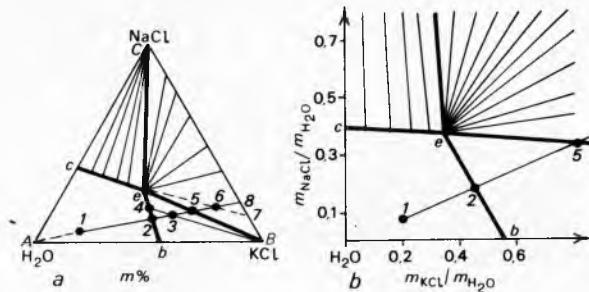


razmatranje ograničava na slučajeve koji su važni za neke tehnološke operacije. Neki od njih već su dovoljno opisani (v. već citirana poglavljva članka *Destilacija i Ekstrakcija*). O nekim drugima bit će posebno govora u člancima o nekim tehnološkim operacijama (npr. u članku *Luženje*). Zbog posebne važnosti, potrebno je još razmotriti samo fazne ravnoteže u vodenim otopinama dviju soli sa zajedničkim ionom.

Taj slučaj predstavljen je primjerom na sl. 16. To je fazni dijagram sustava voda, kalijum-klorid, natrijum-klorid na temperaturi $\vartheta = 100^{\circ}\text{C}$, pod standardnim tlakom, alternativno u Gibbsovom trokutu (sl. 16 a), gdje su koordinate maseni postoci, i u pravokutnom koordinatnom sustavu (sl. 16 b), gdje su koordinate omjeri masa komponenata otopina svake pojedine od tih



Sl. 16. Fazni dijagram sustava voda, kalijum-klorid, natrijum-klorid: *a* u Gibbsovom trokutu, *b* u pravokutnom koordinatnom sustavu

soli. Površina *A c e b* tog dijagrama predstavlja područje stanja pri kojima su obje soli potpuno topljive u vodi, drugim riječima područje postojanja samo jedne faze otopine NaCl i KCl u sustavu. Tačke *b* i *c* su figurativne točke zasićenih otopina kalijum-klorida, odnosno natrijum-klorida, a tačka *e* figurativna točka zasićene otopine obiju soli (tzv. eutonička točka). Površine *Cce* i *Bbe* ovog dijagrama, pak, predstavljaju dvofazna područja, a površina *BCe* trofazno područje sustava, jer u njima obuhvaćenim stanjima uz otopinu postoje i čvrsti NaCl , ili KCl , odnosno i čvrsti NaCl i čvrsti KCl .

Ako se smije zanemariti utjecaj otopljenih soli na vrelište vode, može se uzeti da se npr. iz otopine u figurativnoj točki *1*, koja, dakle, ima sastav m_1 , privodenjem topline sustavu voda isparava bez povišenja temperature. Pri tome se sastav otopine mijenja tako da se udio vode smanjuje, a omjer prisutnih količina soli ostaje stalan. Proces je prikazan pravcem na kojemu se nalaze figurativne točke *1*, *2*, *3*, *5*, *6* i *8* i koji prolazi kroz vrh *A* (100% H_2O). U figurativnoj točki *2* otopina je zasićena sa KCl , pa taj počinje kristalizirati. Omjer tokom procesa između stanja u figurativnim točkama *1* i *2* isparene vode i nakon toga preostale količine otopine može se izračunati s pomoću pravila poluge (iznosi $1/2/A/1$). Pri daljem isparavanju sastav otopine mijenja se po liniji *2 A e*. Tako, npr., kad se u sustav sastava m_1 nalazi otopina sastava m_4 , omjer količina otopine i izdvojenog KCl bit će $B/3/3/4$, a omjer količina isparene vode i preostale smjese od izdvojene soli i otopine $3/1/A/1$. U eutoničku točku *e* otopina dospijeva kad se proces isparavanja razvije do figurativne točke *5*. Zbog toga što tada otopina postaje zasićena objema solima, one se počinju istovremeno izdvajati. Odatle pa do kraja procesa isparavanja sastav otopine ostaje i dalje eutonički, a sastav smjese izdvojenih soli mijenja se po liniji *B 8*. Tako je, npr. u figurativnoj točki *6* pravac koji prikazuje promjenu stanja u procesu isparavanja, omjer količina izdvojenih KCl i NaCl $C/7/B/7$. Konačni omjer količina izdvojenih soli određen je figurativnom točkom *8*.

LIT.: A. Findlay, *The phase rule*, New York 19151. — R. Hultgren et al., *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, New York 1952. — M. X. Карапетянц, Химическая термодинамика, Москва 1953. — H. B. Callen, *Thermodynamics*, New York 1960. — A. A. Акопян, Химическая термодинамика, Москва 1963. — Я. И. Герасимов, Курс физической химии, Москва 1963. — I. M. Klotz, *Chemical thermodynamics*, New York 1964. — E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, Amsterdam 1967. — I. Prigogine, *Uvod u termodinamiku nepovratnih procesa*, Beograd 1967. — В. Б. Козан, *Терогенетические равновесия*, Ленинград 1968. — M. W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, New York 1970. — W. J. Moor, *Physical chemistry*, Englewood Cliffs 1974.

FENOLI, organskokemijski spojevi koji sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina (OH) vezanih izravno na ugljikove atome aromatskog prstena. U užem smislu nazivaju se tako samo hidroksi-derivati benzena, a u širem smislu i hidroksiderivati drugih, policikličkih ugljikovodika (npr. naftalena i antracena, v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418). Fenol je također trivijalno ime najjednostavnijeg i najvažnijeg spoja iz te grupe, monohidroksibenza $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Naziv fenol stvorio je Ch. Gerhardt za monohidroksibenzen prema riječi fen (phénè), kojom je A. Laurent bio nazvan benzen zbog njegove prisutnosti u rasvjetnom plinu (gr. φώτεψ φαινεῖν svjetlititi). (Radikal C_6H_5- još se i danas naziva fenil; izraz fenol bio je u neku ruku zamišljen kao kratica od »fenil-alcohol«.)

Monohidroksibenzen našao je F. F. Runge (1834) u katranu kamenog ugljena i nazvao ga karbolnom kiselinom. Tim se imenom on i danas ponekad naziva, naročito u industriji.

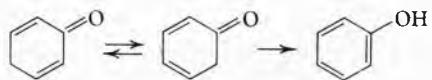
Hidroksiderivati homologâ benzena: metilbenzena (toluena) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ i (*o*-, *m*- i *p*)-dimetilbenzenâ (ksilenâ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ redovito se nazivaju, umjesto svojim sistemskim imenima, trivijalnim imenima (*o*-, *m*- i *p*)-krezoli i (2,3-, 3,4-, 2,4-, 3,5- i 2,5)-ksilenoli ili također metilfenoli i dimetilfenoli (brojke označuju položaj metilnih skupina prema hidroksilu). Zbog njihove prisutnosti u drvnom katranu, a naročito u katranu kamenog ugljena, fenol, krezoli i ksiloleni nazivaju se još i skupnim nazivom »katranske kiseline«, a smjesa fenolâ krezolske frakcije pri destilaciji katrana, krezolnom kiselinom (analognog nazivu karbolna kiselina).

Analogno alkoholima (TE 1, str. 213), kao najsrodnijim spojevima, fenoli koji sadrže više od jedne hidroksilne skupine vezane za ugljikove atome aromatskog prstena sistemski se nazivaju benzendioli, -trioli, itd. Benzentioli, -tetroli, i -pentol i heksol obuhvaćaju se još skupnim nazivom polihidroksi-benzeni. Benzendioli i -trioli također imaju trivijalne nazive koji se mnogo upotrebljavaju (v. dalje): pirokatehin (catehol), rezorcin(ol), pirogalol, floroglucin(ol).

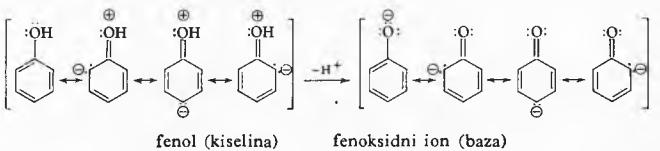
Starim trivijalnim imenima na *-in* dodat je nastavak *-ol* u nastojanju da se u njih unese neki sistem, kao i u trivijalna imena alkoholâ (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 213).

Kemijska svojstva fenolâ. Specifična kemijska svojstva fenolâ u prvom su redu posljedica uzajamnog djelovanja između aromatske jezgre i hidroksilnih skupina koje su na nju izravno vezane. Hidroksilna skupina predaje elektron jezgri i aktivira je u *o*- i *p*-položaju (v. malo niže mezomeriju). Zbog toga se fenoli svojim kemijskim svojstvima i razlikuju od alkohola.

Najznačajnija je od tih razlika što su fenoli izrazite kiseline. Fenol se može smatrati enolnim oblikom (tautomerom) 2,4-cikloheksadienona ili 2,5-cikloheksadienona:



Nema dokaza o postojanju tih dienona, jer je enolni oblik (zbog njegova aromatskog karaktera) kudikamo stabilniji od karbonilnog. Međutim, na stabilnost pojedinog oblika utječe i rezonančija (mezomerni efekt), tj. delokalizacija elektronâ. Fenol je protonska kiselina kojoj je fenoksidni ion konjugirana baza (v. *Kiseline i baze*); i fenol i njegova konjugirana baza (anion) stabilizirani su u izvjesnoj mjeri delokalizacijom elektronâ, ali anion više nego neutralna kiselina:



To objašnjava jaku kiselost fenolâ u usporedbi s alkoholima. Na kiselost fenolâ utječu i drugi supstituenti i njihov položaj na aromatskom prstenu. Tako je npr. monohidroksibenzen vrlo slaba kiselina (konstanta disocijacije na 25°C mu je $K = 1,3 \cdot 10^{-10}$), tako da se može istjerati iz njegovih soli (fenoksidâ), već s pomoću ugljik-dioksida, a pikrinska kiselina (2,4,6-trinitrofenol) bliza je po jakosti mineralnoj kiselini ($K = 4,2 \cdot 10^{-1}$).

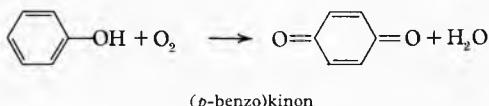
Ovo svojstvo fenolâ obično omogućava njihovu izolaciju iz smjesa s drugim tvarima pomoću jakih lužina. Pri tome se dobivaju vodenî ekstrakti, otopine fenoksidâ (fenolatâ), iz kojih se fenoli lako talože kiselinama.

Tautomerijom se može objasniti i činjenica da se hidroksilna skupina fenolâ ne može izravno esterificirati (v. Esterifikacija u članku *Esteri*, str. 353) karbonskim kiselinama; esteri se, međutim, mogu dobiti reakcijom s kloridima ili anhidridima tih kiselina.

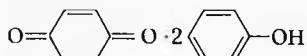
Analogno dobivanju alifatskih etera, eteri fenolâ lako se mogu dobiti iz odgovarajućih fenoksidâ Williamsonovom sintezom ili nekom od njenih modifikacija (v. Anisol u članku *Alkilacija*, TE 1, str. 212, također Dobivanje etera u članku *Eteri*, str. 356).

Dalja posljedica aktivirajućeg djelovanja hidroksilne skupine jest velika reaktivnost aromatskog prstena fenolâ u *o*- i *p*-polozaju. Zbog toga se fenoli općenito lako oksidiraju, sulfoniraju, halogeniraju, nitriraju, nitroziraju, kopuliraju s diazonijumskim solima, alkiliraju, kondenziraju s aromatskim aminima, itd. Pri tome općenito nastaju najprije 2- i/ili 4-monoderivati, pa 2,4-i/ili 2,6-diderivati i zatim, ako to dopuštaju sterički činioci, 2,4,6-triderivati, 2,3,4,6-tetraderivati i, konačno, pentaderivati.

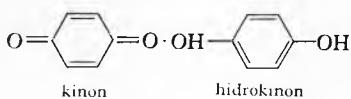
Tako fenoli vrlo lako reagiraju s kisikom iz zraka. Pri tome nastaju dioli, trioli i niz drugih produkata oksidacije. Jedan od najpoznatijih među tim produktima jest (*p*-benzo)kinon, koji nastaje reakcijom



pri čemu kinon odmah stvara s monohidroksibenzenom adicijski proizvod, fenokinon:



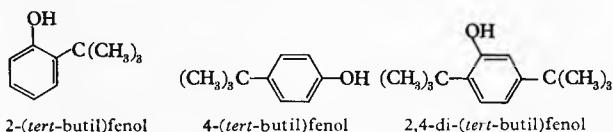
sjajne crvene boje. Drugi važni adicijski proizvod kinona, kinhidron:



u reflektiranom svjetlu tamnozeleni, u propuštenom crvenosmeđi kristali, nastaje pri oksidaciji *p*-benzendiola (hidrokinona).

Od reakcija *halogeniranja* fenola tehnički značaj imaju uglavnom reakcije kloriranja, prvenstveno kloriranja monohidroksibenza i metil-hidroksibenza (krezola). I od reakcija sulfoniranja fenolâ tehnički su najvažnije reakcije sulfoniranja monohidroksibenza i krezola. Dosta je važno također nitriranje i nitroziranje ovih spojeva i drugih alkilfenola. (Za informacije o ovim reakcijama fenolâ v. i članke *Kloriranje*, *Sulfoniranje*, *Nitriranje*, *Nitroziranje*.)

Alkiliranje (v. članak *Alkilacija*, TE 1, str. 210) fenolâ u *o*- i *p*-polozaju općenito je lakše izvedivo od alkiliranja alifatskih spojeva. Sredstva za alkiliranje fenolâ najčešće su olefini, a katalizatori kiseli. Već prema prirodi reaktanata i katalizatorâ i temperaturi procesa, pri tome se dobivaju različiti proizvodi, npr. pri jednom od tehnički važnih alkiliranja, alkiliranju monohidroksibenza 2-metilpropenom (izobutilenom) u prisutnosti sumporne kiseline, dobiva se smjesa u kojoj se nalaze:



[Na temperaturama procesa do ~70 °C u smjesi prevladava 2,4-di-(*tert*-butil)fenol, a na 150 °C 4-(*tert*-butil)fenol. Na još višim temperaturama nastupa dealkilacija.]

Prisutnost alkilnih skupina u *m*-polozaju aromatskog prstena fenola ograničava ovaku alkilaciju, npr. u *m*-krezolu na položaju 4,5 i 6, a 3,5-ksilenol uopće se ne može alkilitati izobutilenom.

Zbog visokog reaktiviteta njihovog aromatskog prstena, fenoli općenito lako stupaju i u procese kondenzacije s aldehidima, ketonima i drugim spojevima. Tehnički su posebno važni procesi kondenzacije fenolâ s formaldehidom (v. *Plastične mase*).

Fiziološka svojstva fenolâ. Monohidroksibenzen i mnogi alkilfenoli jaki su otrovi; denaturiraju bjelančevine, razaraju tkivo i ubijaju sve vrste stanica. Već razmjerno kratki dodir ovih spojeva s kožom ima za posljedicu upale i zatim raspadanje. Osim toga oni razmjerno brzo dublje prodiru u tkivo, gdje uzrokuju opekočinama slične ozljede, i a iapsorbuju se u krv, gdje djeluju kao otrov, pa, čak i kad je površina dodira mala, posljedica može biti smrt. Prvi je simptom da koža na mjestu dodira pobijeli. Dalje razvijanje ozljede može spriječiti ispiranje alkoholom,ponekad i toplim vodom. Zbog toga, osim zaštitne odjeće i obuće, obavezne za zaposleno osoblje, propisima o zaštiti na radu u prostorijama u kojima se operira ovim fenolima obično se određuje da imaju tople tuševe i da je alkohol na dohvati ruke. Fenoli se iz organizma izlučuju najvećim dijelom kao neutrofnne natrijumske soli njihovih estera sa sumpornom kiselinom.

Djelovanje monohidroksibenza kao sredstva protiv truljenja (*sepse*) poznato je odavna. Engleski je kirurg J. Lister (1867) objasnio to djelovanje kao sprečavanje rasta bakterija i uveo u kiruršku antisepsički princip upotrijebivši karbonlu kiselinu (fenol), kao i ono vrijeme najjači poznati antisepтик. Danas su monohidroksibzeni kao antisepтик u velikoj mjeri potisnule druge za čovjeka i životinje manje opasne tvari. (U kirurgiji, kako je poznato, antisepтиčki je princip zamjenjen aseptičkim.) Vrlo su toksični također benzendioli i benzentioli. Krezoli imaju jače antiseptičko djelovanje od fenola, ali su manje toksični; postoje alkilfenoli s toksicitetom toliko malim da se mogu dodavati namirnicama kao antioksidansi, npr. di-*tert*-butilkrezol.

TEHNIČKI VAŽNIJII FENOLI

Pojam fenola kako je gore definiran obuhvaća velik broj organskih spojeva različite strukture i različitih svojstava. U nastavku ovog članka bit će govora samo o onim monocikličkim nesupstituiranim fenolima, alkilfenolima i arilfenolima koji su tehnički važni ili važniji; to je u prvoj redu fenol u najužem smislu riječi, monohidroksibenzen, pa benzendioli i -trioli, krezoli i ksilenoli, te neki drugi alkilfenoli, cikloalkilfenoli, aralkilfenoli, hidroksiarilalkani, arilfenoli i difenoli. (O policikličkim fenolima v. *Nafoli*.)

O tehnički važnjim supstituiranim fenolima v. članke *Kloriranje*, *Nitriranje*, *Nitroziranje* i *Sulfoniranje*.

Monohidroksibenzen (fenol)

Čisti monohidroksibenzen bezbojan je, na običnim temperaturama čvrsta tvar; t. t. 40,90 °C; t. k. 181,75 °C.

Točnu strukturu monohidroksibenza odredio je A. Laurent koji ga je prvi dobio u čistom stanju.

Na zraku se monohidroksibenzen dosta brzo oboji crveno, naročito u prisustvu amonijaka, tragova bakra ili željeza; to obojenje uzrokuju male količine oksidacijskih proizvoda (v. gore). Razmjerne male količine vode znatno snizuju talište monohidroksibenza: fenol sa 6% vode već je na običnoj temperaturi tekuć. Između 28 i 92% H₂O binarna se smjesa fenola i vode na običnoj temperaturi sastoji od dvije tekuće faze koje se ne miješaju. Područje ograničene topljivosti s povišenjem temperature postaje uže; iznad 65,3 °C fenol i voda u svim se omjerima mijesaju.

Fenol se lako otapa u većini organskih otapala, npr. u etanolu acetolu, benzenu, eteru, glicerolu i octenoj kiselinu; u alifatskim ugljikovodicima je manje topljiv, te se iz njih može prekristalizirati. Napon para mu je i na običnoj temperaturi razmjerno visok, stoga fenol ima jak i karakterističan vonj.

Kemijska svojstva monohidroksibenzena. Osim u navedene opće reakcije fenolâ, monohidroksibenzen stupa i u niz manje ili više specifičnih reakcija. Tako se on može lako reducirati u benzen grijanjem s prahom cinka. Njegovom katalitičkom hidrogenacijom dobiva se cikloheksanol; zbog toga se monohidroksibenzen može upotrijebiti kao ishodni materijal za sintezu kaprolaktama i time za proizvodnju poliamidâ (v. *Plastične mase*). Osim kondenzacije s formaldehidom značajne su i kondenzacije monohidroksibenza s acetonom i anhidridom ftalne kiseline. Pri tome nastaje 4,4-izopropilendifenol (bisfenol A), odnosno fenolftalein. Reakcijom bezvodnog natrijum-fenoksida (fenolata) s ugljik-dioksidom pod pritiskom dobiva se salicilna kiselina (Kolbeova sinteza). Kondenzacijom kalijum-fenoksida s ugljik-dioksidom, pak, nastaje *p*-hidroksibenzojeva kiselina.

Za industriju je važno i kopuliranje monohidroksibenzena s diazonijumskim solima u azobojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 88).

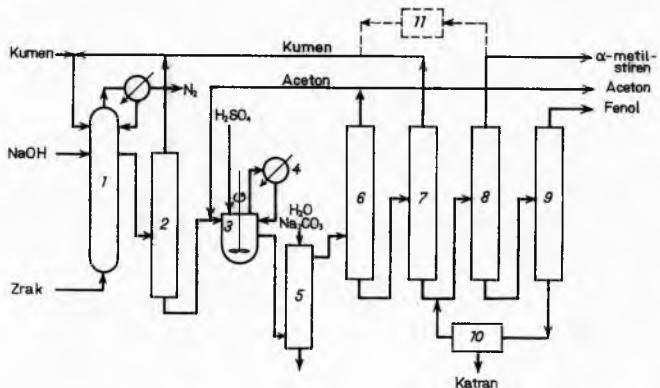
Dobivanje monohidreksibenza. Monohidroksibenzen se proizvodi u preradi katrana, prvenstveno katrana kamenog ugljena (prirodni fenol) i nizom sinteznih postupaka (sintetski fenol).

Iako je sinteza monohidroksibenzena taljenjem benzensulfonske kiseline s natrijum-hidroksidom bila poznata već 1867., sve do pod konac devedesetih godina prošlog stoljeća fenol se proizvodio skoro isključivo iz katrana. Sintetski počeo se najprije proizvoditi u Njemačkoj kao sirovina za dobivanje pikrinske kiseline kao eksploziva. Međutim, tek otkriće umjetnih smola na bazi fenola (L. H. Backeland, 1908) i njihov plasman na tržistu poslije prvog svjetskog rata proširili su potražnju monohidroksibenzena do te mjerje da je proizvodnja prirodnog fenola nije više mogla podmiriti. To i nove primjene monohidroksibenzena dovele su konačno do suvremene proizvodnje sintetskog fenola daleko veće od proizvodnje fenola iz katrana.

O proizvodnji fenola iz katrana v. članak *Katran*. Za sintetske postupke ispočetka je polazna sirovina bila samo benzen; u novije vrijeme se i toluen može preko benzojeve kiseline u industrijskom mjerilu prevesti u fenol. Od svih postupaka za sintetsku proizvodnju fenola danas je najvažniji kumenski postupak, tj. postupak proizvodnje iz benzena preko kumena (izopropilbenzena). Drugi postupci proizvodnje sintetskog fenola danas se mnogo manje upotrebljavaju.

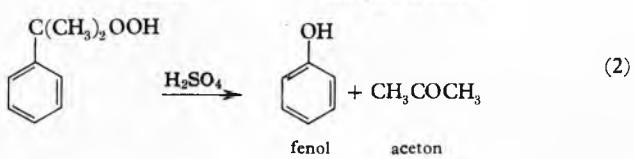
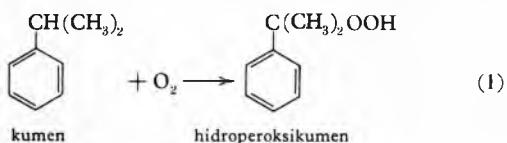
Kumenski postupak proizvodnje monohidroksibenzena

Ovaj proces omogućila je proizvodnja kumena alkiliranjem benzena razvijena za vrijeme drugog svjetskog rata u USA i kasnije proizvodnja kumehidroperoksida (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 211). Shematski je proces proizvodnje monohidroksibenzena po američkom postupku, počevši od kumena, prikazan na slijedećoj slici:



Tehnološka shema proizvodnje fenola kumenskim postupkom. 1 Oksidacija kumena na kumilhidroperoxsid (KHP), 2 koncentriranje otopine KHP, 3 cijepanje KHP, 4 hladjenje acetona (i time regulacija temperature), 5 ispiranje sumporne kiseline, 6 odvajanje acetona, 7 odvajanje kumena, 8 odvajanje α -metilstirena, 9 odvajanje fenola, 10 krećenje ostatka (acetofenon — kumilenofenol), 11 hidriranje α -metilstirena

Temeljne reakcije tog procesa jesu



Kumen dobiven alkilacijom benzena propilenom dovoljno je čist za reakciju (1), koja se izvodi u tekućoj fazi, ali kako je reakcija autokatalitička, male količine hidroperoksikumena na početku olakšavaju proces. Tu reakciju prate i neke sporedne reakcije, te se među konačnim produktima nalaze također fenil-dimetilkarbinol i acetofenon, ali i karbonske kiseline (pretežno oksalna). Iako kiseline nastaju samo u tragovima, one mogu uzrokovati prijevremeni raspad hidroperoksikumena. Zbog toga se reakcijskoj smjesi dodaje alkalni stabilizator, najčešće otopina natrijum-

-karbonata. Sve operacije skopčane s reakcijom (1) izvode se u jednom ili više reaktora (*I*) na temperaturama iznad 100 °C; za oksidaciju u ovom postupku služi zrak (u drugom postupku oksidira se čistim kisikom). Otpadni plinovi, koji izlaze gore iz reaktora *I*, prije nego što se ispuste u atmosferu hlađe se radi kondenzacije pare kumena; kondenzat se vraća u proces. Pod takvim uvjetima postiže se konverzija od $\sim 30\%$, te produkti reakcije sadrže $\sim 20\cdots 25\%$ hidroperoksikumena, uz nereagirali kumeni. Velike koncentracije hidroperoksikumena u produktima izbjegavaju se, naročito u fazama procesa u kojima je temperatura visoka.

Za reakciju (2) načelno nije potrebno prethodno izolirati hidroperoksikumen, — štaviše, čini se da prisutnost kumena olakšava reakciju. U praksi se reakcijska smjesa koja dolazi s vrha reaktora 1 koncentriira na $\sim 80\%$ hidroperoksikumena rektifikacijom, po pravilu u visokom vakuumu i u prisutnosti sode kao stabilizatora. Ispareni kumen vraća se u proces.

Rakciju raspada hidroperoksikumena kataliziraju sve jače kiseline, odn. Lewisove kiseline; najčešće se upotrebljava sumporna kiselina. Rakcija se izvodi u homogenoj sredini, pri čemu aceton (koji se u ovom procesu dobiva kao nusproizvod), dodat u suvišku, služi kao otapalo za hidroperoksikumen i kiselinu-katalizator (0,1-2%), ili u dvofaznom sistemu, pri čemu se koncentrat hidroperoksikumena mehanički dispergira u 5-60%-tnoj sumpornoj kiselini. U oba slučaja efektivna koncentracija hidroperoksikumena u reakcijskoj smjesi treba da je vrlo mala, tj. djelotvornim dovodenjem topline razvite vrlo egzotermnom reakcijom, te pomnom kontrolom temperature i količine katalizatora, treba održavati uvjete za brz raspad dovedenog hidroperoksikumena. Homogena reakcija izvodi se na temperaturi ključanja acetona; reakcija u dvofaznom sistemu na 60-70 °C.

U slijedećoj operaciji odvaja se vodena faza od acetonske i iz ove se onda ponovljenim izluživanjem vodom i otopinom sode potpuno ukloni katalizator (kiselina), da bi se spriječilo stvaranje većih količina α -kumilfenola iz fenola i α -metilstirena pri kasnjem razdvajaju reakcijske smjese višestepenom rektifikacijom. Pri toj rektifikaciji u prvoj se koloni odvaja pod običnim tlakom sirovi aceton, a onda se ostatak u vakuumu razdvaja postepeno na pet frakcija: kumen (s malo α -metilstirena i fenola), koji se vraća u proces; α -metilstiren [iz njega se hidrogenacijom može dobiti kumen koji se vraća u proces; u novije vrijeme on se proizvodi u čistom stanju (0,6 kg na 100 kg fenola) i upotrebljava u proizvodnji stirenskih kopolimerizata]; sirovi fenol (98...99%); acetofenon (pomiješan s fenolom) i fenildimetilkarbonil. Iz ostatka (pretežno α -kumilfenol) mogu se pirolozom (termičkim krekovanjem) dobiti dalje količine fenola i α -metilstirena.

Iziskršćenje u tom procesu, računato na kumen kao ishodni materijal, iznosi $\sim 93\%$, a računato na benzen, $\sim 84\%$.

Sirovi fenol se podvrgava daljem čišćenju, dok se dobije proizvod s t. k. $40,7\cdots 40,85^{\circ}\text{C}$.

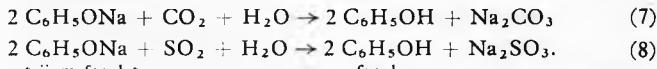
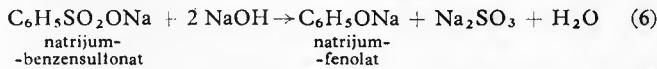
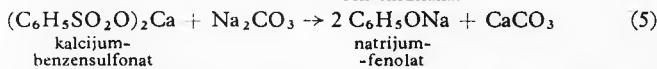
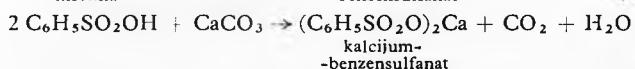
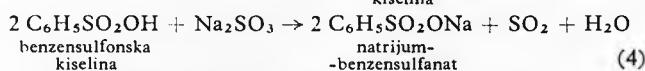
Proizvodnja fenola kumenskim postupkom spregnuta je s proizvodnjom acetona (u težinskom omjeru 1 : 0,6); to redovito ne stvara ekonomskih problema jer je potražnja za acetonom mnogo veća od količine što se proizvodi tim postupkom.

Ostali postupci proizvodnje sintetskog fenola

Danas se nova postrojenja za proizvodnju sintetskog fenola, ukoliko su iole većeg kapaciteta, grade isključivo za rad po kumenskom postupku. Tako je udio fenola proizvedenog iz kumena u ukupnoj proizvodnji sintetskog fenola u SR Njemačkoj od 1957 do 1970 narastao od ~45% na preko 90%. U USA je taj udio 1969 bio 58%, prema 20% u godini 1957, a od apsolutnog porasta proizvodnje sintetskog fenola od 388 kt u tom periodu od 13 godina 90% otpada na fenol iz kumenskog postupka. (Pobliže o svjetskoj proizvodnji fenola v. dalje.) Iz toga se lako može razabratи da su, naročito u USA, još u pogonu, pa i razmjerno nedavno bila u izgradnji, postrojenja za proizvodnju sintetskog fenola po postupcima različitim od kumenskog. To su tri postupka koji, poput kumenskog postupka, polaze, u stvari, od benzena (postupak taljenja natrijum-benzensulfonata s natrijum-hidroksidom, postupak hidrolize klorbenzena natrijum-skrom lužinom i postupak hidrolize klorbenzena vodenom parom) i jedan postupak koji polazi, u stvari, od toluena (postupak oksidativne dekarboksilacije benzojeve kiseline). U USA proizvedeno

je 1968 postupcima taljenja benzen-sulfonata i alkalne hidrolize klorbenzola 15,5% ukupne proizvodnje sintetskog fenola, po postupku hidrolize parom 17%, po postupku proizvodnje iz toluena 3%; u zapadnoj Evropi je iste godine proizvedeno 3,9% od ukupne proizvodnje sintetskog fenola (u starijim postrojenjima) po postupku alkalne hidrolize i 7,8% (u novijim postrojenjima) po postupku proizvodnje iz toluena. Od postupaka na čijem se razvijanju radi ima, regbi, postupak direktnе oksidacije benzena na fenol u plinovitoj ili tekućoj fazi najviše izgleda da u budućnosti ugrozi vodeći položaj kumenskog postupka.

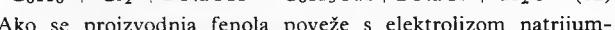
Postupak taljenja natrijum-benzen-sulfonata s natrijum-hidroksidom (Raschig 1889) osniva se na ovim reakcijama:



O reakciji (3), tj. o sulfonaciji benzena, vidi u članku *Sulfonacija*. Prema jednadžbama (4) neutralizira se benzensulfonska kiselina najprije djelomice natrijum-sulfitom (koji se dobiva u kasnijoj fazi prema jedn. 6), a onda do kraja kalcijum-karbonatom (koji se dobiva u reakciji 5). CO_2 koji se dobiva reakcijom (4) upotrebljava se kasnije za neutralizaciju natrijum-fenolata prema jedn. (7). Prema jedn. (5) kalcijum-benzensulfonat se pretvara u natrijum-benzensulfonat dodatkom sode (koja se dobiva u reakciji 7) filtrat dobiven filtriranjem suspenzije kalcijum-karbonata ispari se do suha i suhi se ostatak (natrijum-benzensulfonat) tali s natrijum-hidroksidom. Pri tome se odvija reakcija (6). Talina se ispušta u malu količinu vode, tako da veći dio Na_2SO_3 ostane neotopljjen, pa se filtracijom ili centrifugiranjem odvoji od otopine natrijum-fenolata i ova onda prema jedn. (7) i (8) neutralizira ugljik- i sumpor-dioksidom dobivenim u reakcijama (4). Iz heterogene smjese kristalâ natrijum-karbonata ili natrijum-sulfita, vodene otarine fenola i fenolne otarine vode ukloni se filtracijom natrijum-karbonat ili -sulfit [koji će se upotrijebiti u reakciji (5) odn. (4)], filtrat (heterogena smjesa dviju tekućina) opere se sumpornom kiselinom i vodom u miješalici i onda razdvoji u sirovi fenol i voden matični lug koji sadrži fenola. Iz sirovog fenola se najprije destilacijom ukloni voda s malo fenola (koji se može rekuperirati time što se ta voda upotrebljava za pranje vodeno-fenolne heterogene smjese), a onda se destilira da se očisti od teže hlapljivih primjesa. Iz matičnog luga rekuperira se fenol ekstrakcijom benzenom; ekstrakt se razdvaja destilacijom na fenol (koji se vodi u kolonu za obezvodnjavanje sirovog benzola) i benzen, koji se ponovo upotrebljava kao ekstrahent.

Prednosti tog postupka bile su: što je za nj potrebna jednostavna aparatura koja se može upotrijebiti i za druge svrhe, što je dobiveni fenol vrlo čist (praktički bez sumpora) i što je iskoristeњe računato na benzen visoko, iznad 90%. Za ekonomiku postupka, međutim, presudno je da sirovine budu jeftine, tј. da se postrojenje nalazi u blizini tvornice sumporne kiseline, elektrolize natrijum-klorida i nalazišta čistog vapnenca, i da postoji mogućnost rentabilne prodaje nusprodukata.

Postupak alkalne hidrolize klorbenzena osniva se na ovim reakcijama:



AKO se proizvodi fenol poveze s elektroznom natrijum-klorida u združeni postupak, izlazi da se tim združenim postupkom, u stvari, proizvode fenol i vodik iz benzena i vode. Jed-

nadzba reakcije elektrolize (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 407):



pribrojena gornjoj sumarnoj reakciji (12) proizvodnje fenola iz benzena, klora i natrijum-hidroksida, daje sumarnu reakciju:

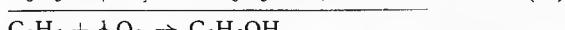
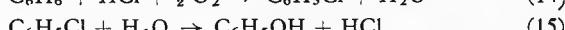


Sporednom reakcijom nastaje pri alkalnoj hidrolizi difenil-eter $C_6H_5OC_6H_5$, uz nešto orto- i para-hidroksidifenila $C_6H_5\cdot C_6H_4OH$.

Alkalna hidroliza klorbenzena drugi je »klasični« postupak industrijske proizvodnje fenola. Reakciju (10) u vodenoj fazi na 300 °C našli su već 1872 L. Dusart i Ch. Bardy, ali je ona postala tehnički zanimljiva tek 1917, kad je J. L. Aylsworth pokazao da se ona može izvesti kontinuirano. Firma Dow Chemical Comp. u USA, a kasnije u Njemačkoj firmе Farbenfabriken Bayer i Chemische Fabrik von Heyden razvile su, nezavisno jedna od drugih, taj postupak do tehničke zrestlosti.

O reakciji (9) v. u članku *Halogeniranje*. Radi provedbe reakcije (10) emulzija klorbenzena u natrijumskoj lužini, dobivena snažnim miješanjem sastojaka, pumpa se pod tlakom do 300 atmosfera u reaktor, pri čemu prolazi kroz izmjenjivač topline u kojemu prima toplinu od reakcijske smjese koja iz reaktora izlazi. Reaktor se sastoji od nekoliko stotina metara duge cijevi, kroz koju se reakcijska smjesa vodi tako da se faze ne razdvajaju, i na tu cijev priključene posude za zadržavanje. Reakcija se odvija u cijevi između 360 i 390 °C i pod 280 do 300 at, pri čemu reakcijska smjesa postaje homogena. Iz tlačne cijevi reakcijska smjesa prelazi u tlačnu posudu za zadržavanje u kojoj proboravi (u relativno sporom kretanju) vrijeme potrebno za dovršenje reakciju; među ostalim se tu dio difeniletera cijepa uz nastajanje natrijum-fenolata. Po izlasku iz posude za zadržavanje reakcijska smjesa prolazi kroz gore spomenuti izmjenjivač topline, pa kroz hladilo, i na kraju kroz ekspanzionalni ventil u posudu u kojoj se razdvaja na difeniletersku i vodenu fazu. Difenileter može se izolirati kao nusprodot ili vratiti u autoklav gdje se pretvara u natrijum-fenolat. Iz vodene faze se benzenom ekstrahira difenileter (ekstrakt se destilacijom razdvaja na benzen, koji ide na ekstrakciju fenola iz matičnog luga od sirovog fenola, i difenileter, koji se može vratiti u proces), onda neutralizira klorovodikom (dobivenim u reakciji 9). Pri neutralizaciji prema jedn. (11) obrazuju se dvije tekuće faze: fenolska (sirovi fenol) i vodena (matični lug, otopina NaCl s nešto fenola). Iz matičnog luga ekstrahira se benzenom fenol; ekstrakt (benzen sa nešto fenola) vodi se kao ekstrahent na ekstrakciju vodene faze reakcijske smjese iz autoklava, a od fenola oslobođena otopina natrijum-klorida se bacaa ili vodi u elektrolizu (jedn. 13, ako je posrijedno zdrženi proces u kojem je gore riječ): sirovi fenol se čisti običajnim načinom.

Postupak hidrolize klorbenzena vodenom parom osniva se na ovim reakcijama:



Pri kloriraju benzena nastaje i nešto diklorbenzena

Taj je postupak najprije razviti u njemačkoj firmi Dr. F. Raschig GmbH, a prenijet na veliko tehničko mjerilo u američkoj firmi Durex Plastics Inc., kasnije prekrštenoj u Hooker Chemical Corp. Nijemci ga nazivaju Raschigovim, Amerikanci Raschig-Hookerovim. U daljem izlaganju bit će kratko opisana pojednostavljena varijanta firme Union Carbide Corp.

Kloriranje benzena prema jedn. (14) izvodi se kontaktnom katalizom u plinovitoj fazi na $235\cdots 245^{\circ}\text{C}$ (v. i *Halogeniranje*). Hidroliza prema jednadžbi (15) izvodi se također kontaktnom katalizom u plinovitoj fazi; katalizator što ga upotrebljava Hooker, pored hidrolize, katalizira i dekloriranje diklorbenzena na klorbenzen. Smjesa parā klorbenzena i vode u molarnom omjeru 1 : 0,67 proizvodi se isparavanjem tekućih sastojaka i predgrjava toplinom produkata reakcije. Prolazom preko katalizatora (kalcijum- i bakar-fosfata) na 400°C postiže se konverzija od $10\cdots 15\%$. Smjesa produkata reakcije i nereagiralih reaktanata ohladi se u izmjenjujuću topline na $\sim 230^{\circ}\text{C}$ i naprije osloboди solne kiseline azeotropskom destilacijom u koloni na čijem se vrhu dodaju benzen a oduzima azeotropska smjesa parā benzena (93%), klorovodika (1,5%) i vode (5,5%) (iz te se smjesi hladnjem odvaja veći dio benzena koji se recirkulira, a klorovodik s ostatkom).

-dioksidom), zatim se kinon reducira u hidrokinon prahom željeza u neutralnoj otopini.

1,3-Benzendiol (rezorcinol) sastojak je spojeva u nekim prirodnim smolama. [Odatle i od naziva njegovog derivata orcin(ol)a, 5-metil-rezorcinola, i potječe naziv rezorcin(ol).] Iz tih se tvari i ovaj benzendiol može dobiti hidrolizom. Tehničko dobivanje rezacionola, međutim, zasniva se na alkalnoj hidrolizi 1,3-benzendisulfonske kiseline (taljenjem s NaOH). Za dobivanje rezocinola postoji i jedan postupak posredstvom 1,3-diizopropilbenzena analogan kumenskom postupku proizvodnje monohidroksibenzena.

Najvažniji derivati benzendiola jesu monoeteri, posebno gvajakol (1-hidroksi-2-metoksi-benzen), koji se medju ostalim nalazi i u proizvodima destilacije drvenog katrana i može se iz njih izolirati. Tehničku važnost imaju i neki alkil-derivati 1,4-benzendiola i njihovi eteri, također neki esteri 1,3-benzendiola. Za upotrebu ovih spojeva (v. dalje) njihovo važno zajedničko svojstvo jest što su manje toksični od samih benzendiola.

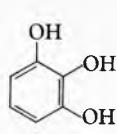
Upotreba benzendiola i njihovih derivata. Za primjenu 1,2- i 1,4-benzendiola vrlo važno svojstvo jest njihova sklonost oksidaciji. Zbog toga se ubrajaju medju najvažnija organska sredstva za redukciju i stabilizaciju prema oksidansima. Tako se npr. mnogo upotrebljavaju u fotografiji kao aktivne komponente razvijača. Kao antioksidansi mogu se upotrijebiti za stabilizaciju različitih tehničkih proizvoda (npr. sušivih ulja, naliča). Za to se upotrebljavaju i neki eteri i esteri benzendiola. Pirokatehol i rezocinol važne su sirovine za proizvodnju sintetskih šavila.

Vrlo mala toksičnost nekih derivata benzendiola dopušta da se iskoriste i neka njihova ljekovita svojstva. Tako se npr. neki esteri gvajakola upotrebljavaju kao ekspektorancije, sredstva koja olakšavaju iskašljavanje sekreta i sluzi iz dišnih organa. Osim toga mala toksičnost alkil-derivata benzendiola čini ih i mnogo upotrebljivijima za antiseptike nego što su to sami benzendioli.

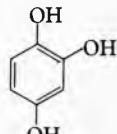
Velika reaktivnost benzendiola i nekih njihovih derivata omogućava i njihovu upotrebu kao sirovine u mnoštvu sinteza u industriji bojila, lijekova, mirisnih tvari i drugih proizvoda. Ti su spojevi i važne sirovine u proizvodnji umjetnih smolâ.

Polihidroksibenzeni (benzenpoliooli)

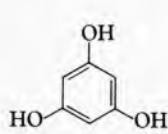
Postoje po tri izomerna trihidroksibenza i tetrahidroksibenza, a samo po jedan pentahidroksibenzen i heksahidroksibenzen. Tri benzentioli jesu



1,2,3-trihidroksibenzen
(1,2,3-benzentriol,
pirogalol,
pirogalna kiselina)



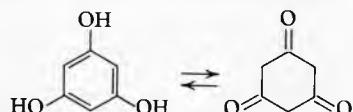
1,2,4-trihidroksibenzen
(1,2,4-benzentriol,
hidroksihidrokinon)



1,3,5-trihidroksibenzen
(1,3,5-benzentriol,
floroglucinol,
floroglucin)

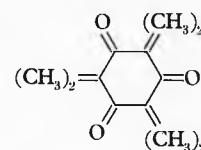
Tetrahidroksibenzeni su 1,2,3,4-tetrahidroksibenzen (1,2,3,4-benzentetrol), 1,2,3,5-tetrahidroksibenzen (1,2,3,5-benzentetrol) i 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen (1,2,4,5-benzentetrol). Veću tehničku važnost imaju samo pirogalol i floroglucinol.

Pirogalol i floroglucinol oba su čvrste kristalne tvari (t. t. između 133 i 134, odn. 217 i 219 °C). Pirogalol se u vodi i u većini organskih otapala otapa lakše nego floroglucinol. Pored svojstava zajedničkih svim fenolima, za pirogalol je karakteristično (kao za 1,2-benzendiol) da se zbog *o*-položaja hidroksilnih skupina lako oksidira, pri čemu nastaju najprije spojevi kinonske strukture, a za floroglucinol što reagira, već prema reakcijskim uvjetima, u jednom od dva tautomerna oblika:

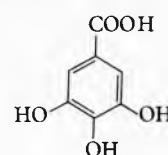


od kojih je karbonilni (keto-oblik) znatno izraženiji nego karbonilni oblik drugih fenola i razmjerno lako stupa u reakcije svojstvene

karbonilnoj skupini. Iz njega se, npr., alkiliranjem mogu dobiti spojevi koji imaju samo keto-oblik. Jedna od takvih reakcija alkiliranja, karakteristična za spojeve s metilenkskim skupinama između dvije karbonilne, jest reakcija s metiljodidom u alkoholnoj otopini kalijum-hidroksida, kojom se dobiva 2,2,4,4,6,6-heksametilcikloheksan-1,3,5-trion



Pirogalol (1,2,3-benzentriol) može se dobiti sintetski iz 2,6-diklorbenzen-4-sulfonske kiseline taljenjem s kalijum-hidroksidom i zagrijavanjem pri tome nastale 1,2,3-benzentriol-5-sulfonske kiseline s mineralnim kiselinama. Tehnički se, međutim, još uvjek dobiva postupcima termičke razgradnje galne kiseline



(proizvedene enzimskom ili kemijskom hidrolizom tanina; odatle i nazivi pirogalol, pirogalna kiselina). Ta metoda potiče još od C. W. Scheelea.

Floroglucinol (1,3,5-benzentriol) obično se dobiva oksidacijom trinitrotoluena u trinitrobenzojevu kiselinu, dekarboksiliranjem te kiseline, redukcijom dobivenog trinitrobenzena u triaminobenzen i hidrodrilizom ovoga jakim mineralnim kiselinama.

Kao i benzendioli, i benzentioli su tehnički zanimljivi prvenstveno kao reducensi i kao antioksidansi. Tako je pirogalol najstariji fotografski razvijač, a njegova primjena na tom području ima dobre izglede i u novijim fotografskim tehnikama. Floroglucinol se u fotografiji upotrebljava kao stabilizator emulzija (zaštita od oksidacije). Upotrebljava se također kao termalni stabilizator alkilceluloze i za sprečavanje prijevremene polimerizacije i kondenzacije različitih materijala. Postoje patenti za upotrebu pirogalola i njegovih derivata kao stabilizatora za mnoštvo tehničkih proizvoda, pa i za neke prehrambene proizvode.

Floroglucinol služi kao razvijač u tehniči diazokopiranja i bojenja tekstilnih vlakana (posebno acetatnih, ali također vlakana od viskoze, Orlona, Nylona, pamuka, Rayona i njihovih mješavina).

Pirogalol se upotrebljava kao sirovina u procesima kondenzacije i polimerizacije pri proizvodnji umjetnih smola i plastmasa, npr. za proizvodnju pirogalol-formaldehidnih smola s reducirajućko-oksidacijskim svojstvima i svojstvima anionski permselektivnih membrana (v. Ionski permselektivne membrane u članku *Elektrodijaliza*, TE 4, str. 337), za proizvodnju sredstava za štavljenje i vulkanizaciju, te adhezivâ. Primjenu floroglucinola za iste svrhe još uvjek sprečava njegova visoka cijena, osim u sintezama proizvoda u kojima cijena sirovina nema važnu ulogu, npr. u industriji bojila i, posebno, lijekova.

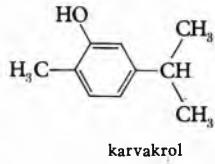
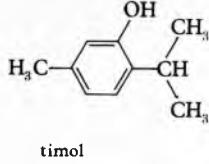
Alkilfenoli i cikloalkilfenoli

Uz supstitucijske derivate fenola s jednostavnim alkilnim i cikloalkilnim skupinama na aromatskom prstenu, u ovu skupinu spojeva načelno se mogu ubrojiti i oni u kojima su vodikovi atomi tih alkila također supstituirani drugim radikalima. Od takvih spojeva stanovitu tehničku važnost imaju neki aralkilfenoli i hidroksiarilalkani (bisfenoli).

Jednostavni alkilfenoli. Neki od ovih fenola nalaze se kao takvi u stanovitim prirodnim eteričnim uljima koja se odavna upotrebljavaju kao mirisne tvari (npr. timol i karkavrol).

Većina drugih jednostavnih alkilfenola nalazi se u reakcijskim proizvodima termičke razgradnje organskih materijala, kao što su katrani i krekovana zemna ulja.

Jedna od glavnih zajedničkih odlika jednostavnih alkilfenola jest smanjena reaktivnost hidrosilne skupine u usporedbi s reaktivnošću te skupine u monohidroksibenzenima. Utjecaj alkilne skupine na hidrosilnu skupinu na zajedničkom aromatskom prstenu očituje se i time što su gustoća, hidrofilnost i reaktivnost prema alkalijama alkilfenola to manji, a njihova topljivost u ugljikovodicima to veća što im je veći bočni lanac. Inače je reaktivnost u slobodnim položajima na aromatskom prstenu ovih spojeva slična toj reaktivnosti kod drugih fenola.



Među ovim spojevima tehnički su najvažniji već spomenuti krezoli i ksilenoli. Na običnim temperaturama čisti krezoli i ksilenoli bezbojne su tekućine ili kristalne tvari s niskom točkom taljenja. Niži homolozi ovih fenola imaju svojstven (krezolni) vonj.

Do nedavna su se krezoli i ksilenoli skoro isključivo dobivali iz navedenih izvora, poglavito iz katrana kamenog ugljena (v. članak *Katran*). Međutim, kako se u posljednje vrijeme u svijetu istovremeno povećala potražnja ovih sirovina i smanjio opseg prerade katrana, poraslo je značenje sintetskih postupaka njihove proizvodnje.

Od tih postupaka još uvijek se najviše upotrebljavaju oni pri kojima se najprije dobivaju smjese krezola i ksilenola alkiliranjem monohidroksibenza metanolom, a zatim koncentracijom i pojedini spojevi destilacijskim operacijama sličnim onima kod dobivanja iz katrana. U nekim od tih postupaka alkiliranje se izvodi u parnoj fazi s čvrstim katalizatorima, kao što su oksidi aluminijuma ili magnezijuma, na 300–400 °C, a u nekima u tekućoj fazi, gdje su katalizatori otopine halogenida cinka u vodi.

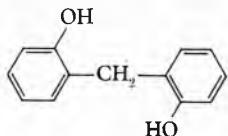
Za industrijske sinteze krezola još se uvijek upotrebljavaju i postupci na bazi hidrolize toluensulfonskih kiselina, a u novije vrijeme izrađen je i postupak propiliranjem toluena analogan kumenskom postupku proizvodnje monohidroksibenza.

Danas se krezoli najviše troše za proizvodnju njihovih estera s fosfornom kiselinom. Iako se značenje krezola kao plastifikatora jako smanjilo, oni se izrađuju u sve većim količinama jer nalaze primjenu i u drugim područjima, npr. kao negorive hidrauličke tekućine. Vrlo važno područje upotrebe krezola jest kao otapala umjetnih smola za obloge žica malih elektromagneta. I krezoli i ksilenoli danas se mnogo troše kao sirovine za proizvodnju umjetnih smola. Znate količine krezola i ksilenola troše se i za proizvodnju stabilizatora protiv oksidacije, osmoljavanja, starenja (najviše alkiliranjem, poglavito *p*-krezola tercijarnim butilenom, v. napred) za niz vrlo važnih tehničkih materijala, kao što su mineralna ulja, goriva za motore s unutarnjim izgaranjem, proizvodi na bazi kaučuka.

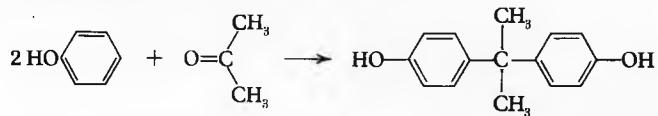
Jednostavni alkilfenoli s alkilima razgranatih lanaca s nešto većim brojem atoma ugljika (od C₄ do C₉) upotrebljavaju se kao sirovine u proizvodnji specijalnih, u uljima topljivih smola. Jednostavni alkilfenoli s lancima od još većeg broja atoma ugljika (od C₈ do C₁₅) služe kao sirovine u proizvodnji neionskih površinskih aktivnih tvari.

Osim za te svrhe, alkilfenoli služe kao sirovine i za izradu mnoštva drugih proizvoda, npr. (posebno ksilenoli) za proizvodnju lijekova i sredstava za dezinfekciju.

Cikloalkilfenoli, aralkilfenoli i hidroksiarylalkani. Zbog dobrog baktericidnog djelovanja uz malu toksičnost za sisavce, neki se cikloalkil- i aralkil-fenoli upotrebljavaju za priređivanje sredstava za dezinfekciju. Jedan od najjednostavnijih aralkilfenola koji se upotrebljavaju za ove svrhe jest 2-benzilfenol (*o*-benzilfenol)



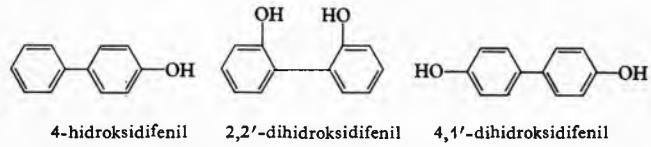
Među hidroksiarylalkanima najpoznatiji su derivati propana, posebno 2,2-(4,4-dihidroksidifenil)-propan (bisfenol A, izopropilidifenol, bisfenolpropan), jer se može dobiti jednostavnom i skoro kvantitativnom kondenzacijom produkata kumenskog postupka proizvodnje fenola, monohidroksibenza i acetona, u kiseloj sredini:



Taj je fenol važna sirovina u proizvodnji specijalnih umjetnih smola, prvenstveno epoksidnih, ali i nekih vinilnih, polikarbonatnih i poliesterskih. Sam je važan stabilizator za niz tehničkih proizvoda, posebno plastičnih masa.

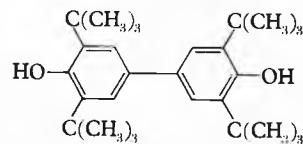
Arilfenoli i difenoli

Najpoznatiji *arilfenol* jest 4-hidroksidifenil (*p*-hidroksidifenil, *p*-fenilfenol, para-ksenol):



jer je sporedni proizvod kod dobivanja monohidroksibenza postupkom alkalne hidrolize klorbenzena, a služi za proizvodnju specijalnih smola kondenzacijom s formaldehidom, za proizvodnju neionskih emulgatora, za sintezu bojila, kao nosilac pri bojenju i tiskanju poliesterskog vlakna i za proizvodnju *o*-klorderivatâ, koji su germicidi. Analogni nastaje i *o*-fenil-fenol (2-hidroksidifenil, ortoksenol), koji se primjenjuje kao germicid, fungicid i kao kemikalija u gumarskoj industriji.

Od *difenola* stanovitu tehničku važnost imaju 2,2'-dihidroksidifenil (*o,o'*-dihidroksidifenil, *o*-difenol) i 4,4'-dihidroksidifenil, *p*-difenol). Prvi služi za priređivanje germicida, drugi se može upotrijebiti kao antioksidans, ali je na tom području važniji njegov derivat 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butil-difenil



posebno kao stabilizator za sintetsku gumu, poliolefine, smole, voskove i petrolna ulja.

Ž. Viličić

PROIZVODNJA I POTROŠNJA FENOLA

Ukupna svjetska proizvodnja fenola rasla je u razdoblju 1955–1975 prosječnom godišnjom stopom od 9,3%, te se povećala od ~500 na ~3000 kt (1960, 1965 i 1970 iznosa je ~800, ~1400 i 2300 kt). Zbog toga što je primjena fenola usko povezana s proizvodnjom različitih intermedijarnih i finalnih organskih kemikalija industrije, i proizvodnja i svjetska potrošnja fenola koncentriранa su uglavnom u zemljama s vrlo razvijenom kemijskom industrijom. Sudjelovanje najvećih zemalja-proizvođača u svjetskoj proizvodnji fenola prikazano je u tabl. 1. Preko 80% od ukupne svjetske proizvodnje fenola ostvaruje se u 8 industrijski najrazvijenijih zemalja. Proizvođači su još DDR, Poljska, Rumunjska, ČSSR, Belgija, Španjolska, Svedska, Kanada, Australija.

Od ukupno ~4000 kt/god., kapaciteta postrojenja za proizvodnju sintetskog fenola u svijetu samo tvornice u USA i Kanadi imaju ~1 500 kt/god., a zemlje zapadne Evrope ~1 300 kt. Od navedenih ukupnih kapaciteta u zapadnoj Evropi 70% je za proizvodnju fenola kumenskim postupkom, 9% postupkom oksidacije toluena, 4,4% postupkom alkalne hidrolize klorbenzena, 7,5% ostalim postupcima, uključivši i postupak taljenja natrijum-benzensulfonata sa natrijum-hidroksidom. Ovoj analogno raspodjela kapaciteta za proizvodnju fenola u USA je: 90,9%, 2%, 1,5% i 5,6%. Svjetska proizvodnja prirodnog fenola je ~100 kt.

U posljednjih 5 godina u zemljama Zajedničkog evropskog tržišta prosječno je od ukupne potrošnje fenola otpadalo 38,3% za proizvodnju fenolnih smola (koje su se poglavito upotrebljavale kao mase za prešanje, ljepila, veziva, smole za lakove, za lijevanje), 25,1%, odnosno 17,8% za proizvodnju kaprolaktama, odnosno adipinske kiseline, kao intermedijara za proizvodnju poliamidnih sintetskih vlakana, 13% za proizvodnju intermedijara za epoksidne smole (poglavito bisfenole), 3,8% za proizvodnju alkilfenola kao sirovina za proizvodnju detergencija i 1,3% za ostalo (poglavito intermedijara za proizvodnju sredstava za zaštitu bilja, salicilne kiseline). Za te iste svrhe u isto vrijeme se u USA trošilo respektivno 46%, 16%, 3%, 14%, 4% i 17% od ukupne potrošnje fenola.

Tablica 1
KONCENTRACIJA SVJETSKE PROIZVODNJE FENOLA U kt
U INDUSTRIJSKI NAJRAZVIJENIJIM ZEMLJAMA

Zemlja	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973
USA	558	608	615	686	770	797	791	885	1 020
Japan	84	99	118	127	137	185	196	200	215
Z. Njemačka	156	175	161	198	239	242	221	228	246
Francuska	97	99	100	106	120	123	127	134	138
Italija	105	120	135	137	192	216	223	225	256
V. Britanija	69	93	99	113	123	136	160	175	185
Nizozemska	19	27	48	56	72	74	70	85	87
SSSR	190	205	220	240	260	300	300	300	320
Ostale zemlje	122	174	204	187	237	227	312	368	333
Ukupno	1 400	1 600	1 700	1 850	2 150	2 300	2 400	2 600	2 800

Tablica 2
PROIZVODNJA, UVOD, IZVOZ I POTROŠNJA FENOLA U kt
U JUGOSLAVIJI OD 1965 DO 1975

Godina	Proizvodnja	Uvoz	Izvoz	Potrošnja	
				izvedena	efektivna
1965	5 571	568	2 346	3 793	2 707
1966	9 490	171	2 715	6 846	2 383
1967	7 854	1 004	714	8 144	5 118
1968	6 588	1 491	4 573	3 506	3 120
1969	6 840	450	4 383	2 906	4 341
1970	7 564	147	4 298	3 413	4 781
1971	7 021	66	1 370	5 717	6 079
1972	9 505	—	1 026	8 479	9 050
1973	9 237	626	3 019	6 844	4 729
1974	9 309	282	2 883	6 708	3 670
1975	7 969	—	445	7 524	...

Proizvodnja i potrošnja fenola u Jugoslaviji. Proizvodnja sintetskog fenola u Jugoslaviji započela je 1965 i to po kumenskom postupku u petrohemikalskom kombinatu Organokemijska industrija (OKI) u Zagrebu. Iste godine započela je i proizvodnja fenola po postupku taljenjem natrijum-benzensulfonata s natrijum-hidroksidom u koksari Boris Kidrić u Lukavcu, ali već je obustavljena 1967. (U tom postrojenju proizvodio se fenol u kolicići od 6 kt god.) Kapacitet, proizvodnje kumena i fenola OKI-1975 bili su 15, odnosno 10 kt/god. Podaci o proizvodnji, uvozu, izvozu i potrošnji fenola prikazani su u tablici 2.

Danas se fenol u Jugoslaviji troši isključivo za proizvodnju fenolnih smola, koje se poglavito upotrebljavaju za mase za prešanje i smole za izradu kočničkih obloga, dekorativnih laminata, lakovaca. (Ranije se fenol u Jugoslaviji trošio i za izradu intermedijara za herbicide.)

K. Čaušević

LIT.: R. Bemann, Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Phenols, Berlin 1954. — A. Dierichs, R. Kubicka, Phenole und Basen, Vorkommen und Gewinnung, Berlin 1958. — R. Stroch, R. Seydel, W. Hahn, Alkylierung von Phenolen mit Olefinen in djeru Neuere Methoden der präparativen Chemie, Weinheim 1960. — H. Knopf, O. Lindner, Moderne technische Phenol-Synthesen I i II, Chem. Ing. Techn., 36, 1964. — Industrial chemicals, New York 1965. — O. Lindner, H. Moerschel, E. Böcker, H. Oettel, Phenole und Alkylphenole u djelu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, München-Berlin 1970.

K. Čaušević, Ž. Vilić

FIKSACIJA TEKSTILA, stabilizacija tekstilne strukture (vlakana prede, tkanina, pletiva) u određenom obliku, tako da se oblik ne mijenja u normalnim uvjetima upotrebe i njege tekstilnih proizvoda. Fiksacija predstavlja postizanje ravnotežnog stanja u određenim uvjetima za što je potrebno uklanjanje unutarnjih istezanja i napona nastalih u tkivima tokom prerade. (Pod tkivom se razumijevaju sve vrste plošnih tekstilnih proizvoda: tkanine, pletiva, »netkana« tkiva.)

Fiksacija je važan proces u okviru dorade tekstila (v. članke *Apretura*, TE 1, str. 313 i *Dorada tekstilnih proizvoda*, TE 3, str. 384). Njena važnost u tekstilnoj industriji stalno raste kako se povećavaju zahtjevi suvremenog doba u pogledu stabilnosti tekstilnih proizvoda, osobito otpornosti prema gužvanju. Taj porast važnosti fiksacije osjeća se, općenito, kako u proizvodnji tekstila od prirodnih vlakana (pamuka i vune) tako i u proizvodnji tekstila od kemijskih vlakana, poglavito sintetičkih.

Procesi analogni fiksaciji odvijaju se i nemajerno u mnogim fazama tehnološke prerade i upotrebe tekstila, pa često uzrokuju neželjene efekte (npr. prednaprezanje materijala u preradi, gužvanje, gubitke oblika).

Namjerni i poželjni efekti fiksacije rezultati su uspješno izvedenih procesa industrijske fiksacije i kućanskog glaćanja tekstila. Cilj je namjerne i poželjne fiksacije da održi proizvode u izvornom stanju (u kojem su dobiveni ili proizvedeni), ili da dozvoli slobodno opuštanje (relaksaciju) proizvoda, ili da održi proizvode u novom zadanom obliku. Među procesima prve od ove tri skupine nalaze se npr. plošna fiksacija tkiva, proizvodnja prede na navitku; među procese druge skupine ide npr. skupljanje vitica, relaksacijsko skupljanje tkiva, a među procese treće skupine npr. plisiranje, voluminiziranje prede, nabiranje.

Procesi fiksacije klasiraju se sa dva stajališta: prema sredstvima koja se pri tome upotrebljavaju ili prema trajnosti efekta fiksacije.

Sredstva koja se upotrebljavaju za fiksaciju jesu: topilina, kemijska sredstva, vlaga, ljepila i naprezanja. Procesi fiksacije izazvani povišenjem temperature (termofiksacija) provode se najčešće u tekstilnoj tehnologiji, a posebno za fiksiranje tkiva izrađenih od sintetskih vlakana ili od mješavina sa sintetskim vlaknima. Proses voluminiziranja prede odvija se takoder termofiksacijom. Procesi fiksacije kemičkim odvijaju se unutar vlakana kemijskim umrežavanjem lančanih polimerâ. Vlaga je sredstvo koje samostalnim djelovanjem dovodi veoma sporo ili uopće nikako ne dovodi do fiksacije (sušenje na zraku), ali u nekim slučajevima u kombinaciji s topilinom pojačava efekte termofiksacije (fiksacije parom, vlažno glaćanje). Ljepilima i adhezivima postiže se učvršćivanje vlaknate strukture tkiva (vanjska obrada smolama). Naprezanje se upotrebljava u slučajevima kad se žele postići efekti preprenaprezanja.

Trajnost efekata fiksacije dijeli fiksaciju na prolaznu, polutrajanu i trajnu ili permanentnu.

Pod *prolaznom fiksacijom* razumijeva se fiksacija kojoj se rezultati poništavaju u uvjetima uobičajene upotrebe, kao malim povišenjem temperature (npr. pri glaćanju), kvašenjem (npr. pri pranju), djelovanjem slabih mehaničkih sila (npr. pri nošenju), a u nekim slučajevima već i promjenom vlažnosti zraka koja uvjetuje i veću vlažnost u materijalu (što prouzrokuje npr. gužvanje vunenih tkanina u vlažnim danima).

Pod *polutrajnom fiksacijom* razumijeva se fiksacija kojoj se rezultati poništavaju u uvjetima uobičajene upotrebe, ali im se ta svojstva mogu poništiti nekora namjernom obradom u oštrijim uvjetima. Takvi procesi fiksacije jesu npr. glaćanje s parom, skupljanje vlakana za tzv. visoko voluminiziranje prede.

U procesima *permanentne fiksacije* zbivaju se u strukturi materijala promjene koje se ne mogu poništiti. Naknadnom obradom trajno fiksiranih proizvoda u oštrijim uvjetima mogu nastupiti samo dalje nepovratne promjene strukture. Većina industrijskih procesa fiksacije pripada toj skupini.

Cesto ukupni fiksacijski efekti sadrži komponente i prolazne, i polutrajne, i trajne fiksacije, a fiksacija je najuspješnija kad ta tri njena faktora djeluju istovremeno.

O tehnološkim procesima fiksacije tekstilnih proizvoda od prirodnih vlakana već je bilo govora (v. već navedene članke, *Apretura i Dorada tekstilnih proizvoda*). Dalje pojedinosti o procesima fiksacije tekstila napravljenih od tih materijala, kao i fiksacije tekstila od kemijskih vlakana razmatrat će se i u nekim člancima s područja tekstilne tehnike koji slijede (v. *Pletenje i čipkanje, Preda, Pusti i klobučarija, Tekstilna vlakna, Tekstilni proizvodi, Tkanje, Vlakna, umjetna*). Ovaj članak ograničava se na objašnjavanje mehanizma pojava koje se u tim materijalima odvijaju za vrijeme fiksacije.

Fizikalne osnove fiksacije. Ravnotežno stanje sustava tekstilne strukture u kojemu se fiksacijom stabilizira njen oblik u prvom je redu uvjetovano ravnotežom svih sila u sustavu. Međutim, tekstilna tkiva sastoje se od velikog mnoštva različitih strukturnih jedinica (temeljne strukturne jedinice tkiva jesu vlakna, koja su prednjem udružena u veće strukturne jedinice, predu, a tek iz nje je tkanjem ili pletenjem dobiveno tekstilno tkivo), pa je veoma teško, a često i nemoguće definirati sve sile među tim elementima. Osim toga, procesom fiksacije uspostavlja se ravnotežno stanje i u svakoj strukturnoj jedinici vlakana na molekularnom nivou. Zbog toga se i uvjeti nastajanja ravnotežnog stanja mogu prikladnije objasniti, slično kao u termodinamičkim