

Spis treści

Przedmowa / 13

I. Wstęp / 15

A. Zakres i sposób ujęcia materiału / 15

1. Wprowadzenie / 15

2. Wybór koncepcji uporządkowania materiału / 18

B. Przypomnienie podstawowych pojęć z ogólnej technologii chemicznej / 20

1. Znaczenie wybranych pojęć charakteryzujących chemiczne procesy technologiczne / 20

2. Koncepcje chemiczne procesów technologicznych / 22

3. Koncepcja technologiczna procesu produkcyjnego / 23

a. Zasady technologiczne / 23

b. Problem powiększania skali procesu / 31

C. Wielkość i asortyment produkcji przemysłu podstawowych syntez organicznych / 32

D. Ogólne problemy eksploatacyjne zakładów przemysłu syntez organicznych / 37

1. Wprowadzenie / 37

2. Ogólne zasady organizacji gospodarki wodno-energetycznej w zakładach przemysłu chemicznego / 38

a. Zakres gospodarki wodno-energetycznej / 38

b. Obiegi wodno-parowe / 40

c. Zasilanie zakładów przemysłu chemicznego energią elektryczną / 41

3. Systemy automatycznego sterowania w zakładach przemysłu syntez ograniczonych / 43

4. Problemy bezpiecznej eksploatacji instalacji przemysłu syntez organicznych / 44

II. Procesy uwodornienia i odwodornienia / 49

A. Źródła i metody produkcji wodoru / 49

B. Wprowadzenie / 51

1. Typy reakcji uwodornienia i odwodornienia / 51

2. Podstawowe informacje o termodynamice reakcji uwodornienia i odwodornienia / 55

3. Katalizatory i selektywność procesów uwodornienia i odwodornienia / 58

C. Przemysłowe procesy uwodornienia związków organicznych / 60

1. Procesy uwodornienia pierścienia aromatycznego / 60

a. Wytwarzanie cykloheksanu z benzenu / 60

b. Wytwarzanie cykloheksanolu z fenolu / 64

2. Procesy uwodornienia grupy funkcyjnej w związkach organicznych zawierających tlen / 69
 - a. Produkcja 2-etyloheksanolu z aldehydu *n*-masłowego / 69
 - b. Procesy uwodornienia w produkcji wyższych dioli z estrów kwasów dikarboksylowych / 71
 - c. Produkcja wyższych alkoholi metodą uwodornienia estrów kwasów tłuszczowych / 73
3. Utwardzanie tłuszczów / 78
4. Procesy uwodorniania związków organicznych zawierających azot / 78
 - a. Produkcja aniliny z nitrobenzenu / 78
 - b. Produkcja 2,4- i 2,6-toluenodiamin z dinitrotoluenów / 81
 - c. Uwodornienie heksanodinitrylu do heksametylenodiaminy / 82

D. Synteza metanolu z tlenków węgla i wodoru / 82

1. Znaczenie produkcji metanolu / 82
2. Teoretyczne podstawy procesu / 84
 - a. Wybrane problemy termodynamiki syntezy metanolu. Dobór ciśnienia, temperatury i katalizatorów syntezy / 84
 - b. Niskotemperaturowe katalizatory syntezy metanolu / 88
 - c. Informacje o kinetyce i mechanizmie syntezy / 89
Mechanizm syntezy metanolu na katalizatorach $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{Al}_2\text{O}_3$ / 89
Wydajność i szybkość reakcji syntezy metanolu / 90
3. Przemysłowa produkcja metanolu / 92
 - a. Porównanie metod produkcji metanolu / 92
 - b. Synteza metanolu metodą ICI / 94
 - c. Synteza metanolu metodą *Lurgi* / 97
 - d. Nowe konstrukcje reaktorów syntezy metanolu / 98
 - e. Produkcja metanolu „paliwowego” / 101
 - f. Integrowanie produkcji metanolu z innymi produkcjami / 102

E. Inne procesy uwodornienia tlenku węgla / 104

1. Synteza *Fischera-Tropscha* / 104
 - a. Chemizm syntezy *Fischera-Tropscha* / 104
 - b. Rys historyczny syntezy *Fischera-Tropscha* / 106
 - c. Przemysłowa realizacja syntezy *Fischera-Tropscha* w zakładach *Sasol* / 108
Wpływ katalizatora i parametrów na selektywność procesu / 108
Synteza *Fischera-Tropscha* w reaktorach *Synthol* / 109
2. Metanizacja jako metoda produkcji SNG / 113
3. Bezpośrednie uwodornienie tlenku węgla do glikolu etylowego / 115
4. Badania nad syntezą etylenu z gazu syntezowego / 117

F. Przemysłowe procesy odwodornienia / 118

1. Produkcja styrenu z etylobenzenu / 118
 - a. Wprowadzenie / 118
 - b. Parametry i katalizatory procesu / 118
 - c. Schemat instalacji z adiabatycznym reaktorem odwodornienia / 120
2. Procesy odwodornienia w produkcji butylenów, 1,3-butadienu i izoprenu / 123
 - a. Wprowadzenie / 123
 - b. Procesy odwodornienia *n*-butanu i *n*-butylenów do 1,3-butadienu / 124
Podstawowe informacje termodynamiczne / 124
Porównanie parametrów i wskaźników procesów odwodornienia *n*-butanu i *n*-butylenów / 126
Utleniające odwodornienie *n*-butylenów / 129
 - c. Wytwarzanie izobutylenu z izobutanu / 130
 - d. Wytwarzanie izoprenu z izopentanu i izopentanów / 132
 - e. Odwodornienie wyższych *n*-parafin do liniowych monoolefin (proces *Pacol-UOP*) / 133

3. Wytwarzanie węglowodorów aromatycznych z propanu i butanów (proces *Cyclar*) / 134
4. Procesy odwodornienia alkoholi / 137
 - a. Wprowadzenie / 137
 - b. Produkcja formaldehydu metodą utleniającego odwodornienia metanolu / 138
 - Znaczenie procesu / 138
 - Problemy wyboru katalizatora i parametrów procesu / 138
 - Instalacja utleniającego odwodornienia metanolu na katalizatorze srebrowym / 141
 - Utleniające odwodornienie metanolu na katalizatorach tlenkowych / 144
 - c. Proces odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu / 145

III. Procesy hydroformylowania i karbonylowania / 147

A. Wprowadzenie / 147

B. Proces hydroformylowania olefin (synteza *okso*) / 149

1. Znaczenie procesu / 149
2. Katalizatory i mechanizm reakcji hydroformylowania olefin / 150
 - a. Wprowadzenie / 150
 - b. Hydroformylowanie katalizowane karbonylkami kobaltu / 152
 - Mechanizm hydroformylowania katalizowanego wodorokarbonylkami kobaltu / 152
 - Specyfika hydroformylowania wobec zmodyfikowanych katalizatorów kobaltowych / 154
 - Podstawowe informacje o kinetyce procesu / 155
 - c. Hydroformylowanie katalizowane modyfikowanymi wodorokarbonylkami rodu / 157
 - d. Porównanie parametrów i rezultatów hydroformylowania katalizowanego różnymi wodorokarbonylkami / 159
3. Przemysłowe procesy syntezy *okso* / 160
 - a. Procesy hydroformylowania katalizowane wodorokarbonylkami kobaltu / 160
 - b. Procesy hydroformylowania katalizowane modyfikowanymi wodorokarbonylkami rodu / 165

C. Procesy karbonylowania / 167

1. Procesy hydroksykarbonylowania węglowodorów nienasyconych / 167
 - a. Produkcja kwasu akrylowego z acetyleny / 167
 - Znaczenie i metody produkcji kwasu akrylowego / 167
 - Proces hydroksykarbonylowania acetyleny / 168
 - b. Produkcja kwasów karboksylowych metodą hydroksykarbonylowania olefin / 169
 - Znaczenie procesu / 169
 - Produkcja *neo*-kwasów / 170
 - c. Synteza estrów z olefin, tlenku węgla i alkoholi / 171
2. Produkcja kwasu octowego metodą karbonylowania metanolu / 172
 - a. Rozwój i znaczenie procesu / 172
 - b. Mechanizm karbonylowania metanolu wobec katalizatorów rodowych / 174
- C. Przebieg procesu przemysłowego / 175
3. Karbonylowanie metanolu jako etap produkcji kwasu mrówkowego / 176
4. Procesy karbonylowania jako etap pośredni homologacji metanolu do etanolu / 178
5. Procesy karbonylowania jako etapy syntezy octanu winylu i bezwodnika octowego metodą *Halcon* / 181
 - a. Produkcja bezwodnika octowego z octanu metylu / 181
 - b. Chemizm syntezy octanu winylu metodą *Halcon* / 183
6. Hydroksykarbonylowanie formaldehydu jako etap syntezy glikolu etylenowego / 184

IV. Procesy utleniania / 185

A. Wprowadzenie / 185

1. Znaczenie i specyfika procesów utleniania w przemyśle syntez ograniczonych / 185
2. Czynniki utleniające i problemy bezpieczeństwa eksploatacji instalacji utleniania / 187
3. Egzotermiczność procesów utleniania / 189
4. Typy przemysłowych procesów utleniania / 190

B. Katalityczne procesy utleniania w fazie gazowej / 191

1. Wytwarzanie tlenku etylenu / 191
 - a. Rozwój i znaczenie procesu / 191
 - b. Katalizator i chemizm procesu / 192
 - c. Problem selektywności utleniania etylenu / 194
 - d. Przebieg procesu w instalacjach przemysłowych / 196
 - Utlenianie etylenu powietrzem / 196
 - Problemy bezpiecznej eksploatacji / 199
 - Utlenianie etylenu tlenem / 200
 - Integracja produkcji tlenku etylenu i glikolu etylenowego / 202
2. Wytwarzania bezwodnika ftalowego / 203
 - a. Surowce i chemizm procesu / 203
 - b. Przebieg konwencjonalnego procesu przemysłowego / 205
 - c. Postęp technologiczny w produkcji bezwodnika ftalowego / 208
3. Wytwarzanie bezwodnika maleinowego / 210
 - a. Surowce i chemizm procesu / 210
 - b. Produkcja bezwodnika maleinowego z benzenem / 212
 - c. Produkcja bezwodnika maleinowego z *n*-butylenem i *n*-butanu / 215
4. Produkcja akroleiny i kwasu akrylowego metodą utleniania propylenu / 216
 - a. Wprowadzenie / 216
 - Zastosowanie akroleiny i kwasu akrylowego / 216
 - Akroleina jako półprodukt w bezchlorowej syntezie gliceryny / 217
 - Chemizm i katalizatory utleniania propylenu do akroleiny / 218
 - b. Produkcja kwasu akrylowego w instalacji przemysłowej / 220
 - c. Procesy utleniania w produkcji metakroleiny i kwasu metakrylowego z izobutylenem / 222
5. Procesy utleniającej amonolizy węglowodorów / 224
 - a. Produkcja akrylonitrylu z propylenu / 224
 - Znaczenie i metody produkcji akrylonitrylu / 224
 - Chemizm i katalizatory procesu / 226
 - Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 227
 - Uboczna produkcja cyjanowodoru / 230
 - b. Produkcja cyjanowodoru z metanu / 231
 - Znaczenie i chemizm procesu / 231
 - Przebieg utleniającej amonolizy metanu w instalacji przemysłowej / 232
 - c. Produkcja dinitrylu kwasów ftalowych z ksylenów / 234
6. Produkcja ketonu etylowo-metylowego z alkoholu *sec*-butylowego / 235
 - a. Znaczenie i metody produkcji ketonu etylowo-metylowego / 235
 - b. Proces utleniania alkoholu *sec*-butylowego otrzymywanego metodą hydratacji *n*-butylenem / 236
7. Produkcja octanu winylu metodą utleniającego acetoksylowania etylenu / 237
8. Produkcja dwusiarczku węgla z metanu / 240
 - a. Znaczenie produkcji dwusiarczku węgla / 240
 - b. Chemizm i przebieg procesu przemysłowego / 241

C. Procesy utleniania w fazie ciekłej / 243

1. Wprowadzenie / 243
2. Produkcja kwasów karboksylowych i alkoholi tłuszczowych metodą utleniania *n*-parafin / 246

- a. Produkcja kwasu octowego metodą utleniania węglowodorów *n*-parafinowych C_4-C_8 / 246
Chemizm i przebieg autokatalitycznego procesu utleniania *n*-butanu / 246
Proces utleniania benzyny lekkiej C_5-C_8 / 250
- b. Produkcja alkoholi tłuszczowych metodą utleniania ciekłych *n*-parafin $C_{12}-C_{20}$ / 250
- c. Produkcja kwasów tłuszczowych metodą utleniania parafiny (parafin $C_{10}-C_{40}$) / 251
Wprowadzenie / 251
Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 253
3. Produkcja bezwodnika i kwasu octowego metodą utleniania aldehydu octowego / 257
 - a. Znaczenie i chemizm procesu / 257
 - b. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 260
4. Produkcja aldehydu octowego metodą utleniania etylenu (proces Wacker *Chemie*) / 261
 - a. Znaczenie i chemizm procesu / 261
 - b. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 263
5. Procesy utleniania w fazie ciekłej w produkcji kwasów dikarboksylowych / 266
 - a. Produkcja kwasu tereftalowego (TA) z *p*-ksylenu / 266
Znaczenie i metody produkcji DMT i TA / 266
Przemysłowy proces produkcji TA / 267
 - b. Produkcja kwasu adypinowego z cykloheksanu / 272
Proces utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu / 272
Proces utleniania cykloheksanolu i cykloheksanonu do kwasu adypinowego / 277
6. Procesy wykorzystujące wodoronadtlenki węglowodorów jako czynniki epoksydujące lub półprodukty / 281
 - a. Wprowadzenie / 281
 - b. Produkcja tlenu propylenu metodą epoksydowania propylenu wodoronadtlenkami (proces *Halcon-Oxirane*) / 282
Utlenianie węglowodorów do wodoronadtlenków / 282
Chemizm i warianty procesu epoksydowania propylenu wodoronadtlenkami / 283
Wytwarzanie tlenu propylenu i styrenu metodą *Halcon-Oxirane* / 286
 - c. Epoksydowanie propylenu kwasem nadoctowym / 289
 - d. Produkcja fenolu i acetonu metodą kumenową / 289
Znaczenie i chemizm procesu / 289
Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 293

V. Procesy chlorowcowania / 298

A. Wprowadzenie / 298

1. Znaczenie procesów chlorowania i fluorowania w przemyśle syntez organicznych / 298
2. Informacje ogólne o procesach chlorowcowania / 299
3. Bezpieczeństwo eksploatacyjne wytwórni związków fluoro- i chloroorganicznych / 302
 - a. Toksyczność i wybuchowość surowców i produktów / 302
 - b. Problem pozostałości chloroorganicznych a ochrona środowiska naturalnego / 303

B. Procesy chlorowcowania węglowodorów alifatycznych i ich pochodnych chlorowych / 306

1. Produkcja chlorometanów / 306
 - a. Znaczenie i metody produkcji chlorometanów / 306
 - b. Proces termicznego chlorowania metanu / 308
Chemizm i parametry procesu / 308
Instalacja termicznego chlorowania metanu / 310

2. Produkcja freonów / 313

- a. Znaczenie produkcji freonów i fluoroplastów / 313
- b. Chemizm produkcji freonów i ich nomenklatura / 315
- c. Produkcja freonu-12 w instalacji przemysłowej / 315

3. Produkcja chloroparafinu / 318

4. Wytwarzanie chlorku winylu / 319

- a. Znaczenie i metody produkcji chlorku winylu / 319
- b. Wytwarzanie chlorku winylu metodą zbilansowanego chlorowania i oksy-chlorowania etylenu / 323
 - Wprowadzenie / 323
 - Bezpośrednie chlorowanie etylenu / 324
 - Oksychlorowanie etylenu / 325
 - Kraking DCE. Wydzielanie chlorku winylu / 327
- c. Produkcja chlorku winylu z acetyleny / 329

5. Wytwarzanie chlorku alilu / 329

- a. Znaczenie i chemizm procesu / 329
- b. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 330

C. Produkcja chlorohydryn — półproduktów w syntezach organicznych / 333

- 1. Zintegrowana produkcja chlorohydryn propylenu i tlenku propylenu / 333
 - a. Chemizm i znaczenie produkcji tlenku propylenu metodą chlorową / 333
 - b. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 335
- 2. Produkcja epichlorohydryny i gliceryny z chlorku alilu / 338

D. Procesy chlorowania węglowodorów aromatycznych / 340

- 1. Produkcja chlorobenzenu / 340
 - a. Znaczenie i chemizm procesu / 340
 - b. Przebieg przemysłowej produkcji chlorobenzenu / 342
- 2. Produkcja heksachlorocykloheksanu / 345

E. Informacja o produkcji innych związków chloroorganicznych / 346

- 1. Produkcja związków chloroorganicznych z acetyleny / 346
 - a. Produkcja chloroprenu / 346
 - b. Produkcja trichloroetyleny / 347
- 2. Synteza tri- i perchloroetyleny z DCE
 - a. Metody produkcji perchloroetyleny / 348
 - b. Produkcja PER i TRI z DCE / 348
- 3. Produkcja fosgeny / 349

F. Proces chlorolizy pozostałości chloroorganicznych / 349

VI. Procesy alkilowania / 352

A. Wprowadzenie / 352

- 1. Informacje ogólne o procesach alkilowania / 352
- 2. Rola procesów alkilowania w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym / 353
- 3. Rozwój produkcji benzyn wysokooktanowych z ograniczoną zawartością ołowiu / 354
 - a. Zaostrożenie norm na dopuszczalną zawartość ołowiu w benzynach / 354
 - b. Nowe problemy w technologii produkcji benzyn wysokooktanowych wynikające z ograniczania zawartości ołowiu / 356

B. Proces alkilowania izobutanu olefinami / 359

1. Chemizm i katalizatory procesu / 359
2. Proces alkilowania izobutanu olefinami w obecności kwasu siarkowego / 361
 - a. Surowce procesu / 361
 - b. Przebieg procesu w instalacjach przemysłowych / 361
3. Porównanie procesów alkilowania izobutanu prowadzonych wobec kwasu siarkowego i fluorowodoru / 365

C. Procesy alkilowania węglowodorów aromatycznych / 366

1. Chemizm i katalizatory alkilowania węglowodorów aromatycznych / 366
2. Produkcja kumenu metodą alkilowania benzenu propylenem / 369
 - a. Wprowadzenie / 369
 - b. Przemysłowy proces produkcji kumenu / 369
 - Surowce / 369
 - Przebieg i parametry procesu / 371
3. Produkcja etylobenzenu / 374
 - a. Znaczenie i metody produkcji etylobenzenu / 374
 - b. Alkilowanie benzenu etylenem w fazie gazowej (proces *Mobil-Badger*) / 376
4. Wytwarzanie wyższych węglowodorów alkiloaromatycznych / 378
 - a. Wyższe alkilobenzeny jako półprodukty w syntezie środków powierzchniowo-czynnych / 378
 - b. Informacja o produkcji i zastosowaniach alkilonaftalenów / 379

D. Wytwarzanie MTBE / 380

1. Znaczenie i chemizm produkcji MTBE / 380
2. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 384

E. Niektóre inne przemysłowe procesy alkilowania / 385

1. Produkcja octanu winylu z kwasu octowego i acetyleny / 385
2. Produkcja alkilofenoli / 386
3. Produkcja metyloamin metodą alkilowania amoniaku metanolem / 387

VII. Procesy hydratacji, dehydratacji i estryfikacji / 389

A. Wprowadzenie / 389

B. Procesy hydratacji / 391

1. Chemizm i zasada procesów bezpośredniej i pośredniej hydratacji niższych olefin / 391
2. Przemysłowa produkcja etanolu syntetycznego / 394
 - a. Proces pośredniej hydratacji etylenu / 394
 - b. Proces bezpośredniej hydratacji etylenu / 397
 - c. Porównanie procesów bezpośredniej i pośredniej hydratacji etylenu / 400
3. Informacja o produkcji alkoholu izopropylowego i *tert*-butylowego metodą hydratacji propylenu i izobutylenu / 401
 - a. Produkcja alkoholu izopropylowego / 401
 - b. Produkcja TBA / 402
4. Produkcja glikolu etylenowego metodą hydratacji tlenku etylenu / 403
 - a. Chemizm i metody produkcji glikolu etylenowego / 403
 - b. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 404

C. Procesy dehydratacji / 405

1. Produkcja etylenu metodą dehydratacji etanolu / 405
2. Dehydratacja metylofenylometanolu jako ostatni etap produkcji styrenu metodą *Halcon* / 407
3. Produkcja benzyn z metanolu (proces *Mobil* MTG) / 409
 - a. Znaczenie procesu / 409
 - b. Chemizm i katalizator procesu / 410
 - c. Przebieg procesu w instalacji przemysłowej / 411

D. Przemysłowe znaczenie procesów estryfikacji / 412

VIII. Wybrane informacje o produkcji poliolefin / 413

A. Wprowadzenie / 413

B. Znaczenie i skala produkcji poliolefin / 414

C. Rozwój produkcji polietylenu / 417

1. Wprowadzenie / 417
2. Informacje o technologii produkcji LDPE i HDPE / 419
3. Produkcja LLDPE / 420

D. Postęp technologiczny w produkcji polipropylenu / 422

IX. Zestawienie metod wytwarzania wybranych produktów przemysłu syntez organicznych / 425

X. Niektóre problemy rozwojowe polskiego przemysłu syntez organicznych / 432

- A. Zmiany strukturalne i technologiczne w światowym przemyśle chemicznym / 432
- B. Baza surowcowa i badawcza polskiego przemysłu syntez organicznych / 434
- C. Podstawowe kierunki modernizacji i rozwoju polskiego przemysłu syntez organicznych / 437
 1. Chemia dla rolnictwa / 437
 2. Przeróbka ropy naftowej / 438
 3. Wytwórnia olefin i instalacje tzw. kompleksu styrenowego / 438
 4. Produkcja materiałów dla elektroniki / 438
 5. Przemysł farmaceutyczny / 438

Literatura / 439

Skorowidz / 444