

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

Uwodornienie i odwodornienie

Uwodornienie jest to proces przyłączania wodoru do cząsteczki związku organicznego. Proces odwrotny nazywa się **odwodornieniem**. W niektórych przypadkach uwodornienie może być rozumiane jako redukcja związków zawierających tlen, natomiast odwodornienie – jako utlenianie.

Procesy uwodornienia można sklasyfikować następująco:

- addycja cząsteczki wodoru do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom (np. tlen, azot),
- reakcja z wodorem prowadząca do rozerwania pojedynczego wiązania węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom (destrukcyjne uwodornienie – hydrogenoliza, zachodzące, np., podczas hydrokrakingu, hydrotreformingu, dealkilacji, uwodornienia estrów, redukcji nitrozwiązków itp.)
- przeniesienie wodoru pomiędzy reagującymi cząsteczkami związku organicznego - transhydrogenacja (równoczesne uwodornienie-odwodornienie).

Do procesów odwodornienia zaliczamy reakcje, w których następuje:

- powstanie wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel lub węgiel-heteroatom, np. odwodornienie alkanów, alkenów lub cykloalkanów oraz odwodornienie alkoholi do aldehydów lub ketonów,
- wytworzenie wiązania węgiel-węgiel (dehydrocyklizacja i dehydroizomeryzacja). Tego typu reakcje zachodzą podczas procesów reformowania i krakingu katalitycznego.

Większość reakcji uwodornienia i odwodornienia są to reakcje wzajemnie odwracalne. Nieodwracalne są reakcje uwodornienia przebiegające z wytworzeniem więcej, niż jednego produktu. Uwodornienie jest procesem egzotermicznym przebiegającym ze zmniejszeniem objętości. Z kolei reakcje odwodornienia są endotermiczne i przebiegają ze zwiększeniem objętości. Procesom uwodornienia sprzyja niska temperatura i zwiększone ciśnienie,

natomiast procesom odwodornienia – wysoka temperatura i zmniejszone cząstkowe ciśnienie reagentów.

Reakcje uwodornienia i odwodornienia prowadzi się przy udziale katalizatorów.

Najpowszechniej stosowanym środkiem uwodorniającym jest wodór gazowy stosowany z reguły wobec odpowiednich katalizatorów. Niekiedy stosuje się także inne substancje redukujące, takie jak metale (żelazo lub cynk) w obecności elektrolitów lub inne związki, np., hydrazyna, LiAlH_4 , KBH_4 , Na_2S lub $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Znane są także procesy, w których stosuje się elektrochemiczną redukcję katodową.

Przykłady przemysłowych procesów uwodornienia

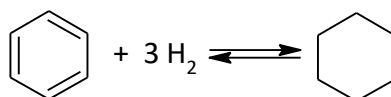
Destrukcyjne uwodornienie (hydrogenoliza) polegające na rozszczepieniu wiązań nasyconych węgiel-węgiel ma miejsce w przemysłowych procesach:

- hydrokrakingu służących do wytwarzaniu benzyn z wyżej wrzących produktów z przerobu ropy naftowej;
- hydrrafinacji, tj., w procesach oczyszczania produktów naftowych ze związków zawierających heteroatomy (głównie S, N i O);
- hydrodealkilowania alkilowych pochodnych benzenu i naftalenu.

Katalityczne uwodornienie wiązań potrójnych stosuje się jako sposób usuwania acetylenu i jego pochodnych z produktów pirolizy olefinowej. W praktyce przemysłowej stosuje się też uwodornienie 2-butyń-1,4-diolu do 1,4-butanodiolu.

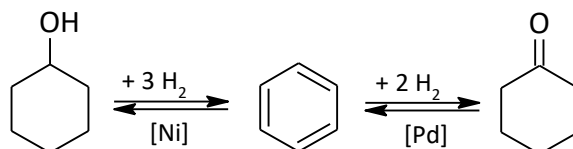
Uwodornienie wiązań podwójnych wykorzystuje się, m.in., przy produkcji margaryny z olejów roślinnych lub uwodornienia bezwodnika maleinowego do bezwodnika bursztynowego.

Przykładem procesu uwodornienia związków aromatycznych jest otrzymywanie cykloheksanu z benzenu.

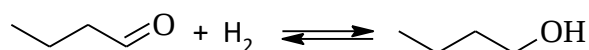


Proces ten można przeprowadzić dwustopniowo w fazie ciekłej (wobec Ni Raneya), a następnie w fazie gazowej ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) w temperaturze 200-240°C, pod ciśnieniem 4 MPa.

Znaczenie ma także uwodornienie fenolu do cykloheksanolu lub cykloheksanonu. Proces prowadzi się w fazie gazowej. W zależności od użytego katalizatora możliwe jest selektywne otrzymanie cykloheksanolu lub cykloheksanonu.

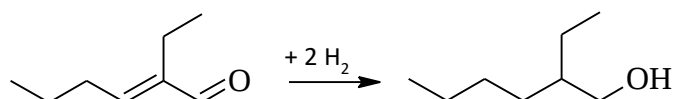


Uwodornienie aldehydów i ketonów stosuje się w tych przypadkach, gdy są one tańsze, niż uzyskiwane z nich alkohole. Dotyczy to przede wszystkim aldehydów otrzymywanych w procesach hydroformylowania olefin i kondensacji. W ten sposób otrzymuje się, m.in., butanol.



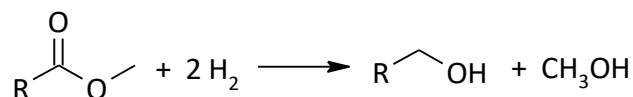
Proces prowadzi się katalitycznie w fazie gazowej albo w fazie ciekłej pod nieco zwiększonym ciśnieniem i temperaturze 115-160 °C.

Uwodornienie grupy aldehydowej stanowi także etap produkcji 2-etyloheksanolu.

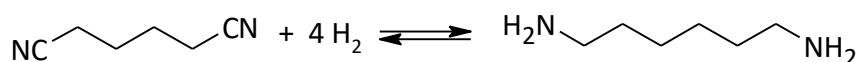


który prowadzi się w fazie gazowej w temperaturze ok. 150°C wobec chromianu(III) miedzi(I) lub katalizatora niklowego.

Poprzez uwodornienie estrów, np. estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących ze źródeł naturalnych albo estrów otrzymanych syntetycznie, można uzyskać prostołańcuchowe wyższe alkohole od C_6 do C_{20} .

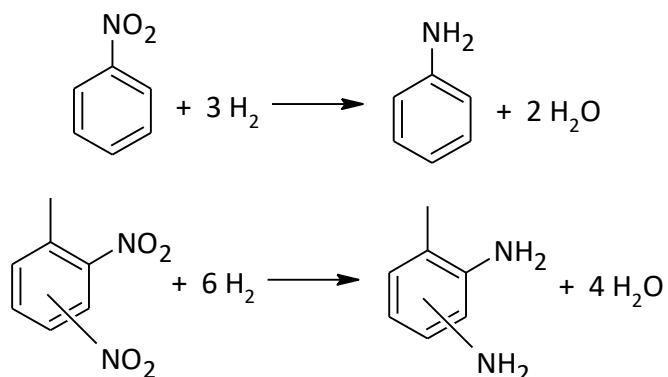


Uwodornianie nityli prowadzi do amin i stosuje się w tych przypadkach, gdy nityl jest łatwiej dostępny, niż amina. Na dużą skalę proces ten stosowany jest jedynie do otrzymywania heksametylenodiaminy (HMDA) z adyponitrylu.



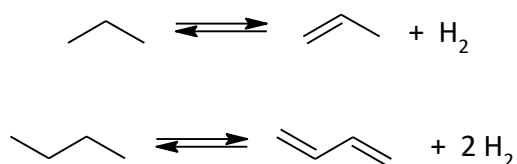
Proces prowadzi się w fazie ciekłej w obecności amoniaku w temperaturze 100-135°C, pod ciśnieniem kilkudziesięciu MPa.

Źródłem amin aromatycznych są procesy uwodornienia (redukcji) odpowiednich nitro związków. W ten sposób na skalę przemysłową otrzymuje się anilinę z nitrobenzenu oraz toluenodiaminy z dinitrotoluenów.



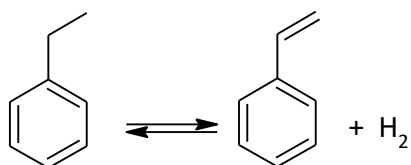
Ważniejsze przemysłowe procesy odwodornienia

Katalityczne odwodornienie węglowodorów alifatycznych jest jednym ze źródeł propylenu i 1,3-butadienu (metodą Houdry).



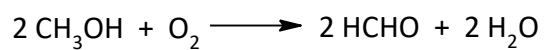
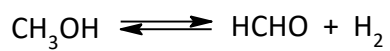
Proces prowadzi się w fazie gazowej w temperaturze ~600 °C pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 0,015-0,02 MPa.

W wyniku katalitycznego odwodornienia etylobenzenu otrzymuje się na skalę wielkoprzemysłową styren.

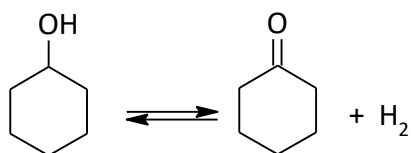


Proces prowadzi się w fazie gazowej w temperaturze ok. 600°C wobec nadmiaru wysokoprzegrzanej pary wodnej, która dostarcza ciepło reakcji i obniża prężność cząstkową, wobec katalizatorów tlenkowych odpornych na obecność pary wodnej.

W efekcie odwodornienia utleniającego metanolu otrzymuje się formaldehyd



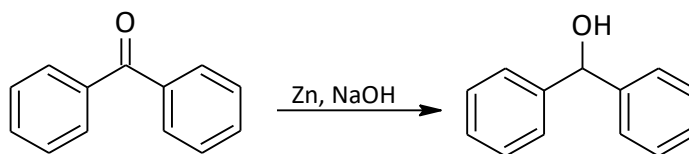
Odwodornienie cykloheksanonu jest źródłem cykloheksanolu.



Proces prowadzi się w fazie gazowej w wysokiej temperaturze ponad 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym wobec katalizatorów metalicznych.

Ćwiczenie 19

Otrzymywanie benzhydrolu z benzofenonu



Odczynniki:

- Benzofenon 9,15 g
- Cynk (pył) 10 g,
- Wodorotlenek sodu 10 g
- Etanol 96% 100 ml + 20 ml
- Kwas solny stęż. 23 ml

Aparatura:

- kolba trójszyjna okrągłodenna 250 ml – 1 szt.,
- pręt mieszający – 1 szt.,
- uszczelniacz teflonowy – 1 szt.,
- termometr ze szlifem 0-250°C – 1 szt.,
- lejek Büchnera – 2 szt.,
- kolba ssawkowa 250 ml – 1 szt.
- kolba ssawkowa 1000 ml – 1 szt.
- zlewka 1000 ml – 1 szt.,
- zlewka 50 ml – 1 szt.,
- naczynko wagowe – 2 szt.,
- łopatką – 1 szt.,
- cylinder 100 ml – 1 szt.
- cylinder 25 ml – 1 szt.
- bagietka – 1 szt.,
- szkiełko zegarkowe – 1 szt.,
- korek szklany – 1 szt.,
- złącze ekspansywne – 1 szt.,
- chłodnica zwrotna kulkowa – 1 szt.,
- lejek szklany – 1 szt.,
- lejek z tworzywa sztucznego – 1 szt.

Wykonanie:

W kolbie trójszyjnej, okrągłodennej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę i termometr, umieścić wodorotlenek sodu, alkohol etylowy (100 ml), benzofenon i pył cynkowy. Po wymieszaniu reagentów rozpoczyna się łagodnie egzotermiczna reakcja, w wyniku której temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta do około 70°C. Jeżeli temperatura nie wzrośnie w ciągu 30 minut, należy ogrzać kolbę w łaźni wodnej i przez następne 2-3 godziny prowadzić reakcję w tej temperaturze. Następnie przesączyć zawartość kolby przez

lejek Büchnera. Osad na sączku przemyć dwukrotnie gorącym etanolem (po około 10 ml), nie dopuszczając do wyschnięcia osadu na sączku.

Przygotować 500 ml wody, dodać do niej 23 ml stężonego kwasu solnego, pokruszony lód, a następnie wlać przesącz. Wytrącony w ten sposób osad benzhydrołu odsączyć, przemyć wodą i pozostawić do wysuszenia.

Oznaczyć temperaturę topnienia. Obliczyć wydajność benzhydrołu, sporządzić bilans materiałowy procesu.

Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje dotyczące:

- 1. Podstaw teoretycznych procesów uwodornienia i odwodornienia.*
- 2. Technicznie ważnych procesów uwodornienia i odwodornienia i zastosowania produktów.*
- 3. Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*