

Przemysłowa synteza kwasu akrylowego i akrylanów – droga do eliminacji białych plam w obszarze wytwórczym polskiego przemysłu chemicznego

Jacek Kijewski^{1), *)}, Antoni Migdał¹⁾, Paweł Rejewski¹⁾, Andrzej Kędziora²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.702

Streszczenie: Opisano opracowaną w Instytucie Chemii Przemysłowej (IChP), kompleksową technologię otrzymywania kwasu akrylowego (w tym z gliceryny) i estrów akrylowych. Technologia ta stanowi propozycję wypełnienia luki wytwórczej w obszarze syntezy wysokomarżowych akrylanów i półproduktów. Analiza ekonomiczna oraz analiza rynku surowcowego w odniesieniu do ww. technologii potwierdzają elastyczność opracowanego kompleksu wytwórczego, a także jego atrakcyjność w skali przemysłowej w porównaniu z działającymi instalacjami i rozwijanymi konkurencyjnymi technologiami. Innowacyjne rozwiązania, zaimplementowane w technologii, omówiono na przykładzie wybranych węzłów procesowych.

Słowa kluczowe: technologia akrylanów, analiza rynku, superabsorbenty.

Filling the production gap in the Polish chemical industry – industrial scale production of acrylic acid and acrylates

Abstract: A comprehensive technology for the synthesis of acrylic acid and acrylic esters obtained, among others, from glycerol and developed at the Industrial Chemistry Research Institute has been presented. It is expected that the proposed technology will go a long way in filling the technological gap in the production of high-end acrylates as well as the by-products obtained during the process of their production. Analysis of data on the availability of raw materials to feed the technology confirms its flexibility for the production of acrylates for different markets and situations. An economic analysis of existing industrial plants confirms the advantages of the proposed technology in methodology and economic viability. Selected innovative solutions presented in the technology have been discussed on the basis of specific process units.

Keywords: technology of acrylates, market analysis, superabsorbent polymers.

Kwas akrylowy (AA) zalicza się do chemikaliów bazowych w produkcji szeroko stosowanych materiałów polimerowych. Otrzymywany z prostych surowców (nie zawsze dostępnych w odpowiedniej ilości na rynku wewnętrznym) nie jest produkowany w Polsce. Wytwarzane z niego poliakrylany, podobnie jak cenne polimery inżynierskie – poli(metakrylan metylu) i poliwęglany – stanowią białe plamy w obszarze wytwórczym krajowego przemysłu, obejmującym bazę surowcową szeregu branż chemicznych i pokrewnych. Należy dodać, że polska gospodarka jest jedną z niewielu średnio rozwiniętych gospodarek na świecie, nieprodukcujących wymiennego asortymentu tworzyw.

Celem wieloletnich badań prowadzonych w Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mo-

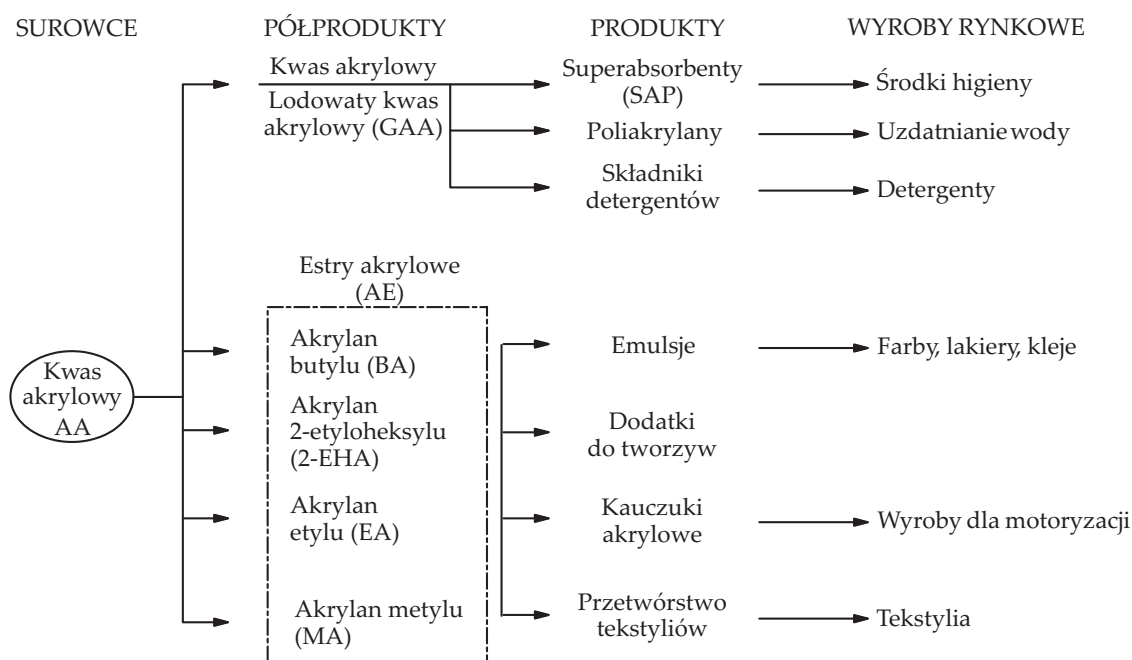
ścickiego w Warszawie, m.in. w ramach projektu POIG 01.03.01-00-010/08, było wypełnienie istniejącej luki i opracowanie technologii otrzymywania kwasu akrylowego (także w postaci kwasu akrylowego lodowego) oraz jego estrów: etylowego, *n*-butylowego i 2-etyloheksylowego.

Z uwzględnieniem obowiązującej współcześnie w działalności przemysłowej doktryny „cieplarnianego strachu”, na podstawie szerokok zakresowych badań wstępnych jako surowiec do produkcji kwasu akrylowego wytypowano glicerynę, która wchodzi w skład wszystkich olejów roślinnych oraz olejów i tłuszczów zwierzęcych, stanowiących glicerydy odpowiednich kwasów tłuszczowych. Otrzymywana z nich gliceryna odpowiada więc w pełni definicji surowca odnawialnego – „zielonego” wsadu we wszystkich możliwych zastosowaniach. W czasie, gdy powstawały założenia koncepcji na rynkach europejskim i krajowym pojawiły się znaczne ilości odpadowej gliceryny. Rozpoczęty na przełomie wieków boom na biopaliwa w Europie

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Weyer Polska Sp. z o.o., ul. Mościckiego 1, 24-110 Puławy.

*) Autor do korespondencji; e-mail: jacek.kijewski@ichp.pl



Rys. 1. Podstawowe kierunki przetwórstwa kwasu akrylowego
Fig. 1. The main directions of processing of acrylic acid

wyrażał się blisko 80 % udziałem tzw. bioestrów w tym asortymencie (w reszcie świata biopaliwem dominującym, o udziale przekraczającym 75 %, był i jest etanol). W transestryfikacji glicerydów zawartych w oleju rzepakowym lub słonecznikowym, prowadzącej do estrów metylowych i etylowych, jako koprodukt uzyskuje się glicerynę w ilości stanowiącej ok. 8 % tonażu otrzymywanego biopaliwa. Taki dodatkowy strumień gliceryny wielokrotnie przekraczał istniejące wówczas zapotrzebowanie rynkowe, obejmujące przede wszystkim sektory: kosmetyczny, farmaceutyczny i spożywczy. Należy dodać, że rynek bioestrów na początku XXI w. był traktowany jako wyjątkowo rozwojowy (co jeden z autorów – J. K. – wielokrotnie poddawał w wątpliwość); tylko w Polsce wielkość produkcji na koniec pierwszego dziesięciolecia szacowano na blisko 1,7 mln t, co jest równoważne ponad 130 tys. t gliceryny.

Sposobu na zagospodarowanie nadpodaży gliceryny poszukiwaliśmy w Instytucie Chemii Przemysłowej od dawna. Niestety, opracowany w IChP bardzo dobry materiał pędny do silników wysokoprężnych – Glicerol® – w którym gliceryna w postaci mrówczanu lub octanu pozostaje jako wysokocetanowy składnik bioestru, wobec nielogicznej sztywności dyrektywy unijnej dotyczącej biopaliw (definiującej bioestry jako estry metylowe lub etylowe odpowiednich kwasów tłuszczowych) znalazł zastosowanie jedynie w charakterze biododatku lub paliwa flotowego.

Nadpodaż gliceryny, jej ekologiczny charakter, wreszcie zdobyte przez nas wcześniej doświadczenie w procesach jej odwadniania do akroleiny (prowadzonych w skali laboratoryjnej) stanowiły dostateczne podstawy do opracowania technologii produkcji kwasu akrylowego i jego pochodnych na bazie gliceryny. W niniejszej pracy przedstawiono kompleks procesów

technologicznych otrzymywania z gliceryny kwasu akrylowego i jego estrów, o statusie projektu instalacji pilotowej (zdolności produkcyjne 2,2 tys. t/r.), opracowany w IChP dla procesu o skali docelowej powyżej 80 tys. t/r.

OBSZAR PRODUKCJI I PRZETWARZANIA KWASU AKRYLOWEGO

W reprezentatywnych sieciach wytwórczych akryli kwas akrylowy jako monomer istnieje jedynie „przez chwilę”. Ponad 90 % wytwarzanego na świecie kwasu jest przetwarzane w kierunku produktów handlowych, z których większość stanowią polimery lub substancje o istotnym udziale w masie wyrobu. Nowoczesne kompleksy wytwórcze akryli to zintegrowane sieci technologiczne o znacznym stopniu komplikacji, w których kwas akrylowy bierze udział w złożonych cyklach przemian. Ze względu na niedogodności logistyczne, jako produkt handlowy występuje rzadko i w stosunkowo niewielkich ilościach. Podstawowe kierunki przetwórstwa kwasu akrylowego przedstawia rys. 1.

Polimery akrylowe dla przemysłu i budownictwa

Szerokie zastosowania polimerów akrylowych (PAC) w produkcji farb, lakierów, kitów, szpachli, pobiałek, mas lejnych, tynków budowlanych, klejów i uszczelnień oraz do produkcji wyposażenia w sektorze budowlanym (łazienki) wykorzystują ok. 90 % światowej produkcji PAC.

Powierzchniowe pokrycia akrylowe są wykorzystywane w powłokach architektonicznych, powłokach do wykańczania oryginalnych wyrobów rynkowych (tzw. produkty OEM, np. do przemysłowego malowania sa-

mochodów, maszyn i sprzętu gospodarstwa domowego) oraz powłokach specjalnych. Pokrycia ochronne inne niż farby, takie jak: tkaniny i skóry, pasty podłogowe i pokrycia papierowe również mogą być oparte na polimerach akrylowych. Akrylowe farby i lakiery wytwarza się na bazie polimerów otrzymanych z estrów kwasu akrylowego (akrylany metylu, etylu, butylu i 2-etyloheksylu) lub kopolimerów, przede wszystkim z metakrylanem metylu lub octanem winylu. Kopolimery akrylan *n*-butylu lub 2-etyloheksylu/octan winylu w postaci emulsji wykorzystuje się w farbach wodorozcieńczalnych, stanowiących ok. 30 % rynku akrylanów. Kopolimery akrylanów z metakrylanami są używane jako termoutwardzalne warstwy powierzchniowe karoserii samochodowych. W takich zastosowaniach kopolimery akrylowe łączy się również z żywicami melaminowymi. Wykonane z akrylanów pokrycia wyróżniają się dekoracyjnością i trwałością, szczególnie istotną w wypadku powierzchni zewnętrznych, gdzie cenną zaletą jest odporność na promieniowanie UV. Dwuskładnikowe pokrycia bazujące na zawierających grupę hydroksylową kopolimerach akrylanowych (z akrylanem hydroksyetylu jako jednym z monomerów) mogą być sieciowane diizocyjanianami do twardych polimerów termoutwardzalnych w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej. Pokrycia i farby drukarskie utwardzane za pomocą UV to kolejne rozwojowe aplikacje monomerów akrylowych. Typowymi monomerami są tu tetraakrylan pentaerytrytolu i jego oligomery.

Śród przemyślowych zastosowań kwasu akrylowego można także wyróżnić produkcję polimerów i soli kwasu akrylowego, służących jako: ząszczacze w przemyśle kosmetycznym, flokulanty w przemyśle papierniczym i mineralnym, środki używane w oczyszczalniach ścieków, preparaty stomatologiczne, cement ortopedyczny. Funkcje flokulantów w przemyśle papierniczym i mineralnym oraz środków w oczyszczalniach ścieków mogą również spełniać kopolimery PAC z akrylamidem. Polimery i kopolimery kwasu akrylowego służą też do produkcji żywic jonowymiennych.

W połowie lat osiemdziesiątych XX w. nastąpił rozwój produkcji kwasu akrylowego wynikający z dwóch nowych obszarów jego zastosowań. Poli(kwasu akrylowego) otrzymywanego w indukowanej nadtlenkami polimeryzacji wolnorodnikowej lub kopolimeru kwasu akrylowego z bezwodnikiem maleinowym użyto do produkcji detergentów w miejsce fosforanów chelatujących jony wapnia i magnezu. Wspomniane pochodne akrylowe wykorzystywano również jako środki dyspergujące i inhibitory (redepozycji) gleby. Drugim zastosowaniem było otrzymanie środków absorbujących wodę w produktach do higieny osobistej.

Superabsorbenty akrylowe

Termin superabsorbenty (SAP) oznacza pęczniejące i nierozpuszczalne w wodzie materiały, zdolne do po-

chlania plynów w ilości wielokrotnie większej niż wynosi ich masa własna. W wypadku SAP wytwarzanych na bazie kwasu akrylowego współczynnik chłonności wilgoci w stosunku do masy własnej superabsorbenta osiąga wartości 500–800. Poliakrylan sodu i kopolimery kwasu akrylowego ze skrobia dominują obecnie na rynku superabsorbentów.

Superabsorbent powinien wykazywać różne, zależnie od planowanej aplikacji, wartości szybkości absorpcji, absorpcji pod ciśnieniem, absorpcji ze swobodnym zwiększaniem objętości, zatrzymania, wielkości cząstek itd. SAP akrylowe są obecnie wykorzystywane głównie w jednorazowych środkach higieny osobistej: pieluszkach dziecięcych, bieliznie ochronnej, podpaskach i wkładkach higienicznych, a także środkach blokujących przenikanie wody podziemnej do stacji zasilania lub kabli łączności, ogrodniczych środkach zatrzymujących wodę, środkach do koagulacji odpadów, powłokach ochronnych kabli i drutów, środkach stabilizujących w rolnictwie, wkładkach absorpcyjnych w opakowaniach do żywności, kosmetykach, środkach filtracyjnych, specjalistycznym obuwiu dla dzieci (Luquaflleece® BASF).

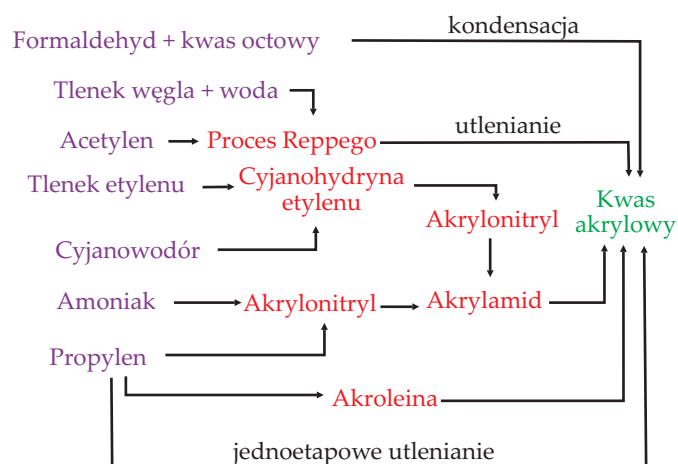
Światowa produkcja SAP to najszybciej rosnący segment rynku pochodnych kwasu akrylowego. Z 1,2 mln t w 2004 r. zwiększyła się do 1,58 mln t w roku 2008. Wzrost zdolności produkcyjnych wynikał przede wszystkim z rozwoju rynku w północno-wschodniej Azji oraz w Chinach. W 2013 r. światowa produkcja SAP osiągnęła poziom ok. 1,86 mln t, a dziś sięga 2,0 mln t. W światowym przemyśle chemicznym, na rynku superabsorbentów poliakrylowych dominują trzy firmy: Nippon Shokubai, BASF i Evonik (d. Degussa) z udziałami łącznie 65,7 %. Pozostali beneficjenci rynku to firmy DOW, Stockhausen i Sanyo.

TECHNOLOGIE WYTWARZANIA KWASU AKRYLOWEGO

Początkowo przemysłowe metody otrzymywania kwasu akrylowego opierały się na różnorodnych reakcjach i surowcach (rys. 2). Najważniejsze to: acetylen i tlenek węgla w reakcji Reppego (BASF), tlenek etylenu i cyjanowódór w reakcji poprzez cyjanohydrynę etylenu, kwas octowy lub jego ester i formaldehyd w kondensacji aldolowej w fazie gazowej, propylen i amoniak w amonoutlenianiu propylenu do akrylonitrylu (Ciba Speciality Chemicals, Asahi Uremicol i Celanese), wreszcie propylen w jednostopniowym lub dwustopniowym utlenianiu (SOHIO, Nippon Shokubai).

Dziś niemal cała światowa produkcja kwasu akrylowego jest oparta na reakcji utleniania propylenu.

Proces ten stanowi przedmiot badań szeroko prowadzonych od lat 60. ubiegłego wieku. Opracowaną wówczas przez firmę SOHIO technologię produkcji kwasu akrylowego z propylenu wdrożono do praktyki przemysłowej w latach 70. Początkowo prowadzono ją w układzie jednoreaktorowym. Obecnie ponad połowa



Rys. 2. Technologie wytwarzania kwasu akrylowego z surowców kopalnych

Fig. 2. Technologies of acrylic acid production from fossil raw materials

światowej produkcji kwasu akrylowego jest wytwarzana w procesie dwuetapowym. Utlenianie propylenu i akroleiny jest realizowane w oddzielnych reaktorach, co umożliwia dobór optymalnych parametrów pracy, odpowiednio do przebiegającej w każdym z nich reakcji utleniania. Pozwala to na uzyskanie wydajności znacznie przekraczającej 80 %. Początkowo proces był licencjonowany przez firmy Nippon Shokubai i Mitsubishi Yoko. W wyniku ostatniej kluczowej modyfikacji technologii nieznacznie zmniejszyła się wydajność kwasu akrylowego, ale niewspółmiernie zmniejszono stosowany w reakcji strumień pary wodnej (tzw. suche utlenianie) i znacznie ograniczono pobór energii, zmniejszono też gabaryty wymienników. W roku 1990 prawo do wytwarzania kwasu akrylowego z propylenu miało 9 firm, z czego największe zdolności produkcyjne wykazywały wytwórnie należące do koncernów: Celanese, Rohm&Haas, Atochem i BASF.

W 2004 r. prawa do licencjonowania procesu produkcji kwasu akrylowego uzyskał koreański koncern LG.

Lista głównych wytwórców kwasu akrylowego zmieniła się w istotnym stopniu (rys. 3) wówczas, gdy wytwórnie

zaczęto lokować na rynkach wschodzących o wyjątkowo dużym potencjale konsumpcyjnym (Chiny, w przyszłości Indie). W roku 2014 w produkcji kwasu akrylowego z propylenu (7 mln t) uczestniczyło ponad trzydzieści koncernów, przy czym największy udział w rynku miały firmy: BASF, DOW Chemicals, Nippon Shokubai, Arkema, Jiangsu Jurong Chemicals. Dalsze zwiększanie zdolności produkcyjnych kwasu akrylowego jest jednak ograniczone dostępnością surowca – propylenu.

Ze względu na konkurencyjne przetwórstwo deficytowego propylenu do polipropylenu, na początku XXI w. rozpoczęto intensywne badania zmierzające do opracowania technologii produkcji kwasu akrylowego z surowców alternatywnych, dostępnych w większości stref geograficznych. Za perspektywiczne i możliwe do wdrożenia sposoby otrzymywania kwasu akrylowego uznano procesy, w których surowcem jest glukoza (inne węglowodany) lub gliceryna, łatwo pozyskiwane z odpadów produkcji rolnej. Najważniejsze metody syntezy kwasu akrylowego z „zielonych” surowców, wykorzystujące operacje chemiczne lub biochemiczne to:

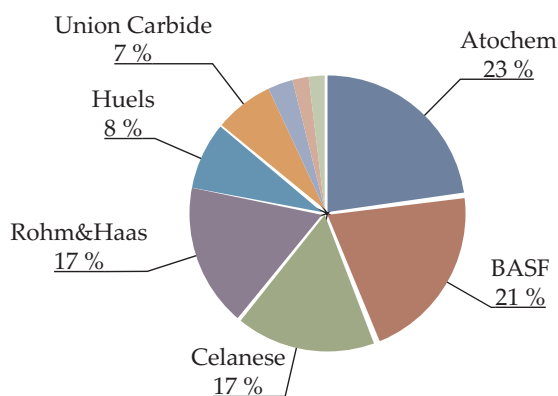
- proces firmy Genomica stanowiący kombinację biotransformacji i reakcji chemicznych, w którym kwas akrylowy powstaje w wyniku krzyżowej metatezy kwasu fumarowego (uzyskiwanego z fermentacji glukozy lub sacharozy) z etylenem w obecności rutenowego katalizatora Grubbsa;

- proces dwuetapowy, polegający na reakcji kwasu mlekowego z kwasem lub bezwodnikiem octowym w obecności kwasowego katalizatora, prowadzący do kwasu 2-acetoksypropionowego, który na kolejnym etapie jest deacetoksylowany do kwasu akrylowego i kwasu octowego;

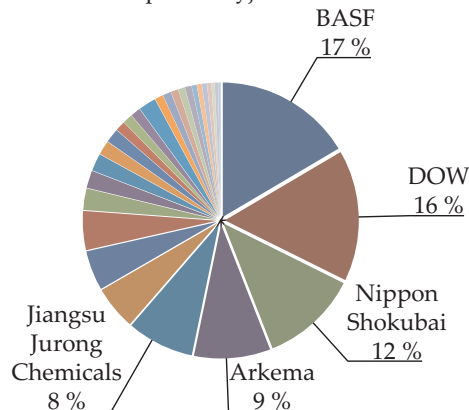
- opracowana przez Cargill i Codexis mikrobiologiczna konwersja dekstrozy i innych węglowodanów do kwasu 3-hydroksypropionowego; podczas reaktywnej destylacji, w obecności nieujawnionego katalizatora, kwas 3-hydroksypropionowy odwadnia się do kwasu akrylowego;

- proces otrzymywania kwasu akrylowego z gliceryny; w procesie jednoetapowym w konwersji gliceryny

Światowa zdolność produkcyjna w 1990 r. – 1 mln ton



Światowa zdolność produkcyjna w 2014 r. – 7 mln ton



Rys. 3. Struktura producencka kwasu akrylowego w latach 1990 i 2014

Fig. 3. The structure of acrylic acid producers in 1990 and in 2014

stosuje się katalizator reakcji odwadniania gliceryny do akroleiny i jednocześnie reakcji utleniania akroleiny do kwasu akrylowego za pomocą obecnego w strumieniu cząsteczkowym tlenu; w procesie dwuetapowym otrzymana z gliceryny akroleina w kolejnym reaktorze (inne warunki) jest utleniana do kwasu akrylowego. Największe doświadczenia w komercjalizacji tego procesu ma francuska firma Arkema, chociaż intensywne badania rozwojowe prowadziły w tym obszarze również Nippon Shokubai i Evonik [1–4].

OPRACOWANA W IChP TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA KWASU AKRYLOWEGO Z GLICERYNY

Analiza ekonomiczna

Analiza ekonomiczna technologii wytwarzania monomerów akrylowych z gliceryny w skali pilotowej i przemysłowej, wykonana w ramach projektu POIG 01.03.01-00-010/08 pt. „Synteza kwasu akrylowego i estrów akrylowych w oparciu o surowce odnawialne, w tym o frakcję glicerynową z produkcji estrów metyloowych kwasów tłuszczowych”, wskazuje na atrakcyjność tego rozwiązania technologicznego przy zdolności linii produkcyjnej AA równej 80 tys. t/r. Na potrzeby instalacji o takich parametrach, w wariantcie optymistycznym, wymagany jest wsad gliceryny przekraczający 200 tys. t/r. (według studium projektowego Weyer Group).

Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że osiągnięty w kraju w latach 2014–2015 poziom produkcji gliceryny (90–100 tys. t/r.) stanowi maksimum zdolności wytwórczych biodiesla w Polsce, z wykorzystaniem własnej bazy surowcowej (olej rzepakowy). Unijne ograniczenie zawartości bioestrów w oleju napędowym do 6 % (Eco-6, docelowo Eco-5) z pewnością nie jest stymulatorem rozwoju ich produkcji. Sumaryczna zdolność produkcyjna krajowych wytwórni biodiesla nie przekracza obecnie 1012 tys. t/r. (według deklaracji producentów dla Krajowej Izby Biopaliw). W warunkach nominalnego wykorzystania zdolności wytwórczych produkcja gliceryny technicznej w Polsce osiągnie poziom 90–95 tys. t/r. i można przyjąć, że jest to górna granica ilości dostępnej w kraju. Należy również pamiętać, że 55–60 % tego strumienia stanowi gliceryna kosmetyczna i farmaceutyczna (ze względu na cenę nieatrakcyjna dla przetwórstwa chemicznego). Nadwyżkę produkcji gliceryny technicznej wytwórni działających w Unii Europejskiej można oszacować na poziomie co najwyżej 65–75 tys. t/r., przy czym w przyszłości wartość ta może się zmniejszyć w wyniku nowych wdrożeń w europejskim przemyśle chemicznym, np. technologii produkcji EPI – Epicerolu oraz pirolizy gliceryny do metanolu – uruchamianej obecnie w Holandii w skali 200 tys. t/r. Na podstawie wykonanych analiz można szacować, że ilość gliceryny technicznej, którą będzie można przeznaczyć na produkcję kwasu akrylowego nie przekroczy 90–120 tys. t/r., co

odpowiada zdolności produkcyjnej instalacji AA równej 35–50 tys. t/r. (instalacja o tak małej wydajności nie byłaby konkurencyjna w świecie).

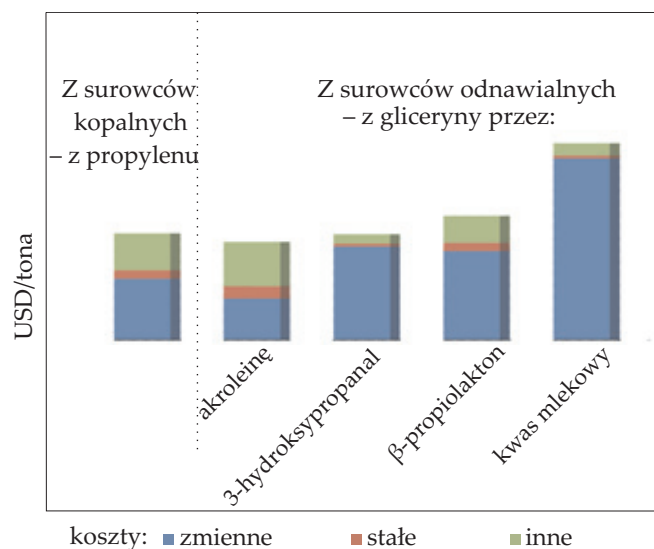
Gliceryny należy więc szukać u wytwórców spoza UE (Białoruś, Ukraina, Azja-Pacyfik) lub skojarzyć proces wykorzystujący glicerynę z innym, bazującym na odmiennym surowcu.

W ramach badań prowadzonych w IChP opracowaliśmy rozwiązanie hybrydowe – proces realizowany w wariantcie skojarzonym, obejmującym równoległą konwersję gliceryny i utlenianie propylenu. Pozwala to na obniżenie kosztu jednostkowego wytwarzania kwasu akrylowego w stosunku do kosztu otrzymywania AA w instalacji przetwarzającej tylko jeden z surowców – propylen w dwustopniowym utlenianiu lub glicerynę w odwadnianiu do akroleiny i następnym jej utlenianiu. Takie rozwiązanie technologiczne pozwala na zagospodarowanie obu składników w ilości niewystarczającej do realizacji rentownej, niezależnej produkcji kwasu akrylowego, ponadto w istotnym stopniu zwiększa konkurencyjność procesu w skali rynku zarówno europejskiego, jak i światowego.

Korzyści płynące z rozwiązania proponowanego przez zespół IChP potwierdziły wnioski z raportu firmy Nexant [5]. Zdaniem ekspertów Nexanta koszty produkcji kwasu akrylowego bazującej na glicerynie są niższe niż koszty referencyjnego dwuetapowego utleniania propylenu. Kolejne miejsce pod względem rentowności zajmują *ex aequo* ścieżki technologiczne oparte na propylenie (dwustopniowe utlenianie) i glicerynie (z pośrednim produktem 3-hydroksypropanalem). Metoda produkcji wykorzystująca glukozę, z produktem pośrednim w postaci kwasu mlekowego, charakteryzuje się najwyższymi kosztami [5]. Według analizy firmy Arkema kwas akrylowy wytwarzany z gliceryny jest o 15 % droższy od kwasu otrzymanego w procesie przetwarzania propylenu (rys. 4).

Proces technologiczny

Opracowane w IChP rozwiązanie technologiczne wytwarzania kwasu akrylowego i estrów akrylowych jest efektem realizacji kilkunastu projektów badawczych. Część prac, współfinansowaną ze środków EFRR, wykonano w projekcie POIG 01.03.01-00-010/08 pt. „Synteza kwasu akrylowego i estrów akrylowych w oparciu o surowce odnawialne, w tym o frakcję glicerynową z produkcji estrów metyloowych kwasów tłuszczowych”. Jest to metoda najbardziej zaawansowana technologicznie w porównaniu z realizowanymi w Europie projektami wytwarzania kwasu akrylowego z gliceryny (niewykluczone, że również na świecie). W porównaniu z rozwiązaniami konkurencyjnych firm europejskich o zdolności produkcyjnej *few kilograms per day* [6], instalacja badawcza w skali ćwierćtechnicznej, znajdująca się na terenie IChP, ma zdolność produkcyjną do 100 kg estrów akrylowych na dobę. Instytut jest właścicielem opracowanego



Rys. 4. Łączne koszty produkcji kwasu akrylowego (wskaznikowo)

Fig. 4. The total costs of acrylic acid production (indicative)

przez międzynarodową firmę projektową Weyer projektu procesowego instalacji pilotowej o zdolności produkcyjnej kwasu akrylowego 2,2 tys. t/r. i estrów akrylowych 6,1 tys. t/r., zakładającego możliwość prostego 7-krotnego zwiększenia tej skali, bez konieczności multiplikacji kluczowych dla instalacji węzłów technologicznych (reaktory, kolumny), wraz z określonymi wartościami CAPEX (*capital expenditures*) i OPEX (*operating expenditures*), uwzględniającymi skalę procesu.

Rysunek 5 przedstawia wizualizację instalacji pilotowej.

W skład wytwórni kwasu akrylowego i estrów akrylowych (WKAiEA) na bazie gliceryny technicznej wchodzi procesowe instalacje produkcyjne głównego ciągu technologicznego obejmujące standaryzację gliceryny, dehydratację do akroleiny i jej utlenianie do kwasu akrylowego, wytwarzanie estrów akrylowych, głównie: *n*-butylu, etylu i 2-etyloheksylu oraz instalacje pomocnicze związane ze stokazem i obiegami mediów pomocniczych, gazowych i ciekłych. Układ standaryzacji gliceryny obejmuje operacje oczyszczania gliceryny technicznej za pomocą łączonych technik destylacyjnych, ekstrakcyjnych i adsorpcyjnych. Produktami ubocznymi są woda, metanol oraz pozostałość organiczna (MONG) i mineralna. Rozwiązanie technologiczne umożliwia również wytwarzanie gliceryny o jakości spożywczej.

Dehydratacja gliceryny jest prowadzona w fazie gazowej pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego. Gliceryna opuszczająca instalację standaryzacji jest przegrzewana i w bezprzeponowym wymienniku w strumieniu pary wodnej przeprowadzana w stan gazowy, a następnie kierowana do reaktora. Dehydratacja przebiega w warunkach izotermicznych. Reaktor jest aparatem wielorurkowym ze stałym złożem katalizatora oraz z wymuszonym obiegiem medium w postaci osadzonej soli. Rozwiązanie takie pozwala zarówno

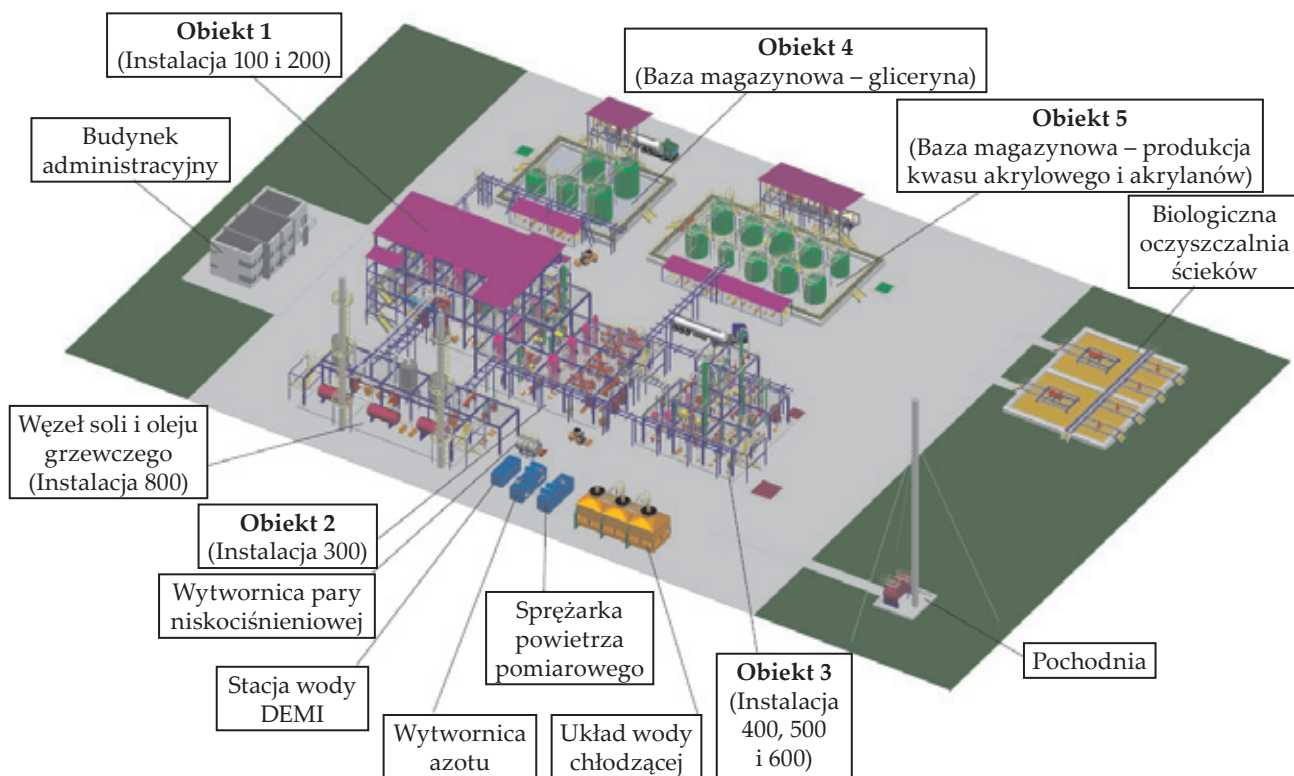
na kontrolowanie procesu dehydratacji, jak i na kontrolowaną regenerację złoża katalizatora bez konieczności wyprowadzania go poza reaktor. Regeneracja ta jest prowadzona z częściowym zawrotem gazów spalinowych. Reaktory pracują naprzemiennie w cyklach: reakcja (3 aparaty) – regeneracja (1 aparat). Opary poreakcyjne są kierowane na układ skraplaczy i adsorberów, gdzie jest usuwany nadmiar pary wodnej oraz rozpuszczalne w wodzie związki organiczne: aldehyd octowy, aldehyd propionowy i produkty rozpadu lub/i polimeryzacji gliceryny. W celu zmniejszenia strat aldehydu akrylowego do kolumny od dołu jest doprowadzany strumień powietrza, umożliwiający desorpcję aldehydu. Strumień gazowy wzbogacony powietrzem jest kierowany do instalacji utleniania. Reaktor utleniania akroleiny do kwasu akrylowego, podobnie jak reaktor dehydratacji, jest aparatem wielorurkowym z wymuszonym obiegiem medium stabilizującego w płaszczu. Stacjonarne złożo katalizatora zdeponowane w rurkach reaktora nie wymaga regeneracji. Wydzielanie ze strumienia kwasu akrylowego i jego oczyszczanie jest realizowane z wykorzystaniem łączonych technik: destylacji, ekstrakcji i absorpcji przy użyciu buforowego ekstrahenta. W ten sposób ze strumienia są wydzielane niekondensujące strumienie gazowe, woda (azeotropowo) i zanieczyszczenia organiczne, w tym wysokowrzące. Produkt końcowy jest oczyszczany do jakości lodowatego kwasu akrylowego z wykorzystaniem wielostopniowych krystalizatorów, przy czym temperatura w ostatniej sekcji krystalizacji jest zbliżona do temperatury punktu perytektycznego.

Produktami otrzymanymi w kolejnych trzech instalacjach są estry kwasu akrylowego.

Estryfikacja butanolem jest prowadzona w reaktorze wielorurkowym (trójbiegowym) ze stacjonarnym złożem katalizatora pracującym w warunkach izotermicznych. Akrylan butylu jest oczyszczany technikami ekstrakcyjno-destylacyjnymi. W trakcie tych operacji odzyskuje się również nieprzereagowany butanol. Z mieszaniny poreakcyjnej kwas akrylowy po neutralizacji jest wydzielany w postaci akrylanu sodu. Związek ten po zatężeniu może być wydzielany jako dodatkowy pełnowartościowy produkt handlowy lub przeprowadzany w postaci kwasową i zwracany do procesu.

Wytwarzanie akrylanu 2-etyloheksylu na pierwszym etapie jest realizowane analogicznie jak otrzymywanie akrylanu butylu – w reaktorze rurowym trójbiegowym. Mieszanina opuszczająca reaktor wielorurkowy jest kierowana do reaktora zbiornikowego z mieszadłem, w którym następuje dalsze przereagowanie kwasu z równoczesnym odbiorem wody w procesie destylacji azeotropowej – kolumna destylacyjna jest zainstalowana bezpośrednio na reaktorze. Akrylan 2-etyloheksylu jest wydzielany ze strumienia poreakcyjnego metodami destylacyjnymi.

Akrylan etylu jest otrzymywany głównie w reaktorze zbiornikowym zaopatrzonym w mieszadło z osadzonym złożem katalizatora. Reaktor jest ogrzewany z wykorzy-



Rys. 5. Wizualizacja pilotowej wytwórni kwasu akrylowego i estrów akrylowych
 Fig. 5. The visualization of the pilot plant of acrylic acid and acrylic esters manufacture

stanem pary niskociśnieniowej wprowadzanej do płaszcza reaktora. W celu uniknięcia kumulacji ciężkich produktów reakcji z reaktora, w sposób ciągły jest odbierana część mieszaniny reakcyjnej. Oczekiwane produkty reakcji są odbierane ze szczytu kolumny umieszczonej na reaktorze. Dodatkowo na szczyt kolumny jest wprowadzany inhibitor polimeryzacji. Akrylan etylu, etanol i woda są wydzielane w układzie kolumn destylacyjnych (w tym destylacja azeotropowa) wspomaganymi ekstraktorami.

Poszczególne instalacje wytwórni kwasu akrylowego i estrów akrylowych są powiązane strumieniami i buforowymi zbiornikami stokażowymi, co umożliwi optymalizację gospodarki materiałowej oraz, w wypadku strumieni obiegowych, dodatkowo gospodarkę cieplną.

W opracowanej technologii wykorzystano liczne innowacyjne rozwiązania niestosowane wcześniej w tego typu procesach, m.in. instalację oczyszczania gliceryny zaprojektowano tak, by wytwarzana gliceryna miała czystość akceptowalną w węzłach dehydratacji gliceryny do akroleiny. Dzięki elastyczności standaryzacji jest możliwy przerób gliceryny technicznej o różnej jakości (pochodzącej z procesów transestryfikacji różnymi metodami), a także strumieni gliceryny odzyskiwanej z kolejnych węzłów ciągu technologicznego. Dodatkowym produktem (niskomarżowym) wytwarzanym w tym węźle jest frakcja gliceryny o jakości spożywczej. W wypadku kolejnych węzłów technologicznych część innowacyj-

nych rozwiązań zastrzeżono zgłoszeniami patentowymi, a część pozostaje *know-how* IChP. Zastrzeżono m.in. innowacyjny sposób odparowywania gliceryny, polegający na podgrzewaniu ciekłej gliceryny do temperatury wyższej niż temperatura jej termicznego rozkładu z równoczesnym wprowadzeniem do strumienia gliceryny dodatków przeciwdziałających samorzutnemu rozkładowi.

Własnością IChP są zarówno receptury katalizatorów wysoce aktywnych w głównych węzłach procesowych, jak i sposób prowadzenia procesów w tych węzłach. Przykładowo, na potrzeby regeneracji katalizatora procesu dehydratacji opracowano innowacyjne, łatwe w obsłudze rozwiązanie procesu wypalania katalizatora z częściowym zawrotem gazów spalinowych, umożliwiające pełną kontrolę efektów cieplnych wypalania depozytów powstałych podczas reakcji oraz samoregulację efektów egzotermicznych procesu, zapewniającą wolumetryczny charakter wypalania całości złoża katalizatora i eliminację niekorzystnego zjawiska czoła palenia.

Przedmiotem zastrzeżeń opracowanej technologii są również etapy oczyszczania. Przykładowo, układ oczyszczania kwasu akrylowego zaprojektowano tak, by metodami krystalizacji przy odpowiedniej geometrii katalizatora można było uzyskać kwas akrylowy o czystości kwasu lodowatego, a jednocześnie minimalizować powstające strumienie uboczne. W węźle utleniania autorskie rozwiązanie dotyczy zastosowania czynnika

ekstrakcyjnego zmieniającego parametry w następczym etapie krystalizacji ze stopu i podnoszącego wydajność lodowatego kwasu akrylowego, co pozwoliło na istotne zmniejszenie liczby stopni krystalizacji i obniżenie kosztów wytwarzania kwasu akrylowego.

Udało się uzyskać wysoki stopień odzysku reagentów w operacjach ich oczyszczania i rozdziału, dzięki czemu osiągnięte wskaźniki ekonomiczne były duże lepsze niż w referencyjnej wytwórni kwasu akrylowego i estrów akrylowych, bazującej na propylenie. W węzłach wytwarzania estrów akrylowych zastosowano nowatorską metodę oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej. Wiązanie nieprzereagowanego kwasu akrylowego dodatkowym czynnikiem do łatwej do wydzielenia postaci znacznie uprościło dalsze etapy oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej i umożliwiło otrzymanie akrylanów o wysokiej czystości. Pozostałe reagenty, w tym alkohol i związany kwas akrylowy (po wydzieleniu czynnika neutralizującego w reakcji z innym strumieniem odpadowym) zawracano do procesu jako składniki mieszaniny reakcyjnej.

PODSUMOWANIE

Opracowany w Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego kompleks wytwórczy kwasu akrylowego i estrów akrylowych jest projektem jednostki produkcyjnej, uwzględniającym wszystkie wymagania stawiane innowacyjnym rozwiązaniom technologicznym: począwszy od możliwie szerokiego

udziału surowca ze źródła odnawialnego, przez efektywność procesową i energetyczną, ograniczone oddziaływanie na środowisko, po atrakcyjność rynkową i możliwość wypełnienia istotnej luki w obszarze półproduktów ważnych w produkcji wysokomarżowych chemikaliów i w branżach pokrewnych. Zastosowanie nowoczesnych metod obliczeniowych pozwoliło na intensyfikację węzłów reakcyjnych i operacji rozdziału. Instalacja pilotowa o wydajności 2,2 tys. t/r. jest ostatnim krokiem do realizacji instalacji docelowej o zdolności produkcyjnej 80 tys. t/r.

Rozwiązanie procesowe IChP jest chronione patentami oraz licznymi zgłoszeniami patentowymi, zostało wyróżnione na wielu wystawach i targach wynalazków.

LITERATURA

- [1] *US Pat.* 5 387 720 (1995).
- [2] *WO* 2006/087084 (2006).
- [3] *EP* 1 860 090 (2007).
- [4] *US Pat.* 771 829 (2010).
- [5] Chommanad Thammanayakatip "Bio-based Acrylic Acid: Markets and Commercial Scale Development", APIC ANNUAL MEETING, South Korea, 8 May 2015 – Nexant Asia Limited.
- [6] Dubois J.-L.: Materiały informacyjne firmy Arkema. <http://www.arkema.com/en/innovation/renewable-raw-materials/bio-based-factories/>

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications**. **Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.