butiraldehidoa

Gogoratu behar da butiraldehidoa prestatzeko dagoeneko bide bat agertu dela testuan (ikusi 3.2 atala), azetaldehidotik hasita. Dena den, momentu horretan aipatzen zen hori antzinako metodoa zela eta gaur egun metodo askoz eraginkorrago bat dagoela produktu hori ekoizteko propilenotik hasita. Horixe izan da azetaldehidoaren ekoizpenaren beherakadaren beste arrazoia.

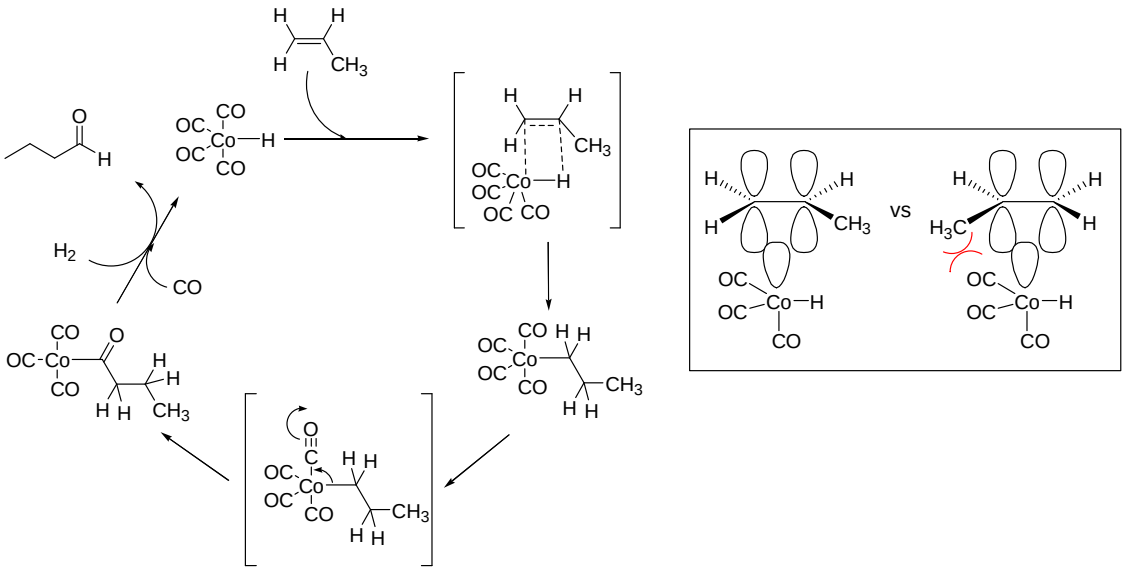
Butiraldehidoa eta isobutiraldehidoa propilenoaren hidroformilazioaren bidez prestatzen dira. Erreakzio hori beste kimikari alemaniar batek aurkitu zuen, 1938. urtean, II. Mundu Gerra hasi baino lehen. Erreakzio horretan olefina batek, kasu honetan propilenoak, karbono monoxidoarekin eta hidrogenoarekin erreakzionatzen du kobalto hidruro baten aurrean, eta hidrogeno eta formilo talde baten adizio formala gertatzen darik, hidroformilazioa alegia.

Propilenoaren hidroformilazioaren ondorioz bi erregioisomero era daitezke: *n*-butanala eta 2-metilpropanala, butiraldehidoa eta isobutiraldehidoa, hurrenez hurren.



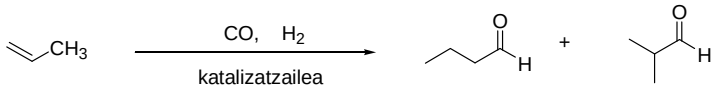
3.72. irudia. Propilenoaren hidroformilazioa

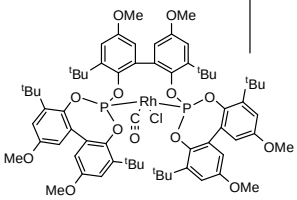
Erreakzio horren mekanismoa ere ezaguna da. Antzeko erreakzio bat dago, kimika organikoan oso erabilia dena: hidroborazioa, hain zuzen. Bihurketa horretan, lotura bikoitzaren gaineko Co-H loturaren adizio elektroizalea gertatzen da, alkil-Co konplexu bat eratzeko. Jarraian, konplexu horrek karbono monoxido molekula batekin lotu ondoren, transposizioa jasaten du, azilkobalto konplexu bat sortzeko. Transformazio hori hidroborazioan ere gerta daiteke erreakzioa CO-aren aurrean egiten denean. Amaitzeko eta ziklo katalitikoa ixteko hidrogenoak Co-C lotura apurtzen du; aldehidoa askatzen da, eta katalizatzailea berreskuratzen .



3.73. irudia. Propilenoaren hidroformilazioaren mekanismoa eta erregioselektibitatea azaltzen duen eredua

Erreakzioaren erregioselektibitatea hidroborazioarena bezalakoa da: metala, kobaltoa edo boroa, oztopo esteriko txikien daukan olefinaren karbonoaren gainean gehitzen da, hau da, ordezko gutxien daukan karbonoan, anti-Markovnikov produktua sortzeko. Beraz, erreakzioaren selektibitatea faktore esterikoen menpe dago. Kobaltoaren bidezko erreakzio horretan butiraldehido/isobutiraldehido selektibitatea 4:1 da, hidroborazioan baino apur bat baxuagoa, baina beste metalak erabiliz (esaterako, rodioa) eta metalaren gainean bolumen handiko estekatzaileak jarriz (trifenilfosfinak, adibidez), erreakzioren selektibitatea hobetu daiteke. Dena den, bi produktuak, butiraldehidoa eta isobutiraldehidoa, erabilgarriak eta probetxagarriak dira. Erreakzioaren nahasketatik destilazio arrunt baten bidez purifikatzen dira.



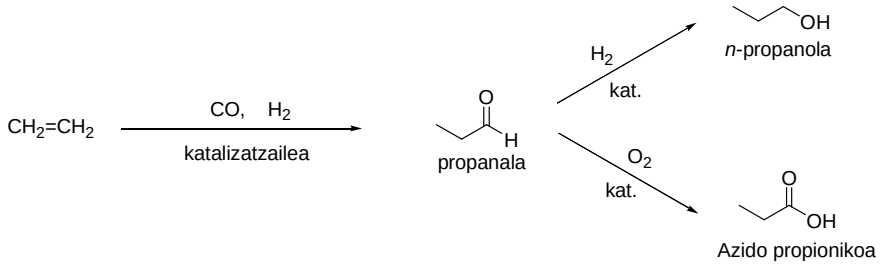
katalizatzailea	Butiraldehidoa	Isobutiraldehidoa
$HCo(CO)_3$	3.4	1
$HCo(CO)_2PPh_3$	5.7	1
$HRh(CO)_3$	1.3	1
$HRh(CO)(PPh_3)_3$	10	1
	50	1

3.74. irudia. Propilenoaren hidroformilazioaren erregioselektibitatea katalizatzailearen egituraren arabera

Butiraldehidoa erabiltzen da, batez ere, dagokion alkohola (hau da, *n*-butanola, lortzeko), karbonilo taldea hidrogenazio katalitikoaren bidez erreduzituz. Aurreko ataletan aipatu denez, *n*-butanolaren erabilera nagusia zenbait monomero azidoren *n*-butil esterrak eratzea da, gero dagozkien

polimeroak eratzeko. *n*-butanola disolbatzaile moduan ere erabiltzen da, adibidez, uretan oinarritutako margoetan. Gainera, maiz erabiltzen den kodisolbatzailea izaten da, konposatu apolarrak uretan errazago disolbatzeko. Isobutiraldehidoa arlo berberetan erabiltzen da.

Hidroformilazio-prozesu hori beste olefinetan ere aplikatzen da, dagokion aldehidoa lortzeko. Adibidez, etilenotik hasita, propanala lortzeko oso bide egokia sortzen da. Propionaldehidoa erreduzitzen da *n*-propanola lortzeko, edo oxidatzen da azido propionikoa ekoizteko. *n*-propanola erabiltzen da batez ere disolbatzaile moduan, inprimagailuen tonerretan tintak prestatzeko. *n*-propanola *n*-propil esterrak egiteko ere erabiltzen da, akrilatoak edo beste zenbait monomero lortzeko. Azido propionikoa janariaren kontserbatzaile moduan erabiltzen da, batez ere janari egosietan.



3.75. irudia. Etilenoaren hidroformilazioa propanala lortzeko bidea, eta horretatik eratutako produktu garrantzitsuenak

4.6.- Metil metakrilatoa

Metil metakrilato poli(metil metakrilato)aren monomeroa da; plexiglas® izen komertzialarekin ezagunagoa da. Plexiglas plastiko gardena eta zurruna da, ezaugarri optiko oso onak dauzkana. Horretaz gain, oso moldeagarria da, beira baino arinagoa eta askoz iraunkorragoa. Gainera, kristal hauskaitzak egiteko ere erabil daiteke.

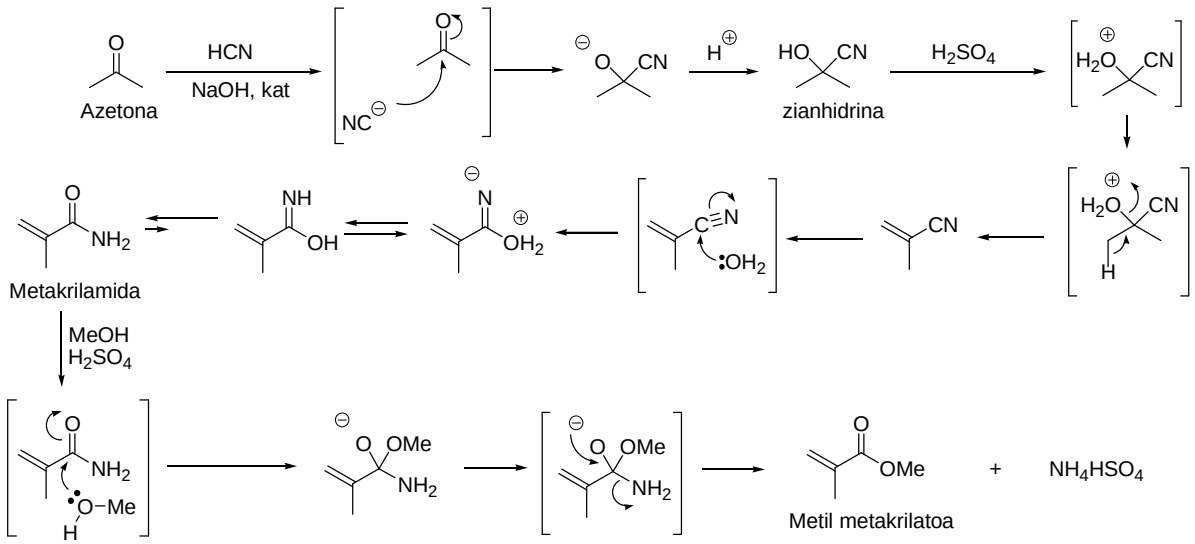
3.76. irudia. Plexiglas®-en erabileraren zenbait adibide

1936. urtean, Rohm and Haas korporazioak Dr. Donald Frederick kimikari gaztea plastiko berri baten inguruko teknologia ikastera bidali zuen Alemaniako Rohm AG korporaziora (Rohm and Haas enpresa amerikarra Alemaniako Rohm AG eta AEBko Haas corporation enpresak bat eginda sortua zen). Plastiko hori Plexiglas® zen, eta Frederick-ek plastiko horrekin egindako prozesuak oso ondo ikasi bazituen ere, ez zuen jakin alemaniarrek zeukaten plan militarren berririk. Izan ere, plastiko zurrun, moldeagarri, arin eta garden hori II. Mundu Gerran erabilitako hegazkinetako kabinak ekoizteko oso egokia zen. Ondorioz, amerikarrek beren kabuz ikasi behar izan zuten poli(metil metakrilato)arekin nola garatu teknologia eta erabilera militarra. Dena den, amerikar kimikari horrek plastiko horrek etorkizunerako zituen aukerak ikusi zituen, eta, nahiz eta garai horretan monomeroa prestatzeko prozesua oso garestia izan, haren korporazioko zuzendariak polimero hori ekoizteko planta berria eraikitzeko konbentzitu zituen. Iradokizuna oso egokia izan zen; izan ere, Amerikako Estatu Batuak II. Mundu Gerran sartu zirenean, 1944. urtean, plexiglas®-en salmentak 22 milioi dolarrekoak izan ziren. Gaur egun, poli(metil metakrilatoa)k plastiko erabilienetariko bat izaten jarraitzen du.

Metil metakrilatoa prestatzeko erabilitako prozesu berberaren bidez, azido metakrilikoaren beste zenbait ester presta daitezke, metanola erabili beharrean beste alkohol batez baliatuz. Ester horien erabilera ere xelebrea da

munduko historian. Izan ere, poli(alkil metakrilato) polimero batzuk oso ondo disolbatzen dira motorretako olioetan, eta olio horien jariakortasuna eta biskositate handiak mantenarazten dituzte tenperatura baxuetan. Errusiarrek polimero horiek Estalingradoko batailan erabili zituzten beren tankeetan. Hain tenperatura baxuetan alemaniar tankeak erabilezinak ziren, motorretako olioa izozten baitzen.

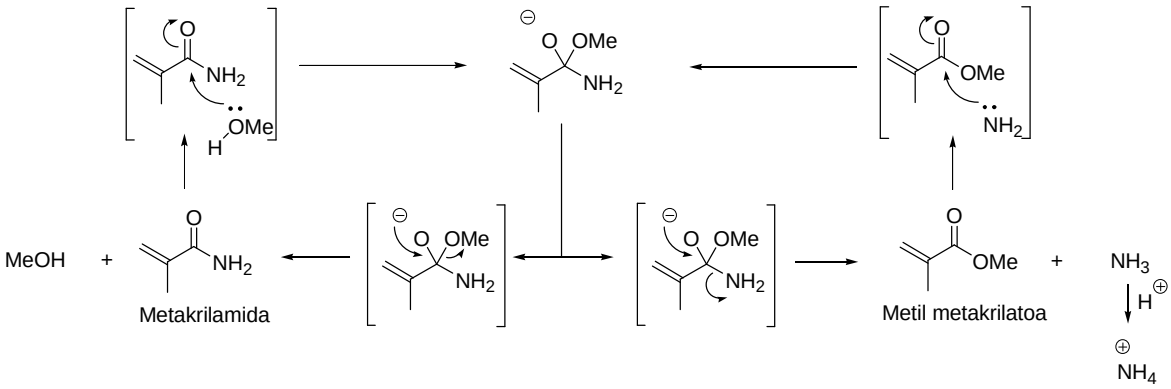
Poli(metil metakrilato)a metil metakrilatoaren gaineko polimerizazio erradikalarioa eginez prestatzen da (polietilenoa bezala). Monomeroa prestatzeko prozedura 1920. urtean garatu zen, eta gaur egun ez da ia aldatu, beste prozedura berrien aurrean oraindik konpetitiboa delako. Prozeduraren pauso garrantzitsuena azetonaren gaineko zianuroaren adizioaren bidezko zianhidrina baten eraketan datza. Zianuro anioia azido zianhidriko NaOH-aren kantitate katalitikoarekin tratatuz lortzen da. Jarraian, nitrilo funtzio taldearen hidrolisi azidoa gauzatzen da, dagokion amida eratzeko eta, era berean, azidoak katalizatutako deshidratazioaren bidez metakrilamida lortzeko. Amaitzeko, metakrilamida metanolarekin tratatzen da, eta metil metakrilatoa eratzen da.



3.77. irudia. Metil metakrilatoaren sintesia

Azken pauso hori aipatzea merezi du. Izan ere, prozesu osoan osatzen diren bitartekari guztiak orekan daude. Hau da, bitartekari tetrahedrikoan

amiduro taldeak talde ateragarri moduan jokatzen duenean, metil esterra osatzen da, eta bitartekari berberean, metoxilo taldea ateratzen denean, hasierako metakrilamida lortzen da. Oreka amidarantz desplazatuta dago, metanolaren azidotasuna amoniakoarena baino altuagoa delako. Egoera hori dela eta, erreakzioaren etekina oso txarra izango litzateke. Arazo hori konpontzeko erreakzioa inguru azidotan gauzatzen da. Kasu horretan, amiduro taldearen eliminazioaren ondorioz sortutako amoniakoa berehala protonatu egiten denez, amoniakorik ez dago eskuragarri erreakzioa atzera bueltatzeko. Hau da, erreakzioa itzulezin bihurtzen da, amaierako produktu bat, amoniakoa, bahituta geratzen delako.

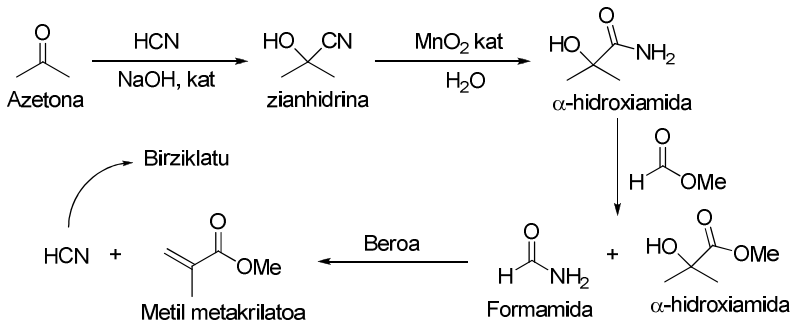


3.78. irudia. Metil metakrilatoaren sintesian gertatzen den azkeneko pausoaren mekanismoa

Prozesu hori nahiko sinplea da, erreakzioak gertatzeko substratuak, beroa, metanola eta azido sulfurikoa besterik ez da erabili behar, eta,, beraz, planta bat eraikitzea erraza izan daiteke. Dena den, sintesi horrek arazo ugari ditu. Lehenik eta behin, HCN oso gas pozoitsua da (alemaniarrek *Zyclon B* izenarekin erabili zuten II. Munduko Gerran). Bestalde, albo-produktu gisa ekoizten den amonio bisulfato hondakinaren tratamenduak oso garestiak dira, eta ez dago aprobetxatzeko biderik (ezin da ongarri moduan erabili, haren azidotasuna handiegia delako). Hala eta guztiz ere, prozesu hori gaur egun erabiltzen

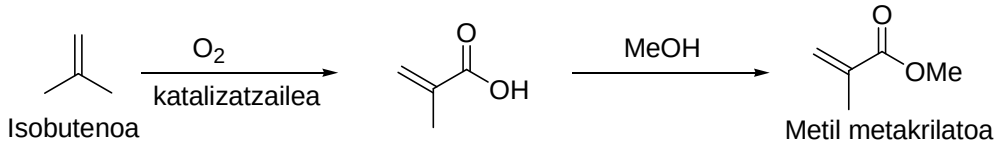
jarraitzen da, eraikitako plantak oraindik lehiakorrak direlako eta produktuak balio erantsi handia duelako.

Mitsubishi korporazio japoniarrak metil metakrilatoa ekoizteko beste bide bat garatu du, oso lehiakorra. Prozesu horren oinarria nitrogeno atomoen erabileran datza. Ohiko prozesuan, HCN-ak ekarritako nitrogeno atomoa amonio bisulfato moduan galtzen da. Prozesu berri horretan, amonioaren nitrogenoak berriro zianuro anioia berreskuratzeko prozedura bat garatu da, eta ez da eratzen tratatzeko hain zaila den amonio bisulfato hondakinik. Prozesu horretan, nitriloaren hidrolisia azido sulfurikoarekin egin beharrean, manganeso oxidoan oinarritutako katalizatzaile bati esker gauzatzen da. Baldintza horietan deshidratazioa ez da gertatzen, eta α-hidroxiamida bat lortzen da. Jarraian, amida metil ester bihurtzeko metil formiatoa erabiltzen da, helburu-produktua eta formamida eratzeko. Formamidaren tratamenduak tenperatura altuetan azido zianhidrikoa sorrarazten du. Beroketa-pauso horretan deshidratazioa ere gertatzen da, metil metakrilatoa lortzeko. Formamidaren eta HCN-aren arteko bihurketa hori entropia-aldaketak bizkortzen du, prozesuan bi molekula osatzen direlako (HCN eta ura, lehenengoa, gainera, oinarrizko egoeran gasa dena) likido-egoeran dagoen molekula bakar batetik (formamidatik) abiatuz; beraz, prozesua beroaren laguntzaz erraz gertatzen da.



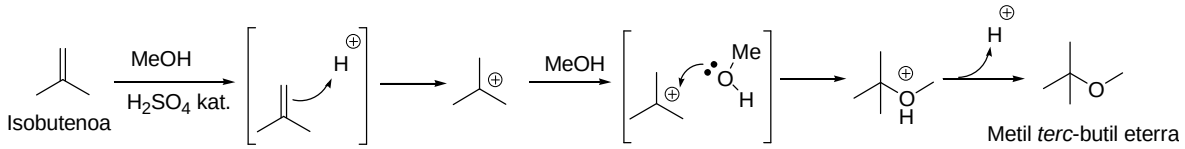
3.79. irudia. Mitsubishi korporazioaren metil metakrilatoaren sintesia.

Asashi korporazioak beste prozesu lehiakor bat garatu du. Horretan, isobutenotik hasita, oxidazio alilikoa gauzatzen da, azido metakrilikoa eratzeko, eta horren metanolarekin egindako esterifikazioak helburu-produktua ematen du.



3.80. irudia. Ashai korporazioaren metil metakrilatoaren sintesia

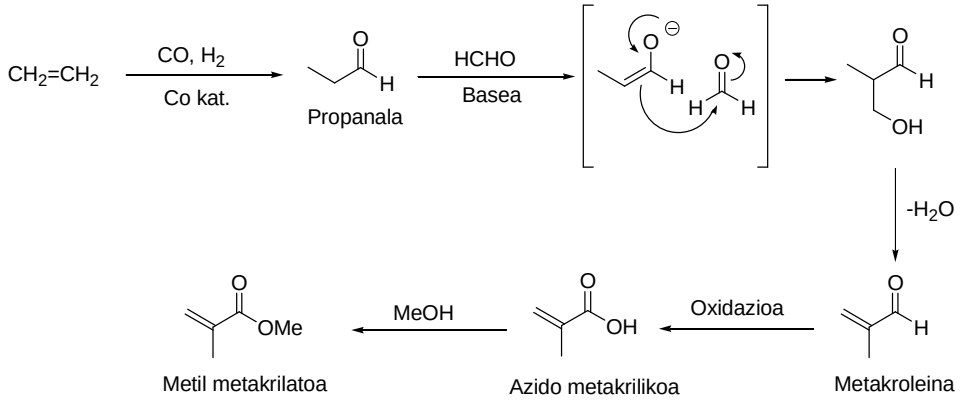
Prozesu horren arazo nagusia hasierako substratuan dago. Isobutenoa ekoizten da petrolioaren finketan baino oso kopuru txikiagotan. Gainera, isobutenoa MTBEa prestatzeko hasierako produktua da, eta MTBEaren beharrak handiak dira, berunik gabeko gasolinetan tetraetilberuna ordezten baitu. Dena den, azken urteetan MTBEaren erabilera gasolinen gehigarri moduan murriztu egin da ingurumen-arrazoiengatik. Izan ere, gasolindegiko biltegietatik ihes egin dezake, eta, urarekin ondo nahasten denez, kutsagarri arriskutsua izan daiteke.



3.81. irudia. MTBEaren sintesia

Amaitzeko, metil metakrilatoa prestatzeko azken prozesua aipatu behar da, BASF korporazioak garatutakoa, hain zuzen. Horretan, helburu-produktua etilenotik hasita prestatzen da; beraz, horixe izango da prozesu lehiakorrena. Etilenoaren gaineko hidroformilazioa gauzatuz propanala lortzen da, eta horretatik hasita erreakzio aldolikoa gertatzen da formaldehidoarekin, eta metakroleina eratzen da. Erreakzio aldoliko horrek ez dauka inolako selektibitate-arazorik, nahiz eta bi erreaktiboak aldehidoak izan, elektroizale moduan joka dezakeen bakarra formaldehidoa delako.

Amaitzeko, metakroleinaren oxidazioa egin behar da; aldehidoa denez, nahiko erraza da. Bukatzeko, horrela lortutako azido metakrilikoaren esterifikazioak metil metakrilatoa ematen du.



3.82. irudia. BASF korporazioaren metil metakrilatoaren sintesia

4. KAPITULUA

BENTZENOTIK LORTUTAKO PRODUKTUAK

1.- Bentzenoaren jatorria

2. Bentzenoaren alkilazioa. Ordezpen elektroizale aromatikoaren bidezko kumenoaren prestaketa

3. Kumenoaren erabilera. Fenol eta azetonaren ekoizpena

4. Fenolaren eta azetonaren arteko erreakzioa. Bisfeno A-ren prestaketa

5. Bisfenol A-ren erabilerak

5.1. Epoxi erretxinak

5.2. Polikarbonatoak

6. Nylonak

6.1. Nylon 6,6-ren lehengaiak

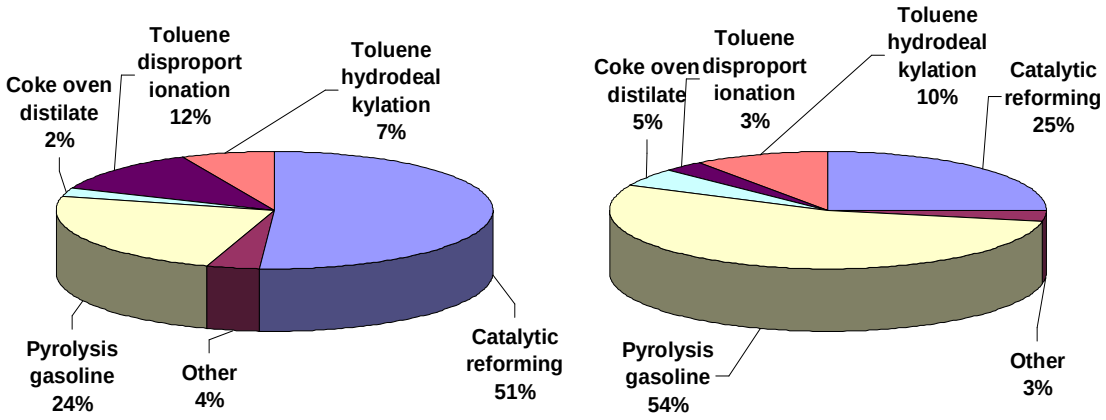
6.2. Nylon 6,6-ren ekoizpena

6.3. Nylon 6-ren prestaketa

---

1. BENTZENOAREN JATORRIA

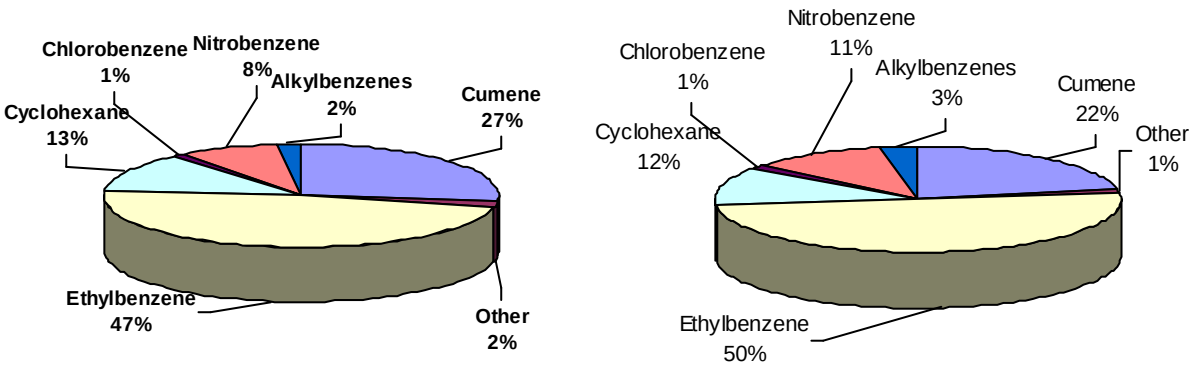
Lehenengo gaian aipatu den bezalaxe Amerikako Estatu Batuetan bentzeno gehiena naftaren *catalytic reforming* prozesuaren bidez ekoizten da. Prozesu horri esker, BTX izeneko nahasketa lortzen da, bentzenoz, toluenoz eta xilenoz osatuta dagoena. Beste aldetik, Europan eta Japonian, lurrunpeko *cracking*aren bidez lortutako gasolina pirolitikoa da bentzeno eta toluenoaren iturririk garrantzitsuena. Irudi hauetan ditugu bentzenoaren iturriak, AEBkoak eta Mendebaldeko Europakoak. Datuak 1999. urteari dagozkio.



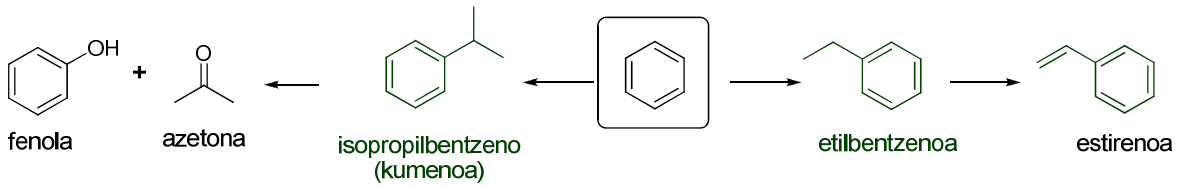
4.1. irudia. Bentzenoaren iturriak AEBn eta Mendebaldeko Europan

2. irudian bentzenoaren erabilera nagusiak ditugu, AEBkoak eta Mendebaldeko Europakoak. Irudian ikus daitekeenez, bi herrialdeetan bentzenoaren erabilera nagusia etilbentzenoa ekoiztea da, estirenoaren lehengaia dena; halaber, hura poliestirenoa prestatzeko erabiltzen den monomeroa da. Bigarren erabilera da propilenoarekiko erreakzioaren bidezko kumenoaren prestaketa. Hau da, bentzenoaren iturriak ez bezala, erabilerak ia berdinak dira herrialde guztietan. 3. irudian bentzenotik hasten diren prozesurik garrantzitsuenak ditugu: estirenoaren sintesia (poliestirenoaren monomeroa) eta

isopropilbentzenoaren prestaketa (fenol eta azetonaren lehengaia). Ondoko ataletan ikusiko ditugunak.



4.2. irudia. Bentzenoaren erabilera nagusiak AEBn eta Mendebaldeko Europan.

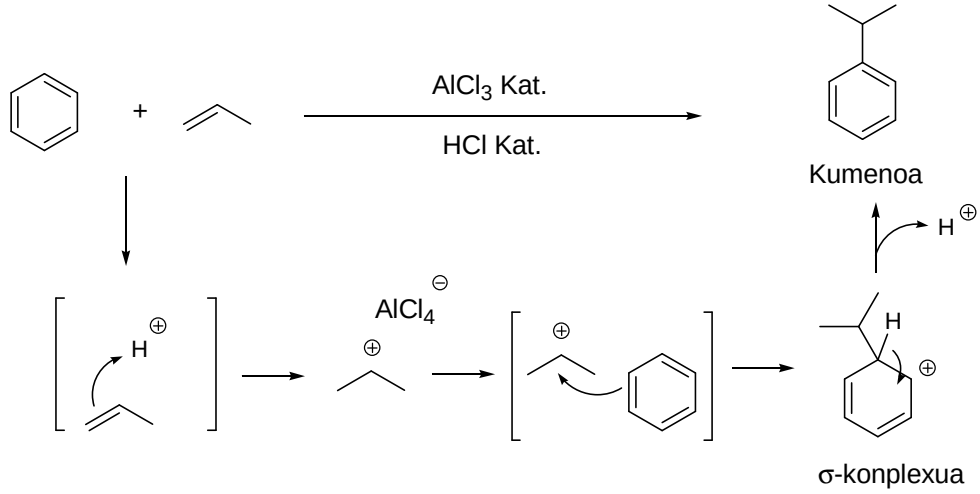


4.3. irudia. Bentzenoaren bi erabilera nagusiak

2. BENTZENOAREN ALKILAZIOA. ORDEZPEN ELEKTROIZALE AROMATIKOAREN BIDEZKO KUMENOAREN PRESTAKETA

Nahiz eta fenola lortzeko prozesu ugari ezagutzen diren, gehien erabiltzen dena kumenotik —hau da, isopropil bentzenotik— hasitakoa da. Kumenoa fenolaren eta azetonaren lehengaia da, eta bentzenoaren propilenoarekiko alkilazioaren bidez lortzen da. Hau da, kumenoa lortzeko bentzenoaren Friedel-Crafts alkilazioa gauzatzen da. Laborategian egiten den bezala, prozesu industrialean erreakzioa katalizatzeko azidoak erabiltzen dira. 4. irudian ikus daitekeenez, mekanismoa olefinaren protonazioarekin hasten da. Horren ondorioz, bitartekari karbokationikoa eratzen da. Bigarren etapan, bentzenoak nukleozale moduan

jokatzen du, eta lehenengo etapan eratutako elektroizaleari —hau da, karbokatioari— erasotzen dio. Etapa horretan erresonantziaz egonkortuta dagoen σ-konplexua eratzen da. Bukatzeko, protoi bat galduz aromatikotasuna berreskuratzen da, eta kumenoa lortzen.



4.4. irudia. Friedel-Crafts erreakzioaren bidezko kumenoaren prestaketa

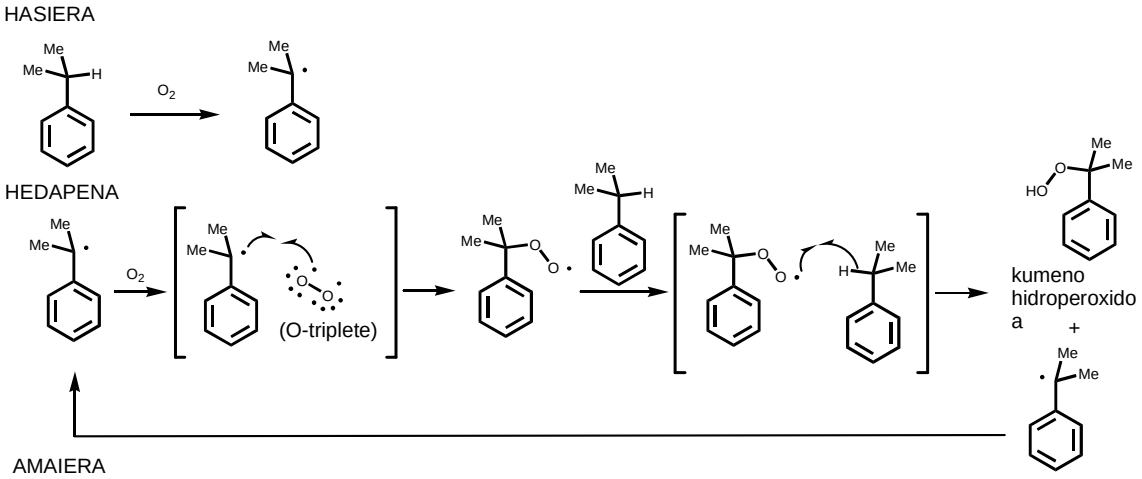
Prozesu horren arazorik larriena polialkilazioetan aurkitzen dugu, zeren, alkil taldea emailea denez, kumenoa bentzenoa baino erreaktiboagoa baita. Hori konpontzeko, bentzenoa sobran erabiltzen da.

Beste aldetik, aipatzekoa da gaur egun, korrosiboa eta toxikoa den $AlCl_3$-a erabili beharrean, erreakzio honetarako disenatutako zeolita bereziak erabiltzen direla katalizatzaile moduan.

3. KUMENOAREN ERABILERA: FENOLAREN ETA AZETONAREN EKOIZPENA

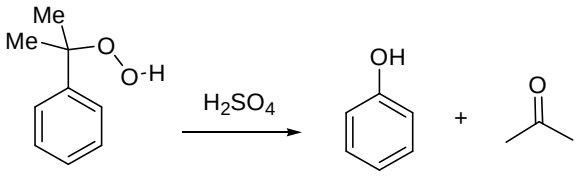
Esan bezala, bentzenotik lortutako kumenoa, fenol eta azetonaren ekoizpenean erabiltzen da. Bihurketa hori kumenoaren oxidazioarekin hasten da, eta kumenoaren hidroperoxidoa lortzen da. Horretarako airean dagoen oxigenoa erabiltzen da, base urtsu baten aurrean. Horretaz gain, kumenoa uretan disolbaezina denez, emultsio-eragilea erabili ohi da sakabanatzen laguntzeko.

Irudian ikus daitekeenez, etapa horrek mekanismo erradikalarioari jarraitzen dio, kate-erreakzioa izanik. Orain arte ikusitako kate-erreakzio guztiek bezalaxe, honek ere hiru etapa inplikatzen ditu: hasiera, hedapena, eta amaiera.



4.5. irudia. Kumeno hidroperoxidoaren prestaketa. Fenol eta azetonaren ekoizpeneko lehenengo pausoa

Eskala handian, prozesuaren azken pausoan erreaktorean sortutako kumeno hidroperoxidoaren kontzentrazioa maximoa denean, azido sulfurikoa botatzen da helburu-produktuak (fenola eta azetona, hain zuzen) sortzeko.



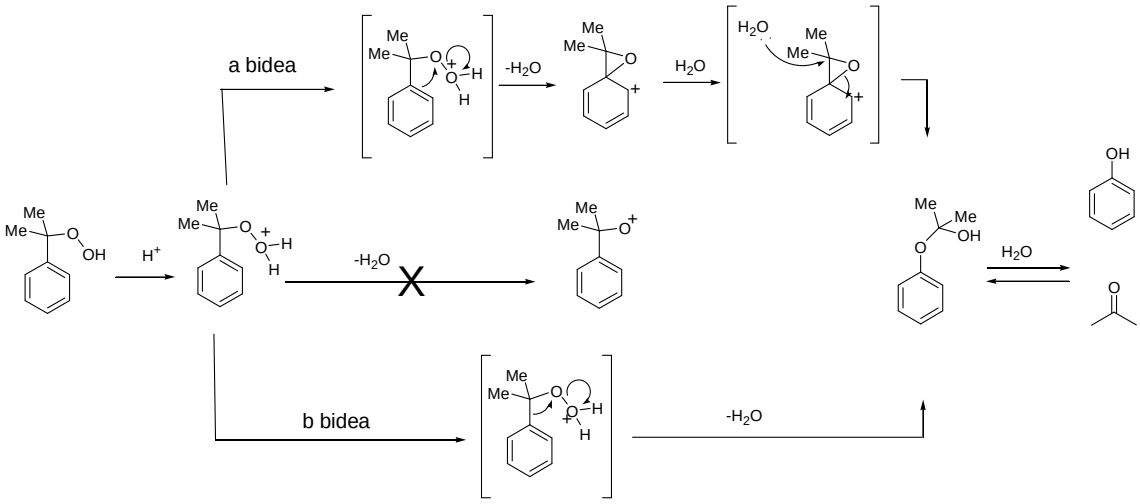
4.6. irudia. Kumeno hidroperoxidoa azido sulfurikoarekin tratatuz fenola eta azetona lortzen dira

Baina, zein da bihurketa horren mekanismoa? Lehenengo etapan, inguru azidotan kumeno hidroperoxidoa protonatu egiten da; horren ondorioz, sortutako

bitartekariak, O-O loturaren ahultasuna kontuan izanda, ura galtzeko joera daukala pentsa genezake. Dena den, entropiaren ikuspuntutik uraren galera oso ona bada ere, eratuko litzatekeen bitartekariaren ezegonkortasunak adierazten du erreakzioa ez dela zuzenki gertatzen. Beste era batean esanda, uraren galera zuzena entalpiaren ikuspuntutik, ez da batere onuragarri. Hori dela eta, uraren askapena azaltzeko hain ezegonkorra den bitartekaria inplikatzen ez duten bi aukera proposatu dira. Dena den, mekanismoa ez da ziurtasun osoz ezagutzen.

4.7. irudian ikus daitekeen moduan, proposatutako lehenengo aukeran, eraztun aromatikoak berak, nukleozale moduan jokatuz, uraren galera bizkortzen du, eta konposatu espiranikoa bitartekari moduan sortzen da. Dena den, alde batetik, galdutako aromatikotasunagatik eta, beste aldetik, hiru aldeko zikloaren tentsioagatik aipatutako bitartekari espiranikoa ez da batere egonkorra.

Proposatutako bigarren mekanismoak, (4.7. irudian b bidea) uraren galera azaltzeko berrantolaketa sigmatropikoa proposatzen du. Horrela, lehenengo proposamenean ez bezala, aromatikotasuna ez da galtzen.



4.7. irudia. Fenolaren eta azetonaren lorpena azaltzeko aukerak

Edozein kasutan, lortzen den konposatua hemiazetala da, inguru azidotan fenolarekin eta azetonarekin orekan dagoena. Prozesu industrialean, helburu-produktu puruak eskuratzeko destilazio bat egiten da. Horren bidez, bi konposatuak purifikatzeaz gain, Le Chatelier printzipioak dioen moduan, oreka desplazatzea ere lortzen da; ondorioz, fenol eta azetonaren proportzioak eta etekinak handitzen dira.

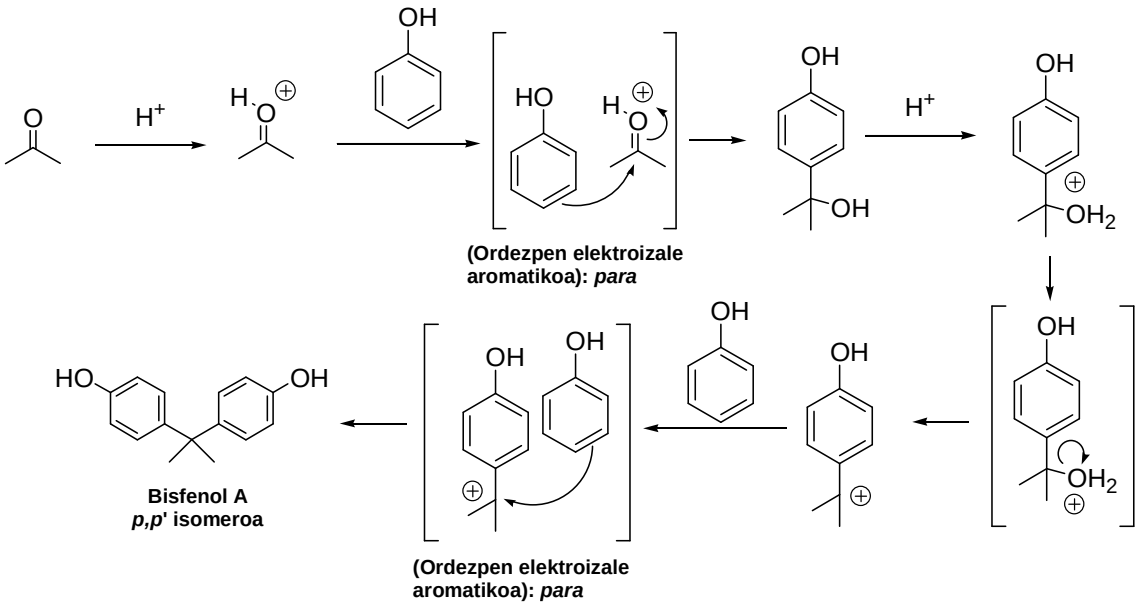
4. FENOLAREN ETA AZETONAREN ARTEKO ERREAKZIOA: BISFENOL A-REN PRESTAKETA

Azetonak, konposatu karboniliko guztiek bezalaxe, elektroizale moduan jokatzen du; hau da, elektroi-aberatsak diren konposatuekin erreakzionatzen du. Erreakzio horretan, katalizatzaile azidoa erabili ohi da, protonazioaren ondorioz, azetonaren elektroizaletasuna handitu egiten baita eta erreakzioa bizkortu. Kasu horretan, fenolak nukleozale moduan jokatzen du; hau da, ordezpen elektroizale aromatikoaren mekanismoari jarraitzen dion beste erreakzio bat da. Dakigunez, fenol taldea elektroi-emailea eta, ondorioz, aktibatzailea izateaz gain, *orto* eta *para* zuzentzailea ere bada. Hau da, sartzen den taldea OH taldearekiko *orto* eta *para* posizioetan kokatzen da (ikusi 8. irudia 8; *orto* isomeroa soilik marraztu da, eskema asko ez nahasteko).

Jarraian, karbono bentzilikoarekin lotuta dagoen hidroxilo taldea protonatu egiten da, eta hurrengo etapan uraren galera gertatzen da. Sortutako karbokatioiaren egonkortasun handiak azken etapa bizkortzen du, zeren eta, karbokatioi bentzilikoa izateaz gain, *para* posizioan dagoen hidroxiloak ere karga positiboa egonkortzen baitu erresonantziaz.

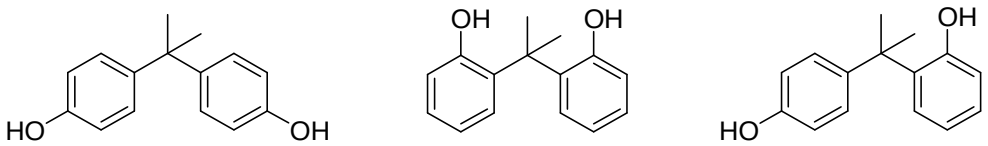
Puntu horretan berriz ere karbokatioi bat dugu, elektroizale moduan parte har dezakeena, elektroi-aberatsa den fenolaren aurrean. Hau da, berriz ere, ordezpen elektroizale aromatikoa gertatzen da. Lehen aipatu den moduan,

hidroxilo talde funtzionala *orto* eta *para* zuzentzailea denez, bi isomero mota era daitezke. (Berriro ere, mekanismoaren irudian isomerorik garrantzitsuena adierazi da).



4.8. irudia. Bisfenol A-ren prestaketaren mekanismoa

4.9. Irudian prozesu horretan eratzen diren hiru isomeroen egiturak ditugu. Dena den, polikarbonatoak eta epoxi erretxinak prestatzeko, konposatu horren erabilera nagusiak, erabiltzen den isomero bakarra bisfenol A da, hau da, eraztun aromatikoetan ordezkoak elkarrekiko *para* posizioetan kokatuta dituena. Ondorioz, geroago erabiliko den isomero bakarra isolatu behar dugu. Horretarako, isomeroen disolbagarritasuna eta urtze-puntuak desberdinak direnez, birkristalizazioa egiten da.



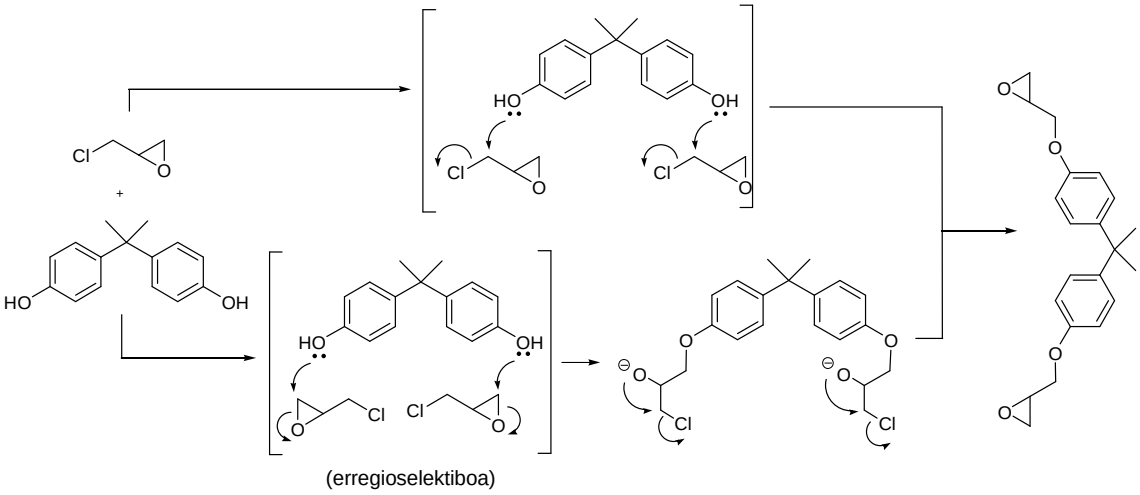
4.9. irudia. Bisfenol A-ren prestaketan eratzen diren 3 isomeroak

5. BISFENOL A KONPOSATUAREN ERABILERAK

5.1. Epoxi erretxinak

Ondoko irudian bisfenol A-ren eta epiklorhidrinaren arteko erreakzioa agertzen da. Epiklorhidrinak bi funtzio-talde dauzka, biak elektroizale onak. Alde batetik, hiru aldeko eraztuna eta, beste aldetik, bi atomoen elektronegatibotasun desberdinen ondorioz polarizatuta dagoen C-Cl lotura. Hori dela eta, nukleozaleak, kasu honetan fenolak, aipatutako bi talde funtzionalekin erreakziona dezake. Fenolak zuzenean kloruroa desplazatuko balu, SN2 mekanismoari jarraituz, ez litzateke egongo bitartekaririk eta etapa bakar batean produktua lortuko litzateke.

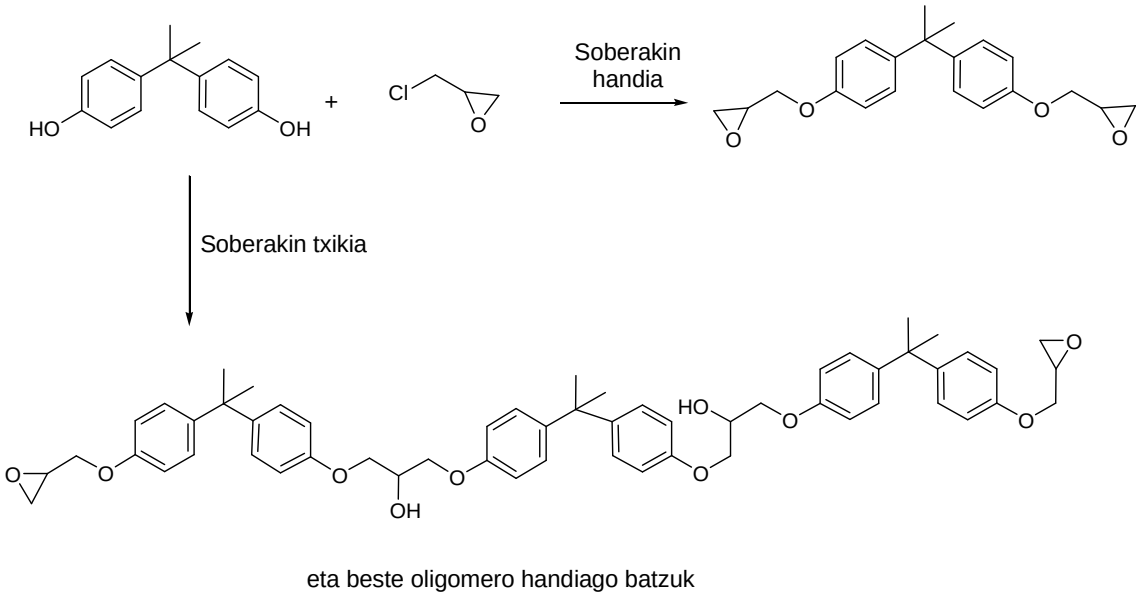
Fenolak hiru aldeko zikloarekin erreakzionatuko balu, ordea, bi etapatan gertatuko litzateke eta, hala, bitartekari bat egongo litzateke inplikatuta, zikloaren irekieraren ondorioz sortutakoa eta oxigenoak negatiboki kargatuta dauzkana. Kasu horretan, oxigeno horiek kloruroen irteeraren bizkortzearen arduradunak izango lirateke, hiru aldeko zikloak berriz ere eratzeko. Aipatzekoa da bigarren erreakzio hori erregioselektiboki gertatuko litzatekeela, fenolaren erasoa eragozpen esteriko txikiena daukan karbonoan soilik gertatzen delako.



4.10. irudia. Bisfenol A-ren eta epiklorhidrinaren arteko erreakzioa azaltzeko posibleak diren bi mekanismoak

Ikuspuntu praktikotik ikusita, berdin da zein den jarraitutako mekanismoa, 10. irudian ikus daitekeenez, bi bideetan produktu bera eratzen delako. Produktu hori, epiklorhidrinaren eta bisfenol A-ren arteko erreakzioaren ondorioz sortzen dena, epoxi erretxinak prestatzeko lehenengo osagaia da.

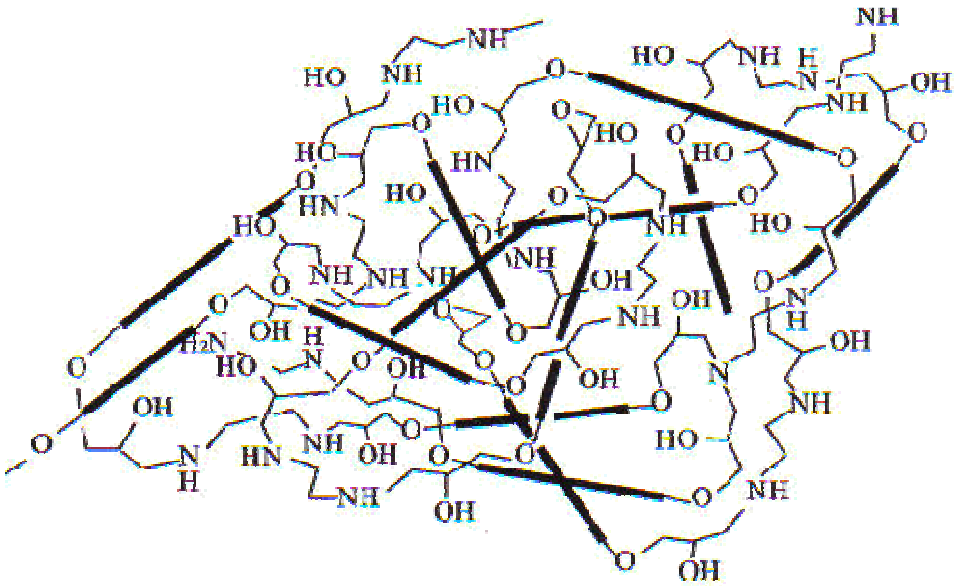
Dena den, prozesu industrialean erabilitako epiklorhidrina eta bisfenol A kantitateak ez dira ekimolekularrak; eskuarki epiklorhidrina sobran botatzen da. Hemen bi aukera agertzen dira, 4.11. irudian ageri denez. Epiklorhidrinaren soberakina oso handia denean bisfenol A konposatuaren hidroxilo bakoitzak epiklorhidrina molekula batekin erreakzionatzen du, eta lehen azaldutako produktua eratzen da. Epiklorhidrinaren soberakina txikia denean, aldiz, oligomeroak sortzen dira, fenol talde batzuek zuzenean epiklorhidrinarekin erreakzionatu beharrean, erreakzioaren ondorioz sortutako produktuarekin erreakzionatzen dutelako.



4.11. irudia. Bisfenol A-ren eta epiklorhidrinaren arteko erreakzioaren ondorioz sortutako produktuak epiklorhidrinaren soberakinaren arabera.

5.1.1.- Epoxi erretxinen curing *izeneko prozesua*

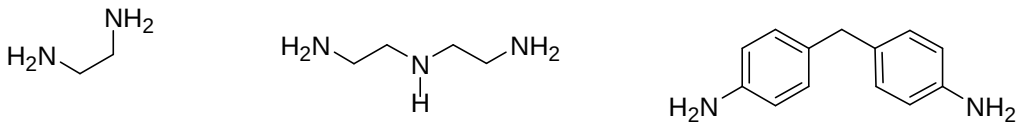
4.12. Irudiak talde funtzional eta lotura kimikoen mordoiloa erakusten du. Hori da, hain zuzen, epoxi erretxinaren egitura, oso substantzia sendo eta itsasgarria. Material gehienak epoxi erretxinekin bikain itsasten dira; ondorioz, gaur egun erretxinak erabiltzen dira bai itsasgarri moduan, bai gainazalak (adibidez, metalak) estaltzeko korrosioak jo ez ditzan. Are gehiago, epoxi erretxinak beira edo karbono-zuntzarekin bizkortzen direnean, oso gogorra baina malgua den materiala lortzen da.



4.12. irudia. Epoxi erretxina baten egitura

Baina, nola lortzen da hain konplexua dirudien egitura hori? Epoxi erretxinak prestatzeko behar diren bi osagaiak bananduta saltzen dira, eta babestu edo itsatsi nahi dugun gainazalean aplikatu baino lehen, aipatutako osagaiak nahasten dira

Lehenengo osagaia 11. irudian agertzen diren produktuetariko bat da, hau da, epiklorhidrina eta bisfenol A konposatuen arteko erreazkzioaren ondoiroz sortutakoa. Eta bigarrena, *curing*-agentea izenekoa, bi funtzio talde nukleozale dauzkan konposatu bat da, eskuarki diamina bat. 13. irudian gehien erabiltzen diren *curing*-agenteak daude.



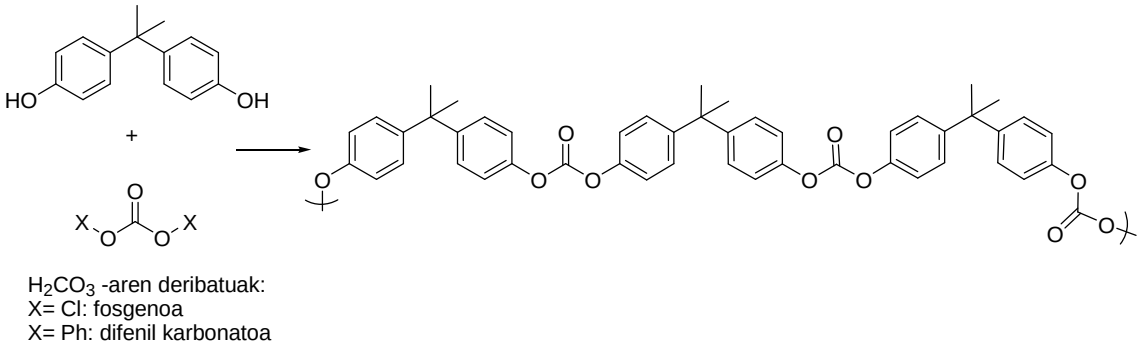
4.13. irudia. *Curing*-agente moduan gehien erabiltzen diren diaminak

Bi osagaiak nahastean, biak difuntzionalak direnez, polimero gurutzatua lortzen da, 12. irudian dagoena bezalakoa.

5.2. Polikarbonatoak

Aurreko atalean, bisfenol A epoxi erretxinak ekoizteko erabiltzen dela ikusi dugu. Orain konposatu horren beste erabilera industriala ikasiko dugu, polikarbonato erretxinen prestaketa, hain zuzen. Hasteko, polikarbonatoak material zoragarriak direla esan behar da. Alde batetik, metalak ordezteko diseinatuta daude, baina, haien ezaugarri optikoak kontuan hartuta, beira ere ordeztu dezakete. Esaterako, telebistaren *faceplate*a polikarbonatoz eginda dago, baita autobusen edo trenen leihoak ere. Dena den, polietileno edo polipropilenoarekin konparatzen ditugunean, polikarbonatoak oso garestiak dira material horiek lortzeko egin behar diren prozesu kimikoak askoz zailagoak direlako.

4.14. irudian polikarbonatoen egitura dago. Material horien katean bisfenol A-ren unitateak elkarrekin lotuta daude karbonilo baten bidez, eta lotura hori, karbonatoa, azido karbonikoaren esterra da, uretan CO_2-a disolbatzen denean eratzen den H_2CO_3 azidoaren esterra, hain zuzen.



H_2CO_3 -aren deribatuak:
X= Cl: fosgenoa
X= Ph: difenil karbonatoa

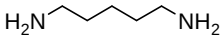
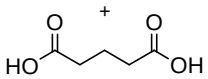
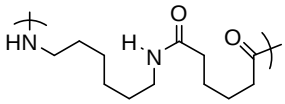
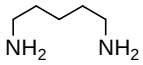
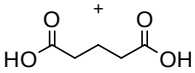
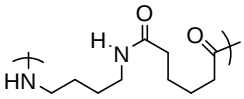
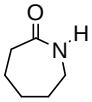
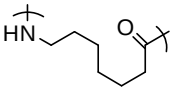
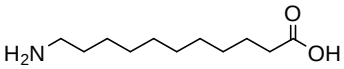
4.14. irudia. Polikarbonatoen egitura

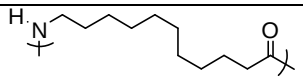
H_2CO_3 azidoaren deribatu kloratuari fosgeno esaten zaio. Ikuspuntu kimikotik erreakzio hori bizkortzeko oso egokia da molekula hori, C-Cl lotura oso erraz apurtzen delako, eta kloro atomoa, elektroi lotzaileak dituenez, kloruro bihurtzen da, zeina negatiboki kargatuta baitago eta talde-ateragarri ona baita. Kontuan hartu behar da, kloruroa oso anioi egonkorra dela; izan ere, azido sendoaren base konjugatua da, HCl-arena. Beste era batean esanda, kloruroa, bere egonkortasuna dela-eta, oso talde ateragarri ona da. Hala ere, I. Mundu Gerran Alemaniak gas pozoitsu moduan erabiltzen zuela kontuan hartuta, molekula horren erabilera, industria kimikoan, baztertuta geratu da. Gas horren eragin kaltegarria eta eraginkortasun kimikoa ezaugarri berberean oinarritzen dira, bere erreaktibotasunean hain zuzen ere. Pozoi moduan jokatzen duenean, biktimaren arnasa-aparatuan dauden funtzio taldeekin erreakzionatzen du. Hori dela eta, gaur egun, difenil karbonatoa erabiltzen da fosgenoaren ordezko moduan.

6. NYLONAK

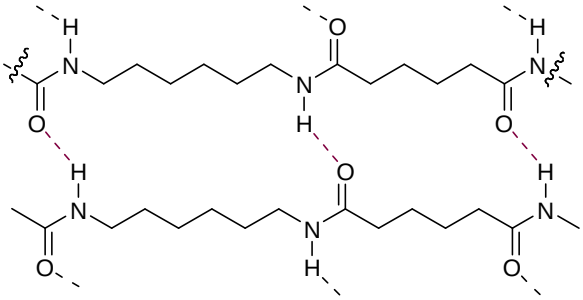
Poliamidak polimero batzuk dira, azido karboxilikoaren eta aminaren arteko erreakzioaren bidez lortzen direnak. Taula honetan, zenbait poliamida ditugu, bakoitza dagokion monomero eta urtze-puntuarekin batera. Aipatzekoa da, azken datu hori oso garrantzitsua dela, zuntza lortzeko polimeroa manipula edo molda daitekeen tenperatura minimoa delako.

4.1. taula. Zenbait poliamida eta dagozkion datuak

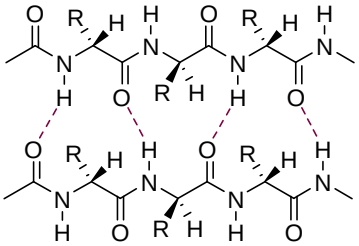
Monomeroak	Polimeroak	Urtze-puntua
 Hexametilendiamina +  Az. adipikoa	 Nylon 6,6	265°C
 Tetrametilendiamina +  Az. adipikoa	 Nylon 4,6	283-319°C
 Kaprolaktama	 Nylon 6	230°C
 Az. 11-aminoundekanoikoa		188°C

	 Nylon 11	

Amida funtzio taldeak, proteinetan ere agertzen dena, ezaugarri bereziak ematen dizkie polimero hauei. 15. irudian ikus daitekeen bezala, hidrogeno-zubiak eratzen dira molekulen artean, zuntzak elkarrekin lotuta mantentzen dituztenak. Polimero natural batean ere hala gertatzen da, zetan, hain zuzen ere. Hau da, nylonak zetaren analogoak dira.



Nylon 6,6



Zeta naturaleko fibroina

4.15. irudia. Poliamidan eta zetan dauden hidrogeno-zubiak

6.1.- Nylon 6,6-ren lehengaiak

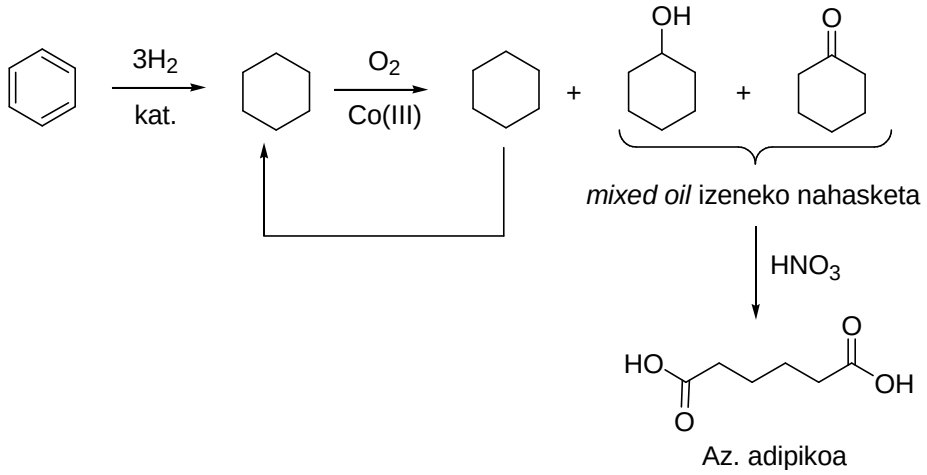
Lehenengo galdera da: zer adierazten dute *nylon* hitzarekin agertzen diren zenbakiek? Zenbaki horiek karbonoen kopurua adierazten dute, lehenengoak diaminan, eta bigarrenak diazidoan. Beraz, nylon 6,6 poliamidan, monomero bakoitzean 6 karbono ditugunez, hexametilendiamina eta azido hexanodioikoa, edo azido adipikoa, izango dira lehengaiak.

Baina zein da monomero horien lehengaia? Zein da 6 karbonoko industrian erabilitako lehengai garrantzitsuena? Bentzenoa. Hau da, bai hexametilendiamina, bai azido adipikoa, bentzenotik abiatuta sintetiza daitezke.

6.1.1.-. Azido adipikoaren ekoizpena bentzenotik hasita

Diazido hori bentzenotik abiatuta lortzeko egin behar den lehenengo pausoa hidrogenazioa da. Horretarako, trantsizio-metal bat, gehienetan nikela, erabiltzen da hidrogenoaren presiopean. Aromatikotasunak bentzenoari ematen dion egonkortasuna dela eta, erreakzioa oso endotermikoa izan ohi da. Jarraian, ziklohexanoa oxidatzen da Co(III) gatzak erabiliz. Kontuan hartu behar da ziklohexanoa oso substratu ona dela, karbono guztiak baliokideak direnez, beste isomerorik eratzeko aukerarik ez dagoelako. Oxidazio horretan nahasketa bat lortzen da, industrian *mixed oil* deitua eta ziklohexanolaz eta ziklohexanonaz osatuta dagoena. Dena den, erreakzio horren bihurketa oso txikia izaten da; hau da, *mixed oil* nahasketarekin batera erreakzionatu gabeko ziklohexanoa berreskuratzen da. Ondorioz, destilazio sinple baten bidez banatzen dira, alde batetik ziklohexanoa, beste oxidazio baten birziklatzen dena, eta, beste aldetik, alkoholaren eta zetonaren nahasketa.

Ondoren, beste oxidazio bat gauzatzen da, kasu honetan azido nitrikoak bultzatuta. Horrek sei aldeko zikloa irekitzen du, eta azido adipikoa lortzen da. Aipatzekoa da historian zehar erreakzio hori ez dela aldatu; izan ere, industriak hirurogei urte darama erabiltzen aldaketarik egin gabe, bihurketaren eraginkortasuna ezin hobea izateagatik.

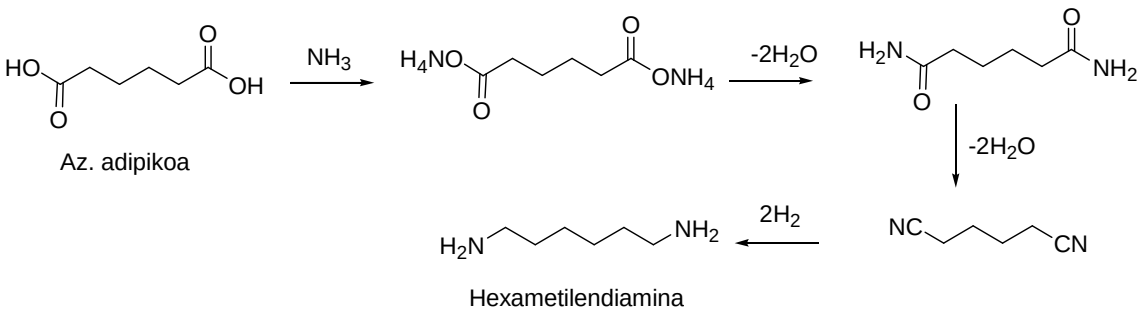


4.16. irudia. Azido adipikoaren ekoizpena bentzenotik abiatuta

6.1.2.- Hexametilendiaminaren prestaketa azido adipikotik hasita

Lehenengo eta behin aipatzekoa da, azido adipikoaren ekoizpena ez bezalaxe, hexametilendiaminaren prestaketak historian zehar aldaketa asko jasan duela.

4.17. irudian DuPont korporazioak proposatu zuen lehenengo metodoa dugu azido adipikotik hasitakoa. Kasu horretan, lehengo erreakzioan azido funtzio taldeek amoniakoarekin erreakzionatzen zuten, amonio gatzak eratzeko. Horiek berotzean ura galtzen zuten, eta, ondorioz, diamida lortzen zen, berriro ere, beroketari esker, ura galtzen zuena. Horrela lortutako dinitriloaren erredukzio katalitikoaren bidez helburu-konposatua lortzen zen, hexametilendiamina hain zuzen ere.

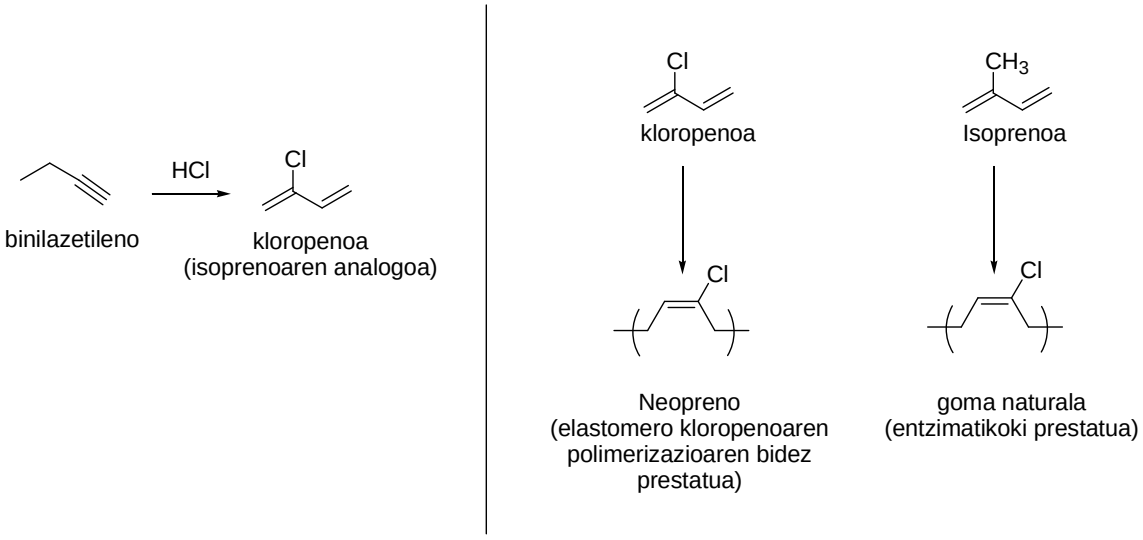


4.17. irudia. DuPont korporazioak proposatutako hexametilendiaminaren prestaketa azido adipikotik abiatuta

Metodologia hori oso erraza dela ematen badu ere, industriari begira ez da batere eraginkorra, batez ere etapa asko edukitzeagatik. Hori dela eta, hexametilendiamina ekoizteko beste bide bat garatu zen, ondoko atalean ikusiko dugunez.

6.1.3. HMDA-ren prestaketa 1,3-butadienotik hasita. Neoprenoaren aurkikuntza

Nahiz eta 1,3-butadienotik abiatuta hexametilendiamina prestatzeko aukera asko egon, bakarra da industriaren ikuspuntutik eraginkorra. Metodologia hori ere, DuPont korporazioan lan egiten zuten kimikariek garatu zuten. Aipatzekoa da nola bururatu zitzaien, aurkikuntza hau ustekabekoa izan zelako. Kimikari horiek goma naturalaren analogoak bilatzen ari zirela aurkitu zuten binilazetilenoak azido klohidrikoarekin erreakzionatzen zuenean, kloroprenoa —hau da, 2-kloro-1,3-butadienoa— lortzen zela, isoprenoaren analogoa. Horretaz gain, DuPont korporazioaren kimikariek kloropenoaren polimerizazioa gerta zitekeela aurkitu zuten, eta material elastomerikoa lortzen zela, neoprenoa izenekoa.

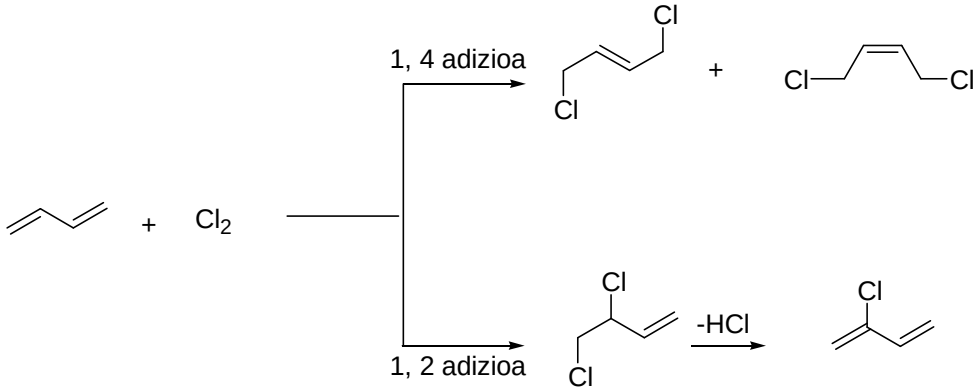


4.18. irudia. Kloropenoaren prestaketa eta polimerizazioa.

Neoprenoak ez du balio pneumatikoak ekoizteko, elastomero horren malgutasuna, goma naturalarenarekin konparatuta, oso txikia delako. Hala ere, polimero elastomeriko horrek badu oso garrantzitsua den abantaila bat:

airearekiko eta batez ere ozonoarekiko geldotasuna hain zuzen, goma naturalaren arazorik nagusia zena. Neoprenoaren garrantzia kontuan izanda, polimero hori ekoizteko behar den monomeroaren interesak ere gora egin zuen. Dena den, lehen aipatu dugun klopropenoa prestatzeko garatu zen binilazetilenotik hasitako metodologia baztertu egin zen, eta beste metodo berri bat erabiltzen hasi zen, abantaila handia zeukana: metodo hau erabiliz, hexametilendiamina ere ekoitz zitekeen.

Aukera horrek, 4.19. irudian dagoen bezala, zuzenean petroliotik lortutako 1,3-butadienoa erabiltzen zuen substratu moduan. Hori kloroarekin tratatzean bi produktu mota sor daitezke, 1,2- eta 1,4-adizioen ondorioz sortutakoak hain zuzen. Prozesu industrialean biak ekoizten dira, % 36ko eta % 60ko proportzioetan hurrenez hurren.



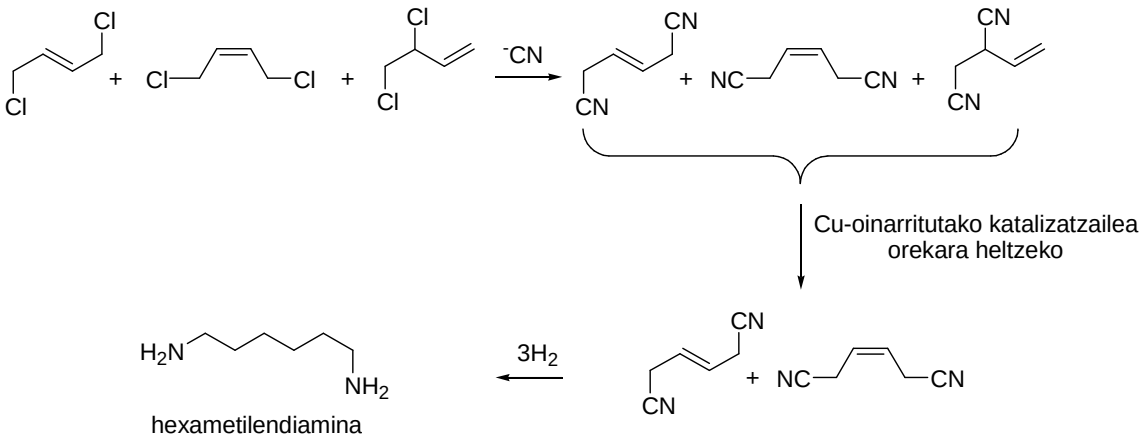
4.19. irudia. 1,4-butadienoaren gaieneko kloroaren adizioak

Hemen dugu erreaktibotasun kimikoaren oso garrantzitsua den kontzeptua. Erreakzio batean produktu bat baino gehiago sor daitezkeenean, azkarrena, hau da aktibazio-energiarik txikiena daukana, egonkorrena ez izatea gerta daiteke. Azkarrena eratzen denean, erreakzioa kontrol zinetikopean gertatzen dela esaten da, egonkorrena sortzen denean, aldiz, kontrol termodinamikopean.

1,3-butadienoaren gaineko kloroaren 1,4-adizioak bi alkeno ordeztuenak eta, beraz, egonkorrenak sorrarazten ditu; horiek elkarren diastereoisomeroak dira,

eta hexametilendiamina ekoizteko erabiltzen dira. 1,2-adizioaren bidez, ordea, ezegonkorrena eratzen da, amaierako alkenoa delako. Azken horrek klorhidrikoaren galeraren bidez kloropenoa (neoprenoaren monomeroa) ematen du.

Baina nola lortzen da hexametilendiamina isomeroen nahasketatik hasita? Lehenengo pausoan, zianuroak, nukleozale gogorra denak, kloroak desplazatzen ditu isomero guztietan, hau da, 3,4-dikloro-1-butenoan eta 1,4-dikloro-2-butenoan. Ordezpen horien ondorioz, 4.20. irudian dauden konposatu guztiak eratzen dira: 3,4-diziano-1-buteno eta 1,4-diziano-2-butenoaren *cis* eta *trans* diastereoisomeroak. Prozesu industrialean, jarraian, kobrezko katalizatzaile bat erabiltzen da, erreakzioa orekara hel dadin, eta, ondorioz, kontrol termodinamikoko produktuak lortzeko, hau da alkeno ordeztuenak. Geroago, bi diastereoisomeroen nahasketa hidrogenoarekin tratatzen da. Horrela bai lotura bikoitzak bai nitrilo funtzio taldeak hidrogenatzea lortzen denez, hexametilendiamina da lortzen den produktu bakarra.



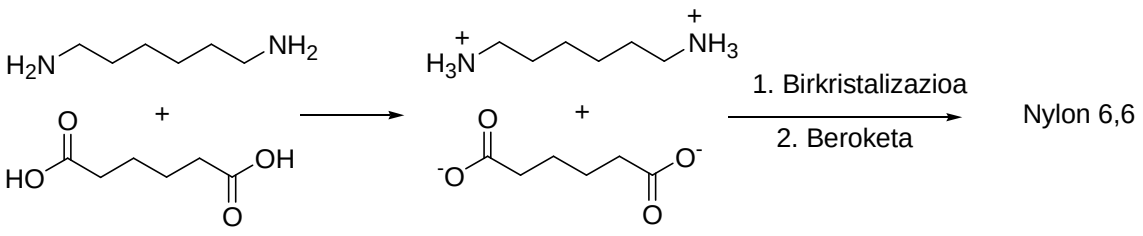
4.20. irudia. Hexametilendiamina prestatzeko erabiltzen den metodoa

Metodologia horrekin hexametilendiamina oso era eraginkorrean lortzen bada ere, estrategia hori ez da erabilgarria kloropenoaren ekoizpenaren ikuspuntutik, kasu horretan kontrol zinetikoko produktua lortu behar delako. Arazo

hori konpontzeko kimikariek irtenbide bat aurkitu zuten, irakite-puntu desberdinetan oinarrituta. Kontuan hartu behar da, 1,2 adizioaren ondorioz sortutako 3,4-dikloro-1-butenoaren irakite-puntua 123°C-koa dela, kontrol termodinamikoko diastereoisomeroen nahasketarena baino txikiagoa (155°C). Horrek adierazten du 1,2 adizioaren produktua destilazio baten bidez isola daitekeela, ondoren kloropenoaren ekoizpenean erabiltzen dena. Hau da, 1,3-butadienoaren klorazioaren bidez lortutako nahasketa manipula daiteke, selektiboki nahi dugun produktua lortzeko: hexametilendiaminaren lehengaia, edo kloropenoarena. Nola prestatzen diren monomeroak ikusita, hurrengo atalean ikasiko dugu nola prestatzen den Nylon 6,6.

6.2. Nylon 6,6-ren ekoizpena

Jakina da azido karboxilikoek aminekin erreakzionatzen dutenean amonio gatzak sorrarazten dituztela. Horiek eskuarki ura galtzen dute, eta, ondorioz, amidak eratzen dira. Dena den, azido adipikoa eta hexametilendiamina nahasten eta berotzen direnean, ez da lortzen helburu-konposatua (nylon 6,6 poliamida). Zailtasun horren erruduna purutasuna da edo, hobeto esanda, ezpurutasuna. Amida baten eraketan, azido eta amina baten arteko erreakzioan, ezpurutasunek etekina jaitsi ez dute besterik egiten, baina polimerizazioan, ezpurutasunek katearen hazkundea oztopatzen dute. Hori dela eta, polimerizazioetan erabiltzen diren monomeroek guztiz puru egon behar dute. Purutasuna ziurtatzeko kimikariek azido adipikoaren eta diaminaren arteko gatza lortzen dute, birkristalizazio baten bidez oso erraz purifikatzen dena. Horren bidez, purutasuna ziurtatzeaz gain, polimero on bat lortzeko bete behar den beste baldintza ere ziurtatzen da: aminaren eta azidoaren kantitateak ekimolekularrak izatea. Birkristalizazioak egin ondoren, hau da purutasun handiena lortuta, gatza berotzen da uretan eta amida-loturak eratzen dira, hau da polimeroa lortzen da.

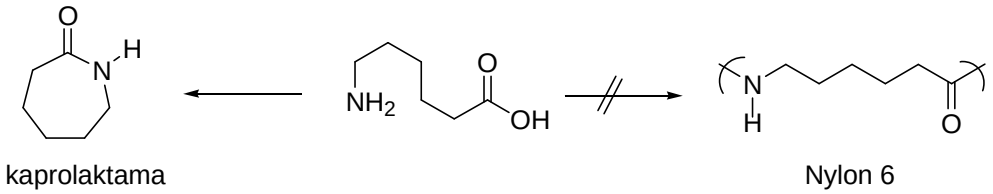


4.21. irudia. Nylon 6,6 polimeroaren ekoizpena.

6.3.- Nylon 6 polimeroaren prestaketa

Nylon hitzaren atzean zenbaki bakar bat agertzeak poliamida egiteko monomero bakar bat erabiltzen dela adierazten du; hau da, azido karboxilikoa eta amina funtzio taldeak dauzkan molekula erabiltzen da monomero gisa. Mota horretako poliamida komertzial garrantzitsuenetariko bat Nylon 6 da. Kasu horretan, aitzindaria molekula ziklikoa da, kaprolaktama hain zuzen ere.

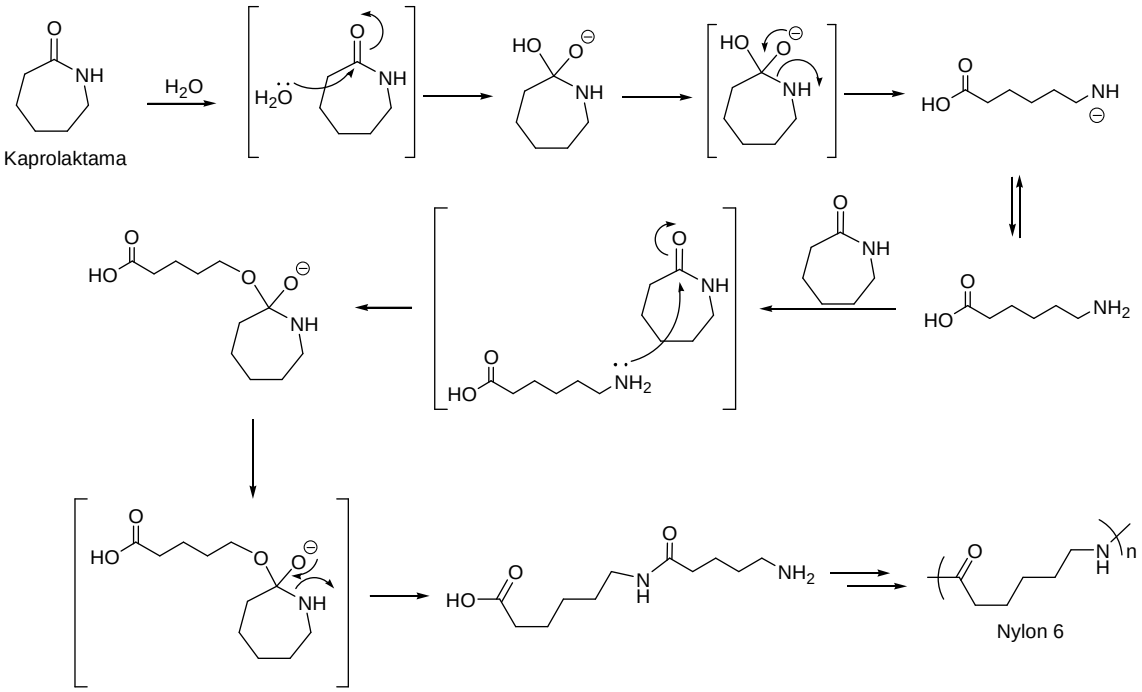
Carothers nylonen prestaketa ikasten hasi zenean, azido 6-aminokaproikoa monomero gisa erabiltzea erabaki zuen. Azido horrek monomero egokia zirudien, beharrezkoak ziren bi funtzio taldeak zeuzkalako, amina eta azido karboxilikoa hain zuzen. Hala eta guztiz ere, polimerizazioa gauzatzen saiatu zenean, poliamida lortu beharrean, molekula ziklikoa lortu zuen. Hau da, poliamidaren katea hazi beharrean, erreakzio intramolekularra gertatu zen.



4.22. irudia. Nylon 6-ren prestaketaren saiakuntza.

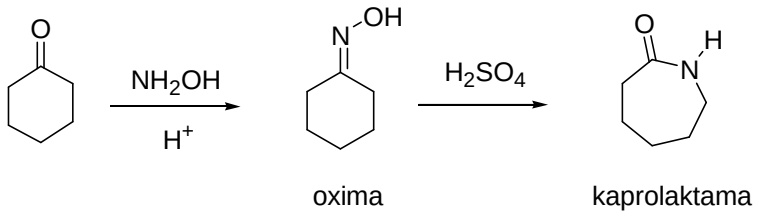
Beraz, azido 6-aminokaproikoa monomero gisa baztertuta, zein da Nylon 6 prestatzeko erabiltzen den aitzindaria? 4.23. irudian ikusi ahal den bezala,

kaprolaktama uraren aurrean jartzen denean, Nylon 6 lortzen da. Irudi honetan polimerizazioaren mekanismoa dugu.



4.23. irudia. Nylon 6-ren prestaketaren mekanismoa

Lehenengo etapan, kaprolaktamaren hidrolisiaren ondorioz zazpi aldeko zikloaren irekiera gertatzen da, eta lehen aipatutako 6-aminokaproikoa lortzen da. Jarraian, aminoazidoaren amino taldeak nukleozale moduan jokatzen du, eta kaprolaktamari erasotzen dio; bigarren zikloa ere irekiarazten du hala. Horrela lortutako dimeroak hurrengo etapan nukleozale moduan parte hartzen du, eta berriz ere kaprolaktamarekin erreakzionatzen du; horrenbestez, katearen hazkundea lortzen da. Hurrengo galdera zera da: nola lortzen da Nylon 6 prestatzeko behar den kaprolaktama? Ondoren agertzen den irudian kaprolaktamaren sintesi industriala ikus daiteke.



4.24. irudia. Kaprolaktamaren sintesi industriala

Lehenengo eta behin, ziklohexanonak hidroxilaminarekin erreakzionatzen du, eta inguru azidotan oxima izeneko produktua lortzen da. Jarraian, produktu horrek azido sulfurikoaren aurrean Beckmann berrantolaketa jasaten du kaprolaktama emateko.