

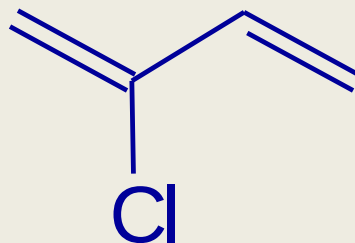


Dieny

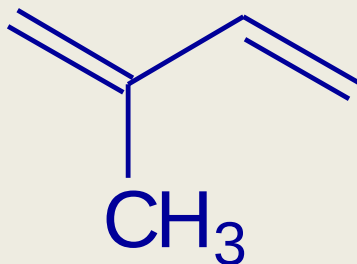
1,3-DIOLEFINY (1,3-DIENY)



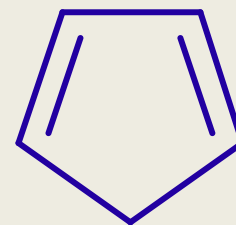
1,3-butadien



chloropren
(2-chloro-1,3-butadien)



izopren
(2-metylo-1,3-butadien)



cyklopentadien

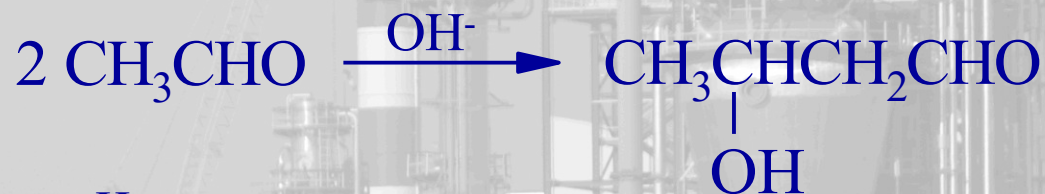
1,3-BUTADIEN

- ❑ *Bezbarwny, łatwo palny gaz o aromatycznym zapachu, temperaturze wrzenia $-4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, łatwo ulegający skropleniu.*
- ❑ *Reaguje gwałtownie z silnymi utleniaczami.*
- ❑ *W przypadku niewystarczającej stabilizacji w kontakcie z powietrzem i innymi nośnikami tlenu mogą tworzyć się wybuchowe nadtlenki.*
- ❑ *Reaguje wybuchowo z tetrahydroboranem glinu, tlenkami azotu i tlenem, aldehydem krotonowym ($>180^{\circ}\text{C}$). Nie toleruje miedzi.*
- ❑ *Do organizmu człowieka wchłaniany jest przez układ oddechowy.*
- ❑ *Działa drażniąco na błony śluzowe. W wyższych stężeniach może działać narkotycznie.*

HISTORYCZNE METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Metoda czterostopniowa z acetylenu

(opracowana w połowie lat 1930-tych przez niemiecką firmę IG-Farben, obecnie nie stosowana)



I etap: f. gazowa, katalizator rtęciowy,

II etap: f. ciekła, kondensacja aldolowa,

III etap: f. ciekła, 110°C, 30 MPa, katalizator niklowy,

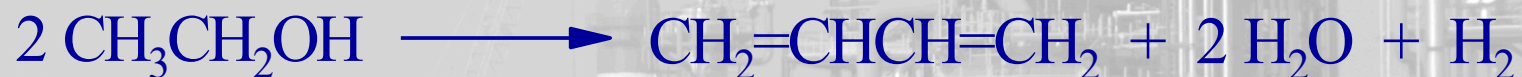
IV etap: f. gazowa, 270°C, katalizator - polifosforan sodu

Selektywność przereagowania do 1,3-butadienu ok. 70% (w przeliczeniu na aldehyd octowy)

HISTORYCZNE METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Metoda Lebedieva

(opracowana w okresie międzywojennym w Związku Radzieckim)



Warunki procesu:

- ☐ temperatura - 360-390°C
- ☐ katalizator - MgO-SiO_2 lub $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$.
- ☐ selektywność metody - ok. 40%

Może być interesująca dla krajów posiadających dostęp do źródła taniego etanolu.

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Piroliza olefinowa

Udział frakcji C_4 , przy powszechnie stosowanym reżimie ostrym pirolizy, może wynosić ok. 9% substratu wyjściowego, z zawartością 45-50% wag. 1,3-butadienu.

Udział butadienu (w kg na 100 kg etylenu)
przy różnych substratach pirolizy

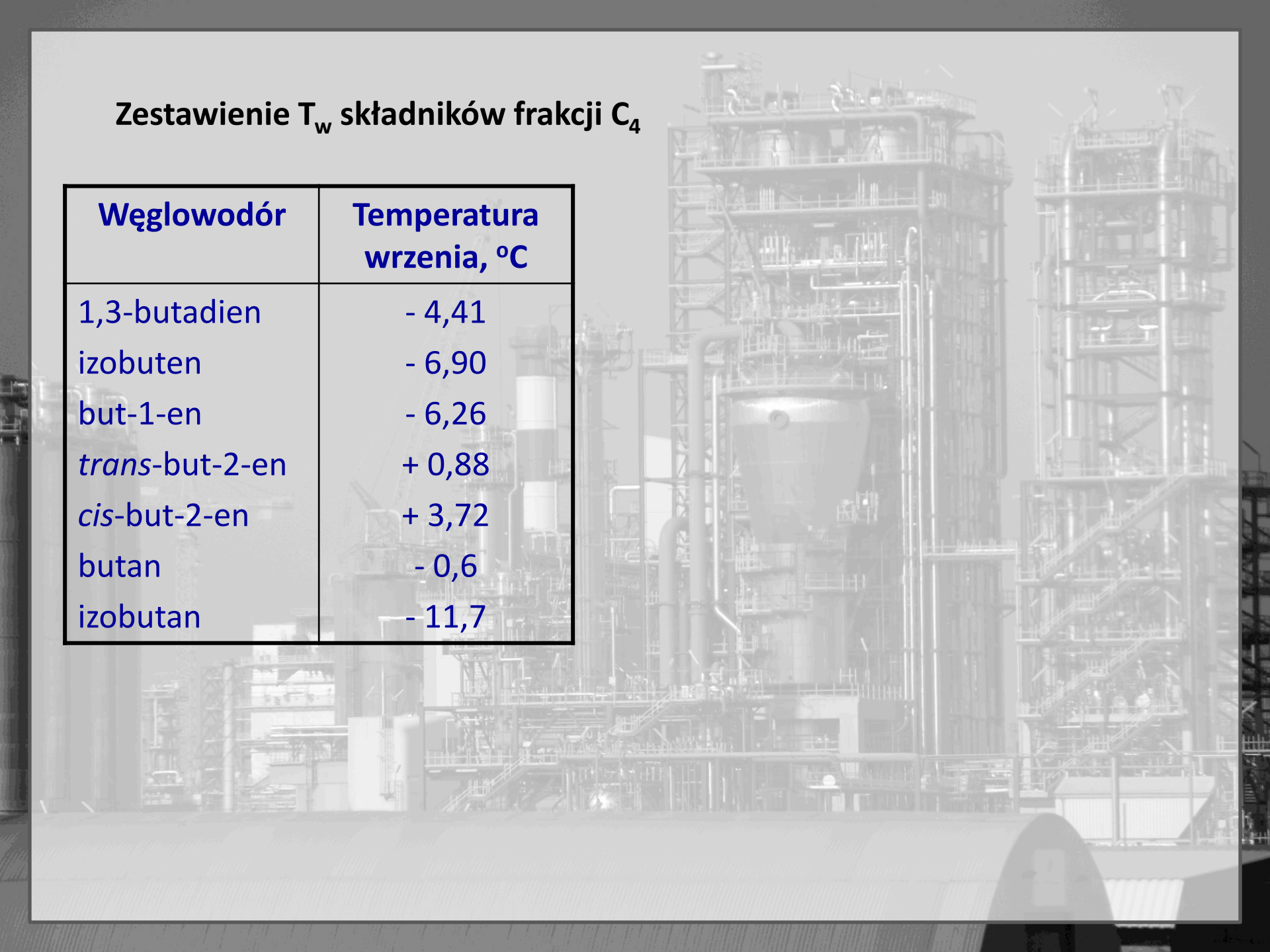
Substrat wsadowy	Udział 1,3-butadienu
etan	1-2
propan	4-7
butan	7-11
benzyna	12-15
olej gazowy	18-24

Przybliżony skład frakcji C_4 z pirolizy
benzyny

Węglowodór	Skład frakcji (% wag.)
1,3-butadien	35-50
izobuten	20-30
1-buten	12-15
2-buten	8-10
butan	3-5
izobutan	1-2

Zestawienie T_w składników frakcji C_4

Węglowodór	Temperatura wrzenia, °C
1,3-butadien	- 4,41
izobuten	- 6,90
but-1-en	- 6,26
<i>trans</i> -but-2-en	+ 0,88
<i>cis</i> -but-2-en	+ 3,72
butan	- 0,6
izobutan	- 11,7

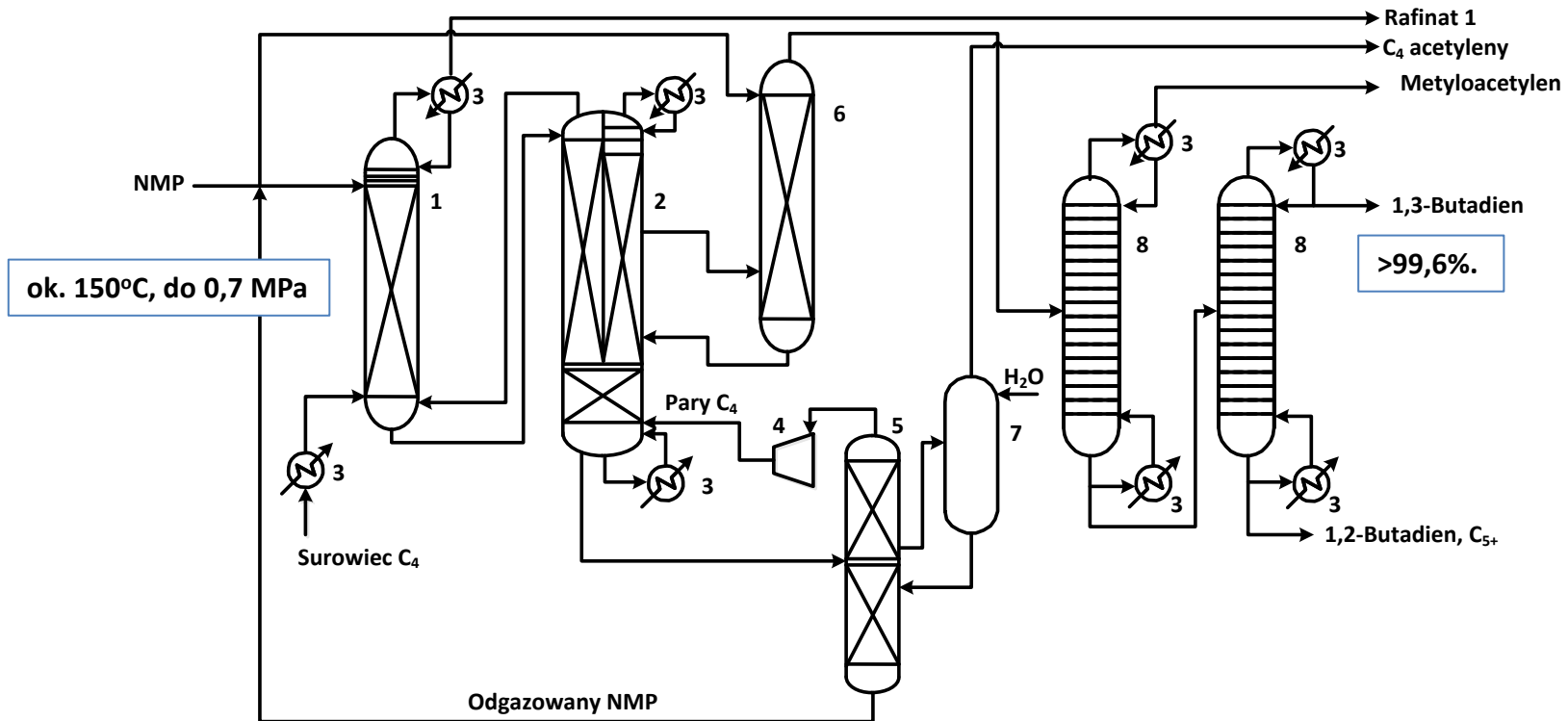


Metody wydzielania 1,3-butadienu z frakcji C_4

- ❑ **metoda chemiczna** – przy pomocy roztworu kompleksu miedzi $[Cu(NH_3)_2]OAc$ w temperaturze $-10 \div 0^\circ C$; nasycony roztwór kompleksu poddaje się dwustopniowej desorpcji: w temperaturze $40^\circ C$ (desorbują olefiny, z pewną ilością 1,3-butadienu) oraz $70-75^\circ C$ (desorpcja 1,3-butadienu)
- ❑ **metoda fizykochemiczna** – destylacja ekstrakcyjna; rozpuszczalniki: aceton, furfurol (proces *Phillips*), acetonitryl (proces *Shell*), N,N-dimetyloformamid i N,N-dimetyloacetamid (proces *Union Carbide*) oraz N-metylopirolidon (procesy *BASF*, *Lurgi*). W metodzie firmy *BASF*, przy użyciu N-metylopirolidonu, otrzymuje się 1,3-butadien o zawartości 99,8%. Jego wydajność wynosi 96% w przeliczeniu na jego pierwotną zawartość we frakcji C_4

Kluczowe procesy w Europie: *Shell* (*Kellog Brown&Root*) z acetonitrylem (ACN), *BASF* z N-metylopirolidonem (NMP) i *Nippon Zeon* z DMF.

Klasyczny układ destylacji ekstrakcyjnej według technologii *BASF*



1 – kolumna destylacji ekstrakcyjnej, 2 – kolumna odzysku rozpuszczalnika, 3 – wymienniki ciepła, 4 – sprężarka, 5 – kolumna odgazowująca, 6 – uzupełniająca kolumna destylacji ekstrakcyjnej, 7 – uzupełniająca płuczka wodna, 8 – kolumny rektyfikacyjne

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Jednostopniowe odwodornienie butanu



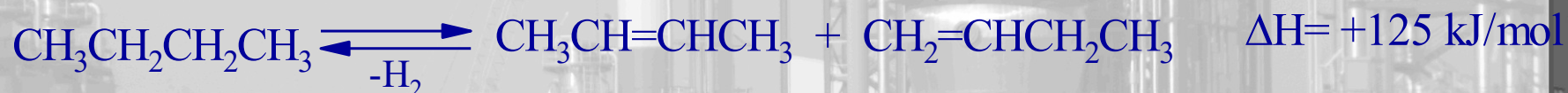
Metoda Catadiene

- ☐ katalizator glinowo-chromowy,
- ☐ surowiec - mieszanina butanu i butenów,
- ☐ zmniejszone ciśnienie,
- ☐ czas cyklu pracy reaktora - 15-20 min.,
- ☐ temperatura 580-620°C,
- ☐ 3-5 reaktorów ze stacjonarnym złożem katalizatora; każdy reaktor pracuje okresowo; przy konwersji butanu 20-30% selektywność do 1,3-butadienu ok. 55%

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Dwustopniowe odwodornienie butanu

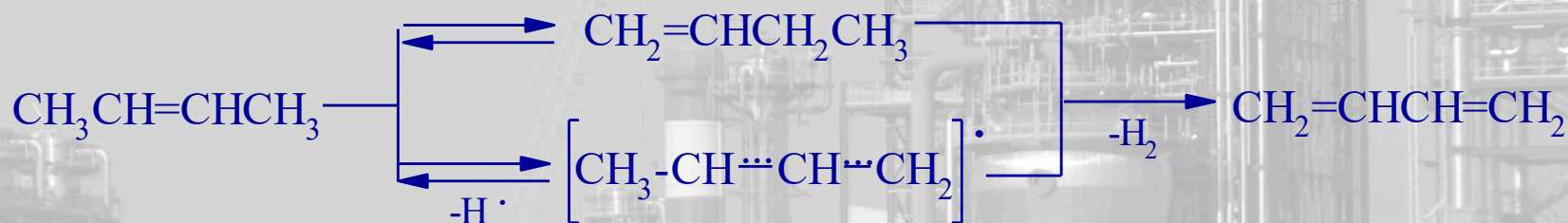
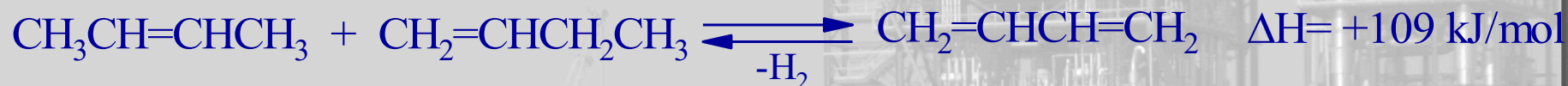
I etap:



- ☐ Katalizator glinowo-chromowy nieodporny na działanie pary wodnej.

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Etap II

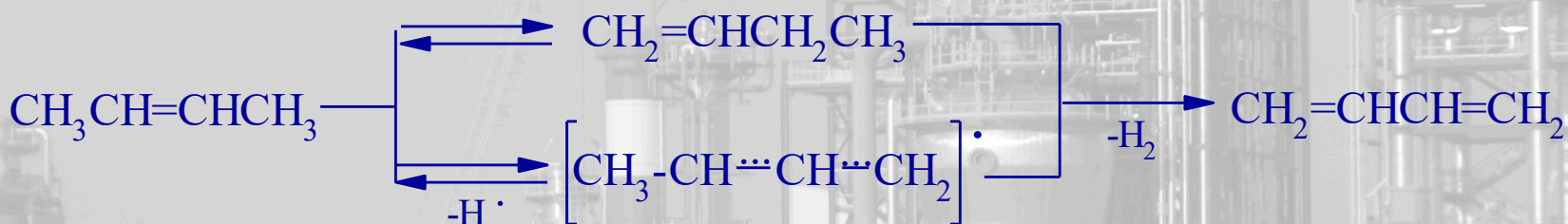
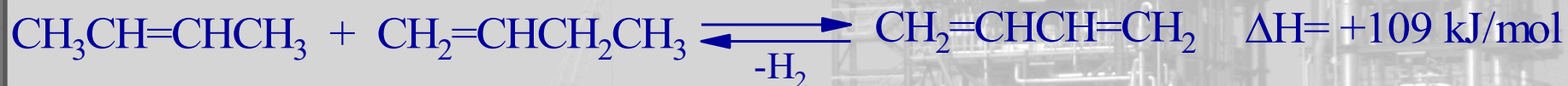


Wariant 1.

- ☐ katalizator wapniowo-niklowy odporny na działanie pary wodnej - $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$, zawierający jako promotor ok. 2% Cr_2O_3 ,
- ☐ czas pracy bez regeneracji po 15 min,
- ☐ stosunek pary wodnej do mieszaniny węglowodorów 20:1,
- ☐ temperatura odwodornienia butenów 600-650°C.
- ☐ konwersja 40-45%,
- ☐ selektywność do 1,3-butadienu ok. 85%.
- ☐ (w przypadku odwodornienia izopentenów: temperatura 550-600°C, konwersja 40%, selektywność 82-84%).

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

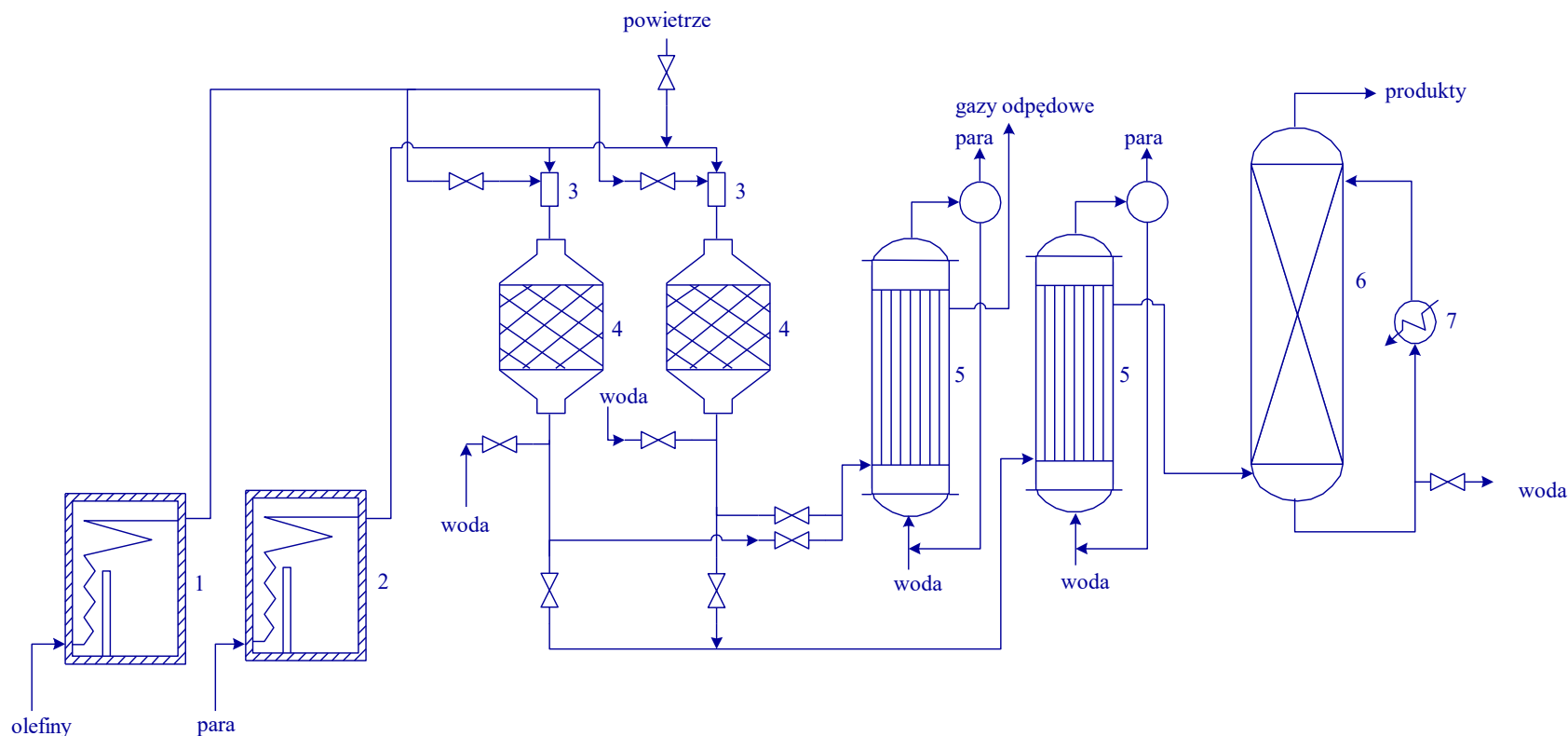
Etap II



Wariant 2

- ☐ katalizatory tlenkowe o składzie: 25-90% Fe_2O_3 , 2-50% Cr_2O_3 i do 15% K_2CO_3 , charakteryzujące się właściwościami samo regenerującymi,
 - ☐ czas pracy katalizatora bez regeneracji do 24 godz.,
 - ☐ rozcieńczenie parą wodną w stosunku 10:1,
 - ☐ konwersja butenów 17-20%,
 - ☐ selektywność do 1,3-butadienu 80-85%.
-
- ☐ Firma *Shell* stosuje jako katalizator tlenki Fe-Cr z dodatkiem K_2O , zaś *Philips-Petroleum* tlenek żelaza(III) (boksyt)

Schemat instalacji odwodornienia olefin na kontakcie wapniowo-niklowym



1, 2 - piece rurowe, 3 - mieszalniki, 4 - reaktory, 5 - kotły utylizatory, 6 - skruber, 7 - chłodnica

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Utleniające odwodornienie butenów



- ❑ katalizator - mieszaniny tlenków Bi-Mo, Bi-Mo-P, Bi-W, Fe-Sb i inne, działające według mechanizmu utleniająco-redukującego



Typowe warunki:

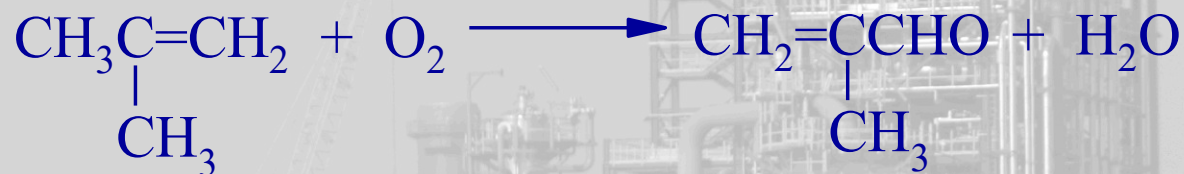
- ❑ rozcieńczenie układu reakcyjnego parą wodną w stosunku od 1:5 do 50:1.
- ❑ temperatura 400-500°C.
- ❑ ciśnienie ok. 0,6 MPa,
- ❑ konwersja butenów 70-80%,
- ❑ selektywność do 1,3-butadienu 90-95%

Przykładowy proces - Philips O-X-D (oxydehydratation)

- ❑ katalizator - fosforany żelaza(III), promotowane tlenkami kobaltu i niklu,
- ❑ reaktor adyabatyczny ze stacjonarną warstwą katalizatora,
- ❑ temperatura 590°C (na wyjściu z reaktora),
- ❑ ciśnienie 0,6 MPa.
- ❑ mieszanina reakcyjna, o stosunku obj. $O_2:H_2O:C_4H_8=1:(30\div 50):1$,
- ❑ czas kontaktu z katalizatorem - 0,2-0,5 sekundy,
- ❑ konwersja butenów 75-80%,
- ❑ selektywność ok. 88-92 %

METODY SYNTEZY 1,3-BUTADIENU

Jednoczesne utlenienie i odwodornienie utleniające mieszaniny izobutenu i butenów

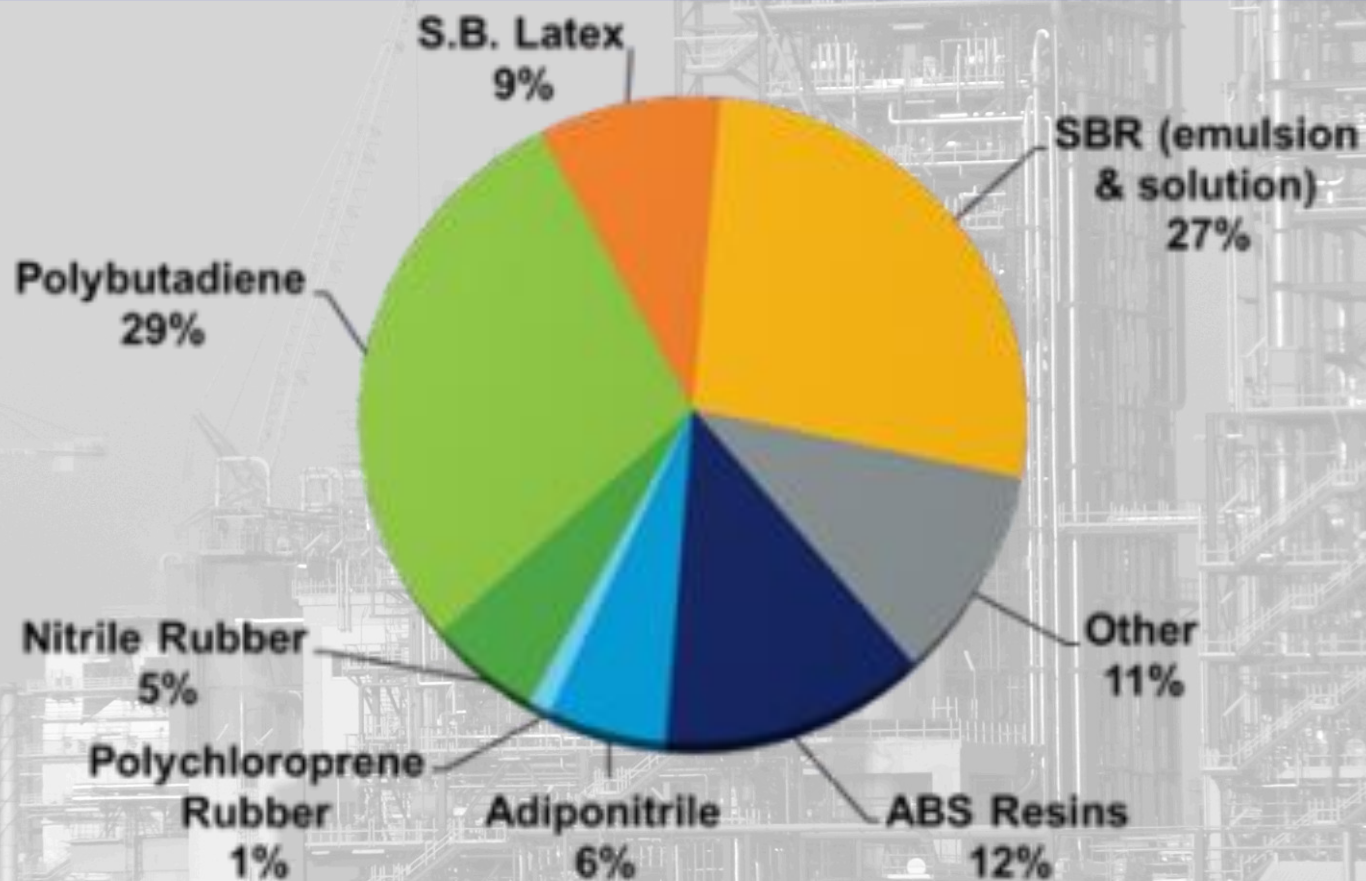


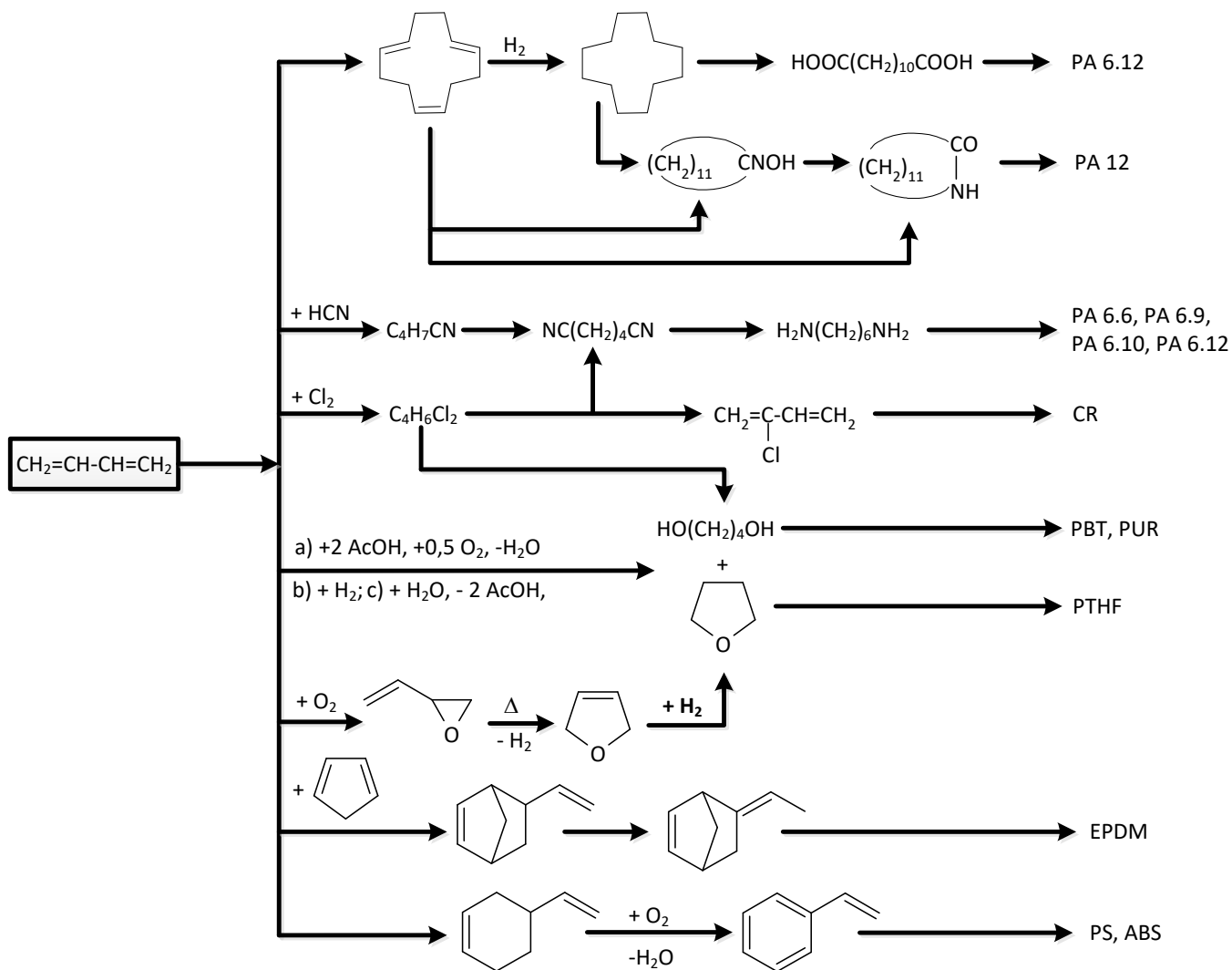
Selektywność do 1,3-butadienu ok. 90%, do metakroleiny 80-90%.

Inne warianty odwodornienia utleniającego

- ❑ *Utleniająca amonoliza frakcji C₄ do 1,3-butadienu i metakrylonitryl,*
- ❑ *Odwodornienie butenów w obecności I₂ (proces Idas, Shell we Francji)*

World: 2015 Butadiene Demand



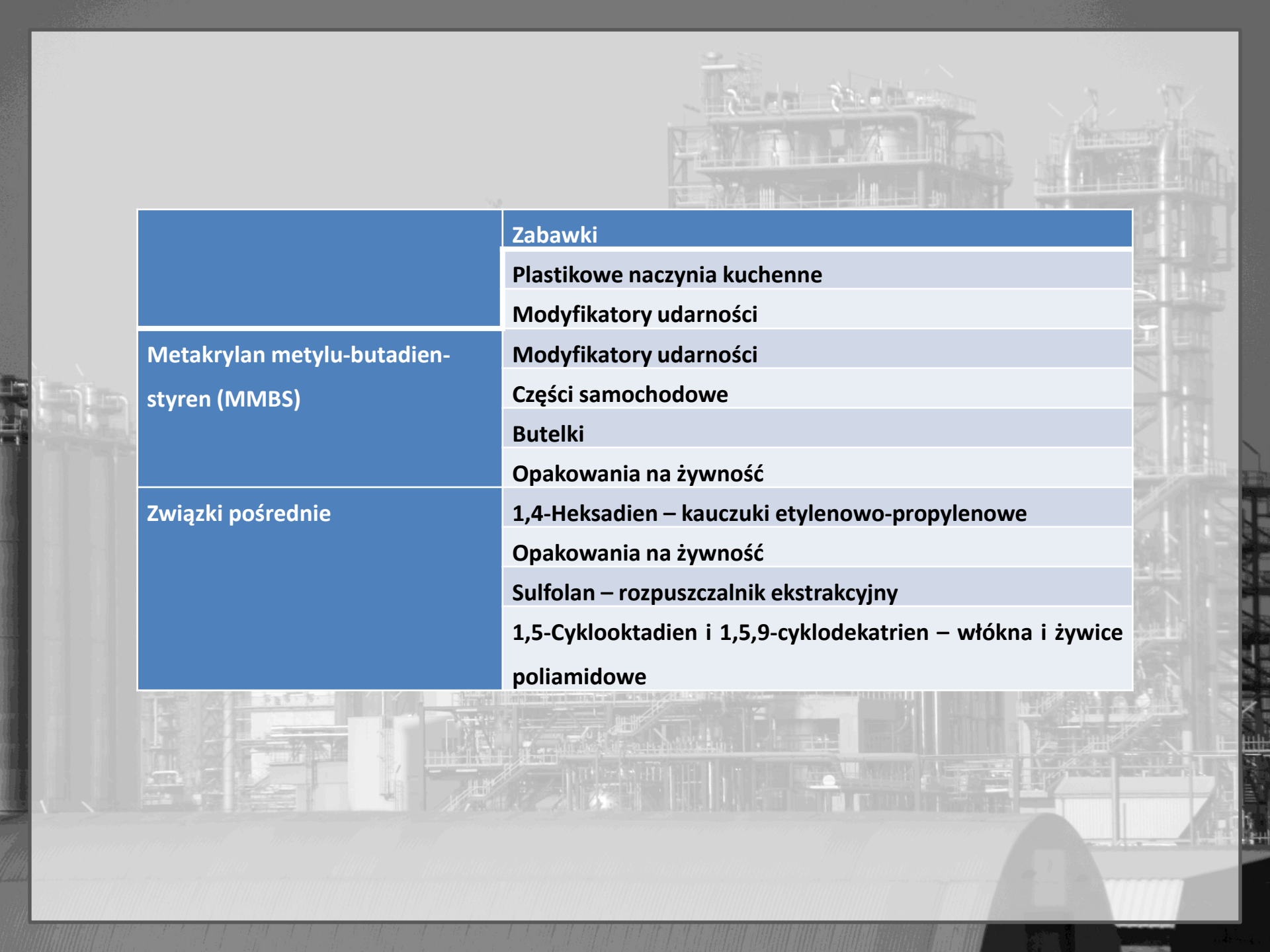


PA – poliamid, CR – kauczuki chloroprenowe, PBT – poli(tereftalan butylenu), PUR – poliuretany, PTHF – poli(tetrahydrofuran), EPDM – kauczuki etylenowo-propylenowe, PS – polistyren

Kierunki zastosowania butadienu w różnych gałęziach przemysłu

Produkt otrzymywany z butadienu	Zastosowanie
Kauczuk butadienowy	Opony
	Żywice ABS
	Modyfikator udarności – tworzywa sztuczne
Kauczuk butadienowo-styrenowy	Opony
	Dodatki do opon
	Spoiwa, lepiszcza
	Masy uszczelniające
	Artykuły kauczukowe – podeszwy do butów
Lateksy butadienowo-styrenowe	Guma piankowa – spody dywanów, poduszki, podkładki, gąbki
	Spoiwa, lepiszcza – materiał na podłogi, na dachy i dachówki
	Masy uszczelniające
	Powłoki do papieru (papier podgumowany)

Adyponitryl	Włókna poliamidowe – części samochodowe, części urządzeń, materiały konstrukcyjne, odzież, dywany, tkaniny
Kauczuk nitrylowy	Włókna - odzież, dywany, tkaniny
	Przewody paliwowe
	Części samochodowe
	Uszczelki
	Kleje konstrukcyjne
	Odzież odporna na oleje, rękawice, obuwie
Chloropren	Kauczuk chloroprenowy – rękawice, pokrycia, spoiwa, lepiszcza, szczeliwa, opony, pasy, obuwie, podkładki, węże, przewody
Kopolimer blokowy – butadien-styren	Napełniacze
	Dodatki do olejów smarowych
	Lepiszcz
	Części samochodowe
	Opakowania
	Przyrządy medyczne



	Zabawki
	Plastikowe naczynia kuchenne
	Modyfikatory udarności
Metakrylan metylu-butadien-styren (MMBS)	Modyfikatory udarności
	Części samochodowe
	Butelki
	Opakowania na żywność
Związki pośrednie	1,4-Heksadien – kauczuki etylenowo-propylenowe
	Opakowania na żywność
	Sulfolan – rozpuszczalnik ekstrakcyjny
	1,5-Cyklooktadien i 1,5,9-cyklodekatrien – włókna i żywice poliamidowe

IZOPREN

Izopren (2-metylo-1,3-butadien) bezbarwna, lotna ciecz o temperaturze wrzenia 34°C. Z powietrzem tworzy mieszaninę wybuchową w zakresie stężeń 1,7-11,5% obj.

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

- ❑ **Synteza z formaldehydu i izobutyleny (najważniejsza)**
- ❑ Odwodornienie izopentanu
- ❑ Utleniające odwodornienie izopentanu
- ❑ Synteza z propyleny
- ❑ Synteza z acetyleny i acetonu (wysoka cena acetyleny)
- ❑ Odzysk z frakcji C₅ po pirolizie
- ❑ Utlenianie węglowodorów w fazie ciekłej

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Z frakcji C_5 z pirolizy benzyny i krakingu katalitycznego

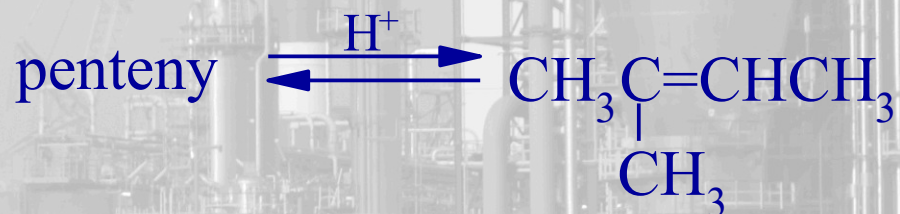
Frakcje C_5 z pirolizy benzyny zawierają 10-15% wag. izoprenu, tj. ok. 2,5% zdolności produkcyjnej etylenu.

Wydzielenie izoprenu

- ☐ metodą destylacji ekstrakcyjnej N-metylopirolidonem (proces *BASF*) lub acetonitrylem (proces *Shell*)
- ☐ destylacja frakcjonowana z pentanem jako czynnikiem azeotropującym (proces *Goodyear*)

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Metylobuteny (izopenteny) z frakcji C_5 (głównie z krakingu katalitycznego) wydziela się przy pomocy 65% kwasu siarkowego (tzw. ekstrakcja Sinclaira firmy Shell)



Rozkład estru w temperaturze 35°C

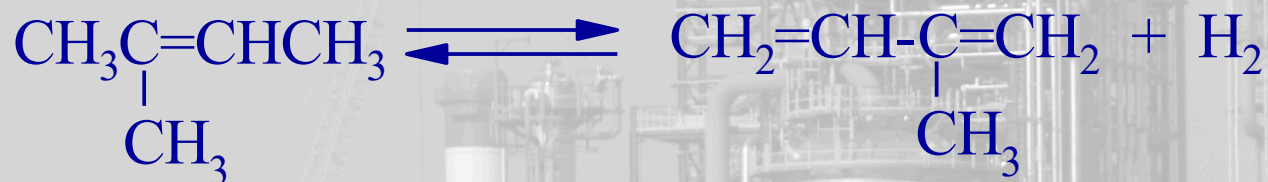
METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Odwodornienie izopentanu metodą dwustopniową (jak przy butadienie)



METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Odwodornienie izopentanu i izopentenów



Warianty odwodornienia:

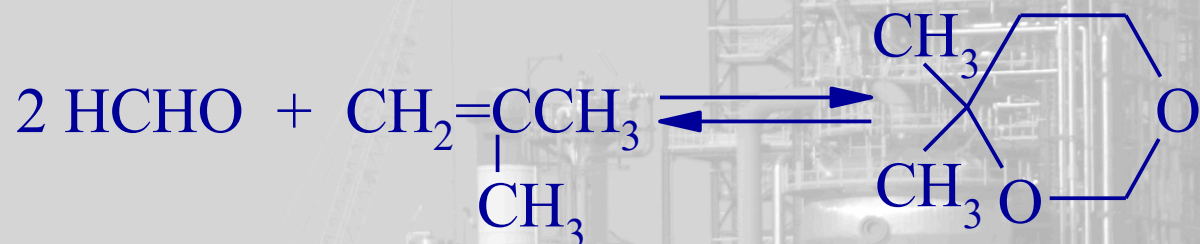
- ☐ katalizator - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2CO_3 , w temperaturze 600°C (proces Shell),
- ☐ katalizator - fosforan wapniowo-niklowy (z Cr_2O_3 jako promotorem), temperatura 560-580°C; przy rozcieńczeniu parą wodną 1:20 (mol/mol) i ok. 42% przereagowaniu izopentanów, selektywność 70-80% wag.
- ☐ Izopren wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej metodą destylacji ekstrakcyjnej z NMP lub DMF.

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Z formaldehydu i izobutyleny - reakcja Prinsa

(Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray oraz w Rosji)

Etap 1:



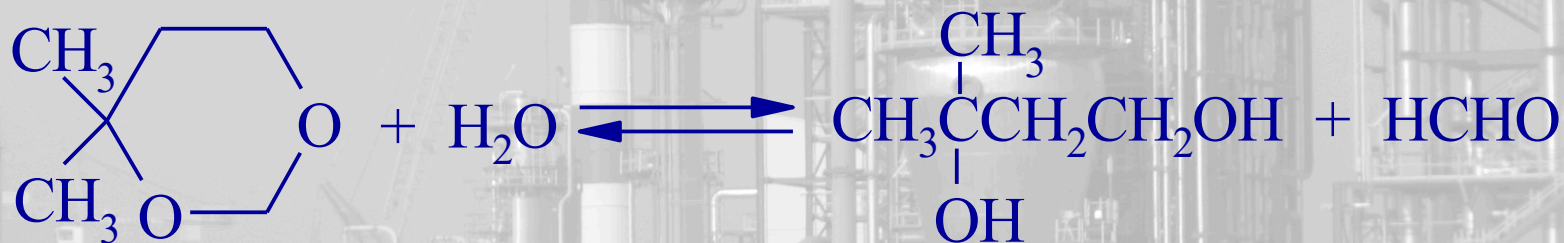
- ☐ temperatura 70-95°C,
- ☐ ciśnienie 1,5-2 MPa,
- ☐ katalizator - kwasy mineralne, np. kwas siarkowy lub kwaśne żywice jonowymienne,
- ☐ surowce: 37% wodny roztwór formaldehydu oraz izobutylen, w postaci frakcji C₄ oczyszczonej z 1,3-butadienu

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Z formaldehydu i izobutyleny - reakcja Prinsa

(Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray oraz w Rosji)

Etap 2:



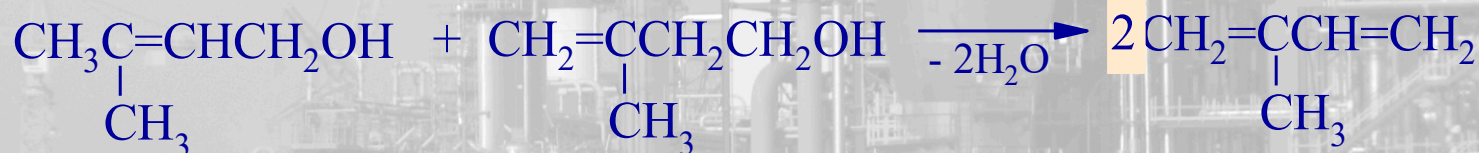
- ❑ temperatura 240-400°C,
- ❑ katalizator H_3PO_4 na węglu aktywnym lub $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Z formaldehydu i izobutyleny - reakcja Prinsa

(Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray oraz w Rosji)

Etap 3:



Łączna selektywność metody osiąga 77% (w przeliczeniu na izobuten)

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Alternatywne procesy:

- ❑ **jednostopniowa przemiana izobutenu z metanolem i tlenem (poprzez tworzący się pośrednio formaldehyd; *Sumimoto Chemical*)**



- o katalizator - układ $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$ oraz mieszaniny tlenków Mo-Bi-P-Si, Mo-Sb-P-Si lub $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-V-Si}$,
- o temperatura 250°C,
- o przy 12% konwersji izobutyleny selektywność przereagowania do izoprenu 60% w przeliczeniu na izobutylen i 40% na metanol

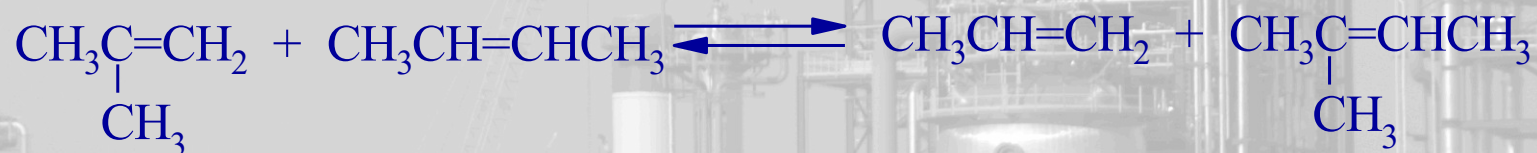
METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

Alternatywne procesy:

- ❑ **jednostopniowe wytwarzanie izoprenu z izobutylenem i formaldehydem w fazie gazowej, w temperaturze 300°C, pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu, w obecności tlenków krzemu, antymonu lub metali ziem rzadkich (*Takeda Chemical*);**
- ❑ **jednostopniowy proces z użyciem metylalu $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (*Sun Oil*);**
- ❑ **jednostopniowy proces z użyciem dioksolanu (*Sumimoto Chemical*)**

METODY OTRZYMYWANIA IZOPRENU

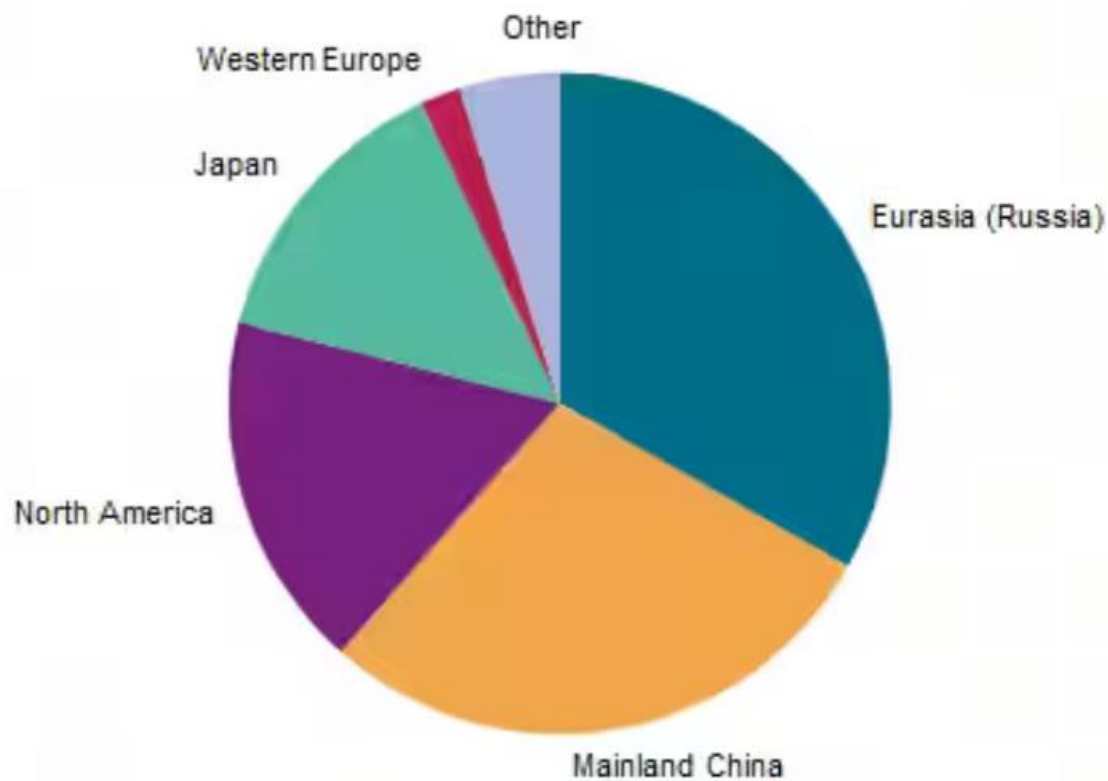
Metateza izobutyleny i 2-buteny (Philips Petroleum)



- ❑ katalizatory homo- i heterogeniczne, np. tlenki molibdenu i wolframu naniesione na Al_2O_3 lub SiO_2
- ❑ temperatura 150-400°C
- ❑ ciśnienie 1-4 MPa



World consumption of high-purity isoprene — 2023



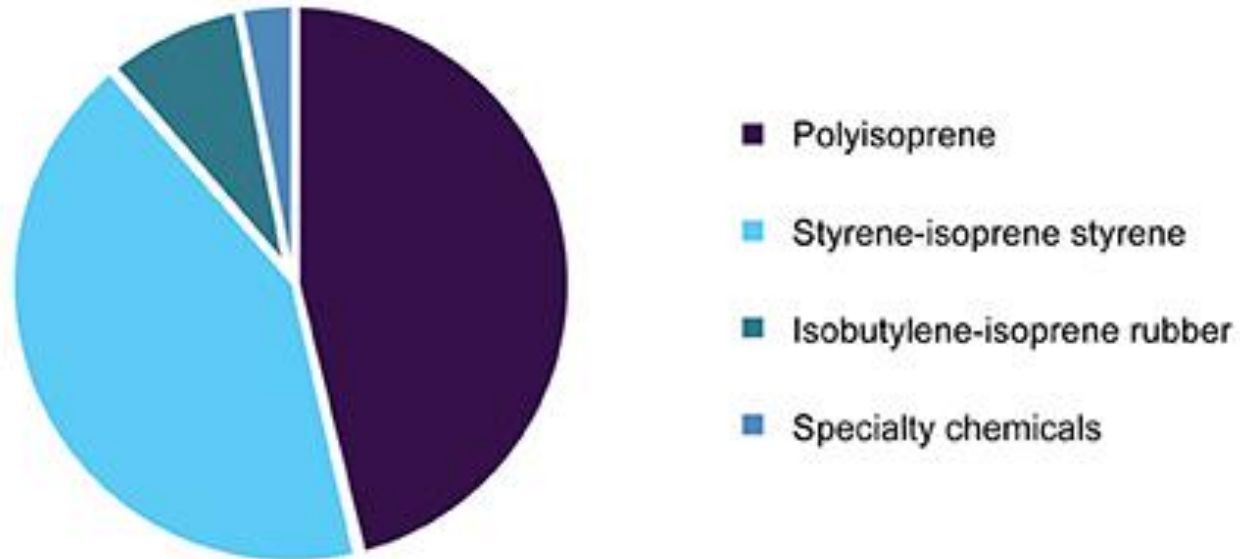
Data compiled Oct. 7, 2023.

Source: S&P Global Commodity Insights.

© 2023 S&P Global.

Wielkość produkcji izoprenu ok. 800 tys. t.

Global isoprene market revenue share by application, 2016 (%)



Kauczuk naturalny otrzymywany przez koagulację lateksu (mleczka kauczukowego) z plantacji drzew *Hevea brasiliensis*. Podstawowym składnikiem kauczuku naturalnego jest *cis*-1,4-poliizopren.

CHLOROPREN

Chloropren (2-chloro-1,3-butadien) - bezbarwna, lotna ciecz (temperatura wrzenia – 59,4°C) o charakterystycznym zapachu, słabo rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w większości rozpuszczalników organicznych. Z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe w zakresie 4–20% obj.

Chloropren jest łatwopalny, silnie toksyczny i rakotwórczy. Dopuszczalne stężenie chloroprenu w powietrzu wynosi 20–25 ppm. Wywołuje stany depresji, atakując centralny układ nerwowy. Widoczne objawy zatrucia pojawiają się przy stężeniu w powietrzu 83 ppm. Objawy wczesnego zatrucia polegają na obniżeniu ciśnienia krwi, utracie apetytu, niestrawności, obniżeniu gęstości moczu, pojawieniu się w nim albumin i zaniku żółtego barwnika.

METODY SYNTEZY CHLOROPRENU

Z acetylenu (*Du Pont*)

Etap 1:



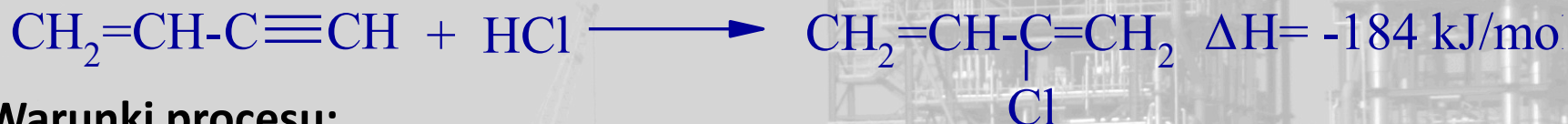
Warunki procesu:

- ☐ reaktor wieżowy,
- ☐ katalizator Cu_2Cl_2 i NH_4Cl w wodnym roztworze HCl (tzw. katalizator Nieuwlanda),
- ☐ temperatura 80°C ,
- ☐ odbiór ciepła poprzez parowanie wody,
- ☐ konwersja acetylenu ok. 18%,
- ☐ selektywność ok. 90%.
- ☐ główny produkt uboczny diwinyloacetylen



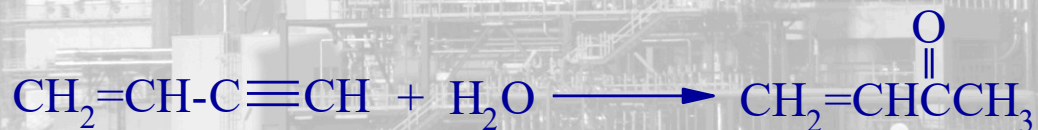
METODY SYNTEZY CHLOROPRENU

Etap 2:



Warunki procesu:

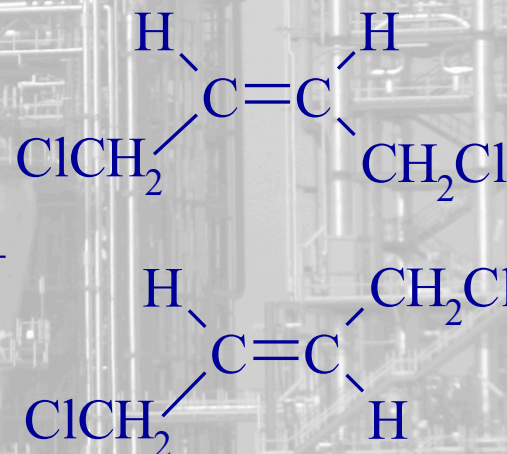
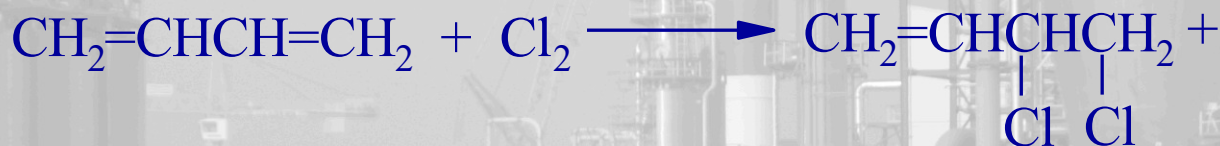
- ☐ temperatura 60°C,
- ☐ katalizator - roztwór chlorku miedzi(I) zakwaszony kwasem solnym,
- ☐ konwersja winyloacetyleny 60-80%,
- ☐ selektywność do chloroprenu 92% (w przeliczeniu na winyloacetylen),
- ☐ surowy chloropren oczyszcza się przez destylację
- ☐ produkty uboczne: metylowinyloketon, 1,3-dichloro-2-buten



METODY SYNTEZY CHLOROPRENU

Z 1,3-butadienu (British Distillers oraz British Petroleum)

Etap 1: chlorowanie 1,3-butadienu



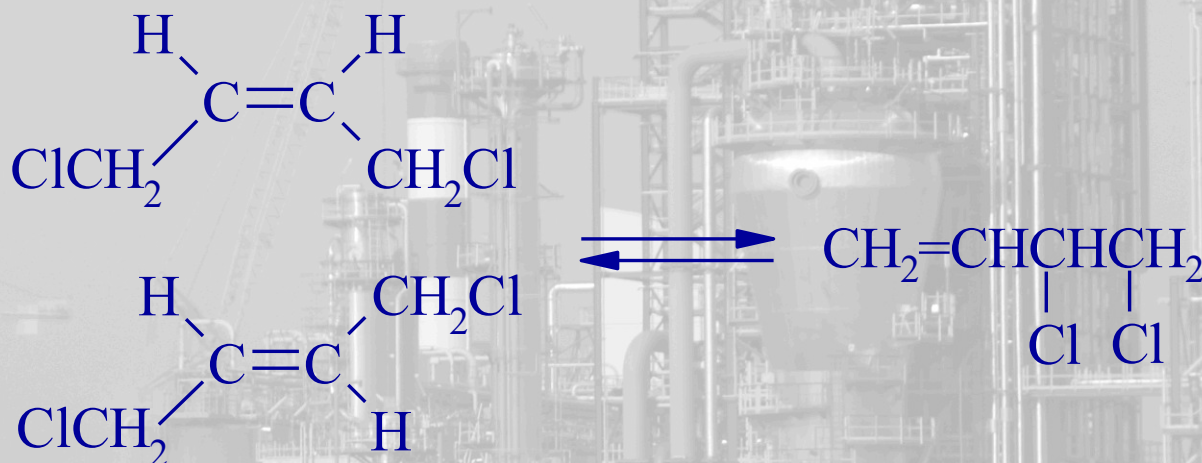
Warunki procesu:

- ☐ faza gazowa
- ☐ w temperatura 250–300°C,
- ☐ ciśnienie 0,1–0,7 MPa

METODY SYNTEZY CHLOROPRENU

Z 1,3-butadienu (British Distillers oraz British Petroleum)

Etap 2: Izomeryzacja 1,4-dichlorobutenów



Warunki procesu:

- ☐ katalizator Cu_2Cl_2 lub sole żelaza(II),
- ☐ równowaga reakcji izomeryzacji przesuwa się w żądanym kierunku poprzez ciągłe oddestylowywanie izomeru 3,4- (jego temperatura wrzenia wynosi 123°C , zaś izomerów 1,4- 155°C).

METODY SYNTEZY CHLOROPRENU

Z 1,3-butadienu (British Distillers oraz British Petroleum)

Etap 3: Dehydrochlorowanie alkaliczne 3,4-dichloro-1-butenu



Warunki procesu:

- ☐ Stosuje się roztwory alkaliów (NaOH, KOH lub amoniaku) najkorzystniej 5÷15% wag.; nieduży nadmiar zasady względem dichlorobutenu (1,3:1).
- ☐ Reakcja w temperaturze wrzenia chloroprenu lub nieco wyższej.
- ☐ Produkty uboczne: 1-chloro-1,3-butadien, acetaldehyd oraz produkty polimeryzacji chloroprenu.

ZASTOSOWANIE CHLOROPRENU

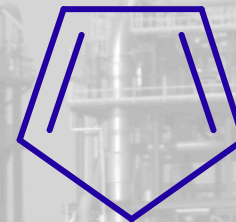
- ❑ Do produkcji kauczuku chloroprenowego (*neopren* (*Du Pont*), *baypren* (*Bayer*), *sovpren* (*WNP*)) - stosowany do wyrobu kabli ogniotrwałych, węży, uszczelek, wykładzin antykorozyjnych, obuwia ochronnego i artykułów odpornych na starzenie, działanie ozonu, benzyny i olejów mineralnych.
- ❑ Nieusieciowany kauczuk chloroprenowy z dodatkiem ZnO i MgO oraz żywic syntetycznych stosuje się jako szybko wiążące kleje kontaktowe do gumy, skóry, tworzyw sztucznych, drewna, betonu i metali.
- ❑ Kopolimer chloroprenu z izoprenem - kauczuk mrozoodporny
- ❑ Kopolimer chloroprenu z akrylonitrylem - odporny na działanie olejów



CYKLOPENTADIEN

ŹRÓDŁA

- ☐ Smoła węglowa
- ☐ **Piroliza benzyn**
- ☐ Frakcja C₅ z krakingu zawiera 15 do 25% cyklopentadienu (cyklopentadien stanowi 2-4% z całości produkcji etylenu)



CYKLOPENTADIEN

Wydzielenie z frakcji C₅

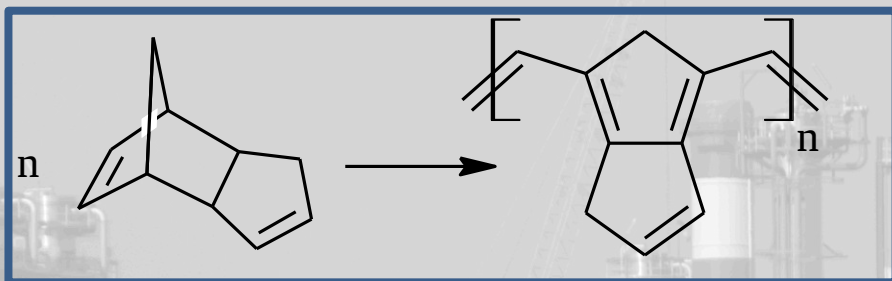
- ❑ Krótkie ogrzewanie do 140-150°C pod ciśnieniem lub kilka godzin w 100°C – dimeryzacja cyklopentadienu do dicyklopentadienu i destylacja



Pozostałość po destylacji jest rozszczepiana w reaktorze rurowym w temp. powyżej 200°C z powrotem do cyklopentadienu z wyd. ok. 87%.

ZASTOSOWANIE

- ☐ Polimeryzacja **endo-dicyclopentadienu** do policyklopentadienu w rozpuszczalniku aromatycznym, w temp. 250-280°C. (na zasadzie metatezy z otwarciem pierścienia)



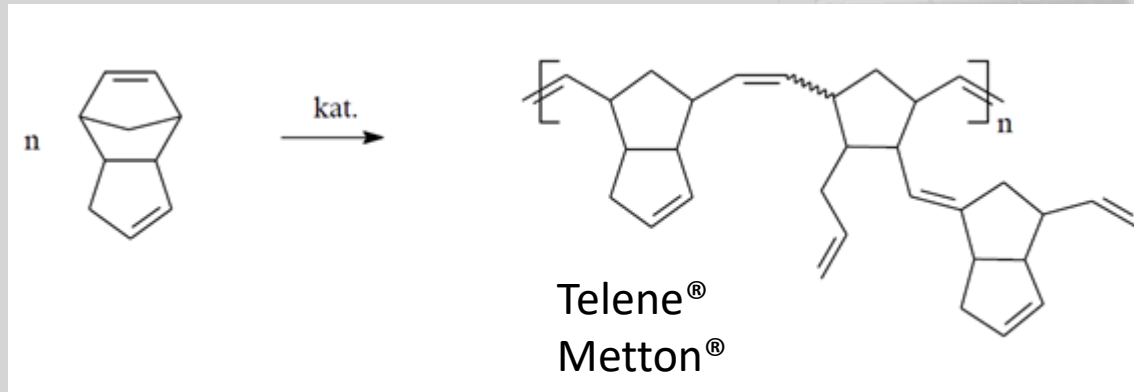
Duże elementy:

- ☐ sprzęt ogrodowy,
- ☐ maszyny budowlane,
- ☐ panele nadwozia do samochodów ciężarowych,
- ☐ skutery śnieżne
- ☐ Błotniki, zderzaki, pokrywy skryń ładunkowych

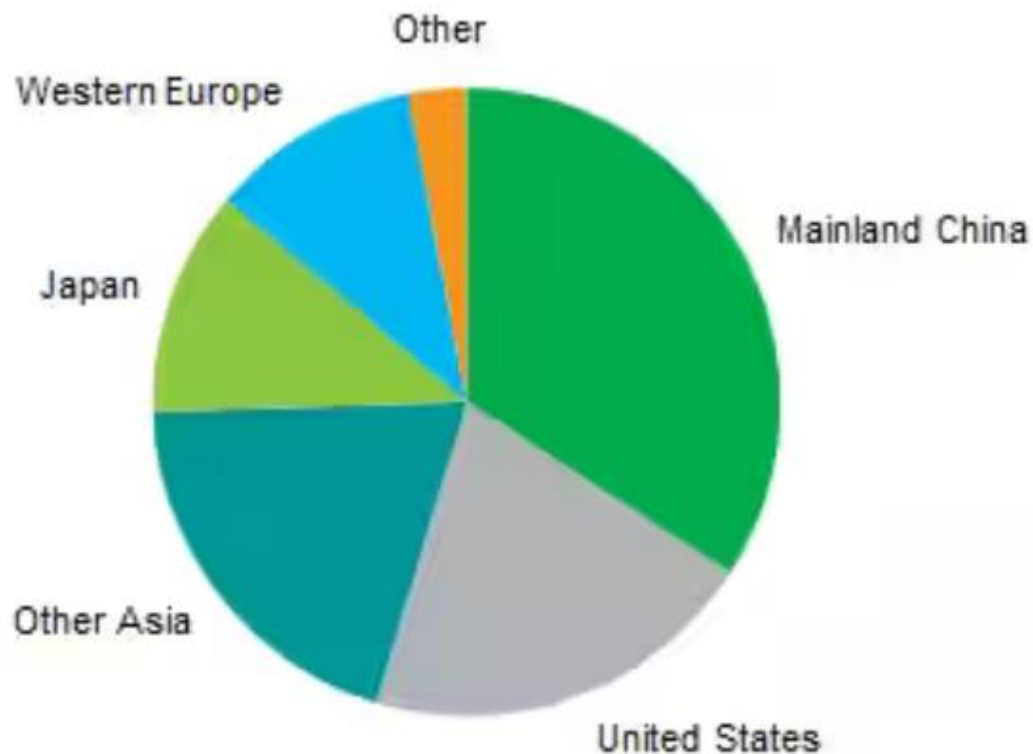


Telene[®]
BFGoodrich Co





World consumption of dicyclopentadiene—2022



Source: S&P Global Commodity Insights, formerly IHS Markit

© 2022 S&P Global