

# **UWODORNIE NIE I ODWODORNIE NIE REDUKCJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH**

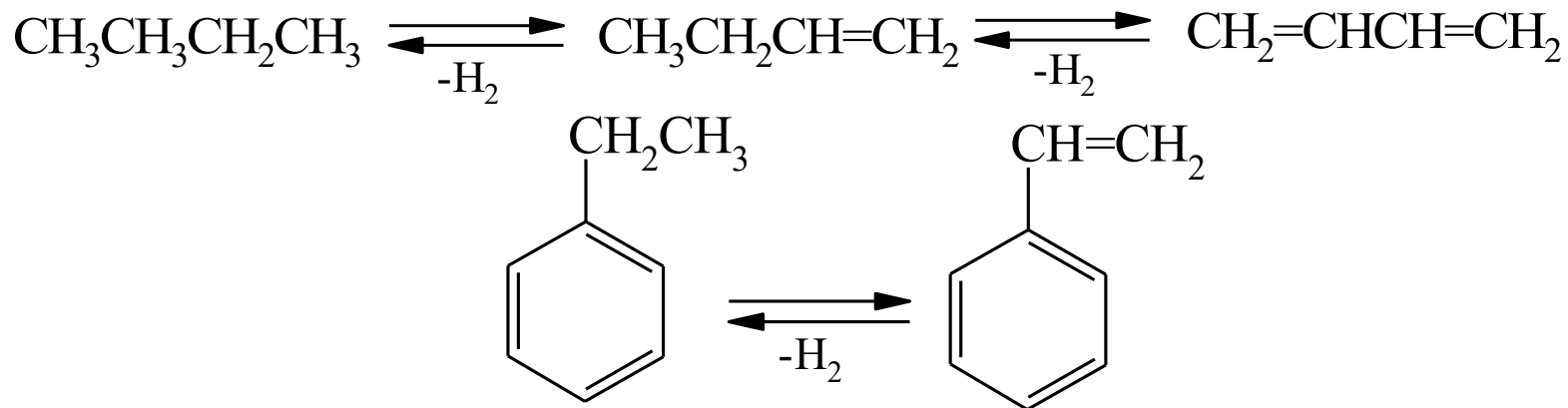
**Odwodornienie (dehydrogenacja)** - proces chemiczny związany z odszczepieniem cząsteczki wodoru od związku organicznego.

**Uwodornienie (hydrogenacja, hydrogenoliza)** - przekształcenie związków organicznych pod wpływem molekularnego wodoru.

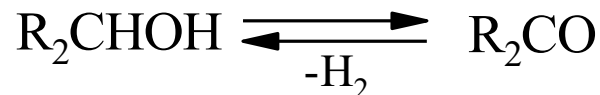
W szeregu przypadkach uwodornienie sprowadza się do redukcji związków tlenowych, a odwodornienie do ich utlenienia.

# KLASYFIKACJA REAKCJI ODWODORNIENIA

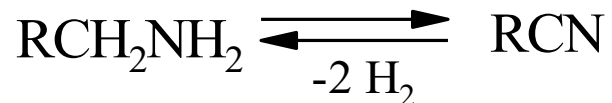
□ odwodornienie przy wiązaniu C-C



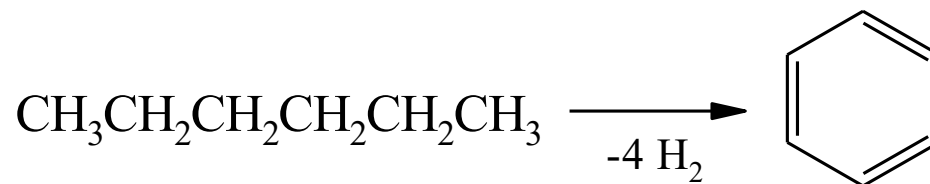
□ odwodornienie przy wiązaniu C-O



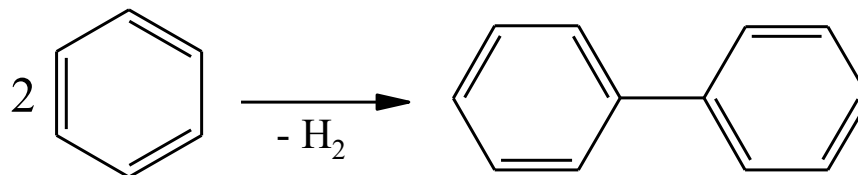
- odwodornienie przy wiązaniu C-N



- proces dehydrocyklizacji (zachodzący, np. podczas destrukcyjnej przeróbki ropy naftowej)



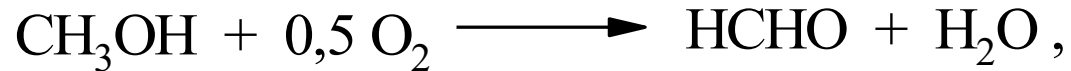
- proces dehydrokondensacji



□ Kondensacja z odzłczepieniem wodoru

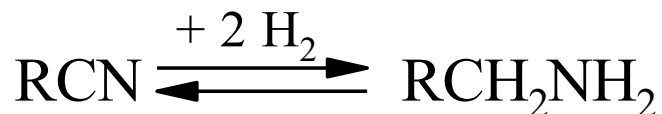
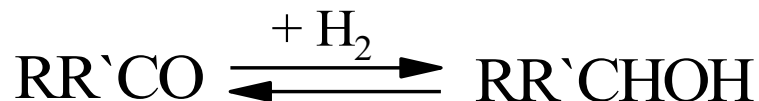
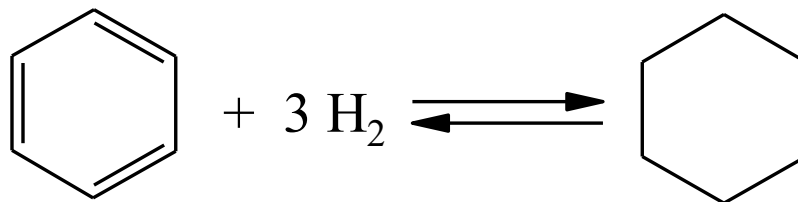
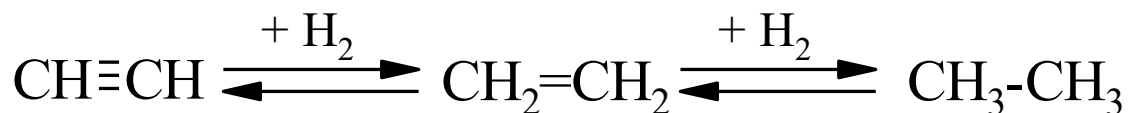
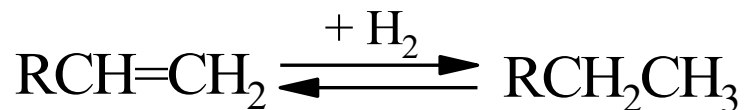


□ odwodornienie utleniające

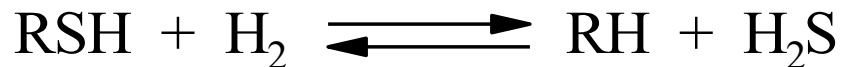
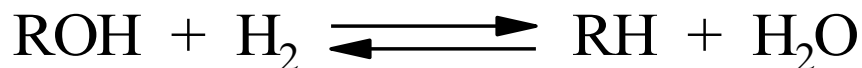
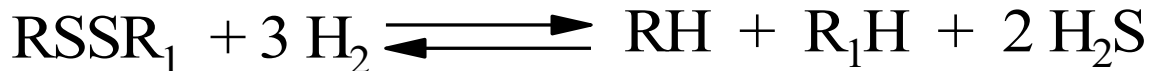
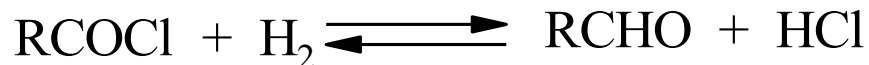
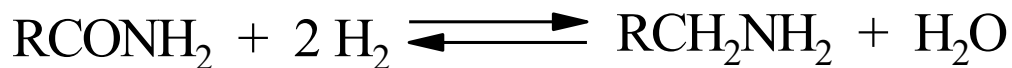
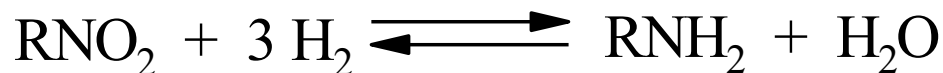
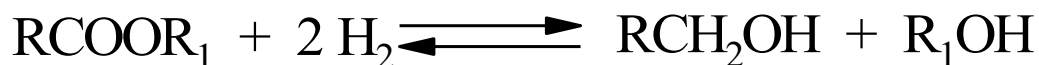
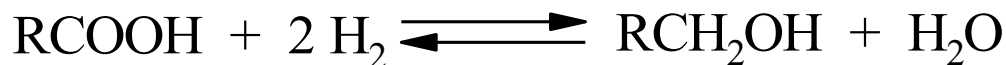


# KLASYFIKACJA PROCESÓW UWODORNIENIA

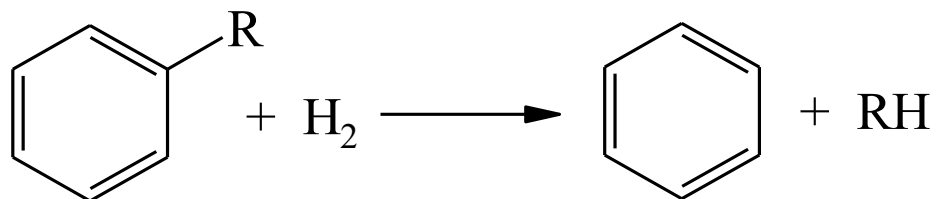
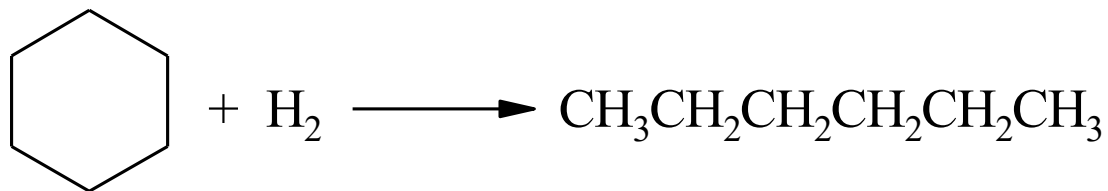
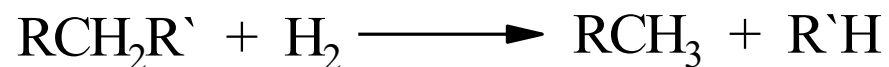
- Przyłączenie wodoru cząsteczkowego do nienasyconych wiązań C=C, C≡C, oraz w pierścieniach aromatycznych lub do wiązań C=N, C≡N, C=O.



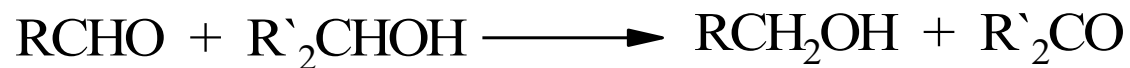
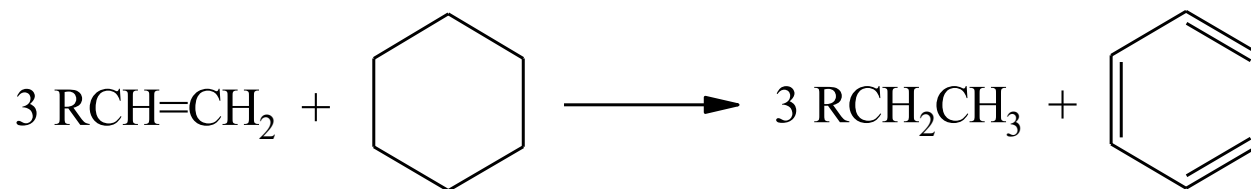
- Zastępowanie wodorem heteroatomu w różnych związkach z jednoczesnym usunięciem tych heteroatomów w postaci odpowiednio  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  i innych związków nieorganicznych nie zawierających węgla.



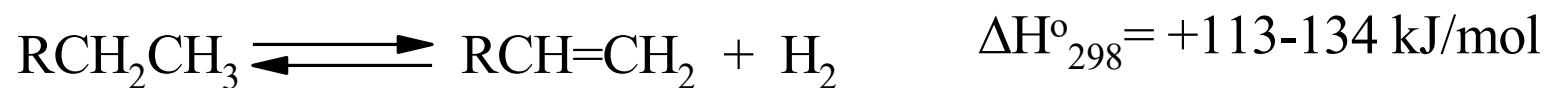
- Rozerwanie wiązania C-C w łańcuchach lub w pierścieniach przebiegających z jednoczesnym przyłączeniem wodoru w miejscu rozerwania wiązania (tzw. destrukcyjne uwodornienie - **hydrogenoliza**).



- Sprężone uwodornienie - odwodornienie, przebiegające z przeniesieniem wodoru pomiędzy dwiema reagującymi cząsteczkami.



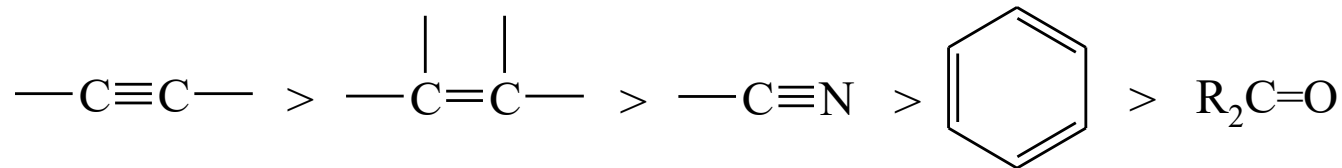
## TERMODYNAMIKA REAKCJI ODWODORNIENIA I UWODORNIENIA



Odwodornienie węglowodorów zachodzi **najłatwiej** w przypadku **sześciocząłonowych naftenów (cykloalkanów)**, a **najtrudniej** węglowodorów **parafinowych oraz alkiloaromatycznych**.

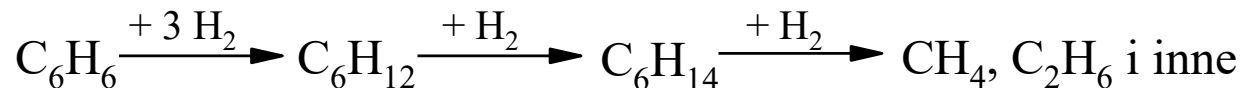
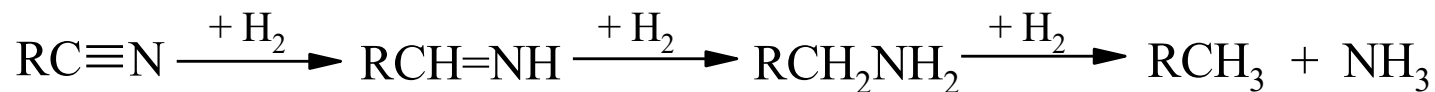
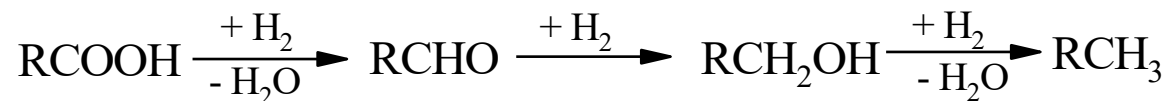
- ❑ odwodornienia niższych parafin (butanów) oraz etylobenzenu - temperatura 550-650°C,
- ❑ odwodornienia innych związków organicznych (alkoholi, amin) - temperatura poniżej 500°C, często 200-300°C.

Podatność na uwodornienie:

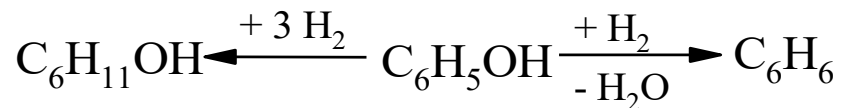
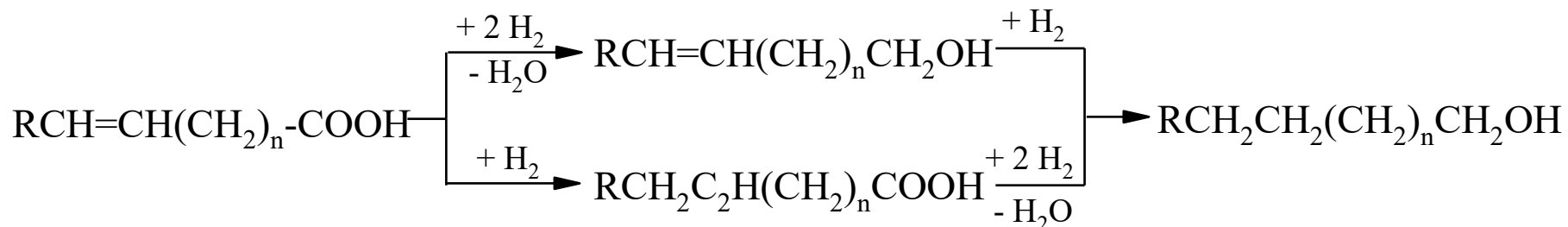


## SELEKTYWNOŚĆ REAKCJI UWODORNIENIA I ODWODORNIENIA

- w aspekcie ograniczenia bardziej głębokich przekształceń, prowadzących do obniżenia wydajności produktu,



- w aspekcie kierunku reakcji w stosunku do grup funkcyjnych wyjściowego związku



# WYBÓR WARUNKÓW PROWADZENIA PROCESÓW

## Odwodornienie:

- wysoka temperatura (od 200 do 600-650°C w zależności od rodzaju substratu),
- faza gazowa,
- ciśnienie bliskie atmosferycznemu; w niektórych przypadkach zmniejszone,
- zmniejszenie ciśnienia cząstkowego reagentów przez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej gazem obojętnym lub parą wodną, w miejsce zmniejszonego ciśnienia całkowitego.

## Uwodornienie:

- ❑ stosunkowo niska temperatura; ale w praktyce przemysłowej temperatura procesu waha się zwykle od 100 do 300-400°C, w zależności od aktywności katalizatorów i zdolności reakcyjnych substratów;
- ❑ wysokie ciśnienie (od 1,5-5 do 30-40 MPa).

- ❑ Uwodornienie prowadzi się tak, aby stopień przereagowania był wysoki (ponad 90%), a czas kontaktu wynosił od niepełnej minuty do kilku godzin.
- ❑ Wysokotemperaturowe procesy odwodornienia prowadzi się tak, aby stopień przereagowania był niski (np. około 30%), a czas zetknięcia od części sekundy do kilku sekund.

## KATALIZATORY UWODORNIENIA I ODWODORNIENIA

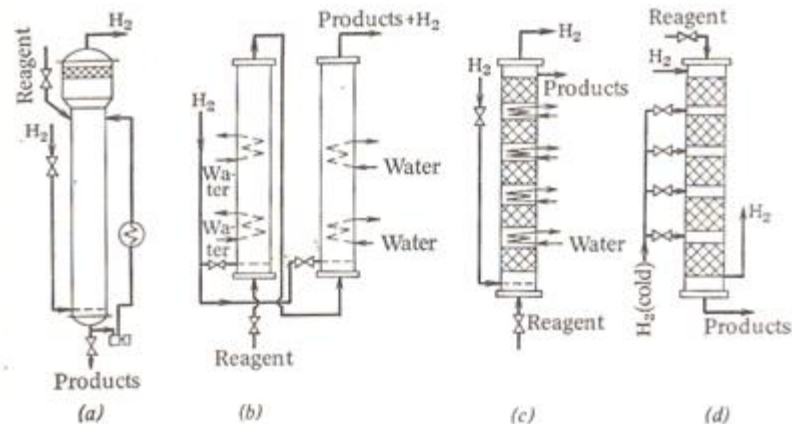
- Metale *d* elektronowe, głównie z grup 8-11 układu okresowego (Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Ag, Cu).
- Tlenki metali (MgO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i inne),
- Mieszanki tlenków, np. CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO·WO<sub>3</sub>,
- Siarczki Mo, V, Ni; stosowane wyłącznie w przypadkach uwodornienia surowców, zawierających związki siarki, będących truciznami katalizatorów metalicznych.

### Postać katalizatorów metalicznych:

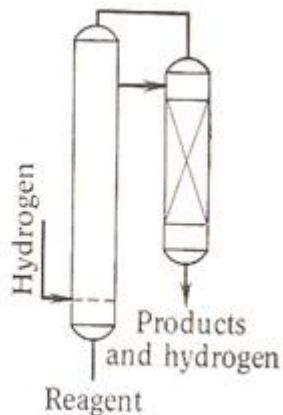
- metal w dyspersji koloidalnej,
- metal osadzony na nośniku o bardzo rozwiniętej powierzchni,
- katalizator szkieletowy typu Ni Raney`a.

## Przykłady reaktorów dla procesów uwodornienia w fazie ciekłej

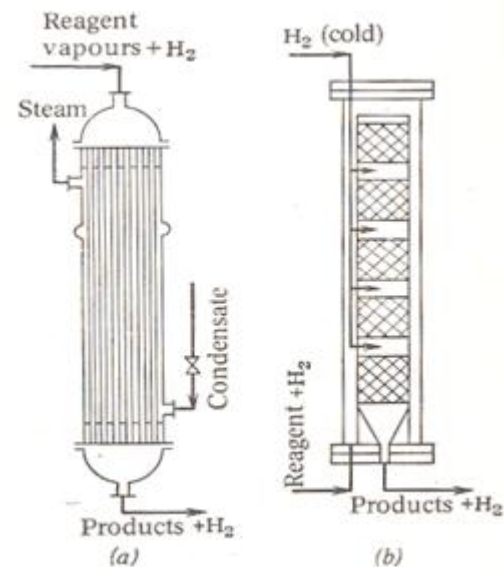
- Reaktor wieżowy zawieszinowy z zewnętrznym obiegiem chłodzącym;
- Kaskada wieżowych reaktorów zawieszinowych z chłodzeniem wewnętrznym;
- Reaktor z wielosekcyjnym, nieruchomym złożem katalizatora i przeproponowym chłodzeniem wewnętrznym;
- Reaktor z wielosekcyjnym, nieruchomym złożem katalizatora i bezprzeproponowym chłodzeniem wewnętrznym;



## Przykłady reaktorów dla procesów uwodornienia w fazie ciekłej i gazowej

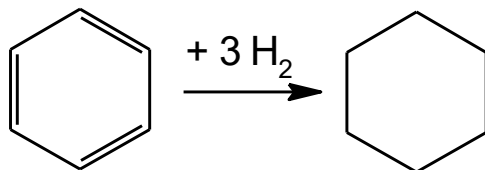


Układ dwóch reaktorów –  
zawieszinowego i nieruchomym  
złożem katalizatora do reakcji w fazie  
ciekłej (także ciekłej i gazowej)

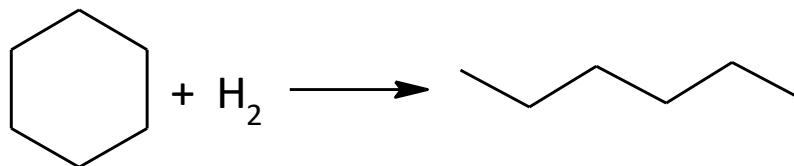
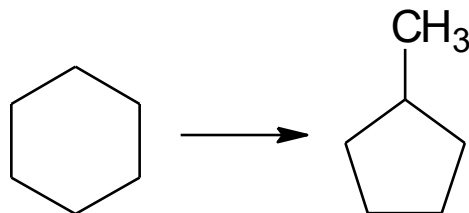


- Reaktor rurowy ze złożem katalizatora wewnątrz rurek;
- Reaktor wielosekcyjny z nieruchomym złożem katalizatora i chłodzeniem bezprzeponowych

# Uwodornienie benzenu do cykloheksanu



Reakcje uboczne do 4%



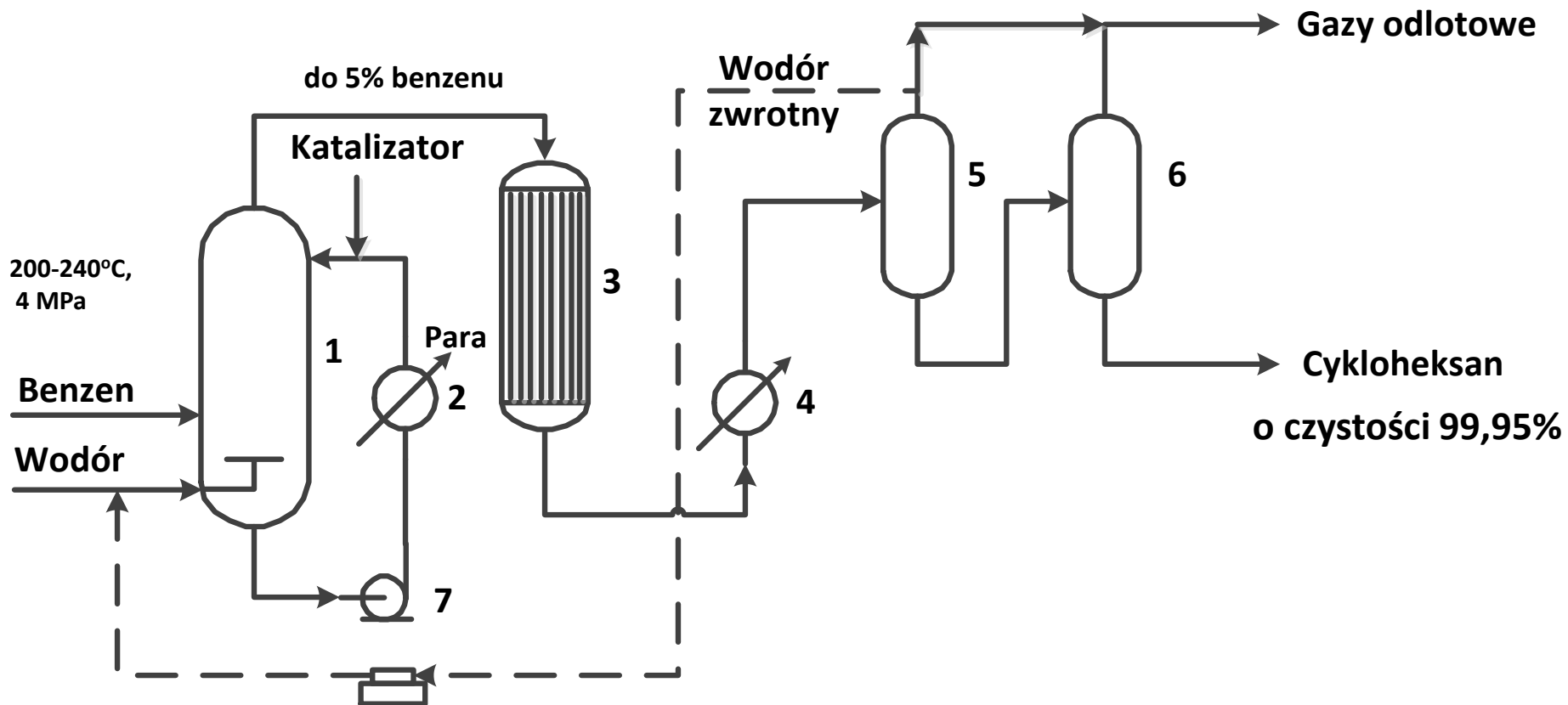
- przeważają procesy w fazie ciekłej,
- temperatura - 150-350°C, ciśnienie 4-30 MPa,
- katalizatory - mieszanina siarczków wolframu i niklu (wyższa temperatura i ciśnienie) lub tlenek niklu naniesiony na tlenek glinu lub stop niklowo-glinowy aktywowany działaniem roztworu zasady.

## Proces IFP (Francuski Instytut Naftowy)

- ❑ uwodornienie zasadniczej części benzenu w reaktorze trójfazowym (katalizator Ni-Raney`a),
  - ☞ temperatura - 200-240°C,
  - ☞ ciśnienie – 4 MPa,
  - ☞ ciśnienie cząstkowe wodoru – 0,3 MPa,
- ❑ uwodornienie reszty benzenu w fazie gazowej w reaktorze ze stacjonarną warstwą katalizatora (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- ❑ Cykloheksan o czystości 99,95% ze stechiometryczną wydajnością.

# Schemat instalacji uwodornienia benzenu

wg technologii firmy Axens IFP Group Technologies



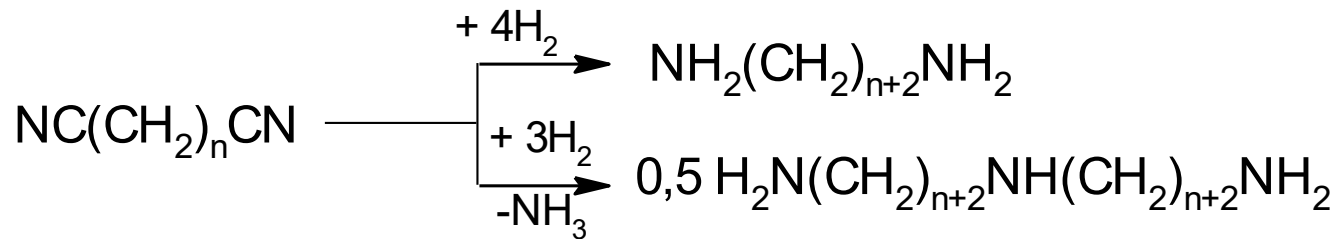
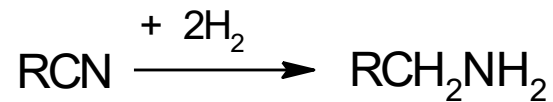
1 – reaktor barbotażowy, 2 – kocioł-utylicyzator, 3 – reaktor rurowy, 4 – chłodnica, 5 – separator wysokociśnieniowy, 6 – separator niskociśnieniowy, 7 – pompa,

## ***Zastosowanie cykloheksanu:***

- utlenianie do cykloheksanolu i cykloheksanonu**
- rozpuszczalnik estrów celulozy, olejów, tłuszczów, wosków,
- do ekstrakcji olejków eterycznych, do zmywania farb i lakierów

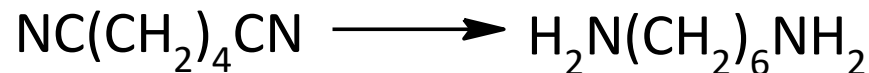
# UWODORNENIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWIERAJĄCYCH AZOT

## Uwodornienie nitryli

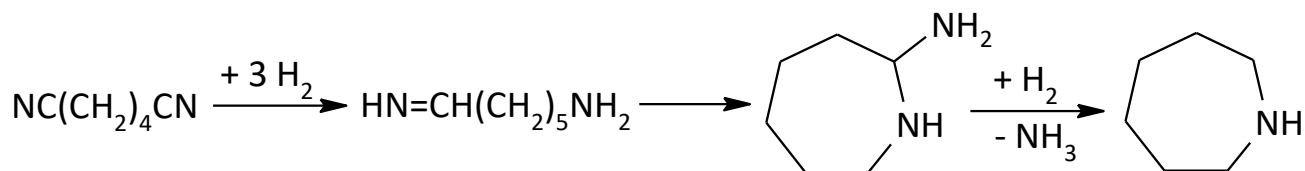


☐ katalizatory - Ni, Co, Cu

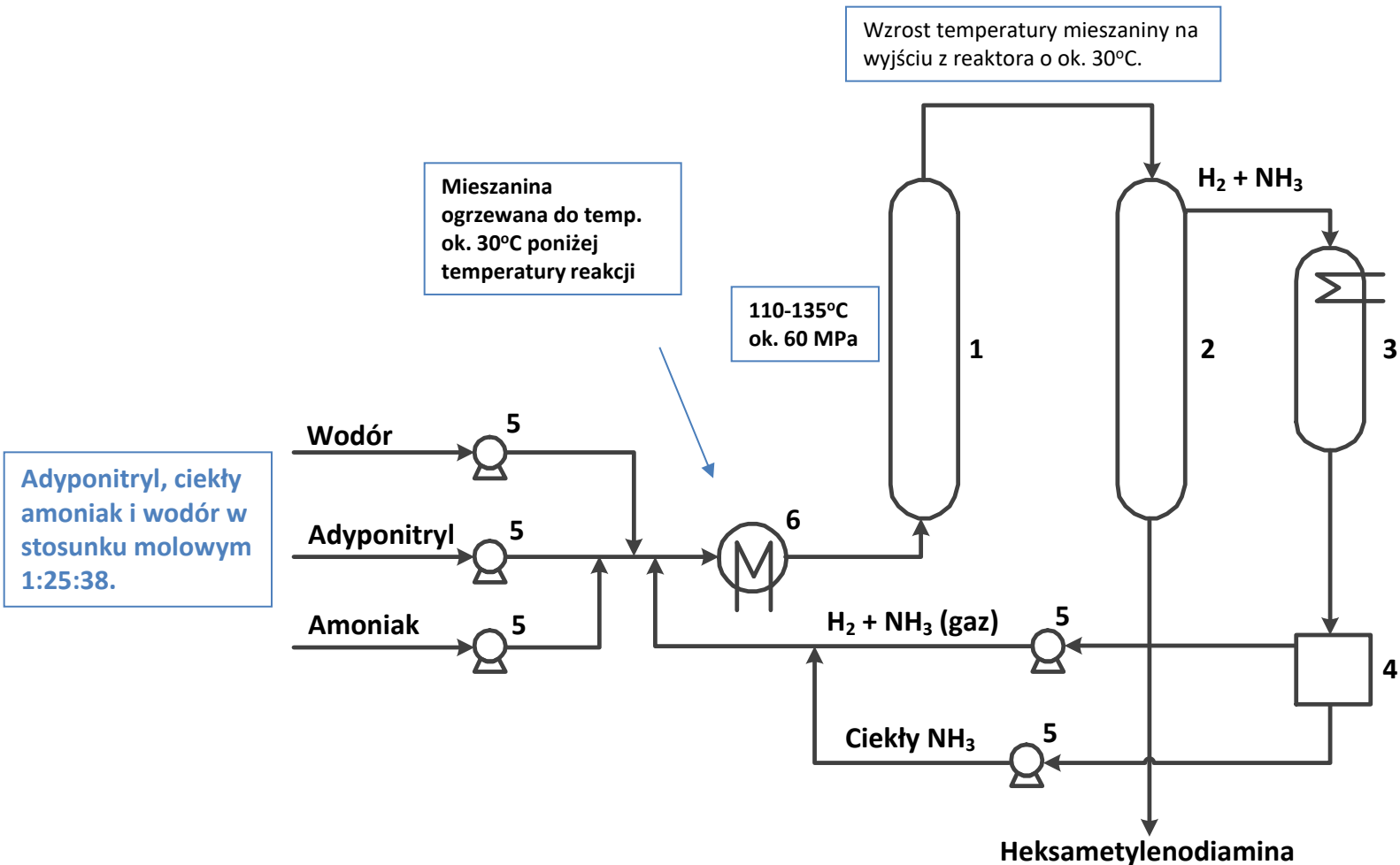
# Uwodornienie adyponitrylu



- ❑ proces ciągły w fazie ciekłej
- ❑ w temperaturze 100-135°C, pod ciśnieniem 60-65 MPa w obecności katalizatora Co-Cu
- ❑ lub w temperaturze 100-180°C, pod ciśnieniem 30-35 MPa w obecności katalizatora żelazowego.
- ❑ Z dodatkiem amoniaku,
- ❑ wydajność 92-99%.

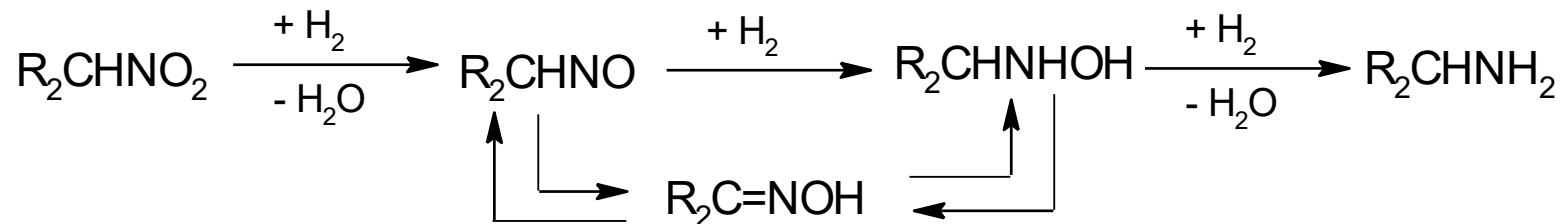
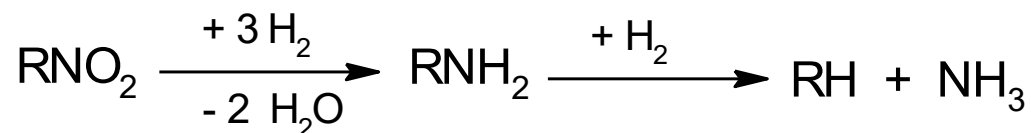


# Uproszczony schemat instalacji uwodornienia adyponitrylu



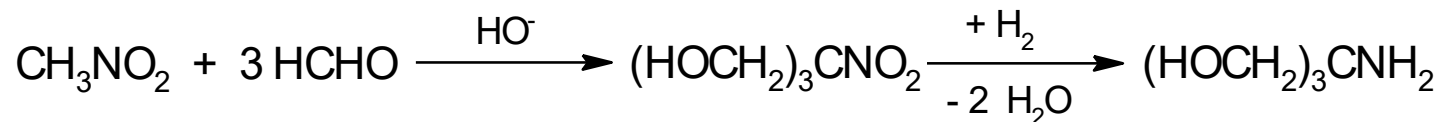
1 – reaktor rurowy, 2 – separator „gorący”, 3 – kondensator, 4 – separator, 5 – pompy, 6 – wymiennik ciepła

# Uwodornienie nitrozwiązków do amin



## Uwodornienie alifatycznych nitrozwiązków:

- Temperatura - 150-200°C,
- Ciśnienie - 1-5 MPa,
- Katalizator - niklowy

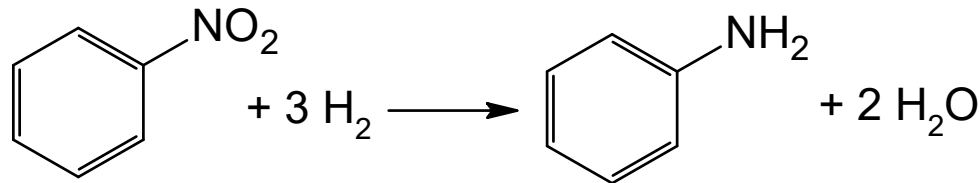


## Uwodornienie aromatycznych związków nitrowych

- ❑ katalizator – najczęściej miedziowy na żelu krzemionkowym,
- ❑ temperatura - 200-300°C (typowa dla mononitropochodnych),
- ❑ ciśnienie - 0,1-0,2 MPa,
- ❑ stacjonarna warstwa katalizatora lub warstwa fluidalna,
- ❑ Silnie egzotermiczna reakcja,
- ❑ wodór w dużym nadmiarze (molowo 9:1 w stosunku do nitrobenzenu lub innego nitrozwiązku),
- ❑ jeśli uwodorniony nitrozwiązek jest zanieczyszczony związkami siarki, używa się siarczków niklu i molibdenu (temperatura 300-350°C,  $p=20-30$  MPa).

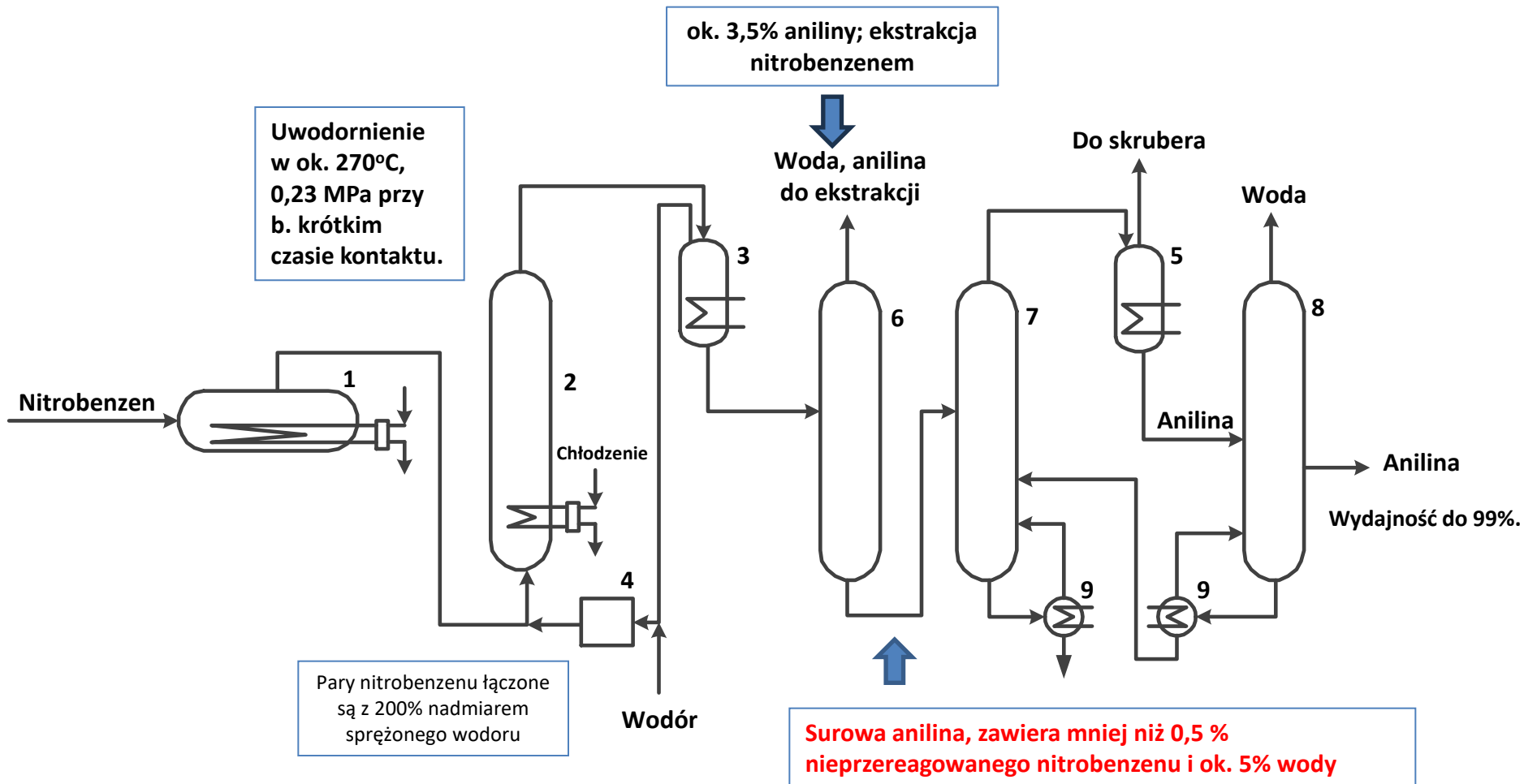
## Produkcja aniliny z nitrobenzenu

- ❑ Redukcja za pomocą opiłków żelaznych w środowisku słabo kwaśnym (obecność HCl) – **metoda już nie stosowana**,
- ❑ **redukcja nitrobenzenu wodorem**,



- Katalizator – miedziowy na żelu krzemionkowym, czasami nikiel na nośniku
- Temperatura – 200-300°C,
- Ciśnienie – 0,1-0,2 MPa,
- Stosunek wodoru do nitrobenzenu – 9:1
- Proces może być prowadzony w fazie ciekłej lub gazowej.

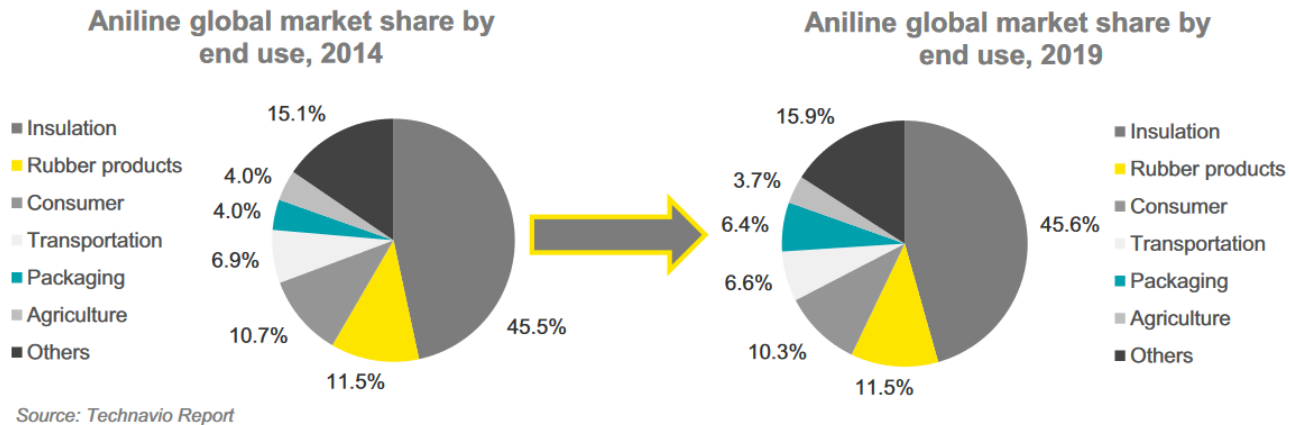
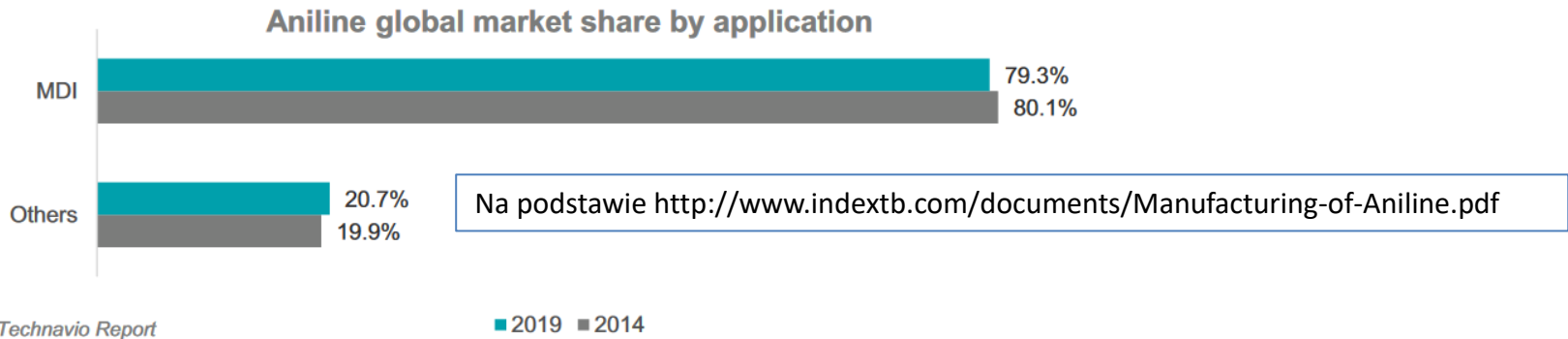
# Schemat instalacji produkującej anilinę z nitrobenzenu

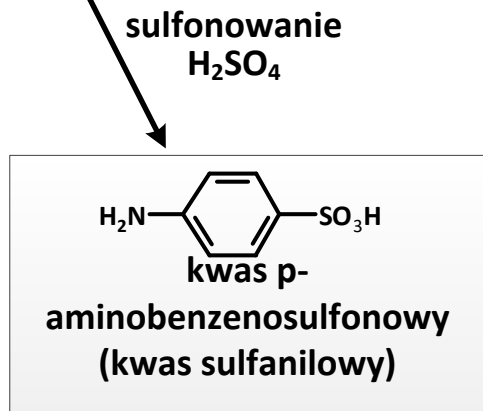
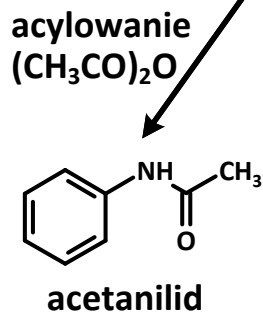
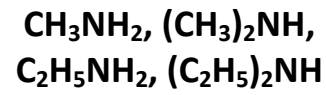
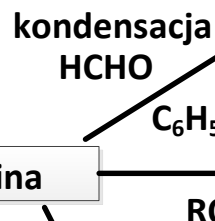
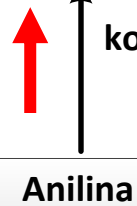
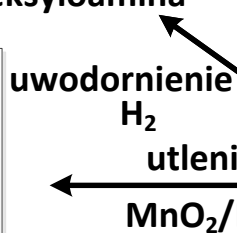
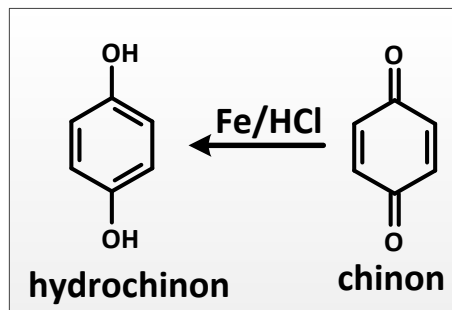
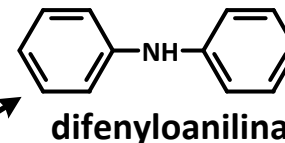
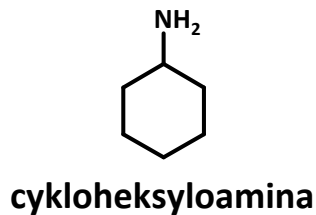
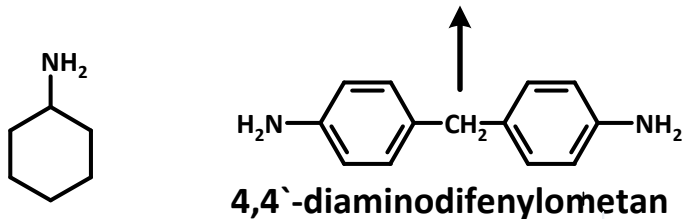
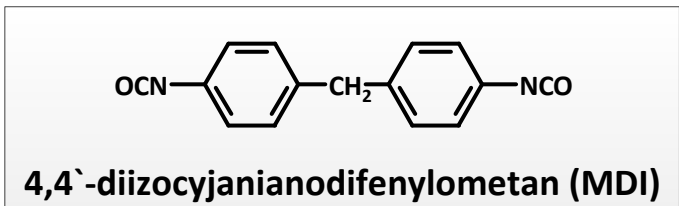


1 – odparowalnik, 2 – reaktor fluidalny, 3,5 – separatory, 4 – sprężarka wodoru obiegowego, 6 – rozdzielacz, 7,8 – kolumny destylacyjne, 9 – wymienniki ciepła

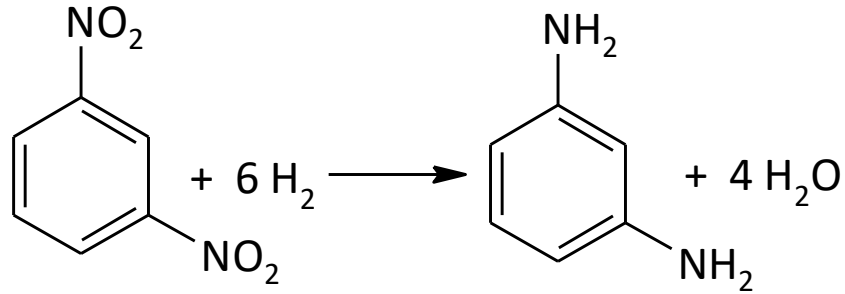
# Światowa produkcja aniliny w 2025 osiągnęła 10,9 mln ton

według szacunków <https://www.imarcgroup.com/aniline-market-statistics>



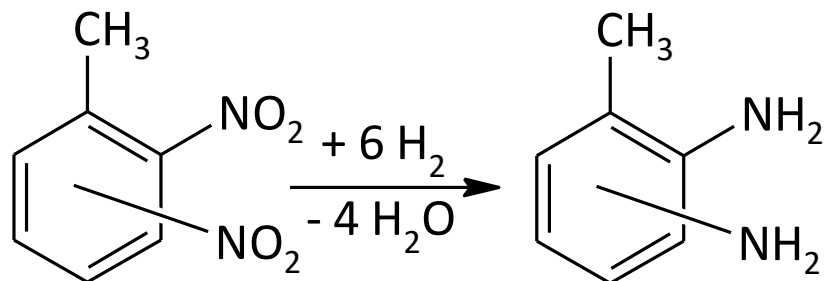


## m-Fenyloenodiamina z 1,3-dinitrobenzenu



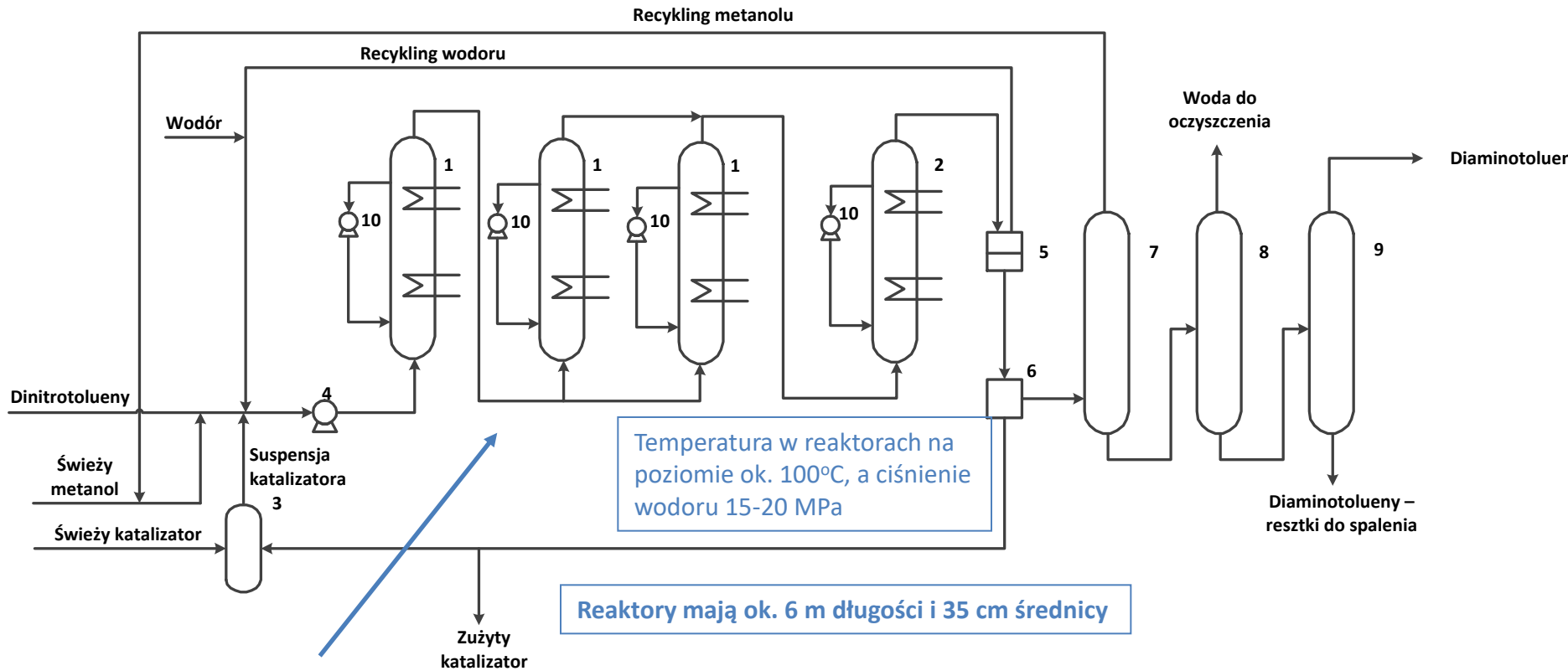
- ❑ Uwodornienie najczęściej w obecności katalizatora miedziowego lub siarczków niklu lub molibdenu

## 2,4- i 2,6-Toluilenodiaminy z dinitrotoluenów



- Surowiec - mieszanina 2,4 i 2,6-dinitrotoluenów w stosunku około 4:1 w postaci 25% roztworu w metanolu,
- Katalizator - nikiel Raney`a
- trzy wysokociśnieniowe reaktory i jeden reaktor pomocniczy
- Temperatura w reaktorach na poziomie ok. 100°C,
- ciśnienie wodoru 15 - 20 MPa.
- mieszanina toluenodiamin o czystości ponad 99%.

# Schemat instalacji uwodornienia 2,4- i 2,6-dinitrotoluenów w fazie ciekłej

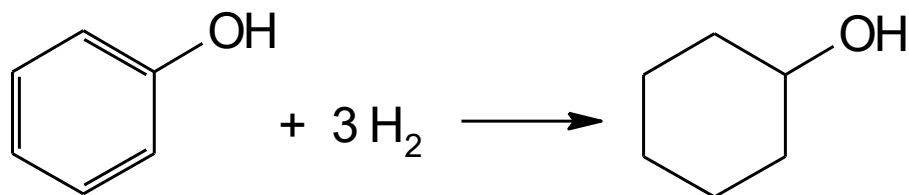


Strumień z pierwszego reaktora rozdzielany na dwa równoległe strumienie kierowane do drugiego i trzeciego reaktora

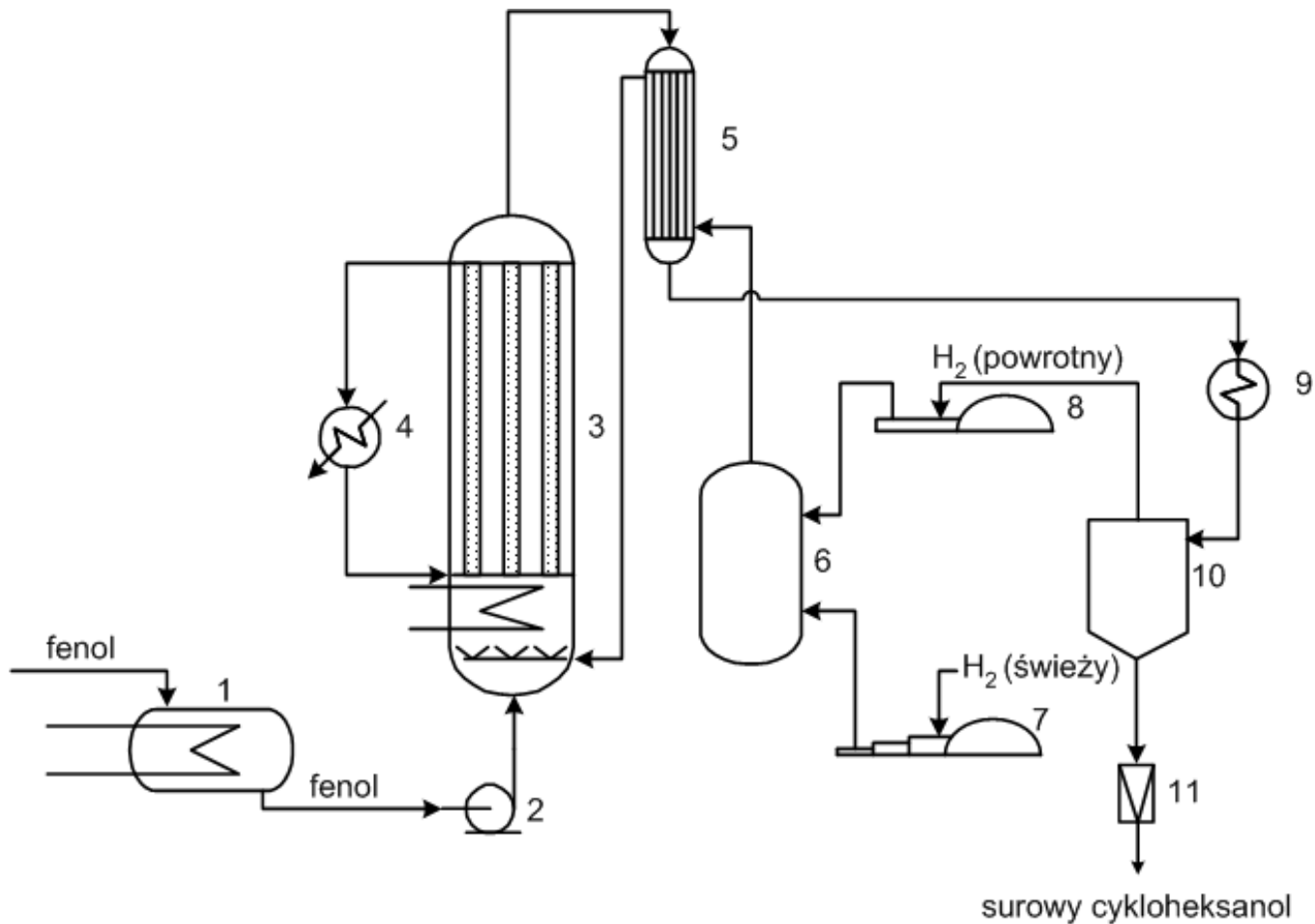
1 – reaktory zawieszinowe ciśnieniowe, 2 – reaktor pomocniczy, 3 – zbiornik katalizatora (niklu Raney'a), 4 – pompa wysokociśnieniowa, 5 – separator ciec-zgaz, 6 – separator katalizatora, 7 – kolumna odpędowa metanolu, 8 – kolumna odwadniająca, 9 – kolumna destylacyjna diaminotoluenów, 10 – pompy

# PROCESY UWODORNIENIA W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH ZAWIERAJĄCYCH TLEN

## Cykloheksanol z fenolu



- faza parowa,
- temperatura - 130-150°C,
- ciśnienie - 1,8-2,0 MPa,
- katalizator - nikiel metaliczny osadzonego na tlenku glinu,
- duży nadmiar wodoru.

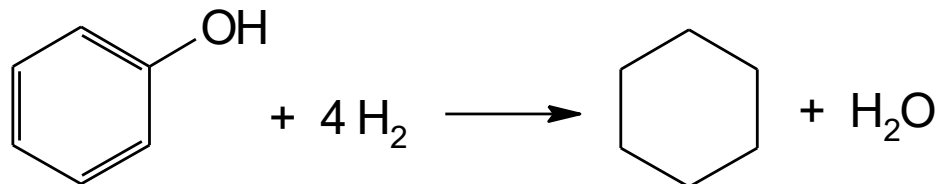


### Schemat instalacji produkującej cykloheksanol z fenolu

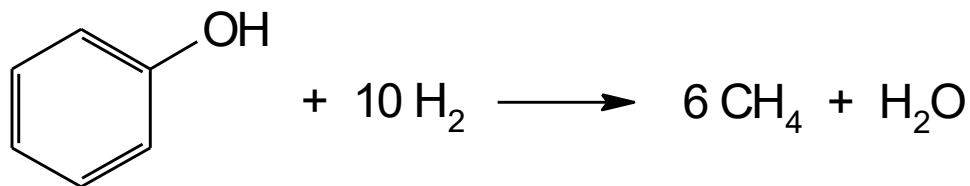
1 – zbiornik fenolu, 2 – pompa, 3 – zbiornik buforowy fenolu, 4 – aparat kontaktowy (reaktor), 5 – sprężarka trójstopniowa, 6 – mieszalniki wodoru, 7 – sprężarka cyrkulacyjna, 8 – wymienniki ciepła, 9 – kondensator powrotny, 10 – chłodnica, 11 – rozdzielacz.

Produkty uboczne:

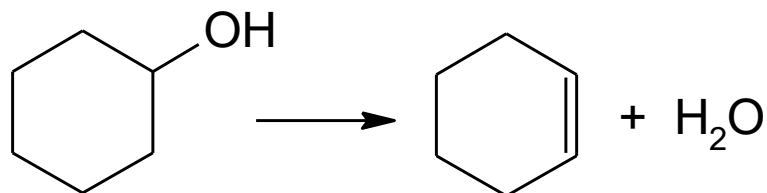
cykloheksan



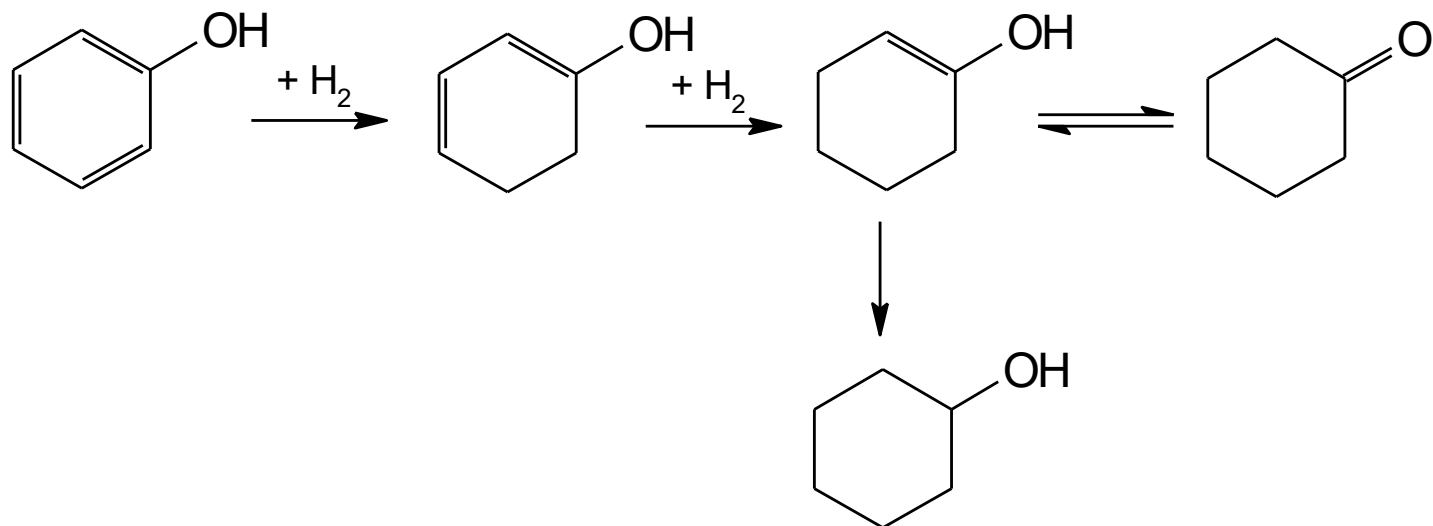
metan



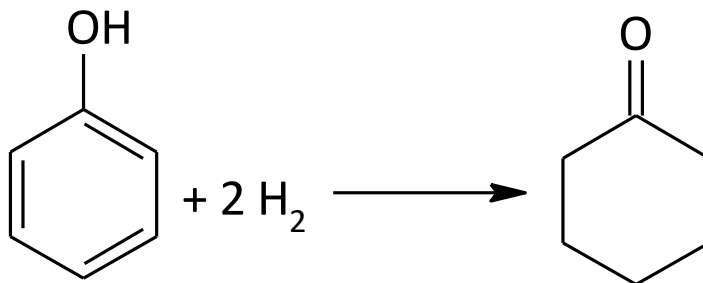
cykloheksen



cykloheksanon

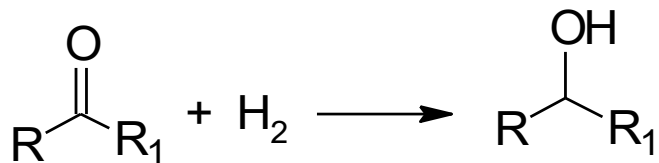
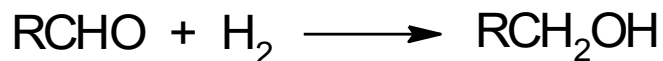


## Uwodornienie fenolu do cykloheksanonu



- faza gazowa
- temperatura 140-170°C, ciśnienie 0,1-0,2 MPa
- katalizator palladowy na nośniku z dodatkiem tlenków metali ziem alkalicznych (np. Pd-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- przy 100% konwersji fenolu selektywność do cykloheksanonu ponad 95%.

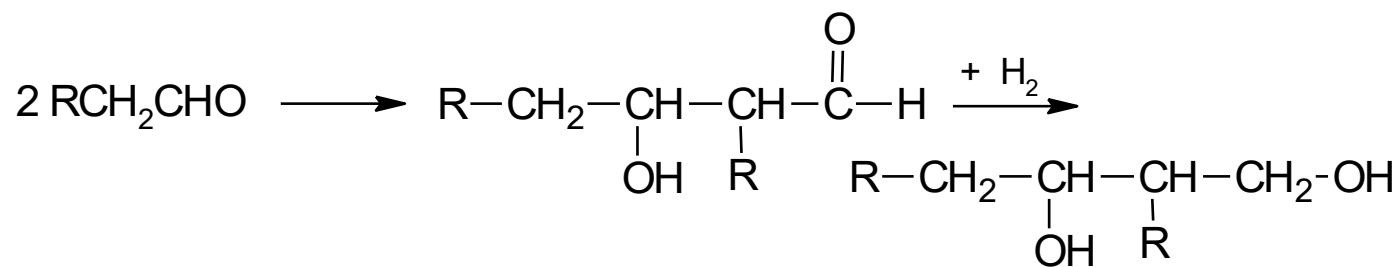
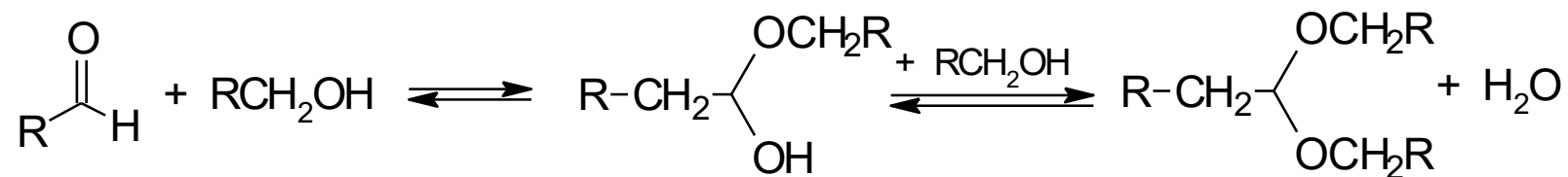
## Uwodornienie alifatycznych aldehydów i ketonów



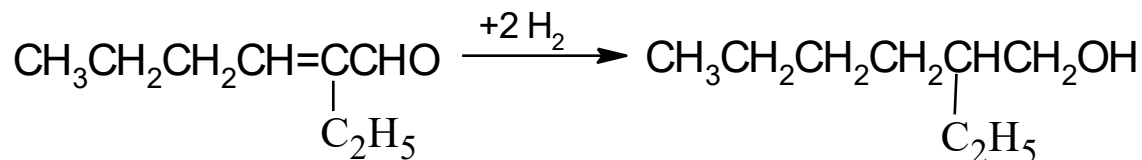
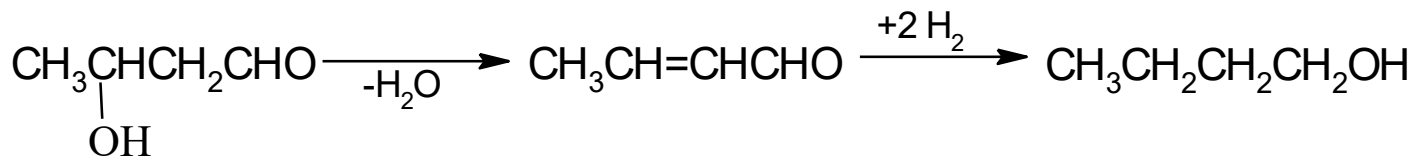
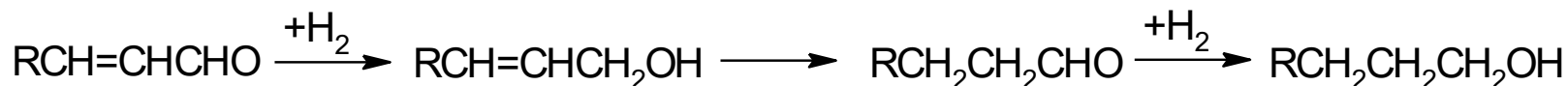
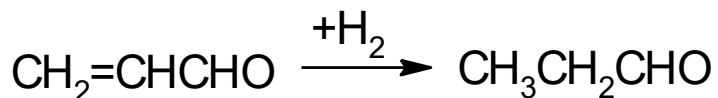
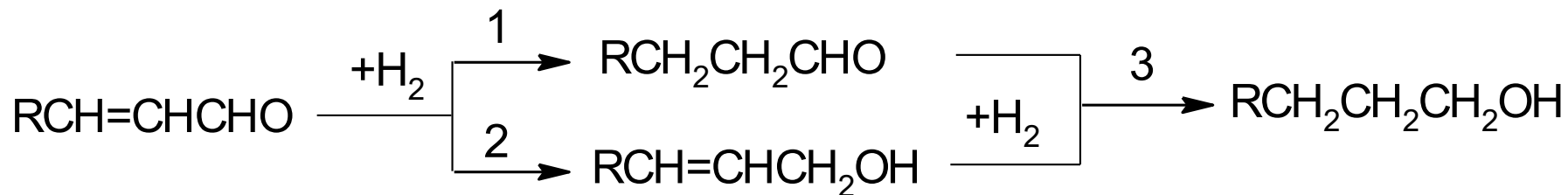
- ☐ katalizatory - nikiel na nośnikach, miedź i tlenki miedziowo-chromowe lub mieszane katalizatory z tlenków lub siarczków niklu, kobaltu, wolframu jeśli związki zawierają związki siarki

katalizator	temperatura		ciśnienie
	aldehydy	ketony	
niklowy	50-150°C	150-250°C	1-2 MPa
miedziowo-chromowy	50-150°C	150-250°C	5-20 MPa
siarczki metali	200-250°C	300-350°C	do 30 MPa

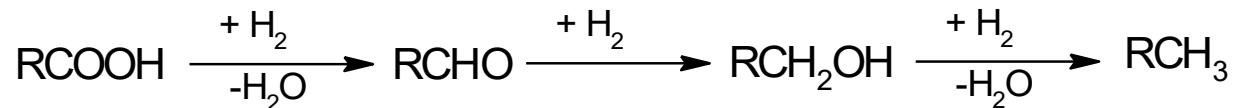
Reakcje uboczne:



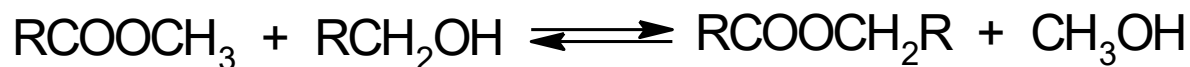
## Uwodornienie nienasyconych aldehydów i ketonów



# Uwodornienie alifatycznych kwasów karboksylowych i ich pochodnych

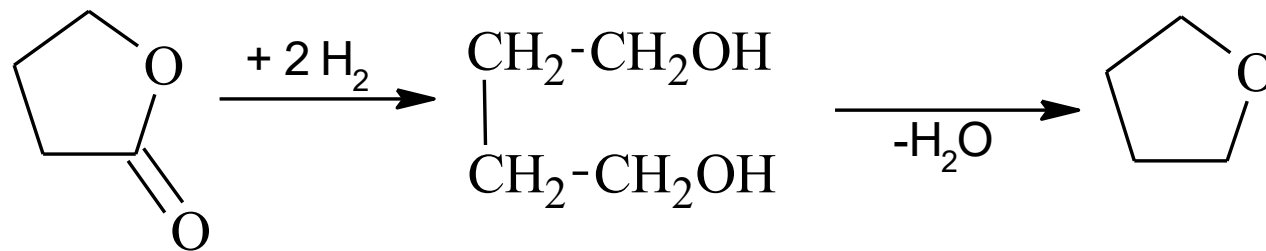
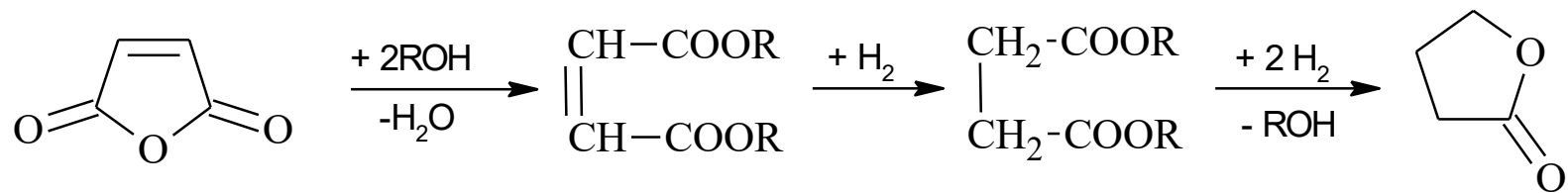


- katalizatory uwodornienia estrów -  $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,
- temperatura - 250-350°C,
- ciśnienie 25-35 MPa.

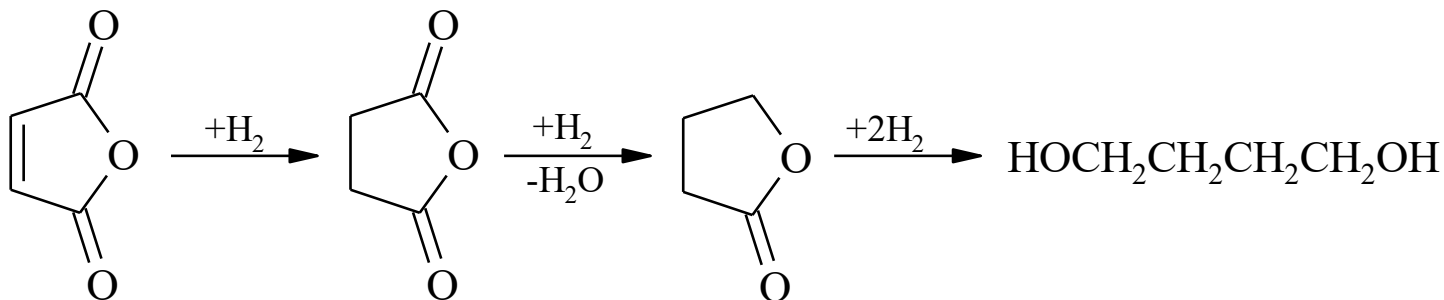


# Uwodornienie estrów kwasów tłuszczowych do alkoholi tłuszczowych

- Faza ciekła,
- Temperatura - 290-370°C,
- Ciśnienie - 20-30 MPa,
- Katalizator - mieszanina tlenków miedzi i chromu zawierająca kilka procent tlenku baru,
- Reaktor adiabatyczny.



## 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  $\gamma$ -butyrolakton.

### Uwodornienie $\gamma$ -butyrolaktonu:

- katalizator - Ni-Co-ThO<sub>2</sub> na krzemionce,
- temperatura - 250°C, ciśnienie - 10 MPa,
- selektywność diolu 98%, przy 100% stopniu konwersji,
- główny produkt uboczny - tetrahydrofuran.

## Utwardzanie tłuszczów

### Parametry procesu:

- Katalizator - nikiel osadzony na nośniku tworzący w oleju zawiesinę (0,01-0,2% wag.)
- Temperatura - 100-200°C,
- Ciśnienie - 0,5 MPa.

### Kryteria stopnia uwodornienia:

- temperatura topnienia produktu, która podwyższa się podczas procesu,
- liczba jodowa, która podczas procesu maleje.

# **Procesy odwodornienia**

# Odwodornienie propanu



## Technologie procesu uwodornienia propanu i izobutanu

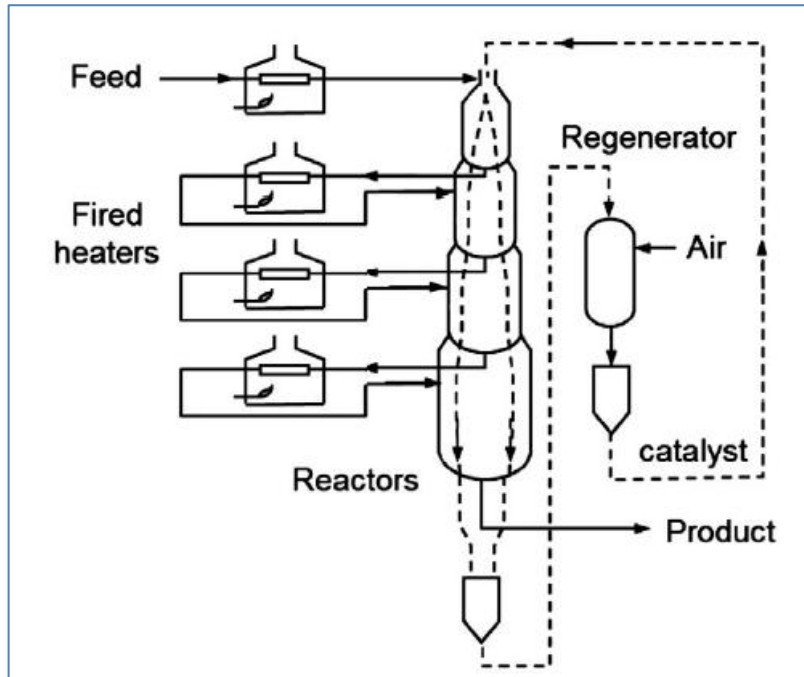
Process	Oleflex	Catofin	STAR <sup>a</sup>	FBD
Reactor	adiabatic moving beds	parallel adiabatic fixed beds with swing reactor	isothermal tubular reactors in furnace	fluidized bed
Catalyst	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Sn/Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 (%) <sup>b</sup>	P: 25 IB: 35	P: 48–65 IB: 60–65	P: 30–40 IB: 40–55	P: 40 IB: 50
Selectivity (%) <sup>b</sup>	P: 89–91 IB: 91–93	P: 82–87 IB: 93	P: 80–90 IB: 92–98	P: 89 IB: 91

<sup>a</sup>Without oxydehydrogenation reactor.

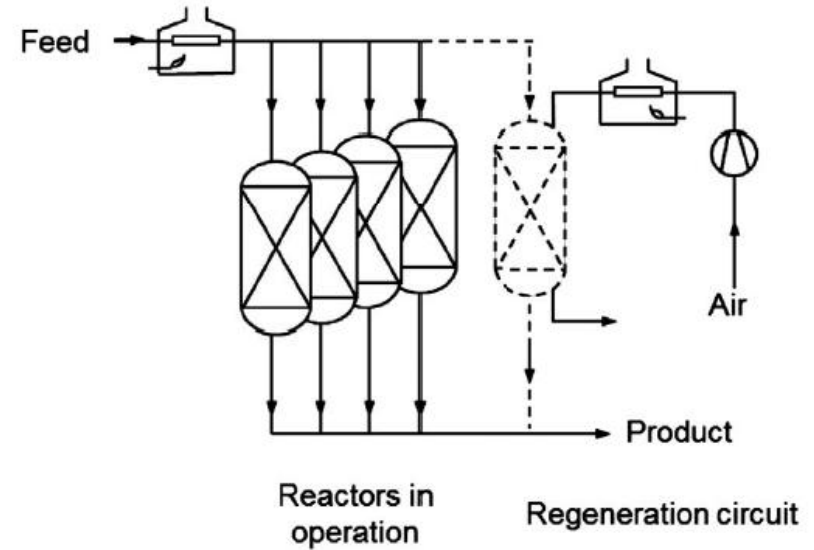
<sup>b</sup>P: propane dehydrogenation; IB: isobutane dehydrogenation.

Proces	Firma realizująca proces
Catofin	Lummus-Houdry
FBD-3	Snamprogetti-Yarsintez
Oleflex	UOP
PDH	Linde-BASF-Statoil
STAR (od 1999)	Krupp Uhde

## Typy komercyjnych reaktorów dla odwodornienia alkanów

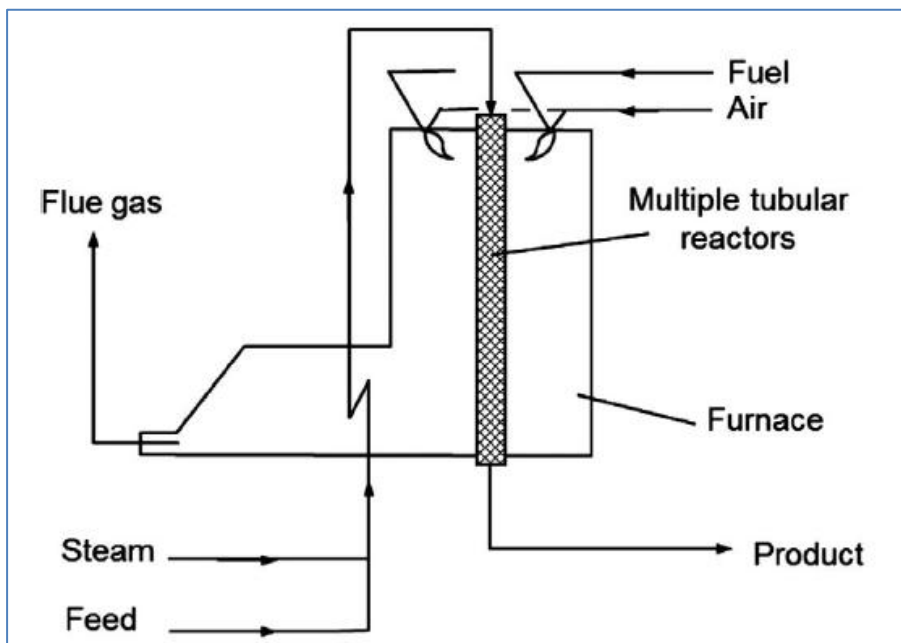


Adiabatyczne z ruchomym złożem katalizatora (Oleflex);



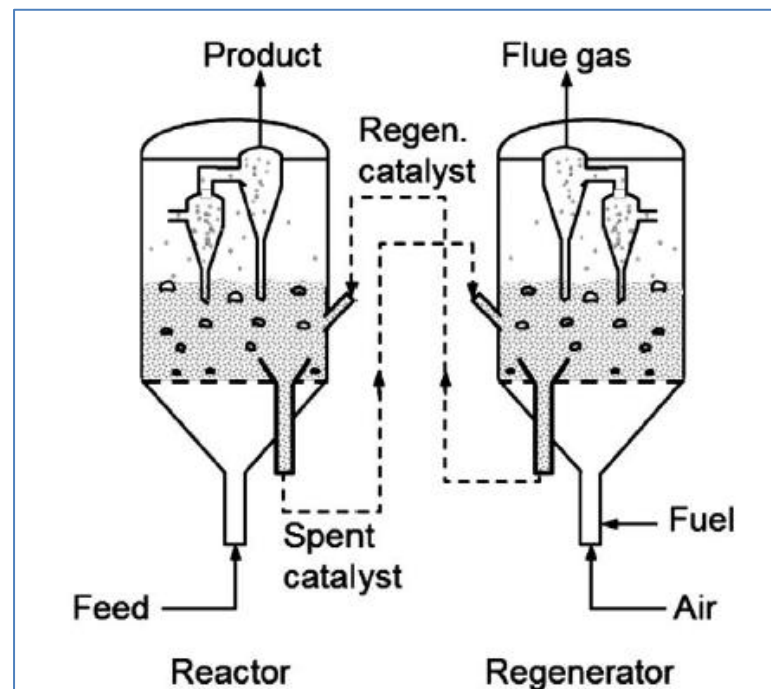
Równoległe adiabatyczne z nieruchomym złożem katalizatora (Catofin);

## Typy komercyjnych reaktorów dla odwodornienia alkanów



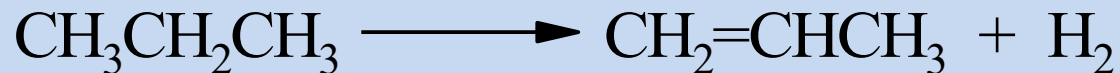
### Piec rurowy z nieruchomym złożem katalizatora (STAR)

Od roku 2000 firma Uhde dodała etap dehydrogenacji oksydowej (nie pokazano na rysunku)



### reaktor regenerator ze złożem fluidalnym (FBD).

## Odwodornienie propanu – proces *Catofin*

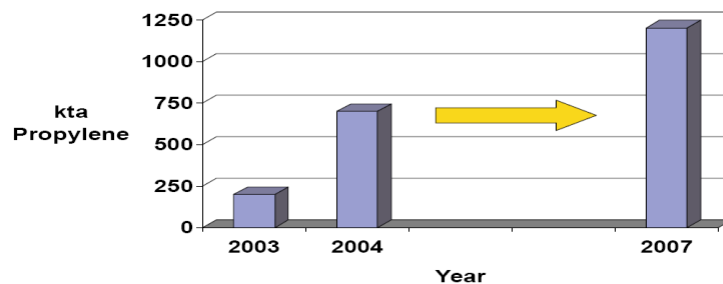


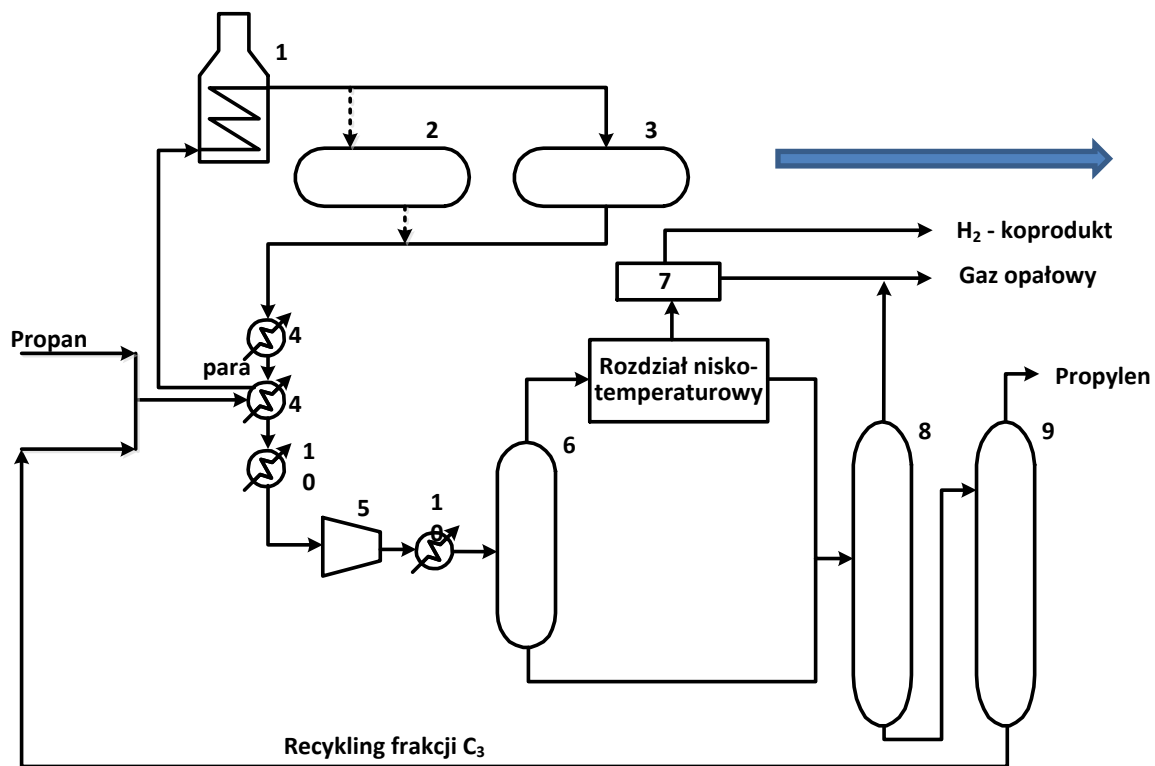
### Warunki procesu:

- reaktory z nieruchomym złożem katalizatora,
- katalizator - tlenki chromu i glinu,
- temperatura - ok. 650°C,
- ciśnienie - 4,9 Pa,
- stosuje się od 3 do 8 reaktorów pracujących cyklicznie; liczba reaktorów zależy od zdolności produkcyjnej wytwórni,
- konwersja - 55-60%.

CATOFIN  
PDH Process

### Odwodornienie propanu – proces CATOFIN





**Uproszczony schemat instalacji odwodornienia propanu metodą *Catofin*.**

1 – piec rurowy, 2, 3 – reaktory, pracujące w układzie reakcja-regeneracja, 4 – kocioł utylizator, 5 – sprężarka, 6 – rozdzielacz, 7 – węzeł adsorpcji zmiennociśnieniowej, 8 – deetanizator, 9 – kolumna propanowa, 10 – chłodnice

## Odwodornienie propylenu w Polsce (wg technologii Oleflex)

### Polimery Police (Grupa Azoty )



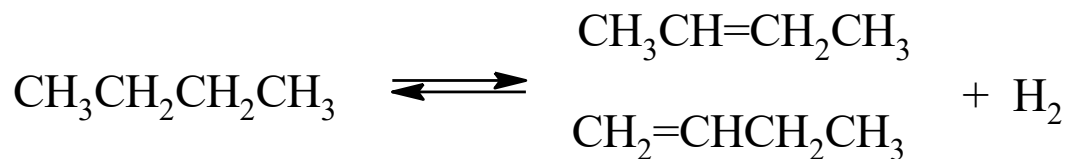
**Wykonawca – Hyundai Engineering**  
**Instalacja dehydrochlorowania propanu (PDH) –**

**Planowana zdolność produkcyjna propylenu - 429 tys. ton**

**Jedna z największych inwestycji w europejskim przemyśle chemicznym, dzięki której Polska dołącza do czołówki producentów polipropylenu w Europie.**

**Oficjalnie otwarto w czerwcu 2023 r. Produkcja jeszcze nie ruszyła pełną mocą.**

## Odwodornienie n-butanu do butenów



### Warunki procesu:

- Temperatura - ok. 600°C,
- Katalizator - chromowo-glinowy z dodatkiem tlenku potasu (konieczność regeneracji),
- Ciśnienie atmosferyczne,
- 40-50% konwersji n-butanu
- Selektywność tworzenia n-butenów – 66-76%
- n-Buteny oddziela się od nieprzereagowanego n-butanu na drodze destylacji ekstrakcyjnej z acetonem.

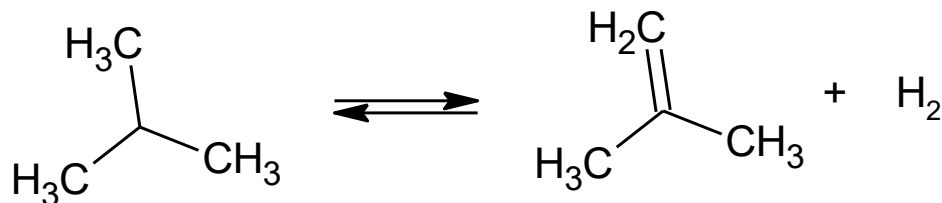
## *Jednostopniowe odwodornienie butanu do butadienu*



### 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%

# Odwodornienie izobutanu

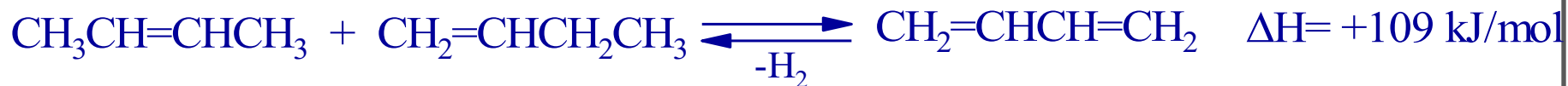


## Przykładowe warunki reakcji

- temperatura – 550-600°C,
- ciśnienie – 0,098 MPa,
- katalizator - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- stopień konwersji - 50-55%
- selektywność do izobutenu - 82-86%

Proces realizowany przez firmy SnamProgetti, UOP Oleflex, Air Products Catofin, Philips Star.

# Odwodornienie butenów do 1,3-BUTADIENU



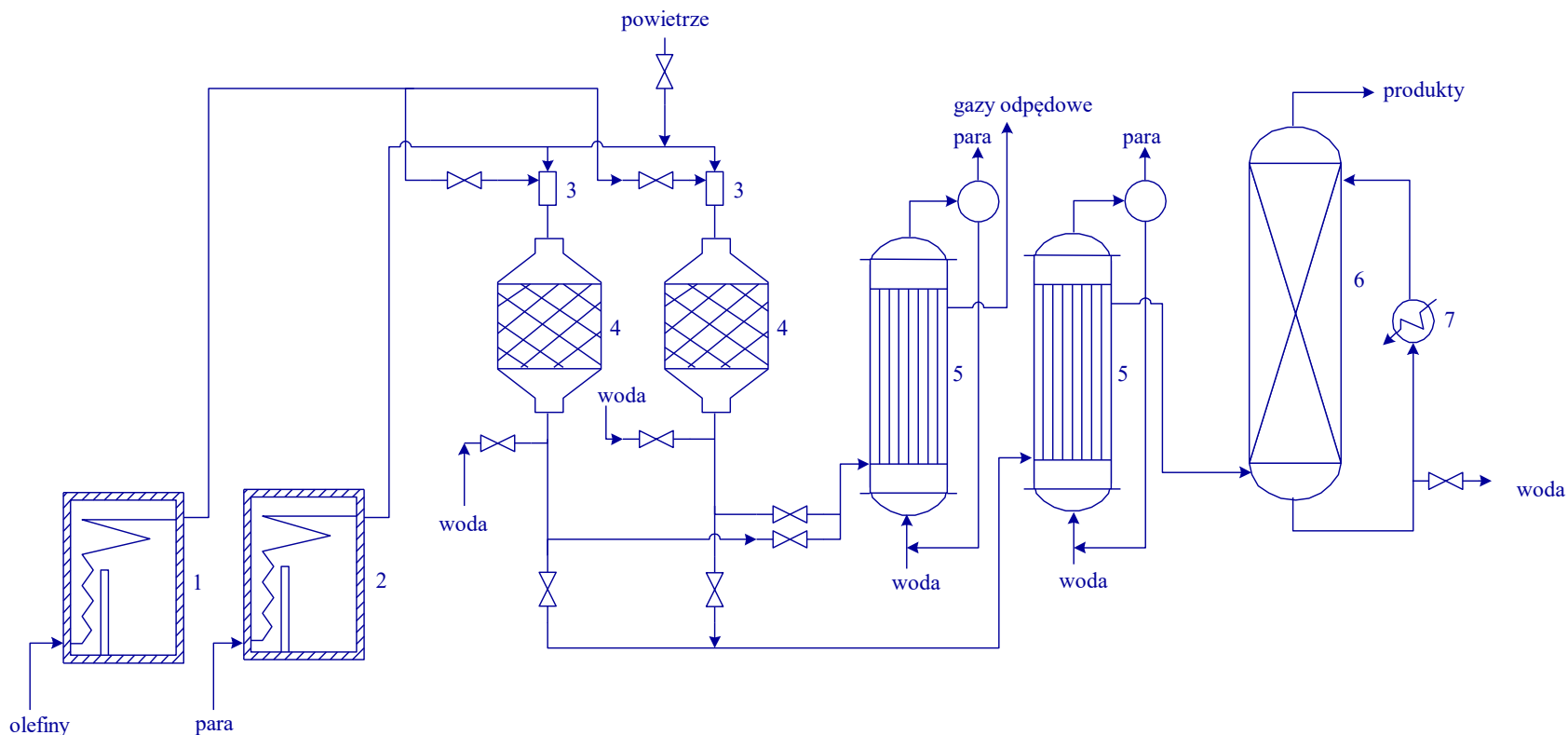
## Wariant 1.

- katalizator wapniowo-niklowy odporny na działanie pary wodnej -  $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ , zawierający jako promotor ok. 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,
- 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%.
- (dla izopentenów: temperatura 550-600°C, konwersja 40%, selektywność 82-84%).

## Wariant 2.

- katalizatory tlenkowe o składzie: 25-90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2-50%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i do 15%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; charakteryzują 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%.

# Schemat instalacji odwodornienia olefin na kontakcie wapniowo-niklowym



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

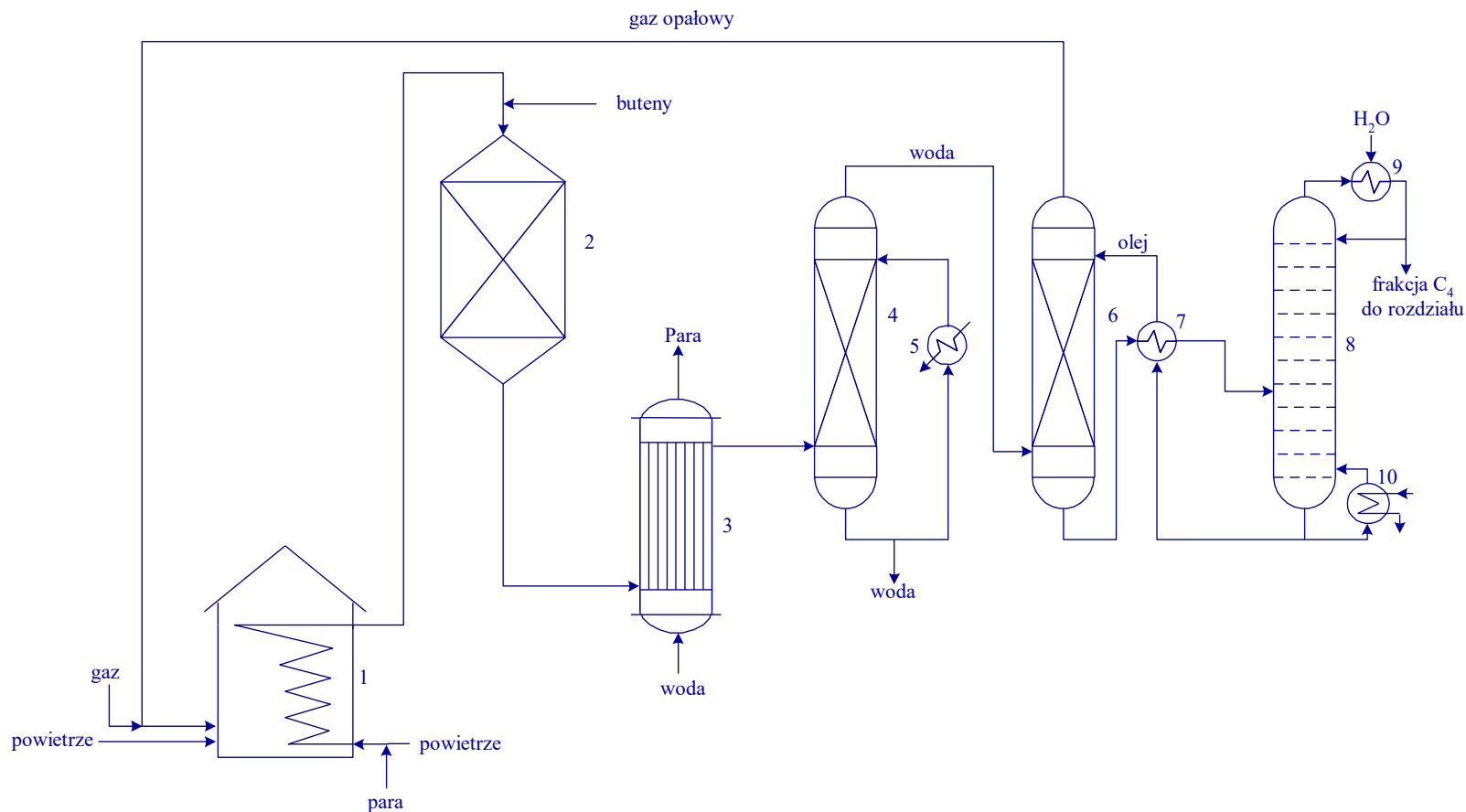
## ***Utleniające odwodornienie butenów do butadienu***



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

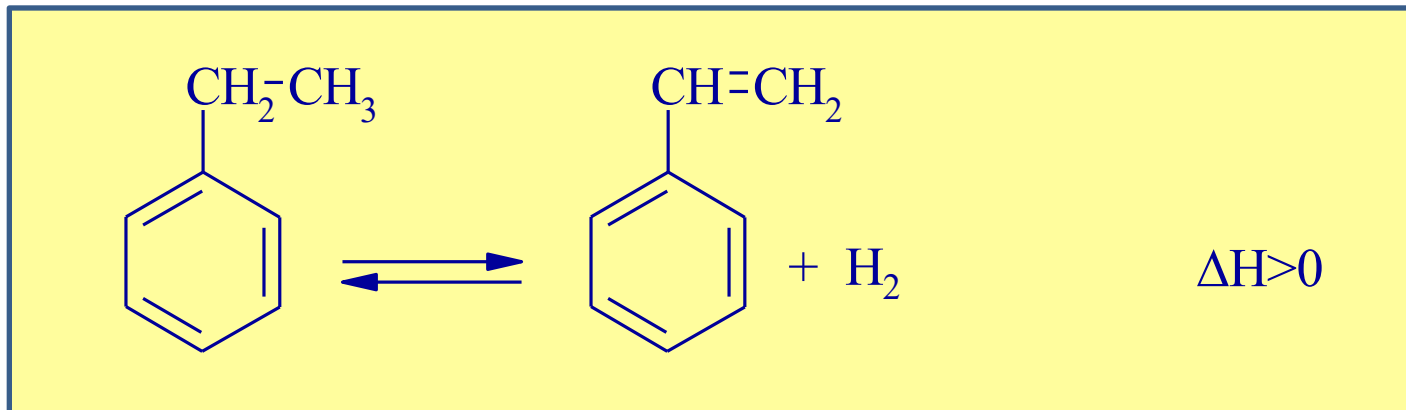
- katalizator - fosforany żelaza(III), promotowane tlenkami kobaltu i niklu,
- reaktor adiabatyyczny ze stacjonarną warstwą katalizatora,
- temperatura 590°C (na wyjściu z reaktora),
- ciśnienie 0,6 MPa.
- mieszanina reakcyjna, o stosunku obj.  $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_4\text{H}_8=1:30\div 50:1$ ,
- czas kontaktu z katalizatorem - 0,2-0,5 sekundy,
- konwersja butenów 75-80%,
- selektywność ok. 88-92 %

# Schemat utleniającego odwodornienia butenów

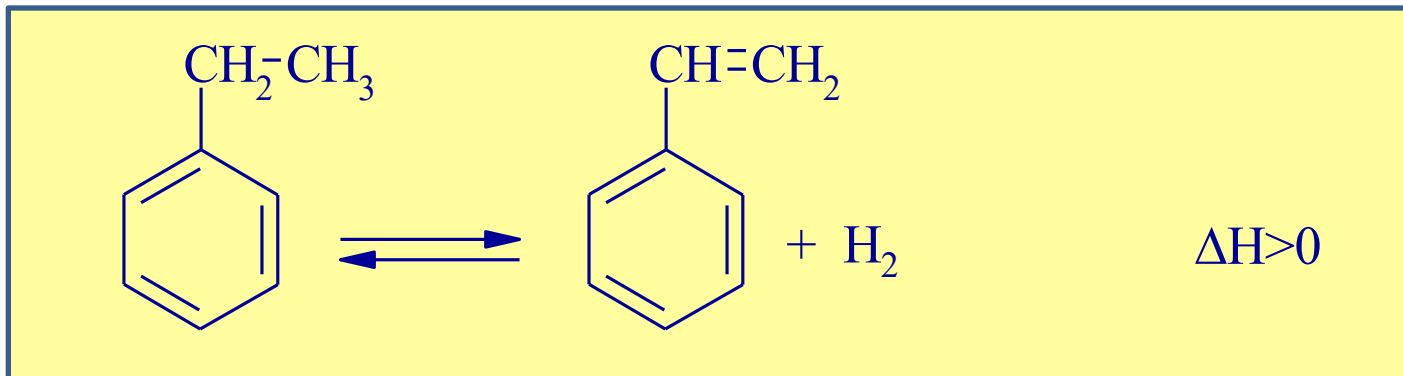


1 - piec rurowy, 2 - reaktor, 3 - kocioł-utylizator, 4 - skruber, 5, 7-  
chłodnice, 6 - absorber, 8 - kolumna odpędowa, 9 - deflegmator, 10 -  
kocioł parowy

## Odwodornienie etylobenzenu do styrenu



## Odwodornienie etylobenzenu do styrenu



Pierwsza instalacja *IG Ludwigshafen.*; katalizatory - mieszanina tlenków: ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO.

Od 1957 r. katalizatory na bazie tlenku żelaza(III), które obecnie dominują.

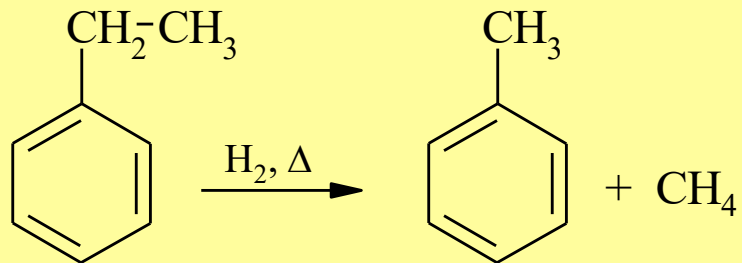
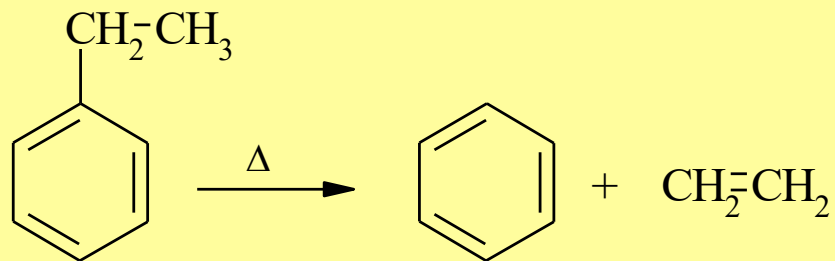
### Typowe warunki procesu:

- faza gazowa,
- temperatura – 600-650°C,
- ciśnienie do 0,01 MPa,
- katalizator odporny na parę wodną: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70-80% wag.), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-25%) i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15-30%).
- regeneracja katalizatora co 1-2 miesiące; katalizator wytrzymuje ok. 20 regeneracji,

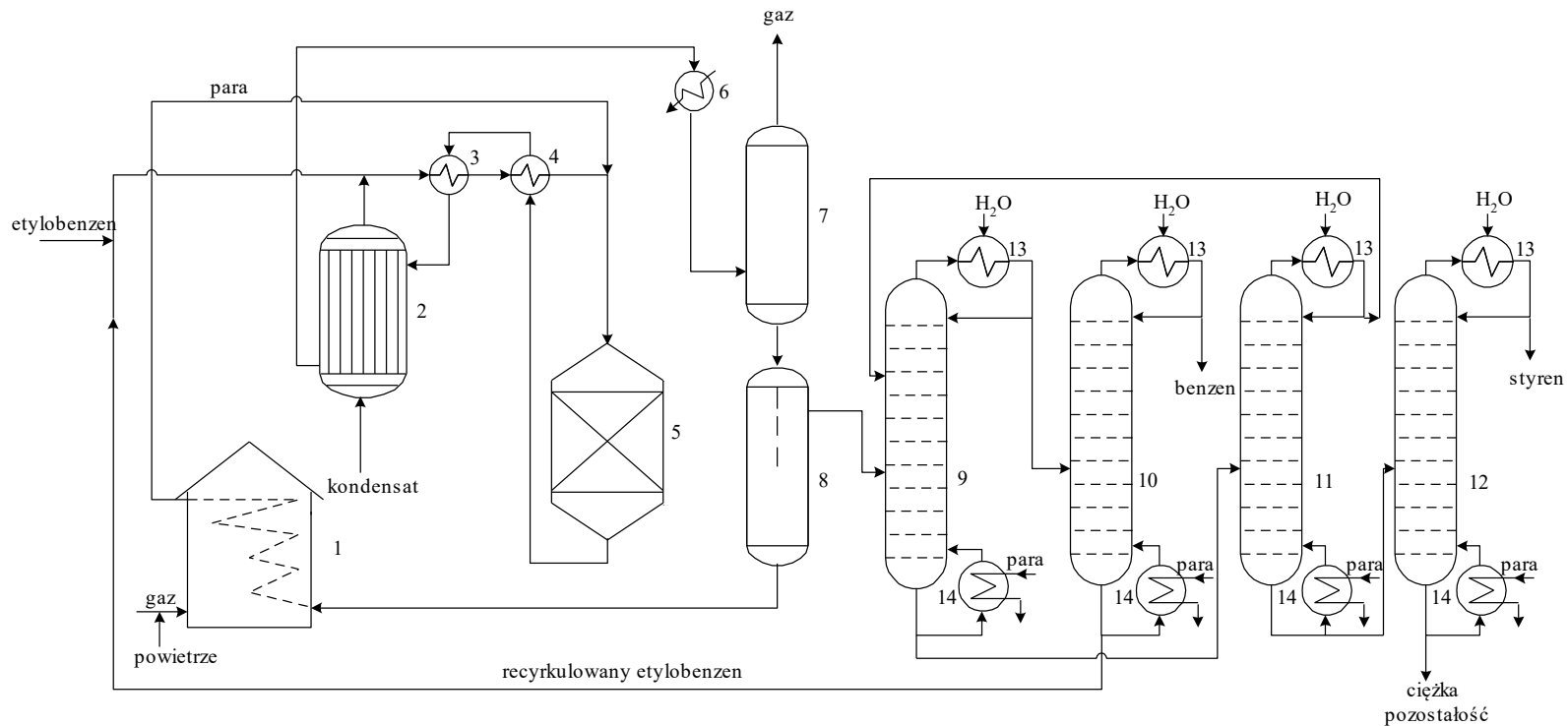
## Warianty odwodornienia

- ❑ **izotermiczny** (rzadziej stosowany) – reaktor płaszczowo rurowy, rozcieńczenie parą wodną w stosunku 1:1,2, konwersja 40%, wydajność styrenu 93%
- ❑ **adiabatyczny** – reaktor adiabatyyczny, rozcieńczenie parą wodną w stosunku 1:2,6, konwersja 55-60%, wydajność styrenu ok. 90%

Reakcje uboczne:



# Adiabatyczne odwodornienie etylobenzenu metodą Dow (wariant klasyczny)



**1 - piec rurowy, 2 - kocioł-utylicator, 3, 4, 13 - wymienniki ciepła, 5 - reaktor, 6 - chłodnica, 7, 8 - separatory, 9-12 - kolumny rektyfikacyjne, 14 - kotły parowe**

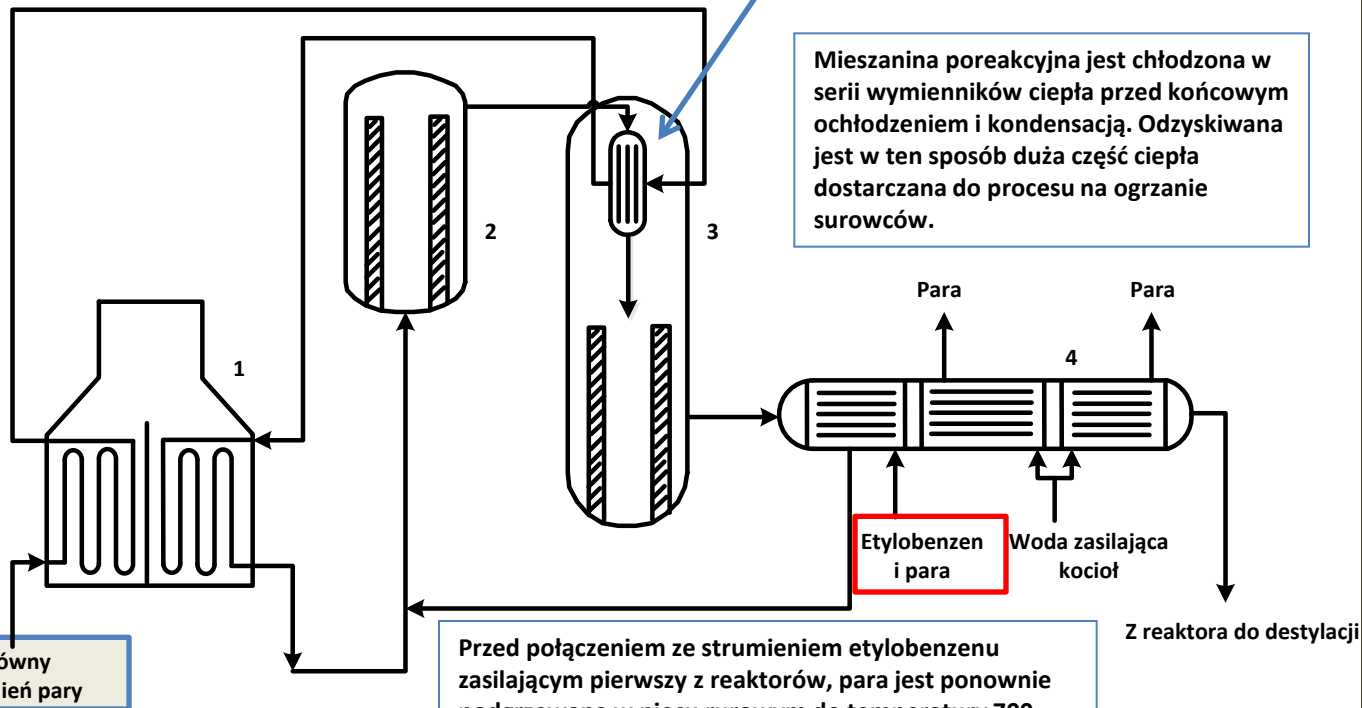
**Aby zwiększyć stopień konwersji etylobenzenu i polepszyć selektywność przereagowania do styrenu w nowych technologiach stosuje się 2-3 szeregowo połączone reaktory z dodatkowym dogrzewaniem mieszaniny reakcyjnej między stopniami.**

Duża część pracujących obecnie instalacji odwodornienia etylobenzenu do styrenu według wariantu adiabatycznego bazuje na technologiach opracowanych przez *Lummus/UOP* (wcześniej *Lummus/Monsanto*) lub *Fina/Badger*.

Pierwsza instalacja według pierwotnej technologii *Lummus/Monsanto* została uruchomiona 1972 r. Do 2004 r. wybudowano ponad 40 dalszych instalacji.

## Sekcja odwodornienia w procesie *Lummus/UOP*

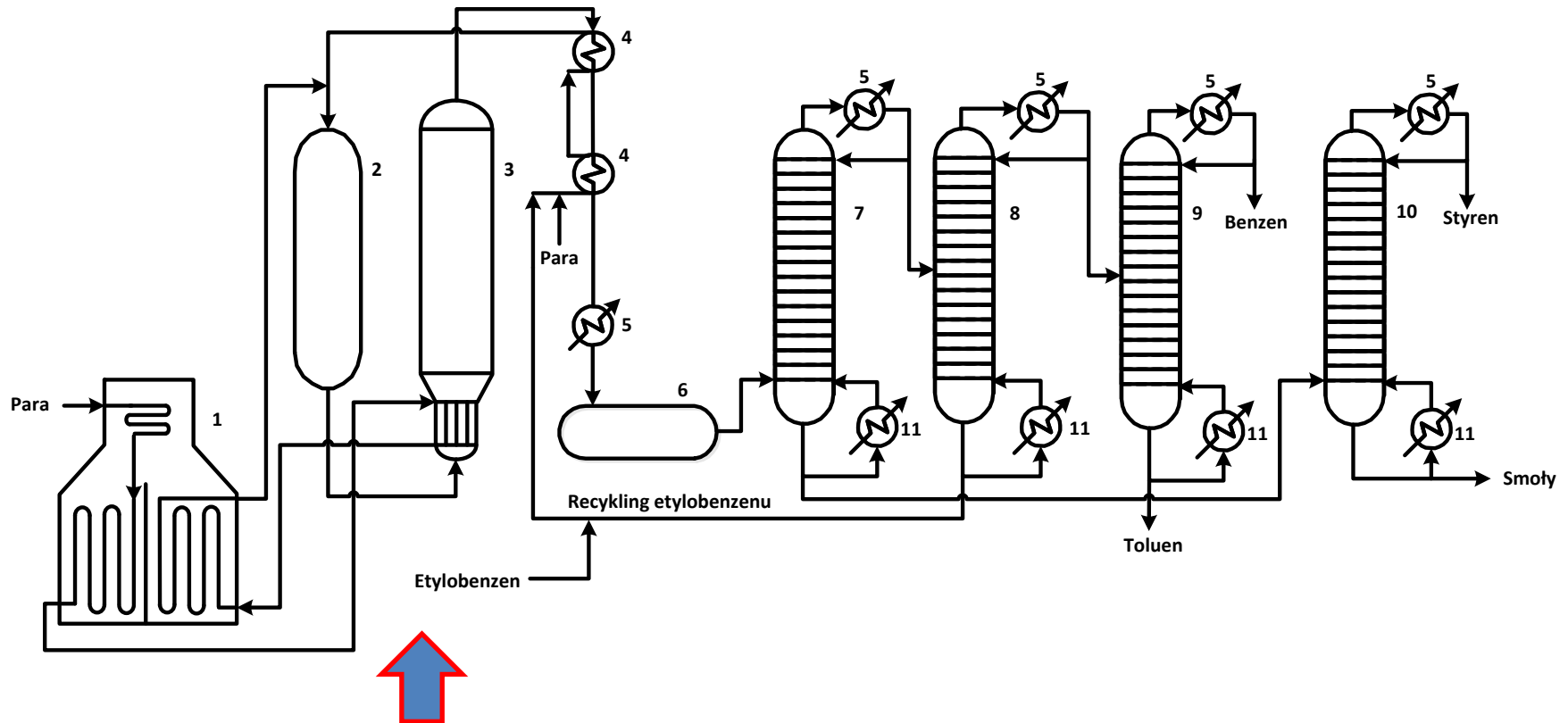
Adiabaticzne reaktory zaprojektowano tak, aby zapewnić odpowiednią konwersję etylobenzenu przy zminimalizowaniu czasu przebywania w strefie najwyższej temperatury, sprzyjającej ubocznym procesom termicznym dealkilowania i hydrodealkilowania.



1 – piec rurowy, 2, 3 – reaktory odwodornienia,  
4 – wymiennik ciepła

- ❑ duża konwersja etylobenzenu (do 69%) i bardzo dobra selektywność do etylobenzenu (pow. 97%).
- ❑ Mniejsze koszty związane z odzyskiem i zawracaniem nieprzereagowanego etylobenzenu oraz z oczyszczaniem finalnego produktu. Czystość otrzymanego styrenu wynosi minimum 99,85%.

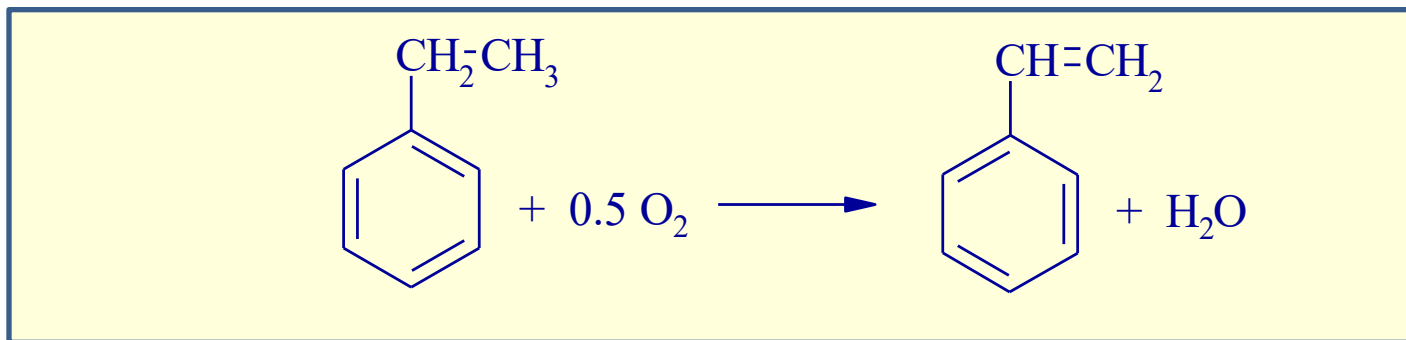
## Schemat instalacji adyabatycznego odwodornienia według Total/Badger



1 – piec rurowy, 2,3 – reaktory odwodornienia, 4 – podgrzewacze, 5 – chłodnica-kondenser,  
6 – rozdzielacz, 7-10 – kolumny rektyfikacyjne, 11 – kotły parowe

## Odwodornienie utleniające etylobenzenu

*usunięcie wodoru z węglowodoru za pomocą tlenu*

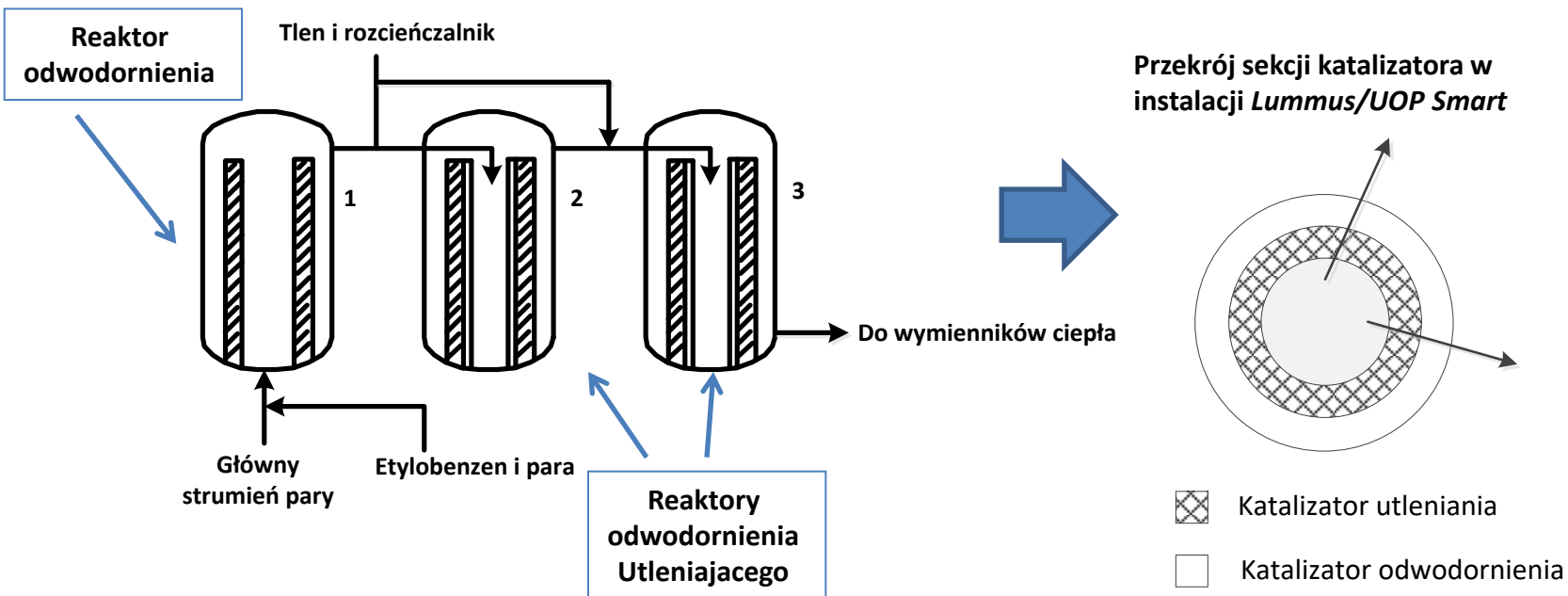


- ❑ katalizator składający się z tlenków V, Mg i Al, proponowany przez firmę *Distillers*, zapewnia selektywność przereagowania do styrenu ok. 95%.

**Proces *Lummus/UOP Smart™***; od momentu wprowadzenia w 1995 r. wykorzystano w co najmniej pięciu instalacjach o sumarycznej zdolności produkcyjnej ponad 1,3 mln ton/rok.

**Proces *Lummus/UOP Smart™* był dotychczas częściej implementowany przy modernizacji działających wytwórni styrenu, pozwalając na zwiększenie produkcji tego monomeru aż do 60%, przy minimalnych kosztach inwestycyjnych.**

## Układ reaktorów w instalacji *Lummus/UOP Smart*



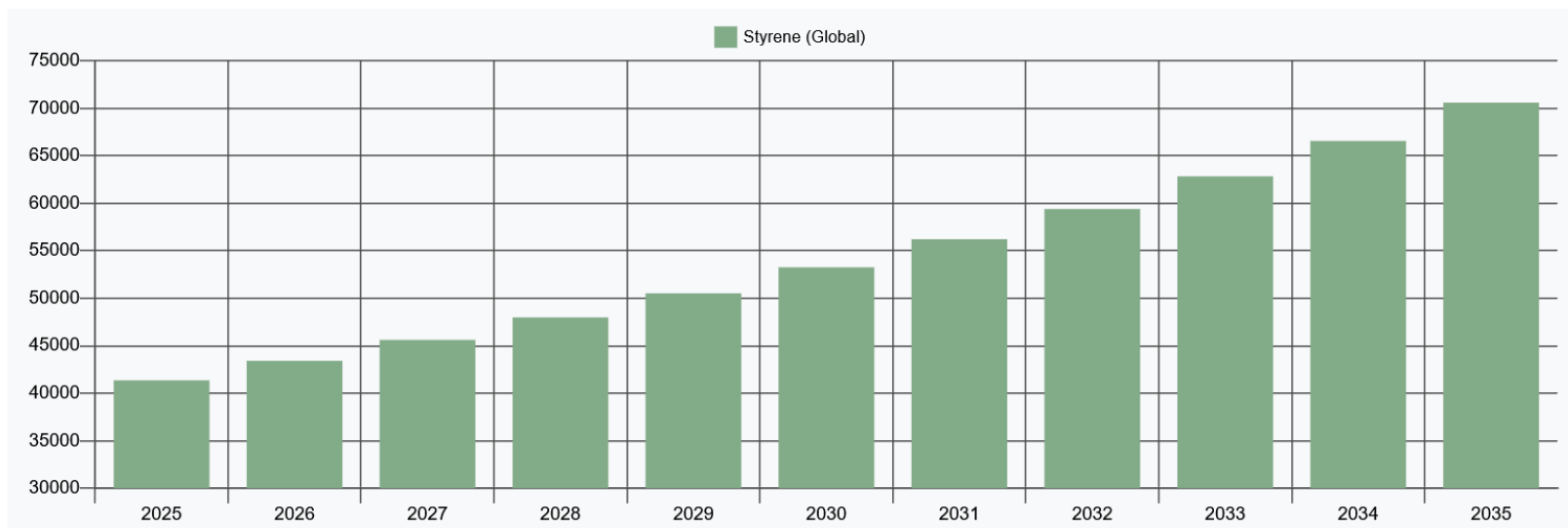
☐ Ciepło reakcji wydzielające się podczas spalania wodoru podgrzewa mieszaninę reakcyjną umożliwiając przebieg endotermicznej reakcji odwodornienia w drugiej strefie katalitycznej.

☐ Usunięcie wodoru z mieszaniny przesuną równowagę reakcji odwodornienia etylobenzenu, pozwalając zwiększyć konwersję etylobenzenu do ponad 80% bez zmniejszenia wydajności styrenu.

☐ W wewnętrznej strefie katalizatora selektywnego utlenienia wodoru do wody zawierający metal szlachetny.

☐ Technologia *Smart* zmniejsza zapotrzebowanie na przegrzaną parę i eliminuje konieczność dodatkowego dogrzewania między reaktorami.

☐ Czystość uzyskiwanego styrenu jest analogiczna jak w klasycznym procesie *Lummus/UOP* (min. 99,85%).

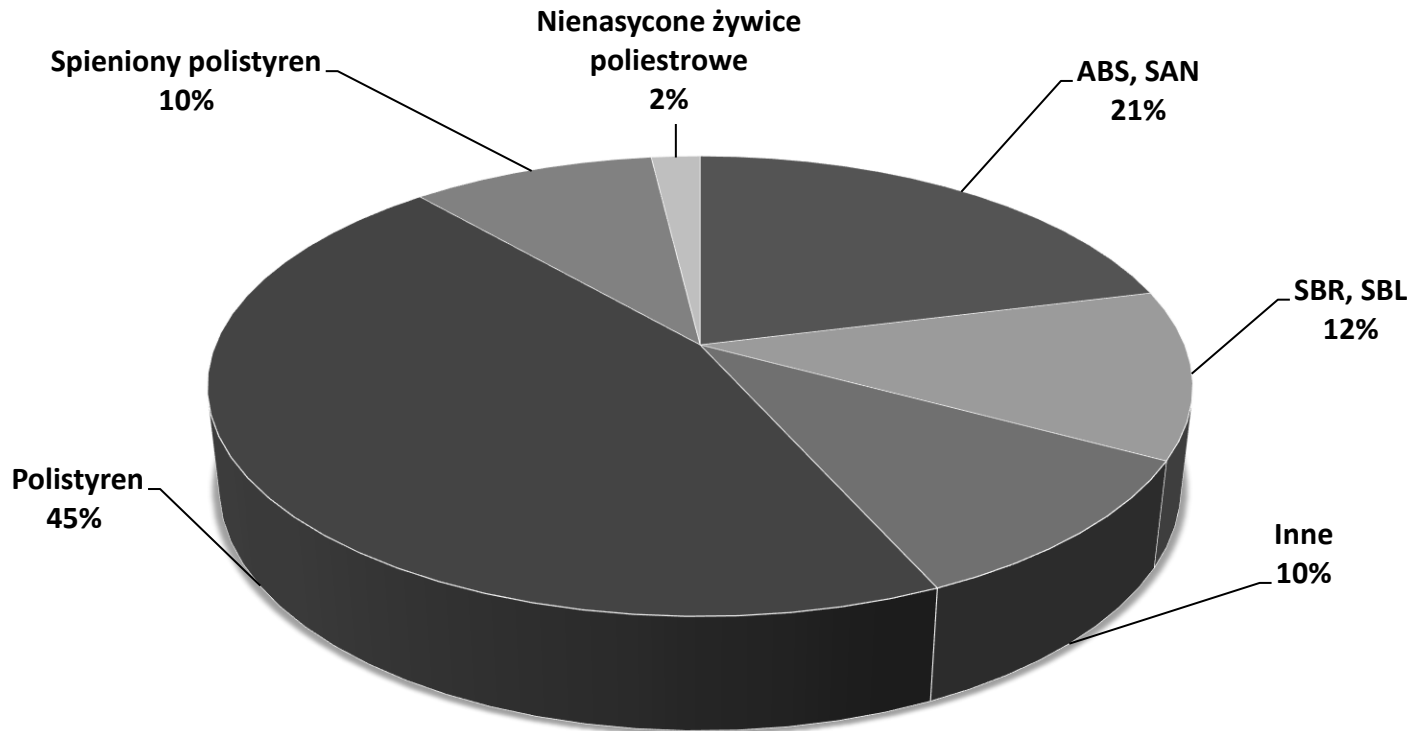


Global Styrene Market Report (2025-2036):

<https://www.chemanalyst.com/industry-report/styrene-market-650>

W Polsce styren produkowany jest (był) w *Zakładach Chemicznych „Synthos Dwory S.A.”* w Oświęcimiu w procesie odwodornienia etylobenzenu na katalizatorze żelazowym w trzech reaktorach typu adiabatycznego z użyciem nadmiaru przegrzanej pary wodnej.

# Struktura zużycia styrenu na świecie w 2010 r.



## ODWODORNIENIE ALKOHOLI

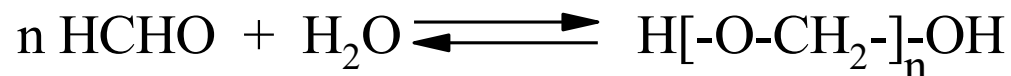
- do otrzymywania aldehydów
- do ketonów

# Wytwarzanie formaldehydu

## ☐ Formaldehyd (HCHO):

- **bezbarwny gaz o bardzo ostrym zapachu (temperatura kondensacji par  $-19^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem  $\sim 0,1\text{MPa}$ ). Tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem w zakresie stężeń 7-73% obj.**
- **jest toksyczny w przypadku wdychania, kontaktu ze skórą lub spożycia. Wywołuje oparzenia, kontakt ze skórą może wywoływać uczulenia. Jest zaliczany do substancji prawdopodobnie rakotwórczych.**
- **W trakcie przechowywania formaldehyd łatwo polimeryzuje.**

Postać handlowa – **formalina**, wodny roztwór formaldehydu o stężeniu ok. 37%; formaldehyd występuje w postaci hydratu  $\text{HCHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  i niskocząsteczkowych polimerów (polioksymetylenoglikoli) –  $n < 10$  (najczęściej w postaci łatwo dysocjującego, nieistniejącego w stanie wolnym glikolu metylenowego  $n=1$ ).



Liniowy polimer ( $n=8-100$ ) łatwo ulega depolimeryzacji.

W celu uniknięcia głębokiej polimeryzacji i wypadaniu osadu do formaliny dodaje się 7-12% mas. metanolu jako stabilizatora.

## METODY OTRZYMYWANIA FORMALDEHYDU

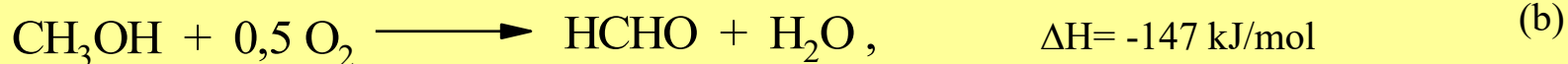
- Odwodornienie utleniające metanolu na katalizatorach zawierających srebro.
- Odwodornienie utleniające metanolu na katalizatorach molibdenowo-żelazowych (technologia wprowadzona przez firmę *Du Pont* ok. 1950 r.).

**Proces odwodornienia utleniającego należy prowadzić tak, aby mieszanina metanolowo-powietrzna miała skład z poza zakresu wybuchowości – 6,7-35,6% obj. metanolu.**

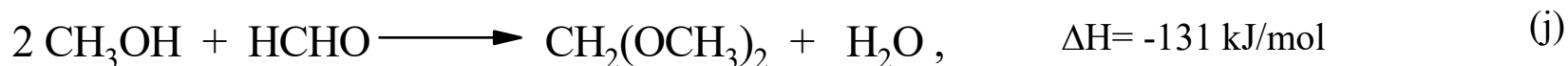
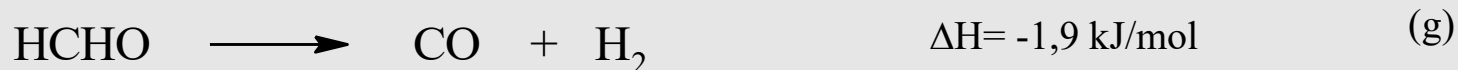
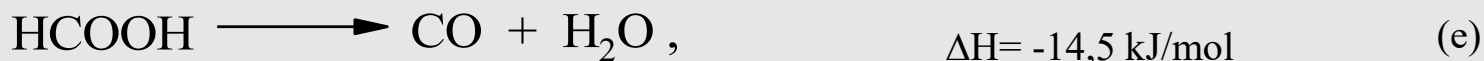
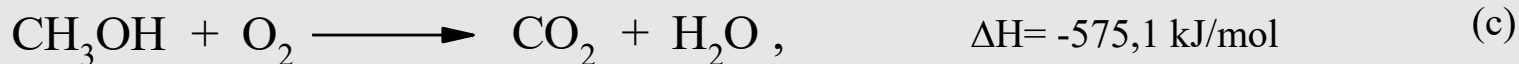
Historyczne metody syntezy formaldehydu:

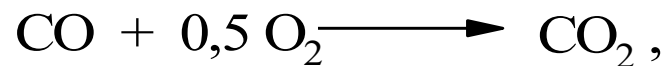
- utlenianie węglowodorów  $C_3/C_4$ , (ok. 20% produkcji w USA w latach 1960-1970-tych),
- z eteru dimetylowego

## Utleniające odwodornienie metanolu



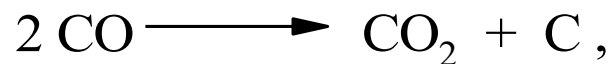
### Reakcje niepożądane





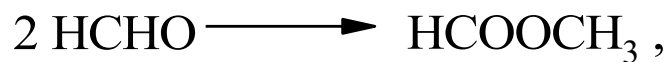
$$\Delta H = -285 \text{ kJ/mol}$$

(k)



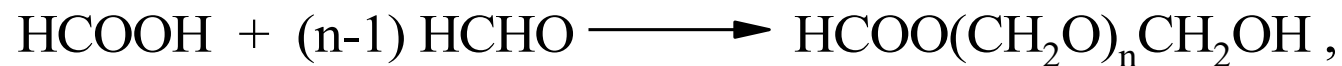
$$\Delta H = -172,5 \text{ kJ/mol}$$

(l)



$$\Delta H = -132,6 \text{ kJ/mol}$$

(f)



(m)

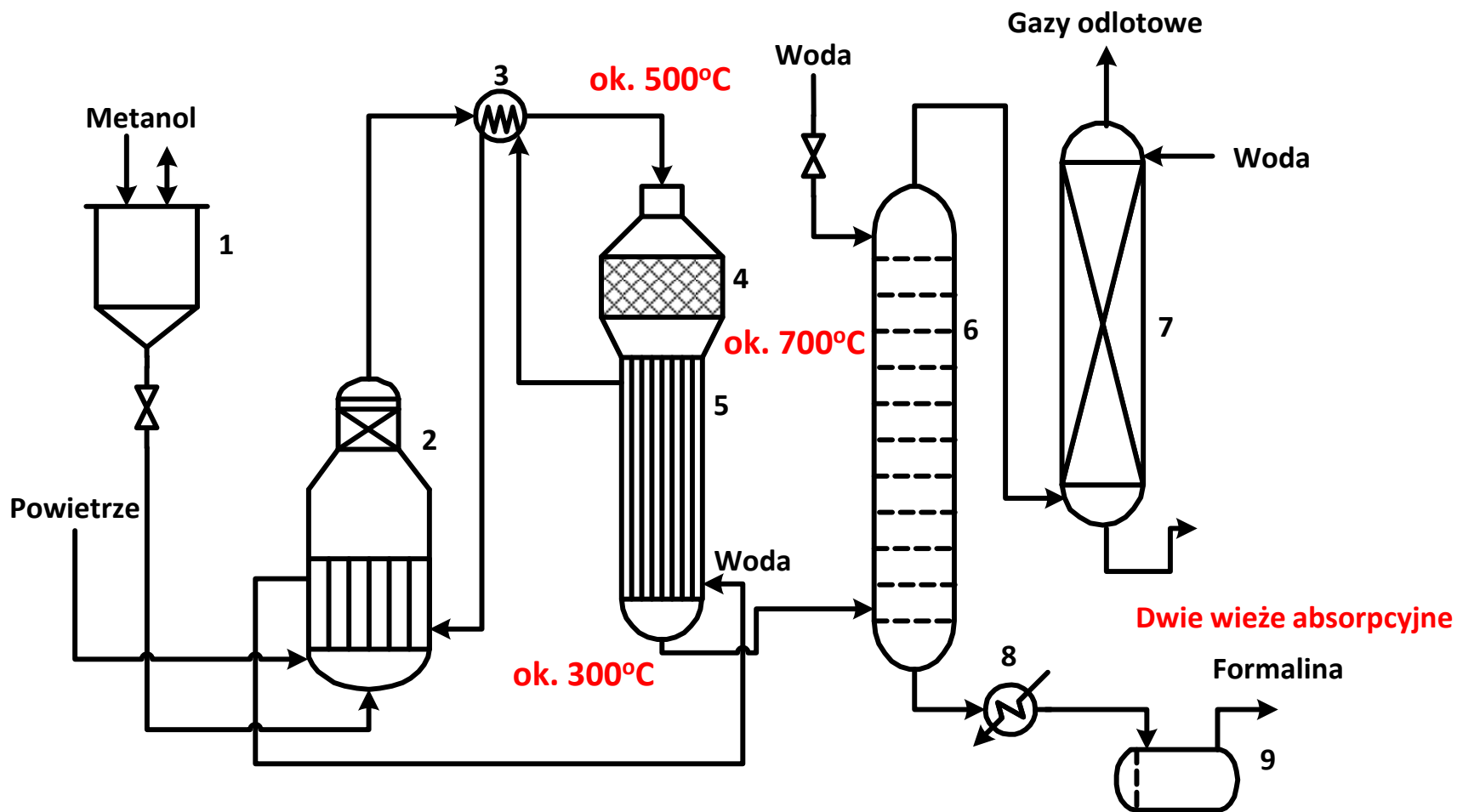
## Utleniające odwodornienie metanolu na katalizatorze srebrowym

Technologie: *BASF, Bayer, Borden, Celanese, Degussa, ICI, Mitsubishi Gas, Mitsui Toatsu i Monsanto.*

- ❑ Katalizator srebrowy w postaci siatki, kryształów, gąbki lub czasami jako srebro osadzone na pumeksie lub na innym porowatym nośniku.
- ❑ Czas życia katalizatora 2-6 miesiące; regeneracja - elektrochemicznie,
- ❑ Surowiec - metanol, zawierający 10-12% wody,
- ❑ Zwykle mieszanina metanolowo-powietrzna zawiera 45% metanolu, 25% powietrza i ok. 30% pary wodnej,
- ❑ temperatura - 600-720°C,
- ❑ Konwersja metanolu ok. 85%,
- ❑ Produkt - 36-37% roztwór formaldehydu z ok. 10% CH<sub>3</sub>OH,
- ❑ wydajność formaldehydu - 65-75% w odniesieniu do przerobionego metanolu.
- ❑ Uboczna reakcja zachodząca w trakcie przechowywania



## Schemat instalacji produkującej formalinę



1 – zbiornik naporowy, 2 – wyparka, 3 – podgrzewacz parowy, 4 – reaktor, 5 – chłodnica (kocioł parowy), 6 – absorber, 7 – skruber, 8 – chłodnica wodna, 9 – zbiornik

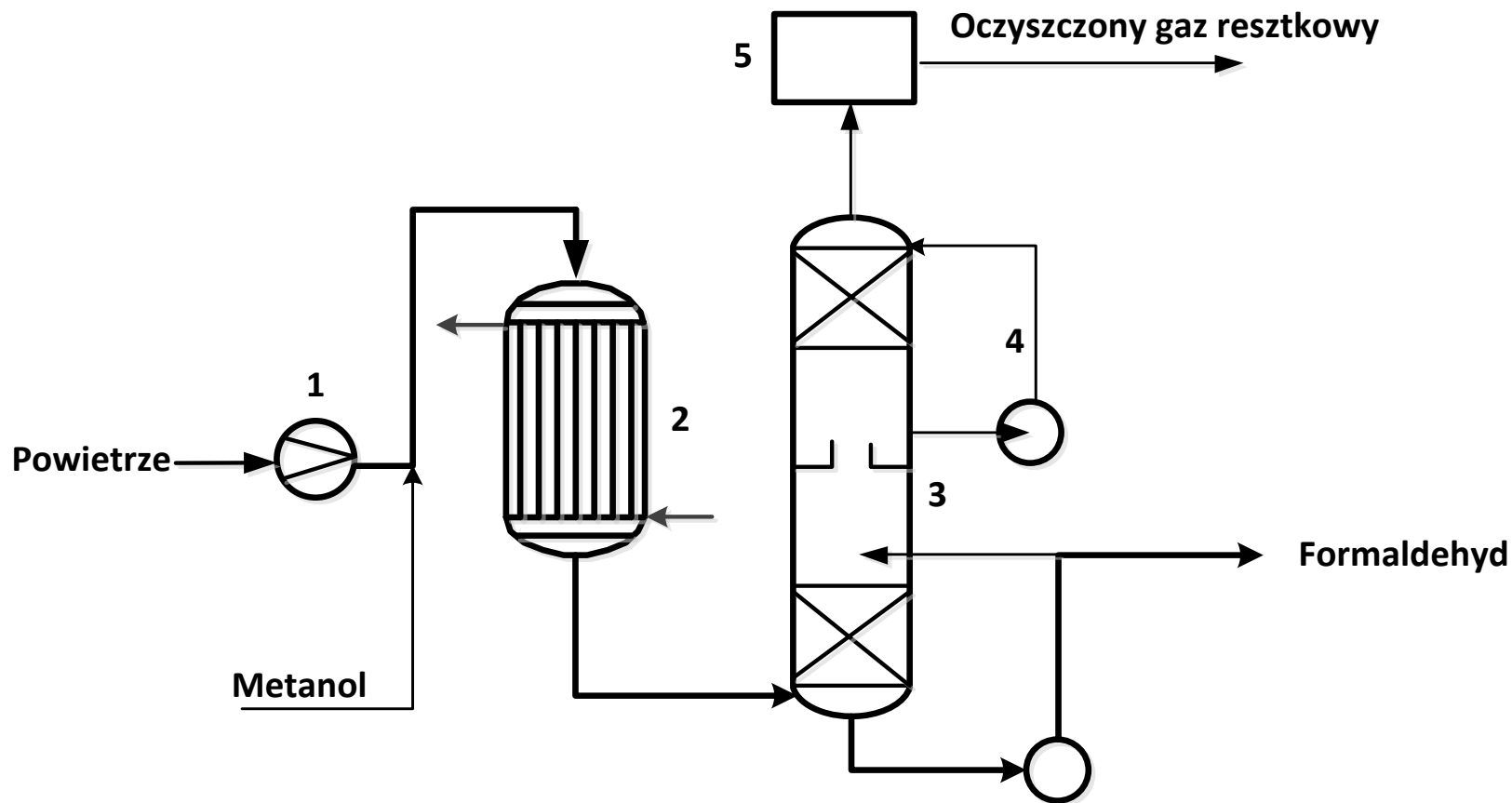
## Zmodernizowane procesy na katalizatorach srebrowych

- Dodatek pary umożliwia praktycznie pełne przereagowanie metanolu w temp. 680-720°C
- Uzyskuje się formalinę o stężeniu 40-55% zawierającą ok. 1-2 metanolu.
- Wydajność formaldehydu 92%, selektywność 98%.

## Utleniające odwodornienie na katalizatorach tlenkowych

- ❑ reaktor płaszczowo-rurowy,
- ❑ zwykle ok. 9% metanolu w mieszaninie powietrzno-parowej,
- ❑ temperatura – 300-400°C, ciśnienie bliskie atmosferycznemu,
- ❑ katalizator żelazowo-molibdenowy (17%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 81%  $\text{MoO}_3$  zdyspergowany na krzemionce (2-3 mm cząstki)), czas życia katalizatora ok. 2 lata)
- ❑ duża konwersja metanolu (ok. 98%); pozwala otrzymywać pow. **55% formalinę (57%)** zawierającą nie więcej niż 0,3%  $\text{CH}_3\text{OH}$  i nie więcej niż 0,02%  $\text{HCOOH}$ ,
- ❑ selektywność - 91-94%.
- ❑ Katalizatory tlenkowe wykorzystywane są przez następujące firmy: The Perstorp Group (*proces Formox, obecnie Johnson Matthey*), Hiag-Lurgi, Montecatini, SBA, IFP-CdF Haldor Topsoe, Nippon Kasei i firmę Lummus.

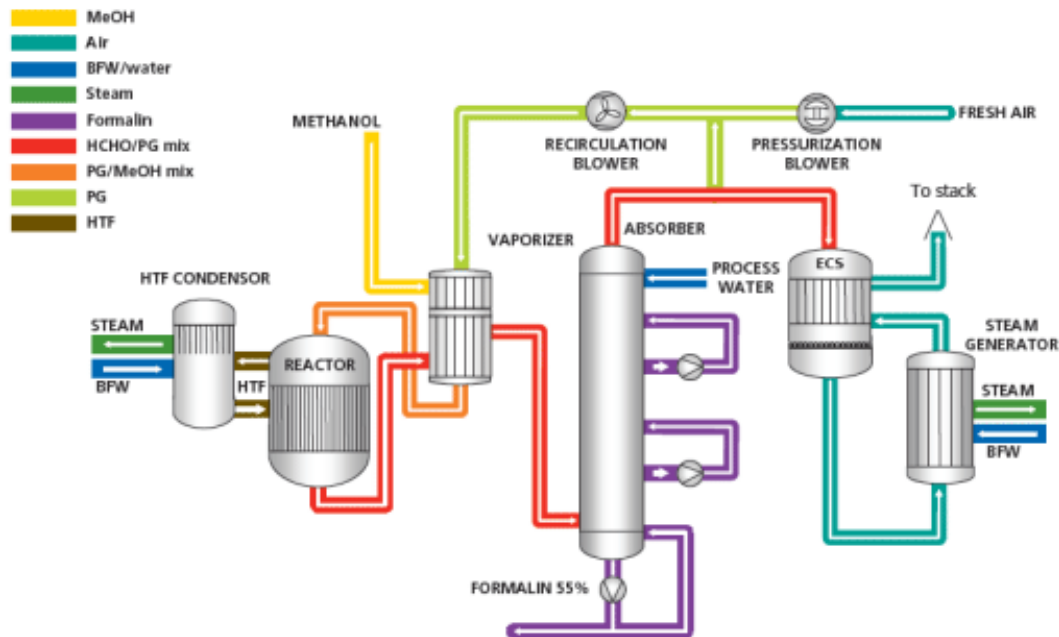
## Schemat węzła produkcyjnego w procesie syntezy formaldehydu na katalizatorze tlenkowym



1 – dmuchawa, 2 – reaktor, 3 – absorber, 4 – roztwór wodny, 5 – komora spalania lub dopalacz gazów odlotowych

# Proces Formox (obecnie Johnson Matthey, od 2013)

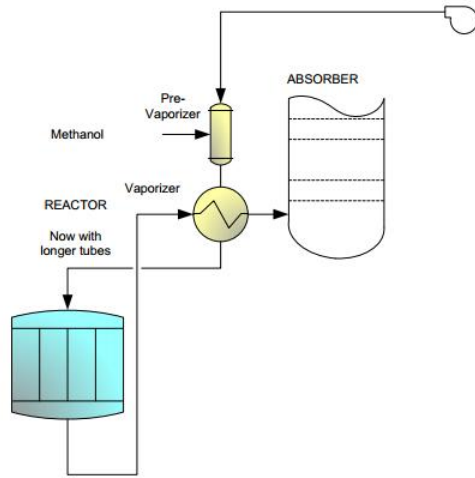
- ❑ Stosuje tlenek żelaza i molibdenu i/lub wanadu jako katalizator
- ❑ Reakcja metanolu z tlenem w 300-400°C



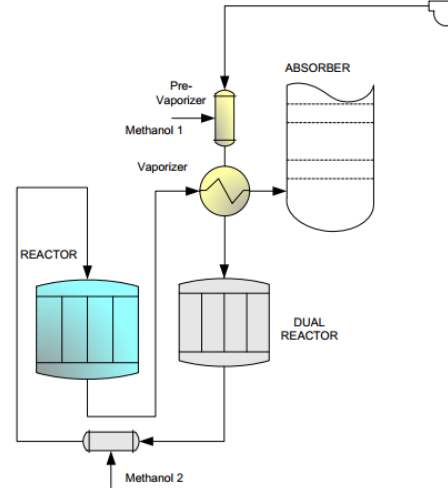
- ❑ Bardzo dobra wydajność
- ❑ Wysokie stężenie formaldehydu (powyżej 55%)
- ❑ Niska zawartość MeOH w produkcie
- ❑ Duża produkcja pary
- ❑ Wysoki poziom bezpieczeństwa
- ❑ Przyjazny dla środowiska
- ❑ Proste, niezawodne operacje
- ❑ Niski całkowity koszt operacyjny

**Typowa zdolność produkcyjna instalacji od 70 to 418 tys. ton rocznie (największa instalacja do 836 tys. ton formaldehydu).**

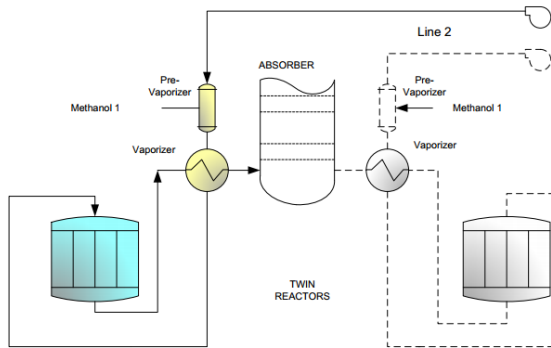
## FS: Formaldehyde Single line



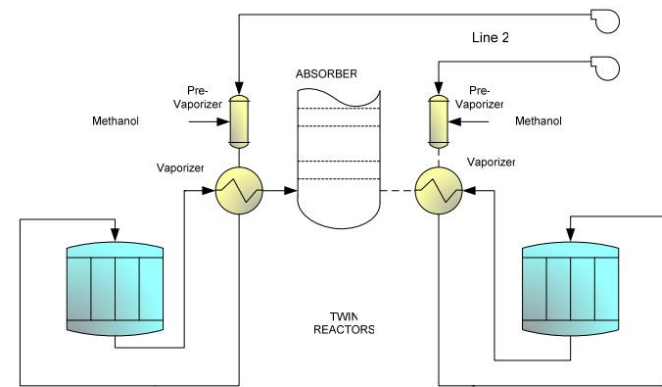
## FD: Formaldehyde Dual (series) line



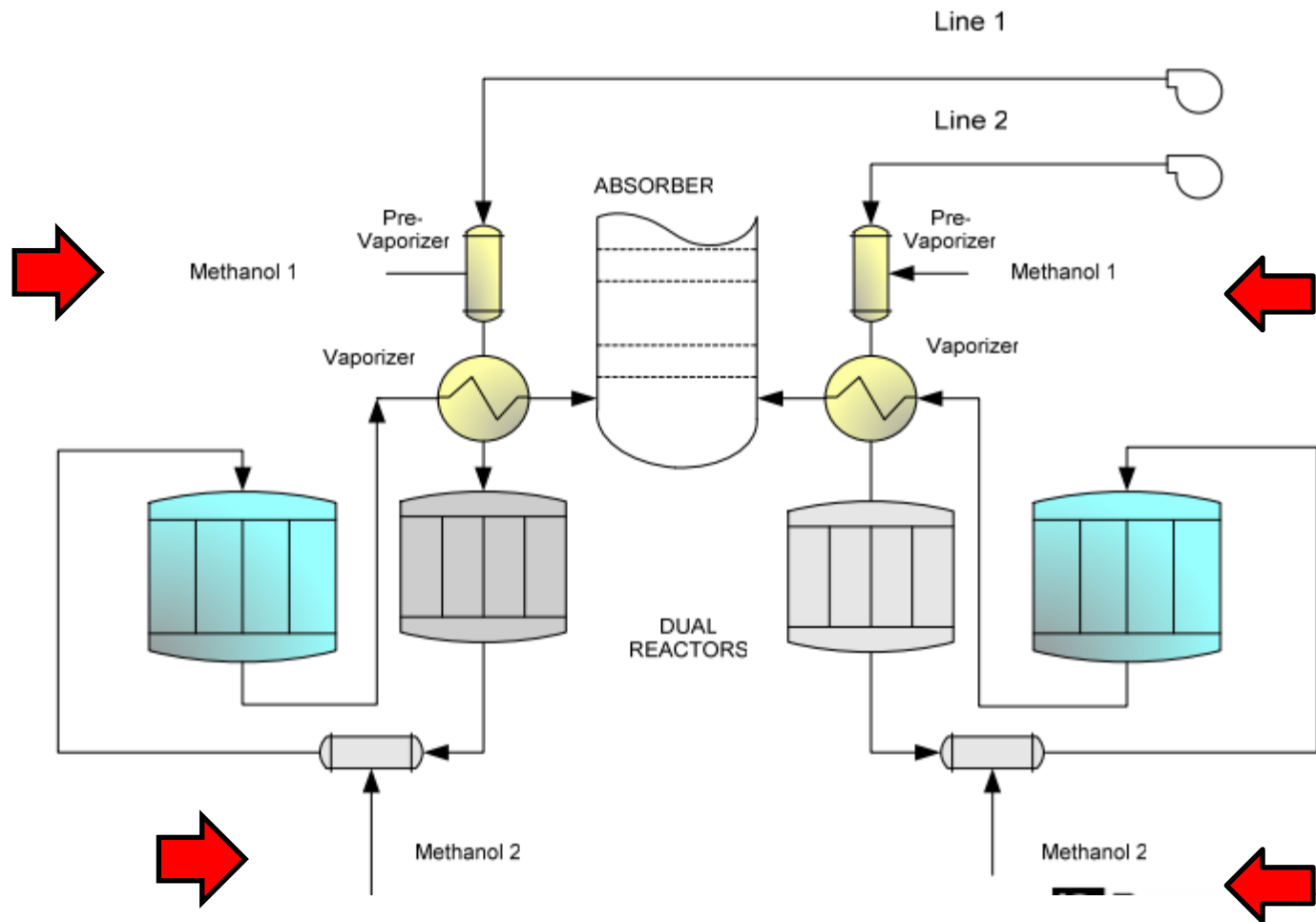
## FE: Formaldehyde Expandable



## FT: Formaldehyde Twin



# FTD: Formaldehyde Twin Dual



## Mozliwe warianty instalacji

Plant	Capacity	<b>Add Dual Reactor</b>	
FS1	70-160	<b>FD1</b>	<b>230</b>
FS2.5	125-300	<b>FD2.5</b>	<b>425</b>
FS3	150-360	<b>FD3</b>	<b>510</b>
FT2.5	250-600	<b>FTD2.5</b>	<b>850</b>
FT3	300-720	<b>FTD3</b>	<b>1020</b>

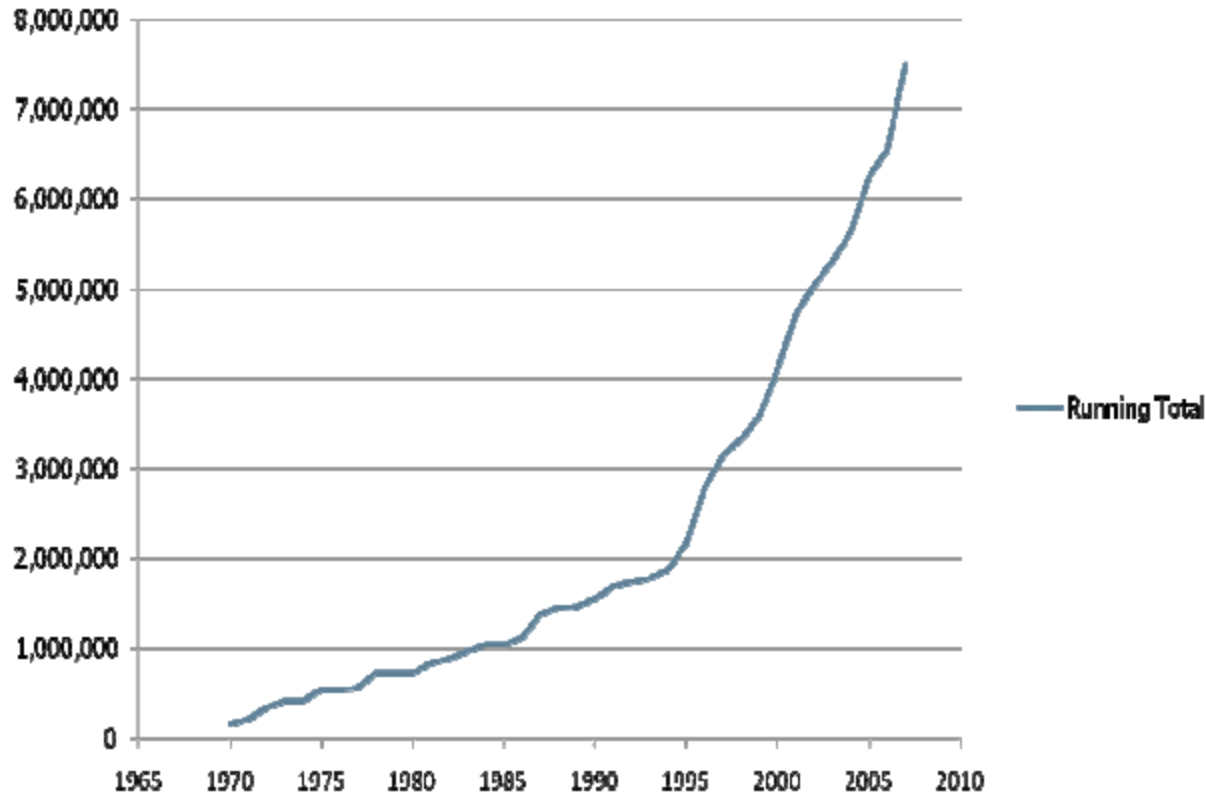
# More than 100 formaldehyde plants supplied worldwide



Perstorp Formox representative offices



## Capacity using the Perstorp Formox Process

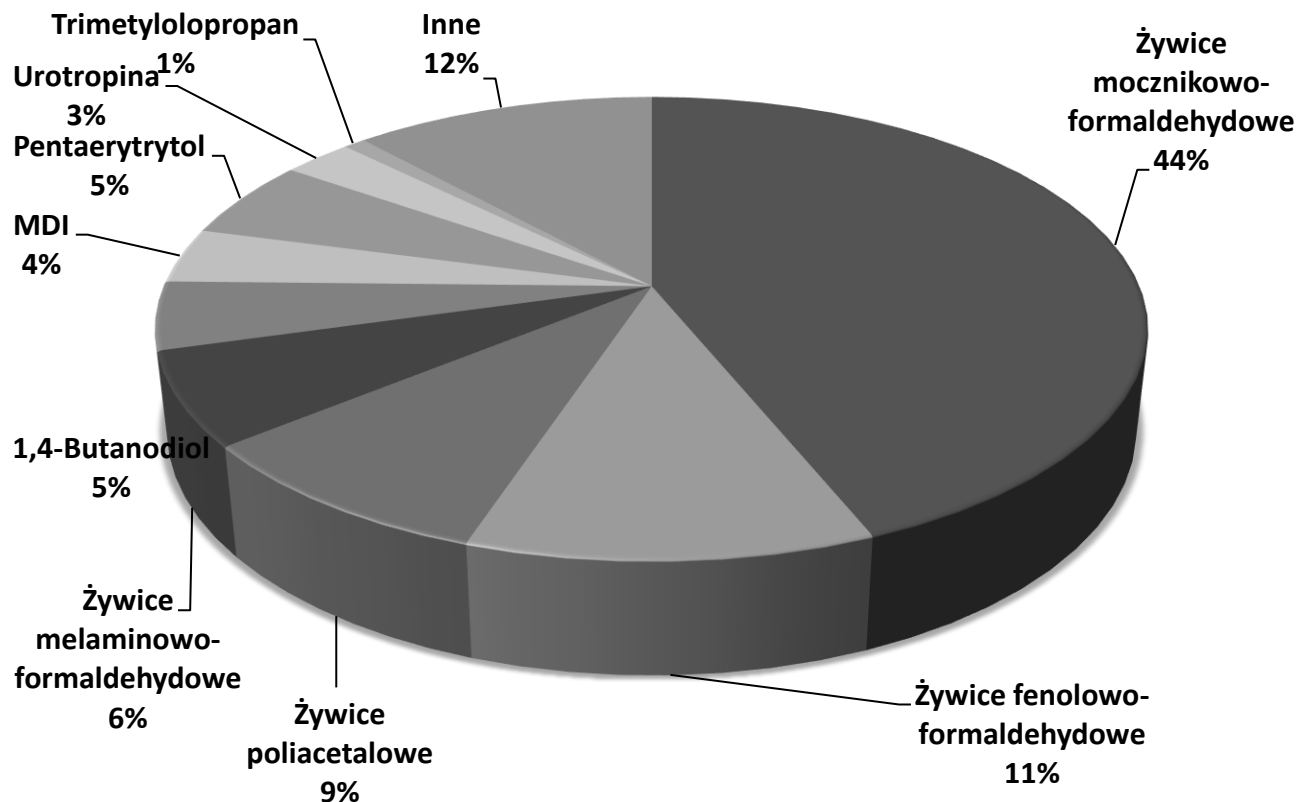


- 40-50 % of world capacity in last 15 years
- More than 100 plants supplied
- More than 150 customers supplied
- 70% of the oxide catalyst market

## PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE FORMALDEHYDU

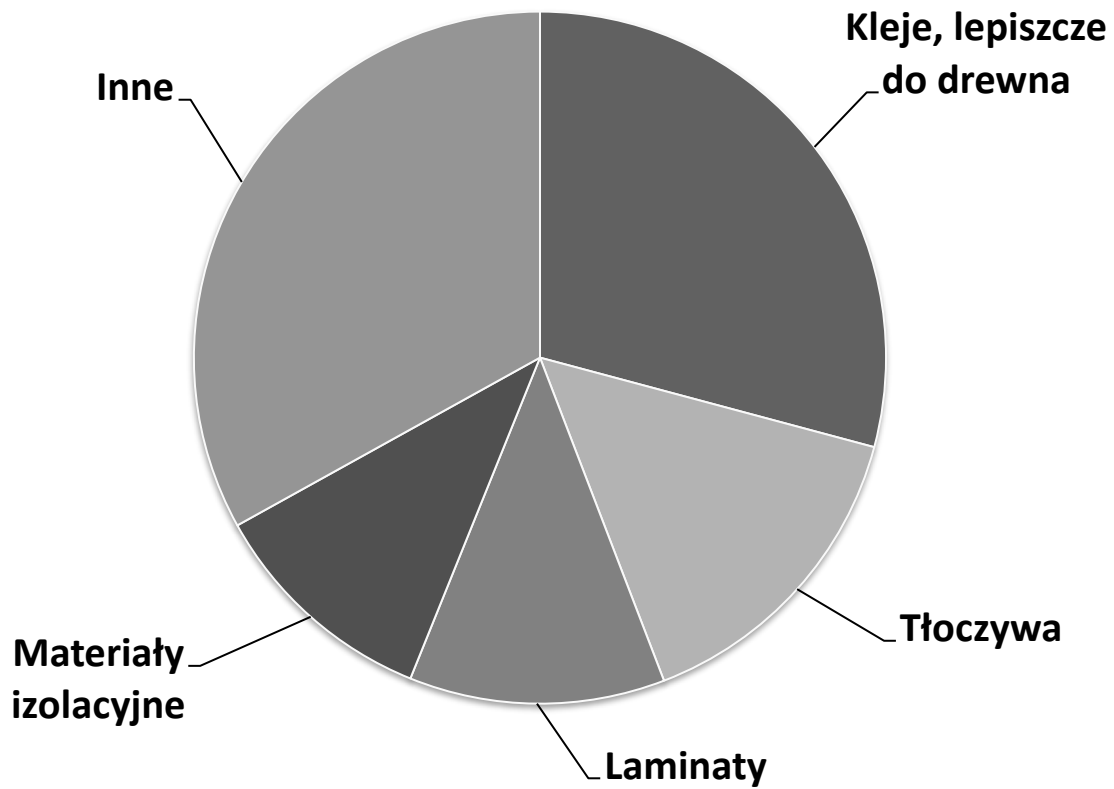
The global market for Formaldehyde estimated at 45.6 Million Metric Tons in the year 2020

(według <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/07/08/2059521/0/en/Global-Formaldehyde-Industry.html>)



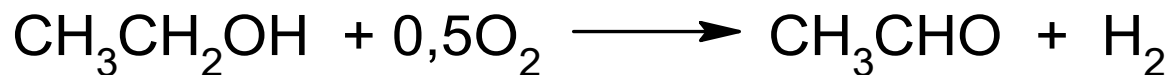
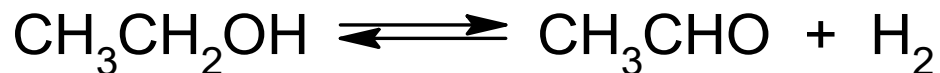
**Struktura zużycia formaldehydu w 2000 r**

W Polsce formalinę produkuje się w "Zakładach Azotowych" w Tarnowie, a także w ZCh LERG w Pustkowie.



**Światowa konsumpcja żywic fenolowo-formaldehydowych w 2004 r.**

## ALDEHYD OCTOWY Z ETANOLU

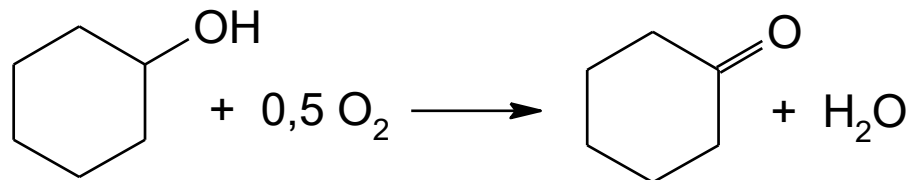


### Warianty

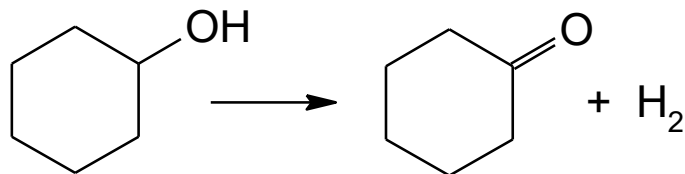
- katalizator - srebrowy osadzony na pumeksie,
  - temperatura - 400-450°C.
  - stopień konwersji ok. 65%,
  - selektywność - 80%
  - produkty uboczne (m.in. w kwas octowy, octan etylu itp.).
- 
- katalizatory tlenkowe w obecności powietrza rozcieńczonego parą wodną,
  - temperatura - 425-450°C.
  - konwersja etanolu - 80%,
  - selektywność zaledwie ok. 65%.

## Cykloheksanon z cykloheksanolu

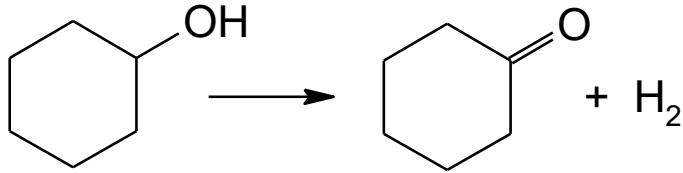
Poprzez utlenienie



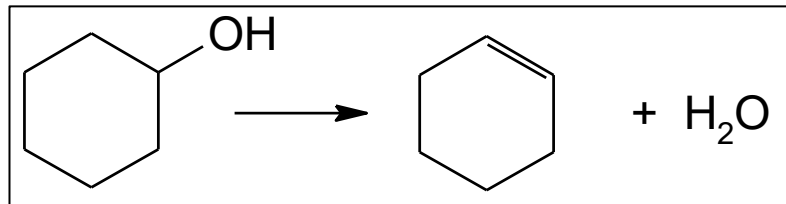
Poprzez odwodornienie



## Odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanolu:



- temperatura ok. 450°C,
- katalizator - ocynkowane żelazo lub stop Zn-Fe.
- reakcje uboczne:
  - dehydratacja cykloheksanolu z powstaniem cykloheksenu



- rozszczepienie z wydzielaniem węgla, wodoru i wody.

## Zastosowanie cykloheksanonu

- do kaprolaktamu,**
- jako rozpuszczalnik nitrocelulozy, żywic naturalnych i syntetycznych,
- przy produkcji celuloidu.