

Procesy hydrolizy, hydratacji i dehydratacji

Reakcje hydrolizy - procesy podstawienia lub wymiany podwójnej przebiegające pod wpływem wody lub zasad.

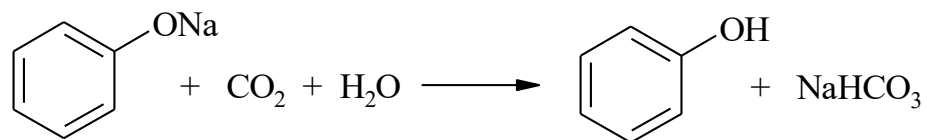
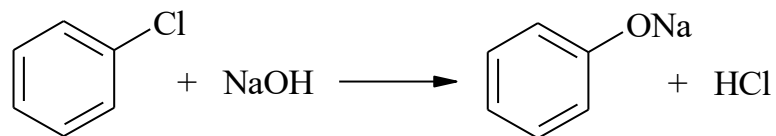
Reakcje hydratacji - przyłączenie wody do wiązań nienasyconych $C=C$, $C\equiv C$ lub $C\equiv N$ w nitylach itp.; niekiedy hydratacja jest odwracalna.

Proces odłączenia wody nazywa się **dehydratacją**; może być wewnątrz- i międzycząsteczkowa.

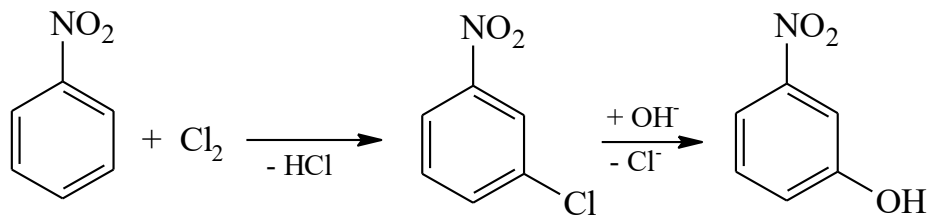
Wydzielenie wody zachodzi w wielu reakcjach, dlatego też termin dehydratacja używa się tylko w tych procesach, które nie mają innych bardziej określonych klasyfikacji.

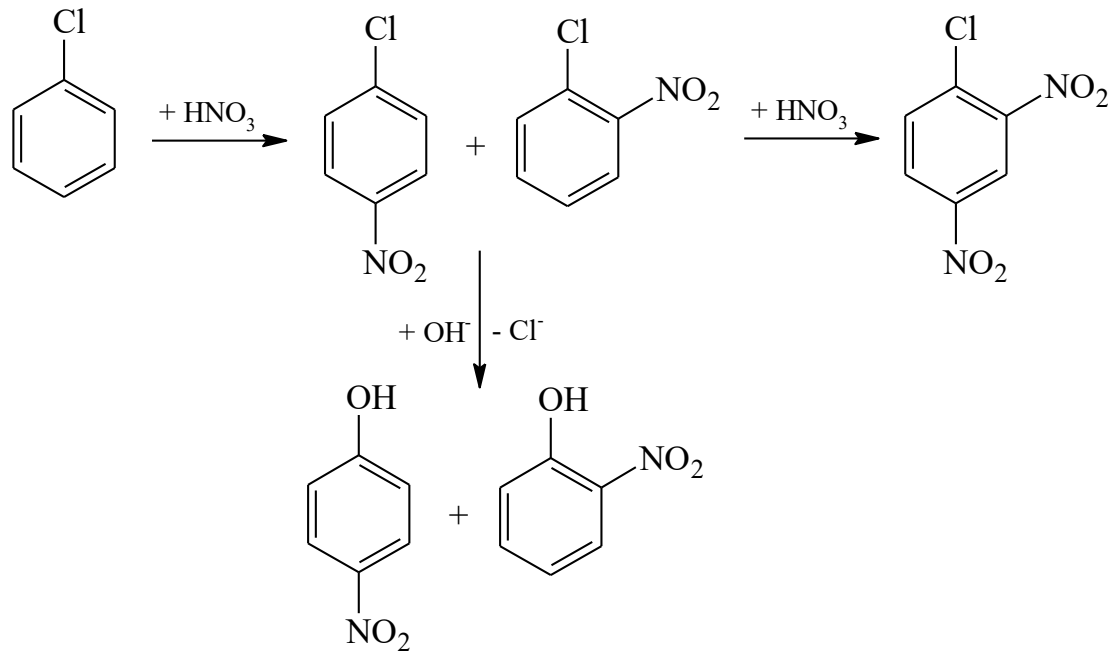
Przykłady hydrolizy

☐ fenol

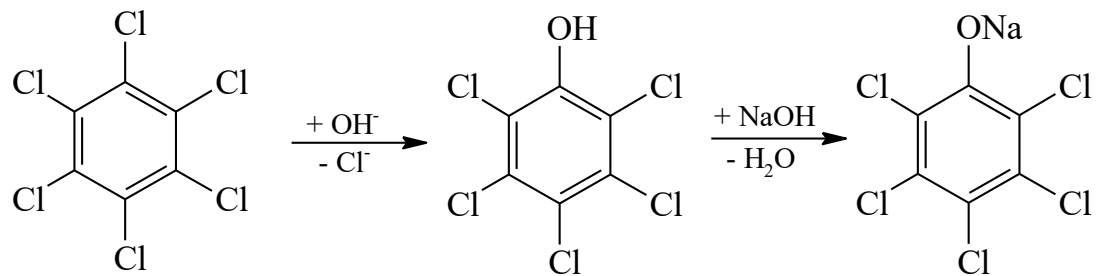


☐ pochodne fenoli, np. *m*-nitrofenol, *o*- i *p*-nitrofenole i 2,4-dinitrofenole

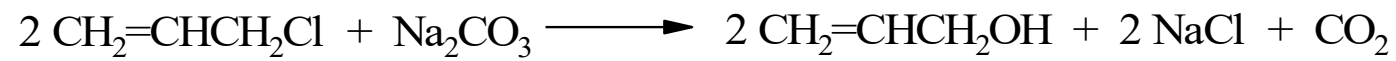




□ chlorofenole



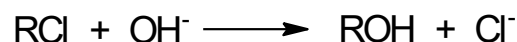
☐ alkohol allilowy



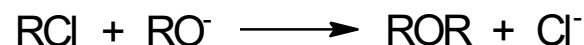
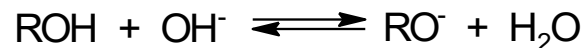
HYDROLIZA CHLOROWCOPOCHODNYCH

Halogenki alkilowe

zwykle używa się wodne roztwory zasad – NaOH, Ca(OH)₂ czy Na₂CO₃ – przy ich działaniu reakcja jest nieodwracalna.



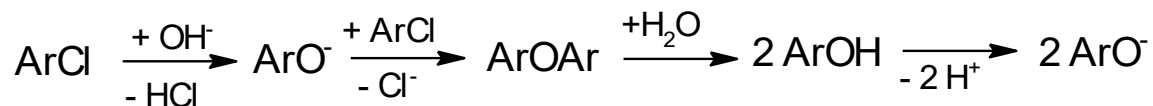
Przy hydrolizie zasadowej ubocznym produktem reakcji jest eter:



Duże obniżenie selektywności procesu przy hydrolizie silnymi zasadami, gdyż alkoholany są bardziej aktywne niż jon OH⁻.

Przy hydrolizie Na₂CO₃ reakcja z CO₃²⁻ daje tylko alkohol, a eter może tworzyć się tylko w reakcji z alkoholem lub alkoholaniem, tworzącym się z jonu OH⁻ - produktu hydrolizy Na₂CO₃ wodą.

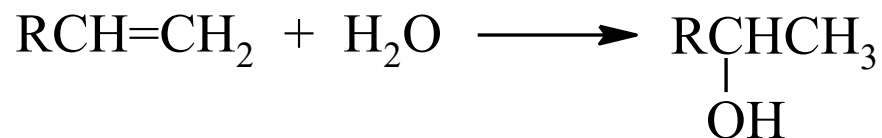
Hydroliza chlorków arylowych (**wymagana podwójna ilość zasady!!!**).



Warunki hydrolizy chlorowcopochodnych

- temperatura - od 120-125°C (hydroliza chlorku alkilowego) do **300-350°C** (**hydroliza chlorobenzenu**)
- ciśnienie od 0,5-1,0 do 10 MPa (konieczność utrzymania mieszaniny reakcyjnej w fazie ciekłej .
- czas reakcji zmienia się od kilku do 20-30 min.

Hydratacja olefin



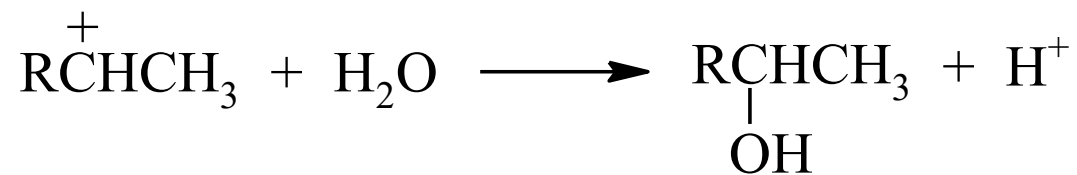
R - alkil lub H

Katalizatory – kwasy fosforowy, siarkowy, kwaśne żywice jonowymienne, heteropolikwasy.

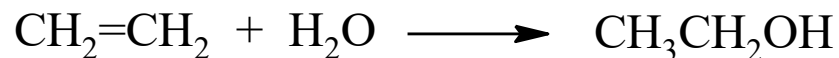
Alkohole otrzymywane w procesie hydratacji olefin:

- etanol,
- alk. izopropylowy,
- alk. *t*-butylowy,
- alk. sec-butylowy.

Hydratacja metodą bezpośrednią



ETANOL SYNTETYCZNY Z ETYLENU

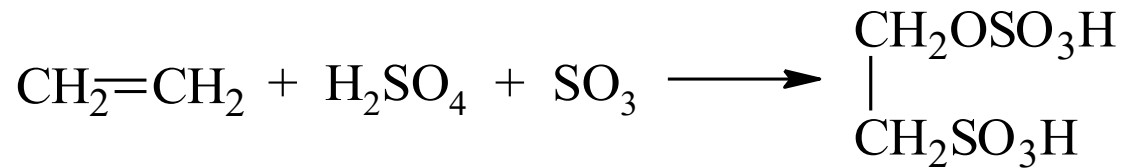


Metoda pośrednia

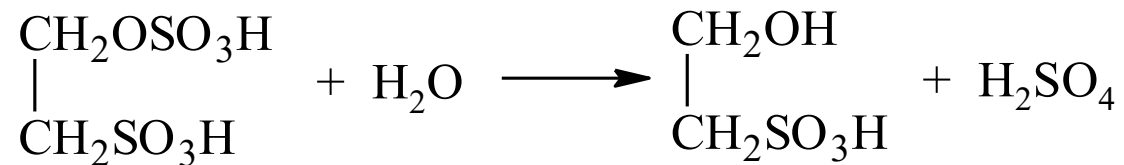
- surowiec węglowodorowy - frakcja etanowo-etylenowej, która zawiera 56-60% etylenu,
- 96-98% H_2SO_4 ,
- ciśnienie - ok. 2,5 MPa,
- temperatura - 70-75°C,
- Wydajność - 85%.

Produkty uboczne w metodzie pośredniej

kwas etionowy



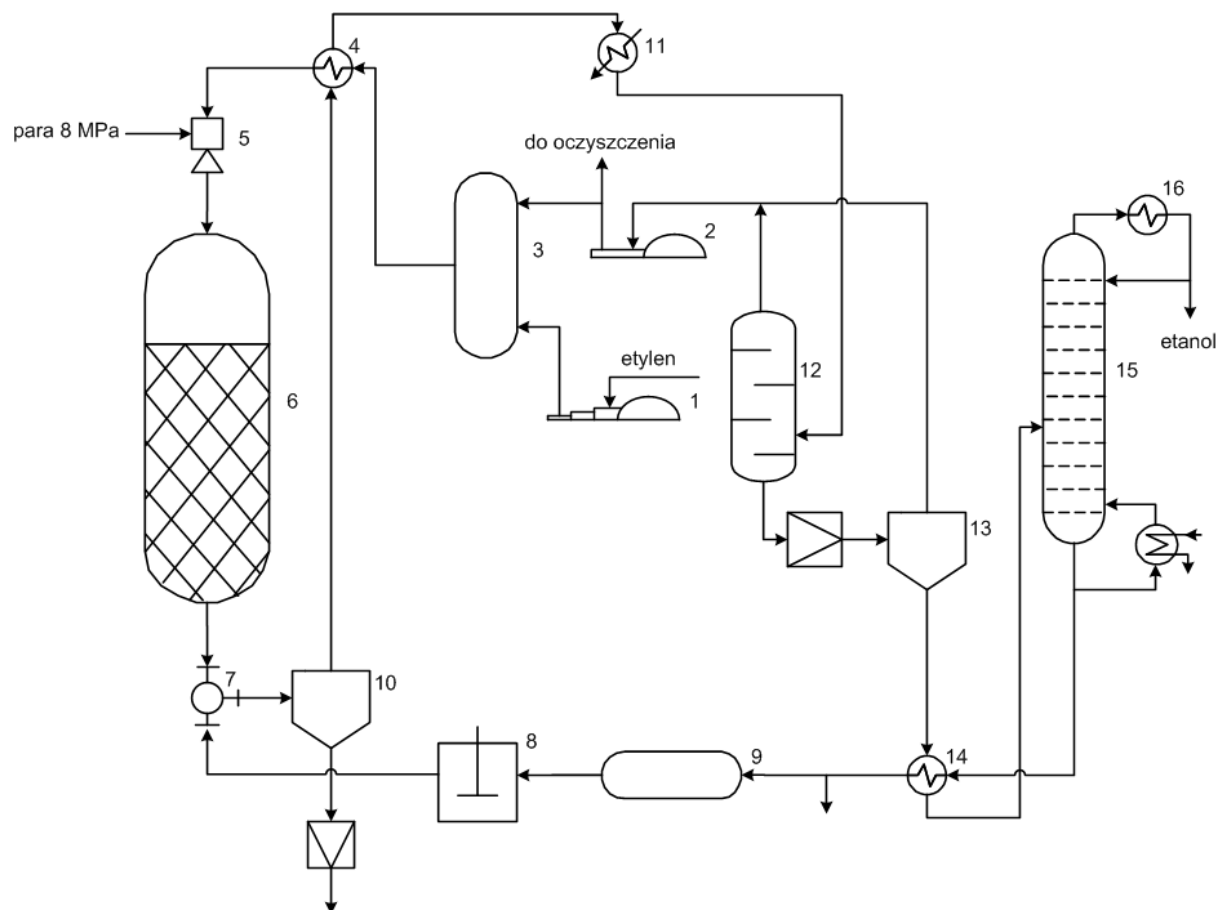
kwas izoetionowy



Metoda bezpośrednia

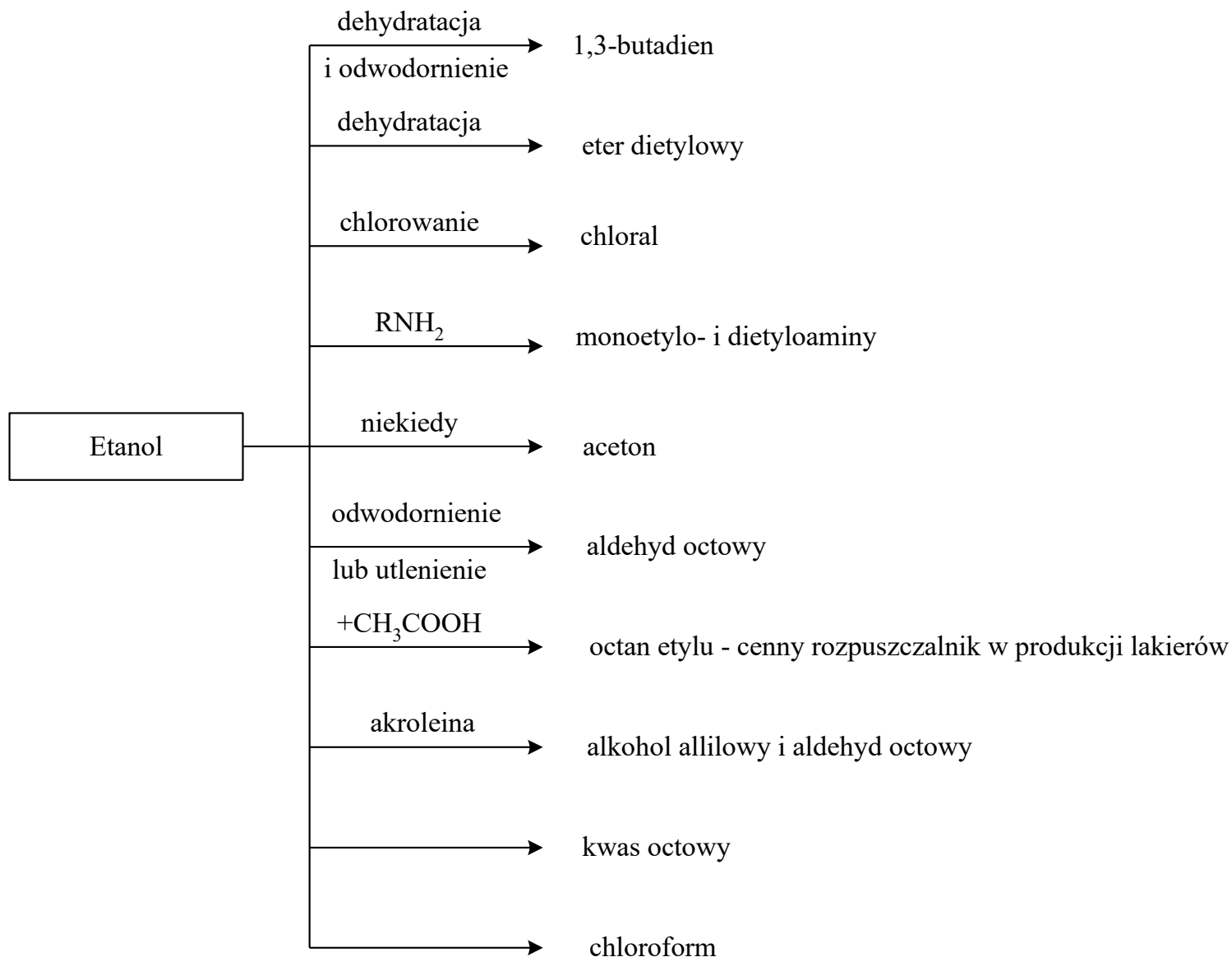
- ❑ surowiec węglowodorowy – czysty etylen (>98%),
- ❑ katalizator - kwas fosforowy na nośniku,
- ❑ temperatura - 265-300°C,
- ❑ ciśnienie - 7,5-8 MPa,
- ❑ molowy stosunek $H_2O:C_2H_4$ - 0,4-0,9,
- ❑ bardzo niski (4,5-5%) stopień przereagowania w jednym „przejściu” przez reaktor

Schemat instalacji produkującej etanol metodą bezpośredniej hydratacji etylenu



1 – sprężarka do świeżego etylenu, 2 – sprężarka do powrotnego etylenu, 3 – mieszalnik, 4 – wymiennik ciepła, 5 – injektor, 6 – reaktor, 7 – trójnik, 8 – pompa, 9 – zbiornik r-ru ługu, 10 – rozdzielacz, 11 – kondensator, 12 – rozdzielacz wysokiego ciśnienia, 13 – rozdzielacz niskiego ciśnienia, 14 – wymiennik ciepła, 15 – kolumna rektyfikacyjna, 16 – chłodnica-kondensator

Wybrane syntetyczne zastosowania etanolu

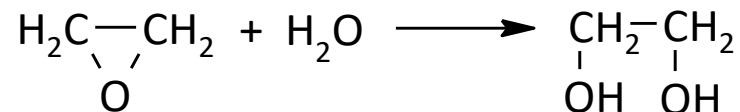


Inne przykłady hydratacji olefin:

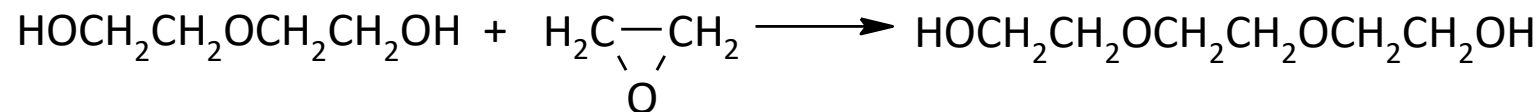
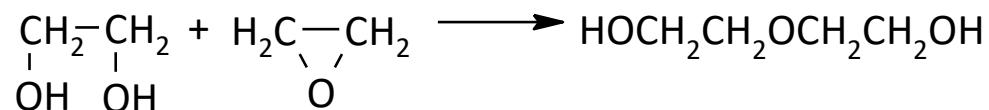
- ❑ Otrzymywanie alkoholu izopropylowego z propylenu
- ❑ Otrzymywanie alkoholu *tert*-butylowego z izobutenu
- ❑ Otrzymywanie 2-butanolu z n-butenów

Procesy te zachodzą w łagodniejszych warunkach w stosunku do hydratacji etylenu.

Hydratacja tlenku etylenu



Uboczne tworzenie polioli

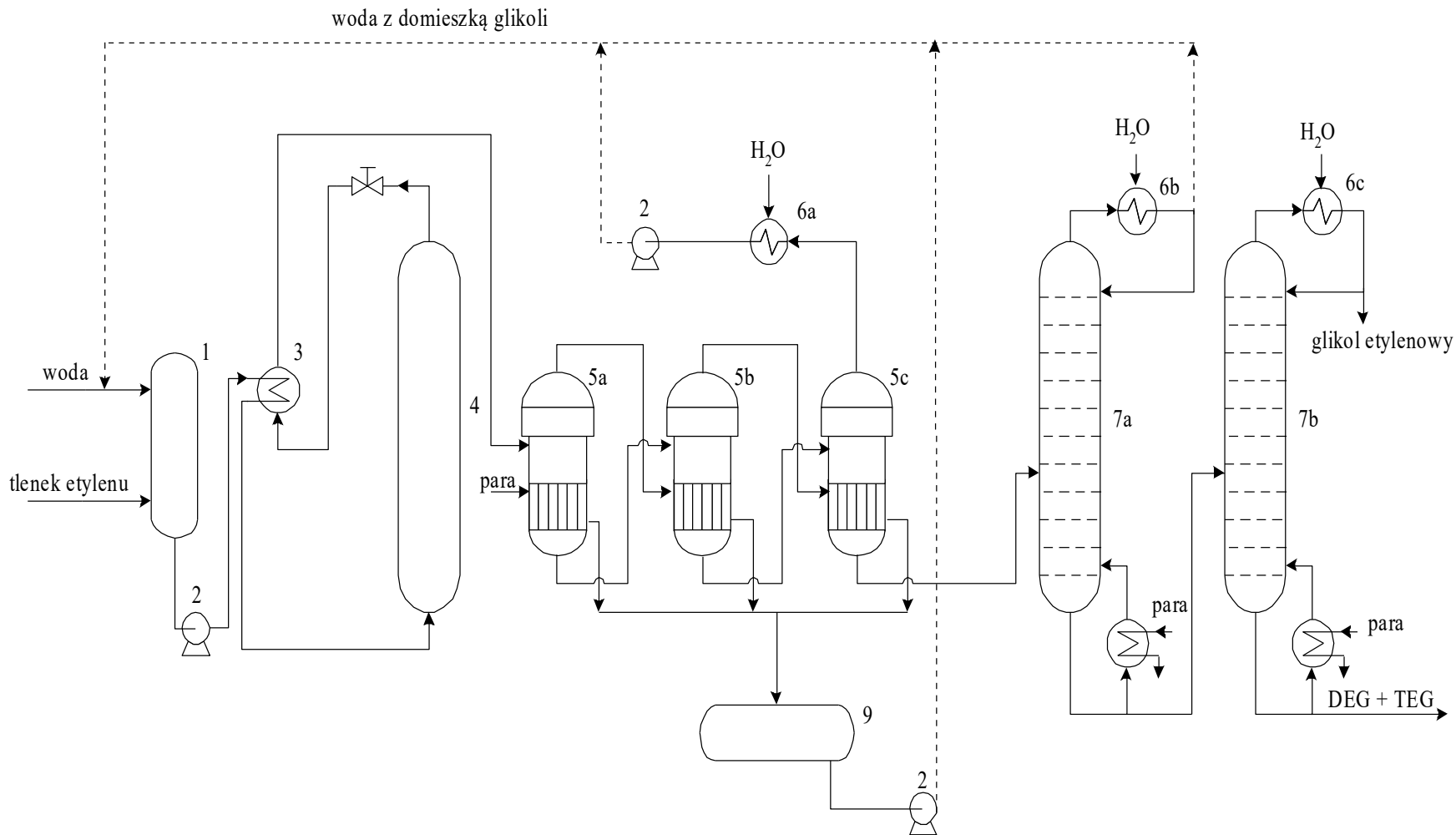


Typowe warunki hydratacji procesu:

- ❑ reaktor kolumnowy o wysokości ok. 10 m,
- ❑ proces w fazie ciekłej,
- ❑ 10-20-krotny molowy nadmiar wody,
- ❑ temperatura - 50-70°C, w obecności katalizatorów kwaśnych (H_2SO_4 , H_3PO_4 , kwas szczawiowy; ciśnienie bliskie atmosferycznego),

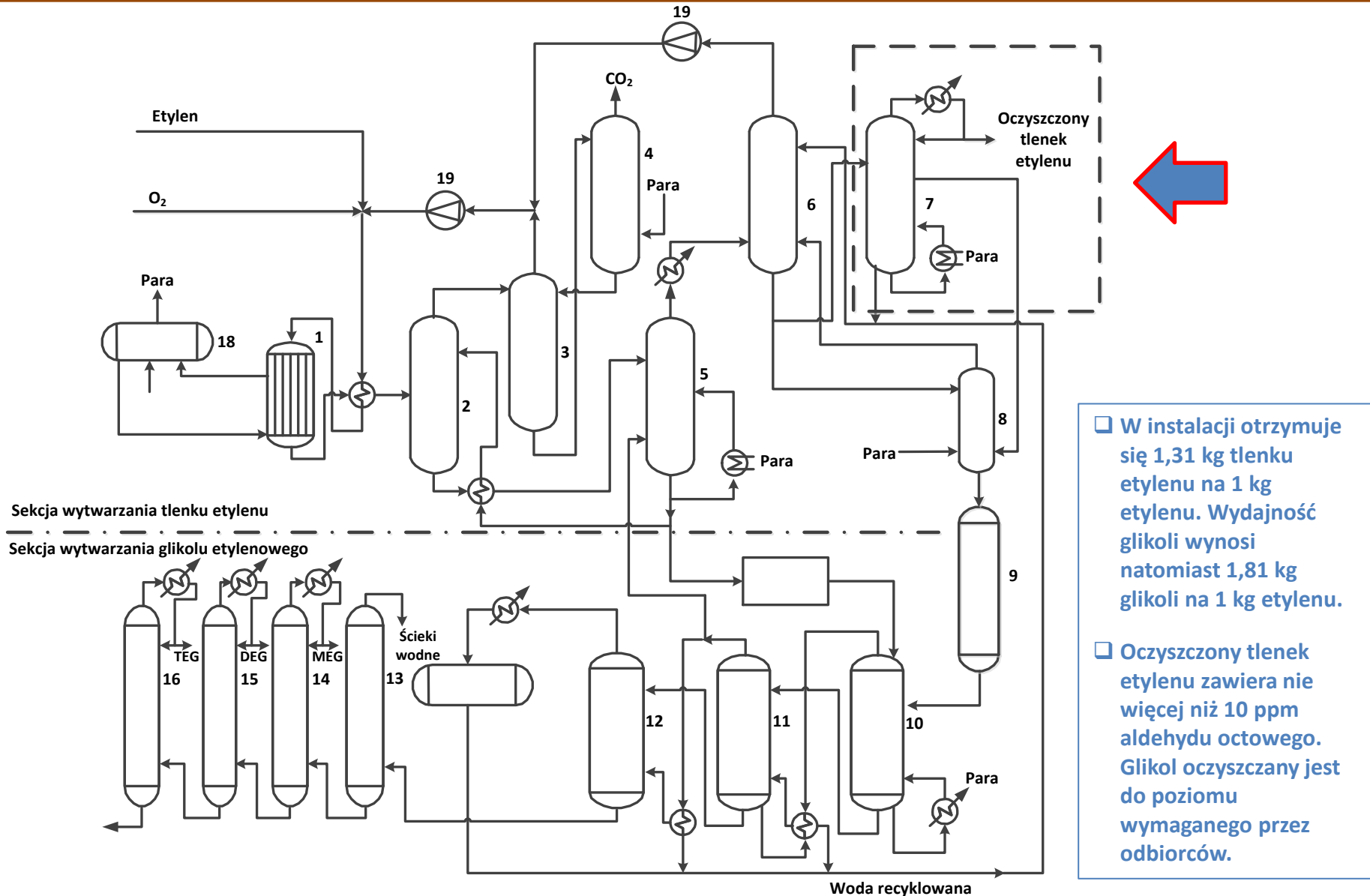
lub

- ❑ 140-230°C (bezkatalitycznie, pod ciśnieniem 2-4 MPa - wysokie ciśnienie jest konieczne aby utrzymać reagującą mieszaninę w fazie ciekłej).
- ❑ wodny roztwór surowego glikolu zawiera ok. 12% glikolu monoetylenowego oraz ok. 2% DEG i TEG; zateża się go w wyparkach do ok. 70% i poddaje destylacji frakcjonowanej w szeregu kolumn próżniowych; czystość wymagana dla poliestrów - 99,9% wag.,
- ❑ selektywność do monoglikolu etylenowego tylko ok. 90%; ubocznie powstaje ok. 9% diglikolu, 1% triglikolu i wyższych glikoli etylenowych. Łączna wydajność glikoli wynosi 95-96%.



Schemat instalacji produkującej glikol etylenowy z tlenku etylenu.

1 - mieszalnik, 2 - pompy, 3 - wymiennik ciepła, 4 - kolumnowy reaktor hydratacji, 5 - wyparki, 6 - chłodnice wodne, 7 - próżniowe kolumny rektyfikacyjne, 8 - kotły parowe, 9 - zbiornik skroplin wodnych zawierających nieco glikoli, DEG - glikol dietylenowy, TEG - glikol trietylenowy



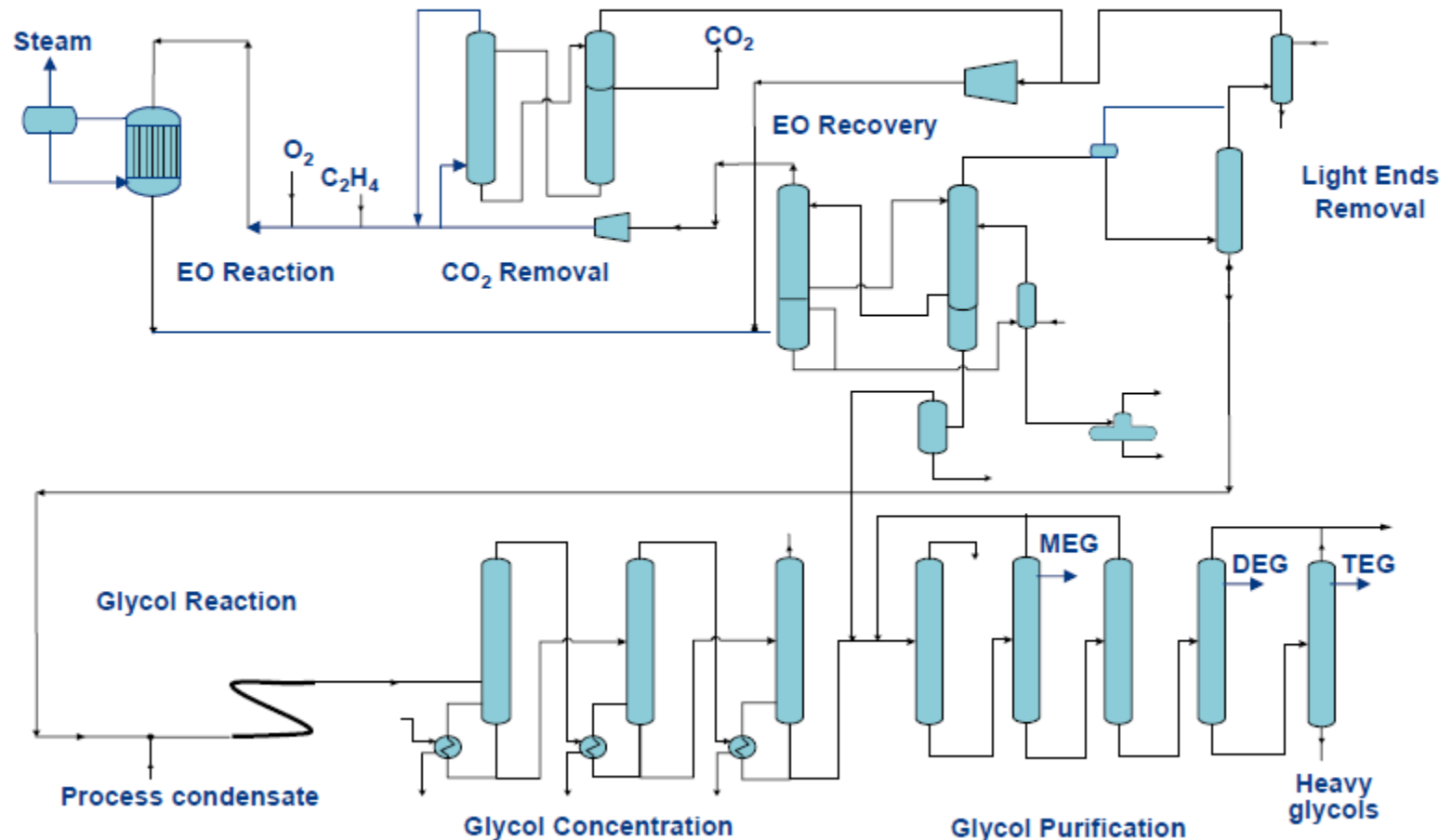
- W instalacji otrzymuje się 1,31 kg tlenku etylenu na 1 kg etylenu. Wydajność glikoli wynosi natomiast 1,81 kg glikoli na 1 kg etylenu.
- Oczyszczony tlenek etylenu zawiera nie więcej niż 10 ppm aldehydu octowego. Glikol oczyszczany jest do poziomu wymaganego przez odbiorców.

Schemat zintegrowanej instalacji produkującej glikol etylenowy z etylenu.
 1 – reaktor utleniania, 2 – absorber tlenku etylenu, 3 – absorber dwutlenku węgla, 4 – desorber dwutlenku węgla, 5 – kolumna odpędowa tlenku etylenu, 6 – kolumna zateżnienia roztworu tlenku etylenu, 7 – kolumna rektyfikacyjna, 8 – mieszalnik, 9 – reaktor syntezy glikolu, 10-12 – układ wyparek do usuwania wody z glikoli, 13-16 – kolumny rektyfikacyjne, 17 – zbiornik pośredni na wodę, 18 – generator pary, 19 – kompresory,
 MEG, DEG, TEG – to odpowiednio: glikol mono, di- i trietylenowy

Dow Technology Licensing - METEOR™ Ethylene Oxide/Glycol Process Technology

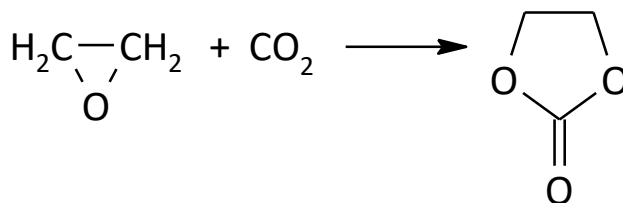
<http://www.dow.com/licensing/offer/meteor.htm>

Shell MASTER Process

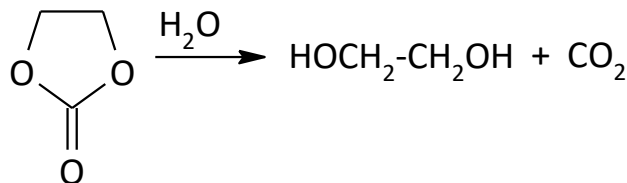


Z tlenku etylenu – poprzez węglan etylenu

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.



Katalizator – chlorek fosfoniowy



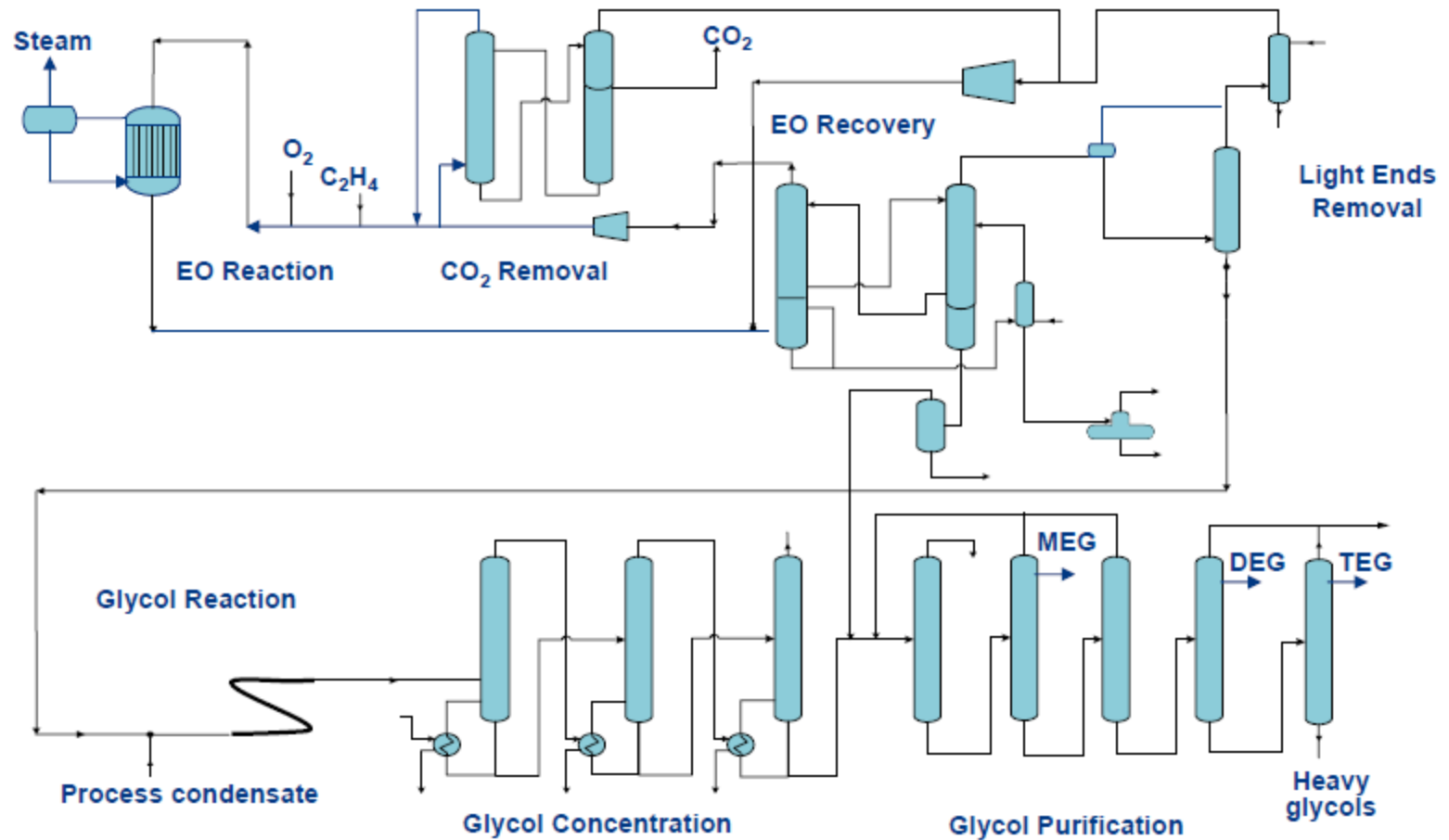
W 2009 r. firma *Shell* uruchomiła w Jurong Island w Singapurze nową instalację do produkcji glikolu etylenowego, wg procesu *Omega (Only MEG Advanced)*, o zdolności produkcyjnej 750 tys. t/r (jedna z największych instalacji na świecie).

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

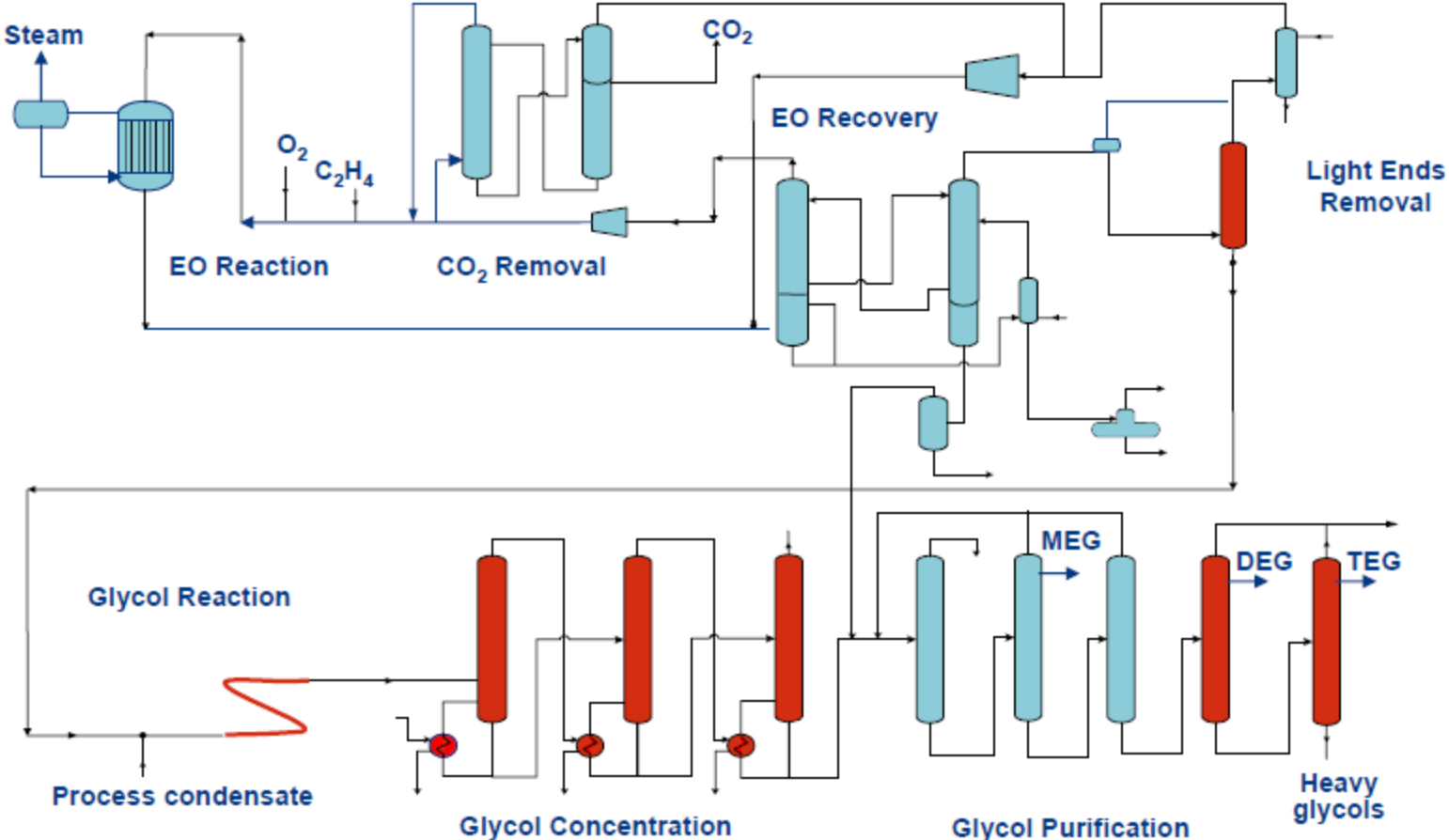
Proces *Omega*

- ❑ katalityczna hydroliza węglanu etylenu do monoglikolu etylenowego z równoczesnym wydzieleniem CO₂.
- ❑ zastosowanie katalizatora fosfinowego zwiększa wydajność MEG.
- ❑ niższa temperatura hydrolizy i prostsza konstrukcja reaktora.
- ❑ selektywność glikolu etylenowego w procesie *Omega* 99,3-99,5% (w procesie konwencjonalnym – 90%).
- ❑ Praktycznie nie obserwuje się tworzenia wyższych glikoli, mimo że stosunek wody do tlenku etylenu w procesie *Mitsubishi* jest równy 1 (przy, np., 22 nadmiarze wody w procesie klasycznym).
- ❑ ilość MEG na 1 tonę etylenu wynosi 1,95 t (przy 1,53-1,7 t w procesie konwencjonalnym)
- ❑ mniejsza ilość wód ściekowych (o 30%), oraz mniejsze zużycie pary (o 20%).

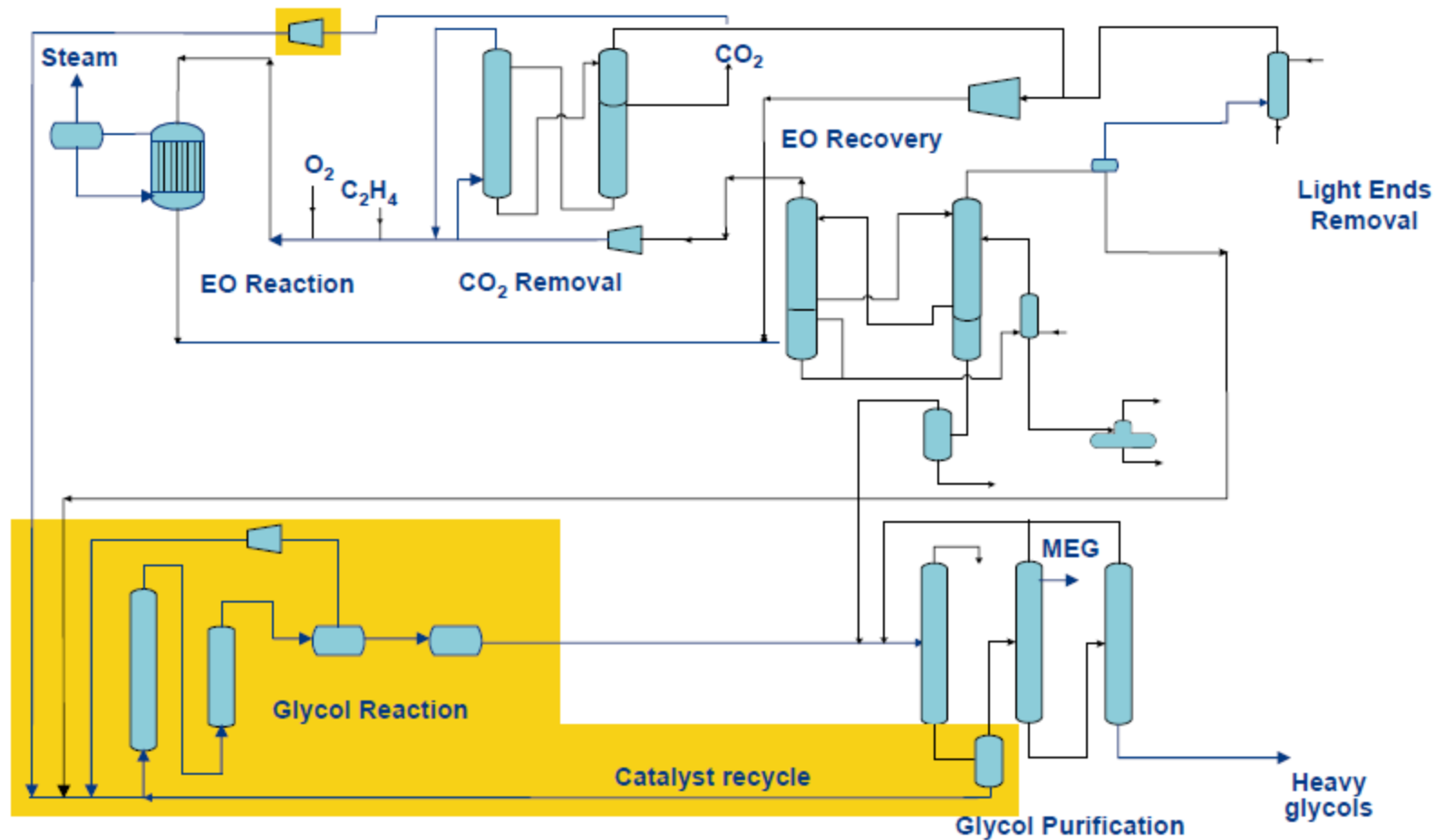
Shell MASTER Process



Sections Changed in Shell OMEGA



Shell OMEGA Process



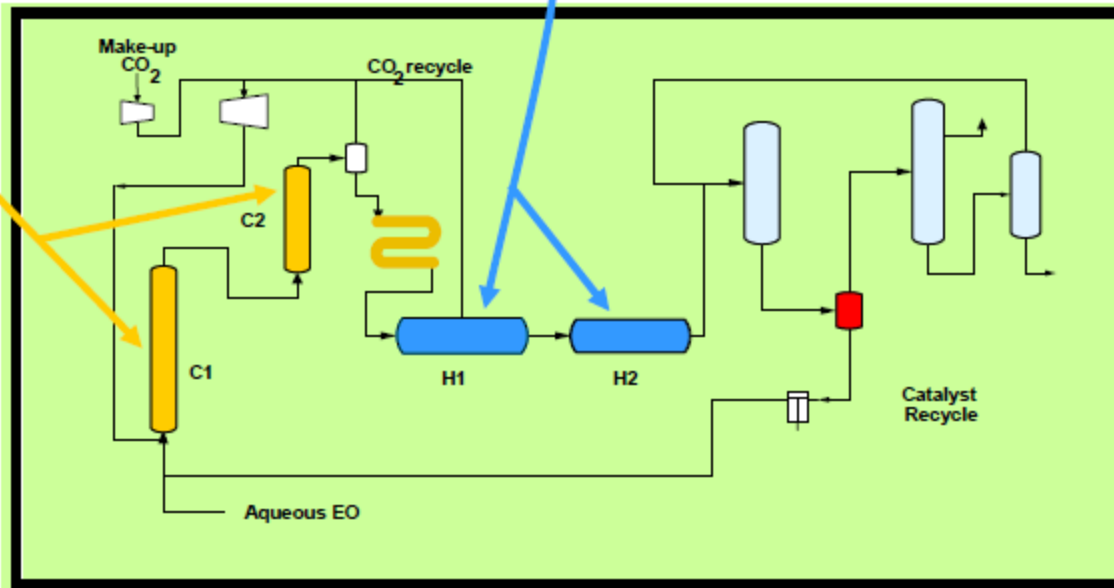
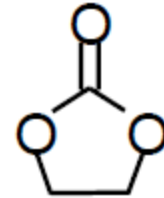
Shell OMEGA Chemistry



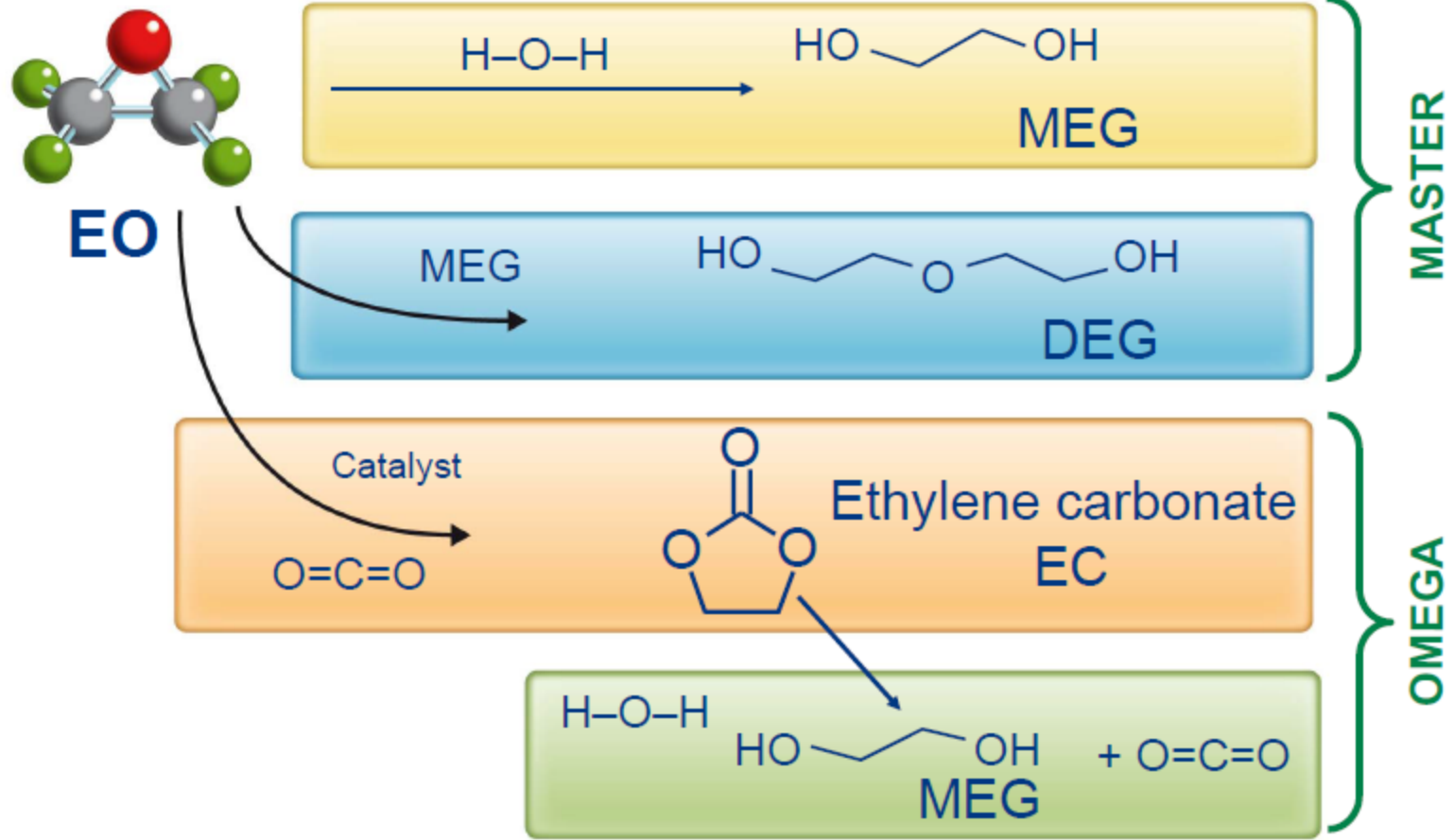
& CO_2 byproduct from EO reaction



EC: Ethylene Carbonate



MEG Chemistry



Shell OMEGA Process: Advantages

Lower capital investment
cost of 10%
(at equal MEG capacity)

No DEG/TEG purification,
storage & handling
required

20% lower steam
consumption

30% less wastewater
produced

First OMEGA Plant in Operation





"The new unit has provided additional capacity and helped us to meet demand and grow our business. Shell Global Solutions has well-developed distillation technology and an outstanding track record of designing and modifying facilities. We have benefited from this expertise in the successful start-up of the Dalian project."

Mr Ma Qiang, head of Dalian New Expansion Division, PetroChina Dalian Petrochemical Company

PROOF POINT – LOTTE

The first plant to start up the new Shell OMEGA (Only MonoEthylene Glycol Advantage) process was Lotte Daesan Petrochemical Corporation's chemical manufacturing facility in Korea.

The Shell OMEGA process is based on catalytic conversion of EO to monoethylene glycol (MEG) instead of the traditional thermal method. As in the conventional Shell MASTER process, ethylene first reacts with oxygen to form EO using a high-selectivity catalyst from CRI Catalyst Company. The EO then catalytically reacts to MEG without producing the usual heavy glycol by-products – a major benefit. Some of the other advantages for licensees include lower capital investment costs, 20% lower steam consumption at equal EO reaction selectivity and 30% less waste water produced.

The Lotte plant start-up was successful, and the contractual design guarantees for capacity, product quality and process yields were achieved within a week of start-up. The entire project was executed in 29 months.

The second plant to license the Shell OMEGA (Only Mono-Ethylene Glycol Advantage) process successfully started up in Saudi Arabia earlier this year.

The 600 kt per year MEG plant owned by Petro Rabigh came onstream in April 2009, and follows the start-up of Lotte Daesan's OMEGA plant in Korea in 2008.

The Petro Rabigh MEG plant forms part of a new state-of-the-art integrated refining and petrochemical complex at the Red Sea town of Rabigh, north of Jeddah. It provided a different challenge for the OMEGA start up support team led by Arthur Rots, Shell Global Solutions Design Group Leader for Ethylene Oxide/MEG.

"Initially, the plant was run without methane, one of the key ancillary chemicals required to achieve maximum process selectivity," explains Rots.

"The on-site methane was not available in the early stages of the start up as it was dependent on the completion of other parts of the complex, and so was substituted with nitrogen.

"The plant was still able to achieve full loading, however, and once the on-site methane became available we were able to complete the start up process,

Rots says that even with the challenge of working within such a massive construction project, which at its peak had a workforce of 40,000, the full start up was completed without any major issues and the OMEGA plant comfortably exceeded its design capacity and specification.

"The MEG quality was excellent and the average plant loading around 108% - more than the guaranteed performance level. This reconfirms the strength of the Shell OMEGA design and the excellent job Petro Rabigh had done in its preparations."

Shigeo Niimi, Petro Rabigh's MEG Plant Section Head, adds: "The fast and smooth start up of the MEG plant reflects the close co-operation

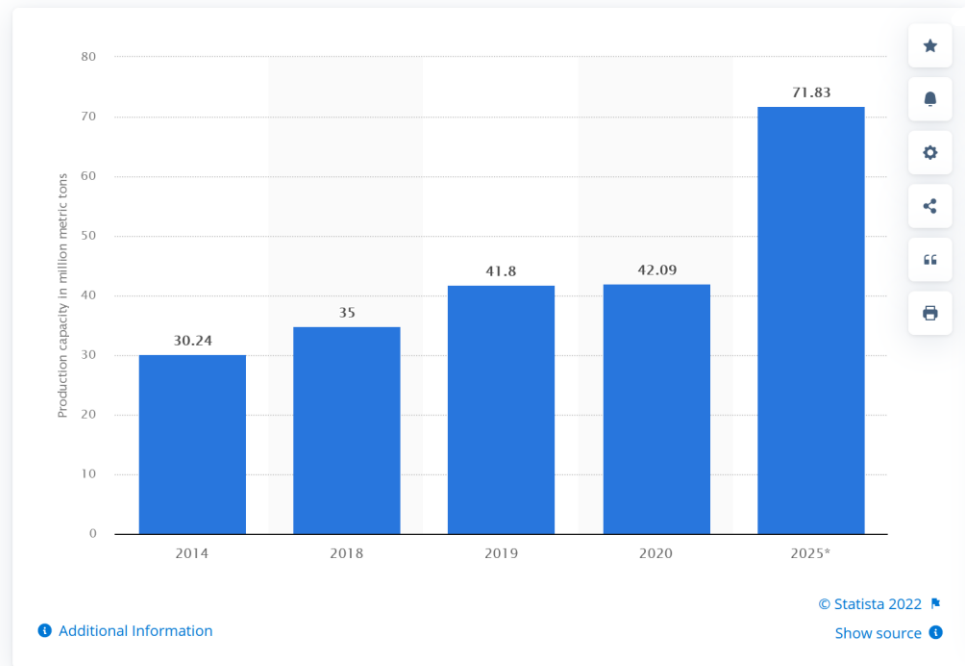
FIGURE 2. PLANTS USING SHELL OMEGA TECHNOLOGY			
Company	Location	Capacity (1,000 ton/yr)	Start-up year
Lotte Chemical	Daesan, South Korea	400	2008
Petro Rabigh	Rabigh, Saudi Arabia	600	2009
Shell	Jurong Island, Singapore	750	2009

<http://www.chemengonline.com/ethylene-glycol-production/?printmode=1>

Produkcja i zastosowanie glikolu etylenowego

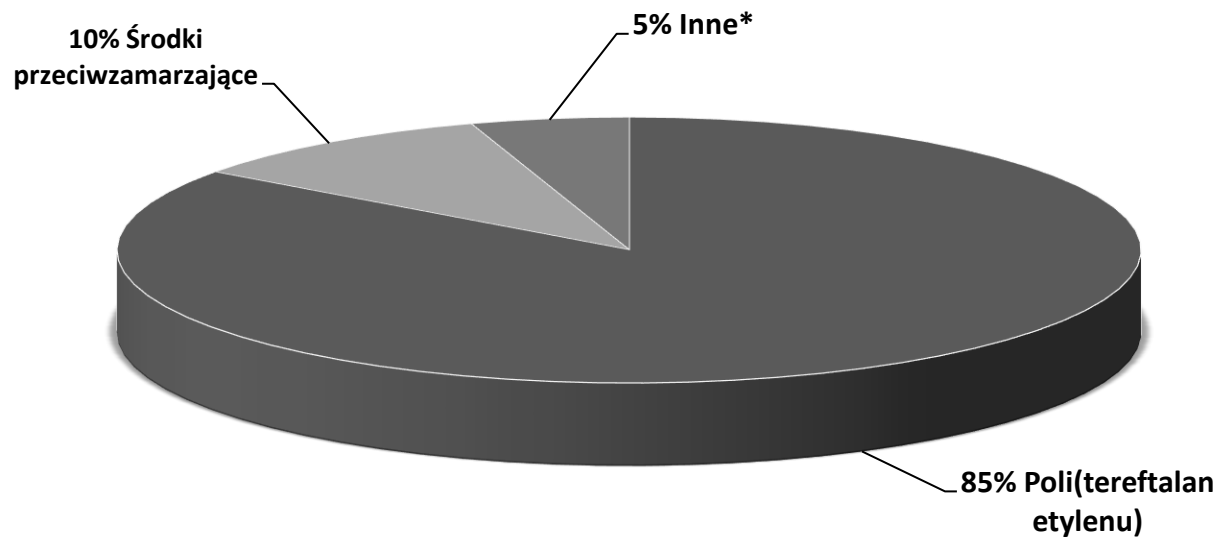
Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2025

(in million metric tons)



<https://www.statista.com/statistics/1067418/global-ethylene-glycol-production-capacity/>

Produkcja i zastosowanie glikolu etylenowego



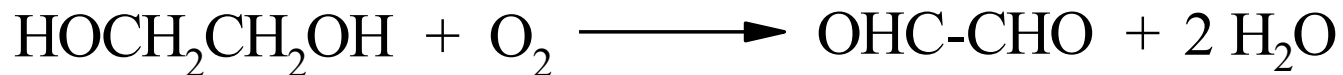
* nienasycone żywice poliestrowe, ciecze hydrauliczne, środki powierzchniowo-czynne

Struktura zastosowania glikolu etylenowego na świecie w 2009 r.

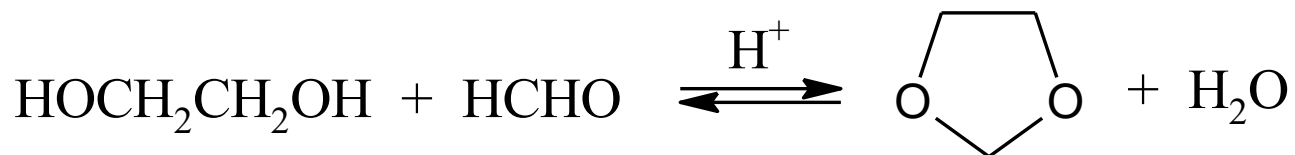
Inne zastosowania glikolu etylenowego

- jako płyn hamulcowy,
- zmiękczacze,
- środek ślizgowy (zwilżacze, smary),
- plastyfikatory,
- rozpuszczalnik (pod tym względem zbliżony jest do alkoholu etylowego), dobrze rozpuszczającym estry, żywice, barwniki itp.
- w produkcji kosmetyków, w przeróbce skór i futer, jako środek utrzymujący elastyczność i miękkość skóry w czasie obróbki,
- przy wykańczaniu i barwieniu wyrobów włókienniczych,
- do nawilgacania tytoniu.
- do produkcji plasteliny i atramentów.

Gliksal



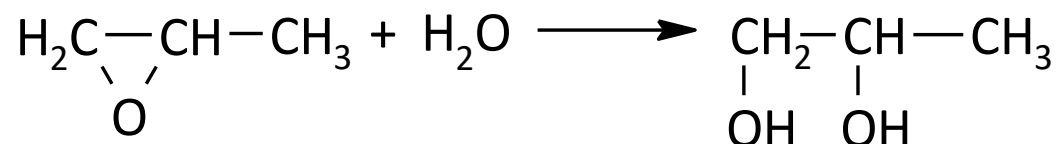
Dioksolan (1,3-dioksocyklopentan) – monomer oraz rozpuszczalnik o właściwościach podobnych do THF (do poli(chlorku winylu)),



1,4-Dioksan

Glikol dietylenowy

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

Produkcja i zastosowanie glikolu propylenowego

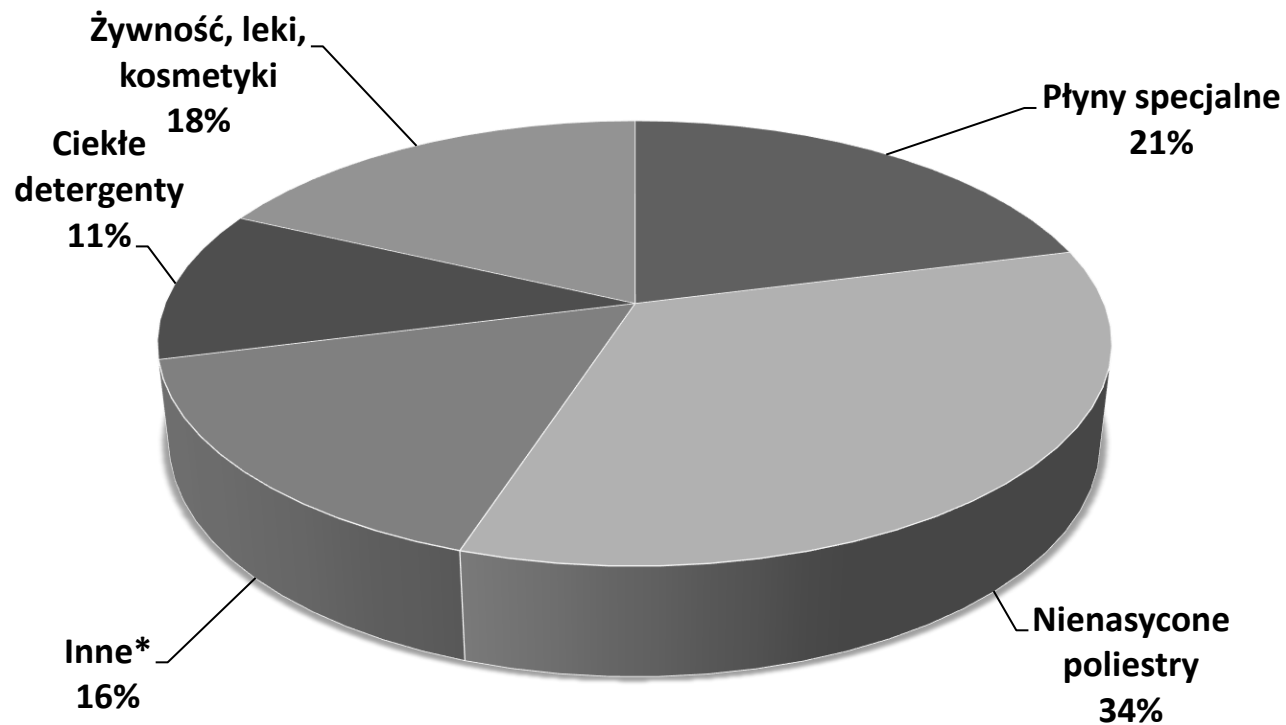
Propylene Glycol demand stood at around 1.88 million tonnes as of 2021 and is expected to reach around 3.81 million tonnes by 2035.

<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjT1Kan65v4AhVki8MKHYKNCRkQFn0ECCgQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.chemanalyst.com%2Findustry-report%2Fpropylene-glycol-market-87&usg=AOvVaw1tLDywC--WzTpHJFzZDXwG>

Glikol monopropylenowy:

- nienasycone żywice poliestrowe,
- żywice alkidowe
- ciekłe detergenty.
- jako środek przeciwzamarzający,
- płyn hamulcowy.

Zapotrzebowanie światowe na glikol propylenowy w 2006 r.



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

Zastosowanie glikolu propylenowego

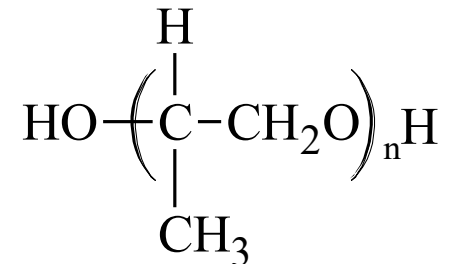
Glikol dipropylenowy:

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

Glikol tripropylenowy:

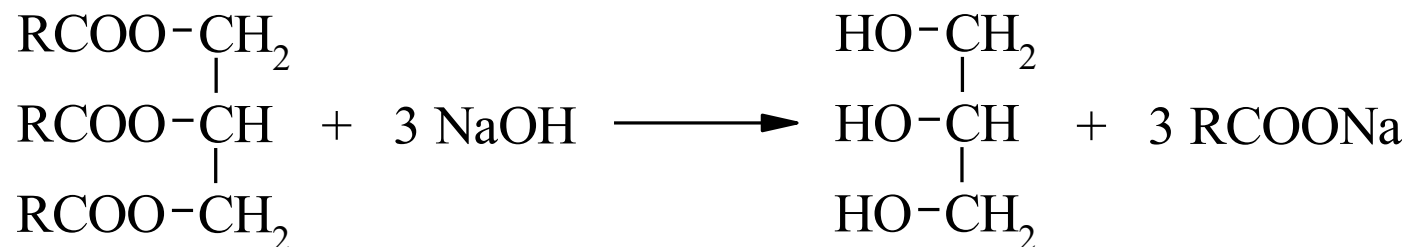
- poliuretany,
- akrylan glikolu tripropylenowego,
- rozpuszczalnik,
- plastyfikatorów.

Glikole polipropylenowe – do poliuretanów
i środków powierzchniowo-czynnych

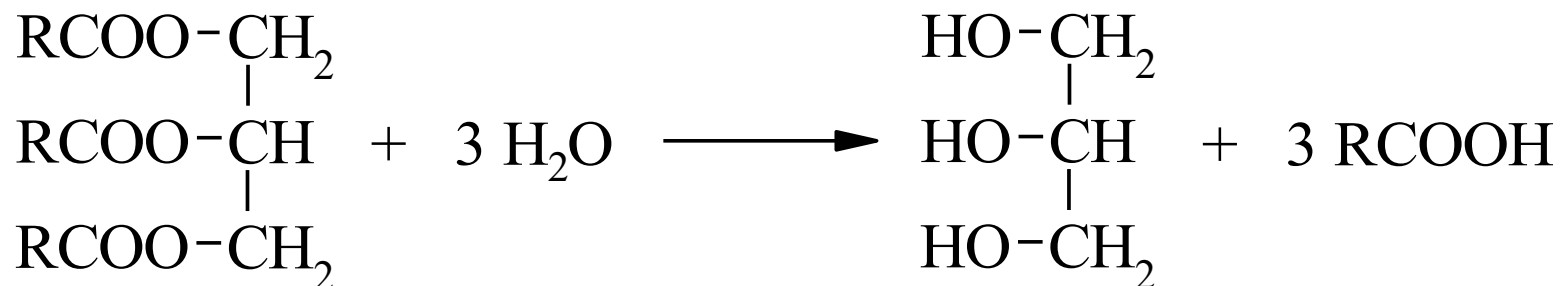


Zmydlanie i hydroliza tłuszczów

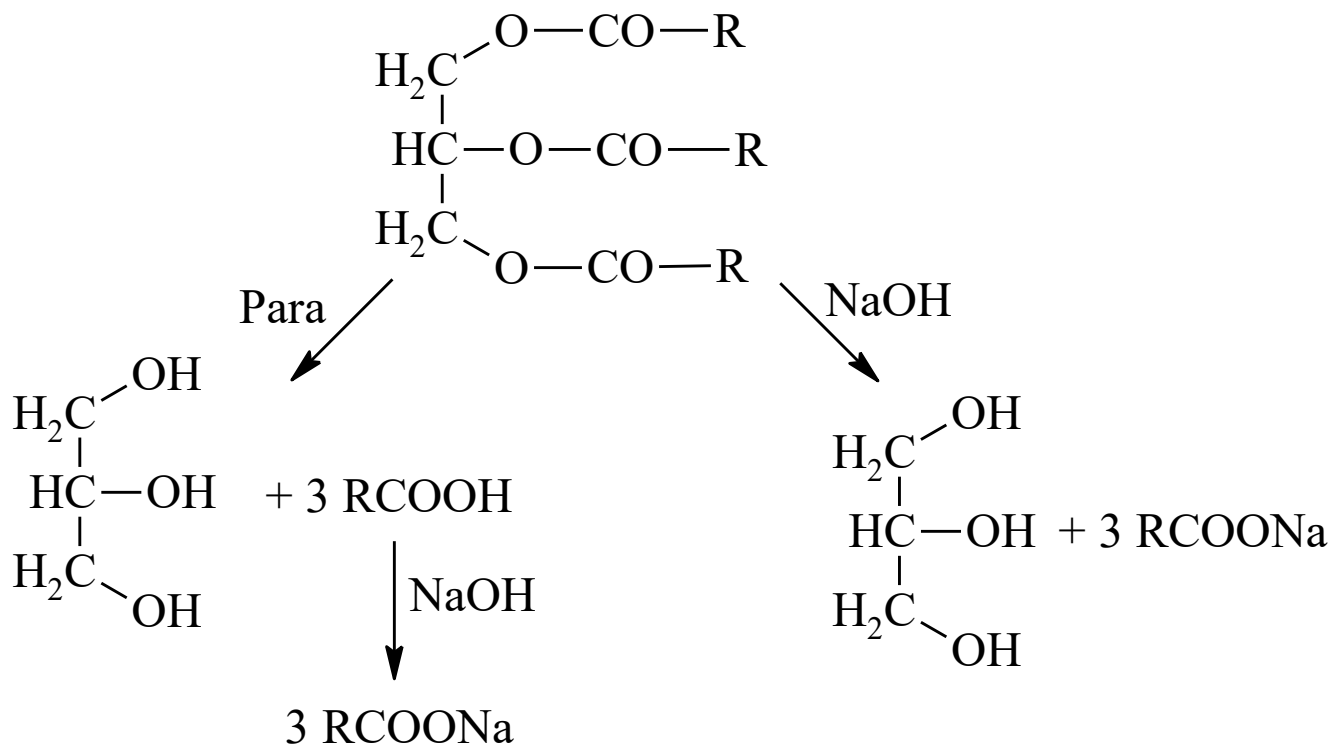
Zmydlanie tłuszczów do mydła i gliceryny



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



Mydła - otrzymywanie



RCOOH – są destylowane pod zmniejszonym ciśnieniem w celu uzyskania szerszej frakcji $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, a następnie frakcjonowane na frakcje $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ i $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$, z których otrzymuje się mydła mieszane

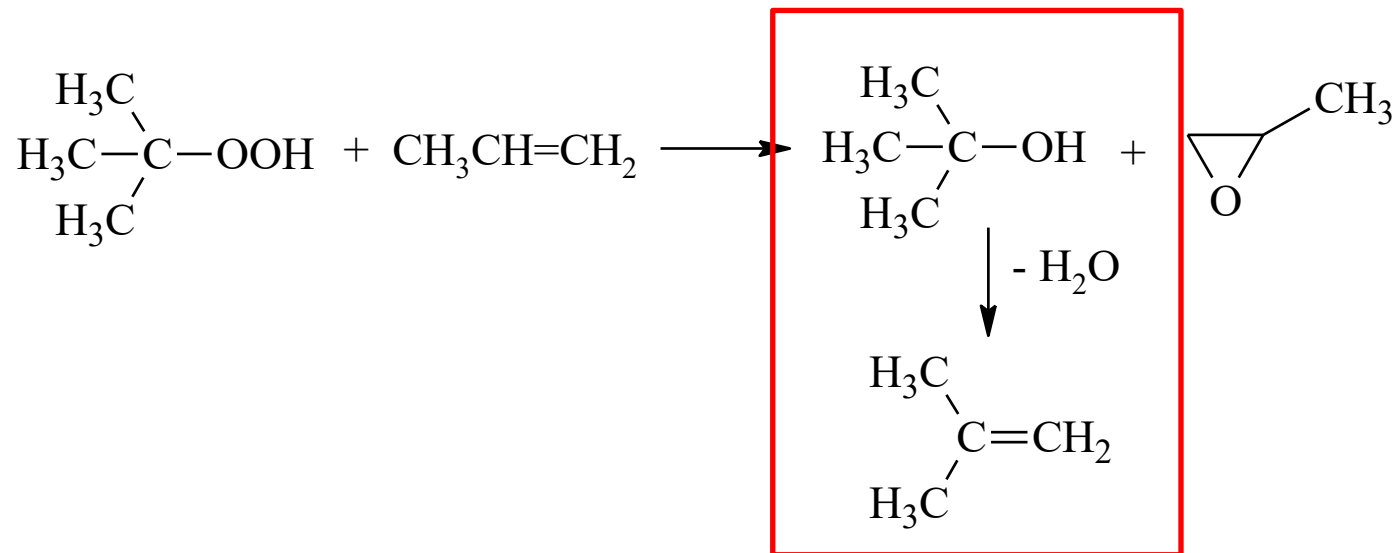
DEHYDRATACJA

Dehydratacja alkoholi - dawniej źródło czystych olefin.

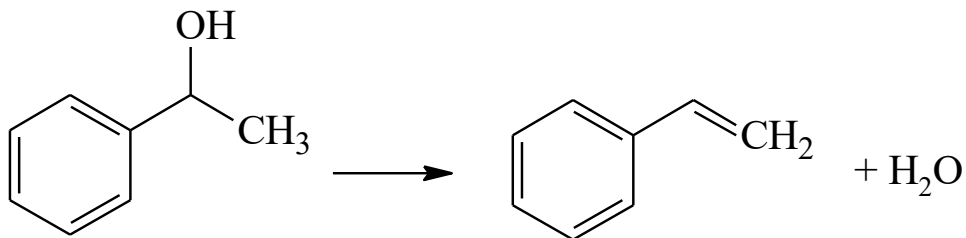
- ❑ wobec H_2SO_4 w fazie ciekłej w 100-160°C
- ❑ w fazie gazowej w 350-400°C przy udziale Al_2O_3 lub TiO_2

Usuwanie izobutenu z frakcji C_4 po krakingu lub pirolizie w obecności H_2SO_4 lub sulfokationitu.

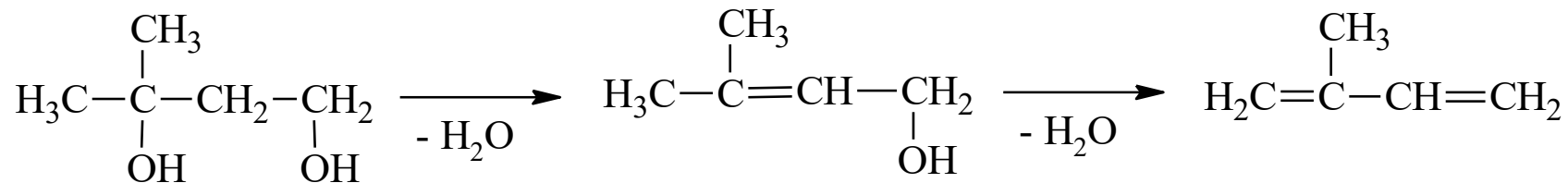
Dehydratacja alkoholu *tert*-butylowego



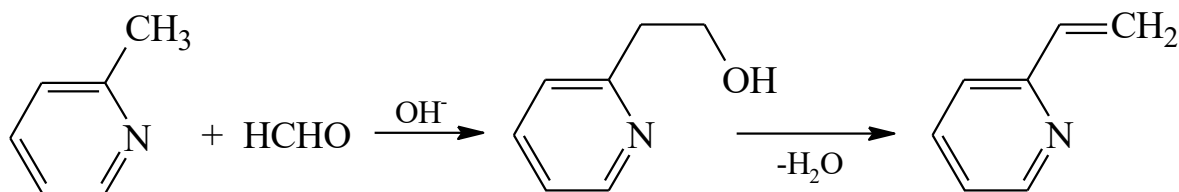
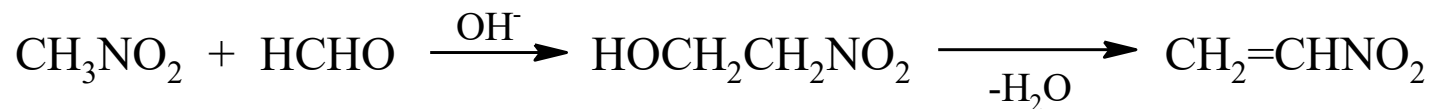
Dehydratacja 1-fenyletanolu



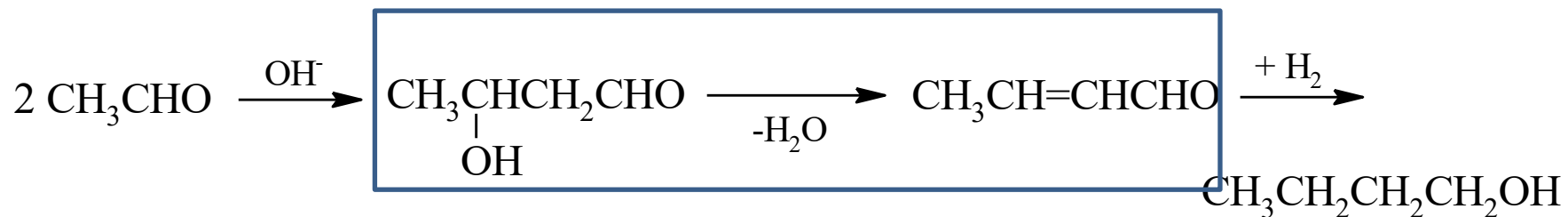
Dehydratacją diolu przy syntezie izoprenu z izobutenu i formaldehydu



Wprowadzenie grupy winylowej na drodze reakcji typu kondensacji aldolowej z następną dehydratacją.



Dehydratacja jako etap otrzymywania niektórych 1-rz. alkoholi



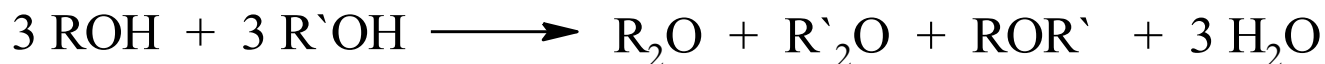
Dehydratacja z tworzeniem eterów



temperatura ok. 250°C, katalizator Al_2O_3 .

Większość eterów otrzymuje się w fazie ciekłej, przy niższej temperaturze, z zastosowaniem kwaśnych katalizatorów takich jak: H_2SO_4 , H_3PO_4 , kwasy arylosulfonowe.

Mała wydajność mieszanych eterów

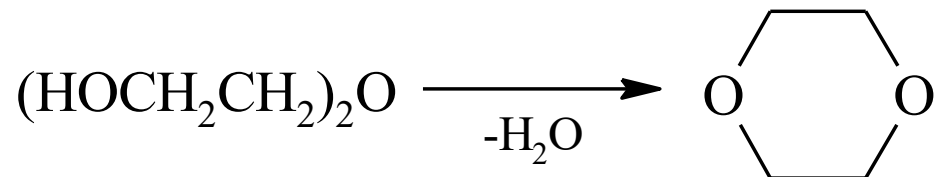


Eter β,β -dichloroetylowy - rozpuszczalnik i ekstrahent, produkt wyjściowy do otrzymywania polisiarczkowych polimerów.

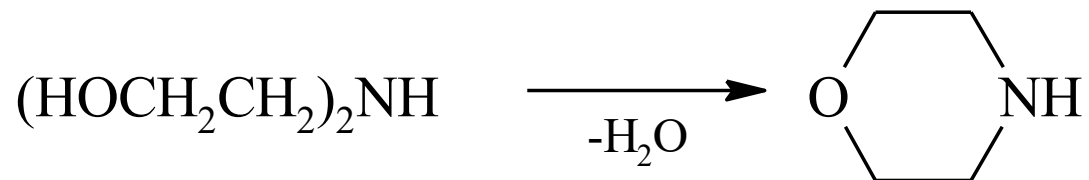


Etery cykliczne:

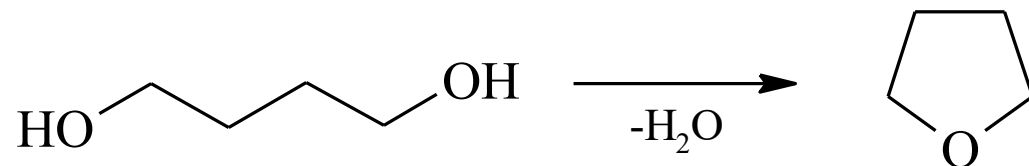
dioksan



morfolina

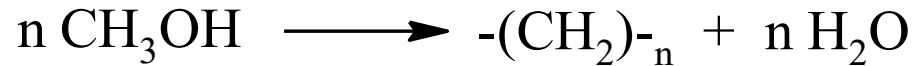


tetrahydrofuran



PRODUKCJA BENZYN Z METANOLU (PROCES MOBIL MTG)

gaz ziemny → gaz syntezowy → metanol → benzyna

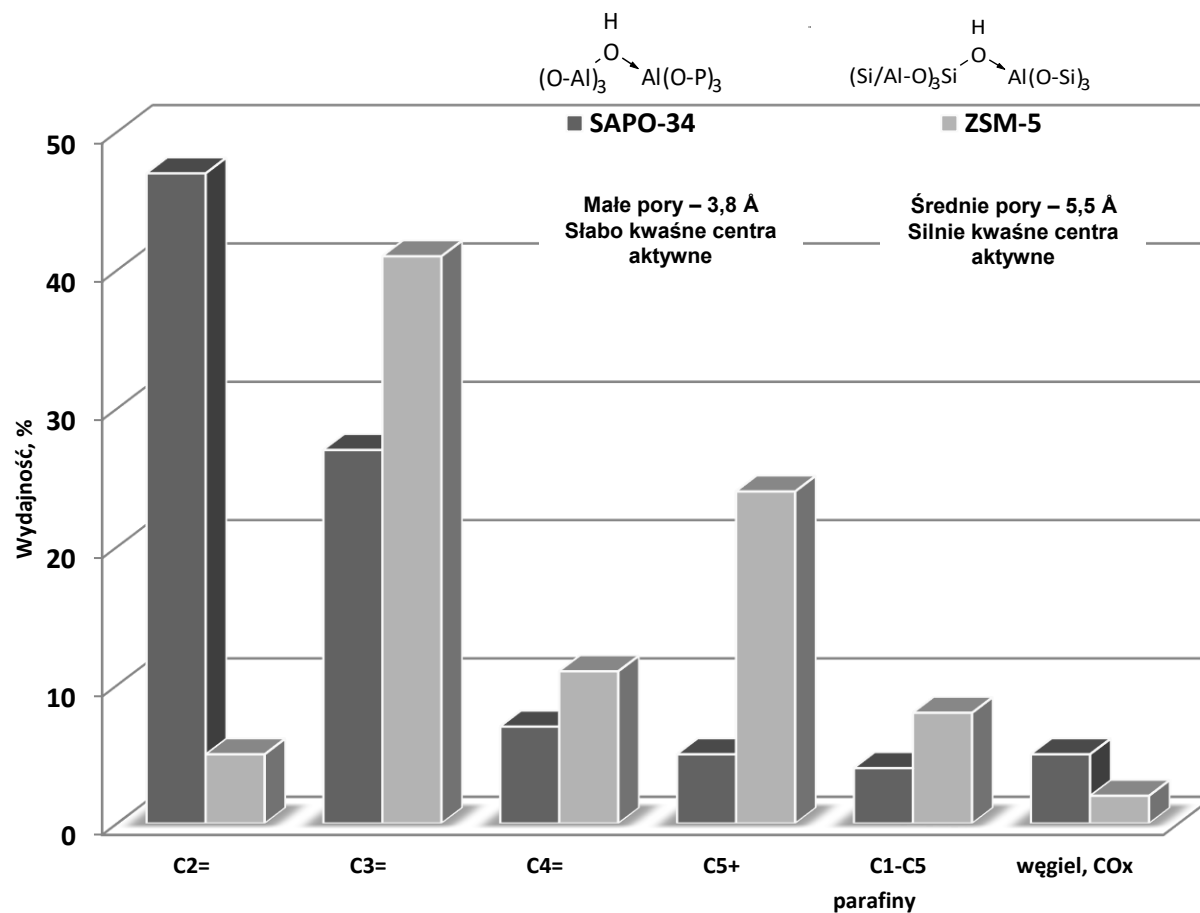


Dehydratacja metanolu w kierunku olefin (MTO):

- ❑ Temperatura - 300-400°C.
- ❑ Wydajność etylenu 35-50%, zaś sumy etylenu i propylenu 70-75% w odniesieniu do przereagowanego metanolu.

(przy pirolizie 850-900°C uzyskuje się tylko 28-30% etylenu i 45-50% sumy etylenu i propylenu).

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



Wydajność etylenu i propylenu można zmieniać poprzez zastosowanie różnych katalizatorów.