

ZWIĄZKI WINYLOWE

- ❑ styren i jego pochodne,
- ❑ chloropochodne winylowe: **chlorek winylu** i chlorek winylidenu,
- ❑ fluoropochodne winylowe: fluorek winylu, fluorek winylidenu, trifluoroetylen i **tetrafluoroetylen**,
- ❑ **octan winylu** i inne estry winylowe,
- ❑ etery winylowe

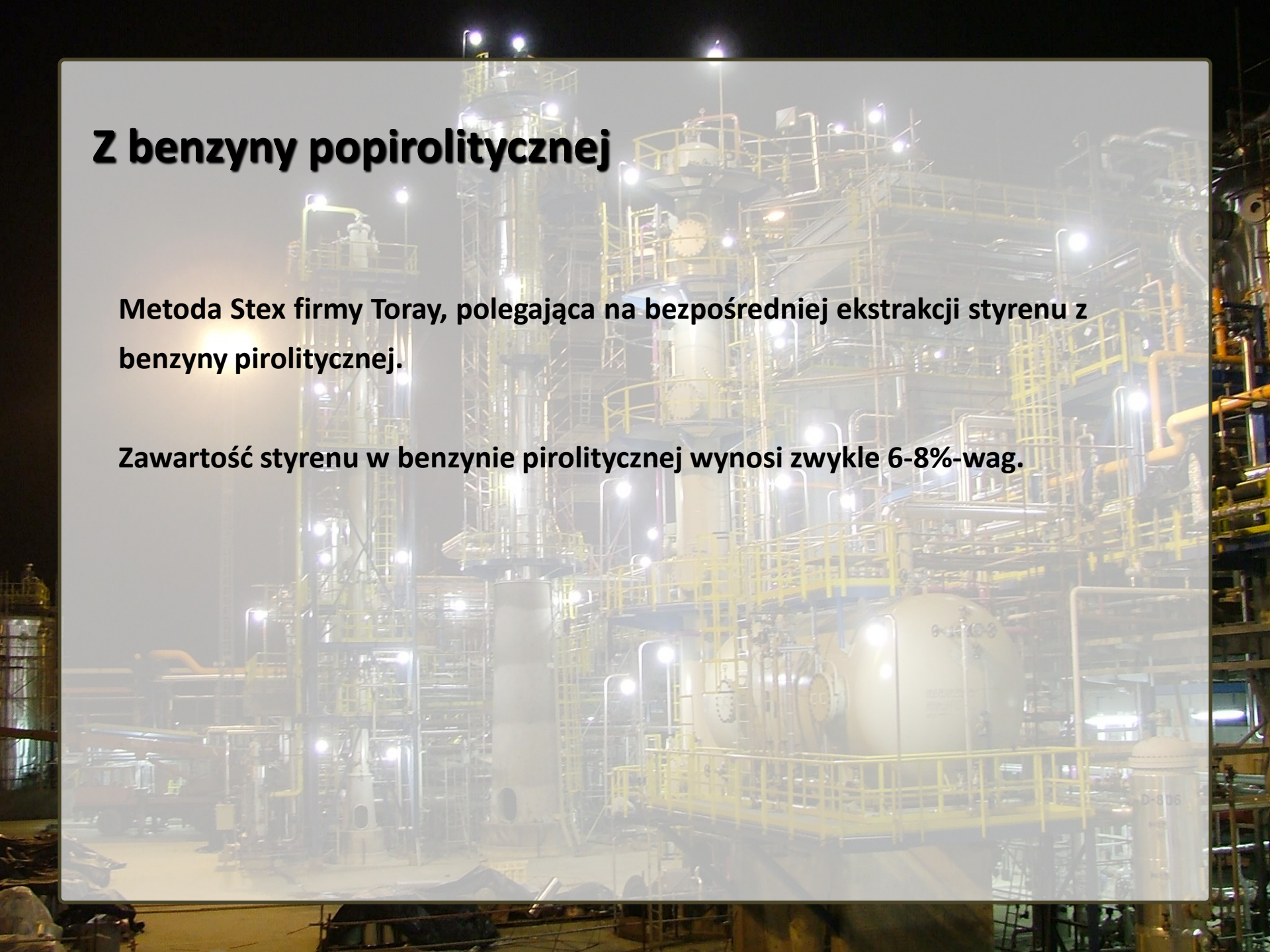


Produkcja styrenu

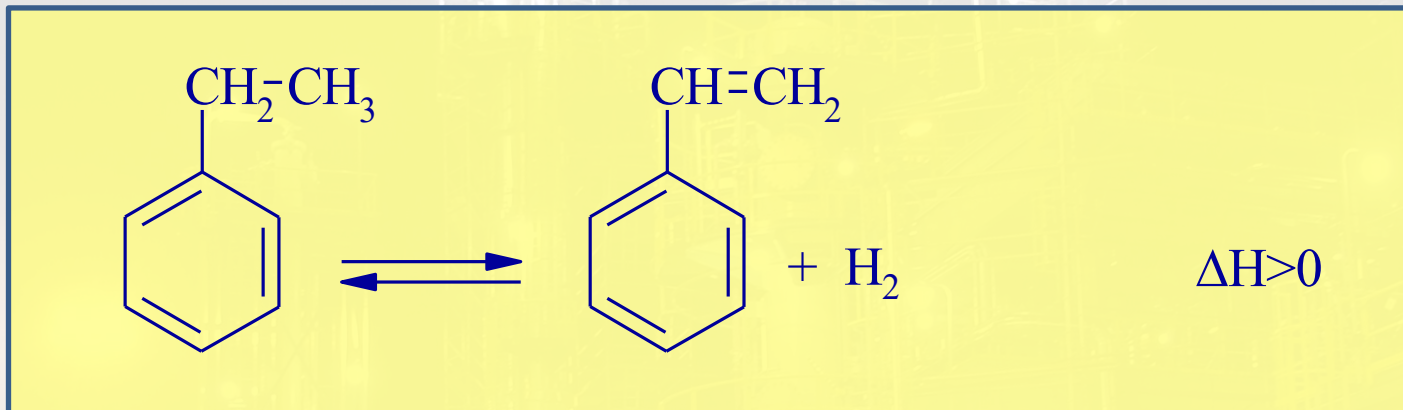
Z benzyny popirolitycznej

Metoda Stex firmy Toray, polegająca na bezpośredniej ekstrakcji styrenu z benzyny pirolitycznej.

Zawartość styrenu w benzynie pirolitycznej wynosi zwykle 6-8%-wag.



Odwodornienie etylobenzenu – **najważniejsza metoda**,



Pierwsza instalacja *IG Ludwigshafen.*; katalizatory - mieszanina tlenków: ZnO , Al_2O_3 i CaO .
Od 1957 r. katalizatory na bazie tlenku żelaza(III), które obecnie dominują.

**Szczegółowo omówione zostanie na
Technologii chemicznej - procesy**

Warunki procesu:

- ☐ faza gazowa,
- ☐ temperatura – 600-650°C,
- ☐ ciśnienie do 0,01 MPa,
- ☐ katalizator odporny na parę wodną: Fe_2O_3 (70-80% wag.), Cr_2O_3 (2-25%) i K_2CO_3 (15-30%).
- ☐ regeneracja katalizatora co 1-2 miesiące; katalizator wytrzymuje ok. 20 regeneracji,

Odwodornienie utleniające etylobenzenu

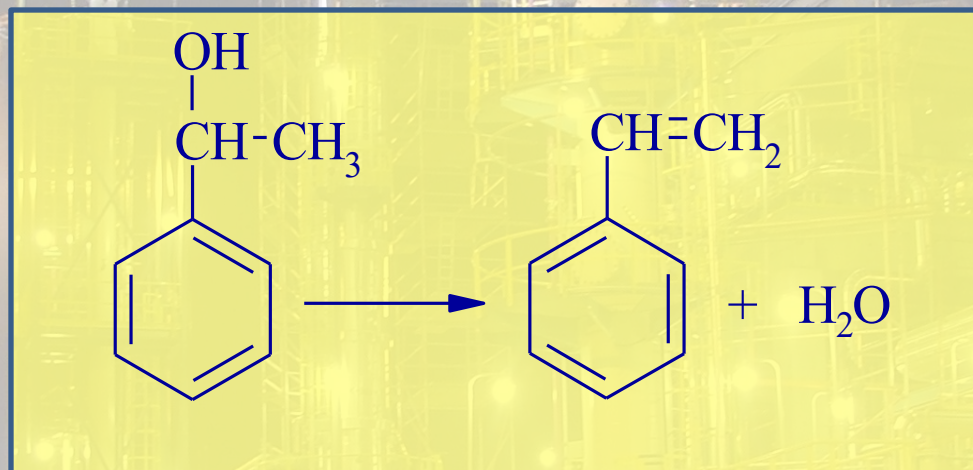
poprzez usunięcie wodoru z węglowodoru za pomocą tlenu



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

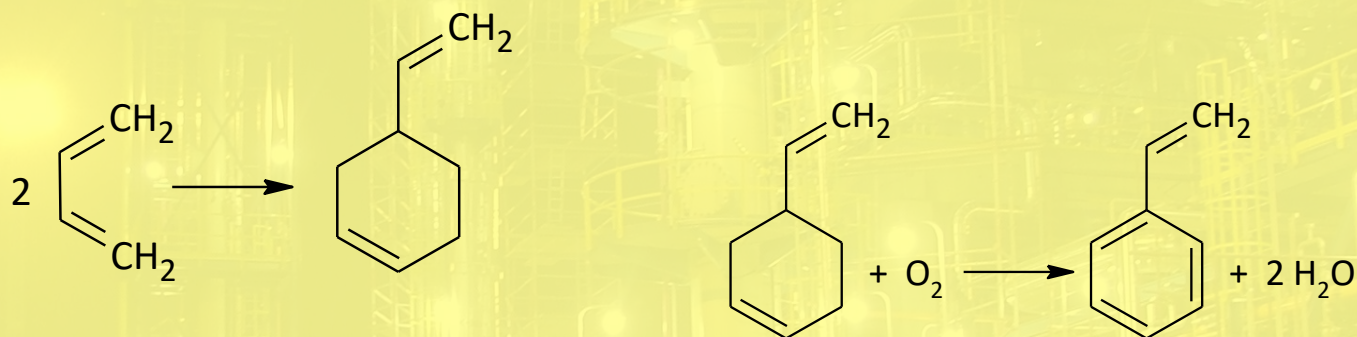
Szczegóły na Technologiach
chemicznej - procesy

Dehydratacja 1-fenylloetanolu (Halcon)



- ☐ katalizatory: Al_2O_3 i TiO_2 (atanaz),
- ☐ faza gazowa,
- ☐ proces adiabatyczny,
- ☐ temperatura – 260- 315°C

Z 1,3-butadienu (Dow Chemical (USA) i DSM (Holandia))

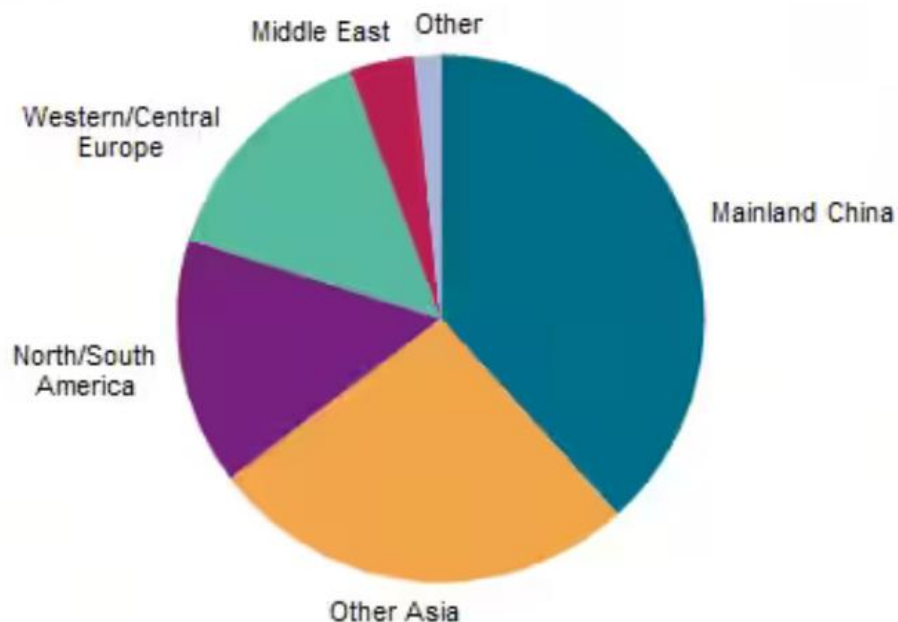


Proces Dow Chemical

- ☐ katalizator zeolitowy modyfikowany miedzią,
- ☐ faza ciekła,
- ☐ temperaturze 100°C,
- ☐ ciśnienie 1,75 MPa,
- ☐ selektywność ok. 99%.

The global Styrene market stood at approximately 30 million tonnes in 2021 and is expected to grow at a CAGR of 5.64% during the forecast period until 2030.

World consumption of styrene — 2022



Data compiled Aug. 24, 2023.

Note: Other Asia includes the Indian Subcontinent, Japan, South Korea, Taiwan, and Southeast Asia.

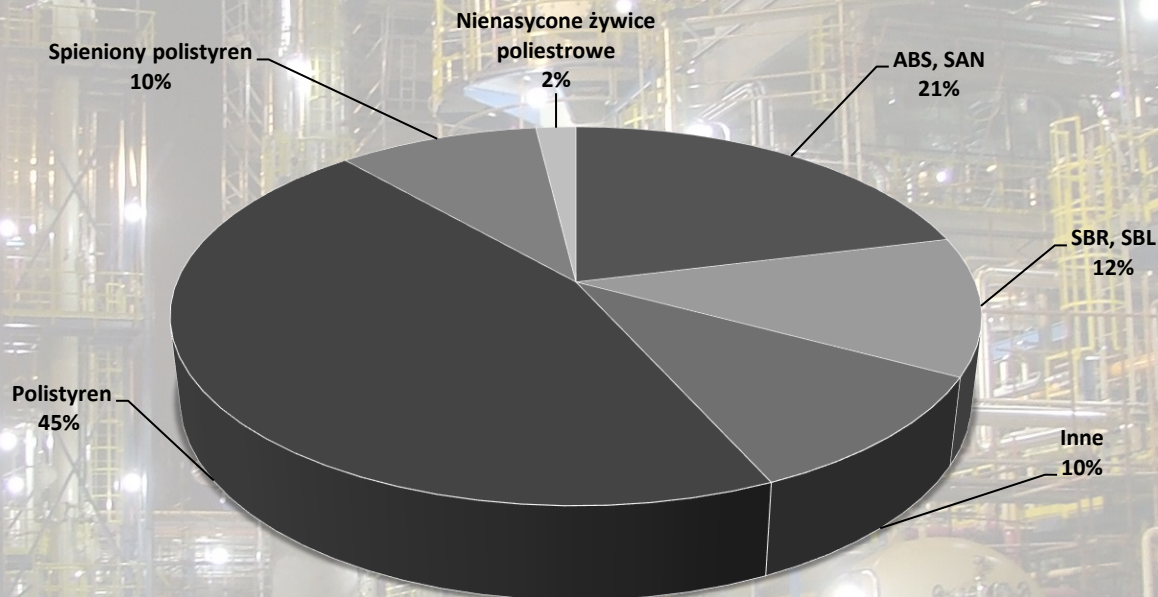
Source: Chemical Market Analytics by OPIS.

© 2023 S&P Global.

W Polsce styren produkowany 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.

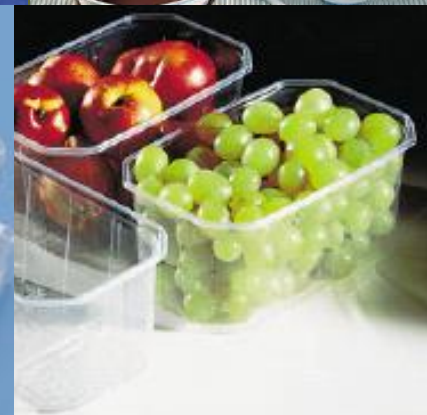
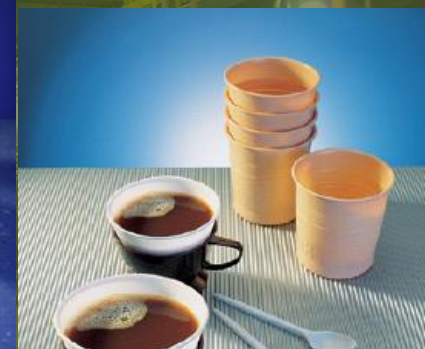
ZASTOSOWANIE STYRENU

Struktura zużycia styrenu na świecie w 2010 r.



Polistyren

- ❑ Opakowania na żywność,
- ❑ Ocieplanie budynków,
- ❑ Pojemniki do lodówek,
- ❑ Opakowania na CD, itp.
- ❑ Zabawki



Tworzywa SAN – (akrylonitryl-styren)

Wypożyczenie kuchni

- Termicznie izolowane dzbanki, sztućce,
- filtry do kawy, pojemniki na żywność

Turystyka

- Pojemniki, itp.



Tworzywa ABS – (akrylonitryl-butadien-styren)

☐ Przemysł samochodowy



☐ Elektronika i części elektryczne



☐ Wyposażenie biur



Blendy polimerowe ABS/PA – (akrylonitryl-butadien-styren/poliamid)

Przemysł samochodowy

- konsole, otwory wentylacyjne,
- poduszki powietrzne, skrytki na drobiazgi
- zderzaki, obudowy zewnętrznych lusterek



Wypoczynek

- narty, wiązania, kijki, rolki,
- sprzęt spinaczkowy



Wypożyczenie biur

- obudowy do komputerów, laptopów,
- telefony komórkowe



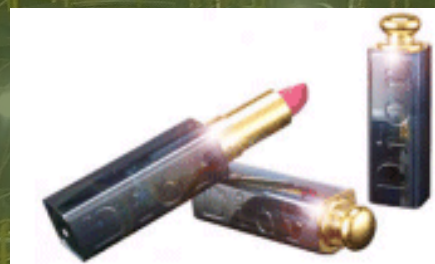
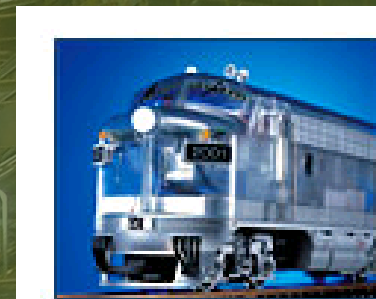
Narzędzia

- obudowy do wiertarek, wyrzynarek, kosiarek do trawy, itp.

Tworzywa MABS – (metakrylan metylu-akrylonitryl-butadien-styren)

Sport i wypoczynek

- zabawki,
- laminaty do nart, snowboard,
- akcesoria do pływania i nurkowania,
- modele konstrukcyjne,
- muzyczne instrumenty,
- zegarki



Kosmetyka i higiena

- opakowania dla kosmetyków, past do zębów

Wyposażenie biur i mieszkań

- obudowy zmywarek, lodówek, klawiatury, monitory
- artykuły dekoracyjne,
- obudowy telefonów komórkowych



Tworzywa ASA – (akrylonitryl-styren-akrylany) - kauczuk
akrylowy, modyfikowany kopolimerem styrenowo-
akrylonitrylowym

Przemysł samochodowy

- lusterka zewnętrzne,
- framugi okien,

Elektronika

- anteny przenośne,
- części anten TV,
- łącza kablowe,
- obudowy konwerterów do anten satelitarnych

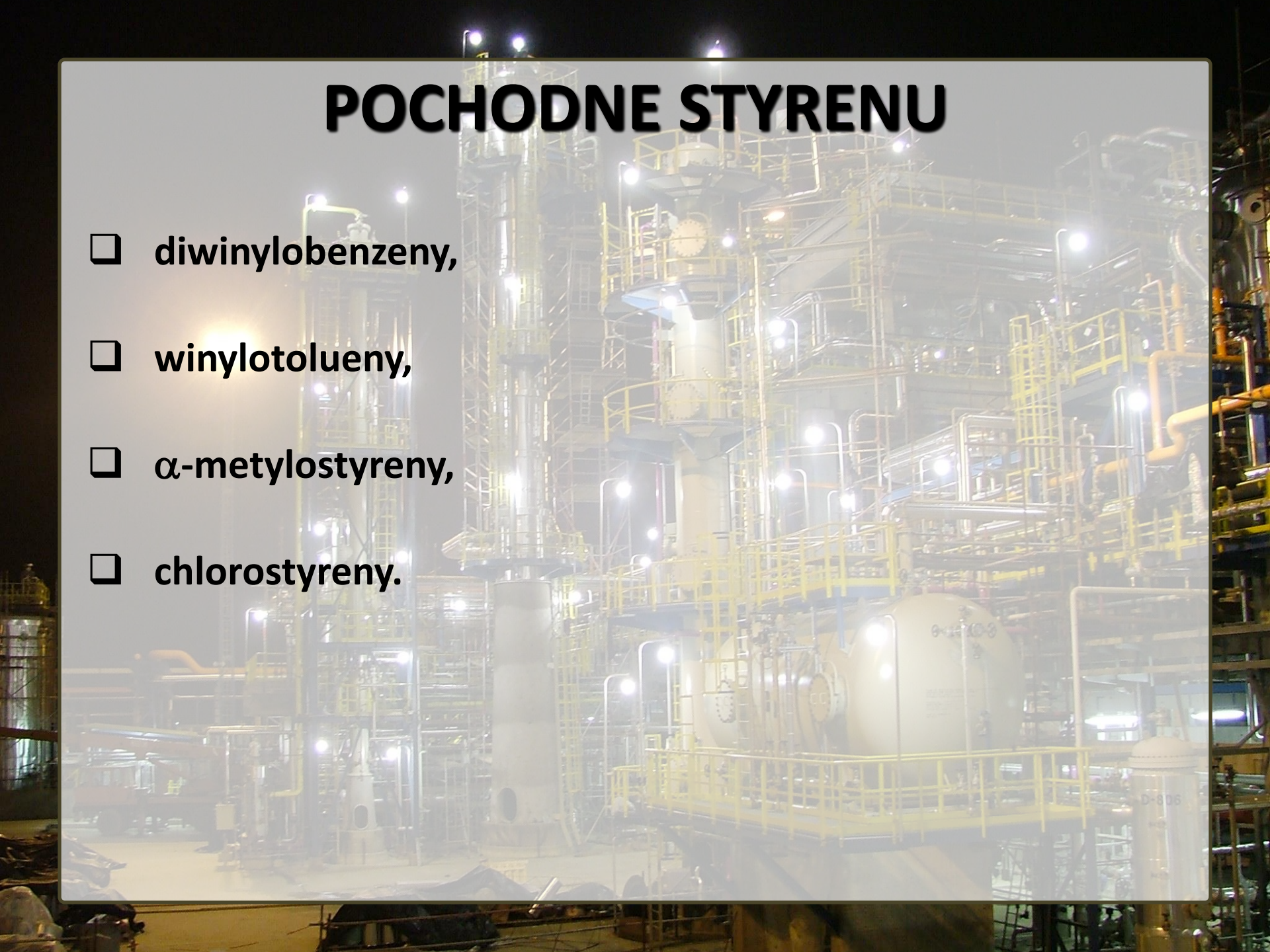
Sport i wypoczynek

- deski snowboard, surfboard

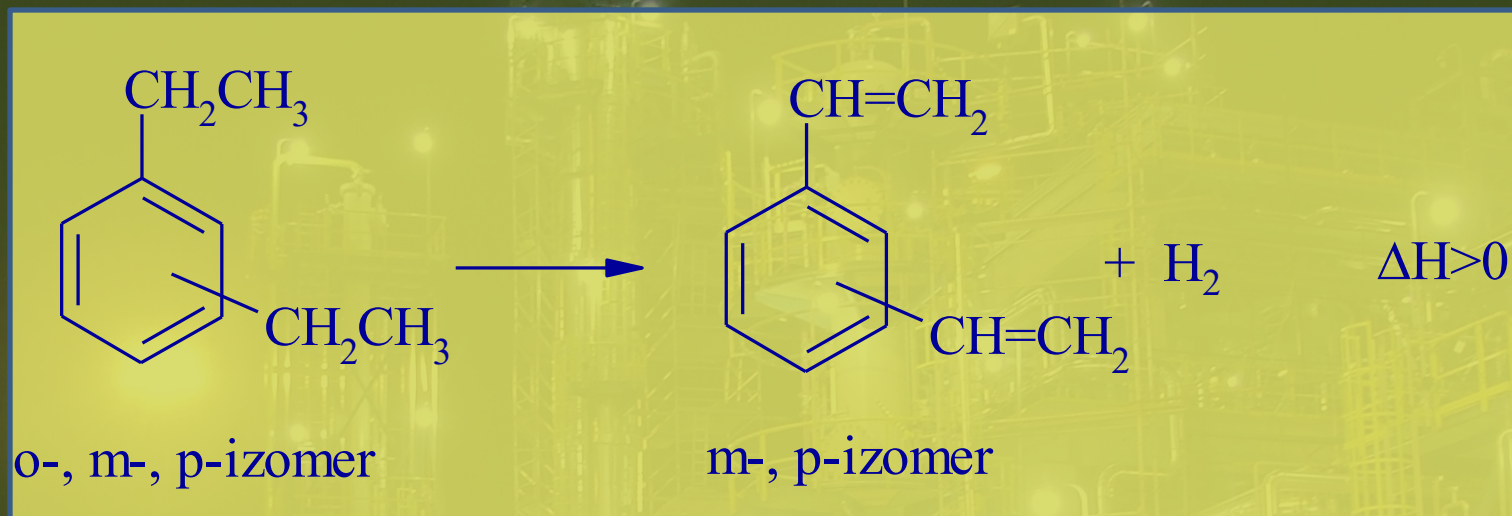


POCHODNE STYRENU

- ☐ diwinylobenzeny,
- ☐ winylotolueny,
- ☐ α -metylostyreny,
- ☐ chlorostyreny.



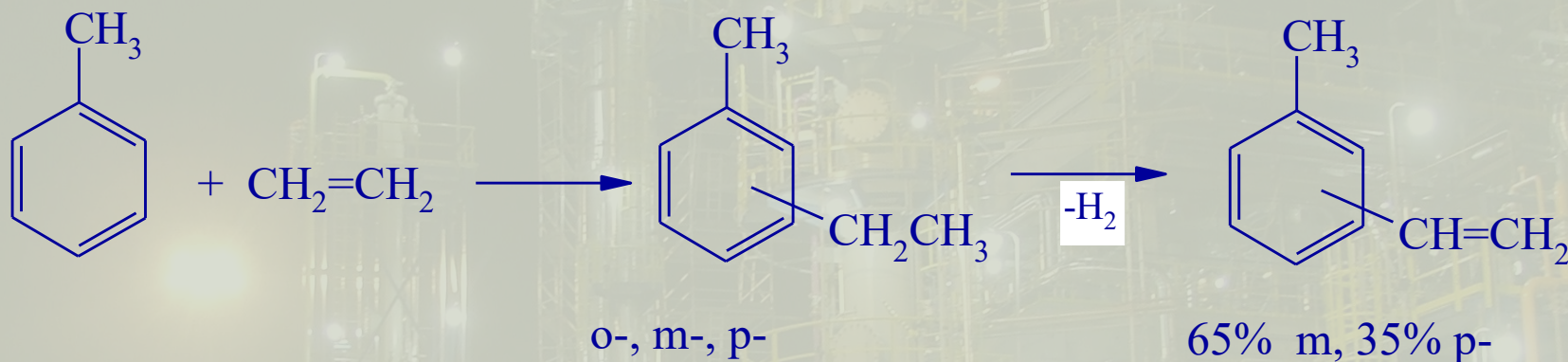
DIWINYLOBENZENY



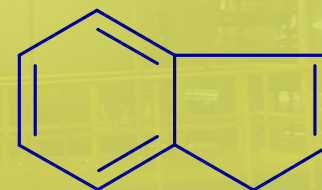
Metoda Dow

- ❑ katalizatora żelazowo-chromowy z promotorami,
- ❑ temperatura 600-630°C,
- ❑ reaktor adiabatyczny,
- ❑ mieszanina poreakcyjna - ok. 40% m- i p-diwinylobenzenu i ok. 60% etylostyrenów,
- ❑ produkty uboczne: benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, etylotoluen, styren, winylooluen i inne

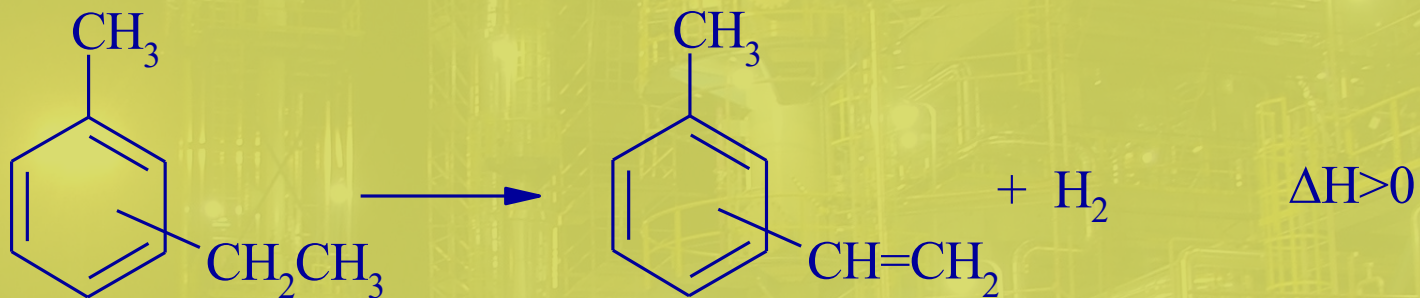
WINYLOTOLUENY



- ❑ katalizator alkilowania AlCl_3 ,
- ❑ surowy produkt rozdziela się w układzie pięciu kolumn rektyfikacyjnych w celu wydzielenia o-etylotoluenu, który podczas odwodornienia przekształcałby się w, pogarszający właściwości polimeru, inden.



WINYLOTOLUENY

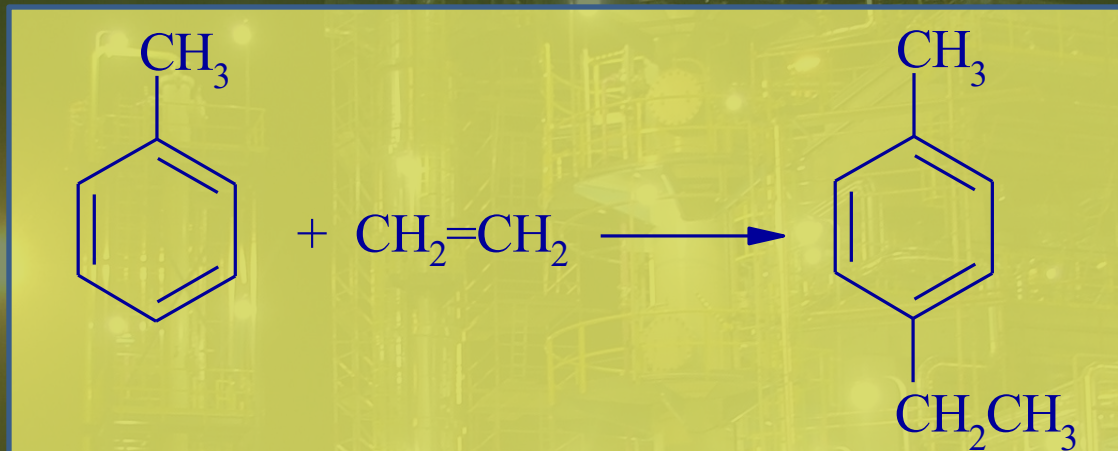


Odwodornienie m- i p-etylotoluenów metodą Dow

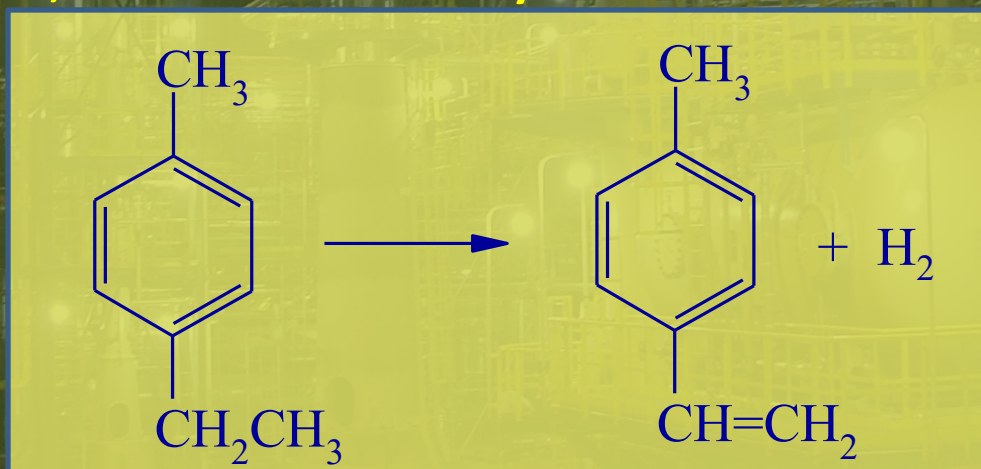
- ❑ temperatura 450-500°C,
- ❑ katalizator żelazowo-chromowy z promotorami

WINYLOTOLUENY

Wariant alkilowania toluenu (Mobil Oil Co.)

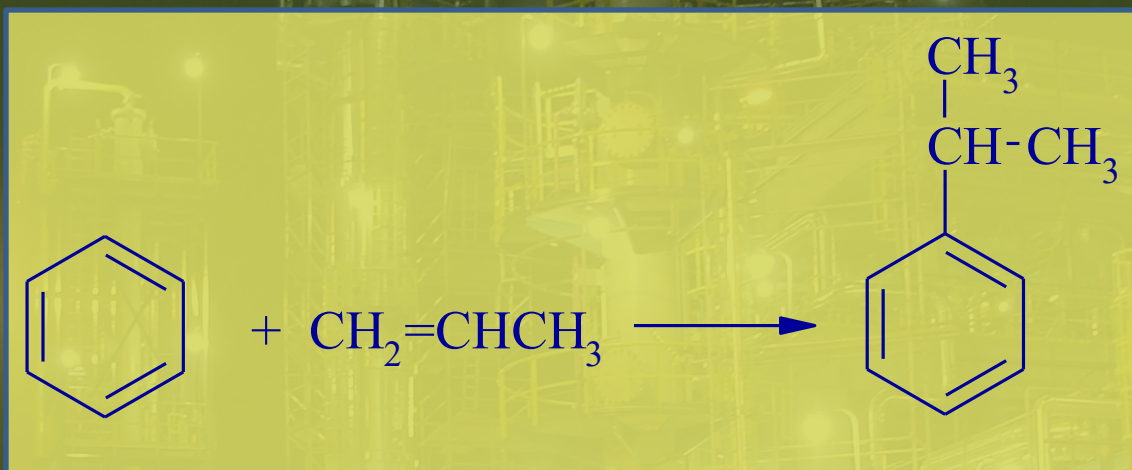


□ faza gazowa, katalizator zeolitowy



Produkt zawiera 97% p-metylostyrenu i 3% izomeru meta

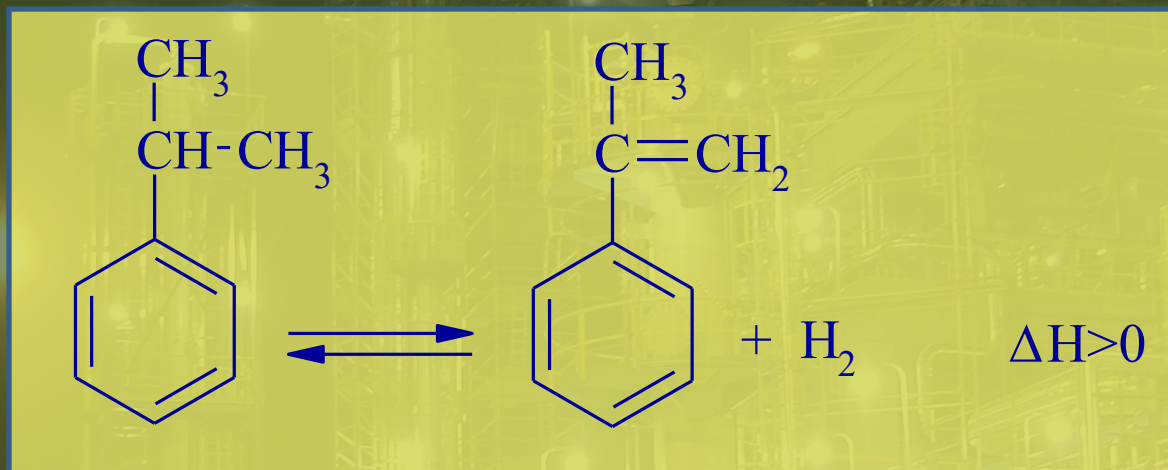
α -METYLOSTYREN



Przykładowe warunki procesu:

- ☐ katalizator na bazie tlenków krzemu i fosforu (ok. 25% SiO_2 i 62-65% P_2O_5),
- ☐ faza gazowa,
- ☐ temperatura 250°C ,
- ☐ ciśnienie 2 MPa,

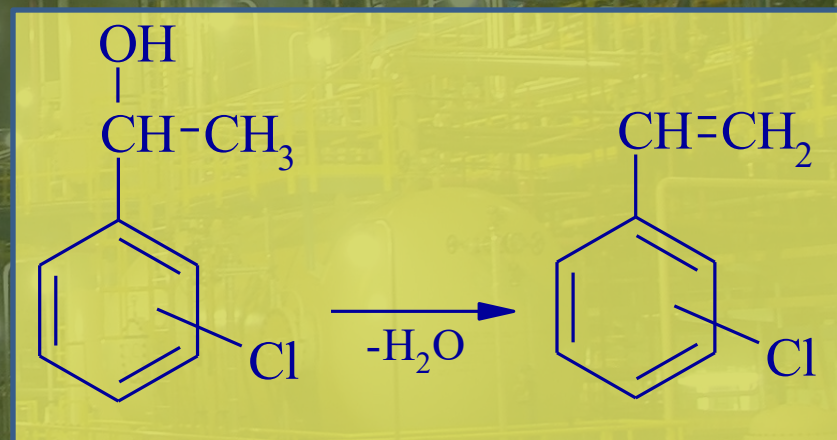
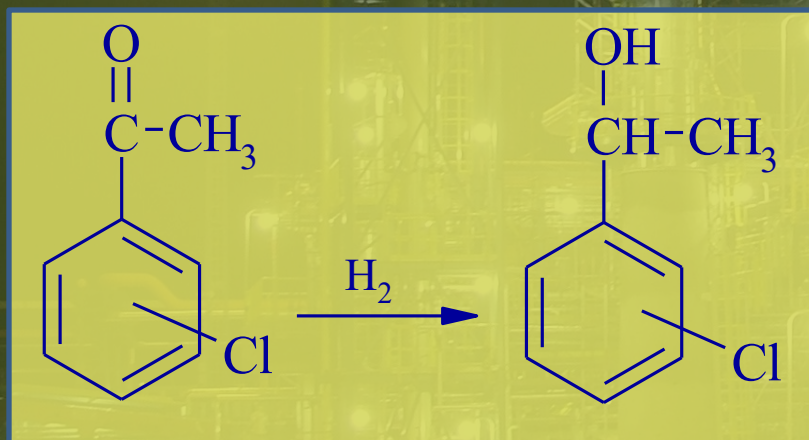
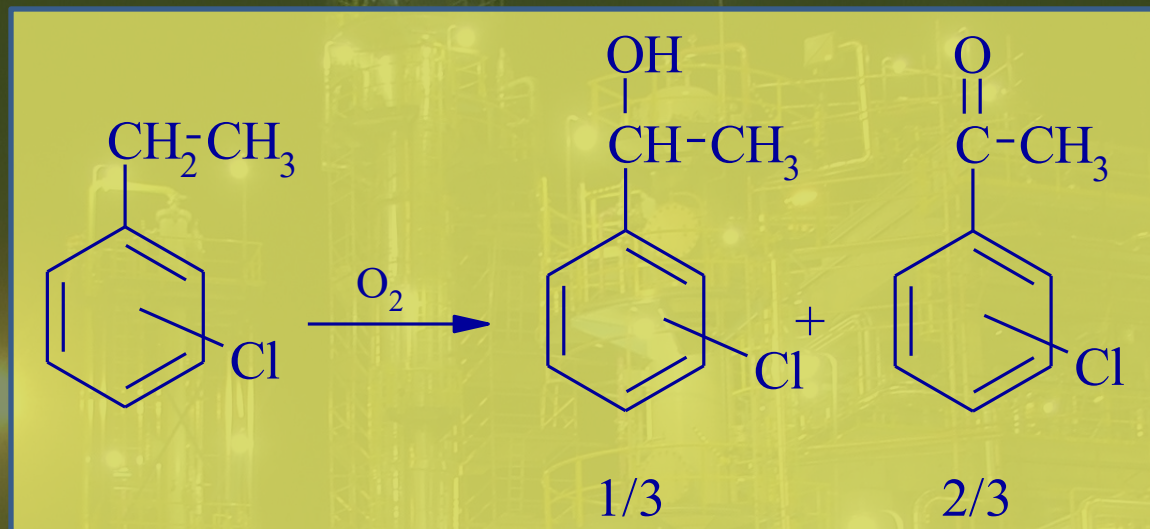
α -METYLOSTYREN



Warunki procesu:

- ☐ katalizator żelazowo-chromowy,
- ☐ temperatura 600-650°C,
- ☐ reaktory izotermiczne lub adiabatyczne,
- ☐ produkty uboczne: styren, benzen, toluen, etylobenzen oraz wyżej wrzące produkty kondensacji.

CHLOROSTYRENY

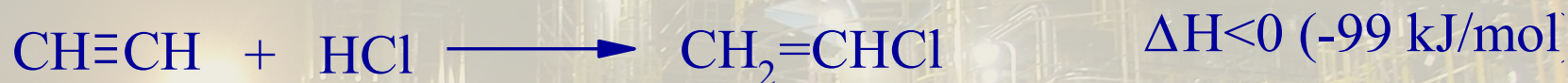




Produkcja chlorku winylu

METODY OTRZYMYWANIA CHLORKU WINYLU

Z acetylenu (opracowana w 1913 r. przez Griesheim-Elektron)



Warunki procesu:

- ☐ katalizator HgCl_2 na węglu aktywnym,
- ☐ faza gazowa,
- ☐ temperatura 100-250°C,
- ☐ ciśnienie 0,1-0,3MPa,
- ☐ czas kontaktu 0,1-1 sekundy,
- ☐ selektywność do chlorku winylu ok. 98%, przy konwersji acetylenu 95-100%.

Johnson Matthey has constructed a world class catalyst manufacturing plant at its Johnson Matthey Shanghai site for the dedicated manufacture and supply of commercial Au/C catalysts for the manufacture of VCM.

J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 14548–14557



Z etylenu

Szczegóły na Technologii chemicznej - procesy

Chlorowanie etylenu do 1,2-dichloroetanu

1,2-Dichloroetan (EDC) jest bezbarwną, trudno palną cieczą o temperaturze wrzenia 84°C. Dobrze rozpuszcza oleje, tłuszcze, asfalty, żywice, bitumy i kauczuki.

Warianty chlorowania etylenu:

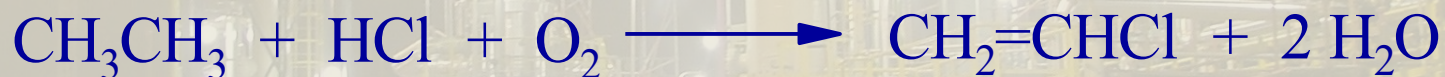
- ☐ chlorem (starsza metoda),
- ☐ oksychlorowanie (nowsza metoda)

Z etanu:

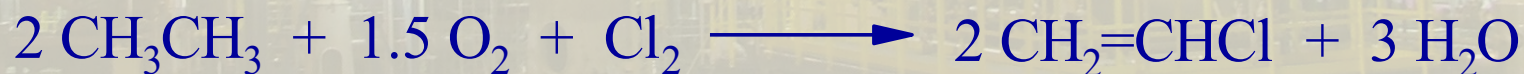
wysokotemperaturowe chlorowanie



wysokotemperaturowe oksychlorowanie



wysokotemperaturowe utleniające chlorowanie, będące kompilacją dwóch poprzednich przemian

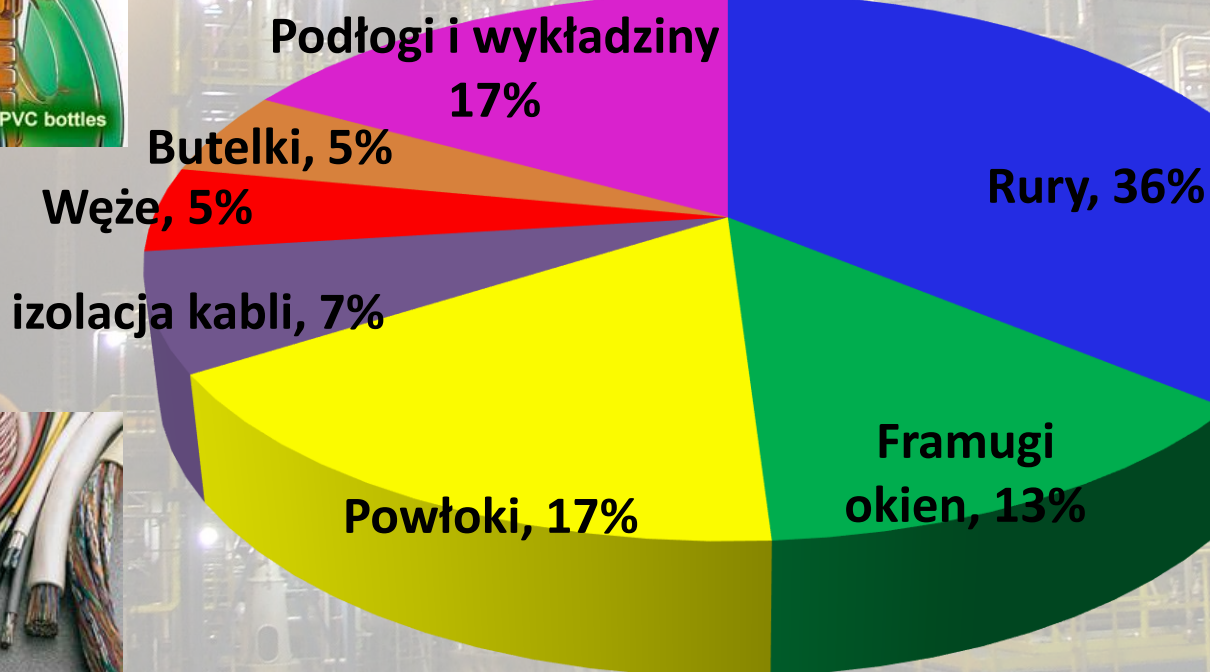


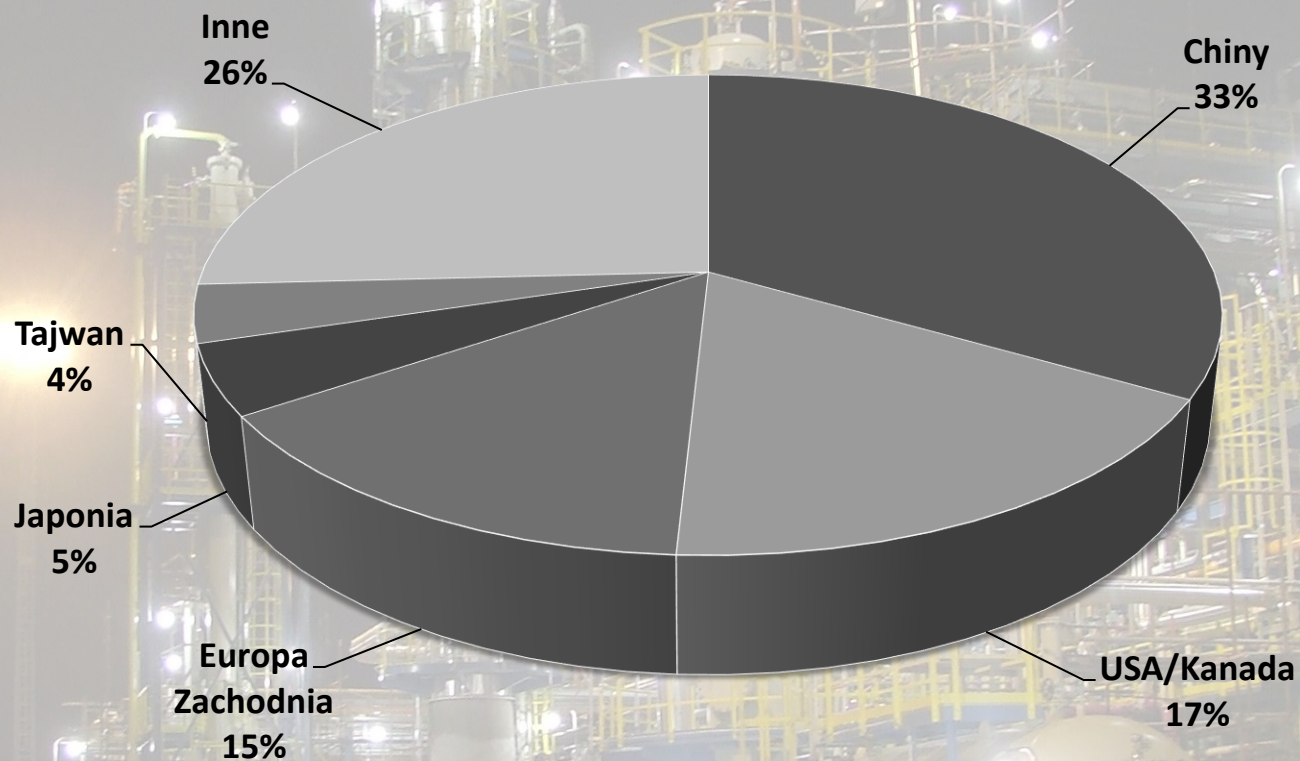


Najnowszy proces otrzymywania chlorku winylu – EVC (European Vinyls Corporation) – instalacja pilotowa 1000 t/r pracuje w Wilhelmshaven w Niemczech .



In 2018, the global VCM production capacity was approximately 49 million metric tons, which is expected to increase to around 52.9 million metric tons in 2023.





Udział produkcji chlorku winylu w poszczególnych regionach świata w 2011 r.

ZASTOSOWANIE CHLORKU WINYLU

- ❑ Poli(chlorek winylu) jest tworzywem termoplastycznym produkowanym w kilku odmianach:
 - PVC twardy (nie plastyfikowany), tzw. winidur, stosuje się do wyrobu płyt, rur, profili i armatury chemicznej,
 - PVC miękki (plastyfikowany np. ftalanem dioktylowym), o stosunkowo niewielkiej wytrzymałości mechanicznej i bardzo dużym wydłużeniu przy zerwaniu, stosuje się do wyrobu folii, tkanin powlekanych, wykładzin podłogowych, węży, izolacji przewodów elektrycznych i obuwia.
- ❑ PVC znajduje ponadto zastosowanie jako powłoki przeciwkorozyjne, do apreturowania tkanin oraz jako polimer do powlekania różnych materiałów, jak np. papieru, kartonu, włókna.

CHLOREK WINYLIDENU

Chlorek winylidenu (VDC) jest łatwo polimeryzującą cieczą o temperaturze wrzenia 31,7°C. W niskich temperaturach (nawet w -40°C) tworzy z tlenem nadtlenki, które mogą spowodować eksplozję. Chlorek winylidenu przechowuje się w atmosferze azotu, pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności fenolowych inhibitorów polimeryzacji.

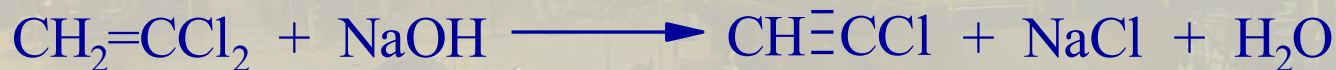
METODY OTRZYMYWANIA CHLORKU WINYLIDENU

Z chlorku winylu lub 1,2-dichloroetanu



Warunki procesu:

- ☐ temperatura - 60-120°C,
- ☐ ciśnienie - atmosferyczne,
- ☐ konwersja 1,1,2-trichloroetanu - 100%, przy selektywności przemiany do VDC 90-95%,
- ☐ produkty uboczne: *cis-* i *trans*-1,2-dichloroetyleny, polichloroetyleny, wyżej schlorowane węglowodory, chloroacetylen:

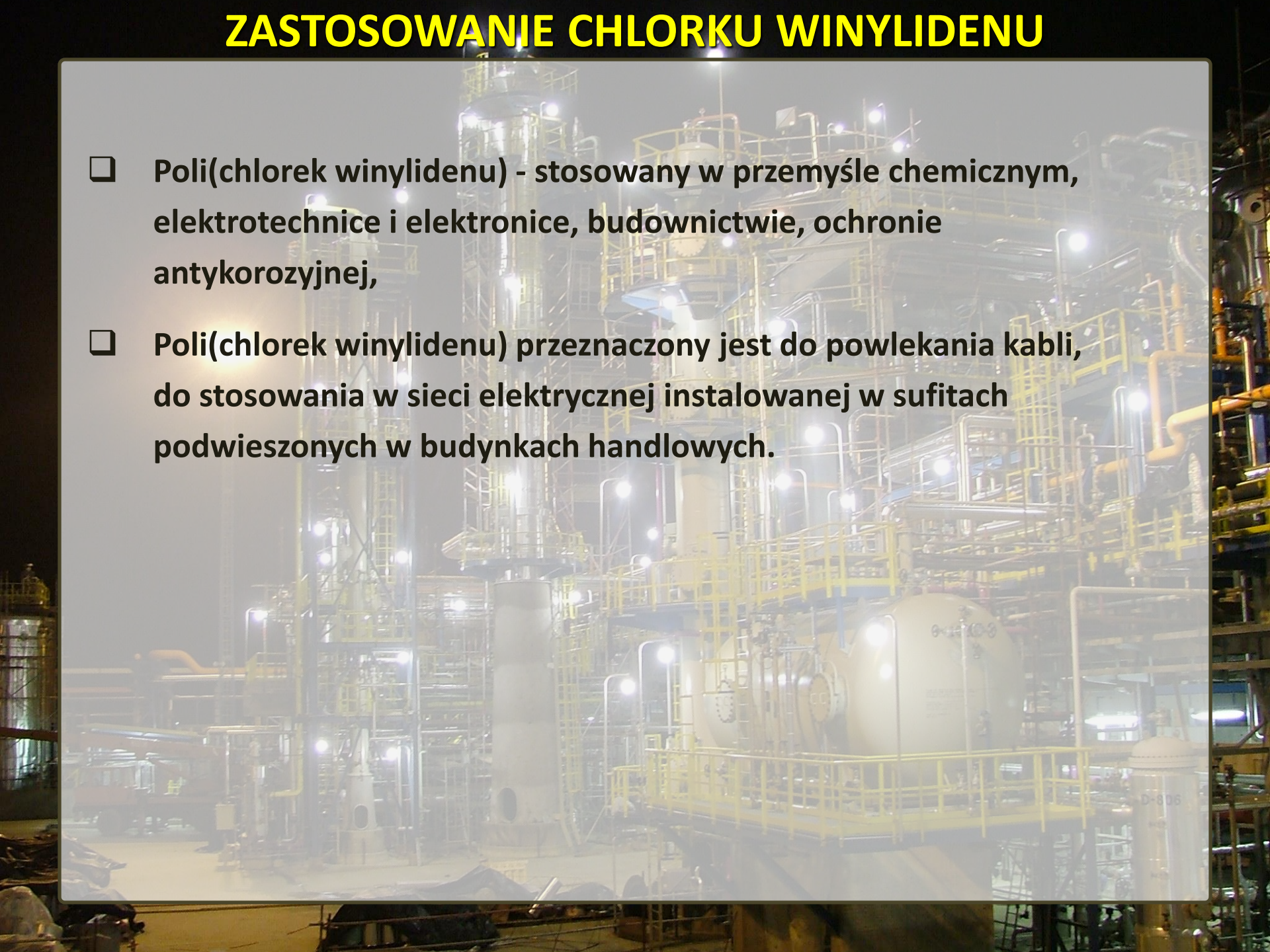


ZASTOSOWANIE CHLORKU WINYLIDENU

- ❑ Jako komonomer z chlorkiem winylu, akrylanami, akrylonitrylem, 1,3-butadienem, metakrylanami, styrenem, estrami i eterami winylowymi i innymi monomerami nienasyconymi.
- ❑ Kopolimery z chlorkiem winylu o małej zawartości VDC (ok. 5-6%) - do wyrobu folii przeznaczonej do wyrobu błon fotograficznych oraz w kartografii, m.in. do wyrobu map plastycznych formowanych próżniowo.
- ❑ Kopolimery o zawartości VDC ok. 15-40% - mają zastosowanie jako powłoki ochronne metali, tkanin oraz papieru, wykorzystywanego do celów opakowaniowych (z uwagi na małą przepuszczalność gazów oraz odporność na tłuszcze).
- ❑ Kopolimery o zawartości VDC powyżej 50% - stosowane są do produkcji włókien, sztywnych rur i folii opakowaniowych.

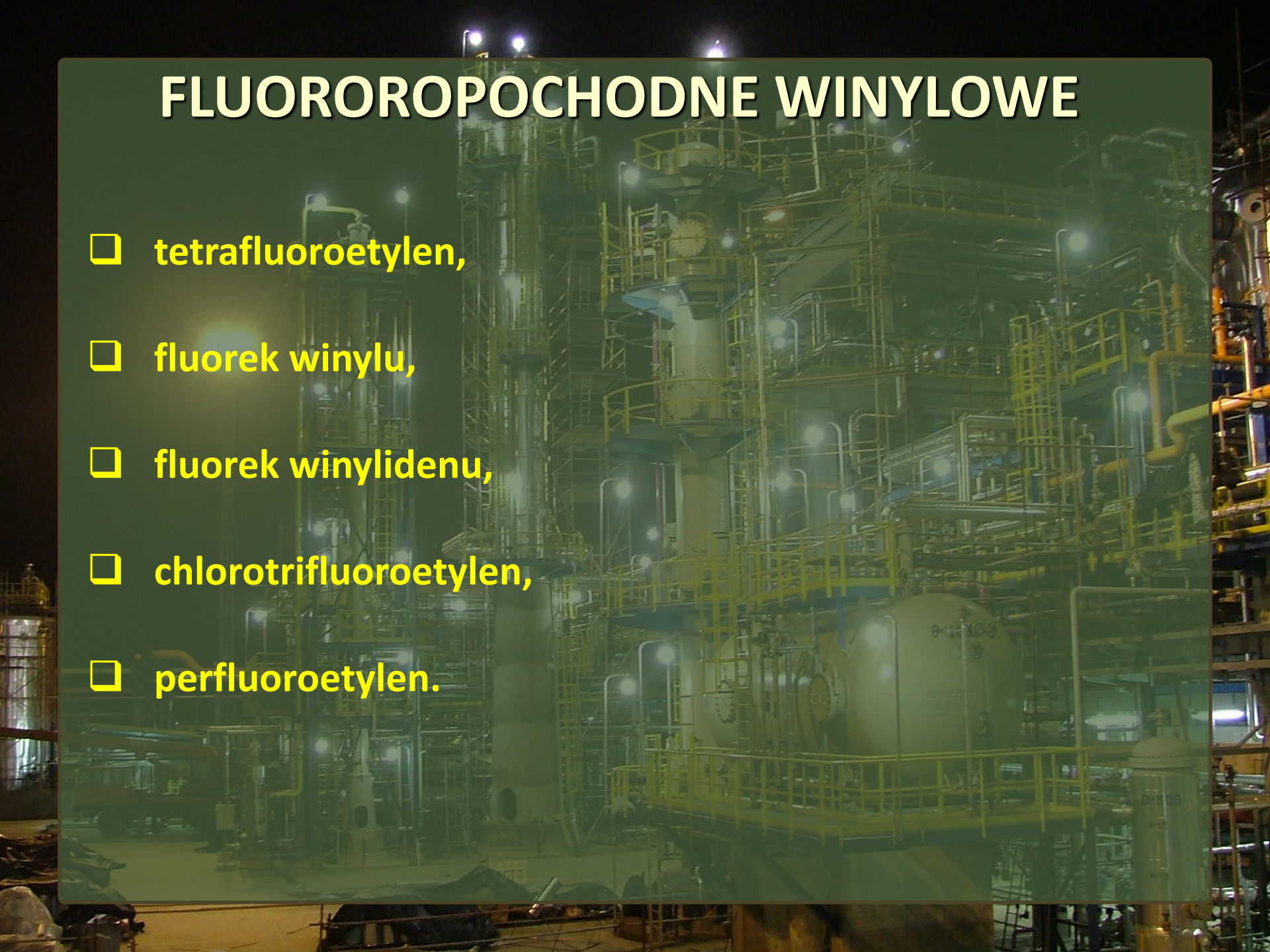
ZASTOSOWANIE CHLORKU WINYLIDENU

- ❑ Poli(chlorek winylidenu) - stosowany w przemyśle chemicznym, elektrotechnice i elektronice, budownictwie, ochronie antykorozyjnej,
- ❑ Poli(chlorek winylidenu) przeznaczony jest do powlekania kabli, do stosowania w sieci elektrycznej instalowanej w sufitach podwieszonych w budynkach handlowych.



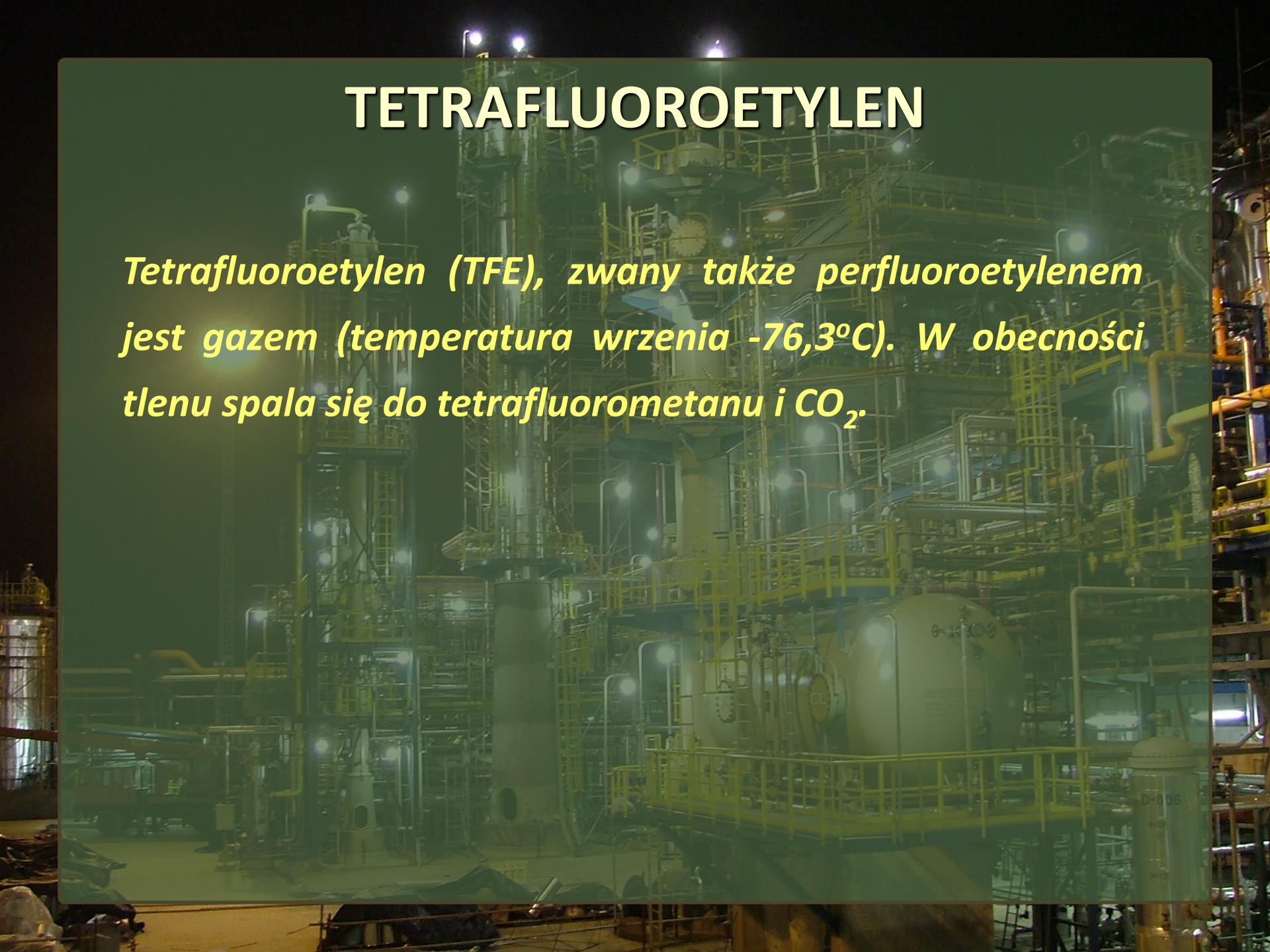
FLUOROROPACHODNE WINYLOWE

- ❑ tetrafluoroetylen,
- ❑ fluorek winylu,
- ❑ fluorek winylidenu,
- ❑ chlorotrifluoroetylen,
- ❑ perfluoroetylen.



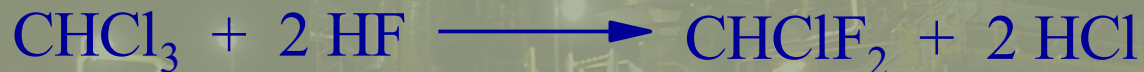
TETRAFLUOROETYLEN

Tetrafluoroetylen (TFE), zwany także perfluoroetylenem jest gazem (temperatura wrzenia $-76,3^{\circ}\text{C}$). W obecności tlenu spala się do tetrafluorometanu i CO_2 .

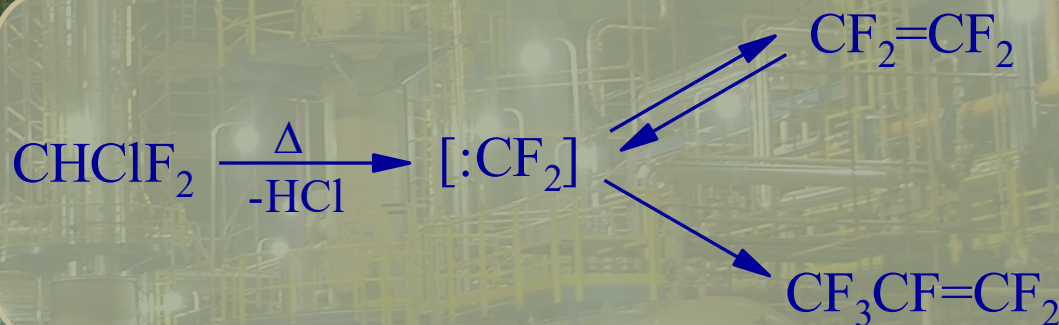


METODY OTRZYMYWANIA TETRAFLUOROETYLENU

Z chlorodifluorometanu



- ❑ faza ciekła w obecności chlorków i fluorków antymonu(V)
- ❑ lub faza gazowa z zastosowaniem fluorków żelaza(III) jako katalizatorów



Warunki procesu:

- ❑ temperatura - 600-800°C,
- ❑ reaktory rurowe wykonane z materiału odpornego na korozję, np. z platyny.
- ❑ stopień konwersji chlorodifluorometanu - 65%,
- ❑ selektywność reakcji ok. 90%,
- ❑ produkty uboczne: perfluoropropylen oraz liniowe i cykliczne związki perfluorowe i chlorofluorowe.

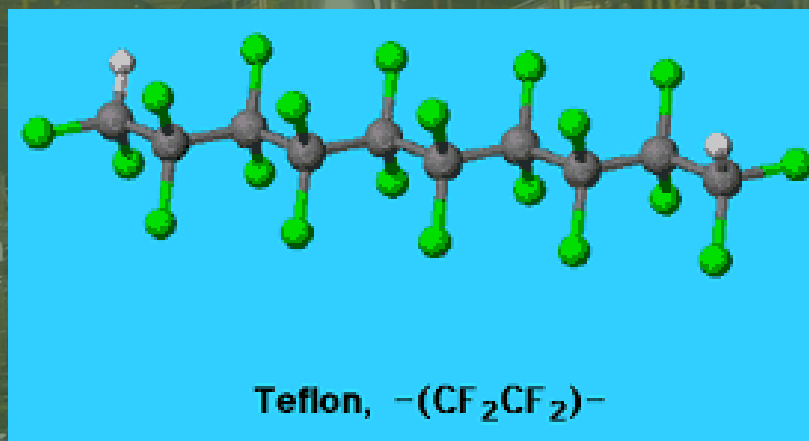
ZASTOSOWANIE TETRAFLUOROETYLENU

głównie do produkcji politetrafluoroetyleny (PTFE)

Tetrafluoroetylen: USA – *Teflon*, Anglia – *Fluon*, Japonia – *Polyflon*, Niemcy – *Hostaflon*, Francja – *Soroflon*, Włochy – *Algoflon*, Rosja – *Ftoroplast-4*.



Dr. Roy Plunkett



PTFE produkowany był w Polsce, w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościskach, pod nazwą *Tarflen*.

ZASTOSOWANIE TETRAFLUOROETYLENU

- ❑ w lotnictwie, w przemyśle chemicznym, radiotechnicznym (przewody rurowe, kable), chłodniczym, spożywczym i farmaceutycznym i innych.
- ❑ wytwarza się z niego części łożysk, części aparatury chemicznej, folie elektroizolacyjne, powłoki przeciwprzyczepne i termoodporne na metale, włókna do produkcji tkanin filtracyjnych do czyszczenia gorących gazów i agresywnych cieczy.



ZASTOSOWANIE TETRAFLUOROETYLENU

- ❑ do wyrobu wykładzin pracujących w wysokiej temperaturze i w środowiskach agresywnych,
- ❑ jako apretura do włókien szklanych przeznaczonych do wyrobu przenośników taśmowych (do transportu materiałów kleistych),
- ❑ do produkcji powłok tkanin technicznych,
- ❑ jako materiał dla „okien” kolektorów słonecznych,
- ❑ jako powłoki antyadhezyjne (np. naczynia kuchenne).



ZASTOSOWANIE TETRAFLUOROETYLENU

- ❑ stosuje się go w samolotach odrzutowych.
- ❑ wytwarza się z niego części łożysk, części aparatury chemicznej, folie elektroizolacyjne, powłoki przeciwpriyczepne i termoodporne na metale, włókna do produkcji tkanin filtracyjnych do czyszczenia gorących gazów i agresywnych cieczy.

**Można go stosować w temperaturze od -240 do $+250^{\circ}\text{C}$,
a w niektórych warunkach nawet do 327°C .**

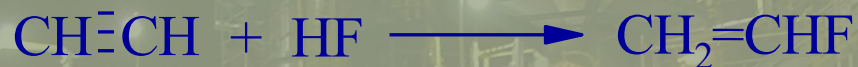
FLUOREK WINYLU

Fluorek winylu (VF) jest gazem, o łagodnym zapachu i temperaturze wrzenia $-72,2^{\circ}\text{C}$.



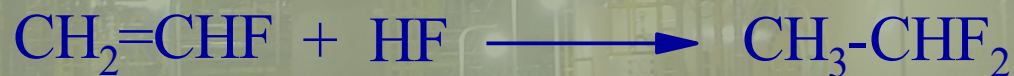
METODY OTRZYMYWANIA FLUORKU WINYLU

Z acetylenu



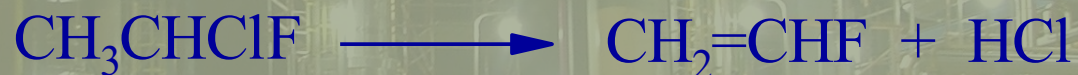
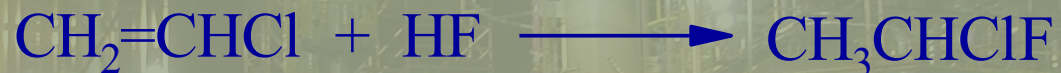
Warunki procesu:

- ❑ heterogeniczny katalizator – związki rtęci na nośniku,
- ❑ temperatura - 40-150°C,
- ❑ selektywność - 60-85%,
- ❑ produkt uboczny - 1,1-difluoroetan



METODY OTRZYMYWANIA FLUORKU WINYLU

Z chlorku winylu



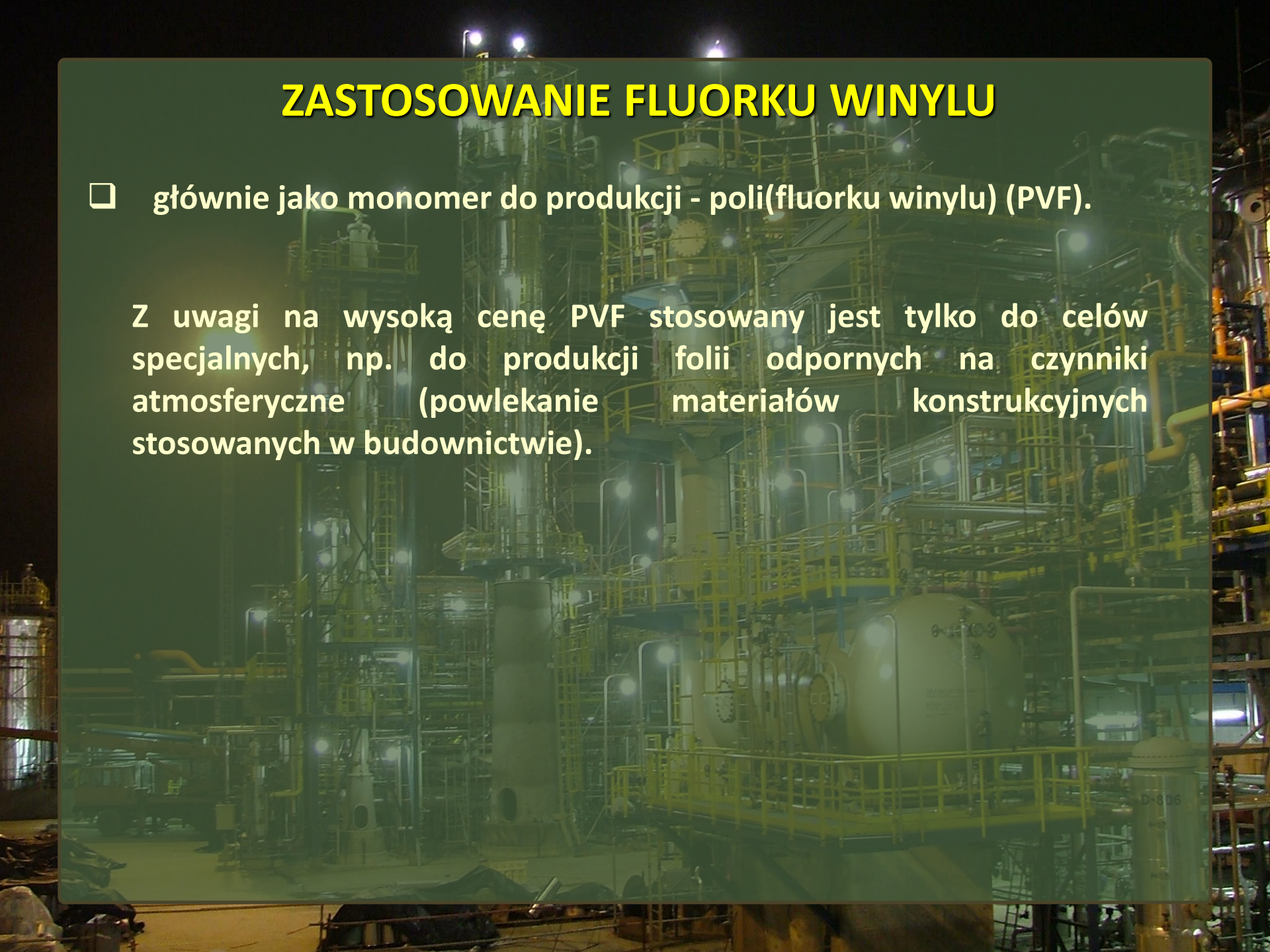
Warunki dehydrochlorowania:

- ❑ temperatura - 500-600°C,
- ❑ reaktory rurowe ze stali chromowo-niklowej.

ZASTOSOWANIE FLUORKU WINYLU

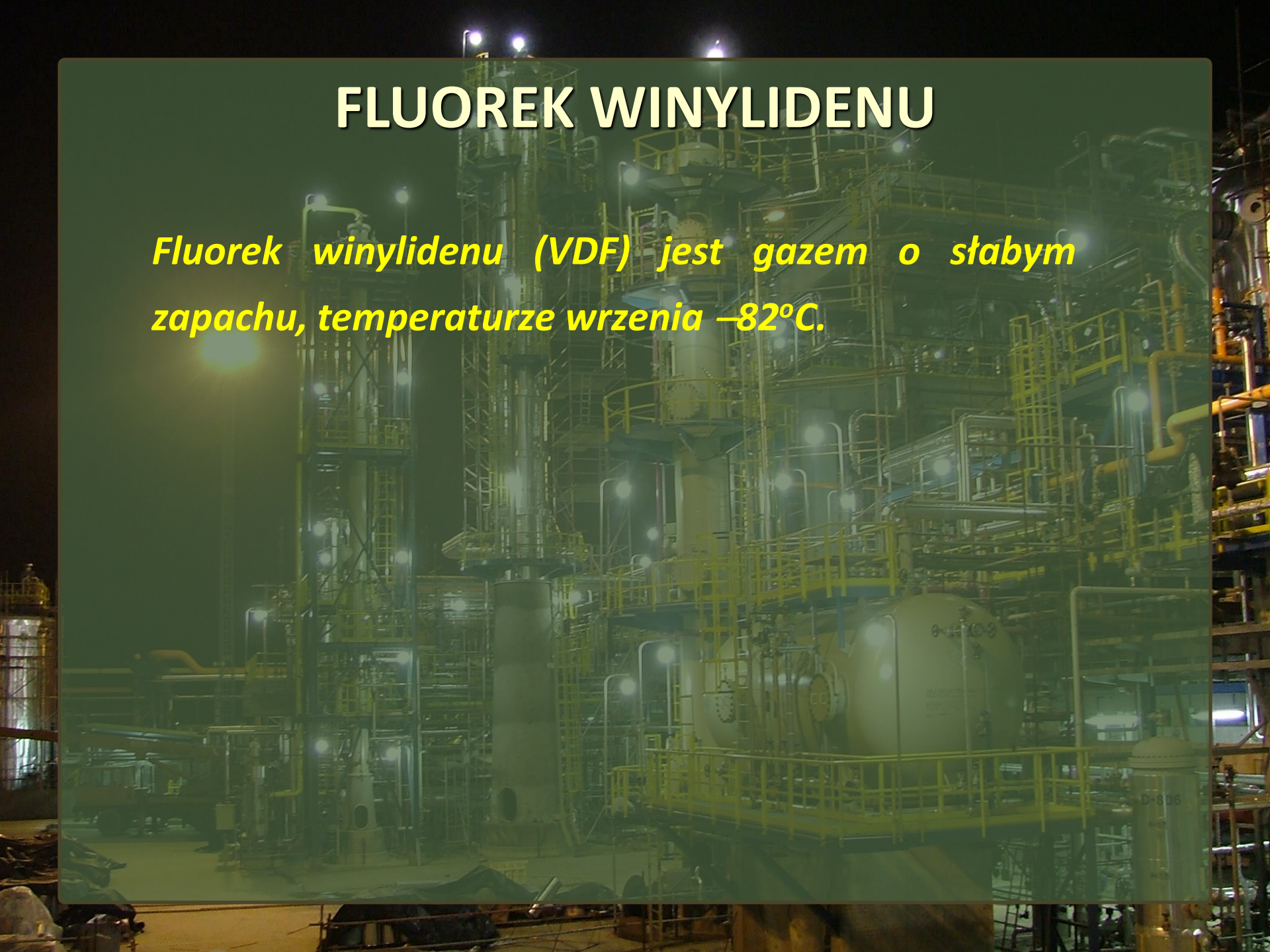
- głównie jako monomer do produkcji - poli(fluorku winylu) (PVF).

Z uwagi na wysoką cenę PVF stosowany jest tylko do celów specjalnych, np. do produkcji folii odpornych na czynniki atmosferyczne (powlekanie materiałów konstrukcyjnych stosowanych w budownictwie).



FLUOREK WINYLIDENU

Fluorek winylidenu (VDF) jest gazem o słabym zapachu, temperaturze wrzenia -82°C .



METODY OTRZYMYWANIA FLUORKU WINYLIDENU

Z 1-chloro-1,1-difluoroetanu



Lub 1,2-dichloro-1,1-difluoroetanu



ZASTOSOWANIE FLUORKU WINYLIDENU

Fluorek winylidenu wykorzystywany jest głównie do produkcji poli(fluorku winylidenu) (PVDF)

- ❑ PVDF jako tworzywo konstrukcyjne i wykładzinowe w postaci rur i folii w przemyśle precyzyjnym i w medycynie.
- ❑ W budowie aparatury chemicznej zaleca się stosowanie go do wyrobu zbiorników i pomp.
- ❑ Można wykonywać z niego elementy aparatury odporne na działanie bromu, BF_3 lub HF, pracujące w temperaturze do 80°C i pod ciśnieniem do 1,2 MPa.
- ❑ Stosuje się go także do wyrobu przekładek uszczelniających w urządzeniach rakietowych.
- ❑ Z poli(fluorku winylidenu) sporządza się węże termokurczliwe z przeznaczeniem na izolację układów elektronicznych i elektrogrzewczych.



PERFLUOROPROPYLEN



Warunki procesu:

- ❑ temperatura - 700-900°C,
- ❑ ciśnienie normalne lub zredukowane w obecności gazu obojętnego, np. CO₂ lub pary wodnej
- ❑ produkty uboczne: perfluorobuteny, perfluorocyklobutan i inne perfluoropochodne.

Perfluoropropylen stosuje się go najczęściej do wyrobu kopolimerów z tetrafluoroetylenem albo fluorkiem winylidenu

OCTAN WINYLU (VA)

Bezbarwna, lotna ciecz o słodkawym zapachu; temperatura wrzenia wynosi 72,5°C. Substancja niebezpieczna:

- ☐ *charakteryzuje się niską temperaturą zapłonu (-8°C) i temperaturą samozapłonu 426,6°C;*
- ☐ *tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem w granicach stężeń od 2,6-13,4% obj.;*
- ☐ *działa drażniąco; pary octanu winylu mogą wywoływać oparzenia rogówki;*
- ☐ *w wyższych stężeniach wykazuje słabe działanie narkotyczne;*
- ☐ *przy ostrym zatruciu może być przyczyną zapalenia nerwów i toksycznego zapalenia mózgu.*

METODY OTRZYMYWANIA OCTANU WINYLU

Z acetylenu i kwasu octowego



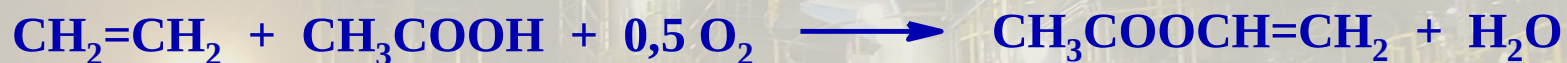
Warunki procesu:

- ☐ katalizator: octanu cynku na węglu aktywnym (także octan rtęci(II), krzemian cynkowy),
- ☐ faza gazowa,
- ☐ temperatura – 170-250°C
- ☐ konwersji acetylenu 60-70%
- ☐ selektywność octanu winylu - 93% w przeliczeniu na acetylen i 99% w przeliczeniu na kwas octowy

METODY OTRZYMYWANIA OCTANU WINYLU

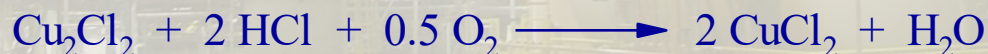
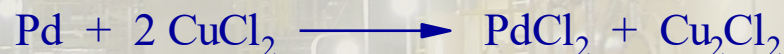
Oksyacetylowanie etylenu (*ICI, Celanese*)

(rozwinęła się na podstawie spostrzeżenia chemików rosyjskich - Mojiseeva i współpracowników)



$$\Delta H = -176 \text{ kJ/mol}$$

Zasada oksyacetylowania



METODY OTRZYMYWANIA OCTANU WINYLU

Metoda w fazie ciekłej

- ❑ katalizator: PdCl_2 i CuCl_2 rozpuszczonych w kwasie octowym z dodatkiem niewielkiej ilości octanu sodu lub chlorku litu,
- ❑ temperatura 110-130°C,
- ❑ ciśnienie 3-4 MPa,
- ❑ selektywność do 93% w przeliczeniu na kwas octowy,
- ❑ suma selektywności aldehydu octowego i octanu winylu ok. 83% w przeliczeniu na etylen.

Inne produkty uboczne: buteny (wskutek dimeryzacji etylenu) oraz CO_2 , HCOOH , $(\text{COOH})_2$ (wskutek utleniania) i związki chlorowane.

METODY OTRZYMYWANIA OCTANU WINYLU

Metody w fazie gazowej

możliwość acetoksylowania etylenu w fazie gazowej odkryto ok. 1960 r.

W skali przemysłowej od 1970 w Teksasie (instalacja o zdolności produkcyjnej 136 tys. ton/rok).

- ❑ Technologia *Bayer-Hoechst* - katalizator metaliczny pallad, otrzymany przez redukcję soli palladu naniesionej na nośnik, zwykle SiO_2 .
- ❑ Metodzie *Hoechst'a - USI* (opracowana równolegle) - katalizator octan palladu(II), na nośniku, z dodatkiem octanów metali alkalicznych oraz innych składników (np. Au, Cd, Pt i Rh).

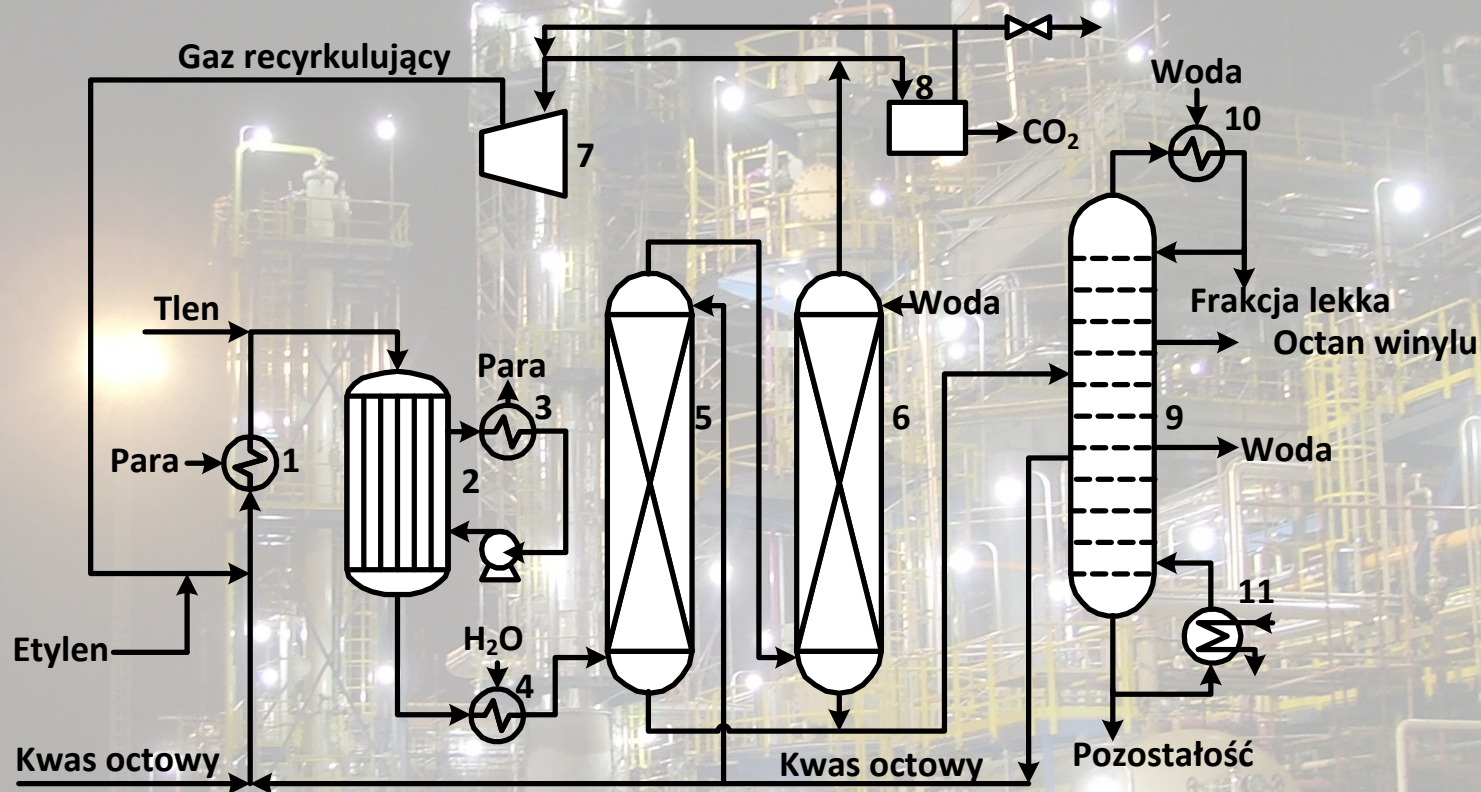
METODY OTRZYMYWANIA OCTANU WINYLU

Metody w fazie gazowej

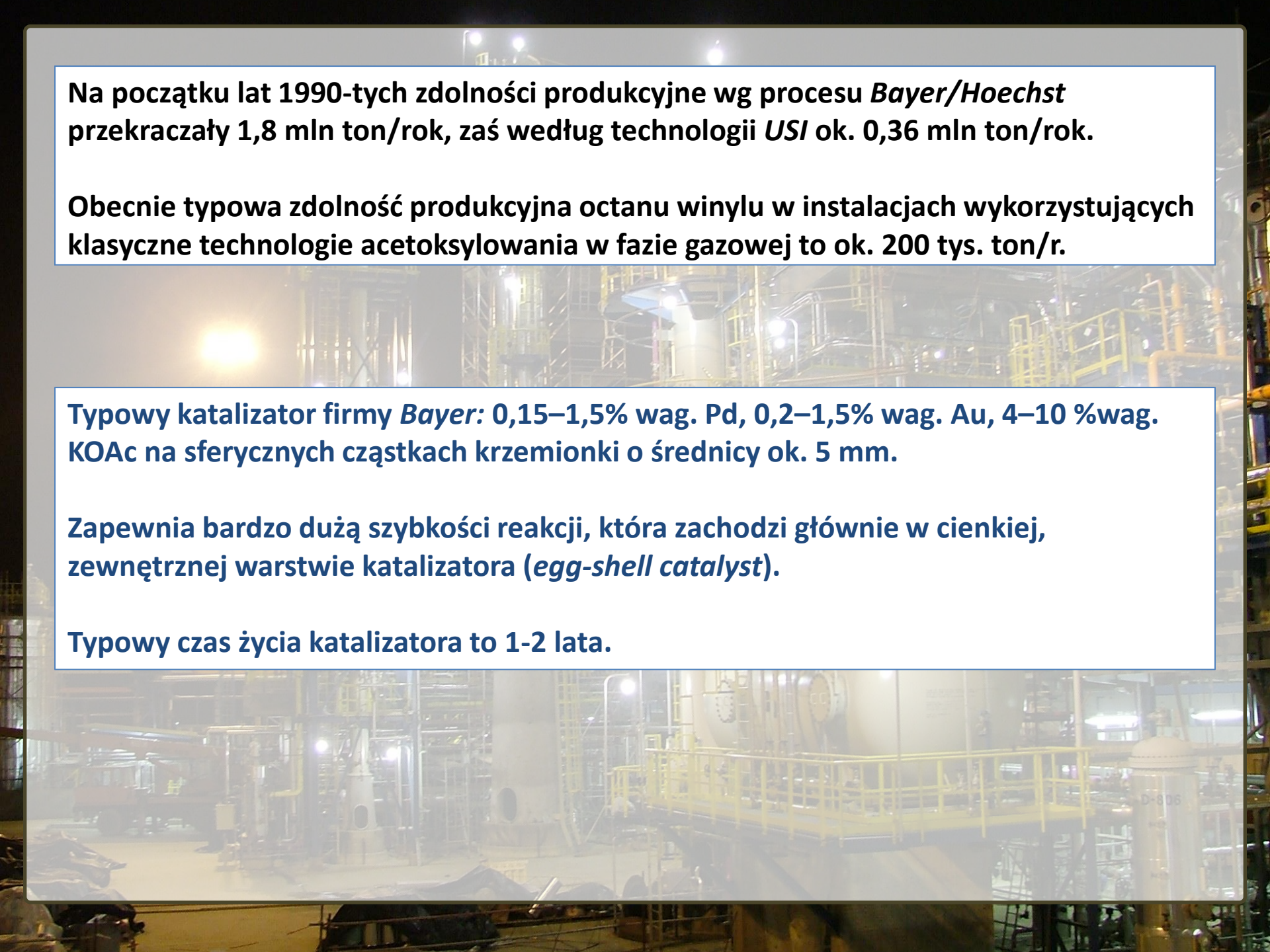
- ❑ reaktor płaszczowo-rurowy
- ❑ temperatura 175-200°C ,
- ❑ ciśnienie 0,5-1 MPa,
- ❑ czynnik utleniający – tlen,
- ❑ konwersja etylenu ok. 10%, kwasu octowego 20-30%,
- ❑ selektywność octanu winylu do 94% w przeliczeniu na etylen i 98-99% na kwas octowy,
- ❑ recykling etylenu i kwasu,
- ❑ produkty uboczne: CO_2 , octan metylu i etylu oraz dioctan etylidenu,
- ❑ czystość octanu winylu 99,9% wag.

Wysoce niepożądanym procesem towarzyszącym wytwarzaniu octanu winylu w fazie gazowej jest uboczne, całkowite spalanie etylenu do CO_2 .

Schemat instalacji produkującej octan winylu z etylenu w fazie gazowej



1 – podgrzewacz parowy, 2 – reaktor, 3 – kocioł parowy, 4 – chłodnica, 5, 6 – skrubery, 7 – kompresor, 8 – blok oczyszczania z CO₂, 9 – kolumna rektyfikacyjna, 10 – deflegmator, 11 – podgrzewacz



Na początku lat 1990-tych zdolności produkcyjne wg procesu *Bayer/Hoechst* przekraczały 1,8 mln ton/rok, zaś według technologii *USI* ok. 0,36 mln ton/rok.

Obecnie typowa zdolność produkcyjna octanu winylu w instalacjach wykorzystujących klasyczne technologie acetoksylowania w fazie gazowej to ok. 200 tys. ton/r.

Typowy katalizator firmy *Bayer*: 0,15–1,5% wag. Pd, 0,2–1,5% wag. Au, 4–10 %wag. KOAc na sferycznych cząstkach krzemionki o średnicy ok. 5 mm.

Zapewnia bardzo dużą szybkości reakcji, która zachodzi głównie w cienkiej, zewnętrznej warstwie katalizatora (*egg-shell catalyst*).

Typowy czas życia katalizatora to 1-2 lata.

**Nowe procesy *Leap*[®] (BP) i *VAntage*[®] i *VAntage Plus*[®] (Celanese Chemicals) -
Wyraźna poprawa parametrów procesowych w stosunku do klasycznych procesów.**

Technologia *Leap*[®] (od początku pierwszej dekady XXI w.)

- ☐ reaktor z fluidalnym złożem katalizatora oraz specjalnie opracowany,
- ☐ nowy katalizator, stanowiący mieszaninę metalicznego palladu i złota na nośniku.

Korzyści:

- ☐ 30% niższe koszty kapitałowe.
- ☐ lepszy kontakt gazowych reagentów z katalizatorem,
- ☐ poprawa warunków odbioru ciepła,
- ☐ możliwa częściowa podmiana zużytego katalizatora bez zatrzymywania instalacji.

Pierwsza instalacja: 250 tys. t/r., BP w 2002 r. w Halls w Wielkiej Brytanii.

Przy skalowaniu instalacji od instalacji pilotowej, do pełnej skali produkcyjnej (14000 razy większej) zastosowano unikalne badania rentgenograficzne fazy fluidalnej katalizatora w reaktorze tylko ok. 70-krotnie większym. Pozwoliło to zaoszczędzić ok. 20-30 mln USD na budowie instalacji doświadczalnej i skrócić czas wdrożenia finalnego procesu o około 3-4 lata. Ponadto, proces opracowany przez BP stworzył możliwość zwiększenia zdolności produkcyjnych instalacji. **Aktualnie pracują, m.in., instalacje o zdolnościach 250 i 385 tys. ton/rok, które są zintegrowane z instalacjami wytwarzania kwasu octowego według technologii *Cativa*.**

Wdrożenie technologii *Vantage*® w ostatnich sześciu własnych instalacjach firma *Celanese* zakończyła w 2005 r.

- ☐ polepszenie efektywności instalacji,
- ☐ zwiększenie zdolności produkcyjnych octanu winylu,
- ☐ typowa zdolność produkcyjna instalacji to 228 tys. ton/rok.
- ☐ największa instalacja uruchomiona w Nanjing (Chiny) ok. 2007-2008 r. ma zdolność produkcyjną ok. 300 tys. ton/rok; jako surowiec wykorzystywany jest kwas octowy z innej instalacji (600 tys. ton/r.) firmy *Celanese* uruchomionej w tym samym czasie.
- ☐ Integracja instalacji octanu winylu z instalacją wytwarzającą kwas octowy zmniejsza koszty materiałowe całego procesu; koszty kwasu octowego stanowią około 70% kosztów finalnego produktu.

W 2006 r. *Celanese* ogłosiła, że rozpoczęto prace nad wdrożeniem technologii *VAntage Plus*®.

INEOS announced plans to built in Hull, the plant ov vinyl acetate capacity of 300,000 t/yr.

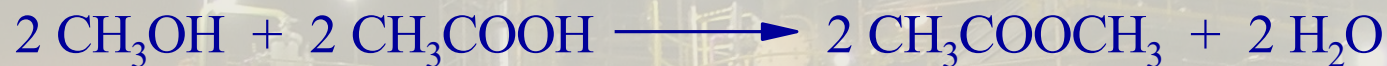
<https://www.ineos.com/news/shared-news/ineos-to-spend-hundreds-of-millions-of-euros-building-a-new-300kt-vinyl-acetate-monomer-vam-plant/>

Oksyacetylowanie etylenu poprzez dioctan glikolu etylenowego



- ❑ rozkład dioctanu do octanu winylu i kwasu octowego w temperaturze 350°C
- ❑ przy 20% konwersji dioctanu selektywność do octanu winylu do 87%.
- ❑ równoległe otrzymywanie glikolu etylenowego poprzez hydrolizę 1,2-diacetoksyetanu.

Z gazu syntezowego (proces *Halcon*)



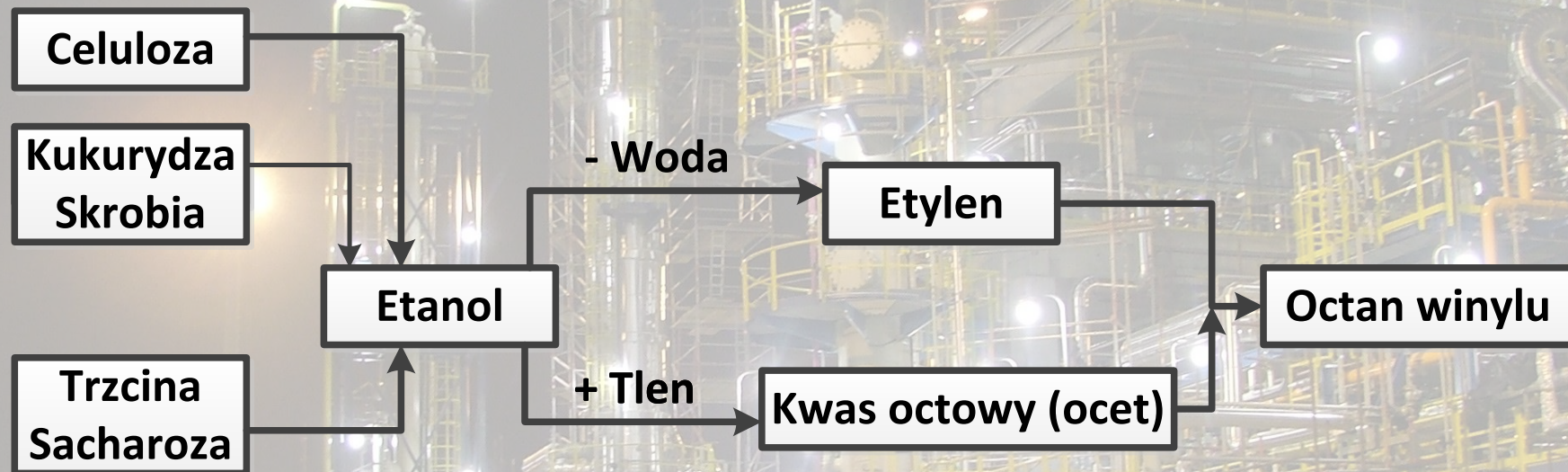
Warunki karbonylowania:

- ☐ temperatura - 140-200°C,
- ☐ ciśnienie - 2-10 MPa,
- ☐ katalizator - kontakt na bazie związków rodu lub palladu promotowany jodkami z dodatkiem związków N, P, Sb lub arsenu.

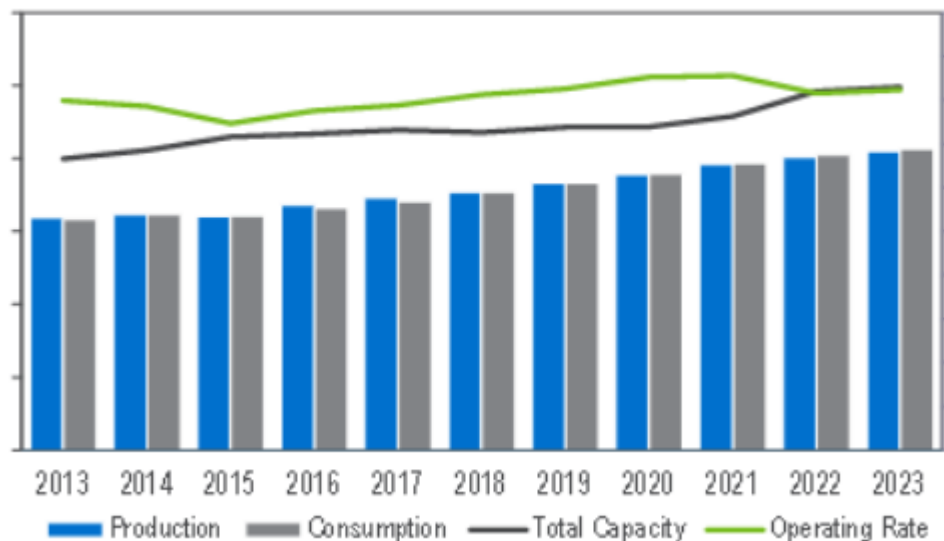
Rozkład octanu etylidenu:

- ☐ faza ciekła, temp. 170°C (wobec kwasu benzenosulfonowego) lub wyższa (bezkatalitycznie).

Octanu winylu z bioetanolu



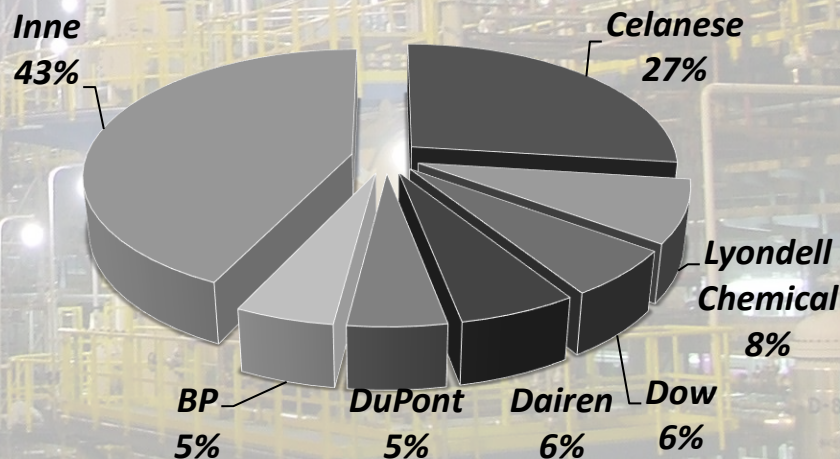
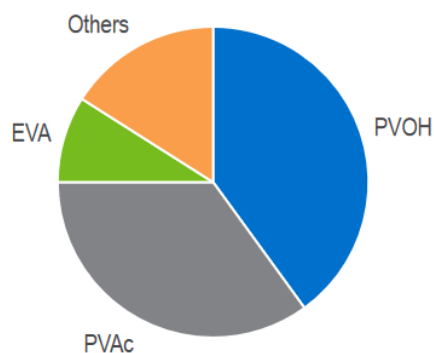
Global VAM Supply, Demand and Trade



The total capacity of the global vinyl acetate monomer capacity was valued at 8.47 million tonnes per annum (mtpa) in 2020 and the market is expected to grow at an AAGR of more than 3% during the period 2021-2025.

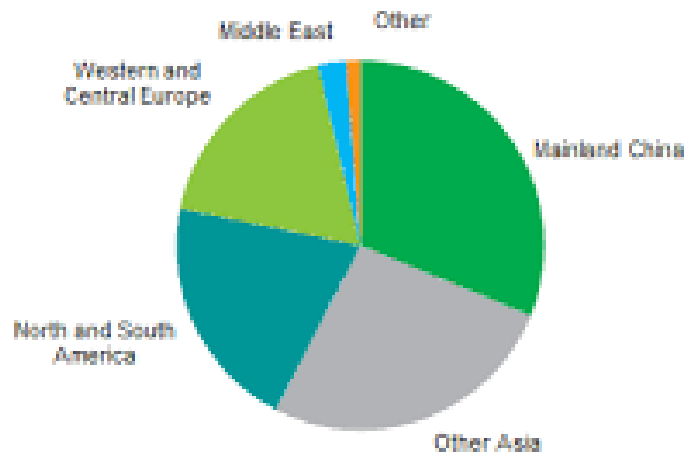
<https://www.globaldata.com/store/report/vinyl-acetate-monomer-market-analysis/>

Global VAM Demand by End-Use, 2017



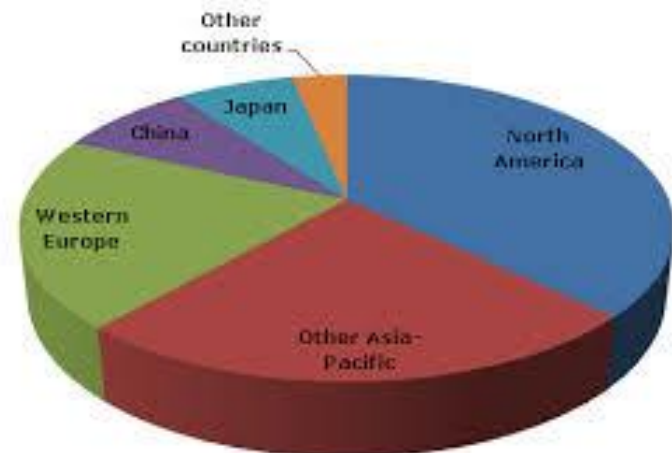
Najwięksi producenci octanu winylu na świecie

World consumption of vinyl acetate by region—2019



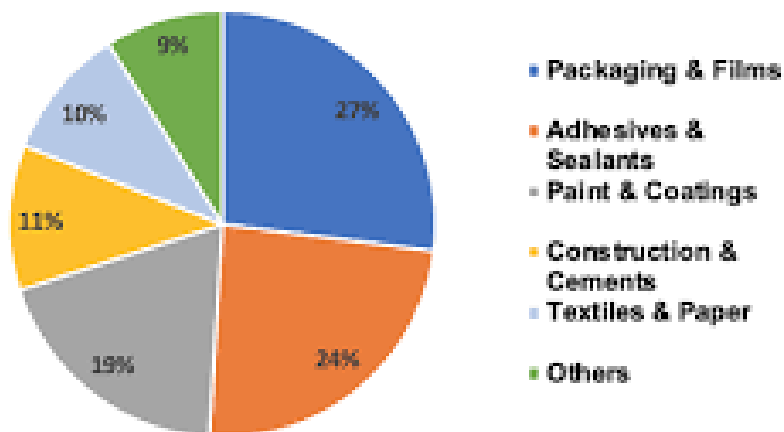
Notes: Other Asia includes the Indian Subcontinent, Japan, Taiwan, South Korea, and Southeast Asia.
Source: IHS Markit

© 2020 IHS Markit



EVA – etylen-octan winylu

Global Vinyl Acetate Resin Applications by End-Use Industry, 2019 (wt.%)



ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

poli(octan winylu)

- kompozycje klejowe do papieru i tektury
- przemysł włókienniczy,
- zagęstnik w kosmetyce i farmacji
- produkcja szkła bezpiecznego
- nici chirurgiczne
- fartuchy i rękawice odporne na działanie benzyny i innych rozpuszczalników

poli(alkohol winylowy)



ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

Głównie do produkcji poli(octanu winylu) (PVAC) i poli(alkoholu winylowego) (PVA)

- ☐ **PVAC w postaci dyspersji w wodzie zużywa się do produkcji klejów i farb dyspersyjnych.**
- ☐ **Kleje na bazie PVAC stosuje się do łączenia tekstyliów, papieru, skóry naturalnej i syntetycznej, korka i drewna, do opakowań produktów żywnościowych, przy oprawianiu książek i naklejanu etykiet. Wykorzystuje się je nawet do klejenia detali samochodowych. Zmiękczone ftalanem dibutyłu nadają się doskonale do klejenia drewna i innych materiałów celulozowych.**

ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

- ❑ Emulsyjna farba lateksowa, wytwarzana w oparciu o PVAC nie zawiera toksycznych rozpuszczalników i charakteryzuje się trwałością, niewrażliwością na wodę.
- ❑ Inne dziedziny zastosowania PVAC to apreturowanie tkanin, kapsułki farmaceutyczne, pokrycia drutów magnetycznych oraz produkcja gumy do żucia.

ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

- ❑ PVA stosuje się do klejenia nitrocelulozy, octanu celulozy oraz folii z celulozy regenerowanej. Polimer nanosi się na taśmy klejące jako tzw. klej odwracalny, tj. aktywowany przez zwilżenie wodą.
- ❑ Jest on także szeroko stosowany jako składnik kompozycji klejowych do papieru i tektury oraz w introligatorstwie.
- ❑ PVA znajduje zastosowanie jako składnik apretur w przemyśle włókienniczym, jako koloid ochronny lub zagęstnik w kosmetyce i przemyśle farmaceutycznym.
- ❑ Wytwarza się z niego także powłoki rozpuszczalne w wodzie, kompozycje powłokowe w poligrafii, nici chirurgiczne oraz składniki emulsji fotograficznych.
- ❑ PVA używa się ponadto do wytwarzania rur, węży, płyt, fartuchów i rękawic odpornych na działanie benzyny i innych rozpuszczalników, oraz powłok i błon w małym stopniu przepuszczalnych dla gazów. Jest on stosowany również w motoryzacji jako międzywarstwa przy produkcji szkła bezpiecznego, a także do produkcji włókien syntetycznych o właściwościach zbliżonych do bawełny.

ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

Żywice poliwinylacetale

Spośród licznej grupy poliwinylacetali największe znaczenie przemysłowe mają poliwinylformal (PVFM) i poliwinylbutyral (PVB).

- ☐ PVFM nadaje się szczególnie do powlekania i lakierowania uzwojeń maszyn elektrycznych i różne detale elektroniczne.
- ☐ PVB ma zastosowanie głównie do wyrobu folii używanych do sklejanie szkła krzemianowych przy produkcji szkła bezpiecznego.
- ☐ Kleje na bazie PVB służą do łączenia metali, tworzyw sztucznych, drewna i materiałów krzemowych oraz do impregnacji tkanin (tkaniny nieprzemakalne).

ZASTOSOWANIE OCTANU WINYLU

W Polsce produkuje się emulsje wodne pod nazwą *Winacet* (producent Synthos S.A. firma powstała na bazie Firmy Chemicznej Dwory S.A. i Kauczuk a.s.).

- ☐ *Winacet DPC38/20* jest dyspersją wodną poli(octanu winylu) przy użyciu PVAL jako koloidu ochronnego, zawiera 20% ftalanu dibutyli jako plastyfikatora. Stosuje się ją jako klej w przemyśle skórzanym, do produkcji sztucznej skóry oraz jako składnik apretur szlachetnych w przemyśle włókienniczym.
- ☐ *Winacet DPC44/11* zawiera 11% ftalanu dibutyli jako plastyfikatora. Jest podstawowym składnikiem do wyrobu farb emulsyjnych, do wyrobu klejów oraz mas szpachlowych. Stosowany jest on również jako gotowy klej w przemyśle papierniczym, obuwniczym, filcowym oraz jako składnik apretur w przemyśle włókienniczym.
- ☐ *Winacet DP 50* jest dyspersją PVAC nie zawierającą plastyfikatora. Produkt ten stosuje się jako podstawowy składnik do wyrobu różnych klejów.