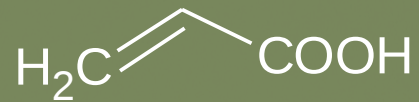


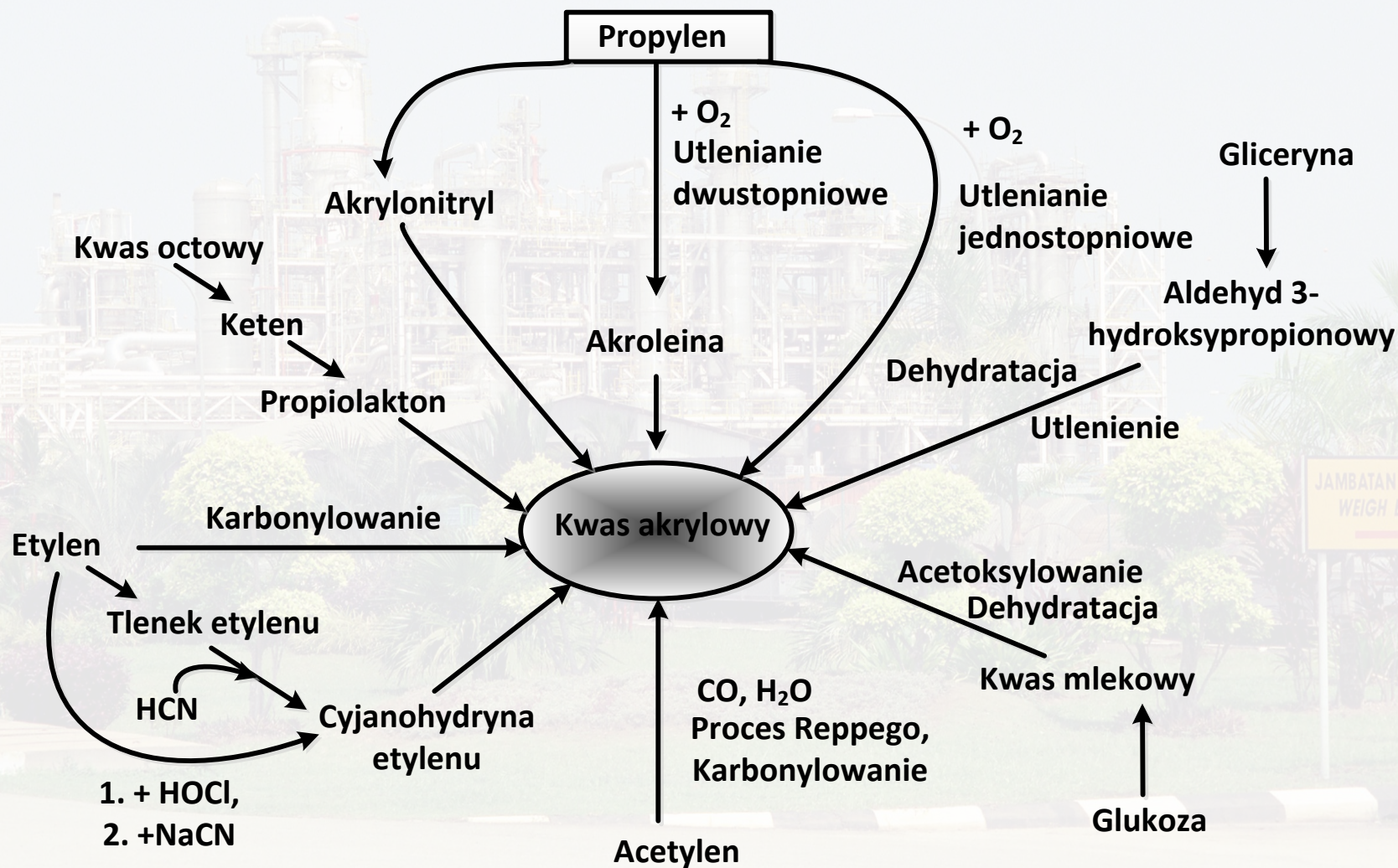
Związki (met)akrylowe

Kwas Akrylowy



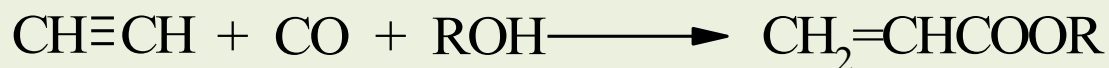
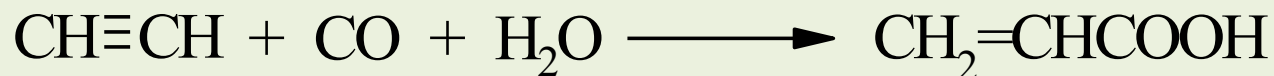
Bezbarwna, żrąca ciecz, o nieprzyjemnym zapachu, temperaturze wrzenia 141°C, temperaturze topnienia 13°C. Działa żrąco na skórę i błony śluzowe. Powoduje zapalenie spojówek, podrażnienie dróg oddechowych, zakłócenia wrażliwości. Wykazuje silne działanie uczulające.

W podwyższonej temperaturze wykazuje skłonność do polimeryzacji wybuchowej. Wywołuje korozję wielu materiałów. Reaguje z utleniaczami. Polimeryzuje w kontakcie z aminami, NH_3 , stężonym kwasem siarkowym lub chlorosulfonowym, uwalniając duże ilości ciepła.



do 1971 r. przez Rohm&Haas

Karbonylowanie acetylenu w obecności wody lub alkoholu (proces Reppego)

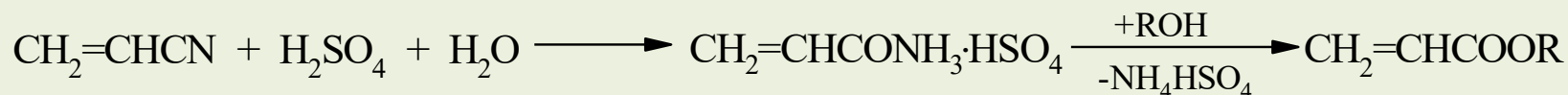


Warianty procesu:

- ☐ Ze stechiometryczną ilością $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (początkowo),
- ☐ z mniejszą od stechiometrycznej ilości $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (tzw. wariant zmodyfikowany)
- ☐ **z katalityczną ilością $\text{Ni}(\text{CO})_4$** ; katalizator wytwarzany *in situ* z NiBr_2 stosowanego z halogenkiem miedzi jako promotorem, 100-120°C, 4,0-5,5 MPa; w tetrahydrofuranie, który ma dużą zdolność rozpuszczania acetyleny. Selektowność do kwasu akrylowego - 90% przeliczeniu na C_2H_2 i 85% w przeliczeniu na CO.

Wariant stosowany jeszcze przez BASF w Niemczech w instalacji 60 tys. t/r.

Hydroliza akrylonitrylu

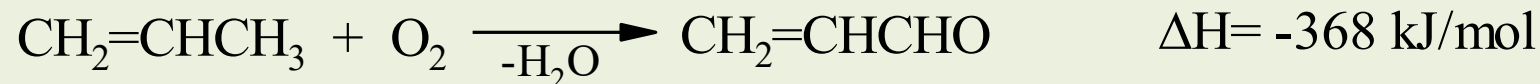


Warunki procesu:

- ☐ temperatura - 200-300°C,
- ☐ produkty uboczne: akryloamid oraz NH_4HSO_4 .
- ☐ selektywność do estru kwasu akrylowego ok. 90% w przeliczeniu na akrylonitryl.

Proces stosowany obecnie przez Asashi Chemical (w przeszłości także Anic, Ugilor i Mitsubishi Petrochemical).

Dwustopniowe katalityczne utlenianie propylenu (m.in. Sohio, Nippon Shokubai, Japan Catalytic Company i Mitsubishi Petrochemical)



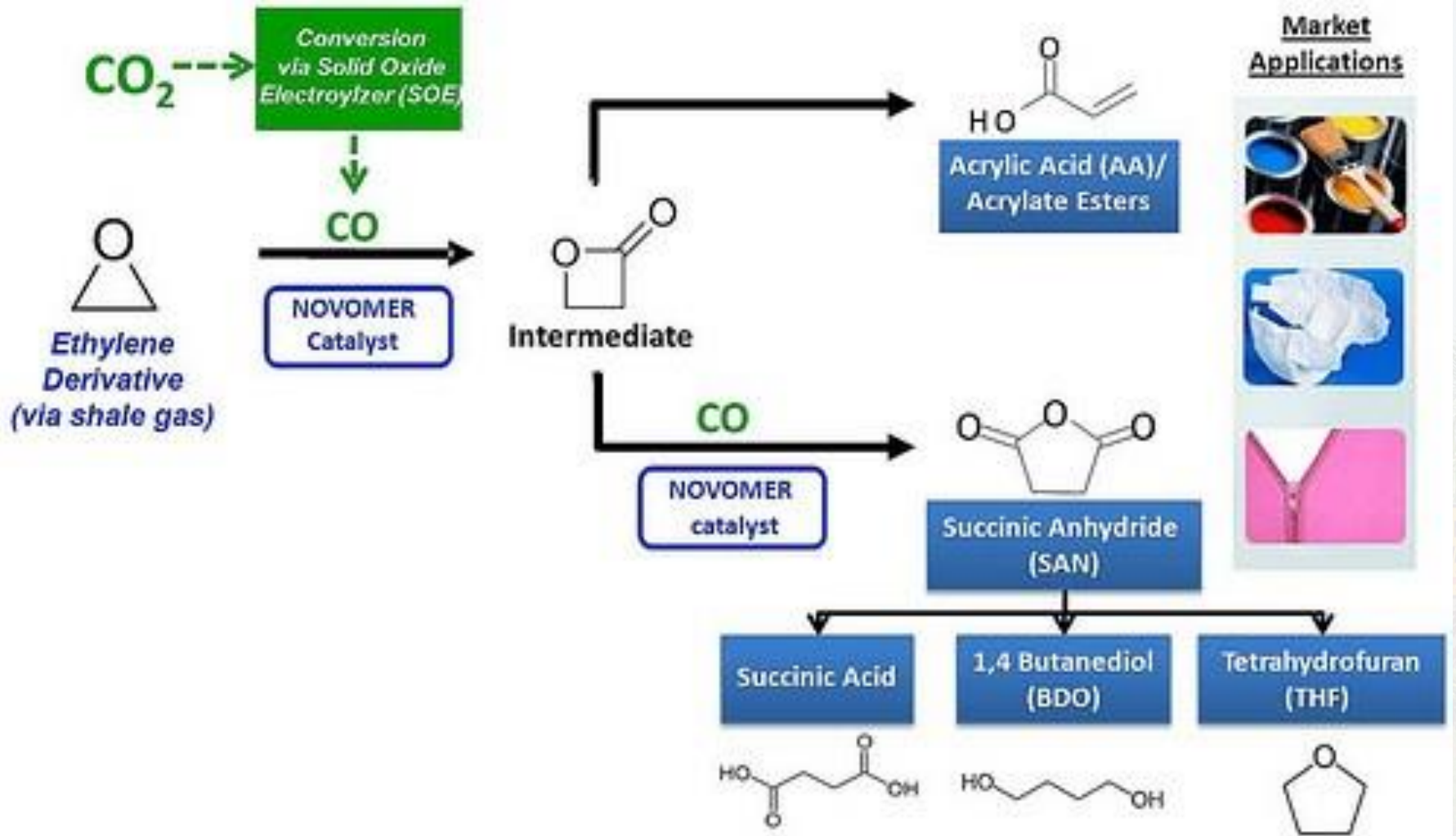
Proces omówiony zostanie na przedmiocie TCP.

Bezpośrednie przyłączenie CO do tlenku etylenu



Warunki procesu:

- ☐ katalizator - $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,
- ☐ temperatura - 120-250°C,
- ☐ ciśnienie - 20-50 MPa.

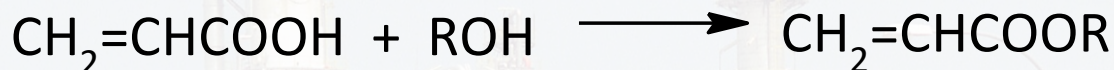


Z surowców odnawialnych – metody przyszłościowe:

- ☐ katalityczna konwersja gliceryny poprzez etap akroleiny, lub bezpośrednio do monomeru (patent z 2009 r.); np. technologia firmy *Arkema* - planowane uruchomienie instalacji pilotowej w Carling (Francja),
- ☐ fermentacja cukrów do kwasu fumarowego z następczą krzyżową metatezą otrzymanego produktu z etylenem.
- ☐ Firmy *Cargill* i *Novozymes* od 2008 r. - surowiec roślinny jest przetwarzany z wykorzystaniem mikroorganizmów do kwasu 3-hydroksypropionowego. Dalsza katalityczna dehydratacja prowadzi do kwasu akrylowego. Wytwarzany kwas akrylowy będzie wykorzystywany do produkcji polimerów supersorpcyjnych.
- ☐ proces biotechnologicznego przerobu surowca zawierającego węglowodany do kwasu akrylowego - amerykańska firma *OPX Biotechnologies*.

Estry akrylowe

- ❑ z kwasu akrylowego i alkoholu

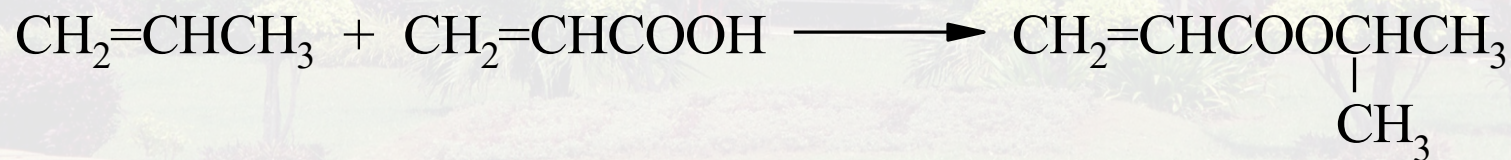


- ❑ z kwasu akrylowego i etylenu (*Hoechst Celanese*)



Proces możliwy w obecności kwaśnych wymienniczy jonowych; selektywnością ok. 95%.

- ❑ z kwasu akrylowego i propylenu



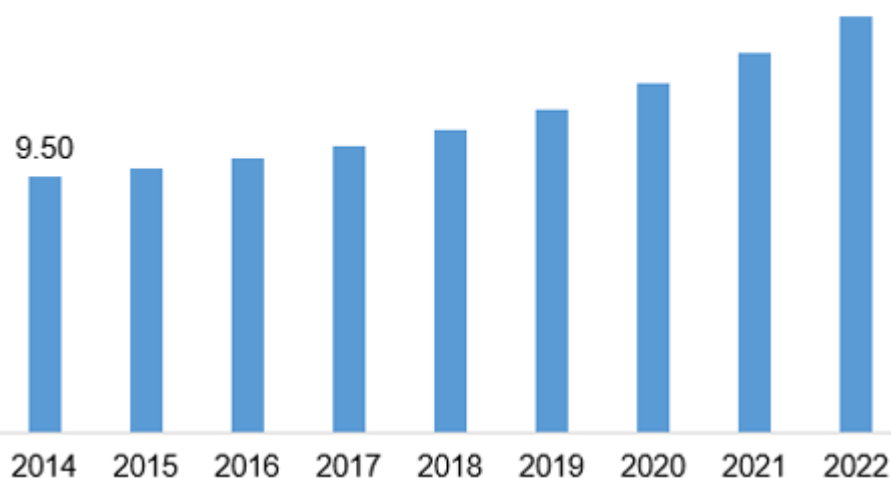
- ❑ transestryfikacja akrylanu metylu

Zastosowanie kwasu akrylowego i jego estrów

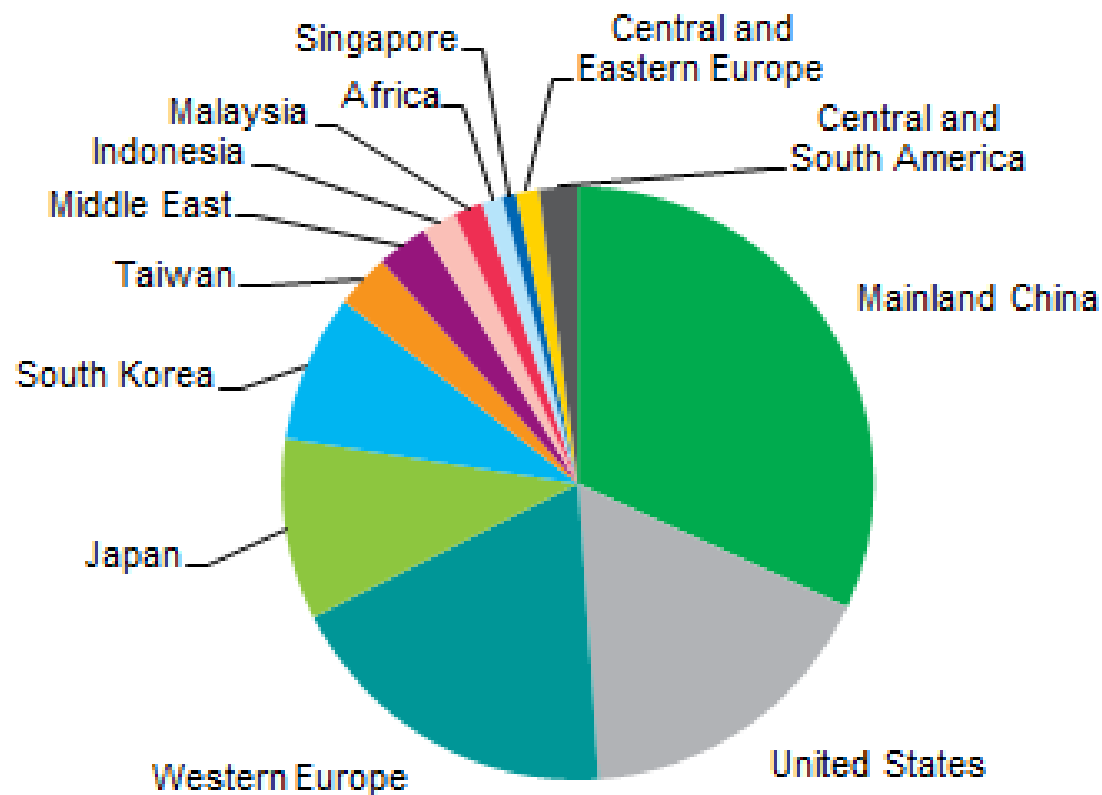
In 2020, the market volume of acrylic acid worldwide amounted to nearly 7.3 million metric tons. It is forecast that the market volume of this organic compound will grow to around 9.95 million metric tons worldwide in the year 2026.

<https://www.statista.com/statistics/1245262/acrylic-acid-market-volume-worldwide/>

Global Acrylic Acid Market Revenue, 2014 – 2022, (USD Billion)



World consumption of crude acrylic acid—2020



Source: IHS Markit

© 2020 IHS Markit

Kwas akrylowy

Estry akrylowe

Poliakrylany i
kopolimery

Żywice i emulsje

Farby lateksowe, powłoki ochronne,
kleje, szpachlówki, środki pomocnicze
dla przemysłu włókienniczego,
papierniczego i skórzanego, żywice
konstrukcyjne, środki polerujące, ...

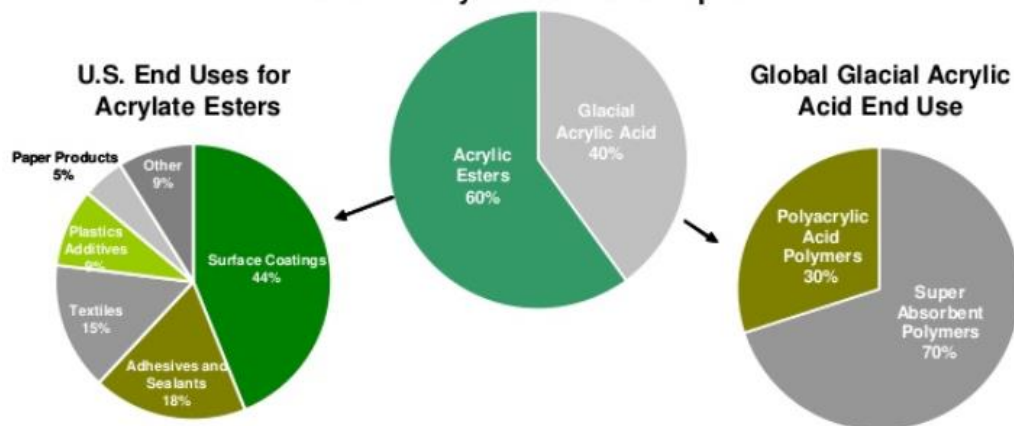
Polimeryzacja

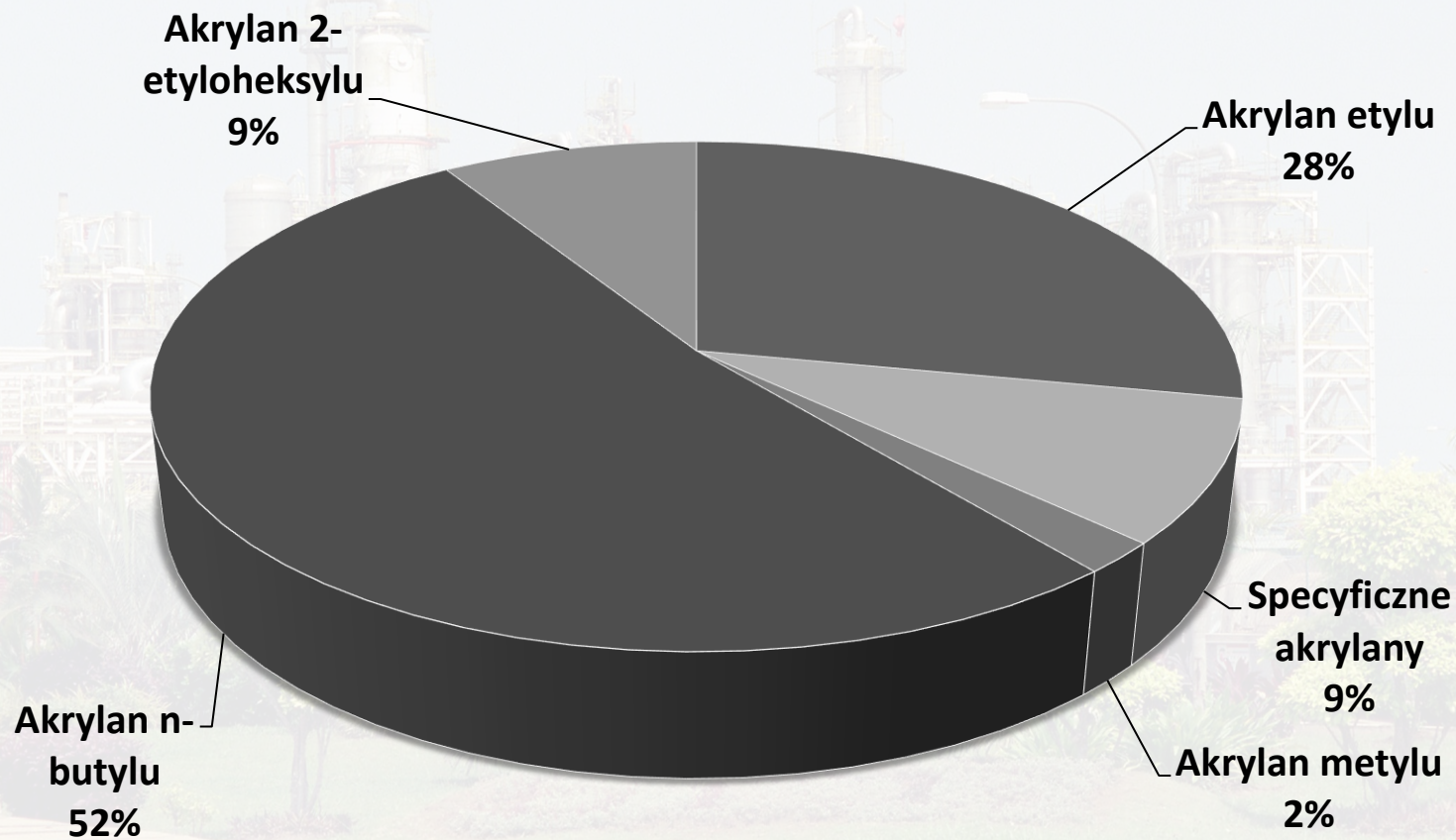
Kwas poliakrylowy

Polimery
supersorpcyjne

Proszki do prania,
uzdatnianie wody,
detergenty, pieluszki, ...

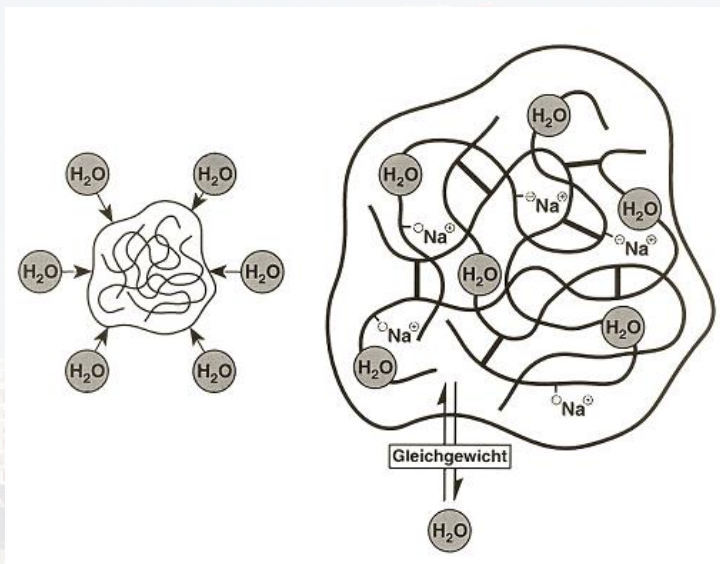
Global Acrylic Acid Consumption





Udziały poszczególnych estrów w światowej produkcji akrylanów.

Polielektrolit = polimer z ładunkiem elektrycznym



**detergenty, dodatki
zmiękczające do wody**

**Działanie polimeru supersorpcyjnego:
Silnie pęczniejąca usieciowana
polarna sieć polimerowa na osnovie
kwasu poli(kwasu akrylowego)**

Zastosowanie estrów akrylowych:

- ☐ żywice termoplastyczne i termoutwardzalne - służą jako środki wiążące w produkcji lakierów, klejów, jako powłoki, środki zagęszczające oraz dyspersyjne środki pomocnicze.
- ☐ liniowe poliakrylany o małym ciężarze cząsteczkowym - jako środki kompleksotwórcze, środki dyspergujące dla pigmentów, a także składniki środków piorących (zastępujące fosforany, wykazujące ostatnio dużą dynamikę rozwojową).
- ☐ poliakrylany liniowe o dużym ciężarze cząsteczkowym - jako flokulanty.
- ☐ usieciowane poliakrylany o dużym ciężarze cząsteczkowym - materiały absorpcyjne, zdolne do wchłonięcia kilkakrotnie większej ilości wody, niż same ważą i nie oddające wody nawet pod ciśnieniem.

c.d:

- ☐ **poliakrylany o średnim ciężarze cząsteczkowym używa się jako różnego rodzaju środków zagęszczających.**
- ☐ **farby na zewnętrzne i wewnętrzne powłoki malarskie, odporne na ścieranie, szybko schnące i nieżółknące.**
- ☐ **poliakrylany rozpuszczalne - jako lakiery termoplastyczne, albo lakiery termoutwardzalne do karoserii samochodowych i artykułów gospodarstwa domowego.**
- ☐ **kopolimery akrylanów metylu i etylu z metakrylanem metylu stanowią zamienniki wosków w pastach do podłóg i wysokogatunkowych pastach do obuwia.**
- ☐ **ester butylowy służy do obróbki skór ciężkich.**
- ☐ **akrylany znajdują również zastosowanie w przemyśle papierniczym do powlekania papieru i tektury w celu poprawienia ich drukowności.**

c.d:

- ☐ akrylany – etylowy, butylowy i 2-etyloheksylowy – stosowane są jako składniki klejów uczulonych na ciśnienie, np. do produkcji taśm klejących.
- ☐ akrylany specjalne mogą być stosowane do syntezy żywic utwardzanych radiacyjnie. Powłoki tego typu chronią nadruki i zapewniają wysoki połysk powierzchni. Są stosowane, m.in., do powlekania kartek pocztowych i okładek książek. Żywice te stosowane są ponadto do wykańczania winylowych płyt podłogowych, a także wykorzystuje się je jako przezroczyste, odporne na ścieranie środki wykańczające płyty z tworzyw akrylowych i poliwęglanowych, jako powłoki taśm magnetycznych, nart, hełmów, wędek, drewnianych mebli oraz jako ochronne bezbarwne lakiery do nadruków, np. na puszki z napojami.

Kwas poliakrylowy:

- ☐ w postaci soli sodowej, tzw. Superabsorber Polymer (SAP) – polimer supersorbcyjny, podstawowy składnik nowoczesnych (cienkich) pieluszek niemowlęcych i podpasek.
- ☐ w produkcji nie wylewających się baterii elektrycznych,
- ☐ izolacji kabli elektrycznych i telekomunikacyjnych,
- ☐ do ochrony towarów wrażliwych na wilgoć (np. worków z kawą) w czasie ich transportu i magazynowania oraz w ogrodnictwie i rolnictwie (superabsorbent umieszczony w glebie jest magazynem wody).
- ☐ jako wypełniacz (wraz z zeolitami) w proszkach do prania. Podstawowym zadaniem poliakrylanów, stosowanych w nowoczesnych środkach piorących, jest wiązanie jonów odpowiedzialnych za twardość wody. Dzięki temu nawet w bardzo małych stężeniach, np. przy płukaniu tkanin, zapobiegają ponownemu osadzaniu się brudu.

c.d:

- ☐ **superabsorbenty na bazie kwasu akrylowego i akryloamidu, ze względu na brak toksyczności, znajdują zastosowanie w medycynie do sporządzania opatrunków przy leczeniu oparzeń i uszkodzeń skóry oraz ze względu na wysoką chłonność wody i cieczy fizjologicznych wykorzystuje się je jako tampony chirurgiczne.**
- ☐ **Doskonała obojętność oraz dobre przewodnictwo pozwala na wykorzystanie hydrożeli, opartych na usieciowanych kopolimerach akryloamidu, w badaniach elektrodiagnostycznych i ultrasonografii.**

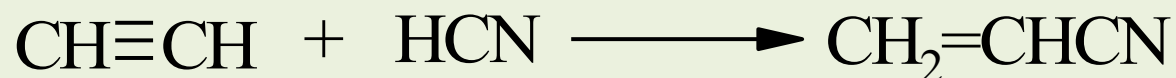
Akrylonitryl



Niskowrząca ciecz o nieprzyjemnym zapachu. Stosunkowo łatwo odszczepia grupę -CN, wskutek czego toksyczność akrylonitrylu jest podobna do toksyczności cyjanowodoru. Wykazuje silne powinowactwo do enzymów oddechowych, powoduje niezdolność komórek i tkanek do pobierania tlenu. Wchłaniany jest drogami oddechowymi oraz przez skórę i błony śluzowe. W ustroju ulega on metabolizmowi do cyjanków i dalej do rodanków. Ostre zatrucie objawia się atakami typu epileptycznego. W bardzo ciężkich zatruciach, po powtarzających się drgawkach może szybko, nawet po kilku już godzinach, dojść do wstrząsu i do spowodowanego nim zgonu, wśród objawów narastającej niewydolności oddychania. Objawy zatrucia lekkiego to ogólne osłabienie, bóle głowy i duszności o różnym nasileniu. Objawami podrażnienia spojówek i błon śluzowych jest łzawienie, odkasztuszanie, kaszel itp. Działając na skórę pary akrylonitrylu powodują świąd, natomiast bezpośredni kontakt z substancją płynną prowadzi do zaczerwienienia, pęcherzy i powolnego łuszczenia się skóry. Najwyższe dopuszczalne stężenie par akrylonitrylu w powietrzu pomieszczeń roboczych wynosi 10 mg/m³.

Możliwości otrzymywania akrylonitrylu

z acetylenu i cyjanowodoru (opracowana przez firmę *Bayer* ok. 1949 r.; wykorzystana także przez firmy *Cyanamide*, *Du Pont*, *Goodrich*^a, *Knapsack* i *Monsanto*; **obecnie proces realizowany w nielicznych instalacjach**).



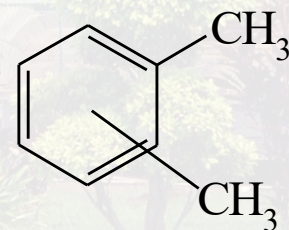
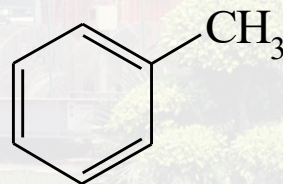
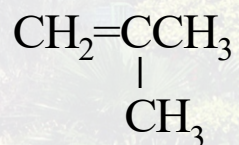
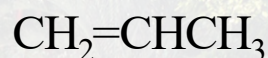
- ❑ faza ciekła,
- ❑ temperatura 70-90°C,
- ❑ katalizator Nieuwlanda - $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ w wodzie,
- ❑ selektywność ok. 85% (w przeliczeniu na acetylen) i 90% (w przeliczeniu na HCN).
- ❑ produkty uboczne: aldehyd octowy oraz mono- i diwinyloacetylen.

Możliwości otrzymywania akrylonitrylu

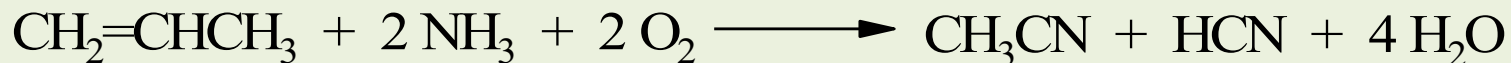
Amonoutlenianie propylenu (opracowane przez *Distillers* w Wielkiej Brytanii w 1959 r. i *Standard Oil of Ohio (Sohio)* w USA w 1960 r.; pierwsza instalacja przemysłowa w 1960 r. przez Sohio)



Typy związków ulegających amonoutlenieniu:



reakcja uboczna:



Możliwości otrzymywania akrylonitrylu

Inne procesy amonoutleniania propylenu

proces BP (Distillers)-Ugine

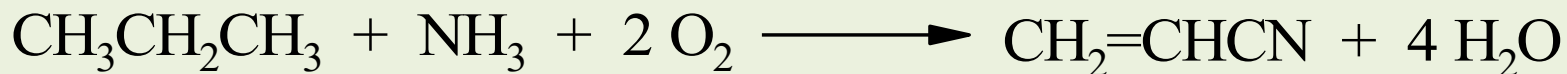


- ❑ utlenianie do akroleiny wobec katalizatora Se/CuO,
- ❑ reakcja z amoniakiem i powietrzem w temperaturze 300-550°C, wobec stałego złoża MoO₃ jako katalizatora.
- ❑ selektywność akrylonitrylu w przeliczeniu na akroleinę wynosi ok. 90%.

Możliwości otrzymywania akrylonitrylu

Amonoutlenianie propanu

BP, Asahi Chemicals i *Mitsubishi Chemicals*



W procesie BP

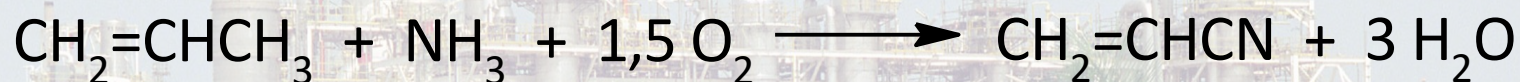
- ☐ temperatura - 485-520°C,
- ☐ wydajność ok. 40%.

Proces Mitsubishi Kasei Co. (MKC) opracowany w 1997 r.

- ☐ konwersją propanu (>90%),
- ☐ wydajność amonoutleniania ok. 60%,
- ☐ reaktor fluidalny

Przewiduje się, że metoda ta stanie się podstawową metodą otrzymywania akrylonitrylu.

Równoczesne katalityczne odwodornienie utleniające i amonoutlenienie



sumarycznie:



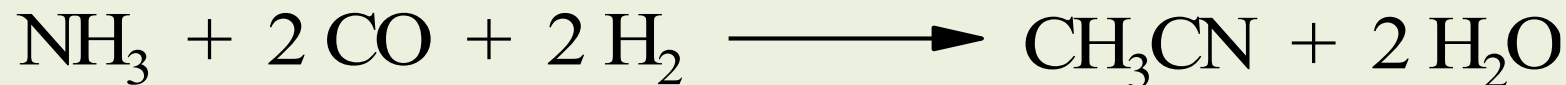
Pierwsza instalacja amonoutleniania propanu firmy *Asahi Kasei* o zdolności produkcyjnej 200 tys. ton została uruchomiona w 2010 roku w Tajlandii (*joint venture z PTT Chemical*).

Firma ogłosiła również rozpoczęcie budowy instalacji amonoutleniania w Korei Południowej w Ulsan. Zdolność produkcyjna tej instalacji ma wynieść 245 tys. ton, a jej uruchomienie zaplanowano na 2013 rok. Tym samym zdolności produkcyjne *Asahi Kasei* wzrosną z 750 tys. ton akrylonitrylu (450 tys. w Japonii i 300 tys. w Korei Płd.) do ok. 1,2 mln ton rocznie.

Możliwości otrzymywania akrylonitrylu

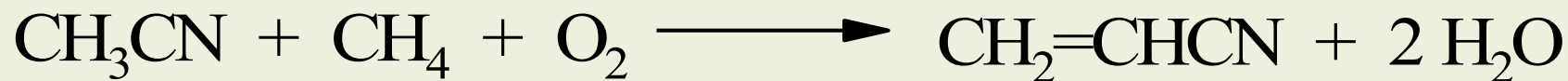
Akrylonitryl z gazu syntezowego (dwuetapowa metoda opracowana przez firmę *Monsanto*, wykorzystująca amoniak, gaz syntezowy i metan)

I etap:



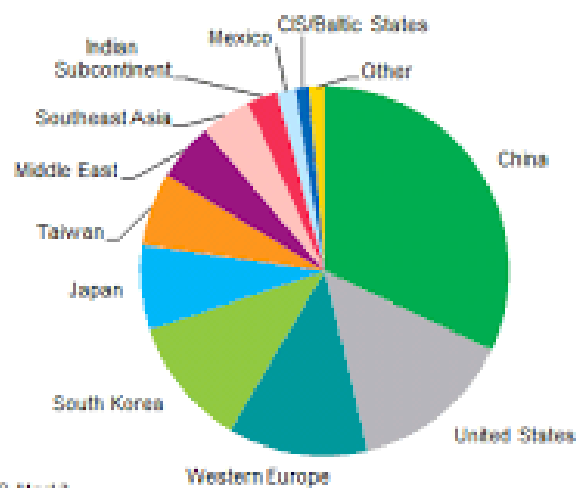
- ❑ temperatura - 350-600°C,
- ❑ ciśnienie - 3,5 MPa,
- ❑ katalizator - tlenki Mo lub Fe, promowane Mn, Sr, Ba, Ca lub innymi związkami metali alkalicznych,
- ❑ selektywność acetonitrylu ok. 85%.

II etap:



- ☐ katalizator - halogenki metali alkalicznych lub ziem rzadkich oraz tlenki Bi, Mo lub Zn,
- ☐ temperatura - 750°C w obecności pary wodnej,
- ☐ konwersja acetonitrylu 45%,
- ☐ selektywność do akrylonitrylu ok. 70%.

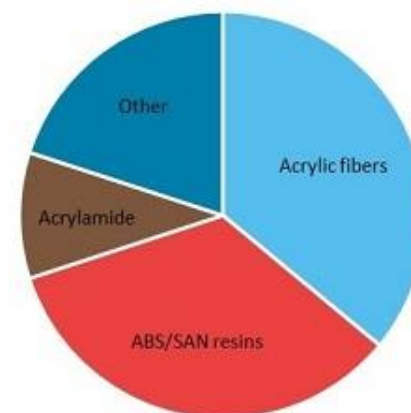
World consumption of acrylonitrile—2018

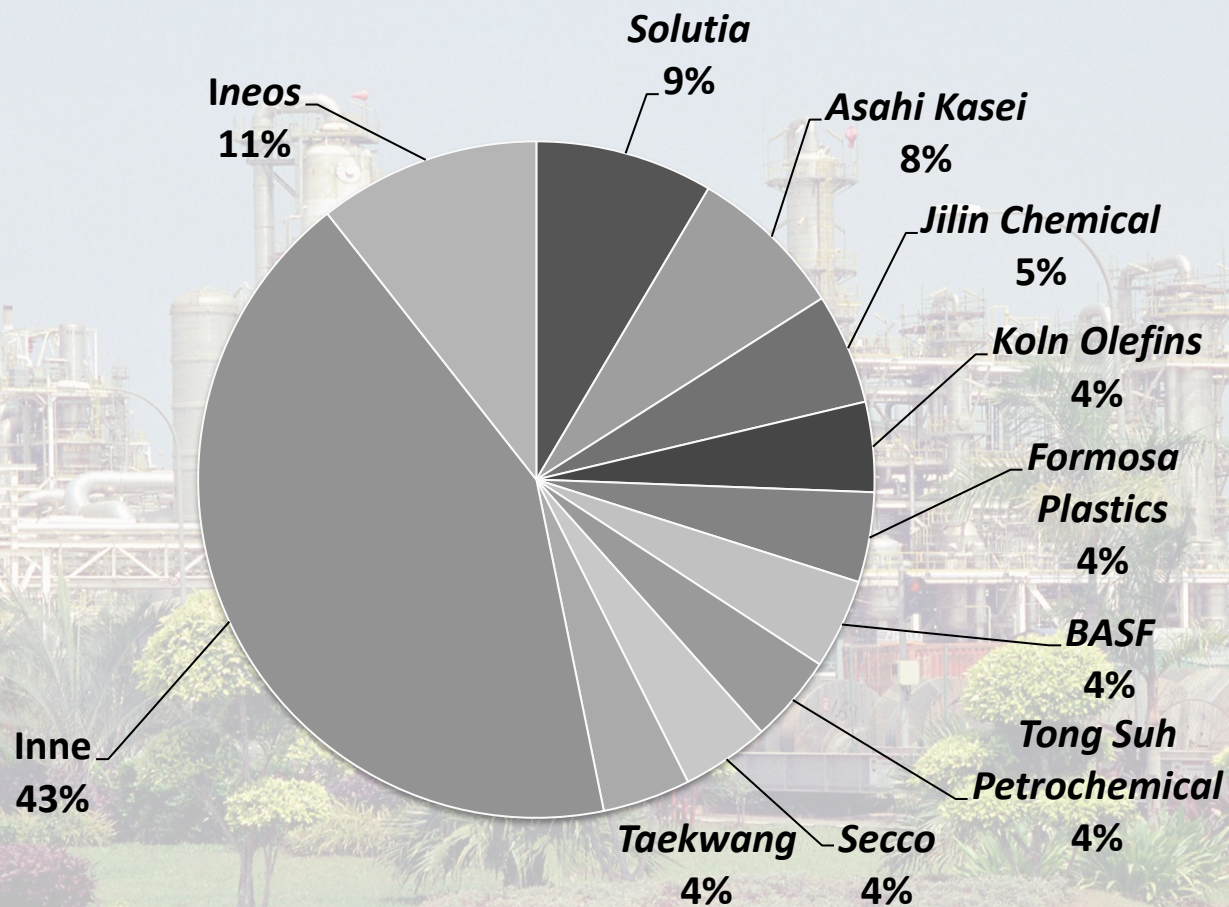


Source: IHS Markit

© 2019 IHS Markit

Acrylonitrile Demand by Application

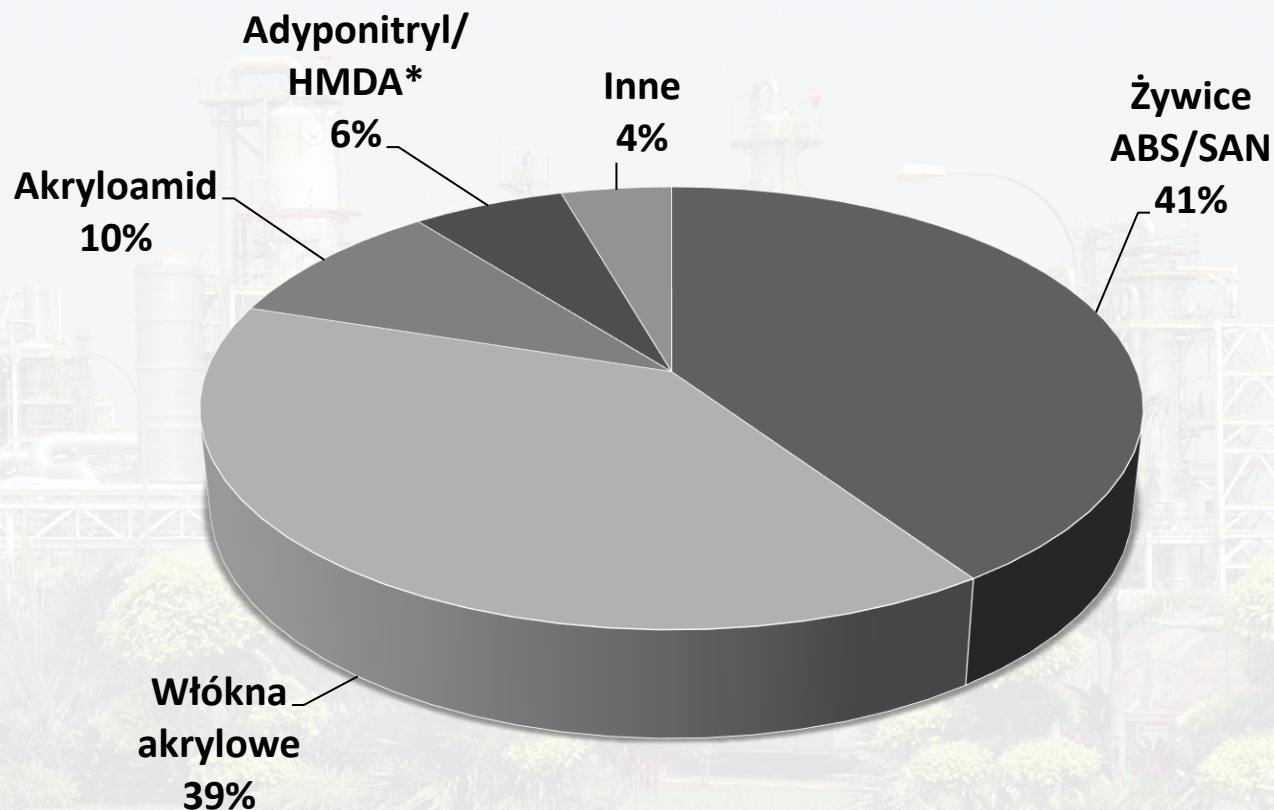




Najwięksi światowi producenci akrylonitrylu w 2010 .r.

*HMDA – heksametylenodiamina

Kierunki zużycia akrylonitrylu na świecie



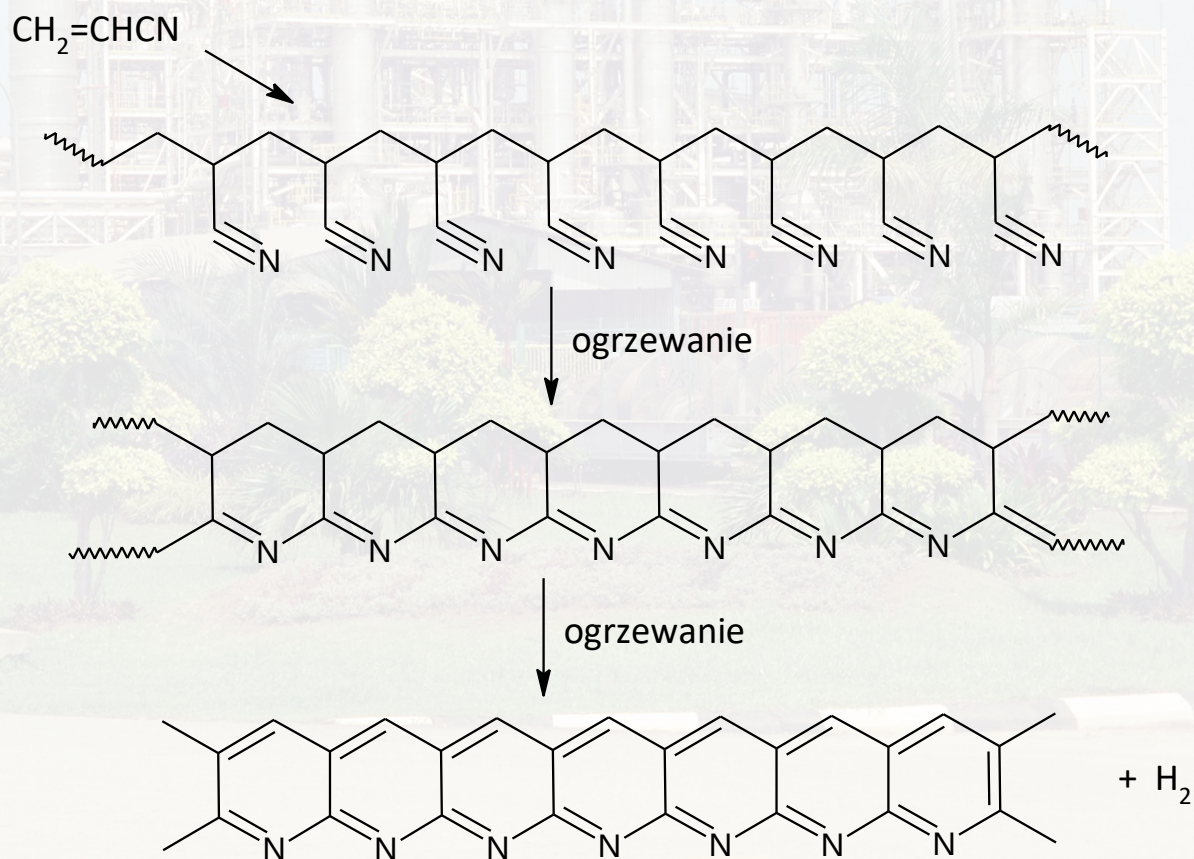
Włókna syntetyczne z poliakrylonitrylu: *Anilana* (Polska), *Orlon* (USA), *Dralon* (Niemcy), *Acryl* (Szwajcaria).

Włókna węglowe

Około 90% światowej produkcji włókien węglowych bazuje na włóknach z poliakrylonitrylu.

z włókien poliakrylonitrylowych metodą trójstopniowej pirolizy.

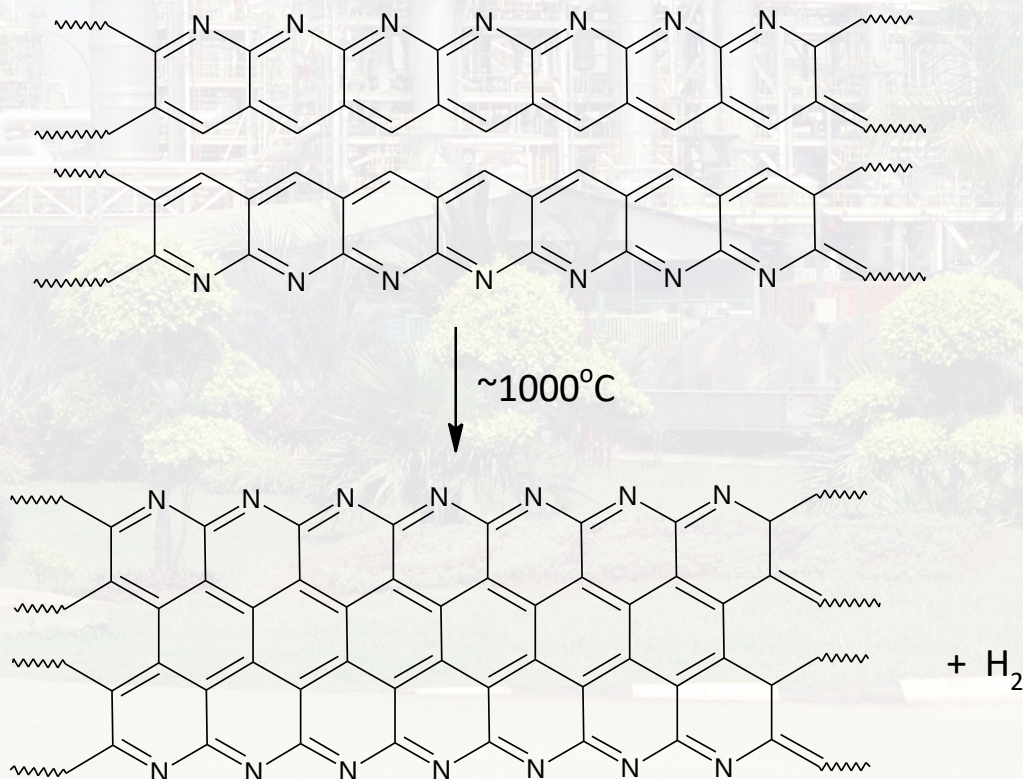
I etap : temperatura 220÷250°C, czas ok. 50 godzin, aż do całkowitego odwodornienia.



Włókna węglowe – c.d.

II etap: temperatura 1000°C, w atmosferze obojętnej.

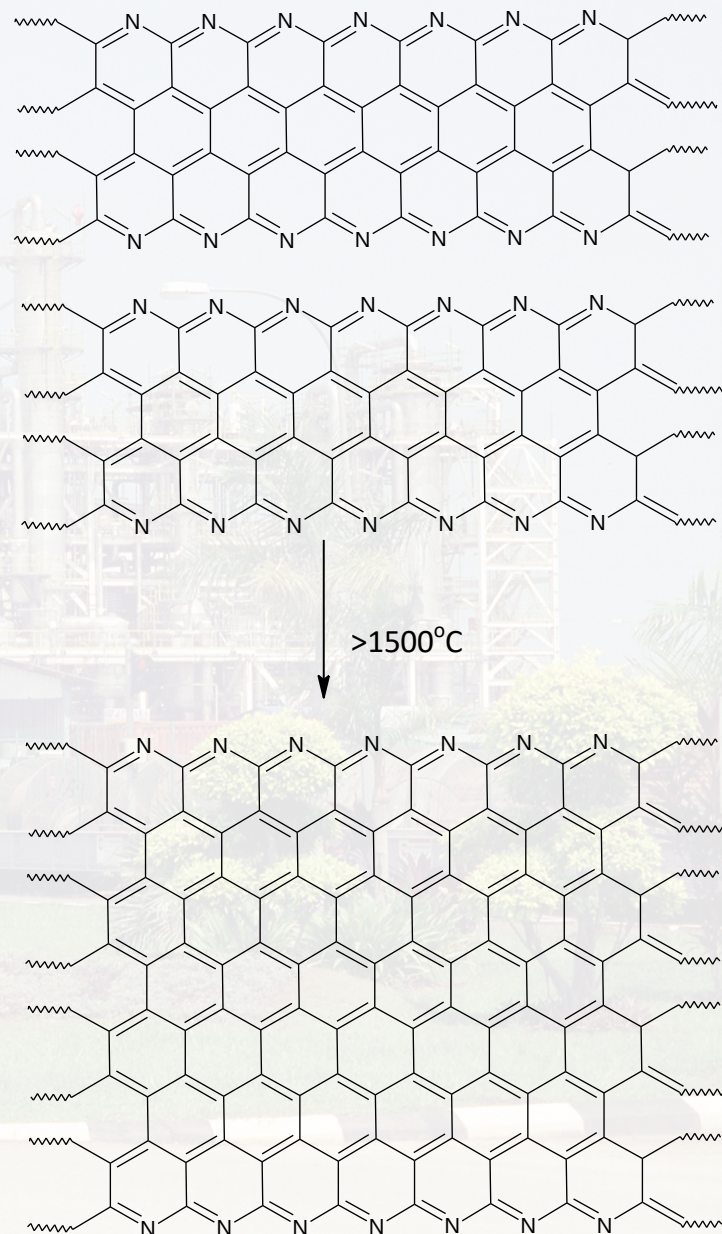
Następuje wówczas karbonizacja włókna, mająca na celu głównie usunięcie innych składników poza węglem. Tworzą się skondensowane pierścienie heksagonalne, odpowiadające strukturze grafitu, co powoduje zwiększenie ich wytrzymałości.



Włókna węglowe – c.d.

III etap: temperatura do 3000°C,
podwyższone ciśnienie.

**Zachodzi proces krystalizacji węgla.
Struktura włókna upodabnia się do
struktury naturalnego grafitu.**



Wybrane zastosowania włókien węglowych

wzmocnienie kompozytów, m.in., do wytwarzania:

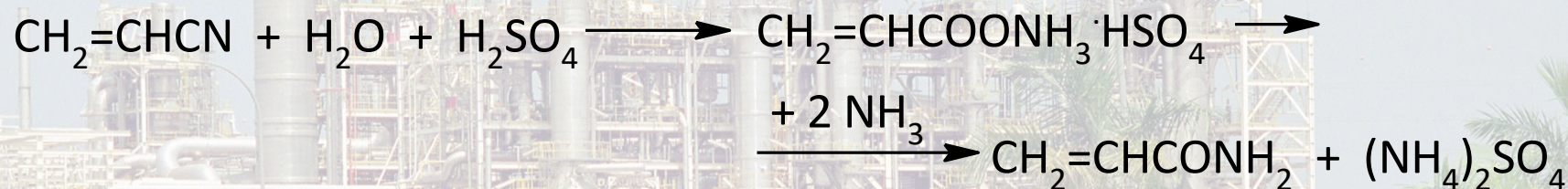
- masztów jachtów i łodzi,
- ram rowerowych, grotów do strzał,
- tkanin termoodpornych i niepalnych, jak również tkanin grzejnych zasilanych prądem elektrycznym,
- desek surfingowych (zbudowane z żywic epoksydowych wzmocnianych włóknami węglowymi),
- nart, kijów golfowych oraz rakiet tenisowych,
- kasków, nadwozi bolidów Formuły 1,
- elementów pracujących pod dużymi obciążeniami w konstrukcjach lotniczych i kosmicznych, łopatek wirników śmigłowców, zbiorników ciśnieniowych, elementy podwozi,
- ortez dla ortopedii.

Akryloamid

Akryloamid - substancja stała, krystaliczna, o barwie białej, dobrze rozpuszczalna w wodzie. Jego temperatura topnienia wynosi 84°C. Sprzedawany jest w postaci 50% roztworu i w postaci krystalicznego ciała stałego (100%). Roztwory akryloamidu charakteryzują się na mniejszą toksycznością; stabilizowane są rozpuszczalnymi solami miedzi. Stały akryloamid stosowany jest tylko wtedy, gdy niezbędne jest niewodne środowisku lub gdy wymagane jest stężenie wyższe od 50%.

Akryloamid – metody otrzymywania

Hydroliza akrylonitrylu wobec stechiometrycznej ilości H_2SO_4 z dodatkiem inhibitorów polimeryzacji



- ☐ silnie egzotermiczna reakcja
- ☐ czas reakcji ok. 1 h w temperaturze 90-100°C
- lub
- ☐ w ciągu 4-7 minut w temperaturze 150-200°C,

Akryloamid – metody otrzymywania

Heterogeniczna bezkwasowa hydroliza akrylonitrylu

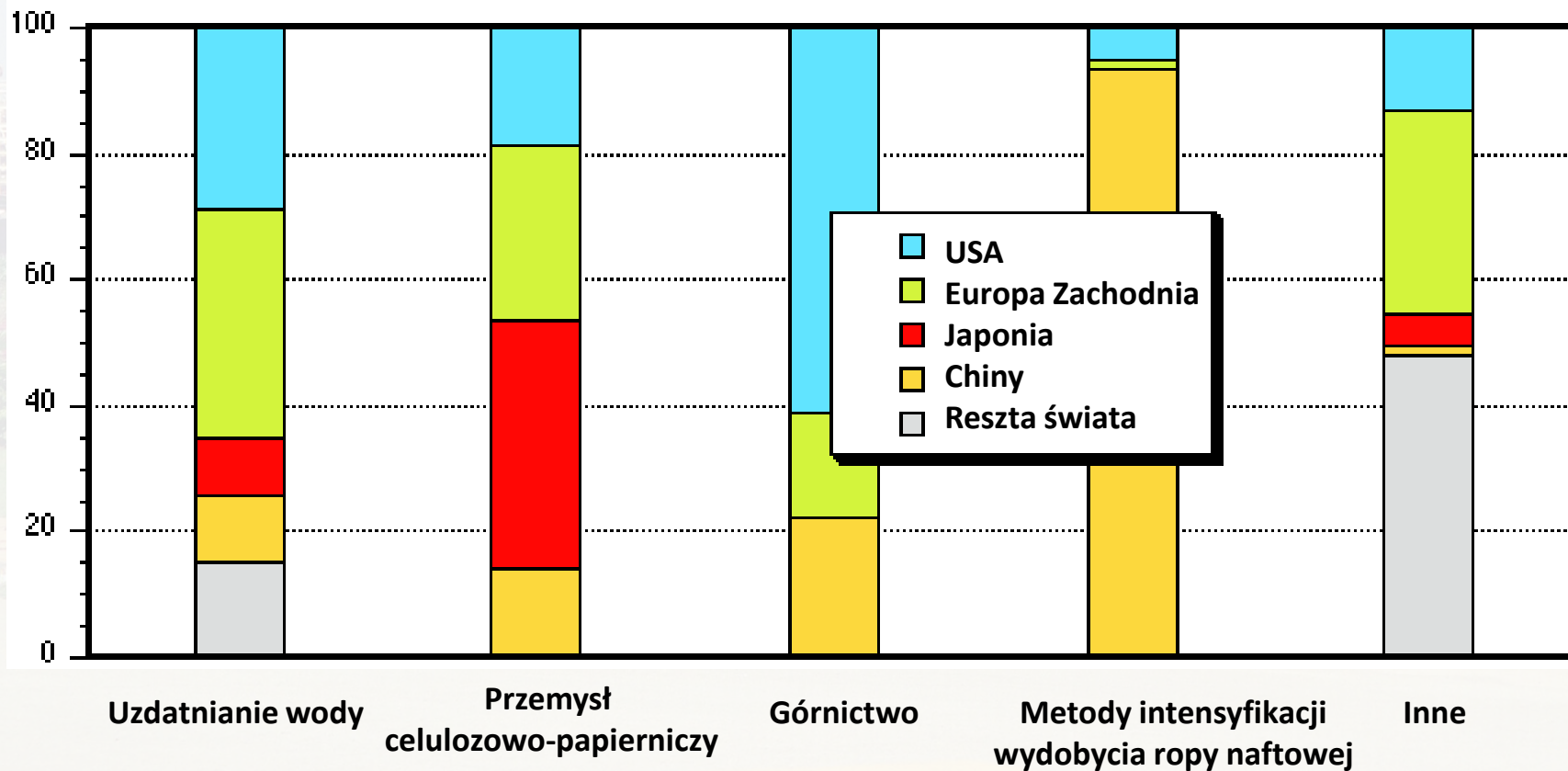
- ☐ proces Mitsui Toastu wobec metalicznej miedzi (miedź Raney'a) w temperaturze 80-120°C;
- ☐ selektywność akryloamidu ok. 96%, przy konwersji akrylonitrylu ok. 60-80%.
- ☐ proces Dow - katalizator - chromin miedziowy.

Hydroliza enzymatyczna (np. proces firmy Nitto Chemical Industry wdrożony w 1985 r.)

- ☐ niewielki stopień konwersji (2-5% wag.)
- ☐ selektywność bliska 100%.

Akryloamid – zastosowanie

Światowe zapotrzebowanie na akryloamid wynosiło w 2007 roku ok. 110 tys. ton i wykazuje tendencję wzrostową (ok. 3% w skali roku).



Akryloamid – zastosowanie

- **większość akryloamidu zużywa się do produkcji poliakryloamidu.**
- produkt kondensacji poliakryloamidu z formaldehydem jako spoiwo do tarcz hamulcowych.
- wodne roztwory poliakryloamidu w przemyśle fotochemicznym do wytwarzania błon rentgenograficznych;
- stosowane również jako środki flokujące, służące do osadzania zawiesin w procesie klarowania ścieków i uzdatniania wody do picia,
- kondycjonowania gleby (poprawienie jej struktury),
- w produkcji klejów, dyspergatorów, środków pomocniczych do otrzymywania włókien,
- środków zagęszczających
- do stabilizacji lateksu kauczuku naturalnego i emulsji polioktanu winylu.

Akryloamid – zastosowanie

Wodne roztwory poliakryloamidu, niejonowego kopolimeru tlenków etylenu i propylenu oraz anionowego estru kwasu fosforowego w przemyśle włókienniczym jako spoiwo do osnów z różnych rodzajów przędzy.

Kopolimery akryloamidu z kwasem akrylowym, metakrylowym i krotonowym stosuje się do wykańczania wyrobów tekstylnych.

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu

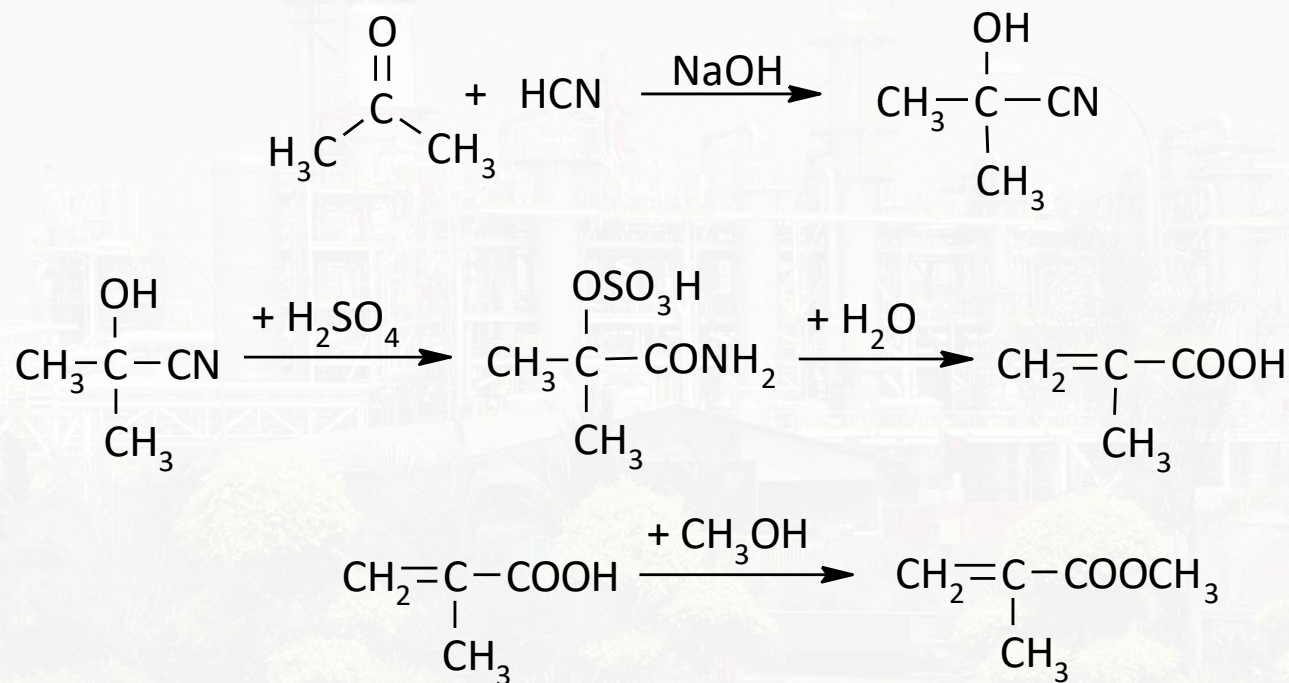
Kwas metakrylowy jest cieczą, o nieprzyjemnym zapachu, temperaturze wrzenia 163°C. Jest substancją palną, z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe.

Kwas metakrylowy jest wchłaniany do organizmu przez drogi oddechowe, skórę oraz przez przewód pokarmowy. Wdychane pary drażnią śluzówkę jamy ustnej, oczu, nosa i dróg oddechowych. Działanie kwasu metakrylowego może spowodować łzawienie, nieżyt nosa, kaszel, bóle w klatce piersiowej, nieżyt żołądka. Przy dłuższym działaniu par mogą wystąpić stany chronicznego zapalenia żołądka, gardła, wrzody dróg oddechowych. Działanie kwasu metakrylowego może spowodować uszkodzenie nerek. Kwas metakrylowy działa na skórę wysuszająco i parząco.

Metakrylan metylu jest łatwopalną cieczą, o temperaturze wrzenia 101°C. Pary tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe w szerokim zakresie stężeń. Niestabilizowany metakrylan metylu w podwyższonej temperaturze lub pod wpływem ognia polimeryzuje tworząc szklaną masę. Polimeryzacja jest silnie egzotermiczna i przebiegając w zamkniętym pojemniku może doprowadzić do wybuchu.

Metakrylan metylu jest wchłaniany do organizmu przez drogi oddechowe, skórę oraz przez przewód pokarmowy. Przy wysokim stężeniu par w powietrzu wykazuje działanie narkotyczne i drażniące. W wyniku długotrwałego działania metakrylanu metylu może dojść do uszkodzenia wątroby i nerek.

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu z cyjanohydryny acetonu



tzw. proces *ACH* (od nazwy produktu pośredniego), po raz pierwszy zastosowany w instalacji przemysłowej przez *ICI* w 1937 roku i nadal stanowi dominującą metodę wytwarzania MMA.

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu

Z cyjanohydryny acetonu

I etap

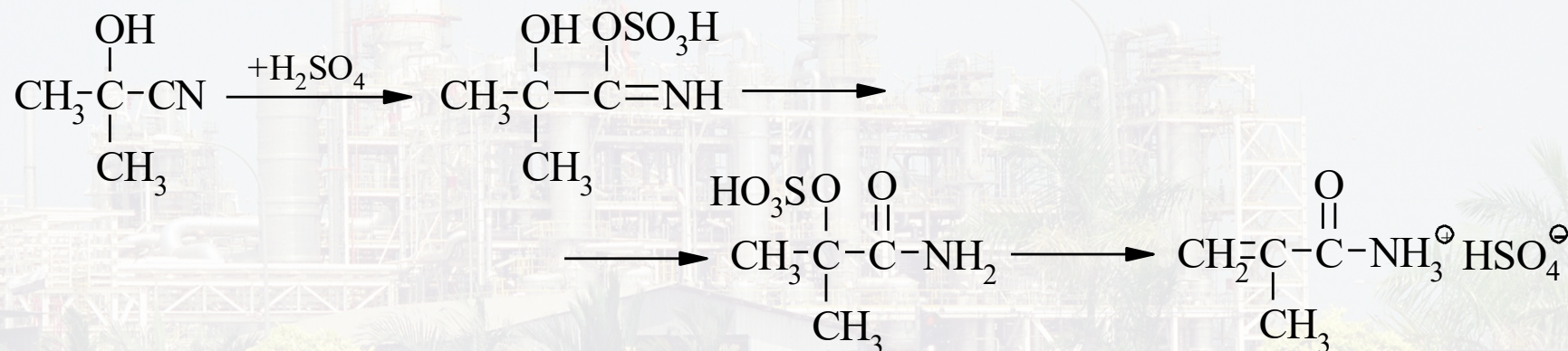


Warunki procesu:

- faza ciekła,
- temperatura poniżej 40°C.
- katalizatory - wodorotlenki alkaliczne, węglany lub zasadowe wymiennicze jonowe.
- Selektywność do cyjanohydryny acetonu - 92-99% (w przeliczeniu na HCN) i powyżej 90% (w przeliczeniu na aceton).

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – metody otrzymywania

II etap

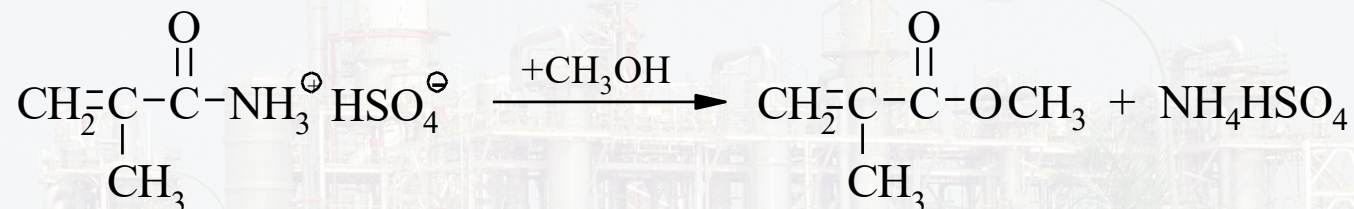


Warunki procesu:

- ☐ 100% kwas siarkowy,
- ☐ 1,5 krotny nadmiar H_2SO_4 w stosunku do cyjanohydryny.
- ☐ temperatura - 80-140°C.

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – metody otrzymywania

III etap

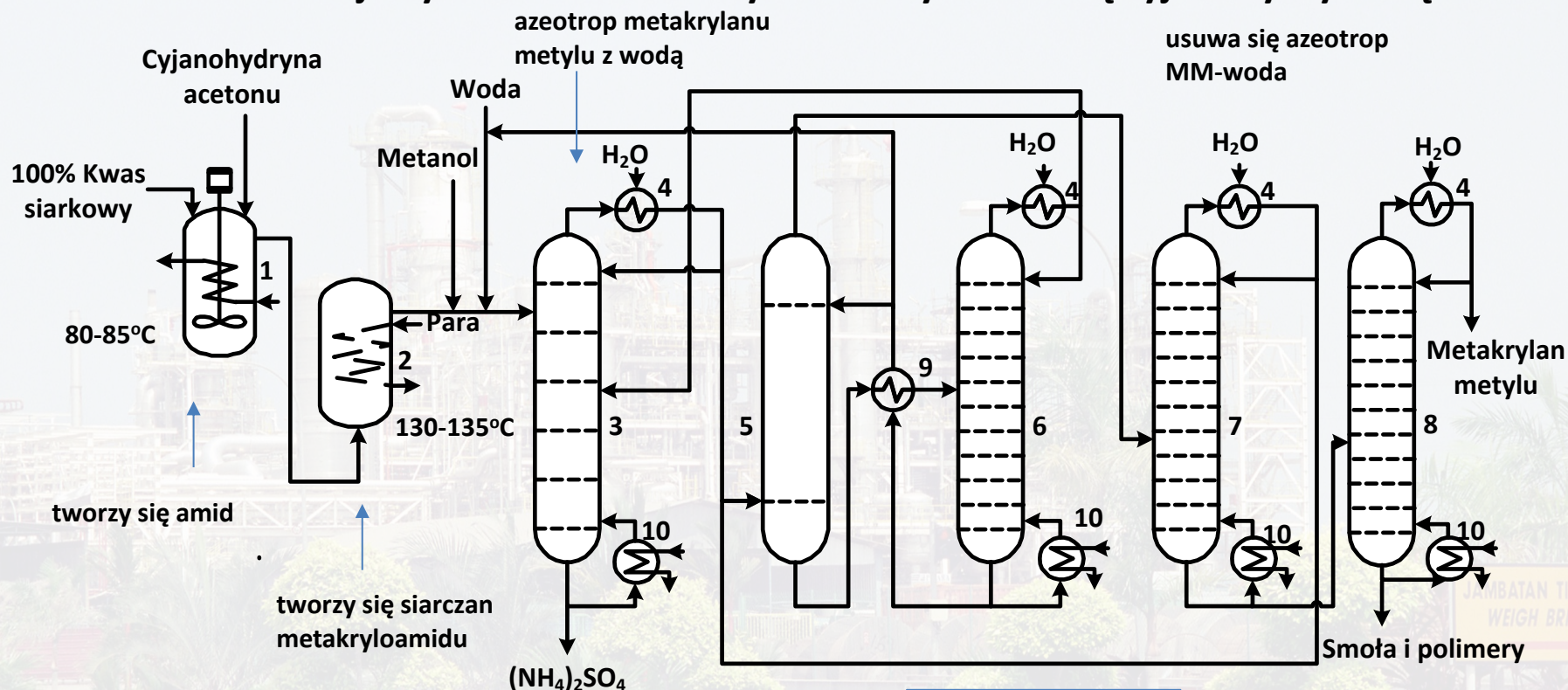


□ temperatura 80°C.

Selektywność do metakrylanu metylu, poprzez wszystkie trzy etapy – ok. 77% (w przeliczeniu na aceton).

Klasyczny proces ACH, mimo wielu wad był jedynym przemysłowym procesem wytwarzania metakrylanu metylu stosowanym do 1982 roku.

Schemat instalacji wytwarzania metakrylanu metylu metodą cyjanohydrynową



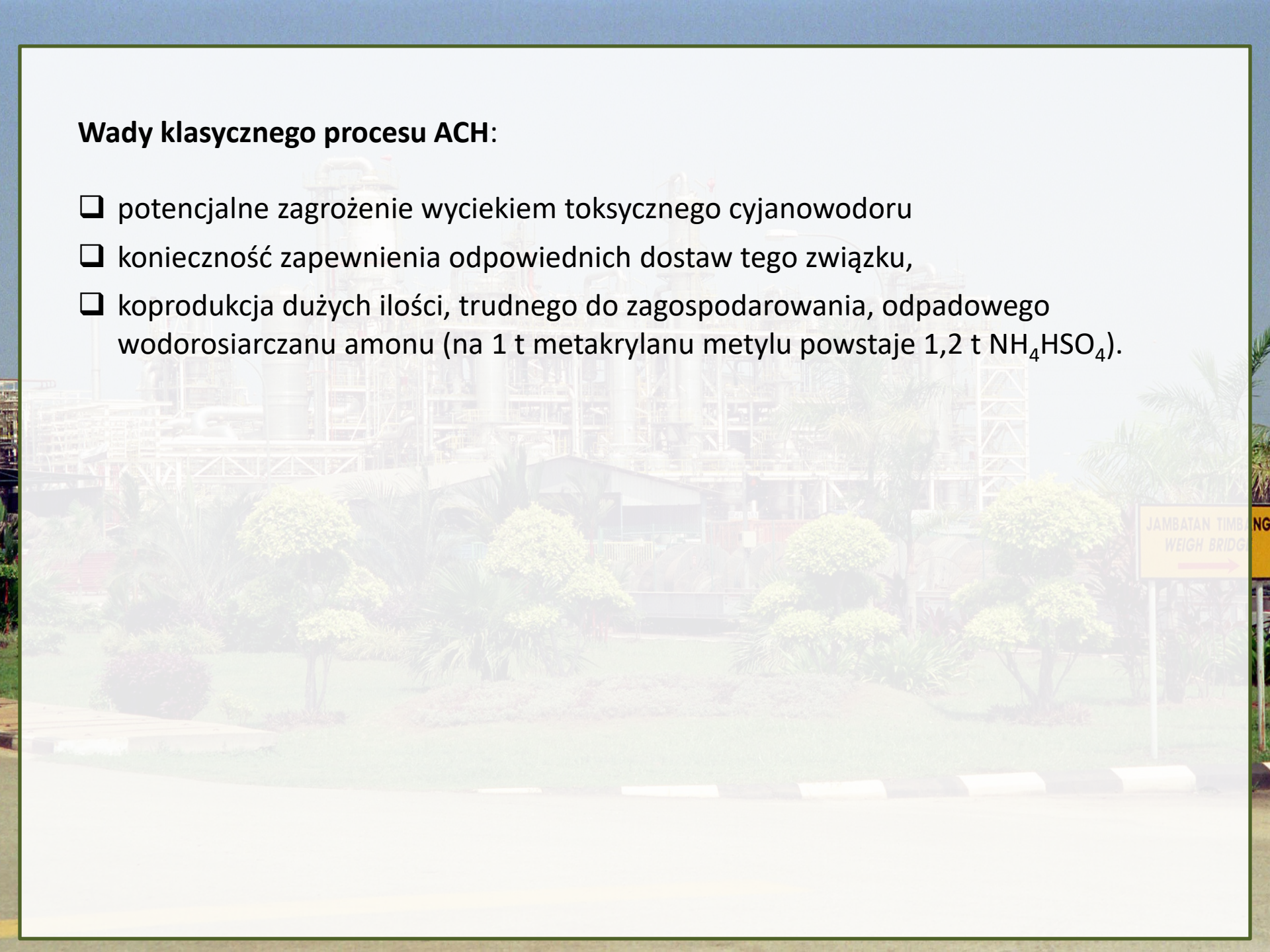
Przemycie roztworem zasady z wodą; wymywa się metanol i domieszki kwaśne, w tym kwas akrylowy

Oddestylowanie MeOH i rozpuszczonego w nim MM, które zawraca się do reaktora 3

1 – mieszalnik, 2 – reaktor, 3 – kolumna estryfikacyjna, 4 – kondensatory-deflegmatory, 5 – kolumna ekstrakcyjna, 6-8 – kolumny rektyfikacyjne, 9 – wymiennik ciepła, 10 – podgrzewacze

Wady klasycznego procesu ACH:

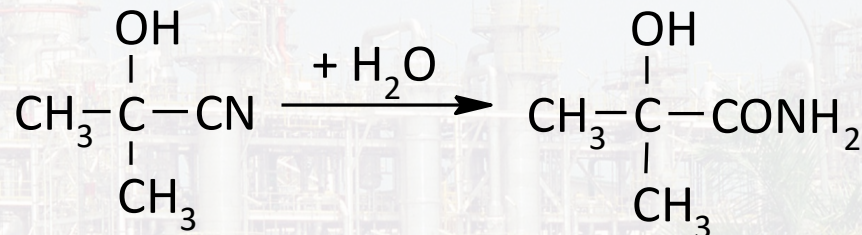
- ☐ potencjalne zagrożenie wyciekiem toksycznego cyjanowodoru
- ☐ konieczność zapewnienia odpowiednich dostaw tego związku,
- ☐ koprodukcja dużych ilości, trudnego do zagospodarowania, odpadowego wodorosiarczanu amonu (na 1 t metakrylanu metylu powstaje 1,2 t NH_4HSO_4).



Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – metody otrzymywania

Modyfikacja metody cyjanohydrynowej - proces firmy *Mitsubishi Gas Chemical* – hydroliza cyjanohydryny do α -hydroksyizobutyroamidu

I etap:



- ☐ faza ciekła
- ☐ wobec stałego złoża dwutlenku manganu, modyfikowanego metalem alkalicznym (i co najmniej jednym pierwiastkiem spośród Zr i Sn).

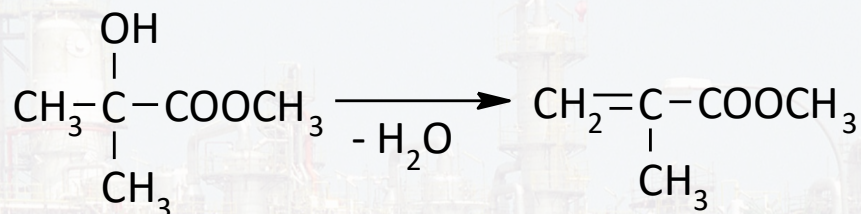
II etap:



- ☐ reakcja pod zwiększonym ciśnieniem
- ☐ katalizatory - karbonylki lub alkoholany metali (np. sodu).
- ☐ selektywność przemiany amidu w ester dochodzi do 99%.

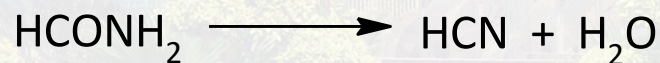
Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – metody otrzymywania

III etap:



- ❑ Dehydratacja w fazie parowej wobec modyfikowanego katalizatora zeolitowego typu fujazytu

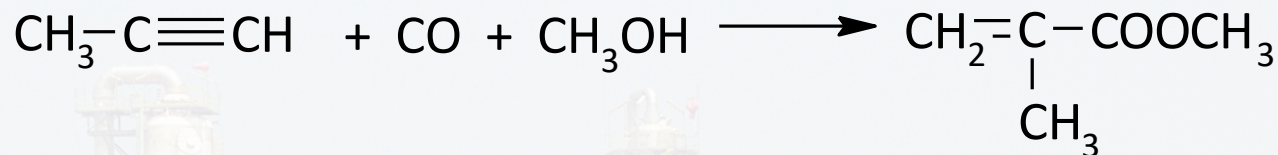
Regeneracja HCN



- ❑ Reakcja w fazie gazowej, przy użyciu heterogenicznego katalizatora o charakterze kwasowym; cyjanowodór może być ponownie wykorzystany w syntezie cyjanohydryny.

Firma *Mitsubishi Gas Chemical* skomercjalizowała tak zmodyfikowany proces ACH w 1997 roku w zakładach w Japonii.

Karbonylowanie propynu (opracowane przez Shell)



- ☐ homogeniczny układ katalityczny złożony z palladu i podstawionego ligandu fosfinowego (np. 2,6-bis-(bifenylofosfino)pirydyny),
- ☐ temperatura ok. 50°C,
- ☐ ciśnienie CO rzędu 1 MPa.
- ☐ wydajność MM do 99,9%,
- ☐ Ester wydzielany jest z bezwodnych produktów reakcji metodą destylacji próżniowej.
- ☐ W procesie nie stosuje się wody, co eliminuje główną przyczynę korozji aparatury.
- ☐ Metyloacetylen, stanowiący surowiec w tym procesie, otrzymuje się z frakcji C₃ z pirolizy olefinowej poprzez jego wydzielenie od pozostałych składników tej frakcji metodą destylacji ekstrakcyjnej z użyciem DMF i dodatkową izomeryzację propadienu

Przy rocznej zdolności produkcyjnej etylenu w instalacji pirolizy na poziomie 1 mln ton możliwe jest uzyskanie 40-50 tys. ton metakrylanu metylu rocznie.

Firma ICI wykupiła tę technologię od firmy Shell.

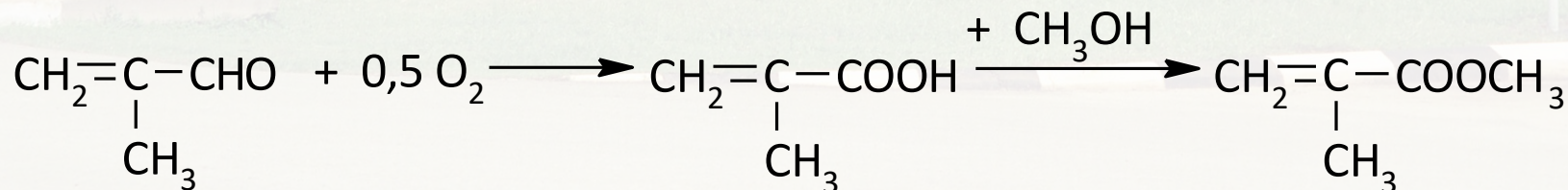
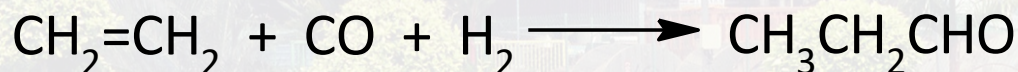
Metody wykorzystujące związki C₂

Z etylenu można otrzymać aldehyd propionowy, kwas propionowy lub propionian metylu.

Kondensacja tych związków z formaldehydem prowadzi do metakroleiny, kwasu metakrylowego lub bezpośrednio do metakrylanu metylu.

Proces *BASF*

Opracowany i skomercjalizowany w Niemczech w 1989 r. w instalacji o zdolności produkcyjnej 40 tys. ton rocznie.



Etap kondensacji:

- ❑ reaktor rurowy
- ❑ Katalizator - aminy drugorzędowe z obecności kwasu octowego,
- ❑ Temperatura - 160-210°C,
- ❑ Ciśnienie - 0,4-0,8 MPa.
- ❑ Według patentów *BASF* wydajność metakroleiny osiąga 99%.
- ❑ Firma *Amoco* opracowała katalizator z sit molekularnych, zapewniający 98% selektywność przereagowania metakroleiny przy konwersji aldehydu propionowego 57%.

Przy dalszym utlenianiu metakroleiny do kwasu metakrylowego proponuje się zastosowanie rozwiązań analogicznych do podanych wcześniej.

Katalizator *BASF* stanowi heteropolikwas podobny do opracowanego przez firmy japońskie.

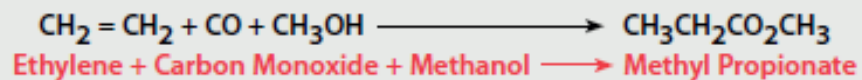
W ostatnim etapie procesu kwas metakrylowy estryfikuje się metanolem do metakrylanu metylu.

Proces Alpha (MM z etylenu)

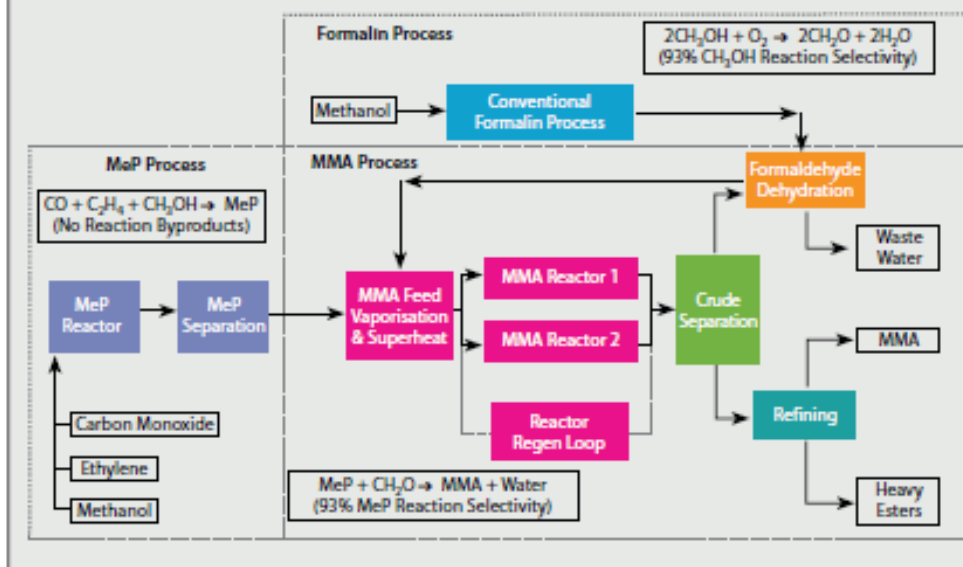
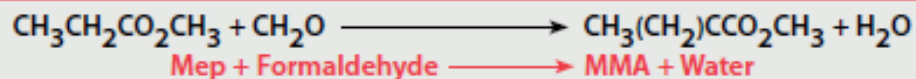
Podstawy technologii z etylenu poprzez propionian metylu opracowała firma *Lucite*, wchodząca początkowo w skład koncernu *ICI* i przejęta przez *Mitsubishi Rayon* w 2009 r. Badania prowadzono od 1992 roku.

THE ALPHA MMA PROCESS

Stage 1 reaction:



Stage 2 reaction:



Proces Alpha (MM z etylenu)



Zaleta: stosowanie łatwo dostępnych surowców

Etap pierwszy:

- ☐ w ciągłym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem w łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia.
- ☐ Katalizator palladowy z ligandami fosfinowymi.

Etap kondensacji :

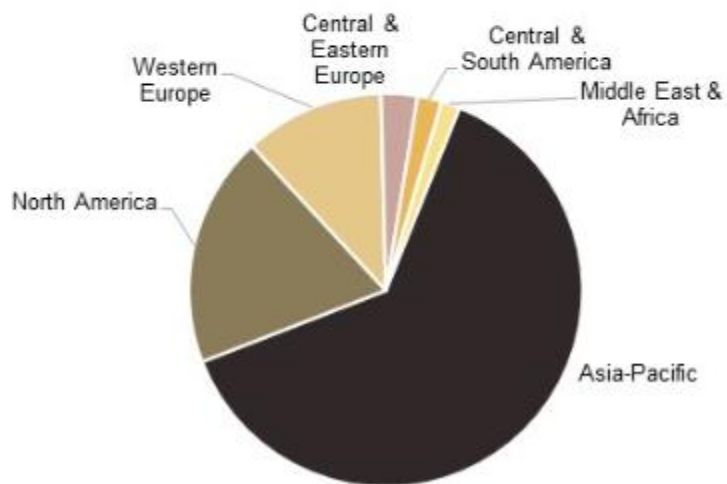
- ☐ reaktory z nieruchomym złożem katalizatora.
- ☐ Katalizator - tlenek cezu i cyrkonu na ditlenku krzemu.
- ☐ Selektywność przereagowania do MM - 93% względem propionianu metylu i 85% względem formaldehydu.
- ☐ powstaje ok. 5% wyższych estrów, które mogą być wykorzystane jako paliwo.
- ☐ wymagane są dwa pracujące równolegle reaktory ze względu na powstawanie produktów smolistych, które zmniejszają selektywność reakcji i obniżają aktywność katalizatora.
- ☐ Produkty smoliste usuwa się przez wypalanie katalizatora w cyklu regeneracji.
- ☐ Surowy metakrylan metylu wydzielany jest przez destylację.
- ☐ Wielostopniowa destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem prowadzi do produktu o czystości 99,9%.
- ☐ Nieprzereagowany propionian metylu i formaldehyd są zawracane do procesu.

Global methyl methacrylate supply crossed 6,200 kilotons in 2023.

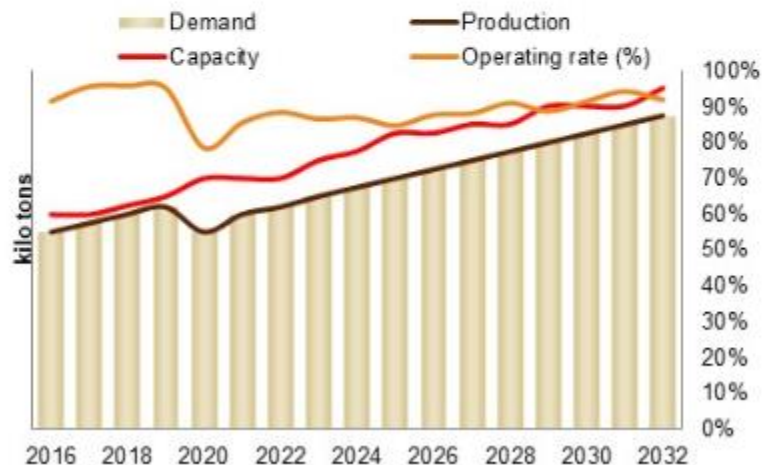


MMA Market overview - 2022

Global MMA Demand, By Region -2022 (kilo tons)



Global MMA Demand-Supply, 2016-2032 (kilo tons)



<https://prismaneconsulting.com/blog-details/methyl-methacrylate-mma-a-deep-dive-into-prices-capacity-and-market>

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – zastosowanie

Kwas metakrylowy:

- głównie do produkcji estrów na drodze bezpośredniej estryfikacji.
- do produkcji polimerów karboksylowanych oraz jako dodatek do polimerów emulsyjnych w ilości 1-3% (m/m), mających zastosowanie przy produkcji klejów, farb, papieru i środków pomocniczych dla przemysłu włókienniczego.
- do produkcji żywic winyloestrowych.
- **Wśród licznej grupy polimerów pochodnych kwasu metakrylowego największe znaczenie ma poli(metakrylan metylu) (PMMA).**

Największymi producentami metakrylanu metylu jest firma *ICI* i *Röhm and Haas*. PMMA w świecie znany jest pod nazwą *Plexiglas*, *Perspex* i *Lucite*.

Poli(metakrylan metylu)



Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – zastosowanie

Poli(metakrylan metylu) stosuje się:

- do produkcji żywic akrylowych i plastików,
- w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym (np. klosze świateł sygnalizujących i urządzenia odblaskowe),
- do wyrobu elementów aparatury elektrycznej,
- do produkcji pryzmatów i soczewek oraz wyrobów powszechnego użytku: piór, guzików, pudełek, naczyń stołowych, szkiełek do zegarków, szyb okiennych i drzwiowych, osłon świetlówek, abażurów i żyrandoli.
- żywice akrylowe, będące kopolimerami metakrylanu metylu i akrylanów wykorzystywane są jako powłoki, podłogi, w przemyśle tekstylnym, papierniczym i skórzanym, a także jako środki adhezyjne i wypełnienia (m.in. w protetyce dentystycznej) oraz do produkcji włókien sztucznych.

Kwas metakrylowy i metakrylan metylu – zastosowanie

Inne estry metakrylanowe (i ich polimery):

- poli(metakrylan butylu) - do sklejania elementów optycznych i do wyrobu klejów i apretur o specjalnym przeznaczeniu.
- metakrylany 2-hydroksyetylu, 2-hydroksypropylu i glicydylu używa się głównie w powłokach samochodowych i przemysłowych, szczególnie w emaliach, które wypierają lakiery.
- metakrylan 2-hydroksyetylu używa się też w produkcji płytek obwodów drukowanych i soczewek kontaktowych.
- metakrylan glicydylu stosowany jest, m.in., do wyrobu materiałów dentystycznych i szkielek kontaktowych.
- polimery wykorzystywane przy uzdatnianiu wody pitnej i obróbki ścieków zawierają metakrylany alkiloaminoetanolu lub ich czwartorzędowe monomery.