



Alkohole wielowodorotlenowe

Alkohole wielowodorotlenowe

- ☐ 1,2-diole (**glikol etylenowy**, glikol propylenowy) (główne metody będą omawiane na TChP)
- ☐ 1,3-diole (1,3-propanodiol (glikol trimetylenowy), 1,3-butanodiol, glikol neopentylowy (2,2-dimetylopropano-1,3-diol), 2-etylo-1,3-heksanodiol)
- ☐ 1,4-diole (1,4-butanodiol)
- ☐ 1,6-diole (1,6-heksanodiol, 1,4-dimetylolocykloheksan, 2,2-bis(4-hydroksycykloheksylo)propan)
- ☐ triole (**gliceryna**, trimetylolopropan, trimetyloloetan)
- ☐ tetraole (pentaerytrytol)

1,2-Diole

Glikol etylenowy

Glikol etylenowy (zwany po prostu glikolem) - trudnopalna ciecz, o temperaturze wrzenia $197,5^{\circ}\text{C}$ i temperaturze topnienia $-12,6^{\circ}\text{C}$.

Glikol etylenowy działa narkotycznie. Może ponadto powodować uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, rdzenia kręgowego, nerek i wątroby.

Pary glikolu działają drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę. Przy zatruciu doustnym występują objawy w postaci bólu głowy, zawrotów, nudności, senności. W ciężkich przypadkach może wystąpić utrata świadomości, aż do śpiączki, która może spowodować uszkodzenie mózgu. Silne zatrucie może spowodować zgon.

Możliwości wytwarzania glikolu etylenowego

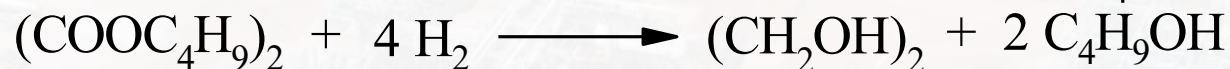
Z gazu syntezowego (Union Carbide)



Warunki procesu:

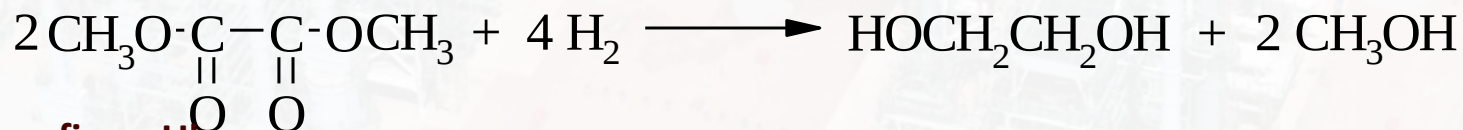
- ☐ temperatura - 220-280°C
- ☐ ciśnienie **>150MPa**,
- ☐ katalizatory - kompleksy rodu,
- ☐ produkty uboczne - glikol propylenowy i gliceryna,
- ☐ **łączna wydajność produktów tlenowych wynosi 60-70%,**
- lub
- ☐ katalizatory rutenowe,
- ☐ ciśnienie poniżej 34 MPa

Z gazu syntezowego poprzez szczawiany



Warunki procesu:

- ❑ temperatura - 70-90°C
- ❑ katalizator - $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$



Warunki procesu firmy Ube:

- ☐ temperatura - 110°C
- ☐ ciśnienie - 0,9 MPa
- ☐ katalizator - palladowy i 70% HNO₃,
- ☐ wydajność - 97%.

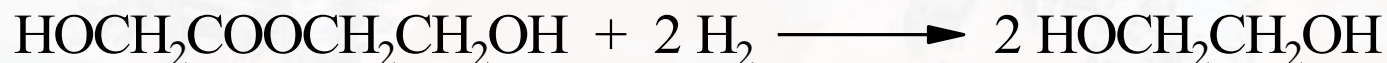
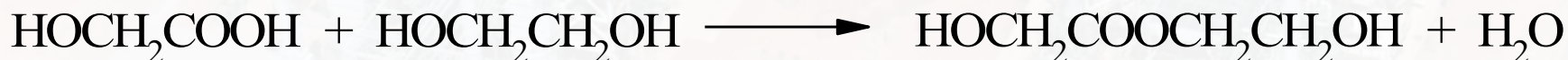
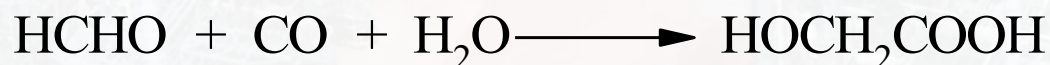
Poprzez kwas glikolowy

❑ *Du Pont* - **realizowany do 1970 r., obecnie zaniechany**



- ❑ temperatura - 200-250°C
- ❑ ciśnienie - 30-70 MPa
- ❑ katalizator - kwas siarkowy lub fluorowodór

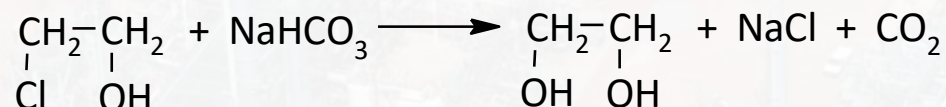
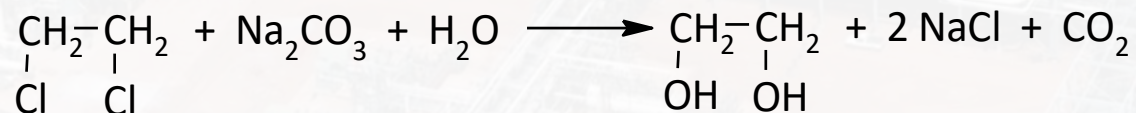
❑ *Chevron*



Ester uwodornia się do glikolu etylenowego na katalizatorze miedziowym, w temperaturze ok. 225°C i pod ciśnieniem 3,2 MPa.

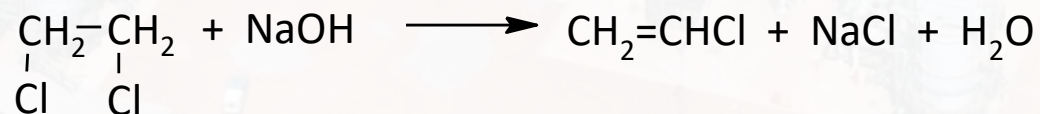
Metoda chlorowa poprzez dichloroetan lub chlorohydrynę etylenową

(obecnie bez znaczenia)

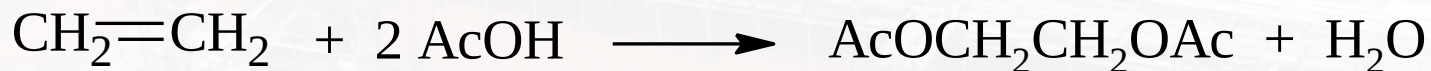


Hydroliza za pomocą 10% r-ru sody, w temperaturze 190°C, pod ciśnieniem około 10 MPa.

Reakcja uboczna:



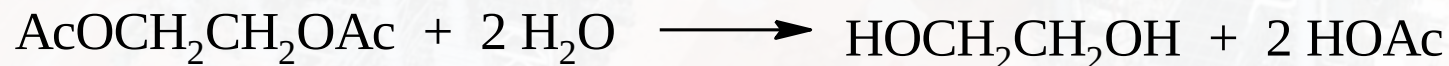
Acetoksylowanie etylenu



$$\Delta H = -124 \text{ kJ/mol}$$

Reakcja w kwasie octowym, w temperaturze 170°C, pod ciśnieniem 2,8 MPa w obecności homogenicznego katalizatora – TeO_2/HBr .

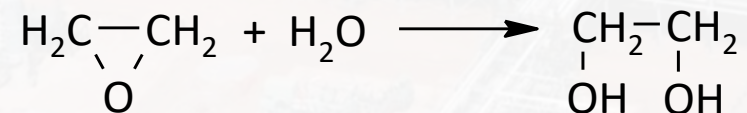
Konwersja etylenu ponad 98%, selektywność do octanów glikolu osiąga 96%.



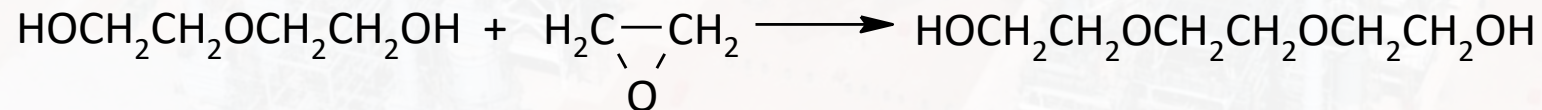
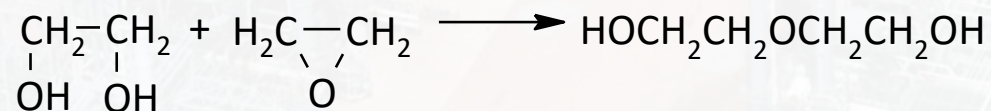
$$\Delta H = -17 \text{ kJ/mol}$$

Wydajność hydrolizy 95%.

Hydratacja tlenku etylenu (*najważniejsza*)

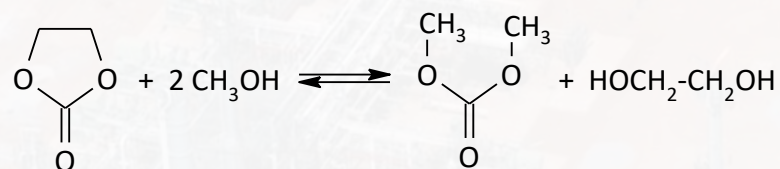


Uboczne tworzenie polioli



Poprzez węglan dimetylu (lata 1990-te; Texaco Chemical Co.)

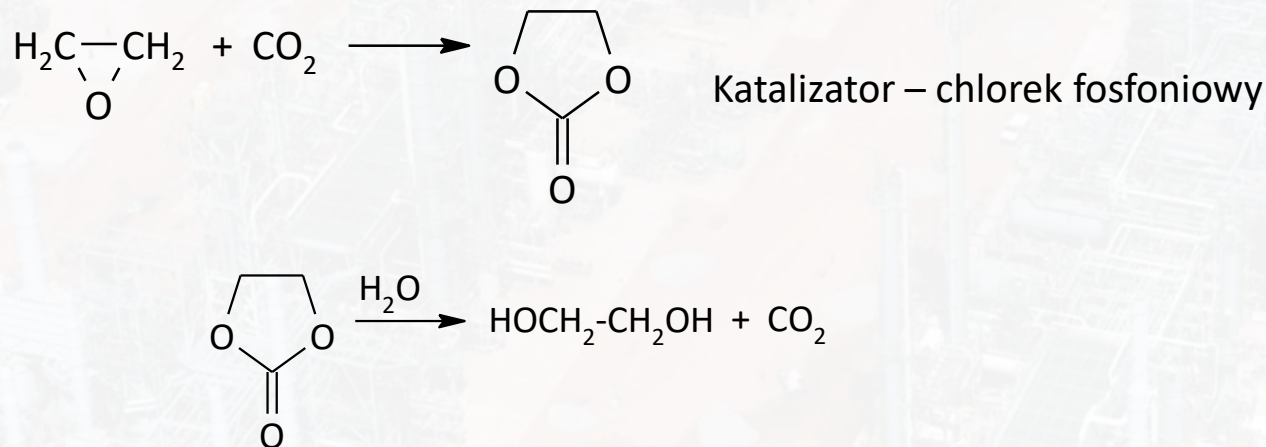
proces katalitycznej ko-syntezy glikolu etylenowego i węglanu dimetylu, polegający na transestryfikacji węglanu etylenowego za pomocą metanolu:



- ☐ temperaturze 80-130°C,
- ☐ w obecności trzeciorzędowych amin lub czwartorzędowych soli amoniowych,
- ☐ rozdział produktów poprzez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym w celu oddzielenia azeotropu metanol-węglan dimetylu,
- ☐ rozdział azeotropu za pomocą destylacji pod ciśnieniem 1,07 MPa, w temperaturze ponad 140°C,
- ☐ ostateczne oczyszczenie poprzez destylację próżniową,
- ☐ uzyskuje się 95% glikolu etylenowego.

Z tlenku etylenu – poprzez węglan etylenu (**najnowsza metoda, perspektywiczna**)

Proces *Omega* - kombinacja dwóch wysoce selektywnych procesów: procesu *Master EO* (produkcja tlenku etylenu) firmy *Shell* i katalitycznego procesu wytwarzania MEG opracowanego przez firmę *Mitsubishi Chemical* z Tokio.



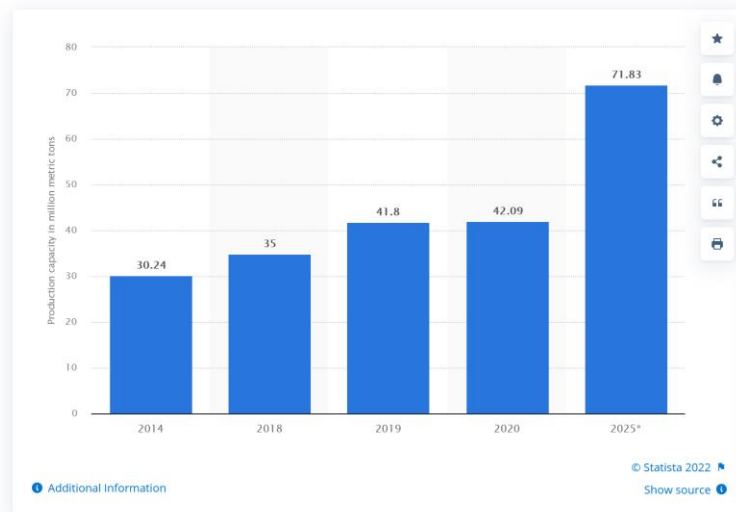
W 2009 r. firma *Shell* uruchomiła w Jurong Island w Singapurze nową instalację do produkcji glikolu etylenowego, wg procesu *Omega* (*Only MEG Advanced*), o zdolności produkcyjnej 750 tys. t/r (jedna z największych instalacji na świecie).

Dow offers its METEOR™ (Most Effective Technology for Ethylene Oxide Reactions) EO/MEG process for the production of ethylene oxide and ethylene glycol.

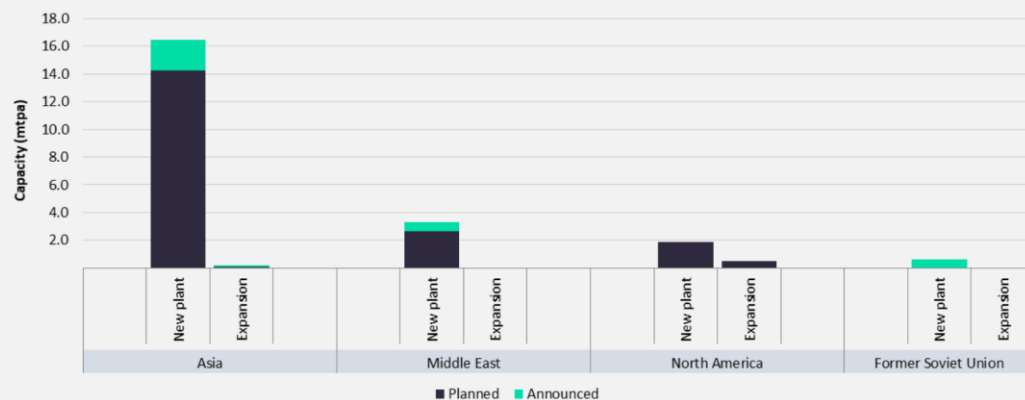
Zdolności produkcyjne glikolu etylenowego

Chemicals & Resources > Chemical Industry

Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2025
(in million metric tons)

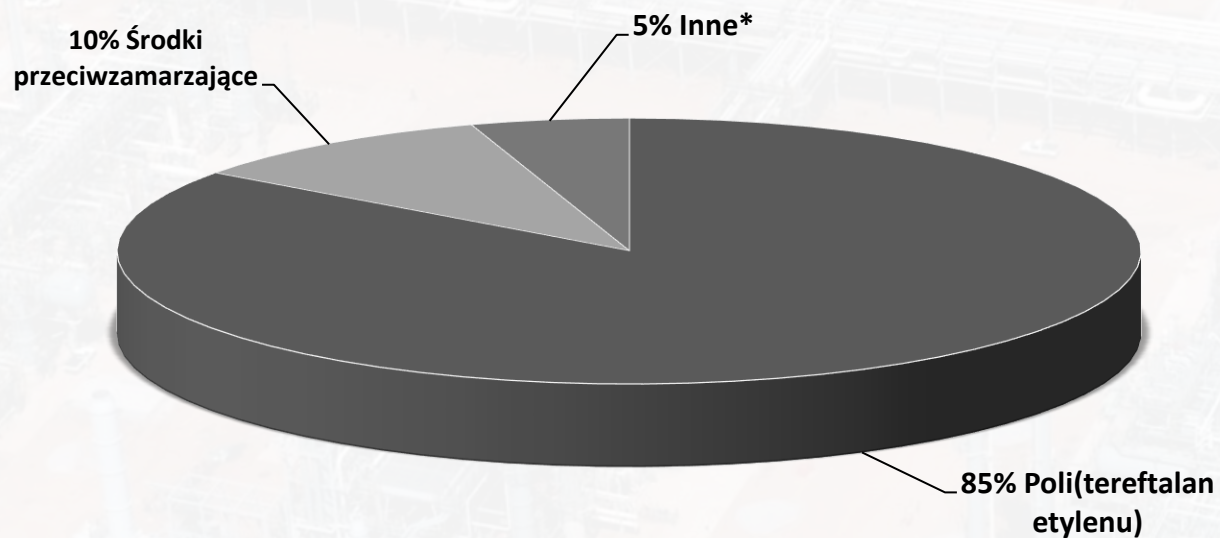


Global Planned and Announced Ethylene Glycol (EG) Capacity Additions by Region (mtpa), 2024



GlobalData.

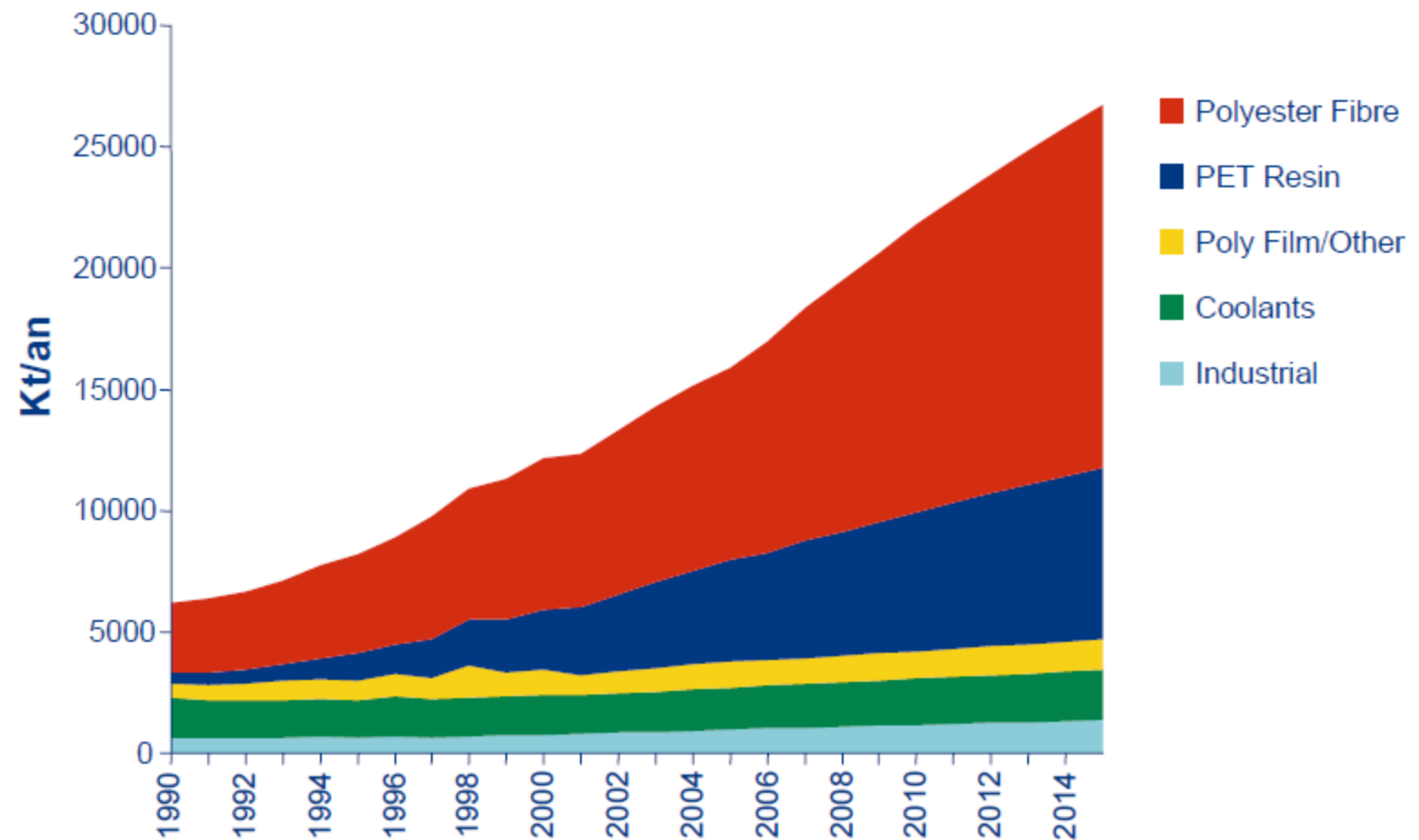
Petrochemicals Analytics, GlobalData Oil and Gas. www.globaldata.com



* nienasycone żywice poliestrowe, ciecze hydrauliczne, środki powierzchniowo-czynne

Struktura zastosowania glikolu etylenowego na świecie w 2009 r.

Global MEG Demand by End-Use



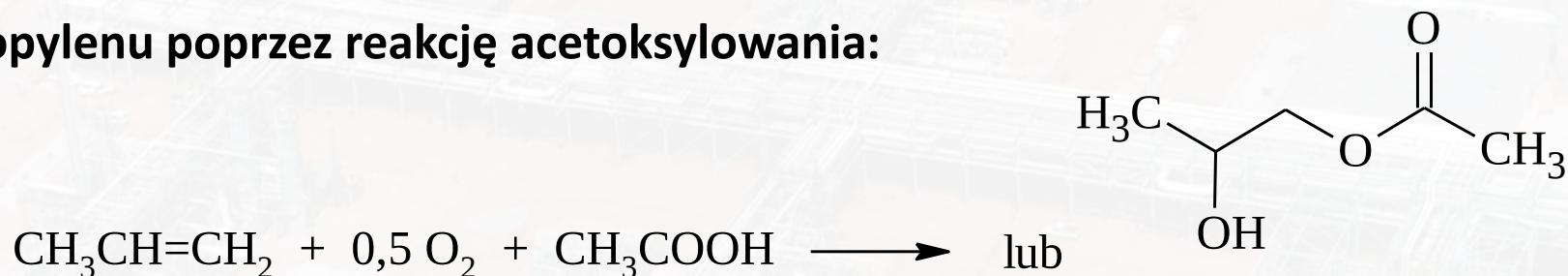
Source: PCI

Glikol propylenowy

Glikol propylenowy - bezbarwna, lepka, higroskopowa ciecz o temperaturze wrzenia 187,6°C. Działa narkotycznie i może powodować uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, rdzenia kręgowego, nerek i wątroby. Pary glikolu działają drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę.

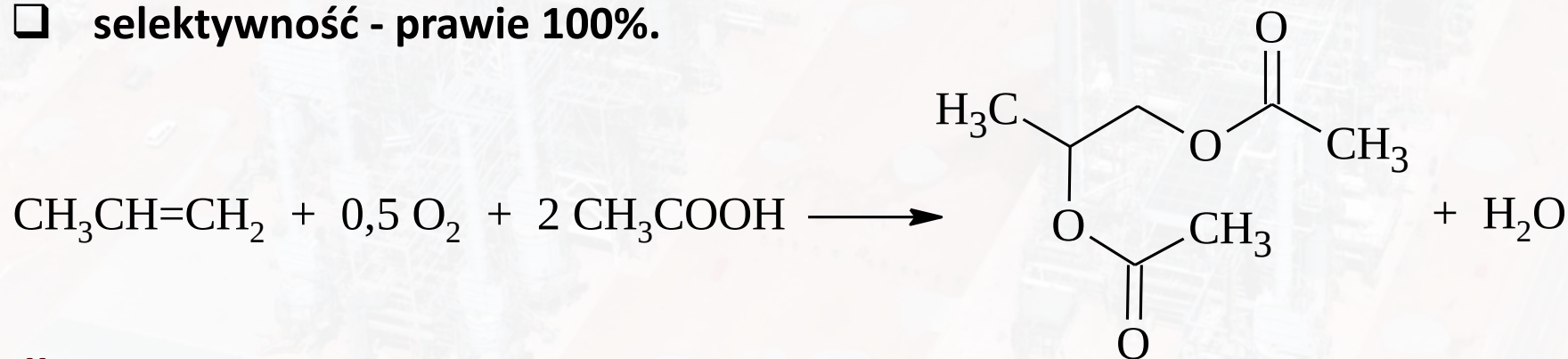
Metody otrzymywania glikolu propylenowego

Z propylenu poprzez reakcję acetoksylowania:



I etap

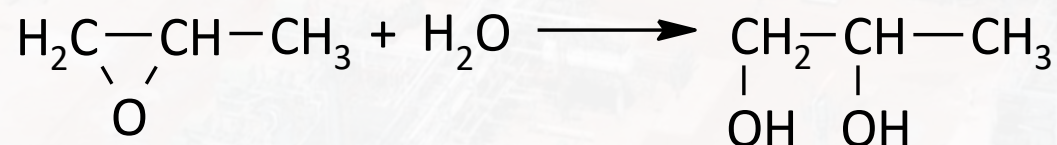
- ☐ temperatura - 150°C
- ☐ katalizator - związki palladu, tytanu, cyrkonu, niklu
- ☐ selektywność - prawie 100%.



II etap

- ☐ niewielkie nadciśnienie,
- ☐ temperatura - 110°C.

Hydratacja propylenu



Warunki procesu:

- ☐ Hydratacja w temperaturze ok. 200°C, pod ciśnieniem 1,2 MPa i może być prowadzona wobec kwaśnych albo alkalicznych katalizatorów.
- ☐ wielokrotny molowy nadmiar wody

Z gliceryny

Na każdą 1 tonę biodiesla wytworzonego z olejów roślinnych (sojowego, rzepakowego, czy palmowego) powstaje ok. 100 kg gliceryny.

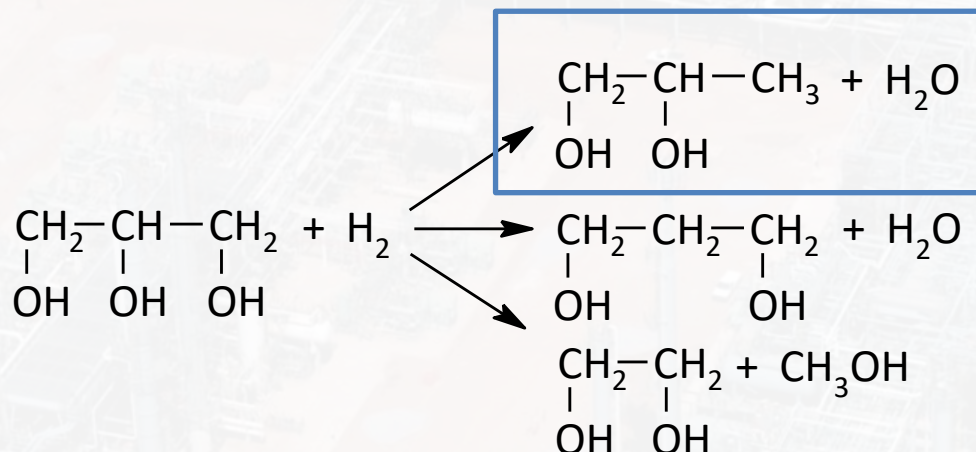
Według danych *European Biodiesel Board* produkcja biodiesla w krajach Unii Europejskiej w połowie 2008 r. wynosiła 16 mln t, stąd też konieczność zagospodarowania ok. 1,2 mln ton gliceryny.

Warianty chemicznej przeróbki gliceryny:

- ☐ **zachowanie głównego szkieletu węglowego** (*Senergy/Suppes* (University of Missouri), *Cargill/Ashland* (proces *GTPG*), *Archer Daniels Midland* (ADM), *UOP/Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL), *Virent Technologies* (University of Wisconsin), *Huntsman* czy *Dow Chemical*=
- ☐ **z destrukcją szkieletu węglowego.**

Uwodornienie gliceryny

w fazie gazowej (procesy *Davy Process Technology* i *Ashland/Cargill*) lub w fazie ciekłej (proces *UOP*).

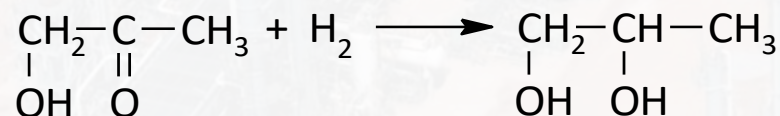
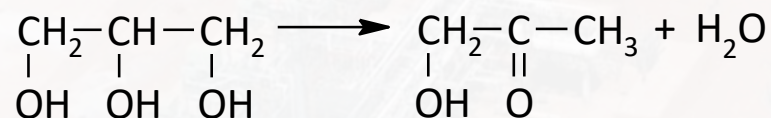


Katalizatory:

- ☐ heterogeniczny katalizator zawierający miedź,
- ☐ katalizatory rutenowe (w temperaturze 240-270°C),
- ☐ układy katalityczne zawierające kobalt, miedź, mangan, molibden i nieorganiczne polikwasy (reakcja prowadzona jest w temperaturze 250°C; wydajność – 95% glikolu propylenowego),
- ☐ homogeniczny katalizator z wolframem i metalami VIII grupy (reakcja prowadzona jest w temperaturze 200°C).

Proces DPT

- ❑ Dwustopniowa reakcja gliceryny z gazowym wodorem w obecności katalizatora heterogenicznego na podstawie miedzi



- ❑ Konwersja w każdym przejściu wynosi 99%.
- ❑ produkty uboczne : glikol etylenowy, etanol, propanole, które usuwa się za pomocą destylacji prostej,
- ❑ Oczyszczony glikol zawiera ok. 0,2% wody.

Cechy procesu *UOP* (proces w fazie ciekłej):

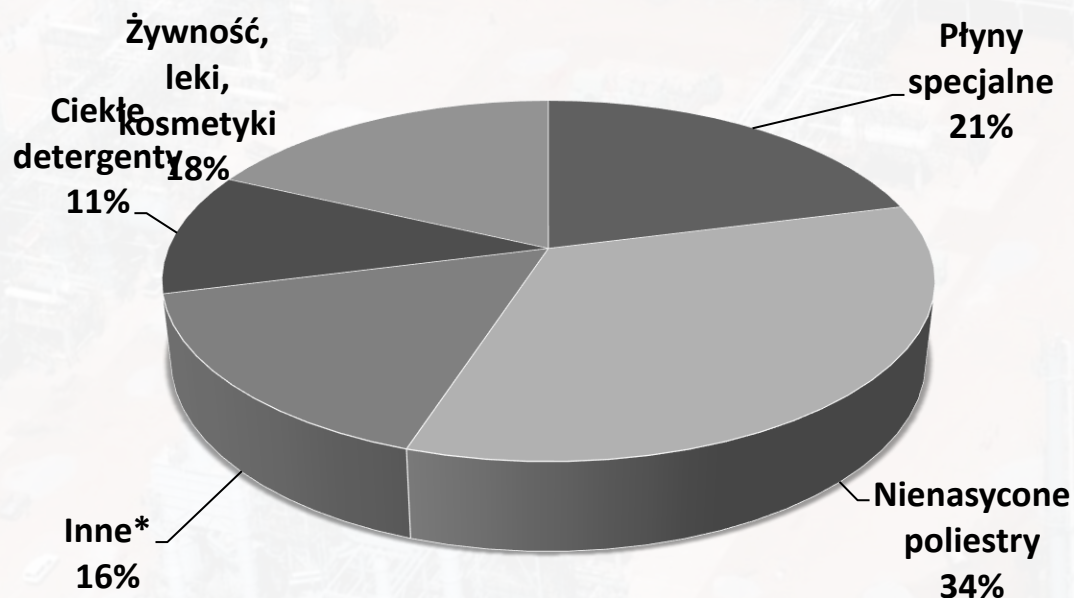
- ❑ surowy 80% biodiesel glicerynowy zawierający do 20% metanolu i 2% kwasów tłuszczowych po rozcieńczeniu wodą pozwala uzyskać 40% wodny roztwór gliceryny,
- ❑ nie jest wymagana destylacja surowej gliceryny,
- ❑ konwersja gliceryny – ok. 95,5%,
- ❑ selektywność przereagowania gliceryny do glikolu propylenowego – ok. 94,2%,
- ❑ usuwanie kwasów tłuszczowych poprzez ciągłe zakwaszanie zapobiega dezaktywacji katalizatora,
- ❑ czystość glikolu propylenowego – 99,6%.

Jednym z głównych problemów związanych ze stosowaniem jako substratu gliceryny z produkcji biodiesla jest duża zawartość w niej soli (przeważnie ok. 8% NaCl). Stąd też proces prowadzony w fazie gazowej wydaje się być korzystniejszy.

Zastosowanie glikolu propylenowego

The global Propylene Glycol market has expanded remarkably in the historic period of 2015-2022 and reached 1900 thousand tonnes in and is expected to grow at a CAGR of 5.26% during the forecast period until 2035.

<https://www.chemanalyst.com/industry-report/propylene-glycol-market-87>



* - plastyfikatory, farby, powłoki, przemysł tytoniowy, itp.

Glikol monopropylenowy:

- ☐ nienasycone żywice poliestrowe,
- ☐ żywice alkidowe
- ☐ ciepłe detergenty
- ☐ jako środek przeciwzamarzający
- ☐ płyn hamulcowy

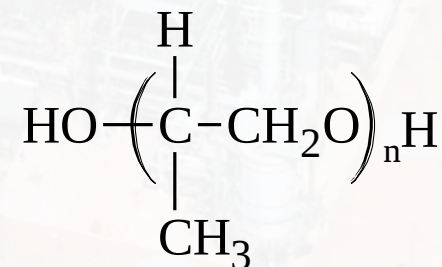
Glikol dipropylenowy:

- ☐ nienasycone żywice poliestrowe,
- ☐ plastyfikatory,
- ☐ poliuretany,
- ☐ żywice alkidowe.

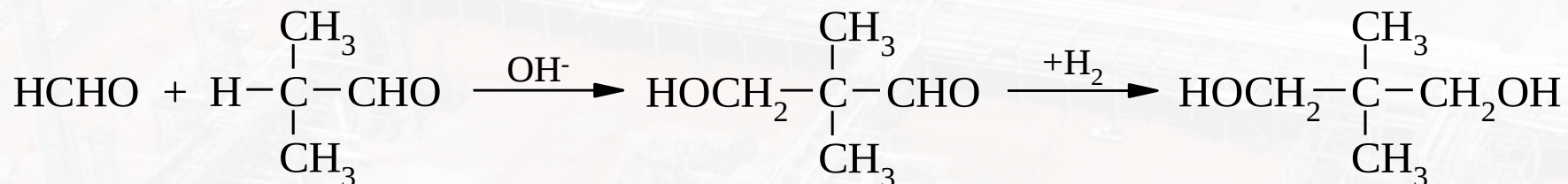
Glikol tripropylenowy:

- ☐ poliuretany,
- ☐ akrylan glikolu tripropylenowego,
- ☐ rozpuszczalnik,
- ☐ plastyfikatory

Glikole polipropylenowe – do poliuretanów
i środków powierzchniowo-czynnych



Glikol neopentylowy (2,2-dimetylo-1,3-propanodiol)



Katalityczne uwodornienie prowadzi się w fazie gazowej lub ciekłej na katalizatorach Co, Cu, Ni, w temperaturze 80°C.

Zastosowanie:

- ☐ poliestry
- ☐ lakiery z żywic syntetycznych
- ☐ syntetyczne smary i zmiękczacze
- ☐ do wyrobu żywic (żelkotów), z przeznaczeniem na warstwy powierzchniowe kształtek
- ☐ estry glikolu neopentylowego stosowane są jako stabilizatory olejów lub jako plastyfikatory tworzyw sztucznych

1,4-Diole

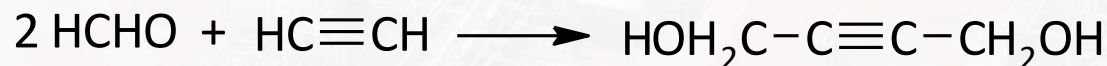
1,4-Butanodiol

1,4-Butanodiol - bezbarwna, lepka, higroskopijna ciecz o temperaturze wrzenia 230-232°C. Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, reaguje gwałtownie z silnymi utleniaczami.

1,4-Butanodiol jest substancją, która może być absorbowana przez organizm człowieka poprzez układ oddechowy, przez oczy lub skórę. Długotrwałe oddziaływanie par 1,4-butanodiolu może spowodować bóle i zawroty głowy, kaszel oraz podrażnienie oczu. Brak jest danych na temat toksyczności tego związku.

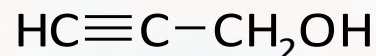
Metody otrzymywania 1,4-butanodiolu

Metoda Reppego z acetylenu i formaldehydu (firmy BASF, ISP, GAT-Hulls i Du Pont-Idemitsu)

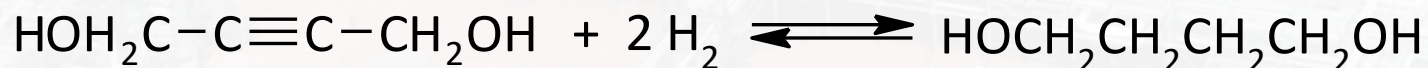


I etap

- ☐ proces ciągły,
- ☐ katalizator – acetylenki miedzi, z niewielkimi dodatkami bizmutu, kobaltu, niklu naniesionym na porowaty nośnik krzemionkowy,
- ☐ temperatura - 70-90°C,
- ☐ ciśnienie - 0,1-0,2 MPa,
- ☐ 40% wodny roztwór 1,4-butynodiolu,
- ☐ **wydajność 1,4-butynodiolu - ok. 95%,**
- ☐ produkt uboczny - alkohol propargilowy, który po oddzieleniu zawracany jest do procesu.

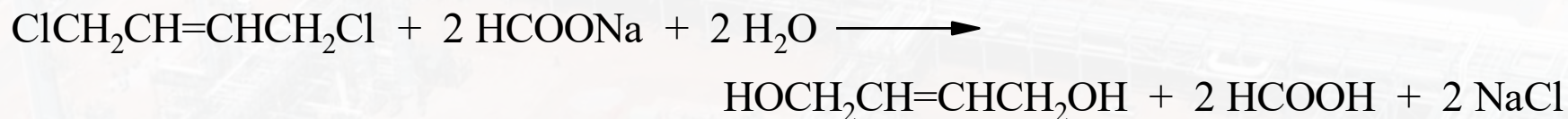


II etap



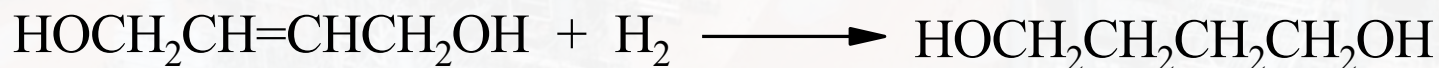
- ☐ reaktor rurowy,
- ☐ temperatura - 110-130°C,
- ☐ ciśnienie - 20-30 MPa,
- ☐ katalizator - niklowo-miedziowy, promotorowany molibdenem, magnezem i manganem,
- ☐ wodny roztwór 1,4-butanodiolu oczyszczany jest w układzie kolumn rektyfikacyjnych, w wyniku czego otrzymuje się produkt praktycznie bezwodny.
- ☐ **wydajność 1,4-butanodiolu w przeliczeniu na acetylen wynosi 91%, a na formaldehyd – 80%.**
- ☐ główne produkty uboczne: alkohol propargilowy i 1,4-butynodiol.

Z butadienu poprzez chlorobuteny (firma Toyo-Soda)



Warunki hydrolizy:

- ☐ temperatura - 110°C.
- ☐ konwersja prawie 100%,
- ☐ selektywność do 1,4-butanodiolu ponad 90%.

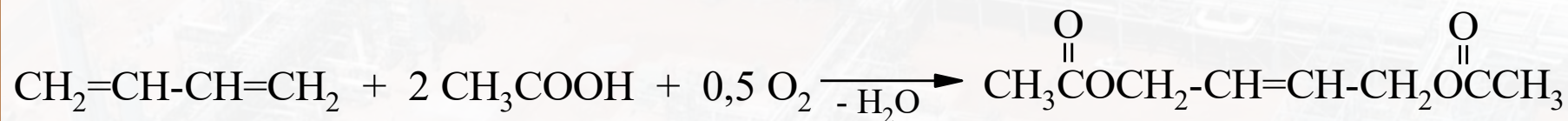


Warunki uwodornienia:

- ☐ katalizator Ni/Al
- ☐ temperatura - 100°C,
- ☐ ciśnienie - 27 MPa.

Instalacje produkujące 1,4-butanodiol tą metodą zostały zamknięte pod koniec lat 1980-tych.

Z butadienu poprzez acetoksylowanie



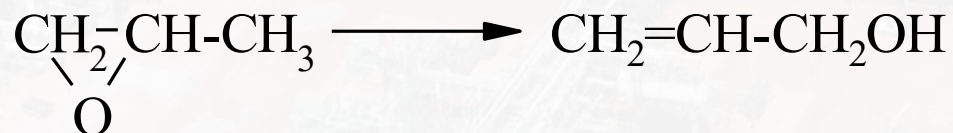
Warunki acetoksylowania:

- ☐ faza ciekła,
- ☐ katalizator palladowo-tellurowy na węglu aktywnym,
- ☐ temperatura - 80°C, ciśnieniem - 2,7 MPa.
- ☐ wydajność ponad 90%.

Z tlenku propylenu

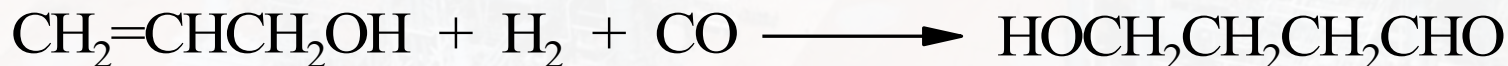
Technologia ta została opracowana w latach siedemdziesiątych przez japońską firmę *Kurary Co.* W 1990 r. firma *Arco Chemical (Lyondell)* w oparciu o tę technologię uruchomiła pierwszą instalację produkującą 1,4-butanodiol.

I etap



- ☐ katalizator - Li_3PO_4 , temperatura - 230-270°C.

II etap



- ☐ reakcja w rozpuszczalniku aromatycznym,
- ☐ temperatura - 50-80°C,
- ☐ ciśnienie - 0,08 MPa
- ☐ katalizator - kompleks rodu z dodatkiem trifenylofosfiny,
- ☐ selektywność reakcji wynosi ok. 80%.
- ☐ produkty uboczne - 1-propanol, aldehyd propionowy oraz aldehyd metyloksypropionowy.

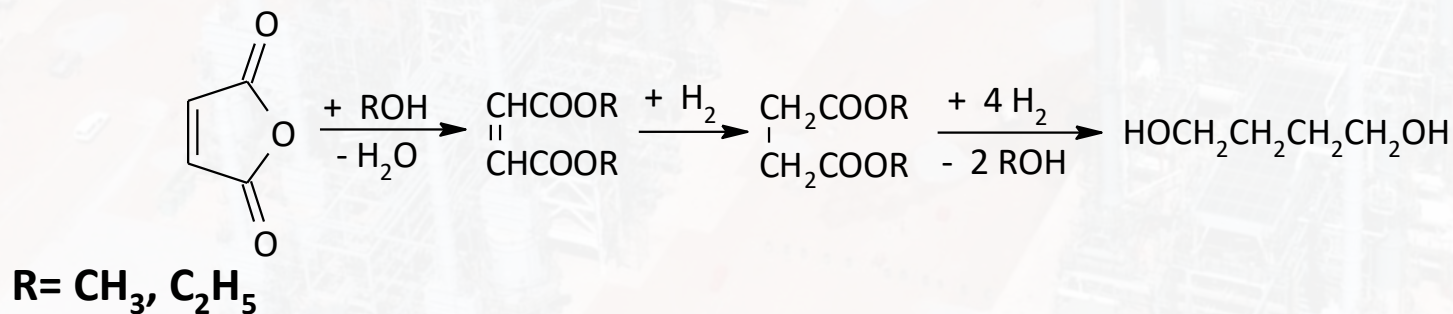
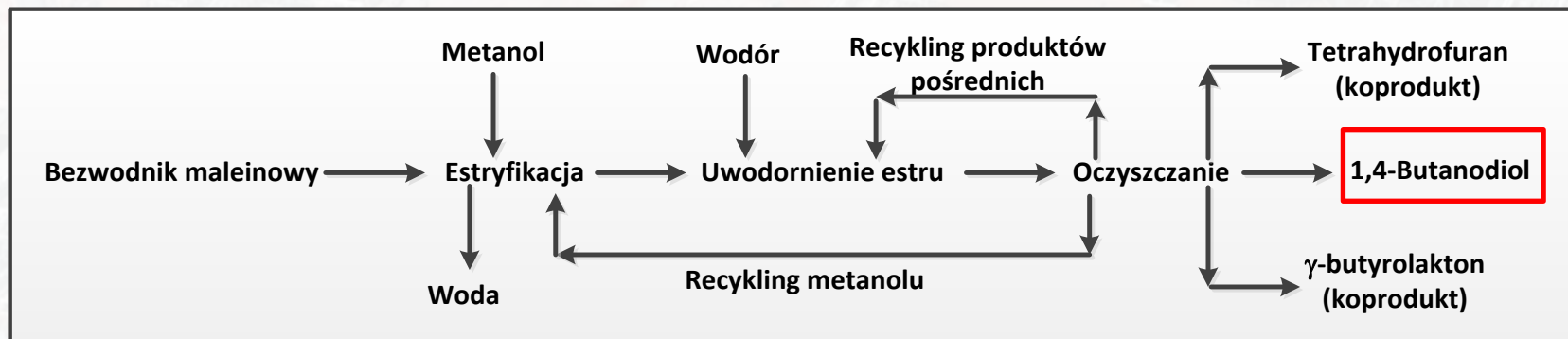
III etap



- ☐ katalizator nikiel Raneya,
- ☐ temperatura - 80-130°C,
- ☐ ciśnienie – niskie,
- ☐ selektywność do 1,4-butanodiolu ok. 93%.

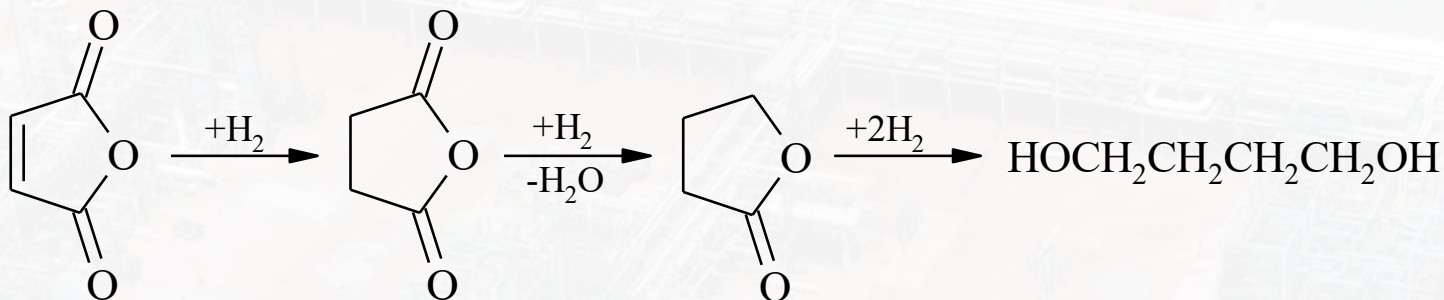
Z bezwodnika maleinowego

Ogólny schemat przemiany bezwodnika maleinowego w 1,4-butanodiol wg technologii firmy Davy McKee (technologia opracowana w latach 1990-tych).



Proces Davy może być, w zależności od potrzeb, wykorzystany również do produkcji THF i γ-butyrolaktonu.

Bezpośrednio z bezwodnika maleinowego



Uwodornienie bezwodnika:

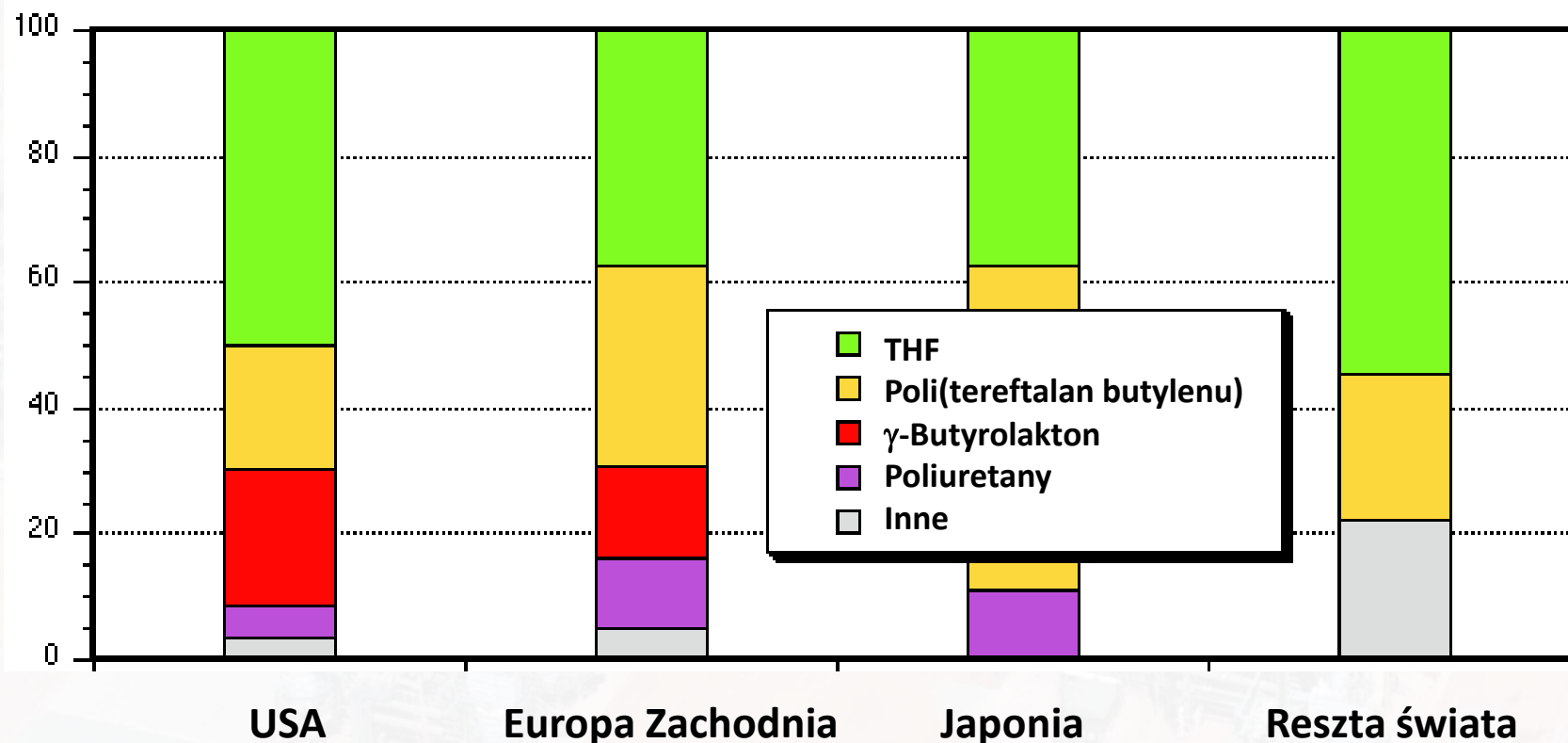
- ☐ faza ciekła,
- ☐ katalizator nikiel Raneya,
- ☐ temperatura - 200-280°C, ciśnienie 6-12 MPa
- ☐ produkty pośrednie: bezwodnik kwasu bursztynowego i γ -butyrolakton.

Uwodornienie γ -butyrolaktonu:

- ☐ katalizator - Ni-Co-ThO₂ na krzemionce,
- ☐ temperatura - 250°C, ciśnienie - 10 MPa,
- ☐ selektywność diolu 98%, przy 100% stopniu konwersji,
- ☐ główny produkt uboczny - tetrahydrofuran.

Zastosowanie 1,4-butanodiolu

Struktura zużycia 1,4-butanodiolu pod koniec 2006 r.



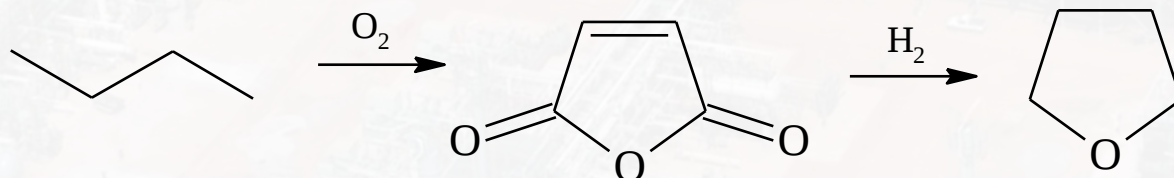
Tetrahydrofuran (THF)

Jest cieczą łatwopalną, o temperaturze wrzenia 65,95°C. Wykazuje stosunkową wysoką prężność par w temperaturze pokojowej i szybko wyparowuje na powietrzu. Pary snują się głównie nad powierzchnią ziemi lub w dolnych partiach pomieszczeń, gromadzą się w zagłębieniach terenu i w obiektach budowlanych. Pary THF tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem, także nad powierzchnią roztworów wodnych. Palne są nawet mało stężone roztwory wodne. Przy kontakcie THF z powietrzem i światłem powstają wybuchowe nadtlenki. Zwykle jest on stabilizowany w celu zapewnienia bezpieczeństwa w magazynowaniu i transporcie.

Działa drażniąco na błony śluzowe, a w wyższych stężeniach działa silnie narkotycznie. THF działa drażniąco i uczulająco na skórę. Przenika do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jednorazowe wchłonięcie par powoduje zawroty i bóle głowy, podrażnienie błon śluzowych dróg oddechowych i oczu. Przy zatruciu przez układ oddechowy mogą wystąpić wymioty, spadek ciśnienia krwi. W cięższych przypadkach następuje silne osłabienie, duszność, obrzęk twarzy, podrażnienie górnych dróg oddechowych i spojówek, wysypka na ciele, czasowa głuchota, a następnie narkoza.

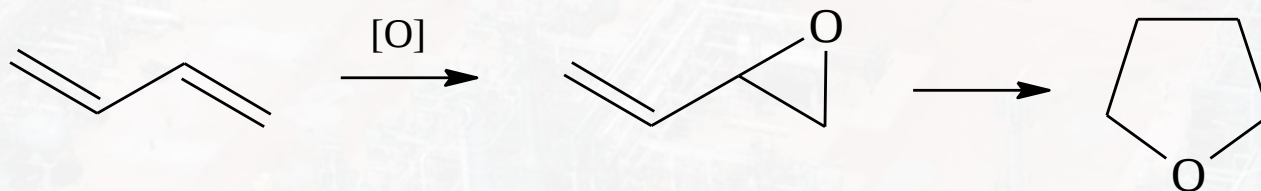
Metody otrzymywania tetrahydrofuranu

Metoda dwustopniowa z butanu (Du Pont)



1. Utlenianie w złożu fluidalnym
2. Redukcja wodorem:
 - katalizator - 1-6%-wag. palladu i 3-6% wag. renu na węglu aktywnym z małymi ilościami sodu, potasu, litu i magnezu jako promotorami

Z 1,3-butadienu poprzez epoksybuten (Eastman Chemical Co.)



Z trzciny cukrowej (stosowany przez firmę Great Lakes Chemical i prawdopodobnie przez jedną wytwórnię w Rosji)

Polega na traktowaniu bagassy kwasem siarkowym, w wyniku czego z zawartych w niej pentoz tworzy się furfural, z którego przez dekarbonylację otrzymuje się furan, ten zaś po uwodornieniu daje tetrahydrofuran.

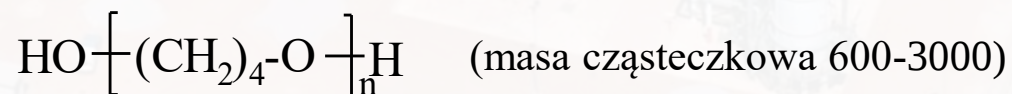
Zastosowanie THF

[Online Quarterly Update] Tetrahydrofuran demand stood at 1.46 Million Tonnes in 2020 and is forecast to reach 2.778 Million Tonnes by 2030, growing at a healthy CAGR of 6.85% until 2030.

<https://www.chemanalyst.com/industry-report/tetrahydrofuran-market-586>

Zdecydowana większość THF-u zużywana jest do produkcji poli(tetrametylenoglikolu), polimeru produkowanego przez firmę (*Du Pont*), prekursora do produkcji elastycznych włókien typu *Spandex* i *Lycra*, termoplastycznych uretanowych elastomerów, a także elastomeru poliestrowego.

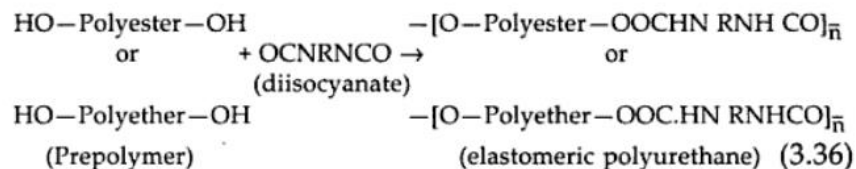
Włókna *Spandex* odznaczają się bardzo dużym wydłużeniem przy zerwaniu, a w porównaniu z nićmi gumowymi 2÷3-krotnie większą wytrzymałością na zerwanie.





Włókna typu Spandex - ponad 85% segmentów poliuretanowych otrzymanych w reakcji odpowiednich diizocjanianów z polieterami lub poliestrami.

Spandex



Inne zastosowania THF:

- ☐ rozpuszczalnik w produkcji tworzyw sztucznych, jak np. poli(chlorku winylu), polistyrenu, żywic akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowych, żywic alkidowych, poliuretanów, żywic epoksydowych, pochodnych celulozy;
- ☐ rozpuszczalnik do produkcji taśm klejących i w syntezie farmaceutycznej (głównie jako medium w reakcji *Grignarda*),
- ☐ synteza pirolidyny, półproduktu stosowanego w przemyśle farmaceutycznym i w produkcji fungicydów.

Inne wybrane zastosowania 1,4-butanodiolu:

- ❑ produkt reakcji 1,6-diizocyjanianu heksametylenu z 1,4-butanodiolem, otrzymywany jest w Niemczech pod nazwą *perlon U*. Włókna typu *perlon* charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną na działanie kwasów, tlenu i promieniowania widzialnego. Ze względu na swoją sztywność używane są w postaci żyłki do wyrobu szczotek, a w postaci przędzy jako materiał izolacyjny.
- ❑ 1,4-Butanodiol w reakcji z kwasem adypinowym daje poliole - poliestrowe, półprodukty do elastomerów, pianek, powłok i klejów poliuretanowych.
- ❑ Żywiec polibutylenotereftalowe (krystaliczne termoplasty o doskonałych właściwościach fizycznych i elektrycznych); znalazły zastosowanie w przemyśle samochodowym (zderzaki, części silników) oraz w przemyśle elektrycznym i elektronicznym (łączniki, izolatory oraz przekaźniki). Ponadto są stosowane do wyrobu włókien, folii i klejów.

Triole

Gliceryna (glicerol, 1,2,3-propanotriol) jest oleistą, lepłą, bezbarwną, bezwoną cieczą o słodkim smaku i temperaturze wrzenia 290°C. W temperaturze 0°C tworzy rombowe kryształy, które topią się w temperaturze 18°C. Wykazuje silne właściwości higroskopijne – chłonie wodę z powietrza w ilości do 50% swojej masy. Miesza się z wodą we wszystkich stosunkach.

Ze względu na małą lotność, stwarza zagrożenie przy wysokich temperaturach lub w przypadku wypicia dużej dawki. Przy zatruciu doustnym występują objawy w postaci bólu głowy, zawrotów, nudności, senności. W ciężkich przypadkach może nastąpić utrata świadomości aż do śpiączki, która może wywołać uszkodzenie mózgu. Inne objawy mogące wystąpić po zatruciu gliceryną to niewydolność układu oddechowego, białkomocz, a także ciężkie uszkodzenie nerek.

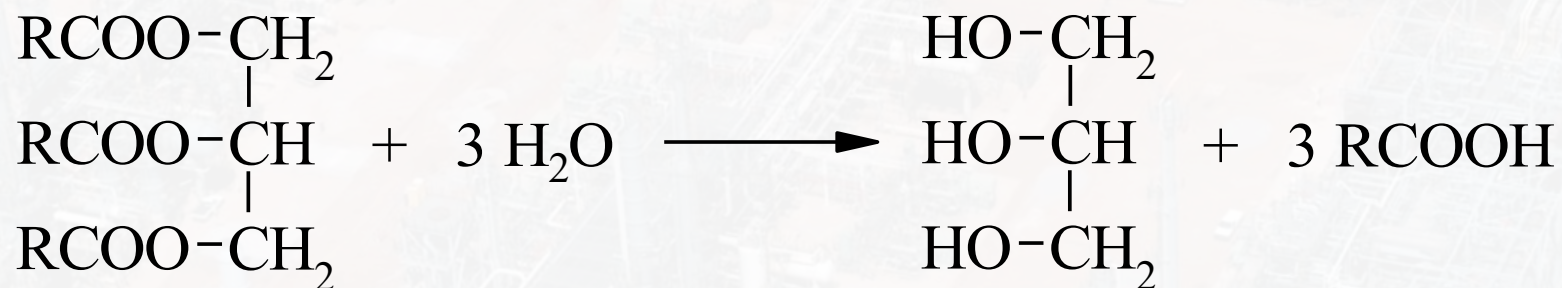
Metody otrzymywania gliceryny

Zmydlanie tłuszczów, prowadzące do uzyskania mydła i gliceryny

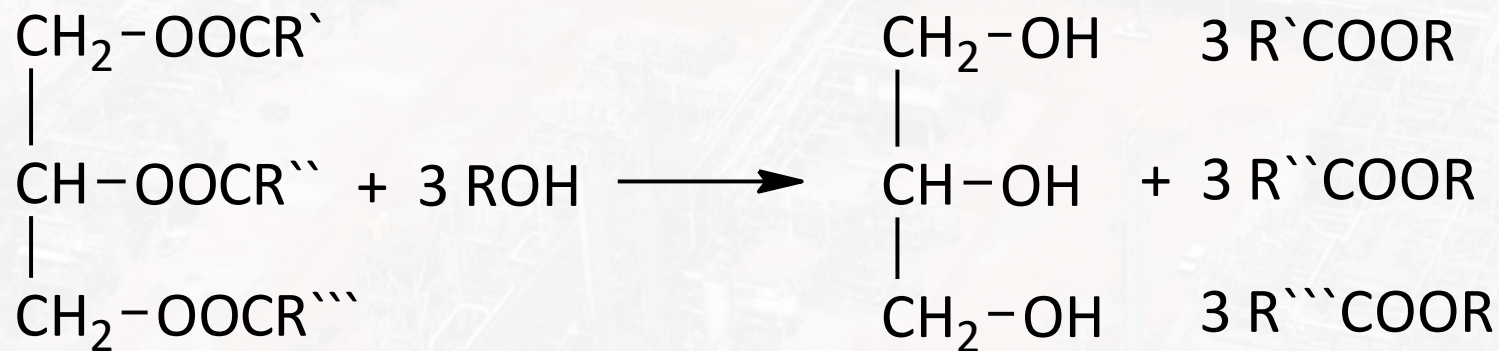


Rozszczepianie tłuszczów

(w środowisku obojętnym lub kwaśnym, w obecności katalizatorów lub emulgatorów)



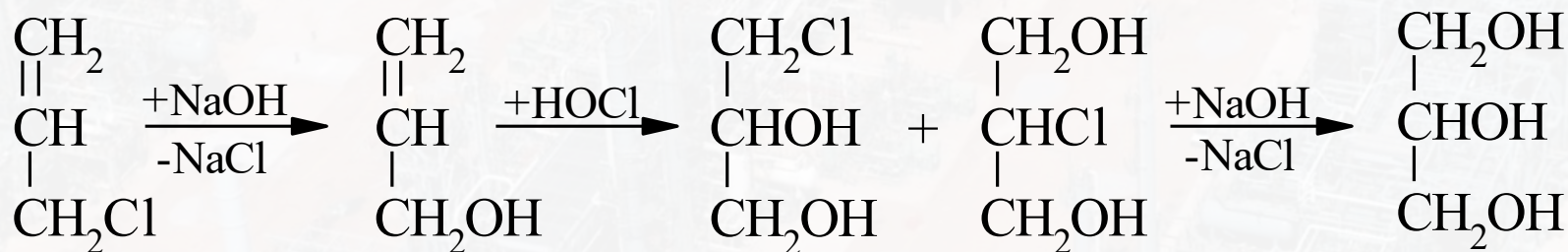
Produkcja paliwa biodiesel (katalizowana metanolanem sodu)



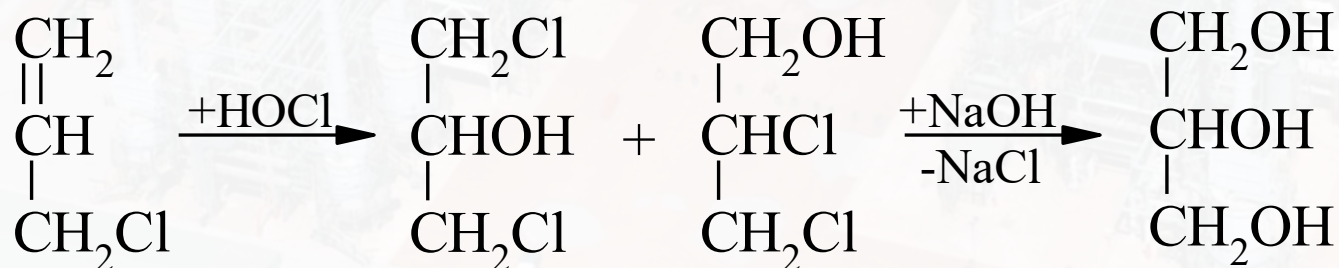
Gliceryna syntetyczna – metody aktualnie o znikomym znaczeniu

Metody chlorowe

Z chlorku allilu (od 1943 r. przez *IG Farben* oraz od 1948 r. przez firmę *Stell*) - metoda *Williamsa*

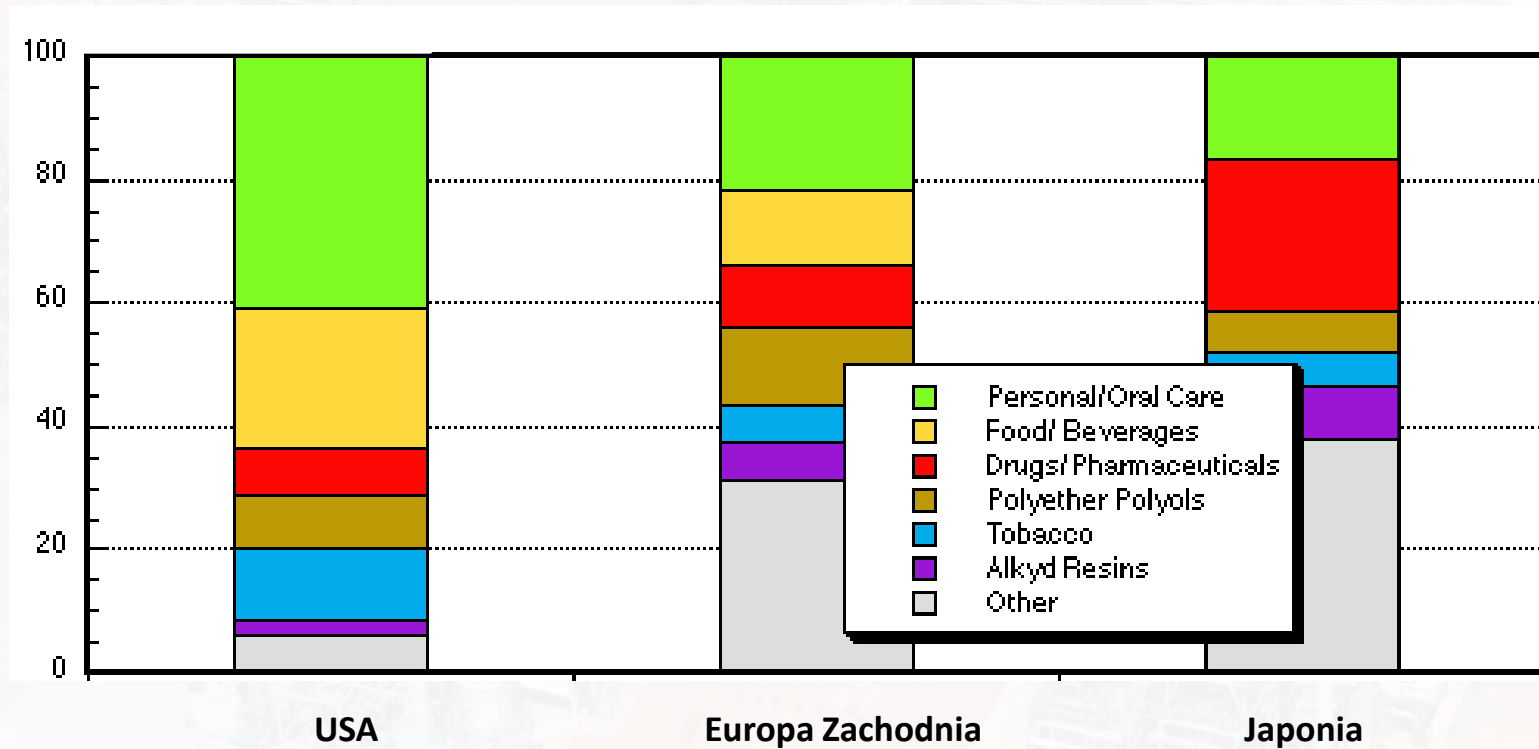


lub



Zastosowanie gliceryny

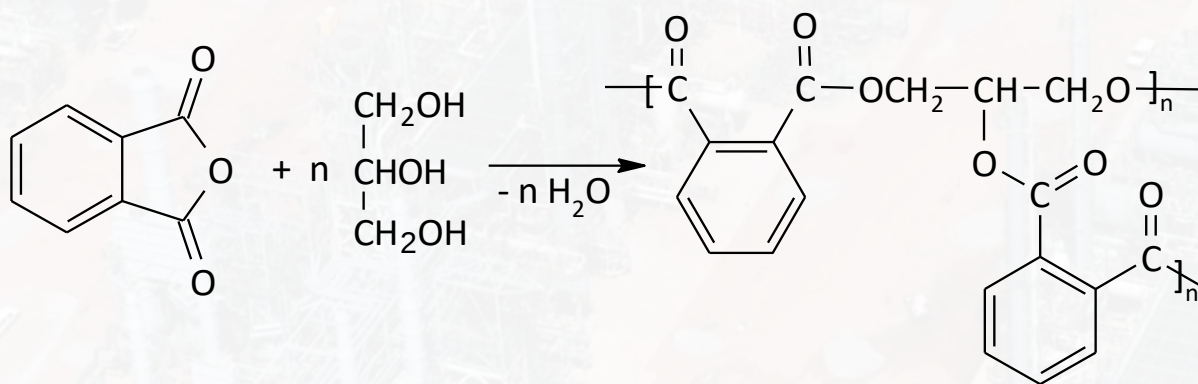
Światowe zużycie gliceryny wynosi ok. 4,7 mln t rocznie.



Zastosowanie gliceryny

Kierunki zastosowania:

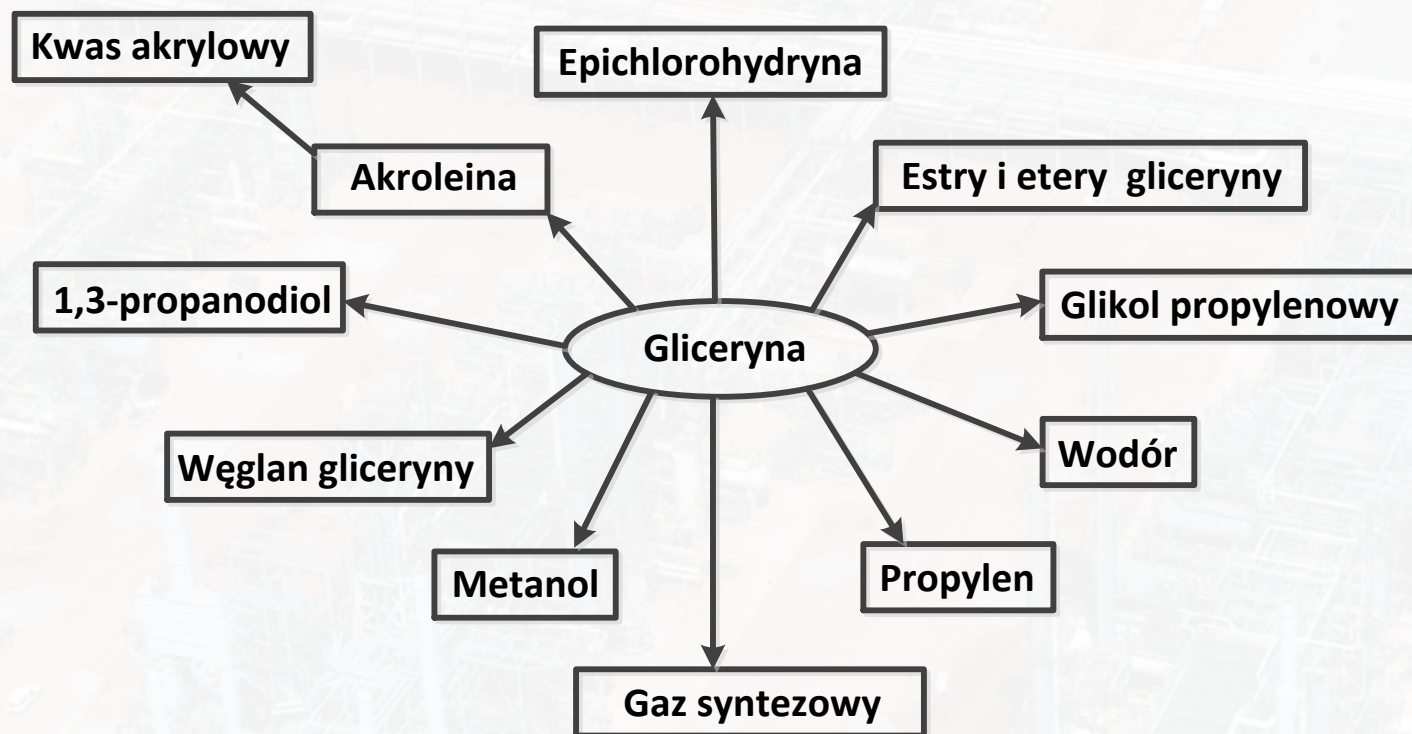
- ❑ półprodukt do wytwarzania żywic alkidowych przez estryfikację wielozasadowymi kwasami, jak np. kwasem ftalowym. Żyvice glicerynowo-ftalowe (z bezwodnika ftalowego) – żywice gliptalowe – najważniejsze żywice poliestrowymi stosowanymi w przemyśle lakierów.



- ❑ produkty propoksylowania gliceryny do pianek poliuretanowych oraz środki powierzchniowo-czynne.
- ❑ jako środek przeciwzamarzający,
- ❑ do produkcji preparatów kosmetycznych i farmaceutycznych,
- ❑ jako środek zwilżający tytoń,
- ❑ a także jako środek pomocniczy do farb drukarskich, atramentów, kitów i innych.

Zastosowanie gliceryny – c.d.

- ☐ Mono- i diestry gliceryny służą w dużym zakresie przy wyrobie środków żywnościowych.
- ☐ do wyrobu azotanu gliceryny, który zaadsorbowany na ziemi okrzemkowej był pierwszą pochodną, dzięki której w 1866 r. gliceryna nabrała technicznego znaczenia.
- ☐ zmiękcacz do celofanu, zwłaszcza tego używanego do produkcji sztucznych jelit do wyrobu kiełbas,
- ☐ w medycynie, w chorobach układu krążenia (triazotan gliceryny),
- ☐ w przemyśle artykułów biurowych – materiały do kopiowania, taśmy do maszyn do pisania, poduszki do stemplowania, kalki,
- ☐ do wyrobu pasty do butów,
- ☐ jako olej ciśnieniowy w amortyzatorach zderzeń,
- ☐ do produkcji digliceryny – bis(2,3-dihydroksypropylo)eteru – estry kwasów tłuszczowych digliceryny mają zastosowanie, m.in. w produkcji środków antystatycznych i do ekstrakcji cukru, a także jako czynniki emulgujące w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, tworzyw sztucznych i smarów.



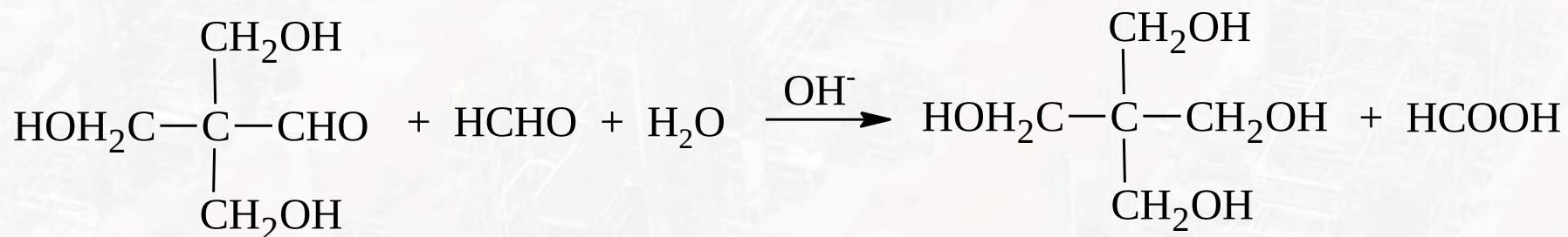
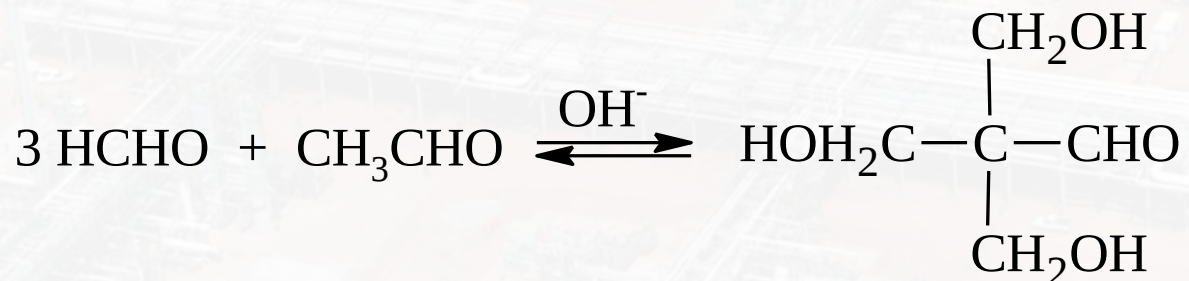
Nowe kierunki przerobu gliceryny

Tetraole

Pentaerytryt (pentaerytrytol)

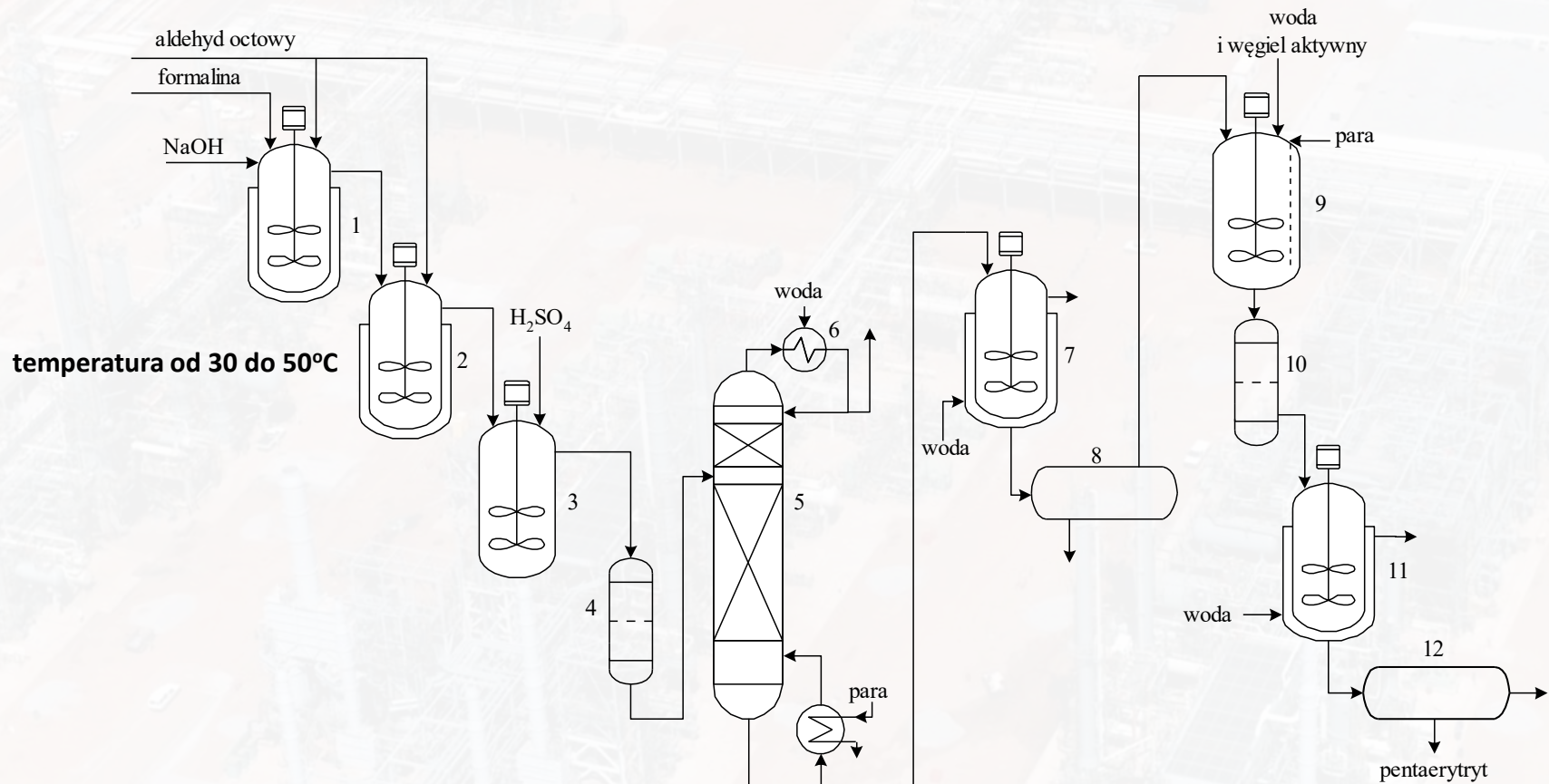
Pentaerytryt jest najprostszym alkoholem czterowodorotlenowym o pięciu atomach węgla. Jest to ciało stałe, o temperaturze topnienia $260,5^{\circ}\text{C}$.

Metody otrzymywania pentaerytrytu



Warunki procesu:

- ☐ Czterokrotny nadmiar formaldehydu; pozwala utrzymać na niewielkim poziomie tworzenie się dipentaerytrytu czyli monoeteru pentaerytrytu $[(\text{HOCH}_2)_3\text{CCH}_2]_2\text{O}$
- ☐ Proces ciągły lub okresowy
- ☐ Katalizator – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (w nadmiarze 20%) lub NaOH ,
- ☐ Temperatura od 30 do 50°C
- ☐ Selektywność wyznaczona metodą analityczną ok. 91%;
- ☐ duże straty podczas wydzielania



Schemat instalacji produkującej pentaerytryt

1, 2 - reaktory, 3 - neutralizator, 4, 8, 10, 12 - filtry, 5 - kolumna destylacyjna, 6 - kondensator, 7, 11 - krystalizatory, 9 - aparat do rozpuszczenia produktu

Zastosowanie pentaerytrytu

- ❑ do wytwarzania żywic alkidowych jako materiałów lakierniczych,
- ❑ do produkcji żywic pentaftalowych (produkty poliestryfikacji z bezwodnikiem ftalowym), mających podobne właściwości do żywic gliptalowych, ale o większej trwałości,
- ❑ w mieszaninie z innymi alkoholami wielowodorotlenowymi (glikolem, heksanotriolem) używany jest do otrzymywania wodoodpornych lakierów szybkoschnących,
- ❑ Estry pentaerytrytu z wyższymi kwasami tłuszczowymi służą jako dodatki do olejów smarnych, zmiękczacze i emulgatory,
- ❑ estry z kwasem azotowym (tetraazotan pentaerytrytu - $C(CH_2ONO_2)_4$ – tzw. *pentryt*) używany jest jako materiał wybuchowy, dorównujący siłą wybuchu nitroglicerynie

Światowa produkcja pentaerytrytu wynosi ok. 300 tys. t/r.

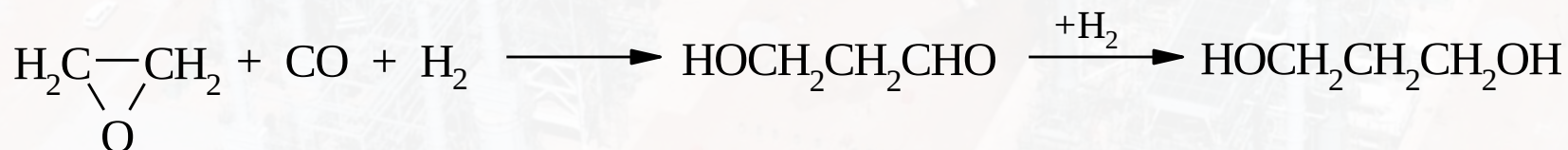
1,3-Diole

1,3-Propanodiol – metody otrzymywania

Poprzez aldehyd β -hydroksypropionowy firmy Degussa



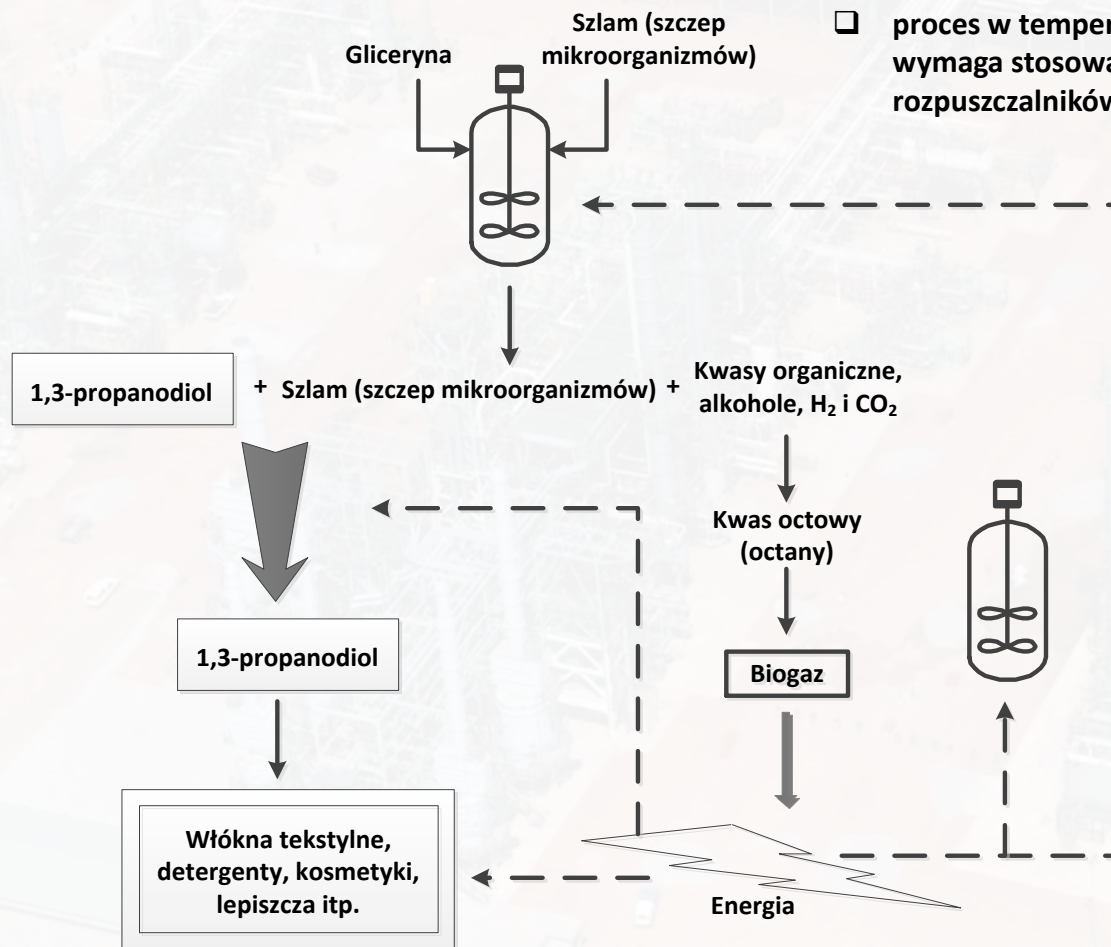
Poprzez aldehyd β -hydroksypropionowy firmy Shell



Proces fermentacyjny z syropu kukurydzianego (firma Du Pont we współpracy z biotechnologiczną firmą Genencor)

Metoda fermentacyjna z gliceryny (DuPont + Genencor firma biotech)

- ❑ jednostopniowy proces fermentacyjny otrzymywania 1,3-propanodiolu z gliceryny z użyciem różnych mikroorganizmów, np. *Klebsiella pneumoniae*, *Citobacter frundii*, *Enterobacter agglomerans* oraz *Clostridium butyricum*.
- ❑ proces w temperaturze bliskiej temperatury otoczenia, nie wymaga stosowania katalizatorów metalicznych ani rozpuszczalników organicznych.



Uproszczony schemat biokonwersji gliceryny do 1,3-propanodiolu.

Zastosowanie 1,3-propanodiolu

- ❑ do produkcji włókien poliestrowych, folii i powłok ochronnych.

Firma *Shell Chemical* produkuje poli(tereftalan trimetylenowy).

- ❑ Włókno otrzymane z tego poliestru (nazwa handlowa *corterra*) odznacza się odpornością chemiczną właściwą poliestrom i elastycznością nylonu. Polimer ten jest odporny na brud, daje się łatwo zadrukować, odznacza się małą chłonnością wody i ma właściwości antystatyczne. Może być wykorzystywany w przemyśle tekstylnym do produkcji dywanów, a także wyrobów nietkanych.

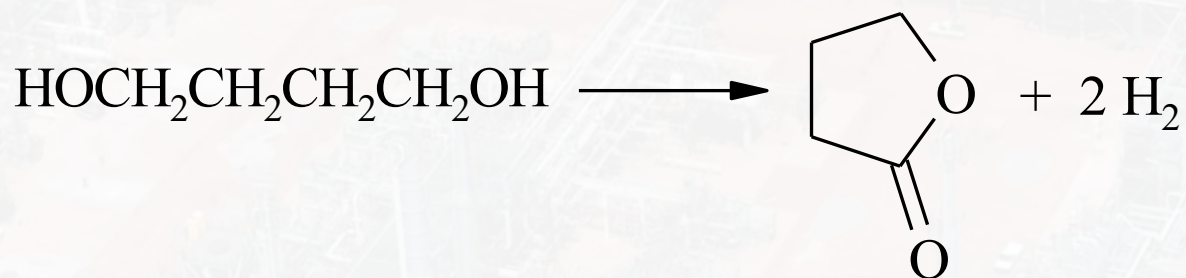
γ -Butyrolakton

γ -Butyrolakton jest cieczą palną, o temperaturze wrzenia 204°C. Pary tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe w szerokim zakresie stężeń.

γ -Butyrolakton działa drażniaco na błony śluzowe, a w wyższych stężeniach narkotycznie. Działa drażniaco i uczulajaco na skórę. Przenika do organizmu przez drogi oddechowe i skórę. Jednorazowe wchłonięcie par powoduje zawroty głowy, podrażnienie błon śluzowych, dróg oddechowych i oczu, bóle głowy. Przy zatruciu przez układ oddechowy mogą wystąpić wymioty, spadek ciśnienia krwi.

Metody otrzymywania γ -butyrolaktonu

Dehydrocyklizacja 1,4-butanodiolu



- ☐ faza gazowa lub ciekła,
- ☐ Katalizatory - zwykle miedziowe
- ☐ temperatura - 200-250°C,
- ☐ wydajność do 90%

Metody otrzymywania γ -butyrolaktonu

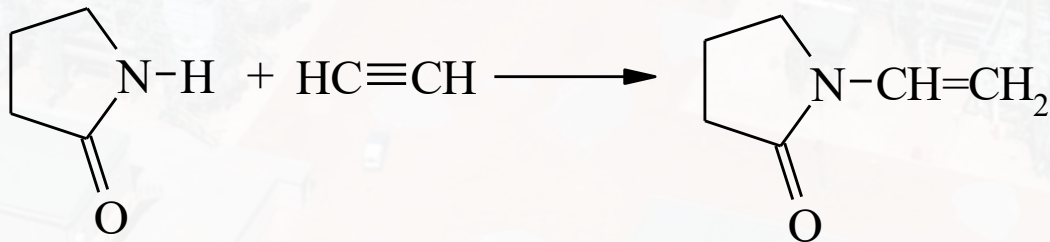
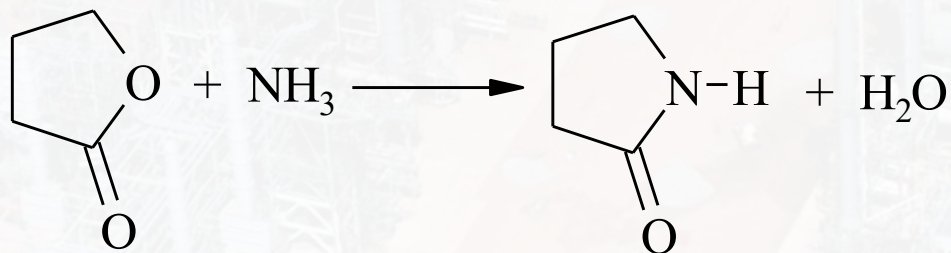
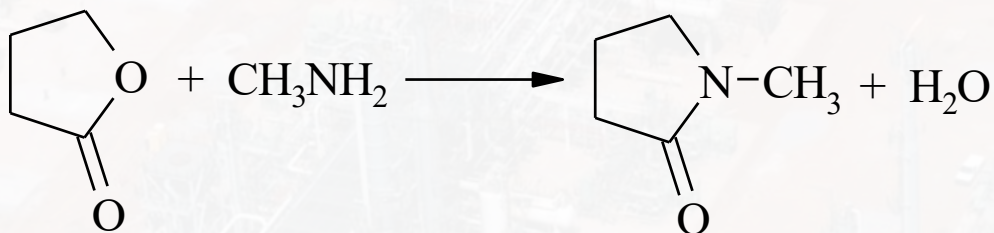
Katalityczne uwodornianie bezwodnika maleinowego

Katalizatorem procesu jest Pd/Ni na nośniku krzemionkowym.
Reakcję prowadzi się w temperaturze 235°C, pod ciśnieniem 9,5 MPa.

Proces został opracowany przez belgijską firmę *UCA SpA* (Bruksela).

Zastosowanie γ -butyrolaktonu

- ❑ Rozpuszczalnik
- ❑ Synteza N-metylopirolidonu (ważny rozpuszczalnik) i N-winylopirolidonu.



1,6-Diole

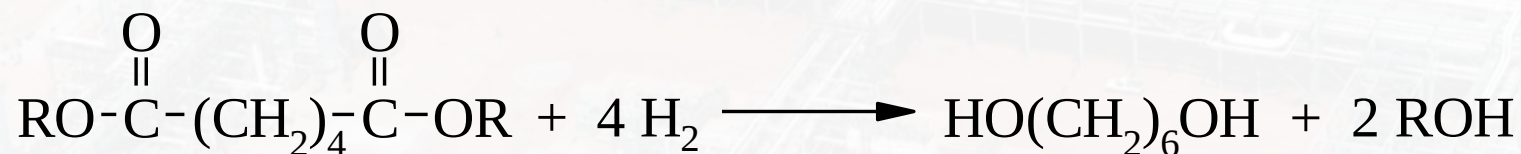
1,6-Heksanodiol

Jest białym, woskowatym i higroskopijnym ciałem stałym, o temperaturze topnienia 41-43°C. Dobrze rozpuszcza się w wodzie, gwałtownie reaguje z utleniaczami. Jest substancją łatwopalną; drobno zdyspegowany proszek w powietrzu może być przyczyną eksplozji.

Może być kumulowany w organizmie poprzez układ oddechowy. Krótka ekspozycja z heksanodiolem może być przyczyną podrażnień oczu.

Metody otrzymywania 1,6-heksanodiolu

Z kwasu adypinowego



w której: R=H, C₂H₅

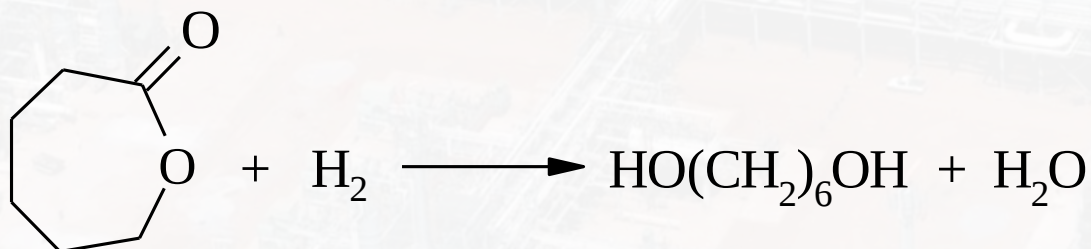
Warunki procesu uwodornienia:

- środowisko wodne,
- temperatura - 170-240°C,
- ciśnienie - 15-30 MPa
- katalizatory - Cu, Co lub Mn.

Jako związek wyjściowy do wytwarzania 1,6-heksanodiolu, oprócz kwasu adypinowego może posłużyć także kwas ω-hydroksykapronowy.

Metody otrzymywania 1,6-heksanodiolu

Z ϵ -kaprolaktonu



Warunki procesu

- temperatura - 250°C,
- ciśnienie – ok. 30 MPa,
- katalizator - miedź-Raney lub chromin miedziowy,
- wydajność prawie 100%.

Kaprolakton otrzymuje się przez utlenienie cykloheksanonu kwasem nadoctowym.

Metody otrzymywania 1,6-heksanodiolu

Z alkoholu propargilowego



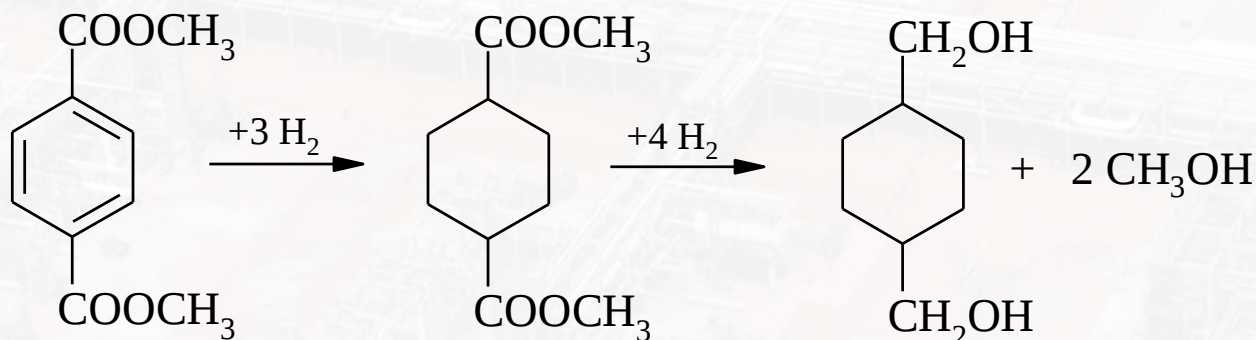
Warunki uwodornienia:

- temperatura - 40-60°C
- katalizator - niklowy

Światowa produkcja 1,6-heksanodiolu wynosi około 22 tys. t/rocznie.

1,6-Heksanodiol wykorzystywany jest przede wszystkim do otrzymywania poliestrów i poliuretanów, a także do otrzymywania heksametylenodiaminy (HMDA).

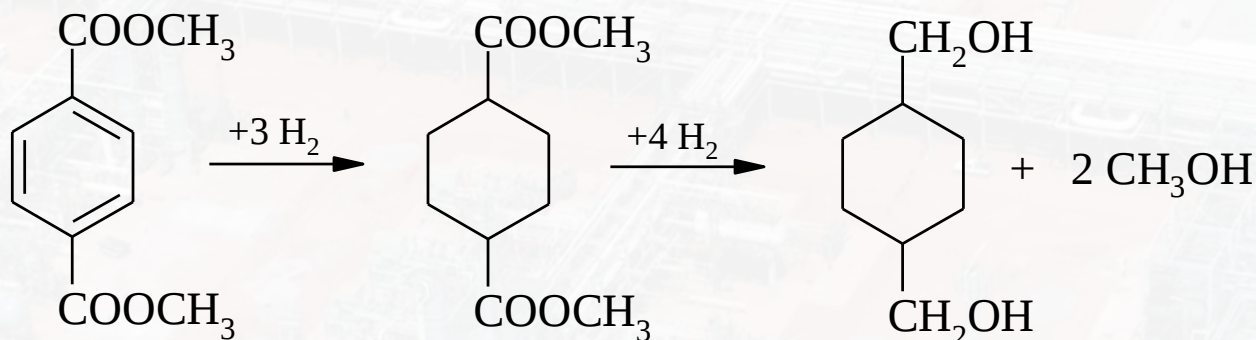
1,4-Dimetylolocykloheksan (1,4-dihydroksymetylocykloheksan)



I etap

- faza ciekła;
- katalizator palladowy,
- temperatura - 160-180°C,
- ciśnienie - 30-40 MPa.
- mieszanina dwóch izomerycznych produktów – izomer *trans* (ok. 51-54%) i izomer *cis* rozdzielana przez wielokrotną krystalizację.
- wysokie ciepło reakcji (-197 kJ/mol) odprowadzane przez obieg uwodornianego estru.
- selektywność - 96-98% (jeśli wychodzi się z estru o jakości włóknotwórczej).

1,4-Dimetylocykloheksan (1,4-dihydroksymetylocykloheksan)



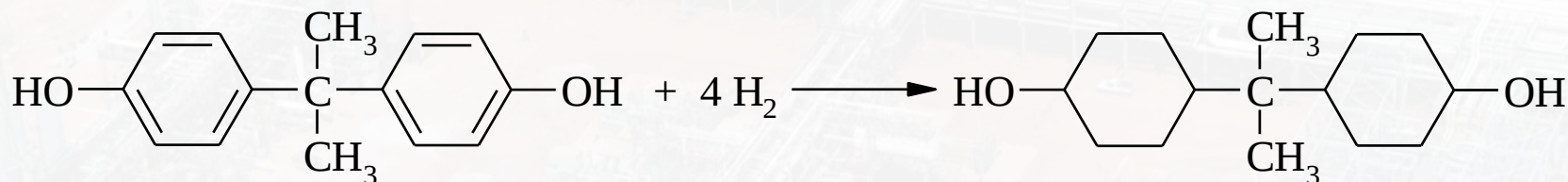
II etap

- katalizator typu kontaktu *Adkinsa* – np. chromin miedziowy.
- niezależnie od wyjściowego stosunku *cis-trans* estru dimetylowego, ustala się nowa mieszanina izomerów, zależna od warunków reakcji, jak również składu katalizatora.

1,4-Bis(hydroksymetylo)cykloheksan, jako substrat diolowy, wykorzystywany jest do produkcji włókien poliestrowych, poliuretanów i poliwęglanów.

Inne diole

2,2-Bis(4-hydroksycykloheksylo)propan



Warunki uwodornienia:

- temperatura - 200°C,
- ciśnienie - 25 MPa,
- katalizator - Ni, Co, Ru.

Zastosowanie:

jako diol do produkcji poliestrów, poliuretanów i poliwęglanów.

Wymiana grupy -OH na aminową pozwala uzyskać diaminę wykorzystywaną przy wytwarzaniu przezroczystych poliamidów.