



Formaldehyd

FORMALDEHYD

Formaldehyd (HCHO) - bezbarwny gaz o bardzo ostrym zapachu (temperatura kondensacji par -19°C , pod ciśnieniem $\sim 0,1\text{MPa}$). Tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem w zakresie stężeń 7-73% obj.

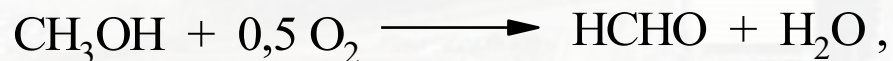
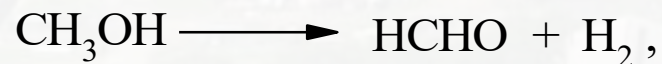
Formaldehyd jest toksyczny w przypadku wdychania, kontaktu ze skórą lub spożycia. Wywołuje oparzenia, kontakt ze skórą może wywoływać uczulenia. Jest zaliczany do substancji prawdopodobnie rakotwórczych.

W trakcie przechowywania formaldehyd łatwo polimeryzuje.

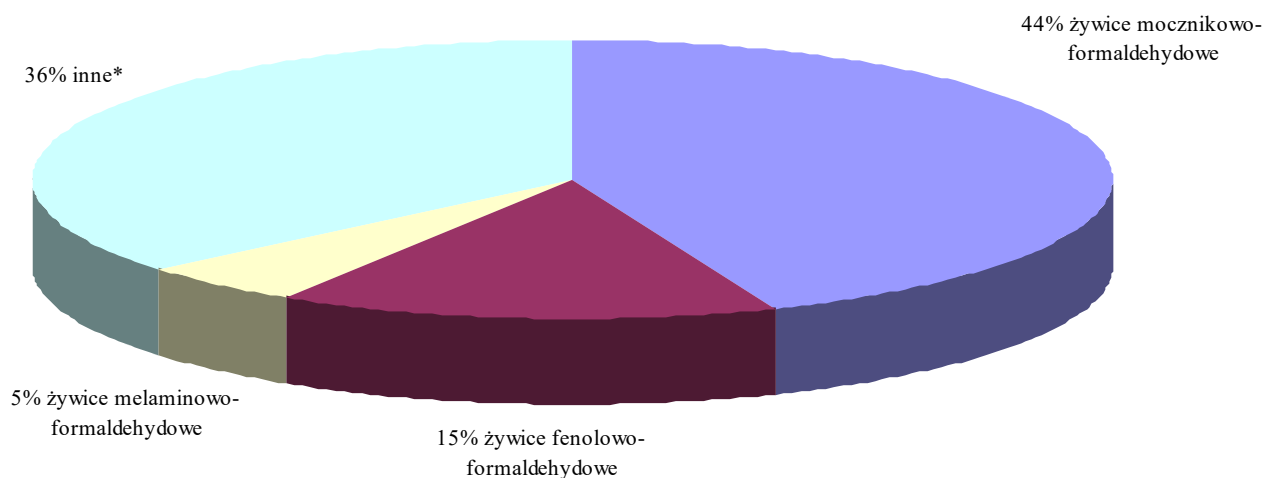


METODY OTRZYMYWANIA FORMALDEHYDU

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



ZASTOSOWANIE FORMALDEHYDU



* w tym: związki acetyleny, MDI i żywice poliacetalowe

W Polsce formalinę produkuje się np. w *Zakładach Azotowych „Kędzierzyn”* w *„Zakładach Azotowych”* w Tarnowie, w Zakładach chemicznych ERG w Pustkowie.

Zastosowane feno- i aminoplastów:

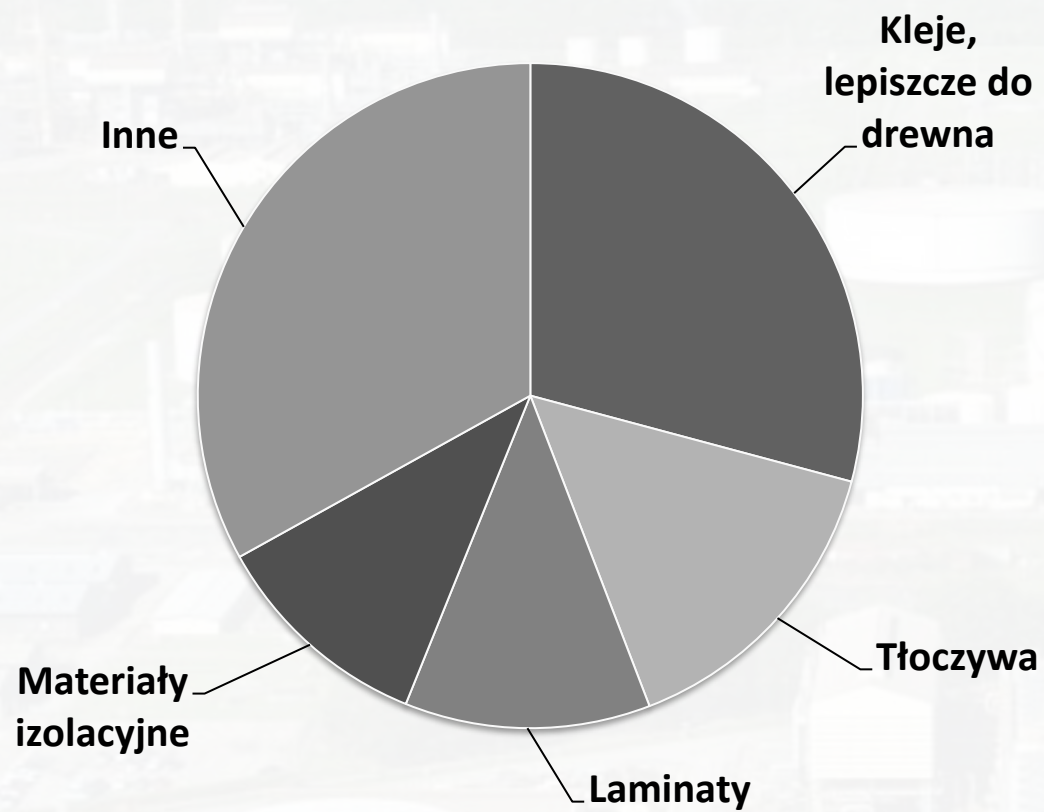
- ☐ jako składniki powłokotwórcze dla wyrobów lakierniczych.
- ☐ przy wyrobie klejów do drewna, sklejk, płyt wiórowych i innych prefabrykatów drewnianych.
- ☐ aminoplasty do apreturowania tkanin bawełnianych i wiskozowych, co nadaje im odporność na kurczenie i gniecenie.
- ☐ w przemyśle papierniczym do impregnacji papieru nadając wyrobom dużą odporność na wodę.
- ☐ do wyrobów galanteryjnych, wykładzin, materiałów izolacyjnych oraz części maszyn i urządzeń.

Przykładowe zastosowania poliformaldehydu:

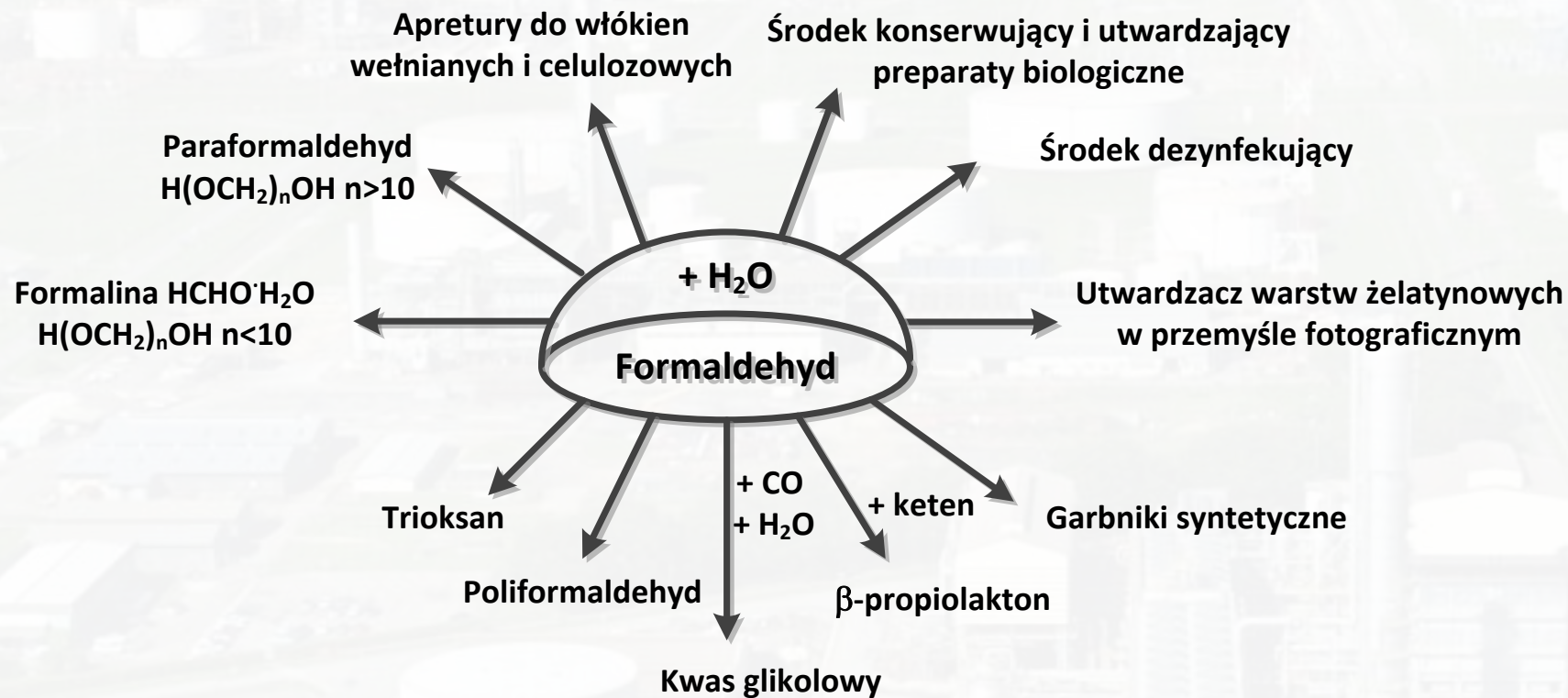
- ☐ do wyrobu kształtek technicznych: kół zębatach, łożysk, części pomp, kaset fotograficznych, materiałów chirurgicznych, protez stomatologicznych
- ☐ włókna, charakteryzującego się dużą gęstością i odpornością na działanie wody.

Wodne roztwory formaldehydu wykorzystywane są:

- do apreturowania włókien wełnianych i celulozowych,
- jako środek pomocniczy przy garbowaniu skór białych.
- jako utwardzacz warstw żelatynowych w przemyśle fotograficznym,
- jako środek dezynfekcyjny, konserwujący i utwardzający preparaty biologiczne,
- w przemyśle kosmetycznym jako utrwalacz do trwałej ondulacji.



Światowa konsumpcja żywic fenolowo-formaldehydowych w 2004 r.



Inne kierunki zastosowań formaldehydu.



Oksirany

Tlenek etylenu

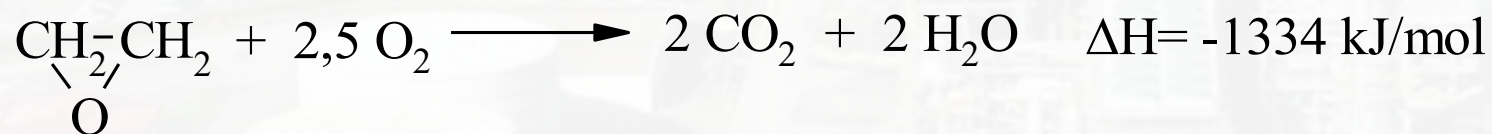
W warunkach normalnych bezbarwny gaz o przyjemnym aromatycznym zapachu, podobnym do eteru. W temperaturze poniżej 11°C stanowi bezbarwną, klarowną, bardzo ruchliwą ciecz o przyjemnym, eterycznym zapachu i palącym smaku, o lotności większej niż lotność eteru dietylowego.

Substancja niebezpieczna – wchłaniana jest do organizmu człowieka przez układ oddechowy, przewód pokarmowy i przez skórę. **Zaliczany jest do substancji rakotwórczych.**

Utlenianie etylenu powietrzem lub tlenem

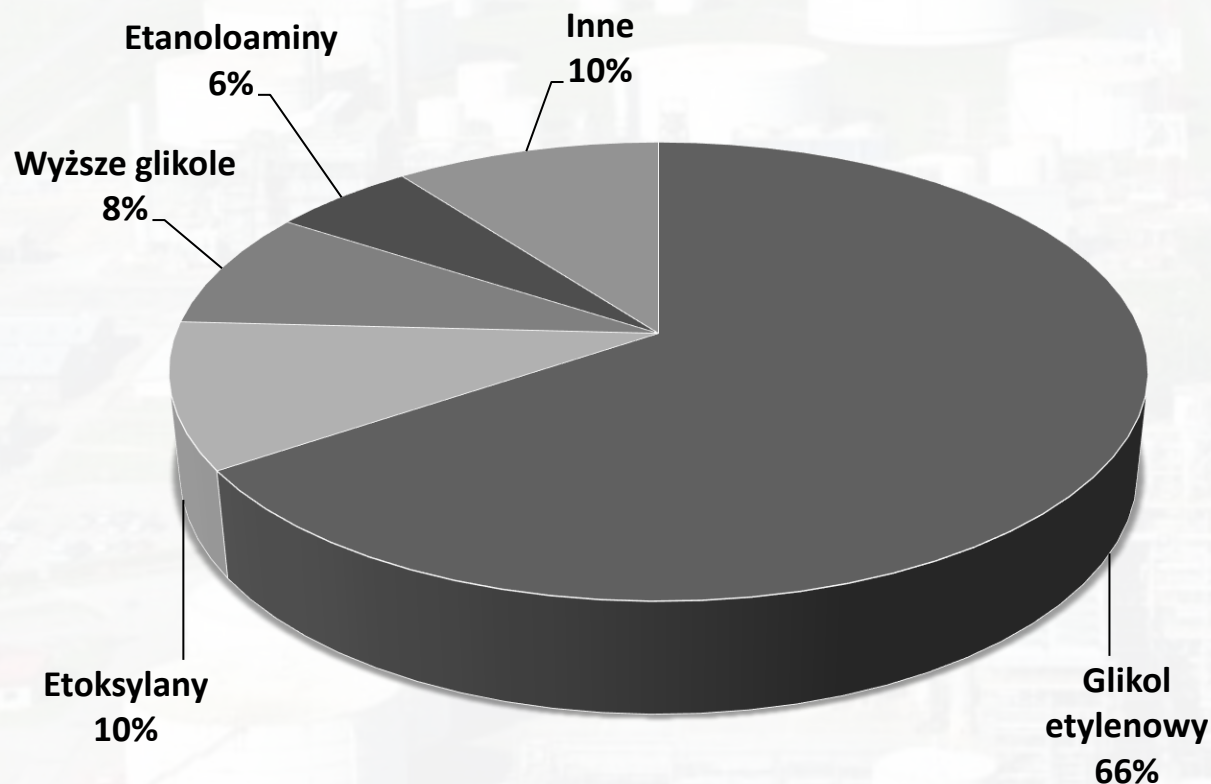


Reakcje uboczne:

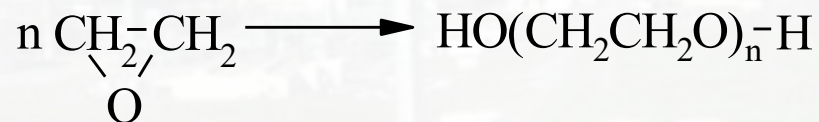


In 2021, the market volume of ethylene oxide worldwide amounted to nearly 30.7 million metric tons. It is forecast that the market volume of this organic compound will grow to around 34.6 million metric tons worldwide in the year 2029.

<https://www.statista.com/statistics/1245260/ethylene-oxide-market-volume-worldwide/>



Struktura zużycia tlenku etylenu na świecie w 2010 r.



gdzie $n \geq 4$.

Zastosowanie poliglikoli:

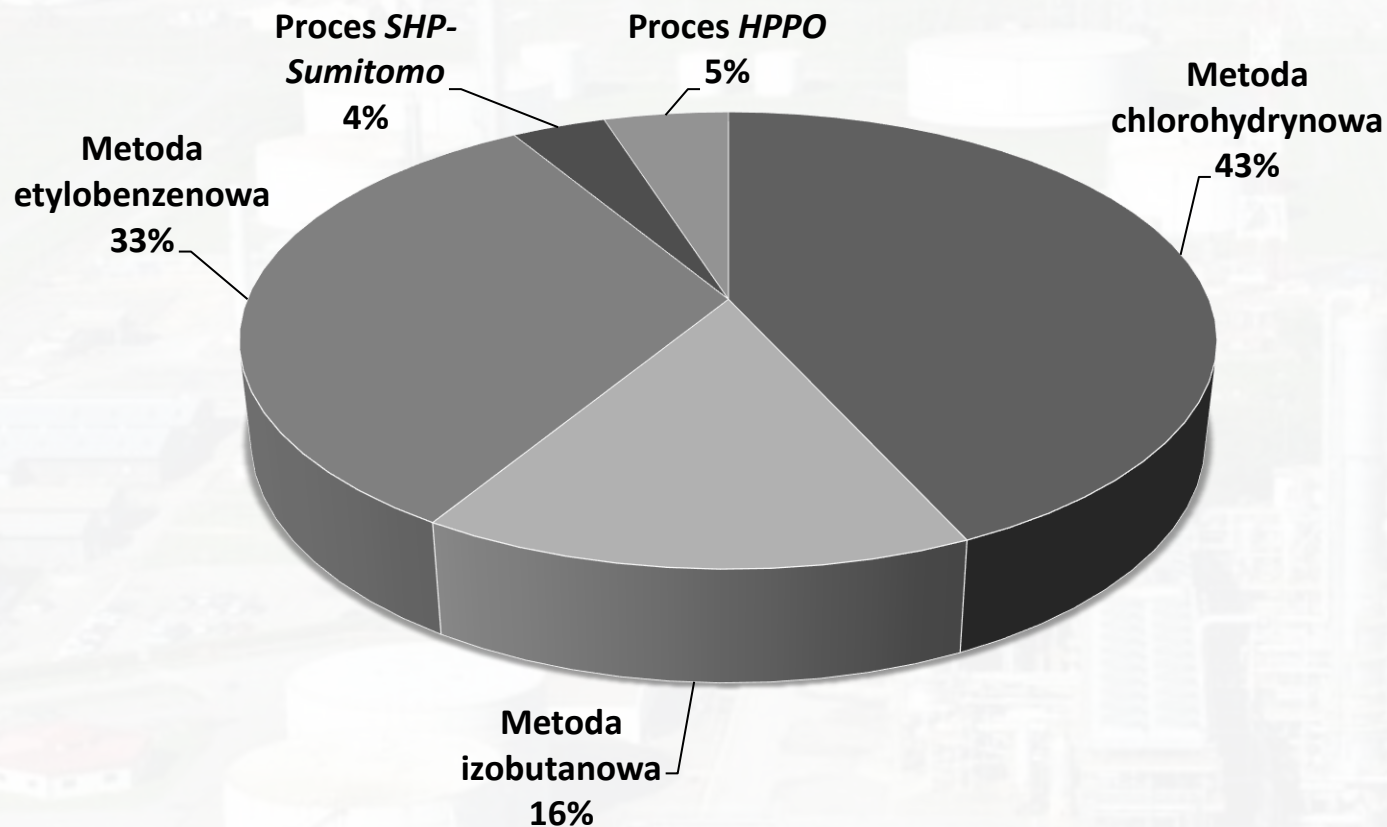
- ❑ w przemyśle farmaceutycznym, m.in. jako podłoże maści, balsamów oraz czopków, a także jako środek pomocniczy przy wyrobie tabletek i drażetek oraz dentystycznych mas klejowych,
- ❑ w przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej – do wytwarzania środków higieny (m.in. detergentów, mydeł, preparatów myjących o dobrej zdolności usuwania brudu, pienienia i podatnych na biodegradację),
- ❑ w przemyśle metalurgicznym – jako smar, zwłaszcza do części maszyn wykonujących ruchy posuwiste i w celu uniknięcia zabrudzenia detali metalowych smarem mineralnym lub tłuszczem oraz jako składniki past topnikowych do łączenia, płynów hartowniczych lub rdzeni ceramicznych do precyzyjnego odlewania metali,

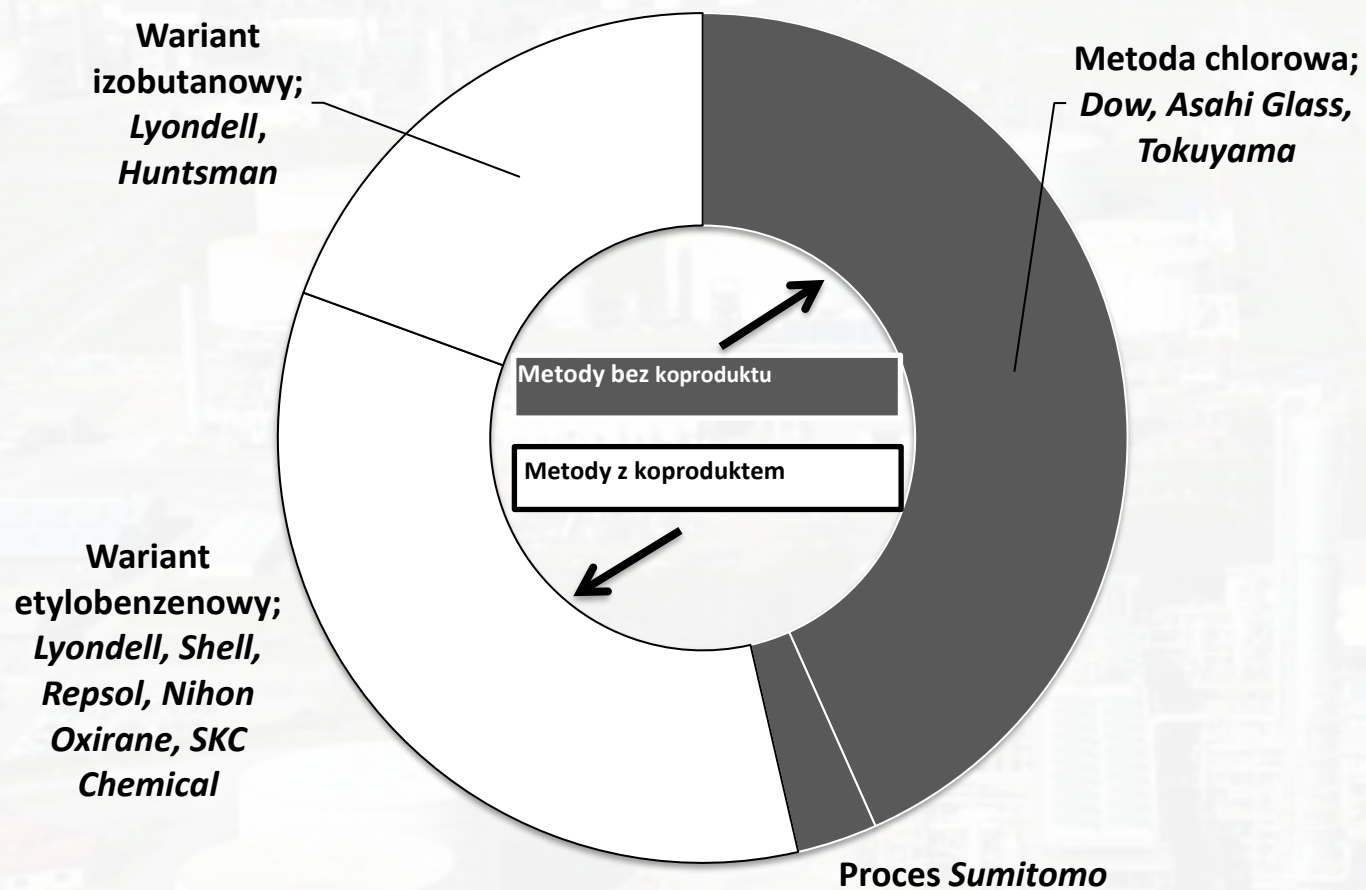
- ☐ gumowym (jako środek pomocniczy w procesach przetwórstwa kauczuku naturalnego i syntetycznego – w postaci roztworów wodnych lub alkoholowych),
- ☐ papierniczym (jako zmiękcacz – w celu nadania wyrobom papierniczym większej giętkości i miękkości),
- ☐ jako dodatki modyfikujące właściwości użytkowe tworzyw sztucznych: poliamidów, poliestrów, poli(chlorku winylu), kauczuków itp.,
- ☐ Przemysł farb, lakierów i środków barwiących – jako dyspergatory barwników i pigmentów oraz jako składniki rozpuszczalnych w wodzie farb i atramentów, farb drukarskich i kompozycji barwiących dla tworzyw sztucznych,
- ☐ impregnacji drewna,
- ☐ restauracji starych malowideł oraz konserwowania antycznych przedmiotów drewnianych (np. starych kadłubów statków lub przedmiotów pochodzących z wykopalisk archeologicznych).

TLENEK PROPYLENU (1,2-epoksypropan)

1. W normalnej temperaturze bezbarwna, lotna cieczą (temperatura wrzenia wynosi $34,5^{\circ}\text{C}$), o nieprzyjemnym, eterowym zapachu.
2. Dobrze rozpuszcza się w acetonie, benzenie, eterze dietylowym, metanolu i etanolu. Jest związkiem reaktywnym chemicznie.
3. Pod wpływem kwasów, alkaliów i soli gwałtownie ulega polimeryzacji – polimeryzacja może mieć charakter wybuchowy.
4. Reaguje gwałtownie z chlorem oraz amoniakiem z uzyskaniem dużego efektu cieplnego.
5. Jest lotną i łatwo palną substancją o bardzo niskiej (-37°C) temperaturze zapłonu i temperaturze samozapalenia wynoszącej 430°C , produktami spalania jest dwutlenek węgla;
6. Jego pary tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe, cięższe od powietrza, w szerokim zakresie stężeń, o niskiej dolnej granicy wybuchowości (1,9% obj.); górna granica wybuchowości wynosi 27,5% obj;
7. Jest substancją prawdopodobnie rakotwórczą.

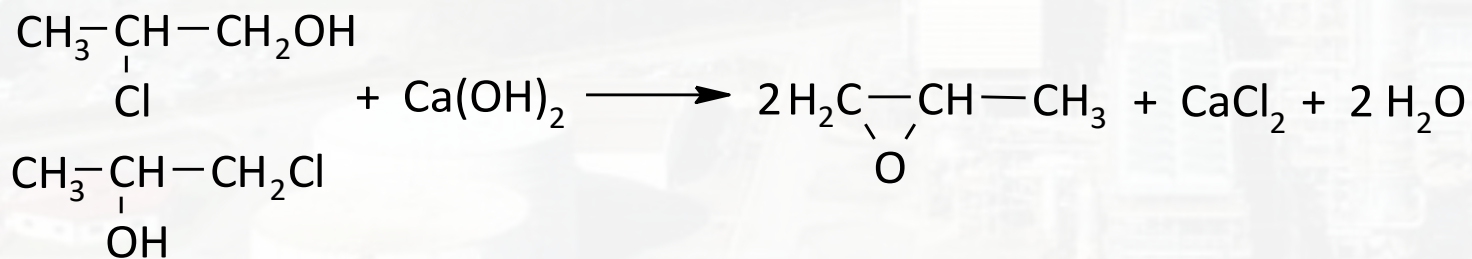
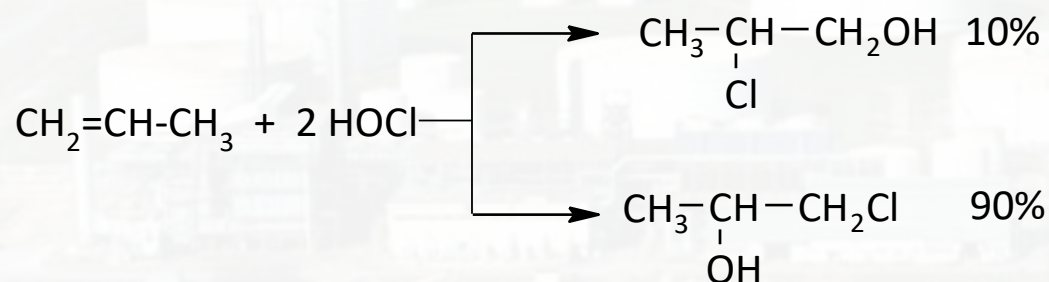
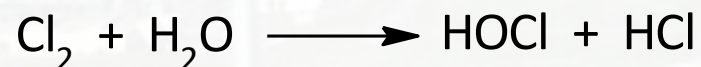
Udziały poszczególnych metod otrzymywania tlenku propylenu na świecie w 2008 r.



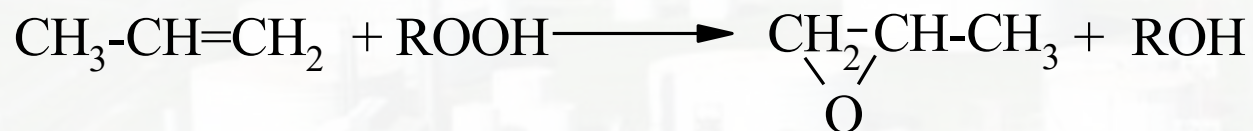
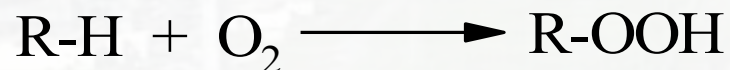


Główni producenci tlenku propylenu na świecie w 2006 r.¹⁶

Metoda chlorowa



METODY WODORONADTLENKOWE



Warianty procesu *Halcon*:

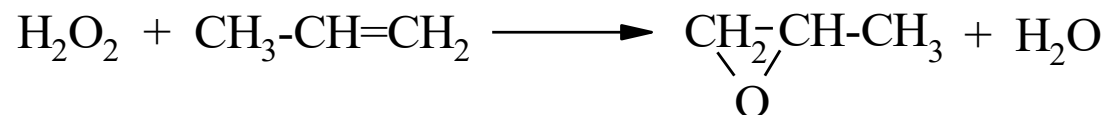
- ☐ z wykorzystaniem wodoronadtlenku *tert*-butylu (WNTB),
- ☐ z wykorzystaniem wodoronadtlenkiem etylobenzenu (WNEB)

Proces Sumimoto

- ☐ Z wykorzystaniem wodoronadtlenku kumenu (WNK)

Technologia HPPO (*hydrogen peroxide-to-propylene oxide*; Solvay)

Utlenianie propylenu nadtlakiem wodoru (instalacja **BASF and Dow** w Antwerpii 300 000 ton w 2008)



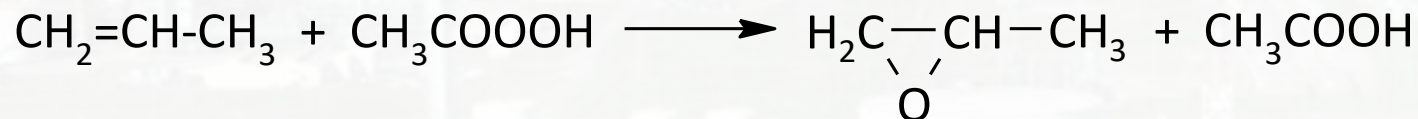
Inne technologie HPPO :

- ☐ *Degussa i Uhde* - nadtlenek wodoru służący do epoksydowania propylenu otrzymuje się bezpośrednio przy użyciu nanokatalizatora, którego żywotność poważnie wzrasta przy użyciu jako rozpuszczalnika metanolu zamiast wody.

Bezpośrednie utlenianie propylenu w fazie ciekłej lub gazowej.

- ☐ *Technologia Lyondell Chemical* - proces polegający na reakcji propylenu, tlenu i wodoru w pojedynczym reaktorze wobec silikatu tytanowo-palladowego, będącego katalizatorem zarówno bezpośredniej reakcji wodoru i tlenu do nadtlenku wodoru, jak i katalizatorem reakcji epoksydacji propylenu za pomocą wytworzonego H_2O_2 .
- ☐ *Technologia Shell Chemical* - zastosowanie katalizatora na podstawie złota i srebra.

Epoksydowanie nadkwasami (proces *Daicel*)



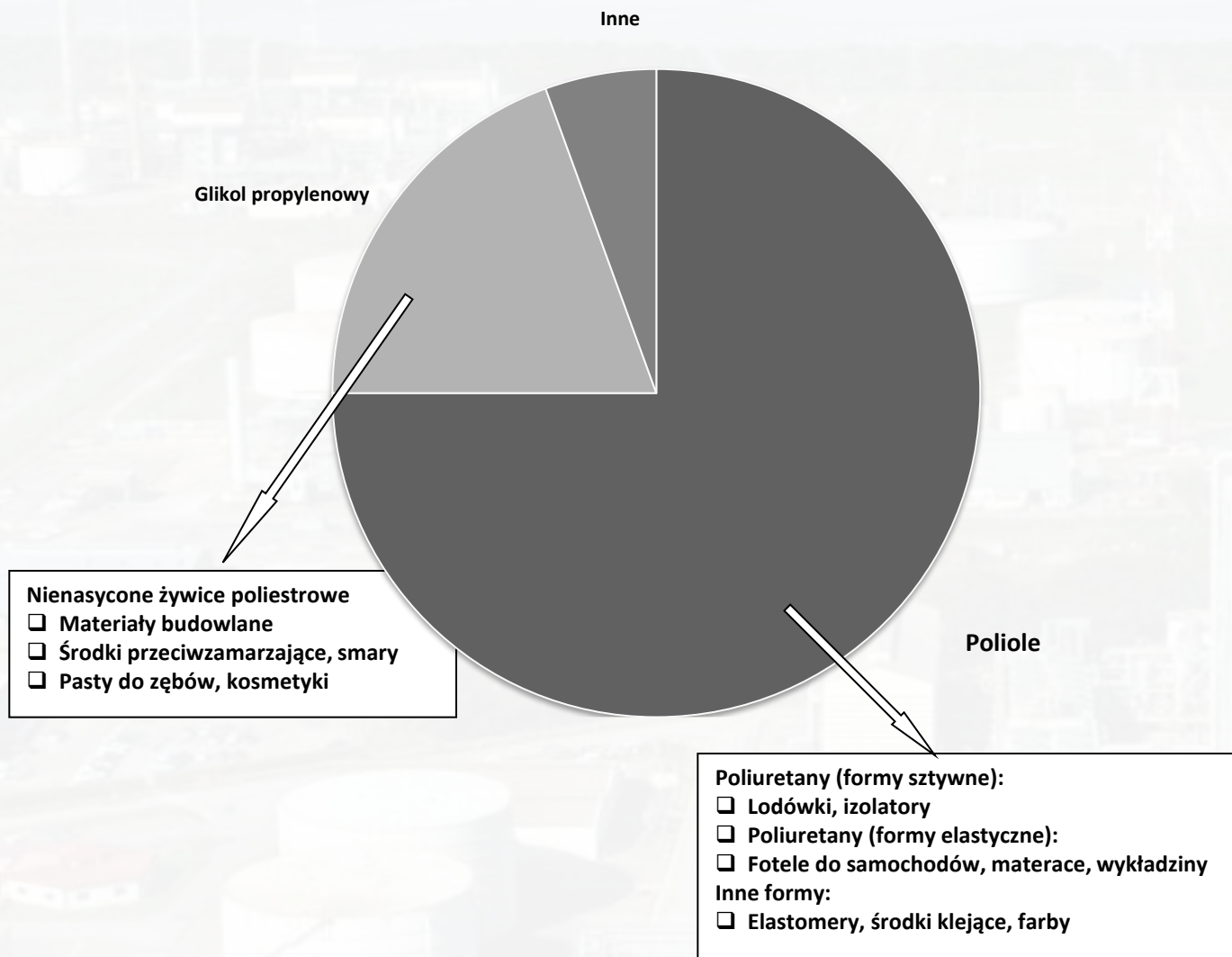
- ☐ najczęściej roztwór kwasem nadoctowym o stężeniu 20-45% wag. w octanie etylu, metylu lub benzenie,
- ☐ współprąd materiałowy roztworu i propylenu
- ☐ szereg reaktorów wieżowych,
- ☐ stosunek molowy propylenu do kwasu nadoctowego 1,2÷5:1,
- ☐ temperatura 40-70°C, c
- ☐ reakcji 60-150 min.

ZASTOSOWANIE TLENKU PROPYLENU

The global Propylene Oxide (PO) market demand stood at 11.9 million tonnes in 2022 and is expected to grow at a CAGR of 5.63% during the forecast period until 2032.

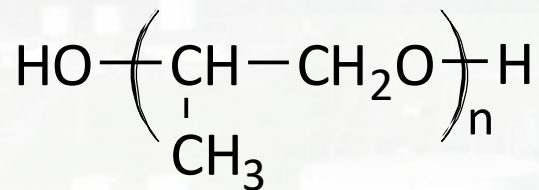
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/propylene-oxide-po-market-755>

- ❑ tworzywa sztuczne (głównie elastyczne pianki poliuretanowe) (60%).
- ❑ glikol propylenowy (20%).
- ❑ eter glikolowy, polietery, poliole, niejonowe związki powierzchniowo-czynne, alkohol alilowy, aldehyd propionowy, węglan propylenu oraz izopropanoloaminy (stosowane w syntezie środków zwilżających).
- ❑ płyny hydrauliczne, kauczuki propylenowe, specjalne oleje smarowe i zmiękczające, a także ciecz hydraulicznych, nośniki ciepła, produkty farmaceutyczne i kosmetyczne.



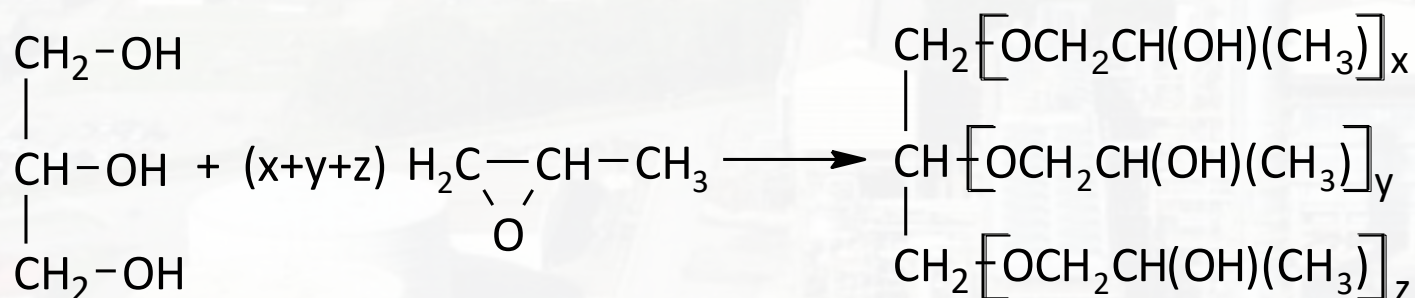
Zastosowanie tlenku propylenu

- ❑ Glikole polioksypropylenowe (powstają w reakcji tlenku propylenu z glikolem propylenowym)



Służą one do otrzymywania detergentów i emulgatorów

- ❑ Oksypropylenowanie gliceryny tlenkiem propylenu do polieterów



- ❑ Hydrokylowe pochodne celulozy lub skrobi stosowane są w przemyśle spożywczym, papierniczym i w farmacji.

EPICHLOROHYDRYNA (1-chloro-2,3-epoksypropan)

- 1. ciecz o temperaturze wrzenia 117°C. Stwarza zagrożenie pożarowe.**
- 2. przenika do organizmu drogami oddechowymi, przewodem pokarmowym i przez skórę kumulując się w organizmie. Pary działają szczególnie drażniąco na błony śluzowe oczu powodując zmętnienie, a nawet martwicę rogówki. Działając na skórę wywołują jej podrażnienie i zmiany uczuleniowe. Bezpośredni kontakt cieczy ze skórą powoduje pieczenie, silny ból, stany zapalne skóry i występowanie pęcherzy.**
- 3. jest zaliczana do substancji prawdopodobnie rakotwórczych.**
- 4. Gwałtownie polimeryzuje w podwyższonej temperaturze lub w wyniku kontaktu z inicjatorami typu nadtlenków, kwasów i zasad i halogenków metali. Energicznie reaguje z alkoholem etylowym. W stanie bezwodnym nadżera glin, a w obecności wilgoci powoduje silną korozję stali z wydzielaniem wodoru.**

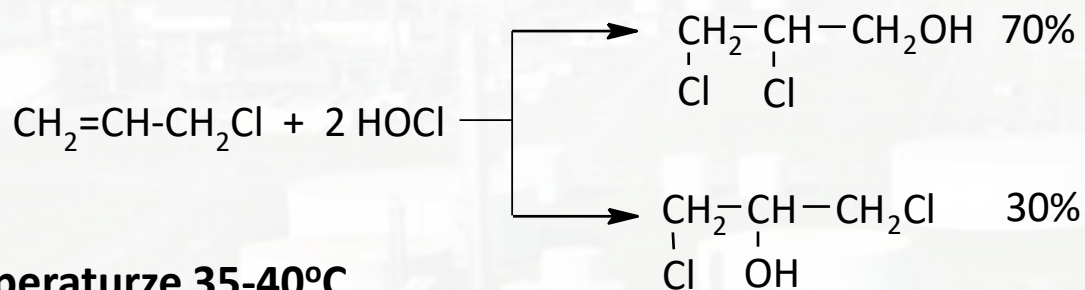
OTRZYMYWANIE EPICHLOROHYDRYNY

Z propylenu

1. chlorowanie propylenu do chlorku allilu
2. reakcję chlorku allilu z kwasem chlorowym(I)
3. dehydrochlorowanie otrzymanych dichlorohydryn gliceryny

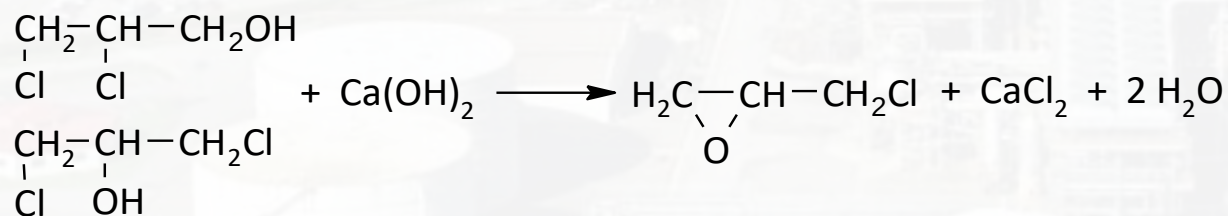
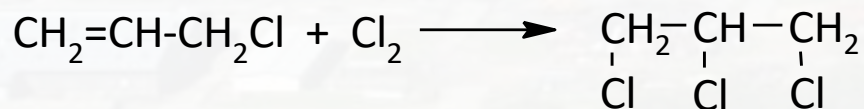
Z gliceryny

1. hydrochlorowanie gliceryny do dichlorohydryn
2. dehydrochlorowanie otrzymanych dichlorohydryn gliceryny



w temperaturze 35-40°C

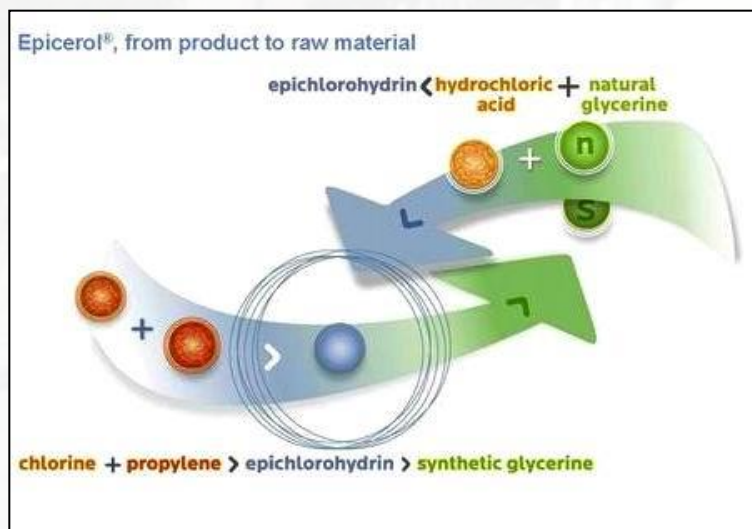
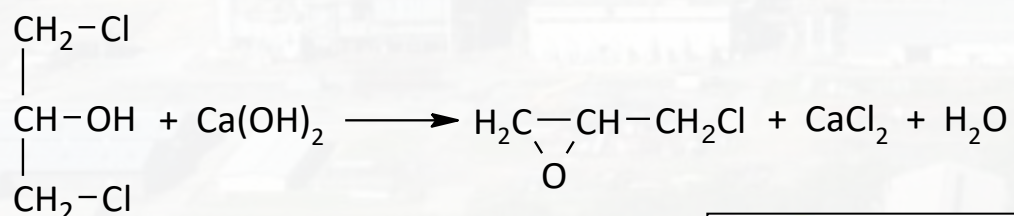
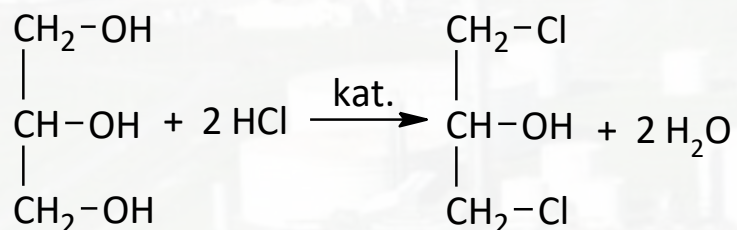
Ubocznie:



temperatures 50-70°C

Z gliceryny wytwarzanej przy produkcji biodiesla - proces *Epicerol*[®]

pierwsza instalacja o zdolności produkcyjnej 10 kT/r we Francji od 2007 r.



ZASTOSOWANIE EPICHLOROHYDRYNY

The global epichlorohydrin market size was estimated at USD 2.23 billion in 2017 and is anticipated to expand at a CAGR of 5.4% during the forecast period.

<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epichlorohydrin-ech-market>

Do głównych producentów epichlorohydryny należą następujące firmy:
Dow Chemical, Formosa Plastics (Taiwan), Hexion oraz Solvay.

- ☐ do produkcji żywic epoksydowych,
- ☐ syntetycznej gliceryny,
- ☐ kauczuków epichlorohydrynowych,
- ☐ wymienników jonowych,
- ☐ rozpuszczalników reaktywnych
- ☐ stabilizator polimerów, zawierających chlor