

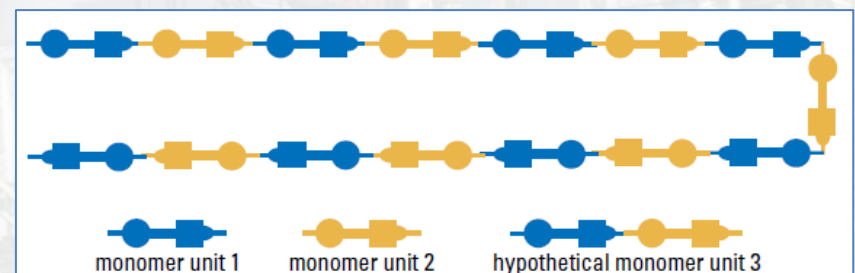
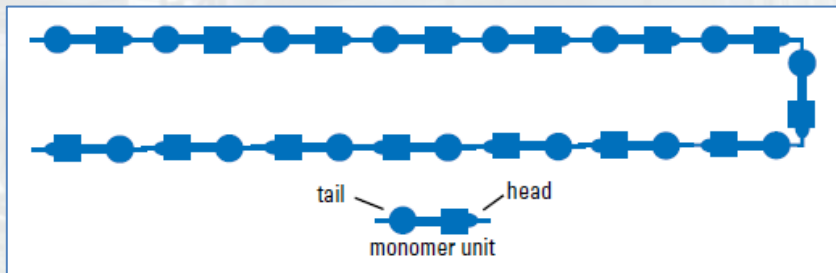


Technologia monomerów

Monomer

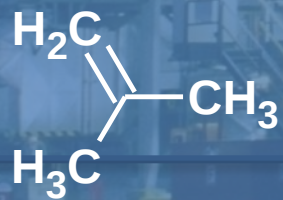
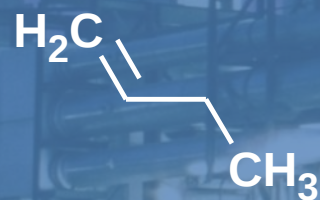
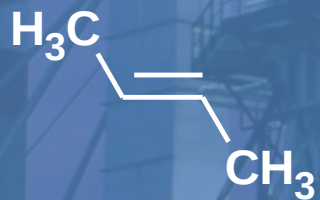
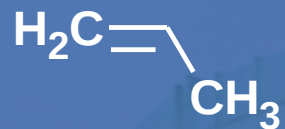
od greckich słów „monos” (jeden) i „meros” (część)

związek, którego cząsteczki są zdolne do reagowania między sobą lub z cząsteczkami innych związków z wytworzeniem makrocząsteczek (polimerów).



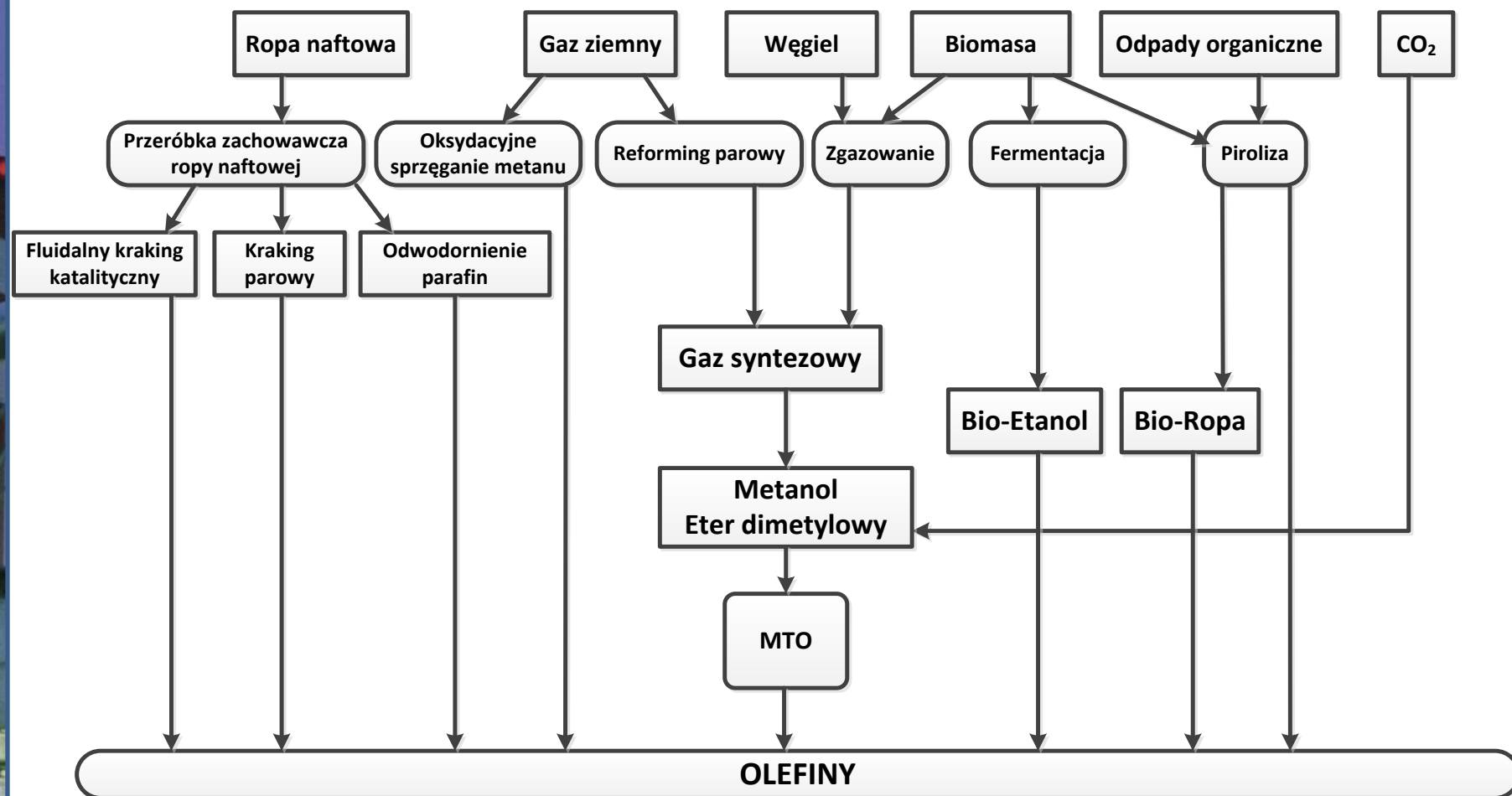
Przykłady monomerów:

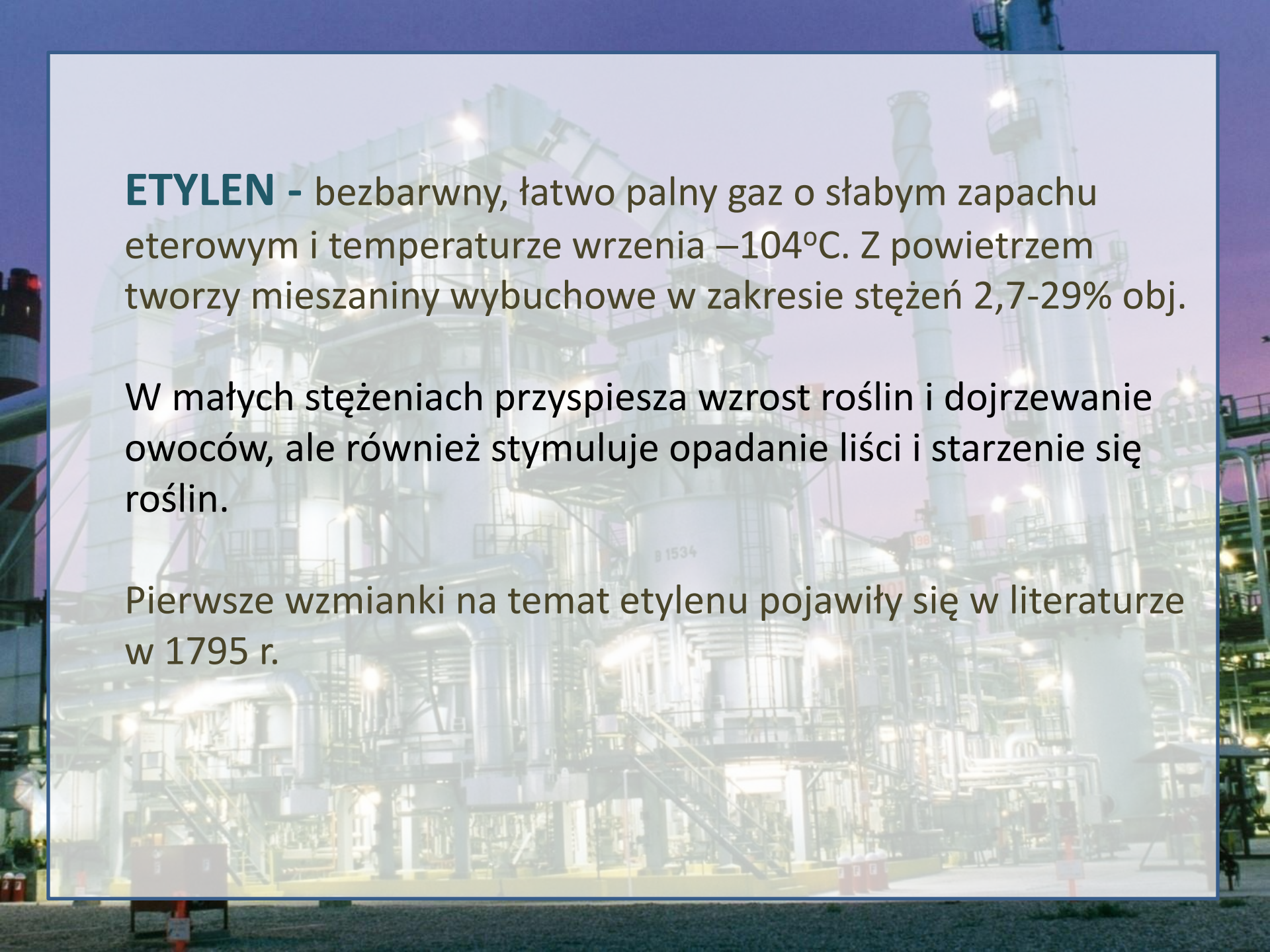
- ☐ Olefiny, dieny, związki winylowe i allilowe, związki akrylowe;
- ☐ Alkohole wielowodorotlenowe, poliaminy, fenole;
- ☐ Kwasy polikarboksylowe i ich chlorki i bezwodniki cykliczne, aminokwasy;
- ☐ Oksirany, Laktamy, laktony, laktydy i inne.



Olefiny

Możliwości otrzymywania małowcząstkowych olefin





ETYLEN - bezbarwny, łatwo palny gaz o słabym zapachu eterowym i temperaturze wrzenia -104°C . Z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe w zakresie stężeń 2,7-29% obj.

W małych stężeniach przyspiesza wzrost roślin i dojrzewanie owoców, ale również stymuluje opadanie liści i starzenie się roślin.

Pierwsze wzmianki na temat etylenu pojawiły się w literaturze w 1795 r.

Obecnie najważniejsze źródło etylenu

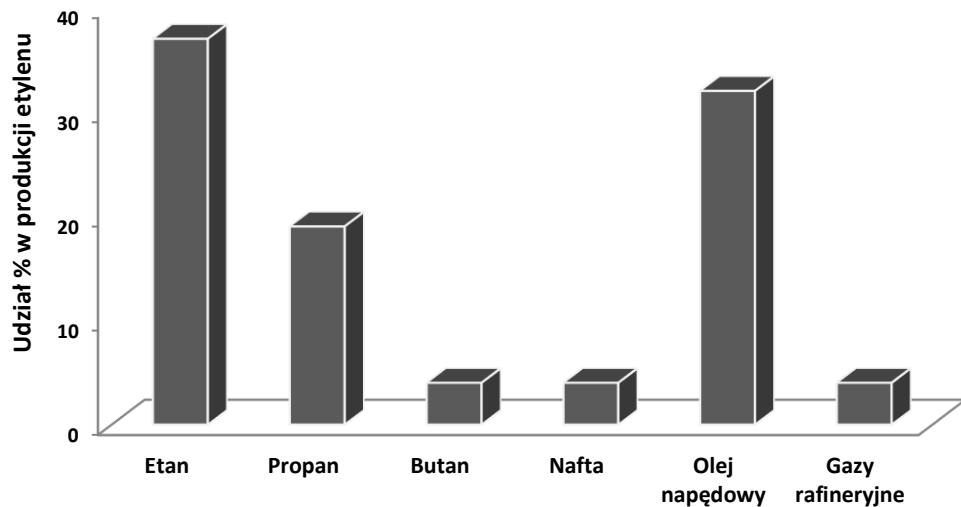
Piroliza olefinowa - termiczne krakowanie surowców węglowodorowych w temperaturze 700-900°C

Podstawowe surowce:

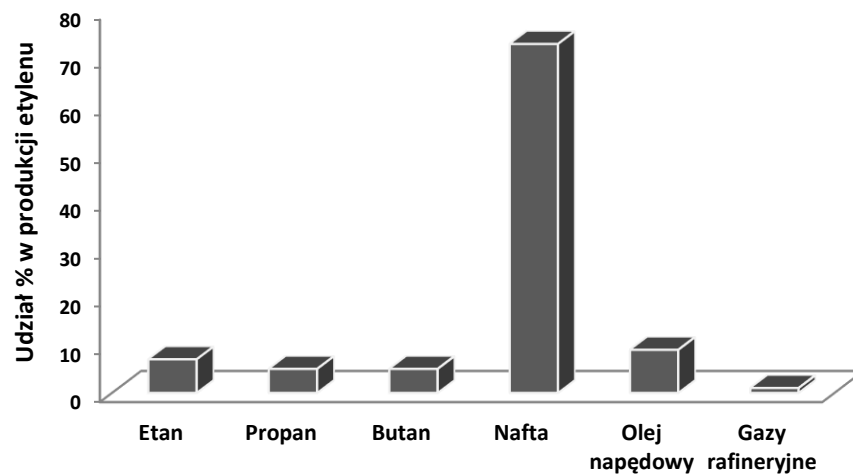
- ☐ etan lub frakcja etanowo-propanowa wyodrębniona z gazu ziemnego lub gazów rafineryjnych,
- ☐ frakcje benzyny otrzymane przez destylację ropy naftowej.

Etylen wydziela się z gazów popirolitycznych z frakcji C₂.

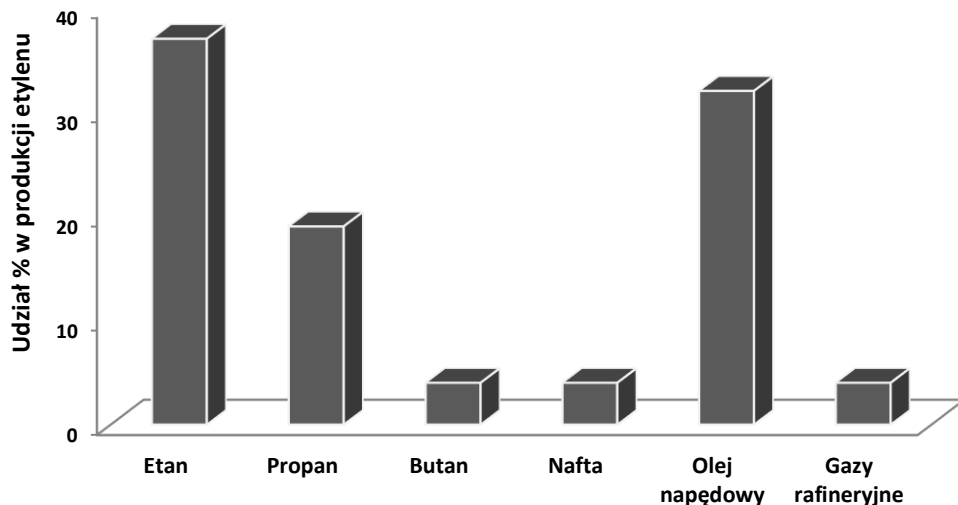
Etylen powstaje również w procesie **krakingu katalitycznego** cięższych surowców węglowodorowych prowadzonym w celu otrzymania paliw silnikowych.



Podstawowe surowce do produkcji etylenu w USA w 2008 r.

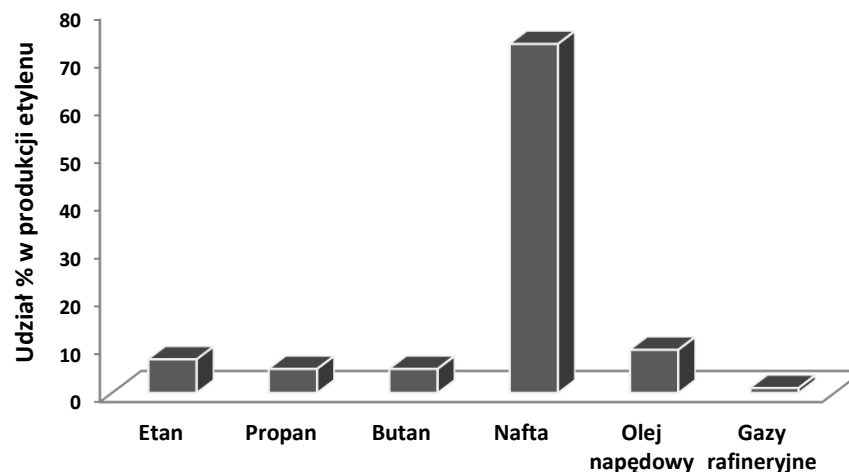


Podstawowe surowce do produkcji etylenu w Europie Zachodniej w 2008 r.



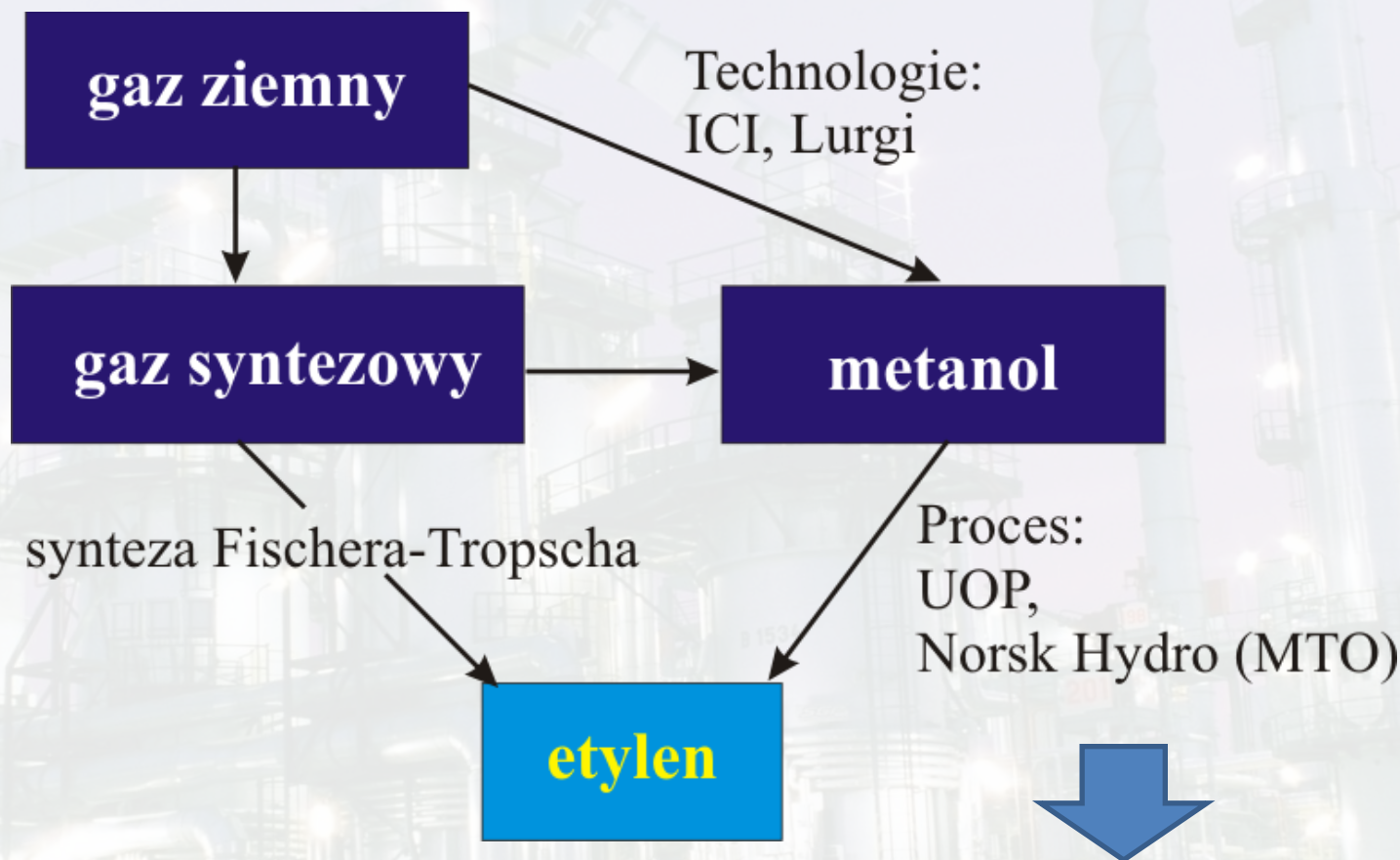
Podstawowe surowce do produkcji etylenu w USA w 2008 r.

- ❑ Do wytworzenia 1 tony etylenu zużywa się ok. 3,3 tony benzyny ciężkiej, czyli około 200 mln ton na rok, lub 1,3 tony etanu, przy zapotrzebowaniu rocznym 41 mln ton.
- ❑ Biorąc pod uwagę, że średnio w gazie ziemnym jest ok. 10% etanu rocznie do wyprodukowania etylenu potrzeba ok. 400 mln ton gazu ziemnego.



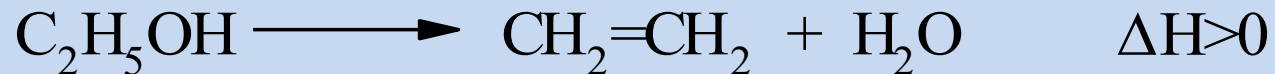
Podstawowe surowce do produkcji etylenu w Europie Zachodniej w 2008 r.

Etylen z gazu ziemnego



- ❑ katalizator - glinokrzemianofosforanowe sita molekularne,
- ❑ reaktor fluidalny,
- ❑ ciśnienie - 0,1-0,5 MPa, temperatura - 350-500°C.

Katalityczne odwodnienie etanolu



Warunki procesu

- ☐ temperatura - 360°C,
- ☐ katalizator - Al_2O_3 ,
- ☐ wydajność - ok. 95%.

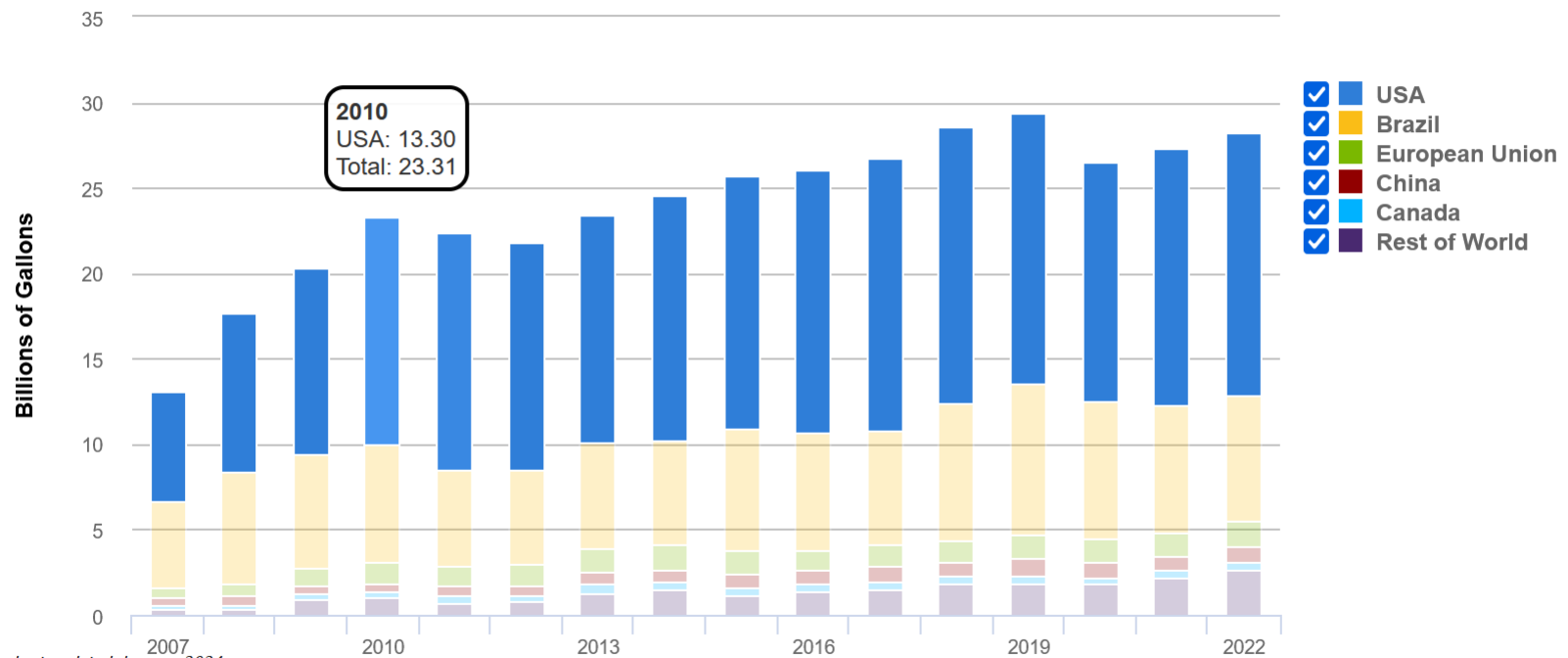
Stosowane w krajach posiadających dostęp do taniego etanolu, a nie posiadających dostępu do ropy naftowej

Adiabatyczny proces *Cenpes* (firma *Petrobras*):

- ☐ reaktor adiabatyczny z nieruchomym złożem katalizatora
- ☐ katalizator - aktywowany tlenek glinu i kwas fosforowy na nośniku.
- ☐ temperatura – 350- 460°C.
- ☐ selektywność etylenu - ok. 99% w odniesieniu do przereagowanego etanolu

Global Ethanol Production by Country or Region

[Print](#) [Download](#)



Last updated: January 2024

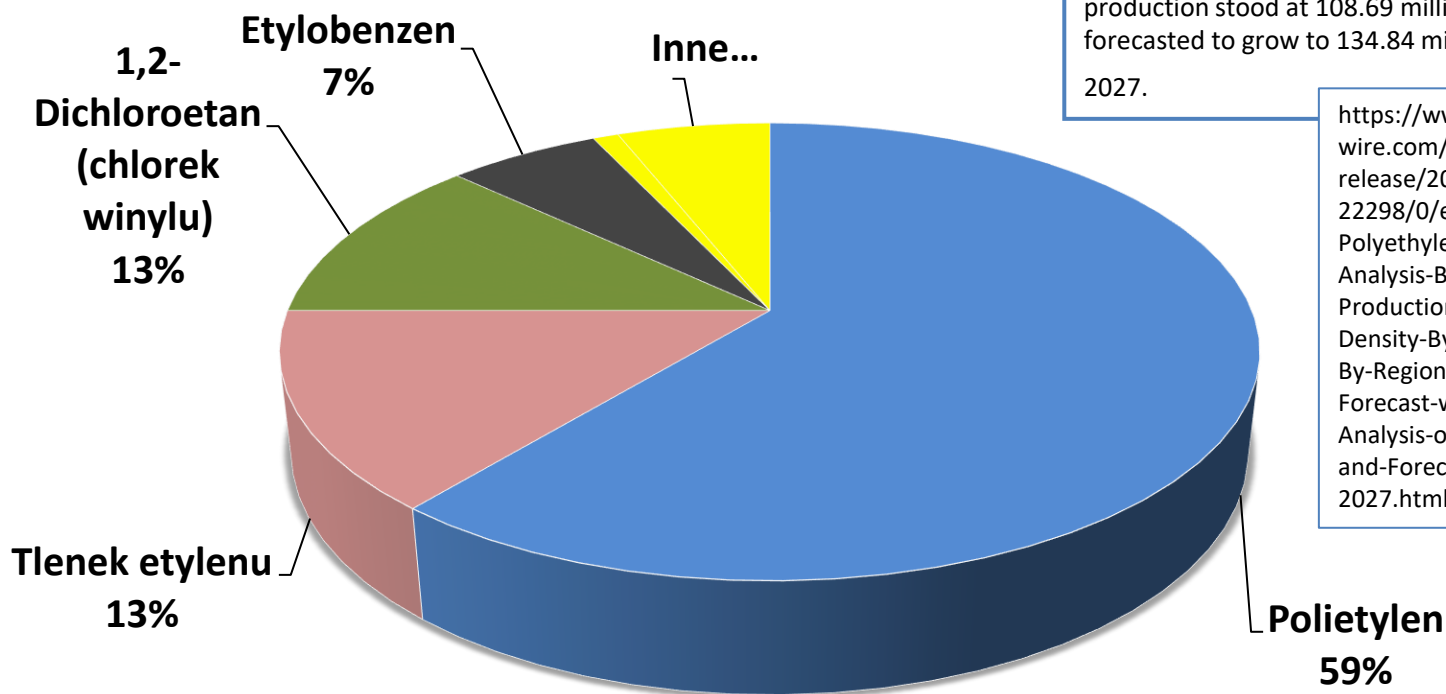
Printed on: March 4

Source: [Renewable Fuels Association](#)

Global Ethylene Industry

The global market for Ethylene estimated at 158 Million Tonnes in the year 2020. Global Ethylene Market to Reach 207.4 Million Tonnes by 2027.

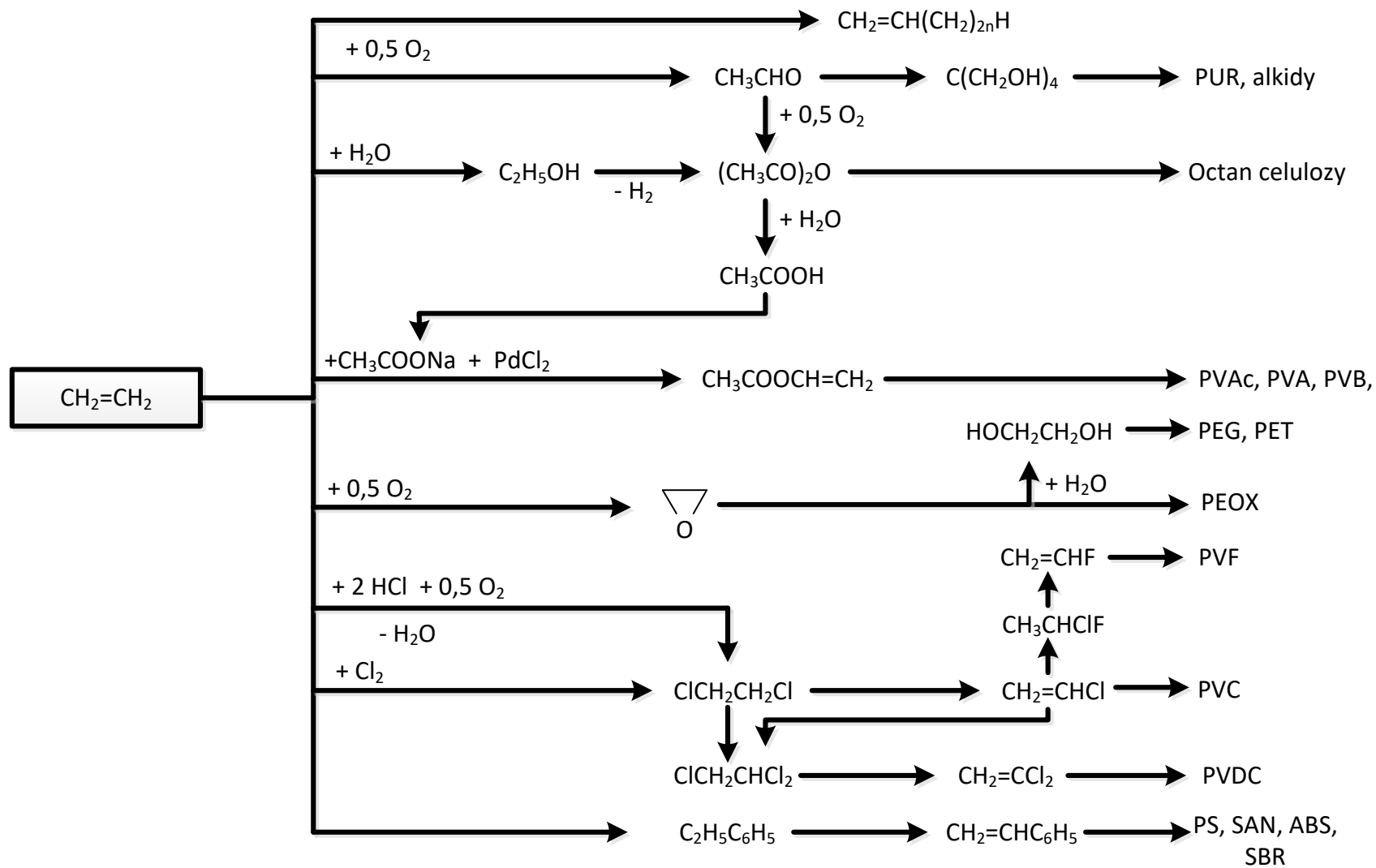
<https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/22/2082234/0/en/Global-Ethylene-Industry.html>



In 2021, the global polyethylene market by production stood at 108.69 million tonnes and is forecasted to grow to 134.84 million tonnes by 2027.

<https://www.globenewswire.com/news-release/2022/09/26/2522298/0/en/Global-Polyethylene-Market-Analysis-By-Demand-By-Production-By-Product-Density-By-Application-By-Region-Size-Forecast-with-Impact-Analysis-of-COVID-19-and-Forecast-up-to-2027.html>

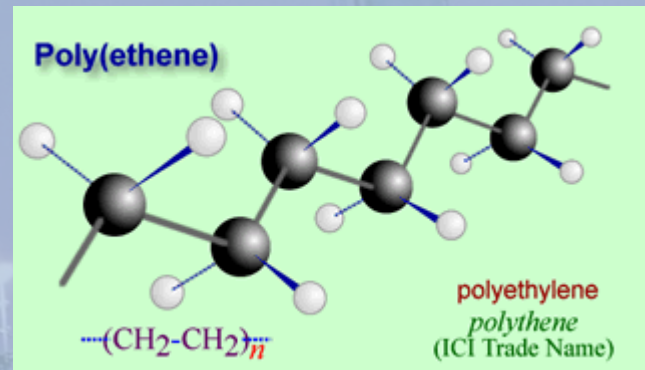
Struktura zużycia etylenu na świecie w 2016 r.



Etylen

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Polietyleny



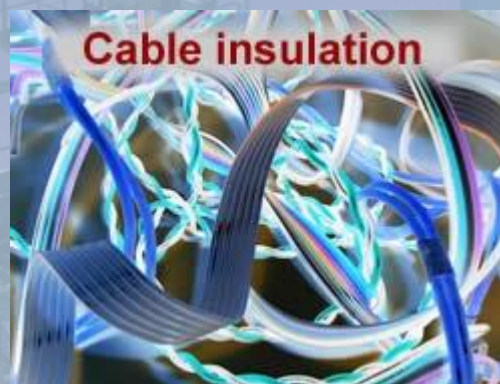
Polietylen o małej gęstości (miękki)



Polietylen o dużej gęstości (twardy)

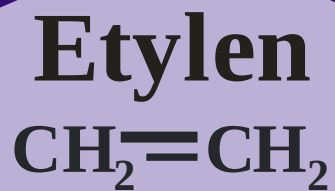


Liniowy polietylen o małej gęstości

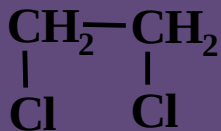


- ❑ **Polietylen o ultradużej masie cząsteczkowej UHMWPE z ang. *Ultra high molecular weight polyethylene (Dyneema)***



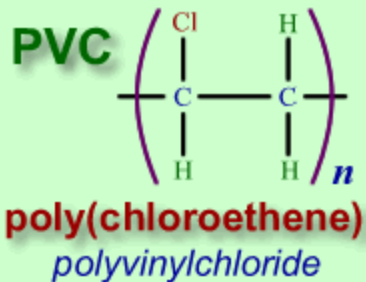


1,2-dichloroetan



poli(chlorek winylu)

chlorek winylu



Floor covering



Blister packs



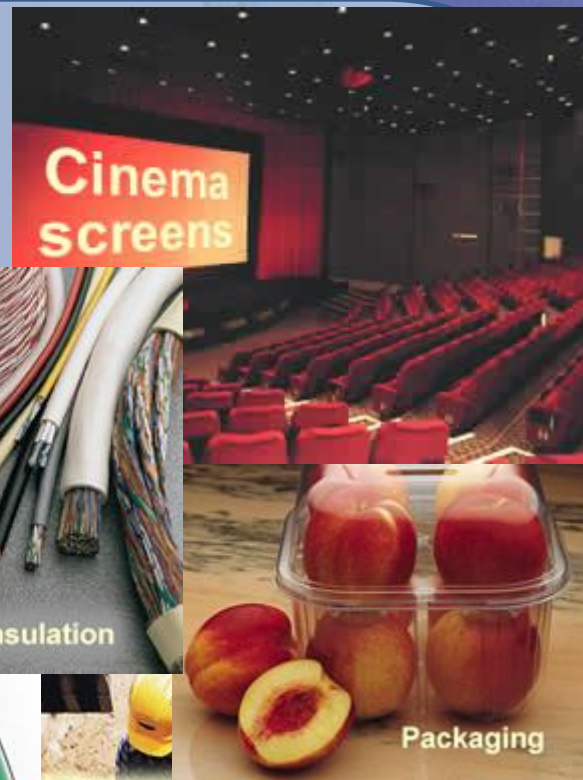
Medical equipment



PVC bottles



Water pipes



Cinema screens

Cable insulation

Packaging



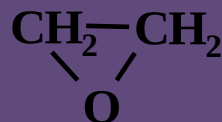
Drainage pipes



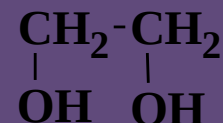
uPVC window frames

Etylen
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

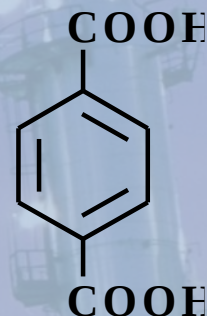
Tlenek etylenu



Glikol etylenowy



■ detergenty



Poli(tereftalan etylenu)

Poli(glikol etylenowy)
 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

- przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny
- impregnacja papieru i drewna,
- restauracja starych malowideł
- konserwacja antycznych przedmiotów drewnianych



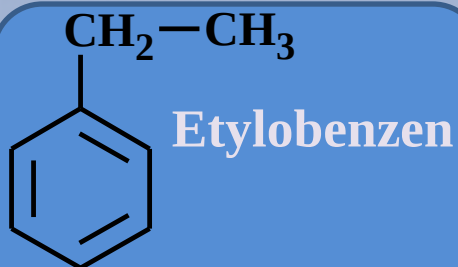
- środki przeciwzamarzające
- produkcja plasteliny i atramentów



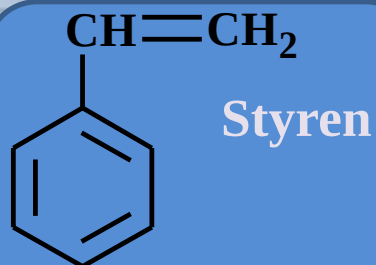
Politereftalan etylenu
 (Polyethylene Terephthalate)



Etylen
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



polistyren



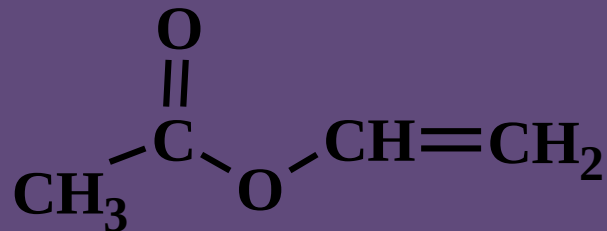
Polistyren
(Polystyrene)

- Opakowania na żywność,
- Ocieplanie budynków,
- Pojemniki do lodówek,
- Opakowania na CD, itp.
- Zabawki



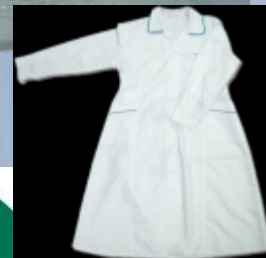
Etylen
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Octan winylu



poli(octan winylu)

poli(alkohol winylowy)



- do produkcji klejów i farb dyspersyjnych
- emulsyjna farba lateksowa
- kapsułki farmaceutyczne,
- guma do żucia.



- kompozycje klejowe do papieru i tektury
- przemysł włókienniczy,
- zagęstnik w kosmetyce i farmacji
- produkcja szkła bezpiecznego
- nici chirurgiczne
- fartuchy i rękawice odporne na działanie benzyny i innych rozpuszczalników

PRODUKCJA ETYLENU W POLSCE

PKN Orlen

Pierwsza instalacja pirolizy 60 tys. t etylenu/r uruchomiona była w 1970 r. w ówczesnych **MZRiP w Płocku.**; surowiec - węglowodory C_2 i C_3 oraz benzyna o temperaturze wrzenia do 95°C .

Druga instalacja pirolizy 300 tys. t/r ("*Olefiny II*,, licencja *Lummus*, USA) uruchomiona została w 1980 r. ; surowiec – węglowodory, od gazowych do ciekłych, wrzących do temperatury 210°C .

Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. (BOP) jest jedynym polskim producentem poliolefin. BOP posiada w Płocku dwa, światowej skali bliźniacze zakłady do produkcji polipropylenu i polietylenu



PRODUKCJA POLIETYLENU W POLSCE - *Basell Orlen Poliolefins*



Produkcja LDPE w Płocku od 1971 r.

Zdolności produkcyjne etylenu w 1998 r. - 360 tys. t, a polietyleny małej gęstości - 165 tys. t.

Od 2005 r. nowa instalacja polietyleny wysokiej gęstości.

Docelowa wydajność instalacji 870 tys. t/rok. W międzyczasie rozbudowano Olefiny II o dodatkowe ok. 300 tys. etylenu.

W 2021 podpisano umowę na budowę Olefiny III o zdolności 740 tys. t etylenu na rok (<https://www.cire.pl/artykuly/serwis-informacyjny-cire-24/186325-najwiekszy-petrochemiczny-projekt-w-europie-ornen-inwestuje-w-olefin-iii>) (inwestycję zatrzymano w 2024 r. jako nierentowną)

Produkty:

- ☐ **Hostalen**, bimodalny polietylen o dużej gęstości, uzyskiwany w procesie zawieszinowym Hostalen z wykorzystaniem katalizatora Ziegler-Natta
- ☐ **Lupolen**, polietylen o małej i dużej gęstości uzyskiwany w procesie Philips
- ☐ **Lupolex**, liniowy polietylen o małej gęstości
- ☐ **Luflexen**, metalocenowy, liniowy polietylen o małej gęstości
- ☐ **Malen E**, polietylen o małej gęstości wytwarzany w technologii rurowej lub autoklawowej



Hostalen i Lupolen są znakami towarowymi firmy Basell.; Malen E jest znakiem towarowym firmy Basell Orlen Polyolefins.

PROPYLEN - bezbarwny, palny gaz o temperaturze wrzenia $-47,7^{\circ}\text{C}$.

Możliwości wytwarzania propylenu

- ☐ **Kraking parowy (piroliza olefinowa:**
- ☐ **Kraking katalityczny**
- ☐ **Odwodornienie propanu**
- ☐ Konwersja olefin (metateza)
- ☐ Synteza Fischera-Tropscha
- ☐ Konwersja metanolu do olefin
- ☐ Gazy z procesów półkoksowania i koksowania





Steam Cracker



Cat Cracking



Propane Dehydro

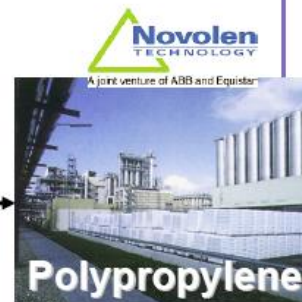


OCT

By-product technologies

- Steam cracking
- Cat cracking

Propylene



Polypropylene

On-purpose technologies

- Propane dehydrogenation
- OCT – Olefins Conversion Technology

ABB

Wydajność produktów krakingu parowego w zależności od użytego surowca.

Wydajność produktu (%-wag./jednostkę)	Surowiec gazowy			Surowiec ciekły	
	Etan	Propan	Butany	Nafta	Olej napędowy
H ₂ i metan	13	28	24	26	23
Etylen	80	45	37	30	25
Propylen	1,11	14	16,4	14,1	14,4
Butadien	1,4	2	2	4,5	5
Mieszanina butenów	1,6	1	6,4	8	6
C ₅₊	1,6	9	12,6	18,5	32
Propylen/etylen (wag./wag.)	0,03	0,3	0,5	0,4	0,6
Propylen (%-wag. C ₃)	86,7	58,3	99,0	98,3	96,7

Propylen wydziela się z gazów popirolitycznych, z frakcji C₃

Odwodornienie propanu



Technologie procesu uwodornienia propanu i izobutanu

Process	Oleflex	Catofin	STAR ^a	FBD
Reactor	adiabatic moving beds	parallel adiabatic fixed beds with swing reactor	isothermal tubular reactors in furnace	fluidized bed
Catalyst	Pt/Al ₂ O ₃	Cr/Al ₂ O ₃	Pt-Sn/Zn-Al ₂ O ₃	Cr/Al ₂ O ₃
Catalyst life (y)	1–3	1–2	1–2	not available
Temperature (K)	820–890	860–920	750–890	820–870
Pressure (bar)	1–3	0.1–0.7	3–8	1.1–1.5
Conversion (%) ^b	P: 25 IB: 35	P: 48–65 IB: 60–65	P: 30–40 IB: 40–55	P: 40 IB: 50
Selectivity (%) ^b	P: 89–91 IB: 91–93	P: 82–87 IB: 93	P: 80–90 IB: 92–98	P: 89 IB: 91

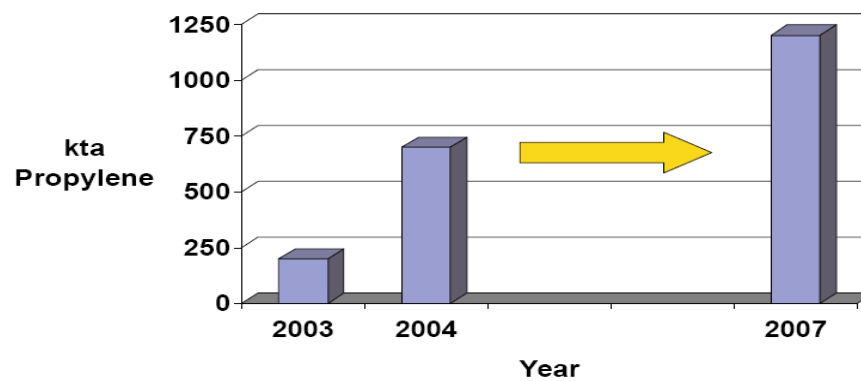
^aWithout oxydehydrogenation reactor.

^bP: propane dehydrogenation; IB: isobutane dehydrogenation.

Proces	Firma realizująca proces
Catofin	Lummus-Houdry
FBD-3	Snamprogetti-Yarsintez
Oleflex	UOP
PDH	Linde-BASF-Statoil
STAR	Krupp Uhde

CATOFIN
PDH Process

Odwodornienie propanu – proces CATOFIN



PRODUKCJA PROPYLENU W POLSCE

Projekt "Polimery Police"



Opóźnienie zakończenia inwestycji

Inwestor - Grupa Azoty.

Wykonawca – Hyundai Engineering

Instalacja dehydrochlorowania propanu (PDH) - otwarcie planowane było w 2022 r.

Całkowity szacowany budżet projektu wynosi ponad 1,5 mld euro (ok. 6,5 mld zł), tym samym jest to największa inwestycja w polskiej branży chemicznej.

Budowa ma zostać zakończona w 2022 r., a w IV kw. 2022 roku planowane są pierwsze dostawy dla klientów komercyjnych.

Zdolność produkcyjna propylenu - 429 tys.

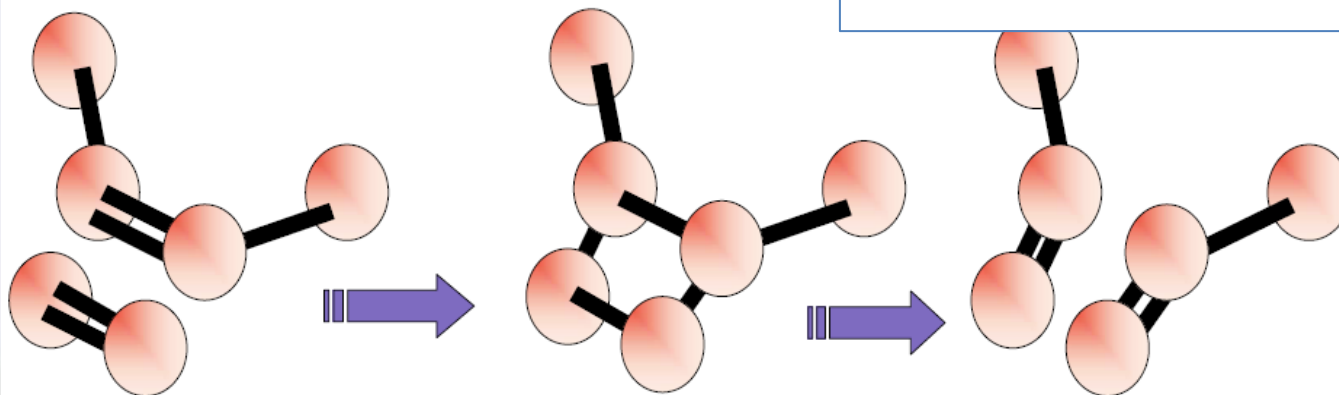
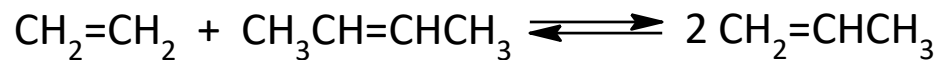
Ton

Budowa na ukończeniu (informacja z 15.02.2023

(<https://polyolefins.grupaazoty.com/aktualnosc/budowa-nowej-fabryki-grupy-azoty-na-finiszu-polimery-police-jedna-z-najwiekszych-inwestycji-europejskiego-przemyslu-chemicznego-osiagnela-juz-ponad-99-zaawansowania>)

OCT

Reakcja metatezy



Buten + etylen = 2 propylen

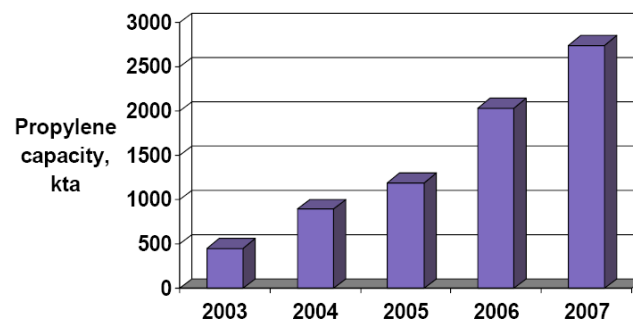
$$\Delta_r H_{298} \approx 0$$



Proces OCT wykorzystuje tanie butyleny

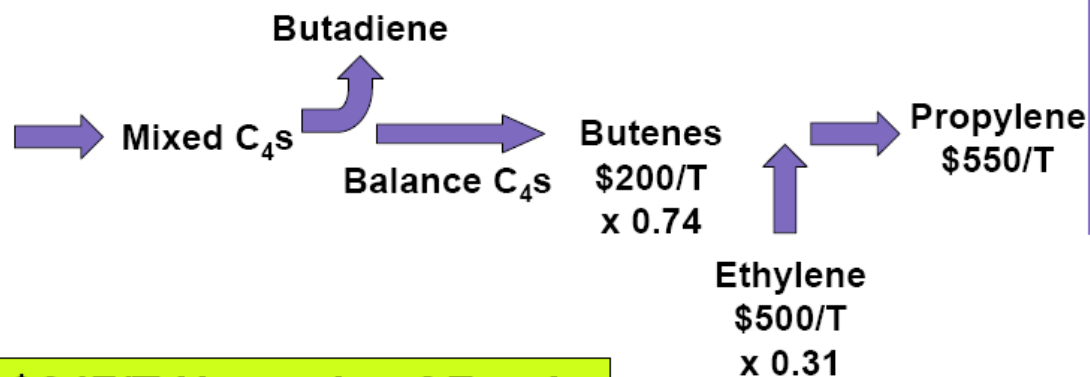
OCT

Zdolności produkcyjne propylenu OCT



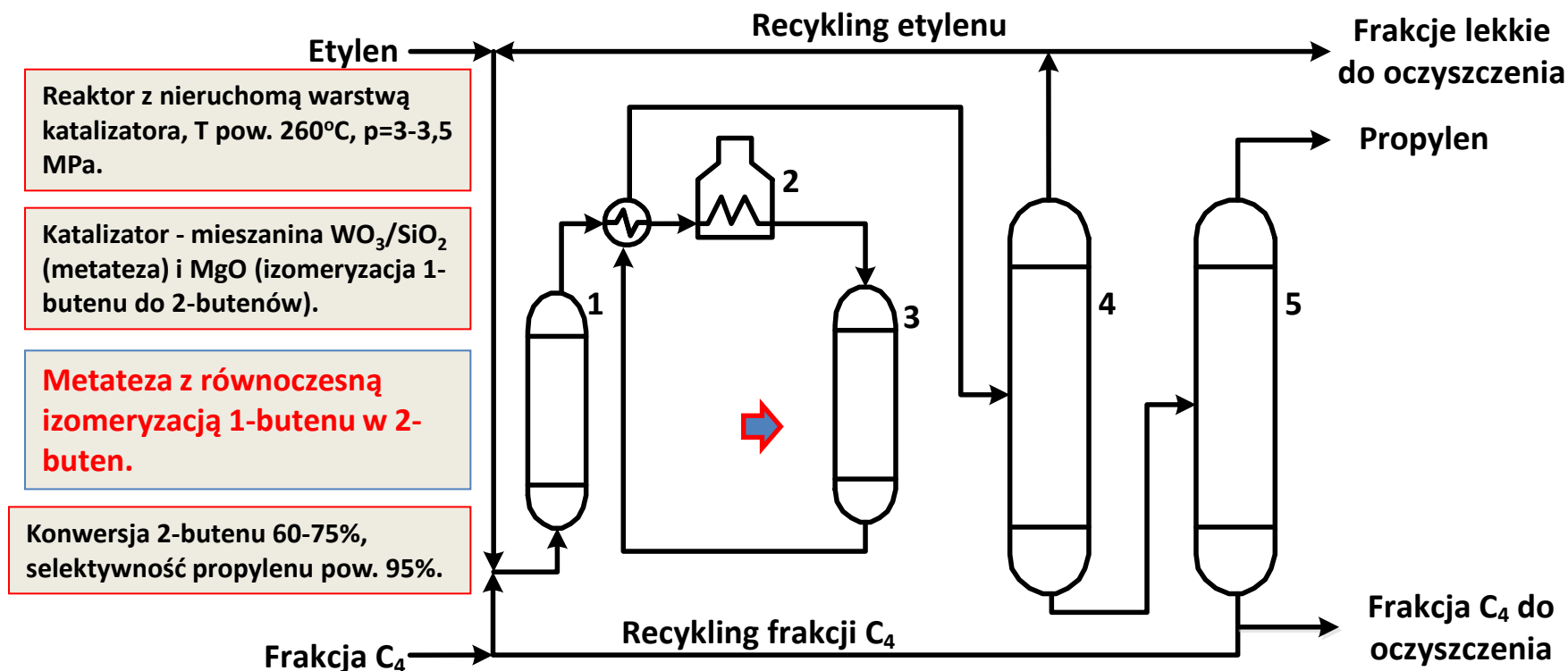
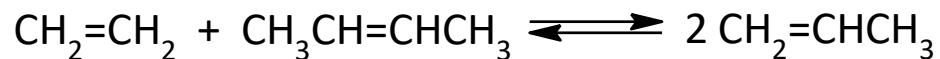
OCT

Integracja pirolizy i metatezy



\$247/T Upgrade of Feed

Kraking + OCT = mniejsze koszty inwestycyjne i energetyczne



Uproszczony schemat instalacji metatezy olefin według technologii OCT.

1 – kolumna oczyszczająca, 2 – piec rurowy, 3 – reaktor metatezy, 4 – kolumna etylenowa, 5 – kolumna propylenowa

Porównanie technologii metatezy

	OCT	Meta-4
Reactor	fixed bed	moving bed
Catalyst	$\text{WO}_3/\text{SiO}_2 + \text{MgO}^a$	$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$
Phase	gas	liquid
Temperature (K)	530	310
Pressure (bar)	30–35	60
Butene conversion (%)	60–75	63
Propene selectivity (%)	95	not available

^aFor double-bond isomerization.

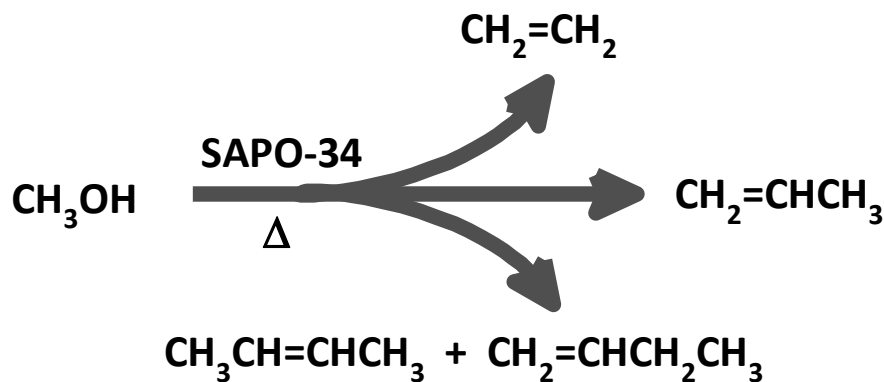
PKN ORLEN uruchomił instalację metatezy w Płocku w 2019 roku. W ten sposób potencjał produkcyjny propylenu zwiększył się o 100 tys. ton, do poziomu 550 tys. ton rocznie. Koncern jest jedynym producentem tego produktu w Polsce oraz kluczowym graczem na rynku europejskim, posiadając obecnie ponad 50% zdolności produkcyjnych w regionie Europy Centralnej.

Cechy charakterystyczne oraz korzyści, wynikające ze stosowania procesu OCT

Cechy procesu	Korzyści
Piroliza węglowodorów C ₄ do propylenu	Zdecydowanie poprawione wykorzystanie węglowodorów C ₄
Wysoka konwersja przy przeciętnych warunkach procesowych	Niższe koszty produkcji propylenu
Możliwa integracja OCT z krakingiem parowym	Pozwala na wzrost stosunku propylen/etylen powyżej 1,0; wzrost o 50%
Możliwa integracja OCT z krakingiem katalitycznym (FCC)	Etylen i buteny wytwarzane w procesie FCC są przerabiane na propylen, poprawiając ekonomikę procesu FCC
Łatwiejsze oczyszczenie propylenu	Zredukowane koszty kapitałowe, ponieważ nie jest wymagana specjalna kolumna frakcjonująca
Zastosowanie reaktora z nieruchomym złożem ulegającego regeneracji in situ	Prosty cykl operacyjny
Można regulować wydajność propylenu poprzez dobór parametrów procesowych	Pozwala na optymalizację stosunku propylen/etylen w zależności od zmian ich cen rynkowych

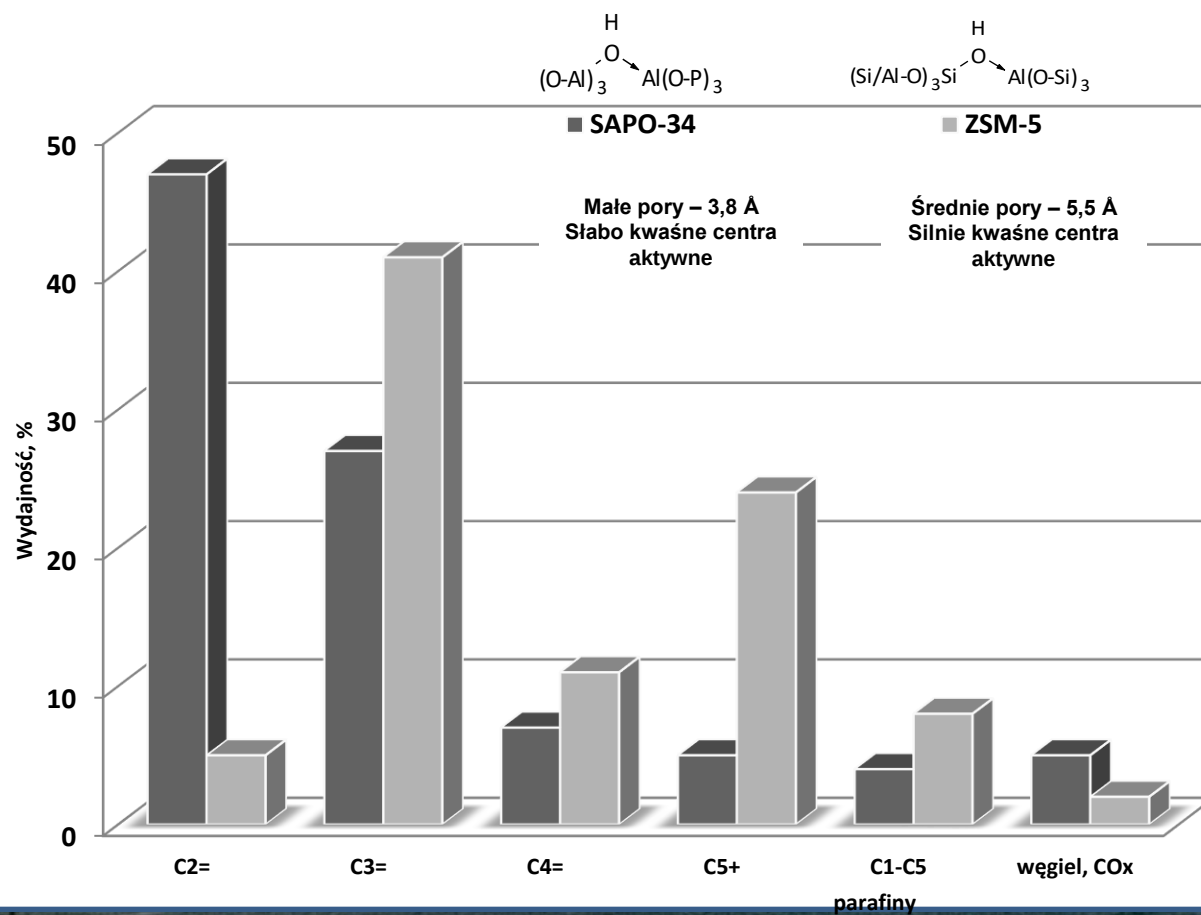
Technologię OCT stosują : *Lummus, BASF FINA Petrochemicals, Mitsui Chemicals, Shanghai Secco Petrochemical* (joint venture *BP Chemical, Sinopec i Shanghai Petrochemical Corporation*), *PCS* (*Petrochemical Corp., Singapore* - a joint venture pomiędzy *Shell Chemicals* i *Sumitomo Chemical*) oraz *Nippon Petrochemicals*.

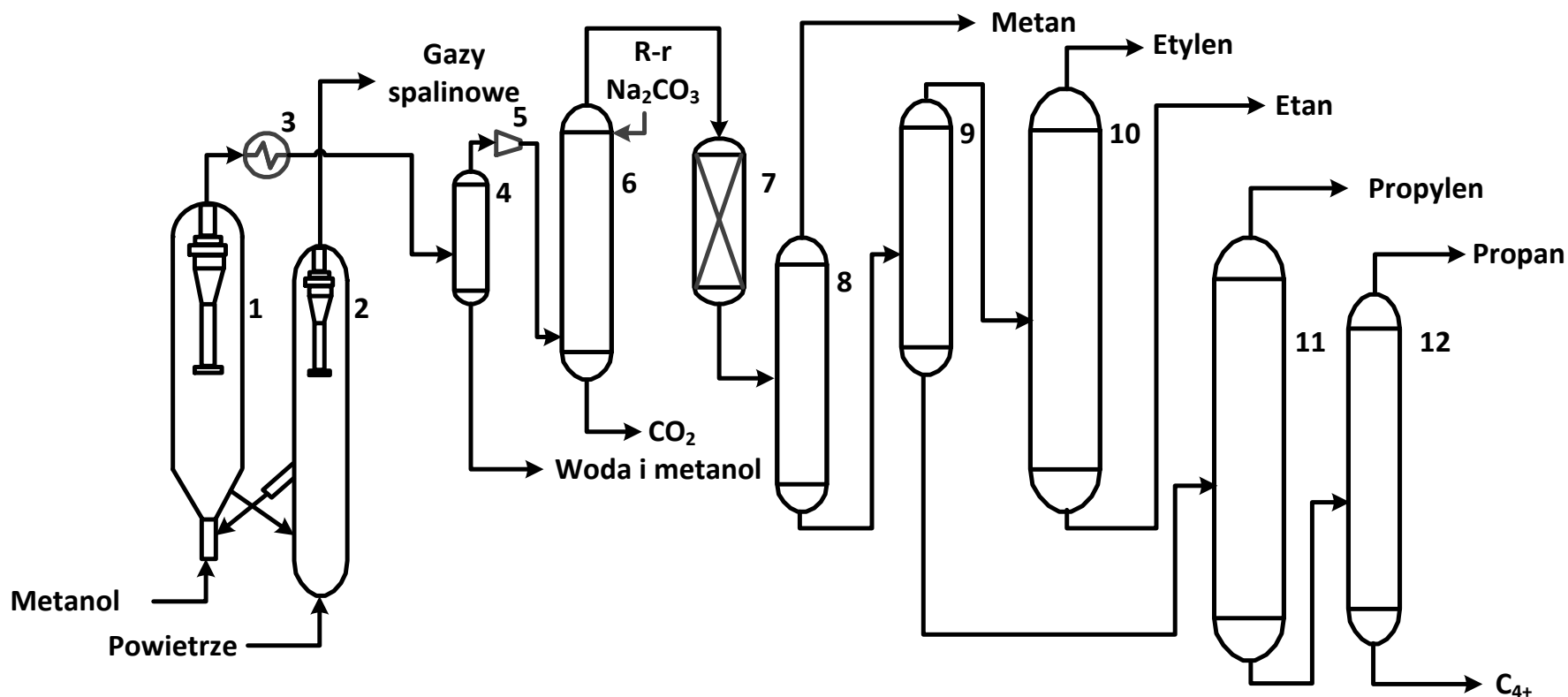
Proces *MTO*



- ☐ duża elastyczność;
- ☐ poprzez zmianę ciśnienia, temperatury i katalizatora możliwe jest otrzymywanie mieszaniny etylenu i propylenu w różnym stosunku.

SAPO-34	Wydajność C ₂ =+C ₃ = ~80%
ZSM-5	Wydajność C ₂ =+C ₃ = ~50%



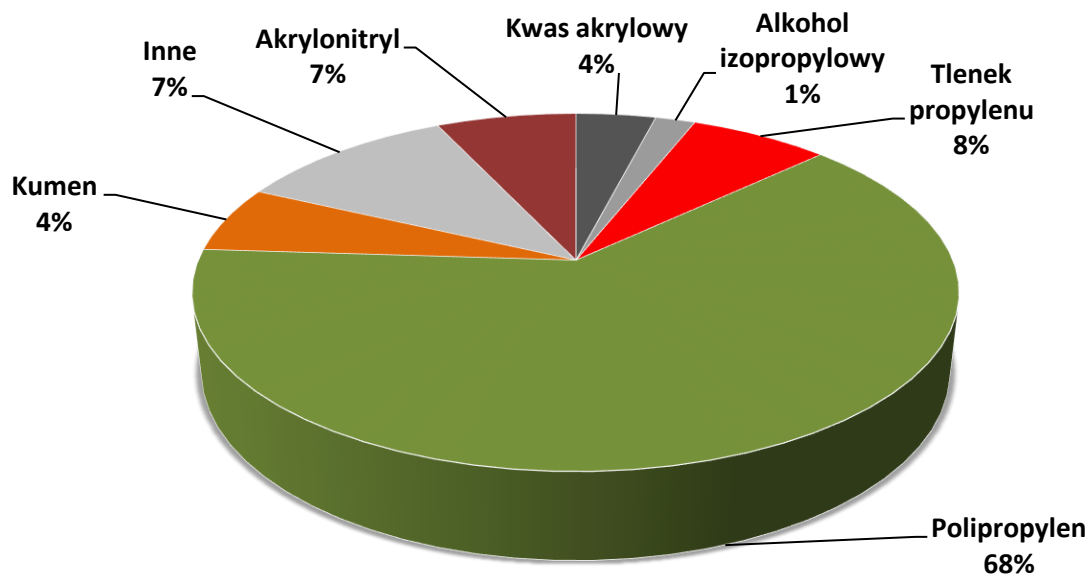


Uproszczony schemat instalacji UOP/HydroMTO.

1 – reaktor fluidalny, 2 – regenerator, 3 – wymiennik ciepła, 4 – separator, 5 – sprężarka, 6 – skrubler alkaliczny, 7 – kolumna osuszająca, 8 – demetanizer, 9 – deetanizer, 10 – kolumna rozdziału frakcji C_2 , 11 – kolumna rozdziału frakcji C_3 , 12 – depropanizator

Global Propylene Industry

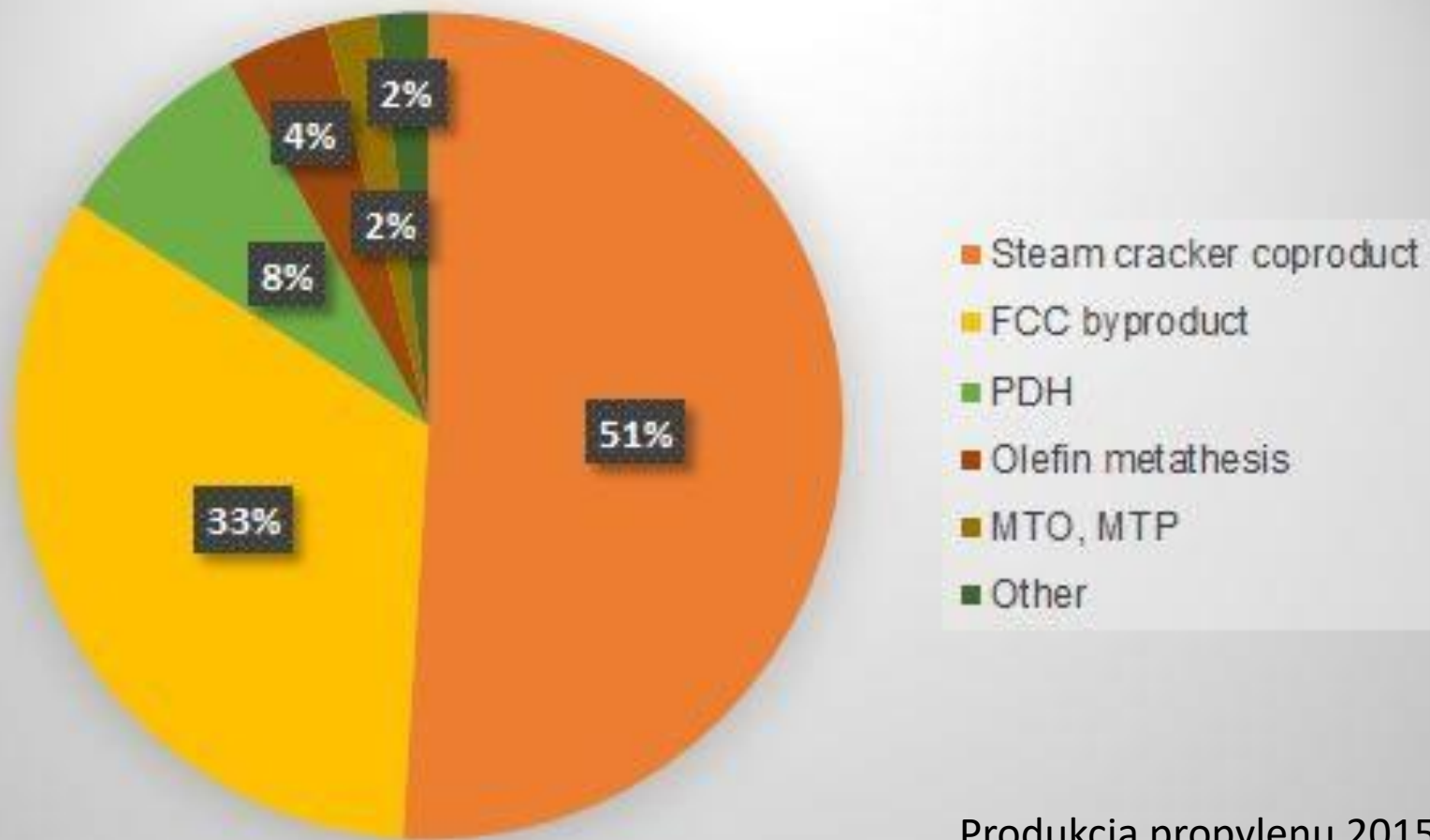
Global Propylene Market to Reach 128. 4 Million Metric Tons by the Year 2027. Amid the COVID-19 crisis, the global market for **Propylene estimated at 107. 9 Million Metric Tons in the year 2020.**



Struktura zużycia propylenu na świecie w 2015 r.

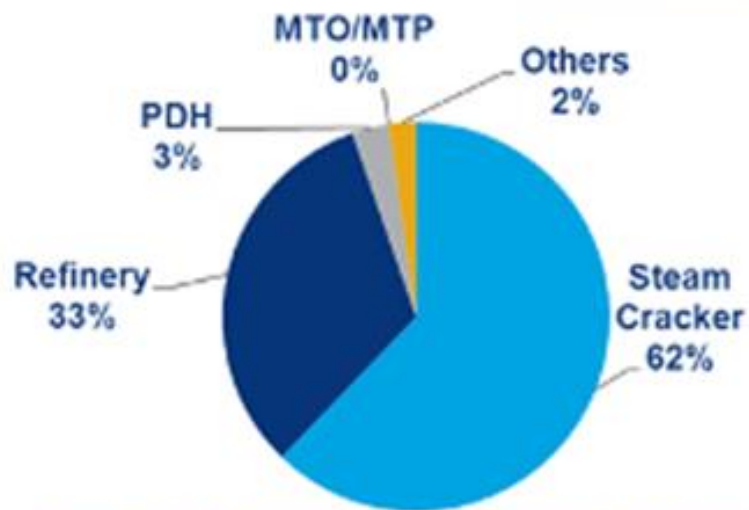
In 2018, the global production volume of polypropylene amounted to 56 million metric tons. By 2026, it is forecast that production will amount to 88 million metric tons.

<https://www.statista.com/statistics/1103529/global-polypropylene-production/>



Produkcja propylenu 2015

2005 Global Propylene Capacity

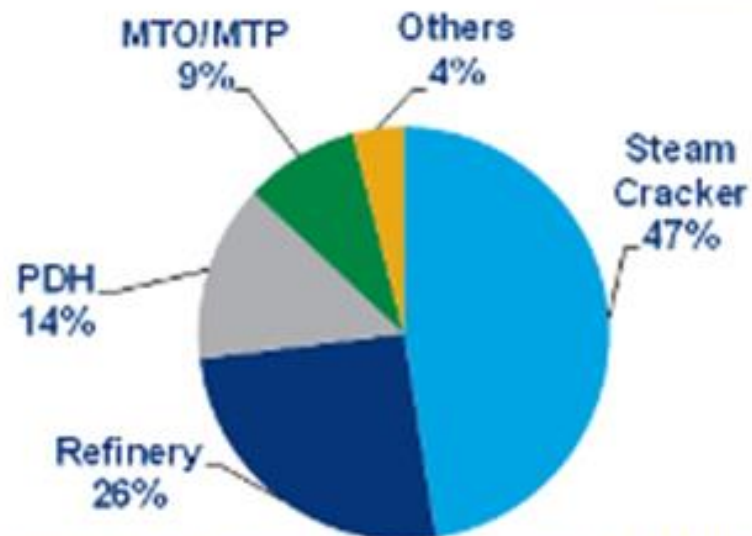


2005 Global Propylene Capacity = 72 Million Tons

Source: Wood Mackenzie



2030 Global Propylene Capacity



2030 Global Propylene Capacity = 165 Million Tons

Propylen



Polipropylen



Polipropylen
(Polypropylene)



Zastosowanie polipropylenu:

- ☐ **włókna techniczne i odzieżowe,**
- ☐ części aparatów narażone na korozję,
- ☐ wykładziny, dywany
- ☐ butelki,
- ☐ folie,
- ☐ opakowania,
- ☐ naczynia odporne na sterylizację w temperaturze 100°C.

Endurofil™ to przędza wykonana z polipropylenowych włókien



Propylen



Akrylonitryl



poliakrylonitryl

♦ włókna akrylowe

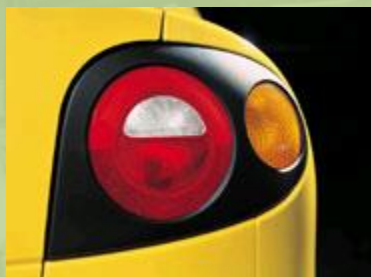


**Tworzywa SAN
(akrylonitryl-styren)**

**Tworzywa ASA
(akrylonitryl-styren-akrylany)**

- ♦ wyposażenie kuchni -izolowane dzbanki, sztućce, filtry do kawy,
- ♦ turystyka – pojemniki na żywność, itp.

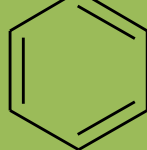
- ♦ przemysł samochodowy - lusterka zewnętrzne,
- ♦ framugi okien,
- ♦ elektronika - anteny przenośne, łącza kablowe,
- sport i wypoczynek - deski snowboard, surfboard



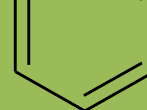
Propylen



Kumen



Fenol



Bisfenol A

żywice epoksydowe

- ◆ kleje, lakiery,
- ◆ laminaty



poliwęglany

- ◆ szyby kuloodporne,
- ◆ części aparatury medycznej, na stołowe
- ◆ wiązania nart
- ◆ dyski optyczne – CD i DVD

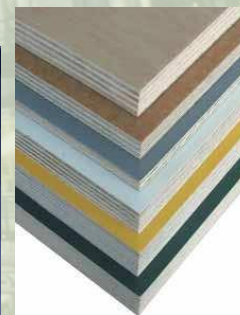
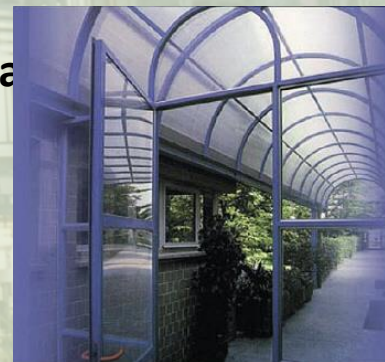


- ◆ herbicydy, fungicydy,
- ◆ antyseptyki, leki
- ◆ materiały wybuchowe,
- ◆ barwniki,
- ◆ detergenty.



Fenoplasty

- ◆ kleje do drewna,
- ◆ laminaty,
- ◆ materiały izolacyjne.

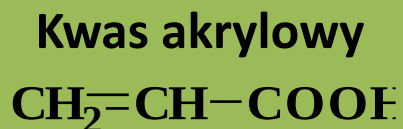


Propylen



- ♦ polimer supersorbcyjny,
- ♦ nie wylewające baterie
- ♦ ochrona towarów wrażliwych na wilgoć
- ♦ proszki do prania
- ♦ opatrunki, tampony chirurgiczne.
- ♦ hydrożele, w badaniach elektrodiagnostycznych i ultrasonografii.

Kwas poliakrylowy



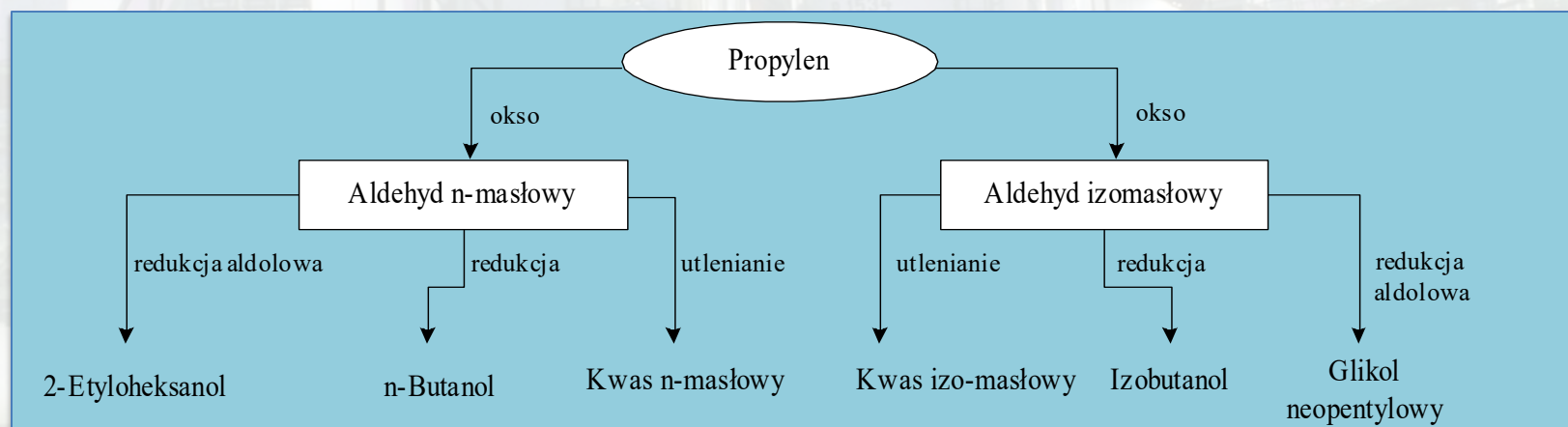
Estry kwasu akrylowego

- ♦ lakiery, kleje, powłoki
- ♦ środki dyspergujące dla pigmentów,
- ♦ składniki środków piorących
- ♦ materiały absorpcyjne,
- ♦ farby na zewnętrzne i wewnętrzne
- ♦ powłoki malarskie,



Zastosowanie propylenu – przykłady

- ❑ **Dimeryzacja do 4-metylo-1-pentenu – monomer do polimetylopentenu (PMP); należy do rodziny poliolefin i zapewnia przezroczystość oraz dobrą odporność na promieniowanie UV. Zastosowania PMP: elementy wyposażenia laboratoriów, części urządzeń medycznych, elementy kuchenek mikrofalowych, elementy elektryczne i elektroniczne, lekkie części konstrukcyjne**



PRODUKCJA PROPYLENU W POLSCE

PKN Orlen w Płocku - ponad 300 tys. ton w 2006 r.

Źródła: proces pirolizy benzyny, produkt uboczny w instalacji fluidalnego krakowania katalitycznego olejów.

Dużą część wyprodukowanego propylenu przerabia się na miejscu na polipropylen.

W 1997 r. zdolności produkcyjne polipropylenu wynosiły 100 tys. ton. Polipropylen produkowany był według starej technologii *Mitsui*.

Od 2006 r. produkuje się nowoczesny polipropylen *Moplen*.

Oferowane typy polipropylenu

Moplen, homopolimery polipropylenowe, kopolimery typu random i blokowe uzyskiwane z wykorzystaniem katalizatorów Ziegler-Natta

Metocene, grupa tworzyw opartych na katalizatorach jedno centrowych

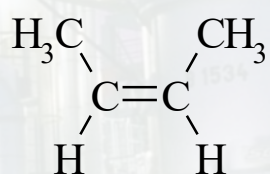
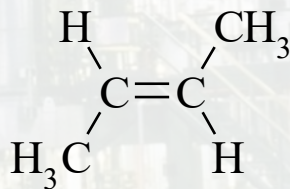
Adstif, polipropylen o wysokiej krystaliczności, charakteryzujący się wyjątkową sztywnością

Clyrell, tworzywo poliolefinowe, charakteryzujące się wyjątkową przezroczystością i udarnością

Malen P, homopolimer polipropylenowy

BUTENY

n-Buteny są bezbarwnymi, łatwo skraplającymi się gazami

Nazwa związku	Wzór strukturalny	Temperatura wrzenia, °C
but-1-en	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-6,0
<i>cis</i> -but-2-en		+3,7
<i>trans</i> -but-2-en		+0,9

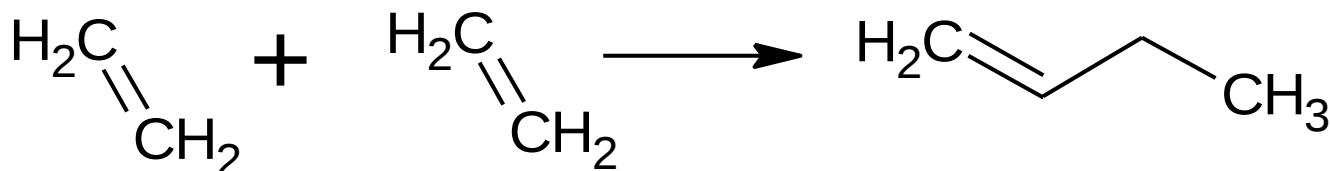
ŹRÓDŁA n-BUTENÓW

- ☐ piroliza olefinowa
- ☐ kraking katalityczny
- ☐ odwodornienie butenów
- ☐ Dimeryzacja etylenu

Pirolizę olefinową prowadzi się w celu otrzymywania etylenu i propylenu, a frakcja C_4 powstaje jedynie jako produkt uboczny. Zawiera ona:

- ✓ 30-50% 1,3-butadienu,
- ✓ 25-30% izobutenu,
- ✓ 20-30% n-butenów,
- ✓ 1,5-4% izobutanu,
- ✓ 3-6% n-butanu,
- ✓ do 0,2% but-1-ynu i propynu,
- ✓ do 1% buteninu,
- ✓ do 0,05% metyloallenu.

Dimeryzacja etylenu



Katalizatory Zieglera, zawierające czterowartościowy tytan (w produkcji polietylenu aktywny jest tytan trójwartościowy).

Temperatura 40-60°C, ciśnienie 1-3 MPa.

Selektywność do 1-butenu 93%, przy konwersji rzędu 80%.

Buteny

Światowa produkcja butylenów
w 2004 r. wynosiła 44 mln t

Alkohol sec-butyłowy

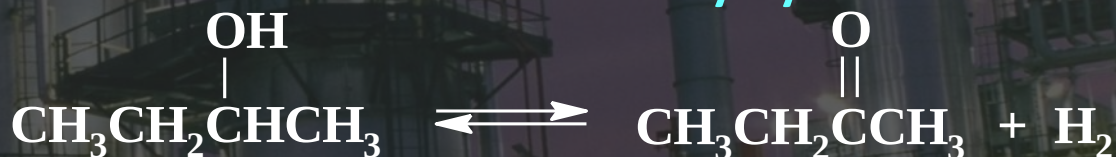
- Rozpuszczalnik w przemyśle
- farb i lakierów,
- Synteza okso – alkohol amyłowy
- Substrat do otrzymywania MEK

Benzyny silnikowe

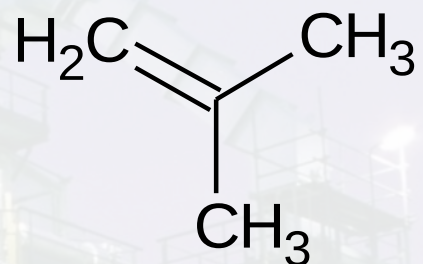
1,3-Butadien

Polibut-1-en

Dimersol



IZOBUTEN



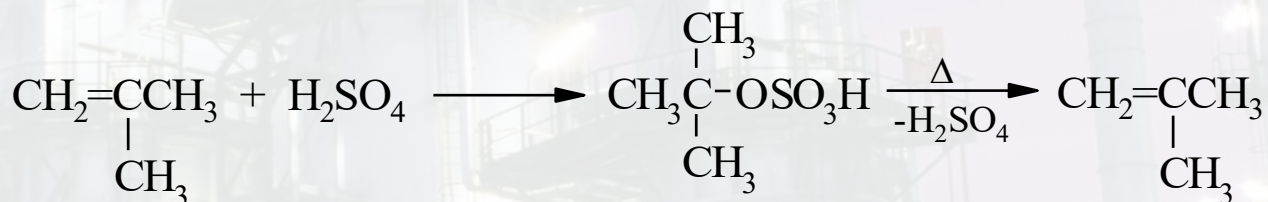
Izobutylen jest bezbarwnym, łatwo skraplającym się gazem o temperaturze wrzenia -7°C .

ŹRÓDŁA IZOBUTENU

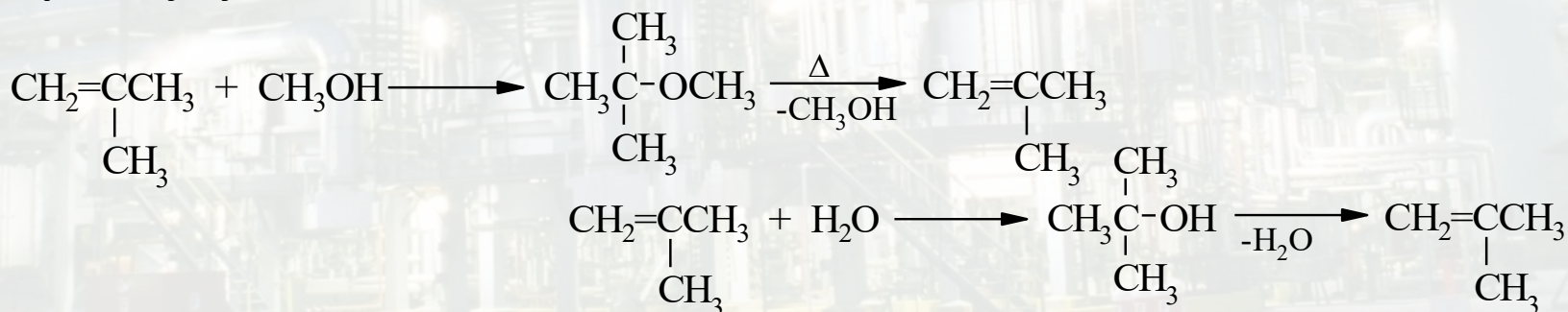
- ❑ piroliza olefinowa, kraking katalityczny, odwodornienie izobutanu

Wydzielenie izobutenu z frakcji C₄ za pomocą:

- kwasu siarkowego, poprzez tworzenie siarczanu, z następczym jego rozłożeniem do izobutenu

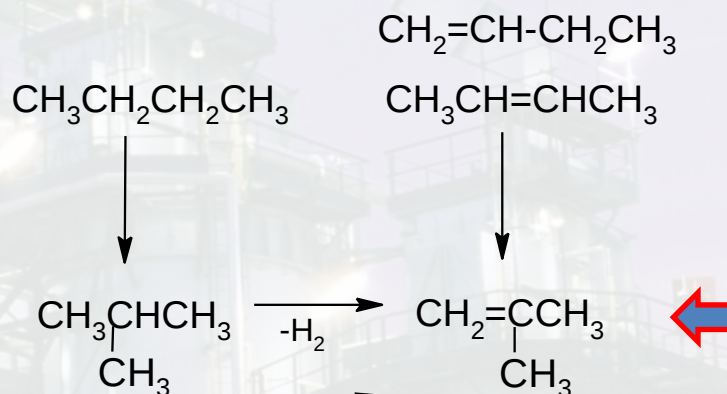


- kwaśnych żywic jonowymiennych (j/w),
- metanolu lub glikoli w obecności kwaśnych katalizatorów (tworzenie eteru metylowo-*tert*-butylowego (MTBE) lub alkoholu *tert*-butylowego (TBA), z późniejszym rozłożeniem eteru lub odwodnieniem alkoholu.



METODY OTRZYMYWANIA izo-BUTENU

□ Dehydroizomeryzacja n-butanu i n-butenów



Warunki reakcji:

- temperatura – 350°C,
 - selektywny katalizator (pod nazwą handlową FER – katalizator szkieletowy o charakterze kwaśnym),
- Izomeryzacja n-butanu w izobutan realizowana jest przez firmy UOP i BP.

Warunki reakcji

- temperatura – 550-600°C,
 - ciśnienie – 0,098 MPa,
 - katalizator - $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
 - stopień konwersji - 50-55%
 - Selektywność do izobutenu - 82-86%
- Proces realizowany przez firmy SnamProgetti, UOP Oleflex, Air Products Catofin, Philips Star.

Izobuten

Benzyny silnikowe

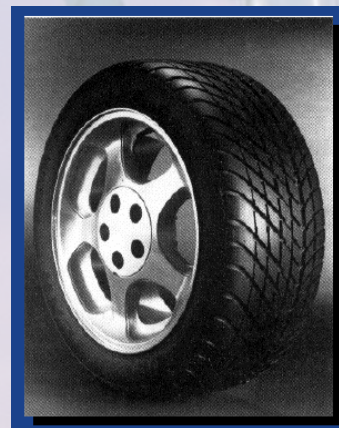
Kauczuk butylowy

Poliizobuten

- Nośniki do taśm klejących i środków klejących



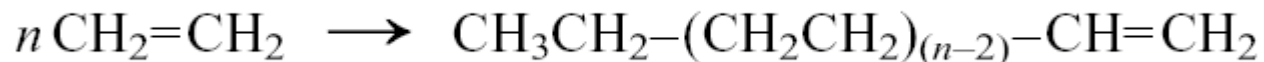
- dętki,
- opony,
- uszczelki,
- węże
- izolacje elektryczne



- powłoki antykorozyjne,
- uszczelki
- izolacje kabli,
- dodatki do olejów smarowych



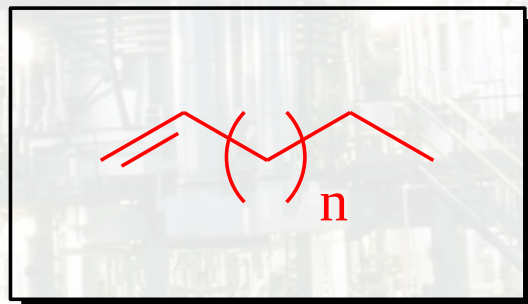
Wyższe α -olefiny



Chevron Phillips Chemicals (CPCChem)

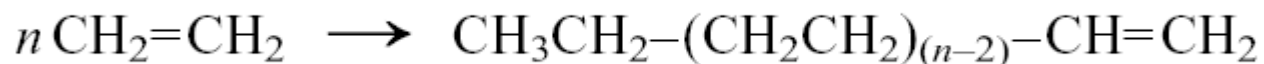
- oligomeryzacja w obecności organicznych związków glinu,

Chevron Phillips' process uses a technology developed by Gulf Oil Chemicals Company, which Chevron Acquired in 1985. This one-step conventional Ziegler process combines high-temperature addition of ethylene and displacement of the generated aluminum alkyls to produce linear α -olefins. **Ethylene reacts with the triethylaluminum growth products to yield even-numbered carbon olefins by displacement.** Typical reaction conditions are 175- 290°C at pressures of 2,000-4,000 psi. The resulting carbon number range for this process is C4-C30+. The catalyst used by Chevron Phillips company is Cr/pyrrole. This catalyst gives a productivity of 100,000 g/gCrh (at 54 bar). Catalyst selectivity is 94.5%., 68% conversion. Purity of 1-hexene is 99.6%.



	Percent by weight
C ₄	14
C ₆ -C ₁₀	41
C ₁₂ -C ₁₄	19
C ₁₆ -C ₁₈	12
C ₂₀ +	14

Wyższe α-olefiny

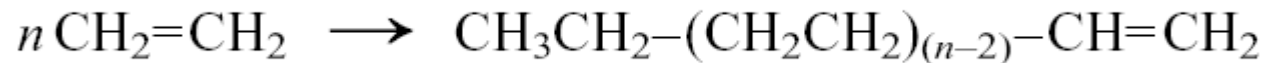


Proces Ethyl

The process used **by INEOS Company** consists of three main steps. **In the first step, ethylene is oligomerized by trialkylaluminum** growth promotion in a process similar to the one-step process. Typical reaction conditions are temperatures of 116-132°C and pressures of 2,700-3,000 psi. The second step is called displacement step in which the trialkylaluminum compounds formed in the first stage are displaced with ethylene to yield linear alpha-olefins in the C4- C18 range and to regenerate the triethylaluminum for recycle. Reaction conditions range from temperatures of 260-316°C and pressures of 230-250 psi. The third step is called the product separation step in which the unconverted ethylene from the growth and displacement reactor stage is processed for recycle and separates the individual C4–C18 olefins.

	Percent by weight
C ₄	12
C ₆ -C ₁₀	54-60
C ₁₂ -C ₁₄	20-25
C ₁₆ -C ₁₈	5-7
C ₂₀₊	2

Oligomeryzacja etylenu (Process SHOP – Shell Higher Olefin Process)



Katalizatory niklowe z ligandami fosfinowymi

Produkty: mieszanina olefin C4–10, C12–18 i C20+

The ethylene oligomerization step in SHOP is based **on a non-Ziegler catalyst system**. SHOP's initial products are even-numbered carbon linear alpha-olefins from C4 to C20+. Shell distills selected individual carbon-number products in the C4-C20 range and also supplies blends. The alpha-olefins not separated for sale are converted to C8-C18+ internal olefins via a series of isomerization and disproportionation steps. The internal olefins are subsequently converted via a modified oxo process to detergent-range primary alcohols or sold. This process selectively yields high-purity linear alpha-olefins and detergent-range internal olefins. The SHOP process is very flexible and alpha-olefins can be withdrawn for sale or converted into internal olefins as desired. The chain-length distribution of alpha-olefins from the oligomerization step can be varied over the following range:

	Percent by weight
C ₄	7-14
C ₆	8-15
C ₈	9-14

C ₁₀	8-12
C ₁₂	8-10
C ₁₄	7-8
C ₁₆	6-7
C ₁₈	5-8
C ₂₀₊	14-42

Terminal olefin prices/100 ml in US dollars (2008)

1- Hexene	\$ 14
1- Heptene	\$ 220
1- Octene	\$ 25
1- Nonene	\$ 820
1- Decene	\$ 22
1- Undecene	\$ 650

Shell Higher Olefins Process (SHOP)

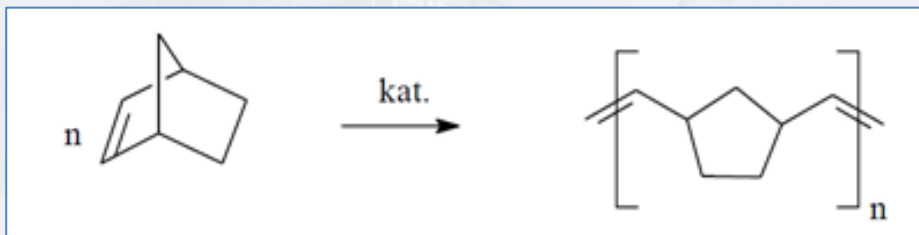
Zdolności produkcyjne:

- ❑ 1,3 mln ton rocznie (2018) + 425 tys. ton w 2019
- ❑ pięć instalacji: cztery w Geismar, Luizjana, USA (rozbudowa w latach 2016-2018) i jedna w Stanlow, W. Brytania
- ❑ w roku 2012 firmy Shell i Qatar Petroleum ogłosiły, że zbudują instalację SHOP w kompleksie petrochemicznym w Katarze o zdolnościach produkcyjnych 200 tys. ton/rok

Główne zastosowania liniowych α -olefin

- ❑ olefiny C_4 do C_8 - komonomery stosowane w syntezie polietylenu niskiej gęstości (LLDPE), około 40% rynku
- ❑ poli- α -olefiny, głównie 1-decen, do otrzymywania syntetycznych smarów (ok. 10% rynku)
- ❑ olefiny C_{12} i C_{14} - substraty do syntezy alkoholi w reakcjach hydroformylowania i uwodornienia; alkohole wykorzystuje się głównie do otrzymywania detergentów, (ok. 20% rynku)
- ❑ olefiny C_{16} i dłuższe - głównie w syntezie smarów, środków powierzchniowo czynnych i substancji zmniejszających tarcie

Olefiny cykliczne



Norsorex®
(trans-polynorbornene)

Poly**norbornene**, developed by CdF-Chimie, holds the distinction of being the first commercial ROMP polymer. It was originally introduced in France in 1976 under the trade name Norsorex®, and though it has since expanded into the global market, it remains a niche product. The monomer for this material, **2-norbornene, is the product of the Diels–Alder reaction between cyclopentadiene** and ethylene. **Due to its low polarity and high molecular weight, Norsorex® can absorb up to 10 times its dry weight in hydrocarbons, forming a gel that maintains reasonable mechanical properties. Accordingly, it has found some application for oil spill cleanup.**