



Kwasy polikarboksylowe i ich pochodne

Laktamy

KWASY DIKARBOKSYLOWE

ALIFATYCZNE KWASY DIKARBOKSYLOWE I ICH BEZWODNIKI

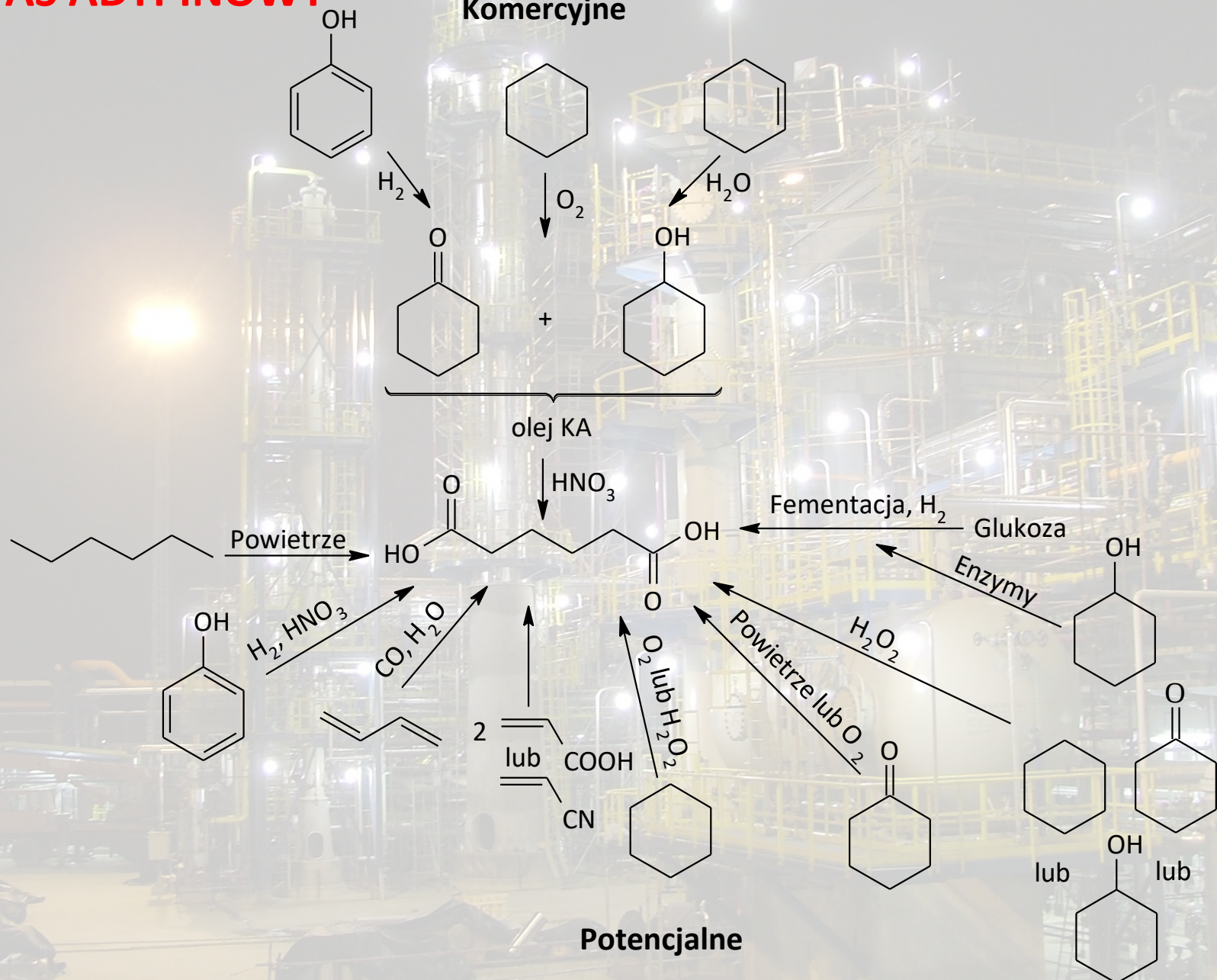
- ☐ kwas adypinowy,
- ☐ kwas dodekanodiowy (C_{12}),
- ☐ kwas korkowy (C_8),
- ☐ kwas sebacynowy (C_{10}),
- ☐ bezwodnik maleinowy.

AROMATYCZNE KWASY POLIKARBOKSYLOWE I ICH POCHODNE

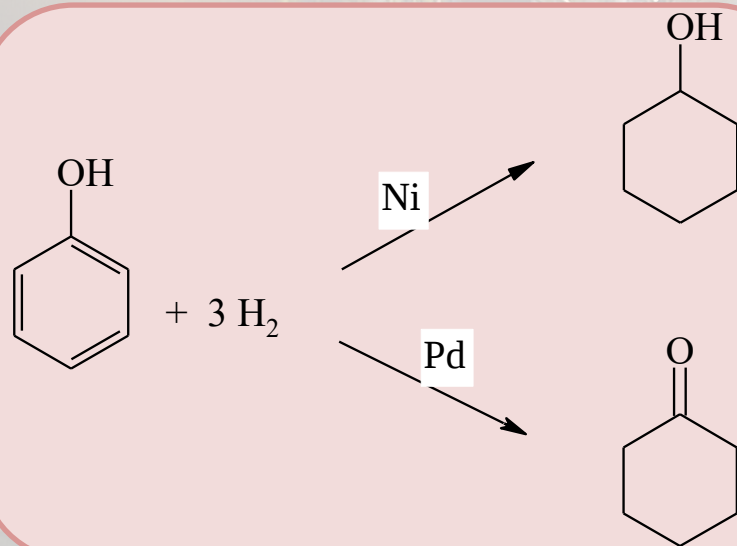
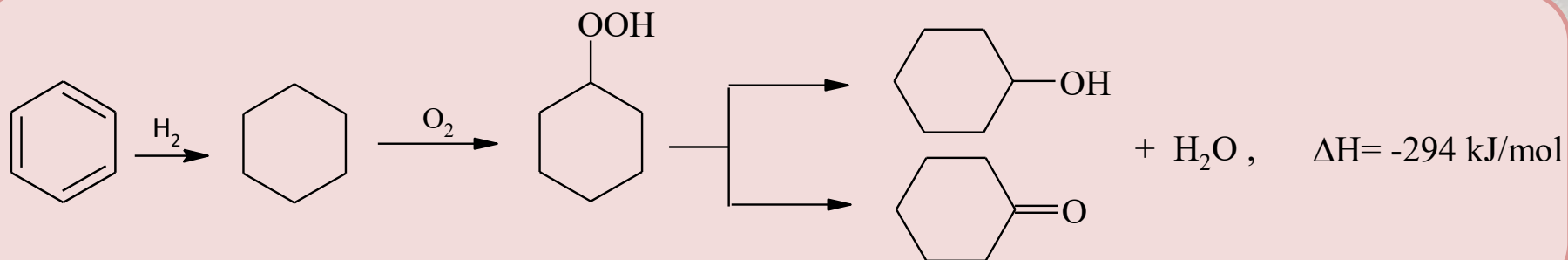
- ☐ kwas i **bezwodnik ftalowy**,
- ☐ kwas izoftalowy i dichlorek kwasu izoftalowego
- ☐ **kwas tereftalowy**, **tereftalan dimetylu** i dichlorek kwasu tereftalowego
- ☐ **fosgen (dichlorek kwasu węglowego)**

KWAS ADYPINOWY

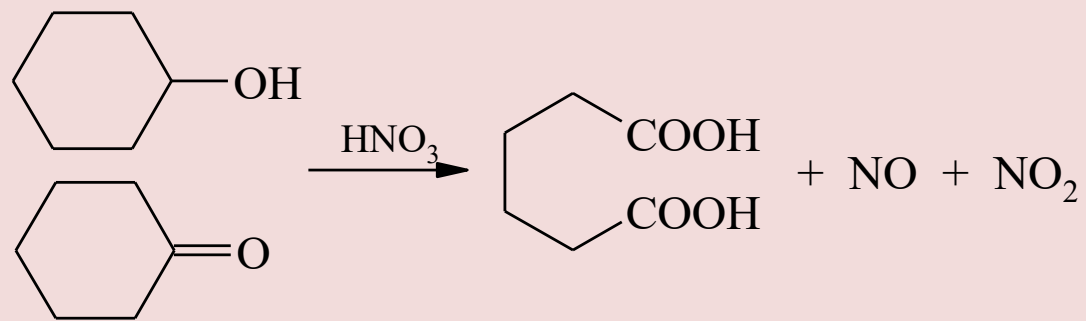
Komercyjne



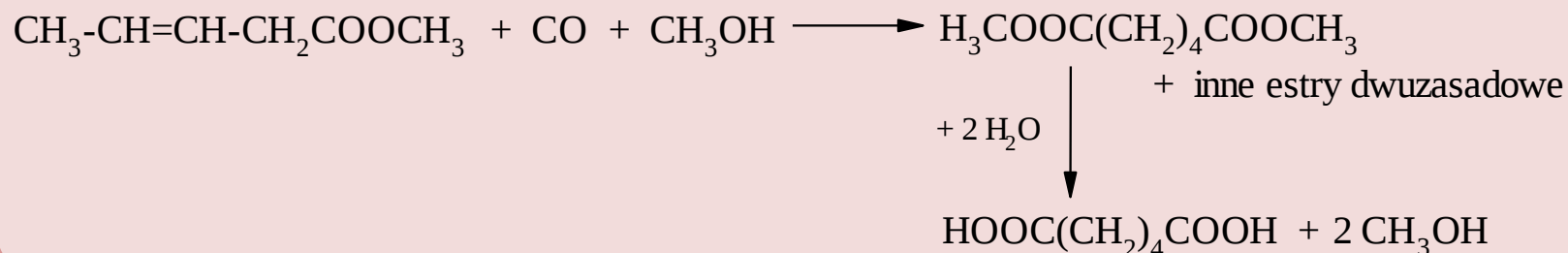
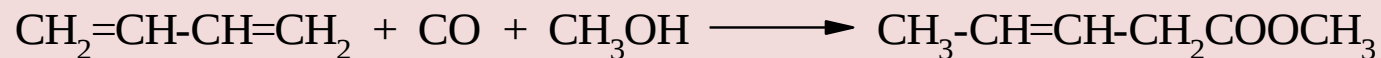
Kwas adypinowy z benzenu (lub fenolu)



UTLENIANIE CYKLOHEKSANOLU/CYKLOHEKSANONU

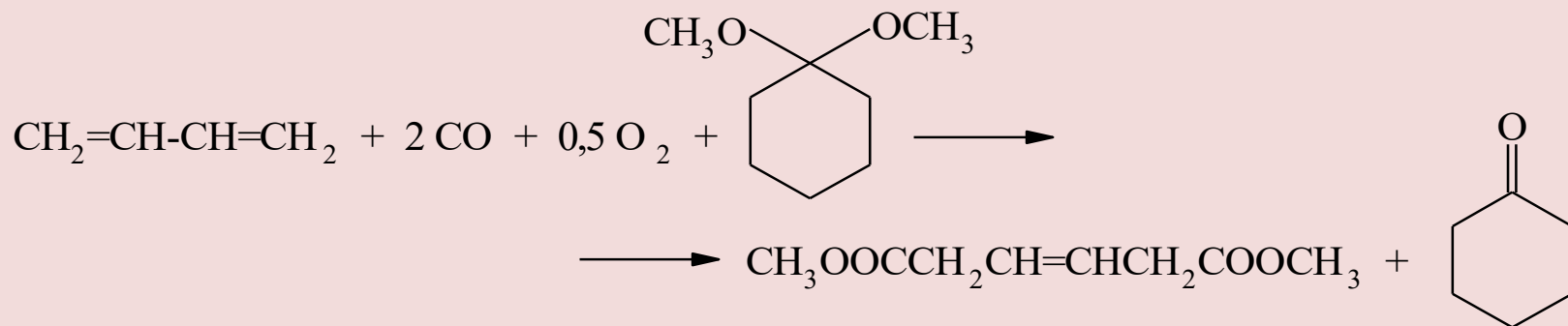


Z butadienu i tlenku węgla **proces BASF**



- ☐ Proces dwuetapowy w obecności układu katalitycznego złożonego z kobaltu i zasady organicznej.
- ☐ Wydajność dimetyloadypinianu ok. 75% (w przeliczeniu na butadien) oraz ok. 22% innych rozgałęzionych estrów dwuzasadowych.

Utleniające karbonylowanie butadienu (Arco Chemical Co.)



- ☐ temperatura - 100°C,
- ☐ ciśnienie - 12 MPa,
- ☐ katalizator - układ złożony z palladu(II) i soli miedzi(II).

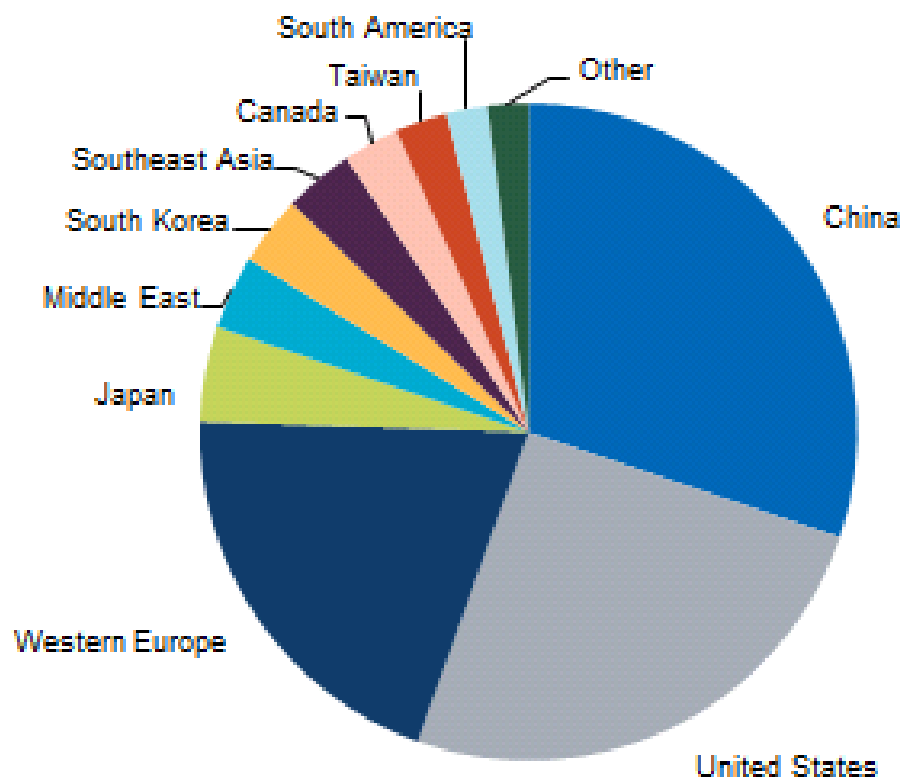
Ester jest poddawany uwodornieniu i hydrolizie, w wyniku czego powstaje kwas adypinowy i metanol (ponownie kierowany do reakcji).

Pallad(II) w reakcji ulega redukcji do Pd(0). Utlenia się go do Pd(II) za pomocą Cu(II). Regeneracja Cu(I) do Cu(II) pod wpływem tlenu.

Dodatek dimetoksycykloheksanu zapobiega reakcjom ubocznym, gdyż blokuje działanie wody tworzącej się w procesie utleniania miedzi.

- ❑ In 2018, the market volume of adipic acid totaled approximately 3.9 million metric tons worldwide. Adipic acid is an industrial dicarboxylic acid that is used mainly to produce nylon. <https://www.statista.com/statistics/1113587/global-market-size-adipic-acid/>

World consumption of adipic acid—2016



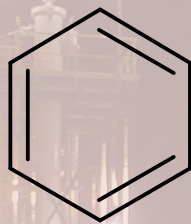
Source: IHS Chemical

© 2017 IHS

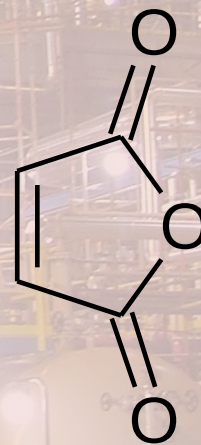
Zastosowanie kwasu adypinowego

- ❑ **Poliamidy 6.6** do wyrobu włókna, żyłki wędkarskiej, szczeciny syntetycznej, izolacji przewodów elektrycznych oraz do wyrobu kształtek metodą wtryskową. Do produkcji pończoch, bielizny, tkanin, wyrobów dzianych
- ❑ Poliamidy - łożyska sprzęgieł i zamknięcia baku w samochodach, a włókna mogą służyć do wzmacniania kauczuku oraz do produkcji filtrów pracujących w gorącym albo agresywnym środowisku
- ❑ poliestry, w tym żywice alkidowych, plastyfikatorów (np. ester z 2-etyloheksanolem), żywice nylonowych, jako dodatek do olejów smarowych.
- ❑ **heksametylenodiamina** (poprzez adyponitryl)
- ❑ **1,6-heksanodiol**, który przeznacza się do produkcji poliestrów i poliuretanów (podeszwy do butów, wewnętrzne pokrycia pojazdów).
- ❑ **poliamid 4.6** – znanego pod nazwą handlową *stanyl*
- ❑ produkcja garbników, barwników, środków adhezyjnych, wykorzystywanych przy produkcji papieru przemysłowego.

BEZWODNIK KWASU MALEINOWEGO



utlenienie



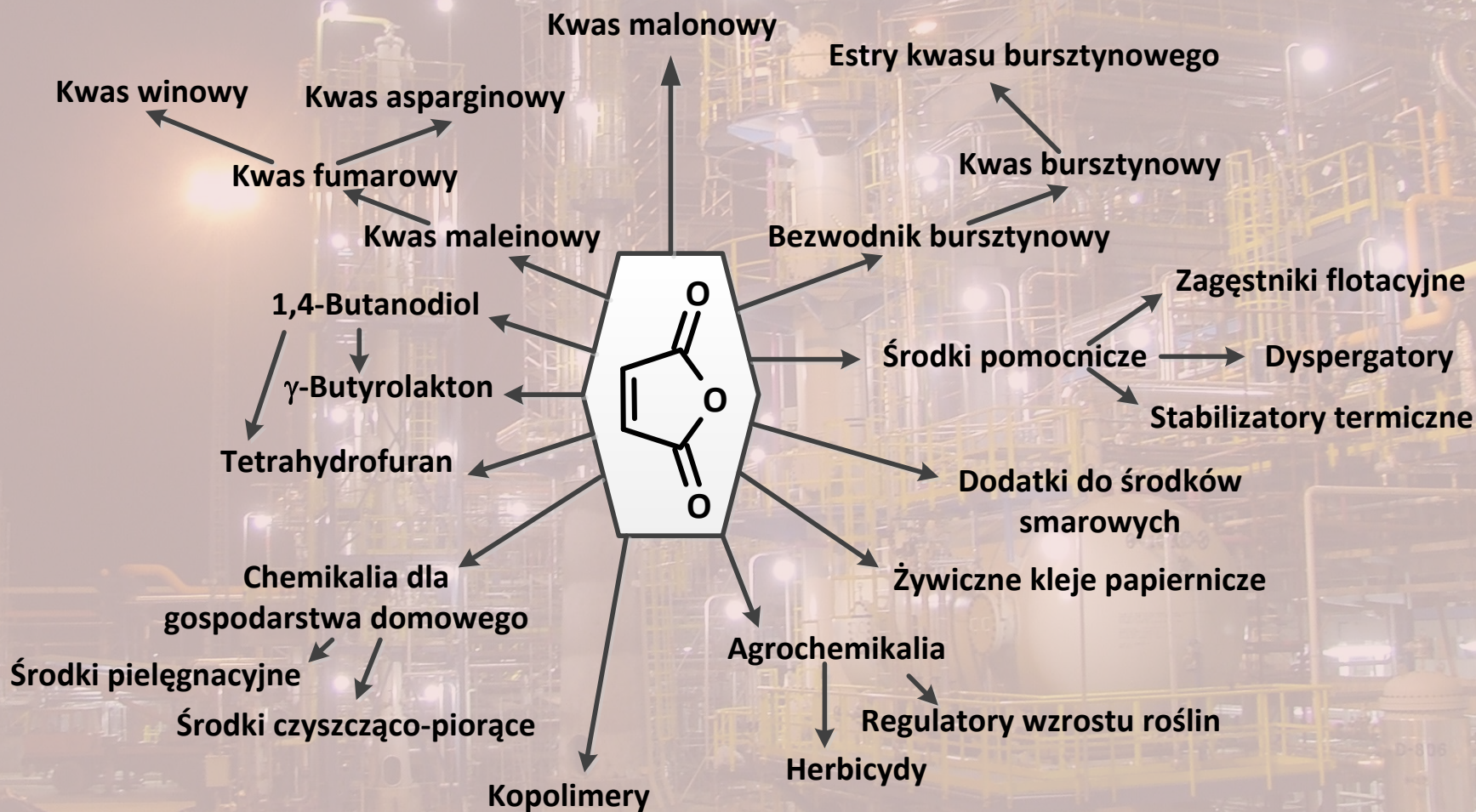
BEZWODNIK KWASU MALEINOWEGO

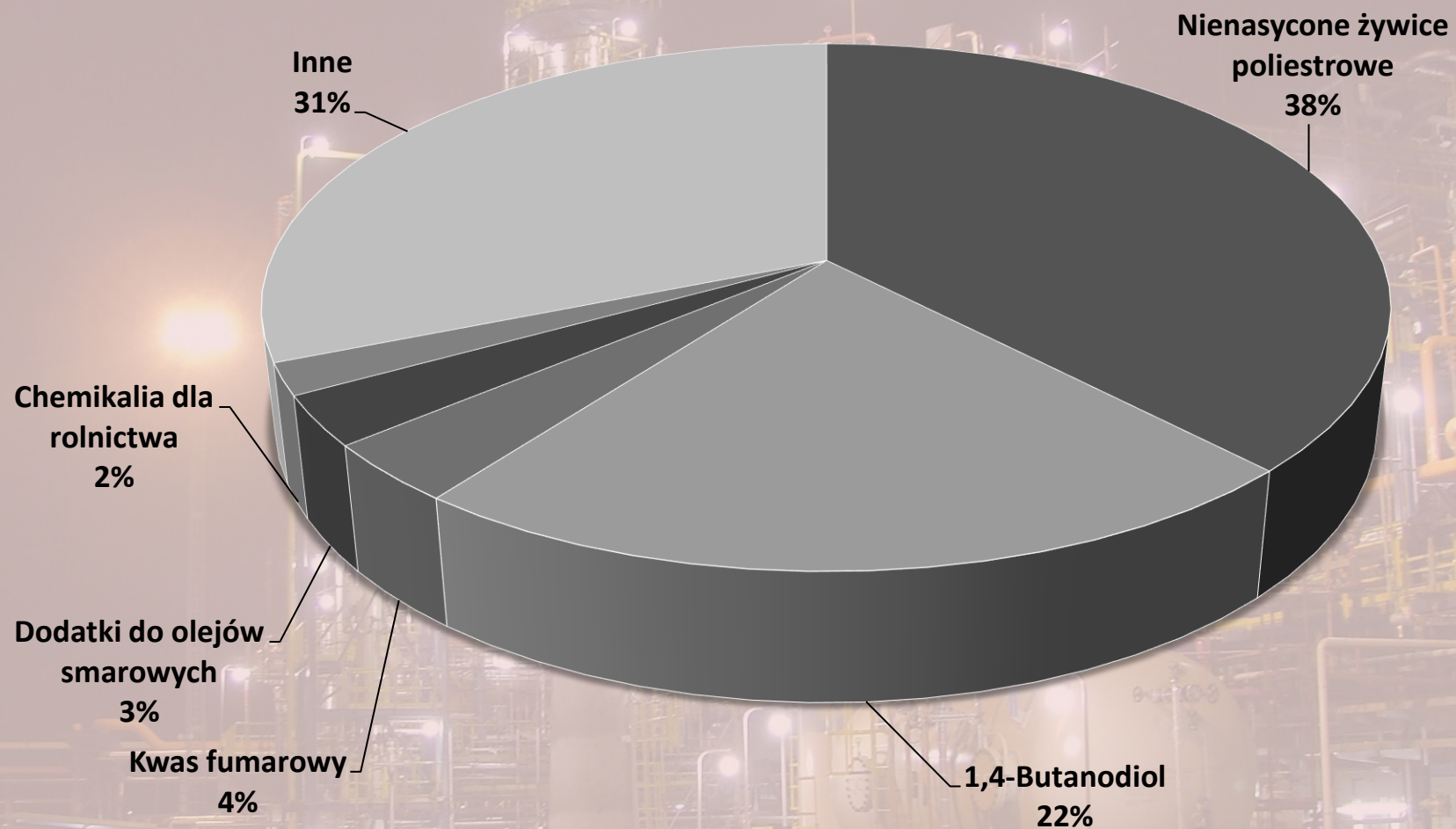
ZASTOSOWANIE BEZWODNIKA MALEINOWEGO I PRODUKTÓW POŚREDNICH

W 2010 r. światowa produkcja bezwodnika maleinowego wynosiła ok. 1,7 mln ton.

Kierunki użycia bezwodnika maleinowego:

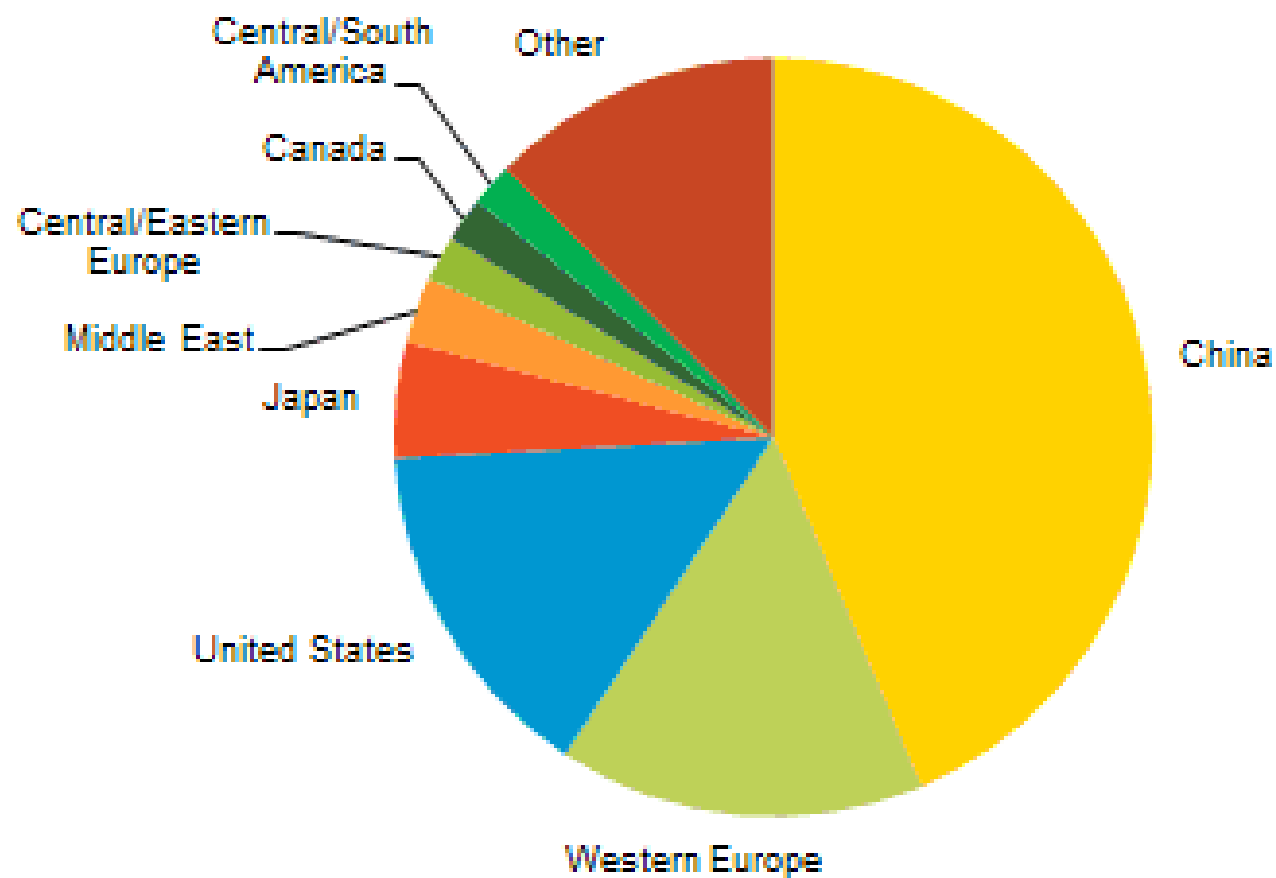
- ☐ nienasycone żywice poliestrowe,
- ☐ kwas fumarowy i maleinowy,
- ☐ dodatki do olejów smarowych,
- ☐ agrochemikalia
- ☐ Różne chemikalia, w tym do produkcji 1,4-butanodiolu, tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu (wytwarzane wcześniej z acetyleny metodą Reppego).





Struktura zużycia bezwodnika maleinowego na świecie w 2010 r.

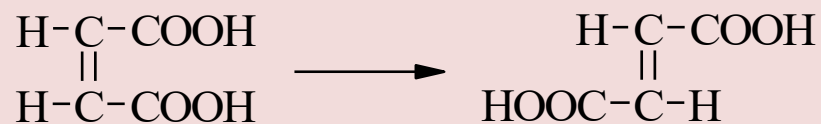
World consumption of maleic anhydride—2015



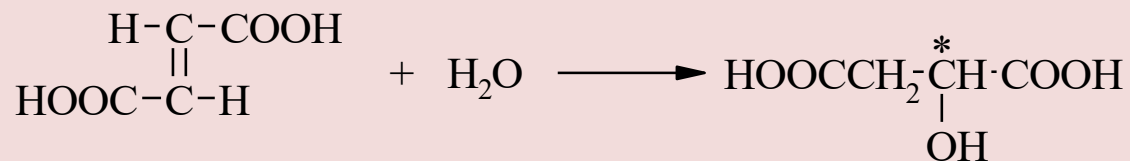
Source: IHS

© 2015 IHS

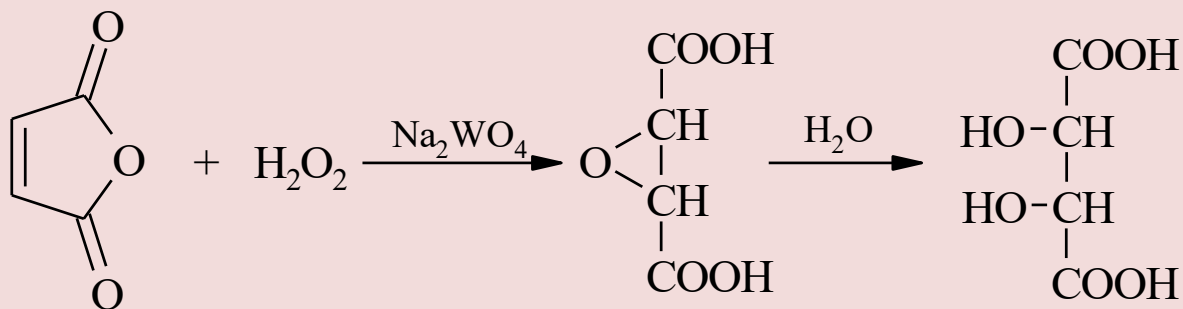
Kwas fumarowy



Kwas jabłkowy

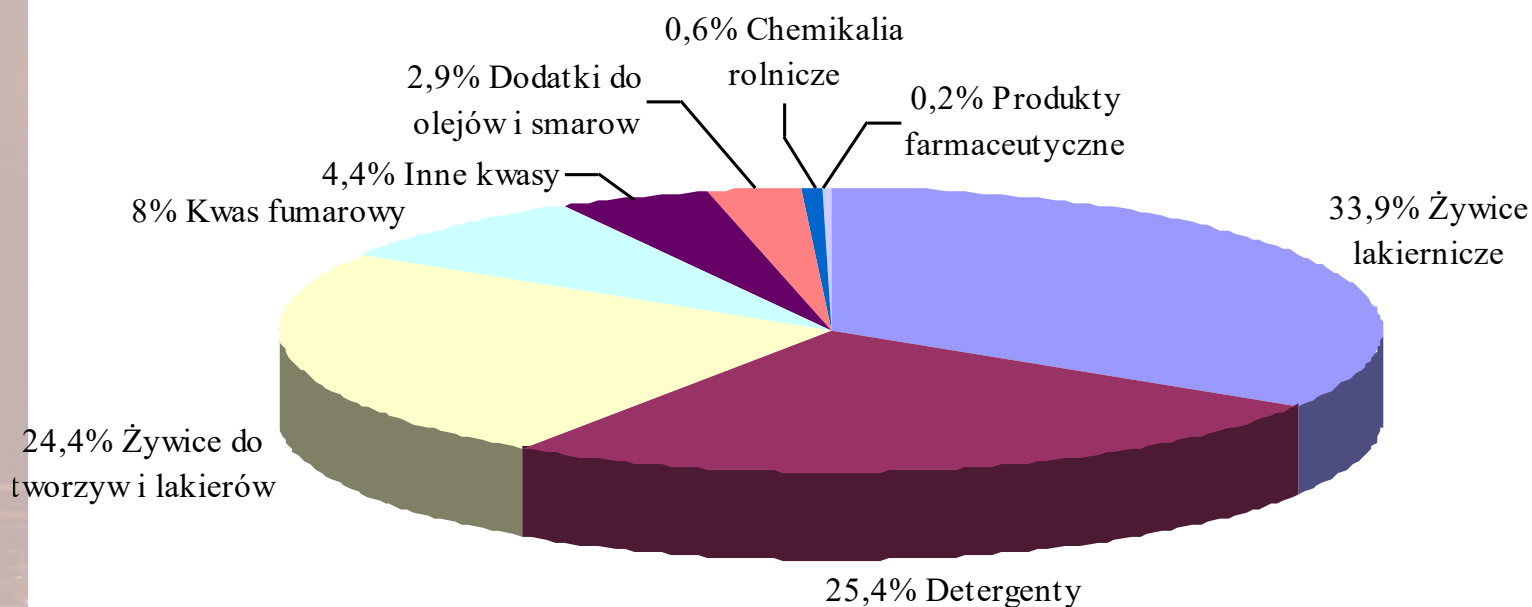


Kwas d,l-winowy



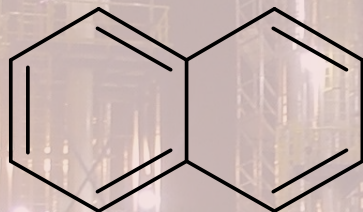
PRODUKCJA BEZWODNIKA MALEINOWEGO W POLSCE

W Zakładach Azotowych „Kędzierzyn” przez utlenianie mieszaniny benzenowo-powietrznej wobec katalizatora wanadowo-molibdenowego w temperaturze 360-380°C. Instalacja pracuje od 1973 r.

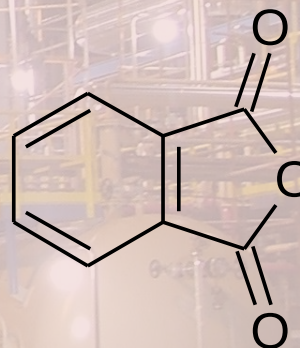
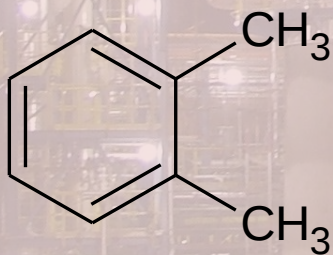


Struktura zużycia bezwodnika maleinowego w Polsce

BEZWODNIK FTALOWY

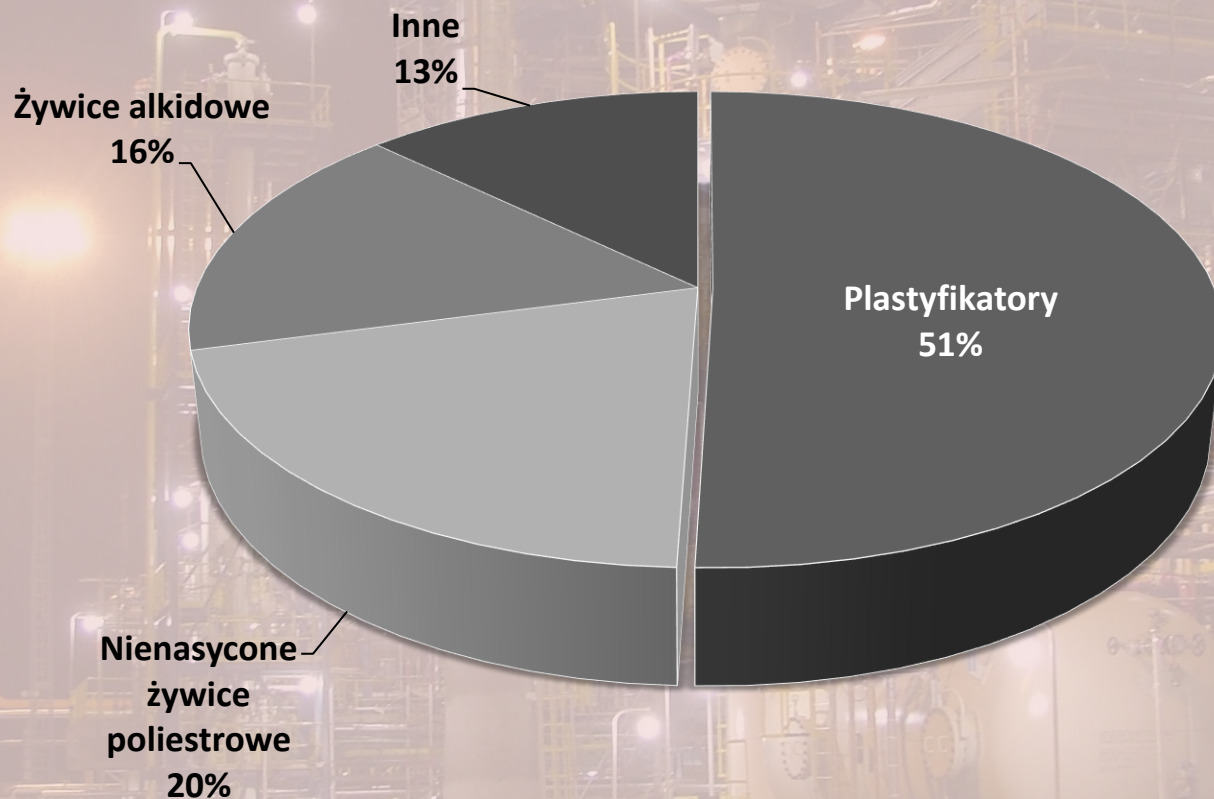


utlenienie



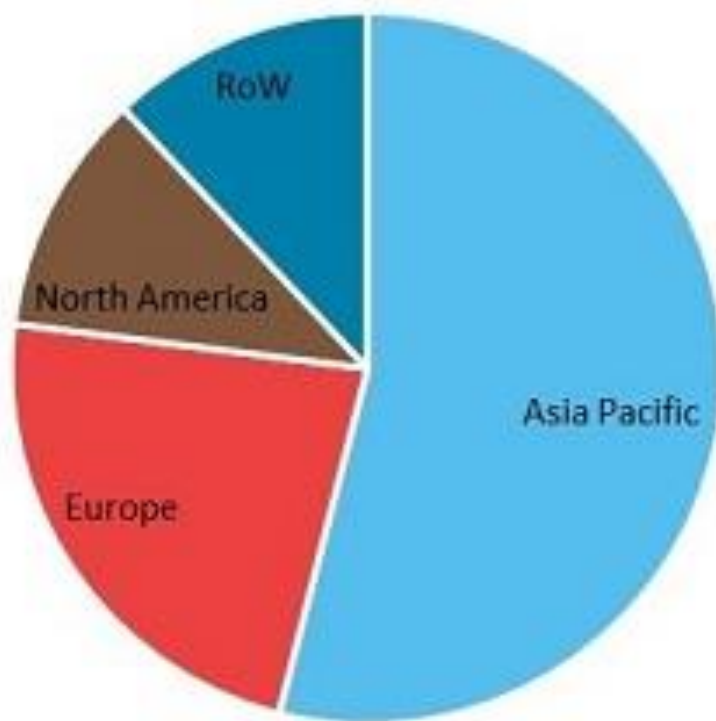
ZASTOSOWANIE BEZWODNIKA FTALOWEGO

Światowa produkcja bezwodnika ftalowego w 2010 r. wynosiła ok. 4,1 mln ton.



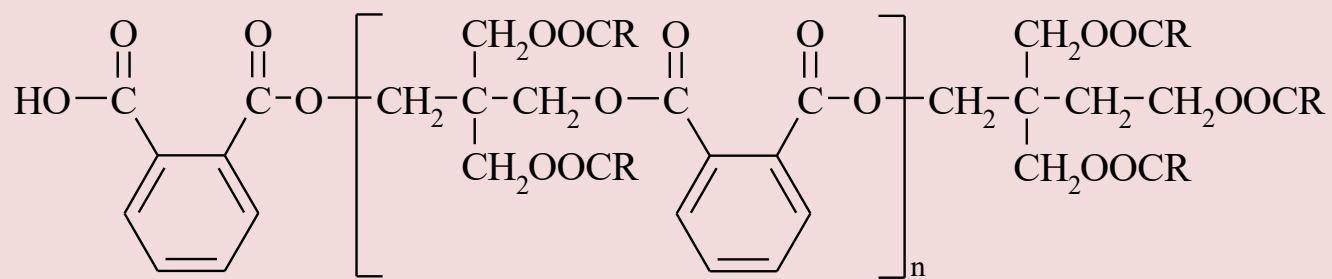
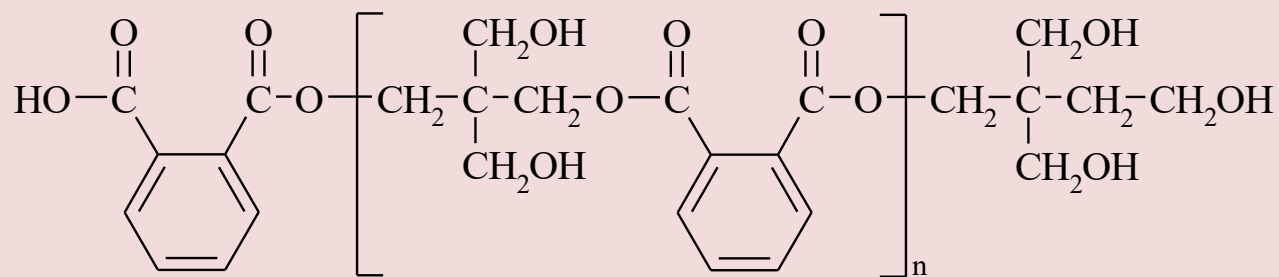
Struktura zużycia bezwodnika ftalowego w 2010 r. na świecie

Global Phthalic Anhydride Demand by Region



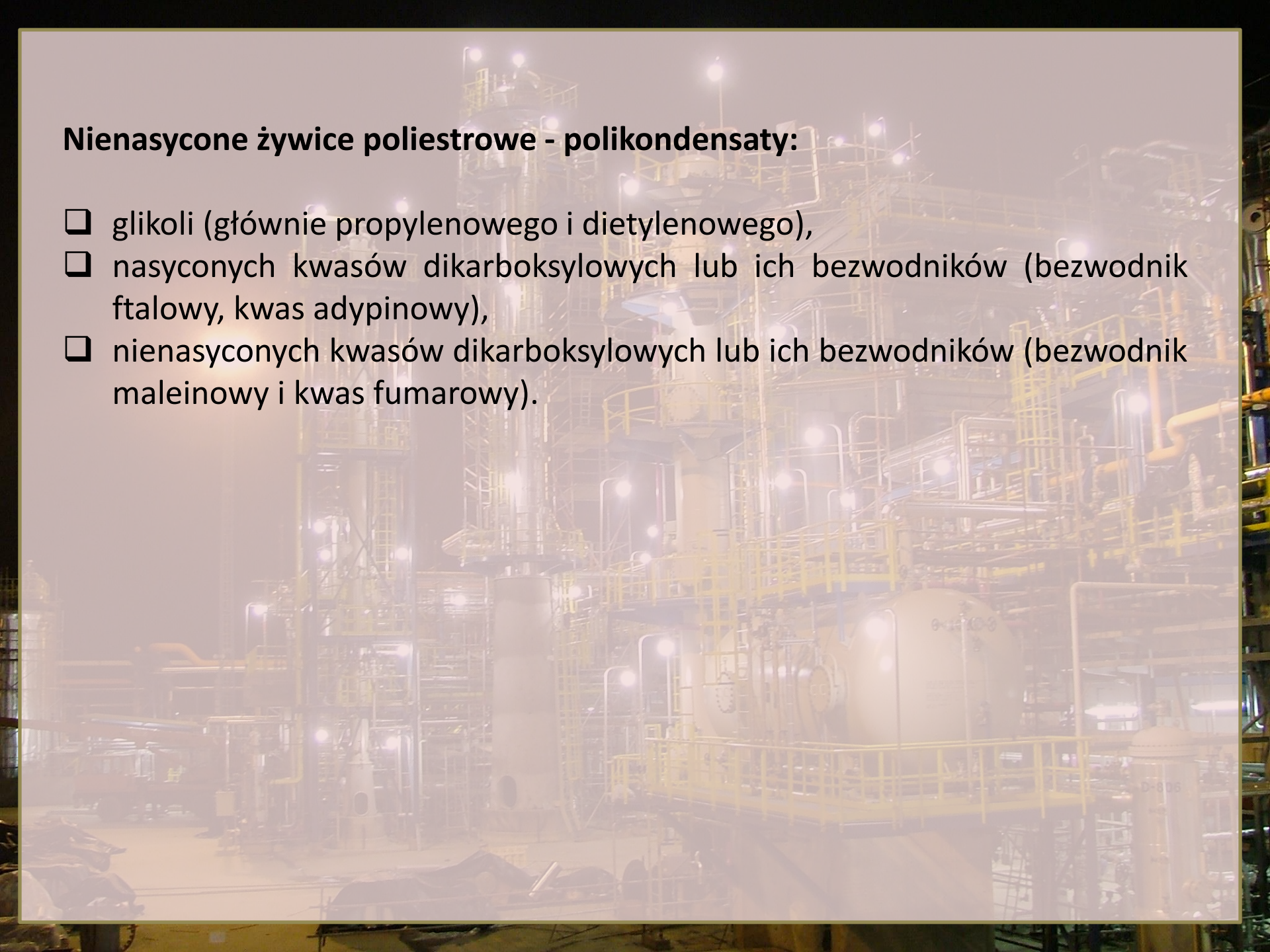
Struktura zużycia bezwodnika ftalowego w różnych rejonach świata w 2017 r.

Żywica poliestrowa – pentaftal:

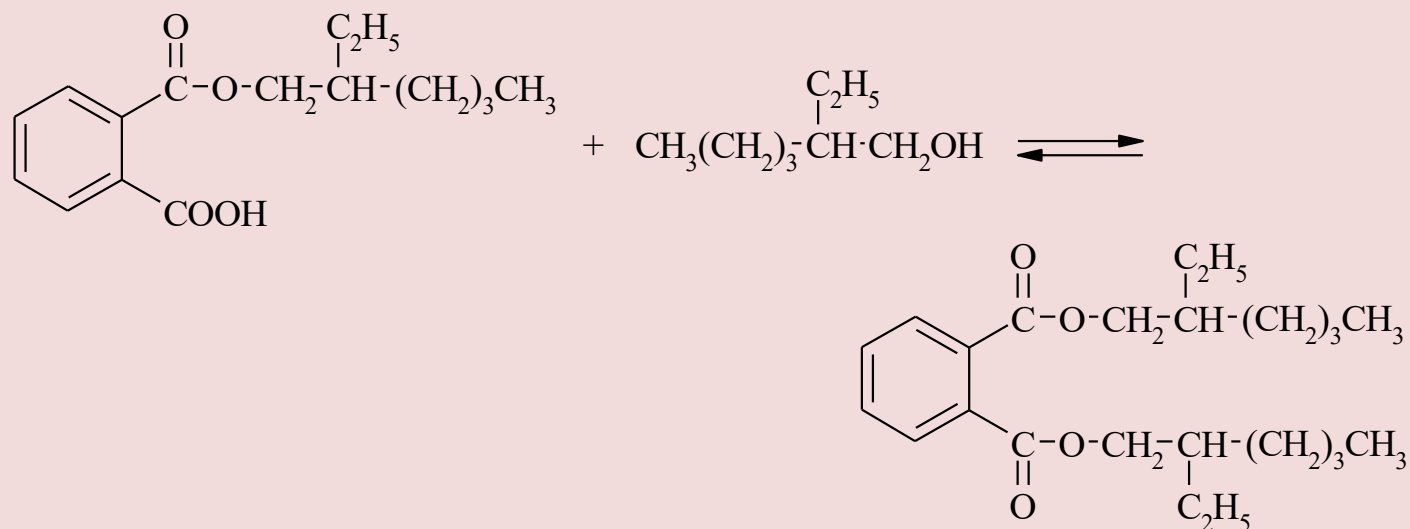
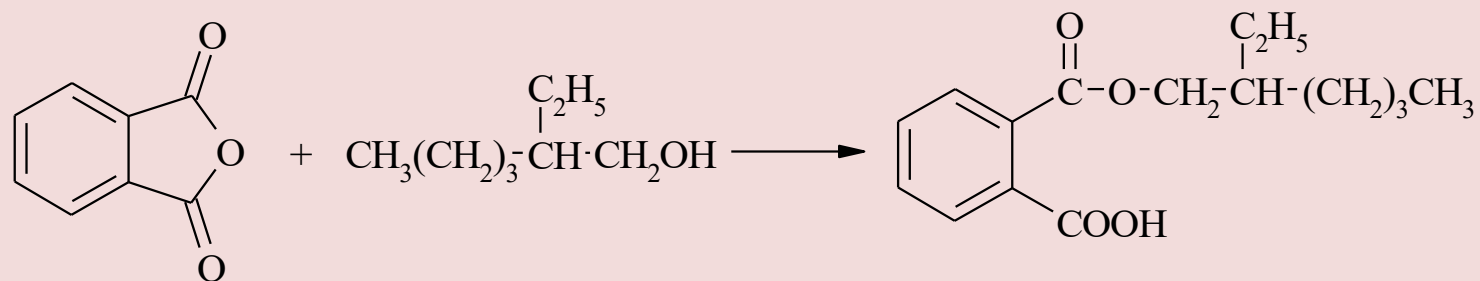


Nienasycone żywice poliestrowe - polikondensaty:

- ☐ glikoli (głównie propylenowego i dietylenowego),
- ☐ nasyconych kwasów dikarboksylowych lub ich bezwodników (bezwodnik ftalowy, kwas adypinowy),
- ☐ nienasyconych kwasów dikarboksylowych lub ich bezwodników (bezwodnik maleinowy i kwas fumarowy).

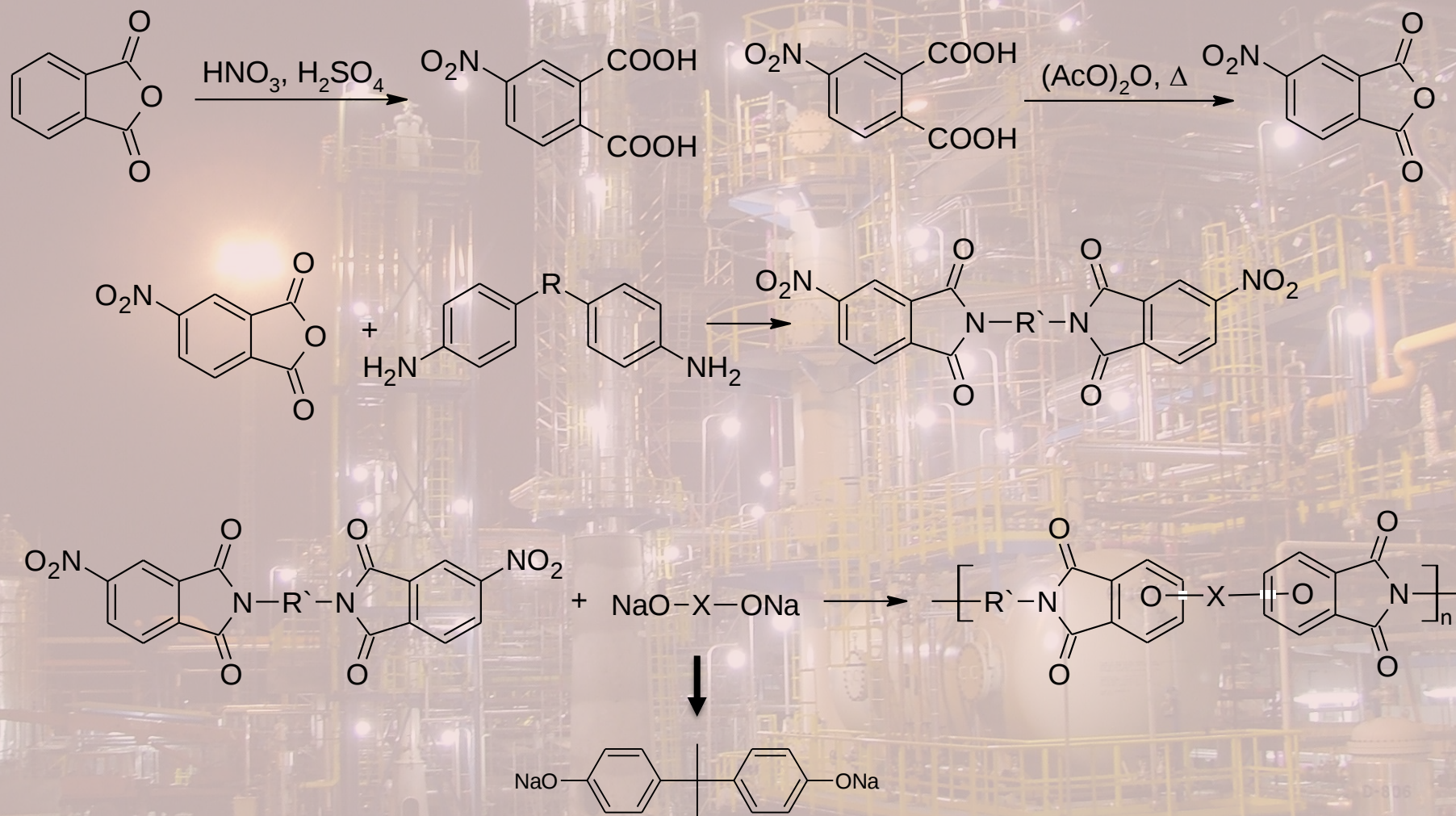


Plastyfikatory ftalowe – estry kwasu ftalowego z alkoholami C₄-C₁₀
Ftalan di(2-etyloheksyowy) (firma BASF)

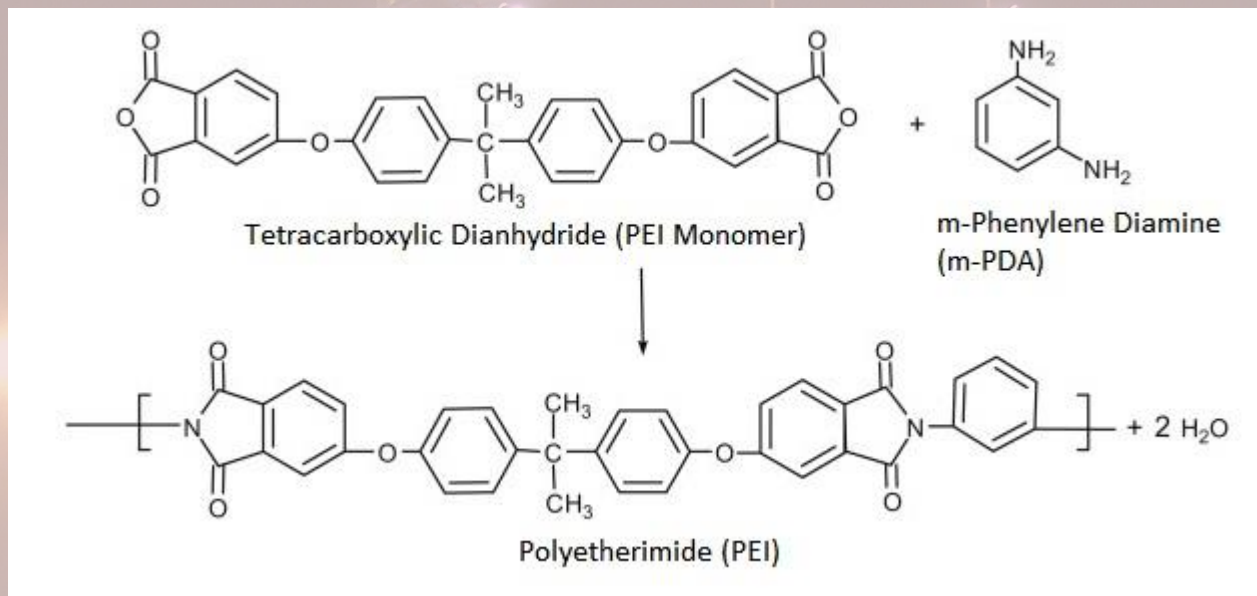


Ftalan	Zastosowanie
di(2-etyloheksylu)	Przyrządy medyczne, opakowania żywności, produkty dziecięce, materiały budowlane
diizononylu	węże ogrodowe, buty, zabawki, materiały konstrukcyjne
diizodecyłu	podkłady samochodowe, druty, kable, buty, dywany (tylnie strony), liny na basenach
di-n-butyłu	spoiwo lateksowe, barwniki rozpuszczalników, tworzywa celulozowe
butylowo-benzylowy	płytki (pustaki, dachówki) winylowe, przenośniki taśmowe do żywności, sztuczna skóra
di-n-oktyłu	płytki podłogowe i dywanowe, brezenty, pokrowce na notebooki
di-n-heksylu	części samochodowe, ręczne narzędzia, koszyki do zmywarek do naczyń, obroże przeciwpchelne

Jako substraty do polieteroimidów



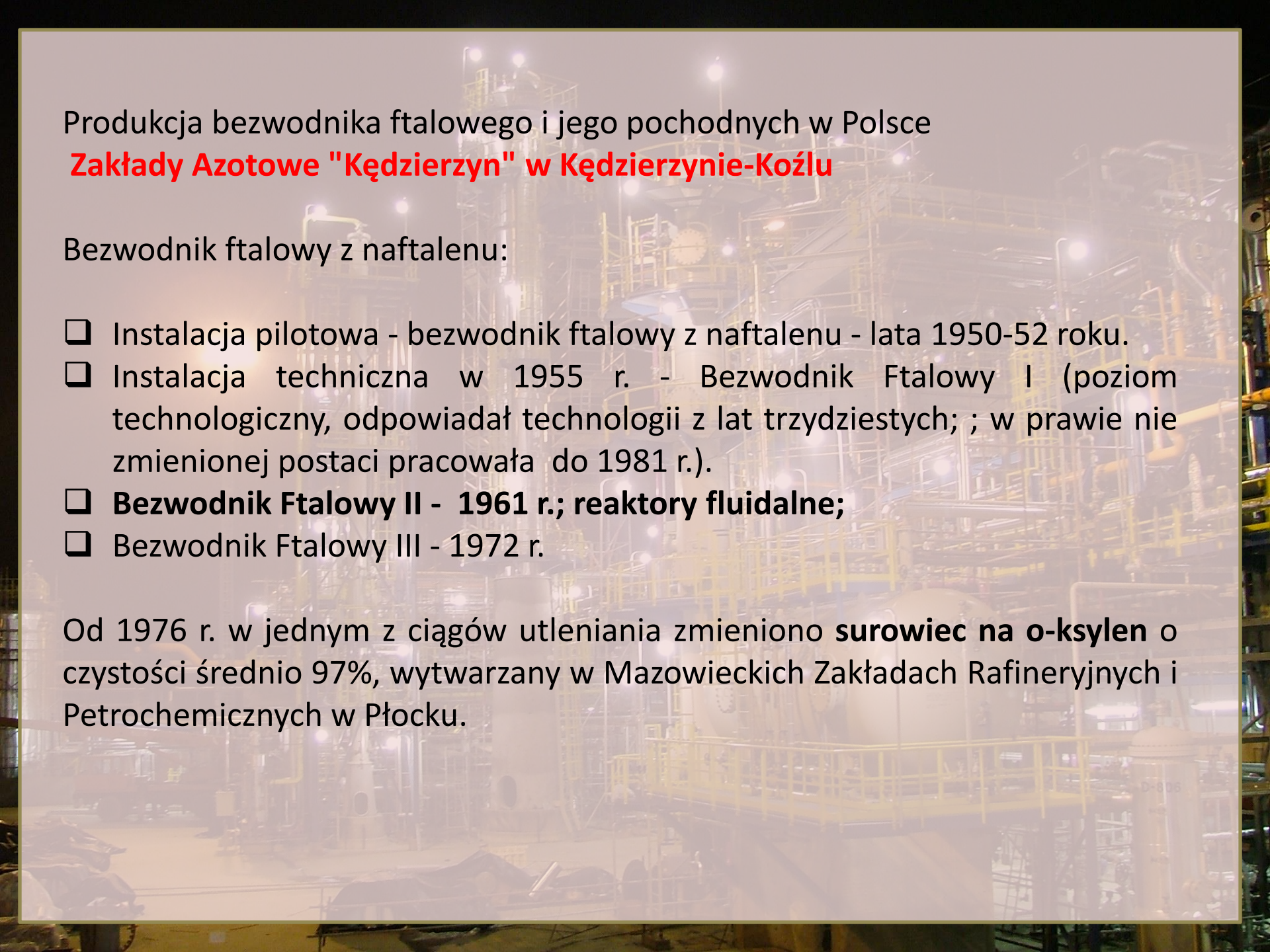
Polieteroimidy (PEI)



- ❑ Posiadają bardzo dobre właściwości termiczne, mechaniczne i elektryczne
- ❑ Stosowane w motoryzacji, lotnictwie, w zastosowaniach wymagających odpowiednich właściwości.

Polyetherimide was first developed in 1982 by General Electric Company (now known as SABIC) under the trade name ULTEM™ resin.

Today, PEI is available from several suppliers such as: SABIC, RTP Company, Lehmann & Voss, Quadrant, PolyOne etc.



Produkcja bezwodnika ftalowego i jego pochodnych w Polsce

Zakłady Azotowe "Kędzierzyn" w Kędzierzynie-Koźlu

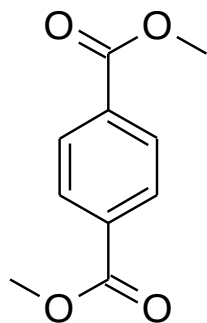
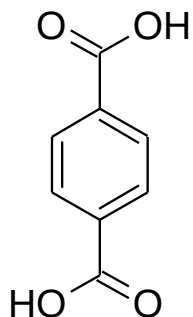
Bezwodnik ftalowy z naftalenu:

- ☐ Instalacja pilotowa - bezwodnik ftalowy z naftalenu - lata 1950-52 roku.
- ☐ Instalacja techniczna w 1955 r. - Bezwodnik Ftalowy I (poziom technologiczny, odpowiadał technologii z lat trzydziestych; ; w prawie nie zmienionej postaci pracowała do 1981 r.).
- ☐ **Bezwodnik Ftalowy II - 1961 r.; reaktory fluidalne;**
- ☐ Bezwodnik Ftalowy III - 1972 r.

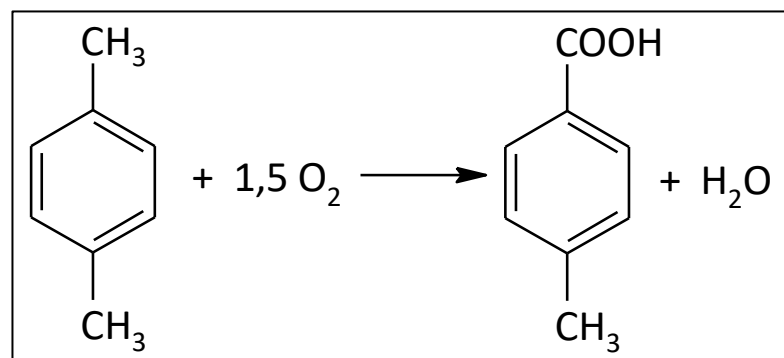
Od 1976 r. w jednym z ciągów utleniania zmieniono **surowiec na o-ksylen** o czystości średnio 97%, wytwarzany w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku.

KWAS TEREFTALOWY I JEGO ESTER DIMETYLOWY

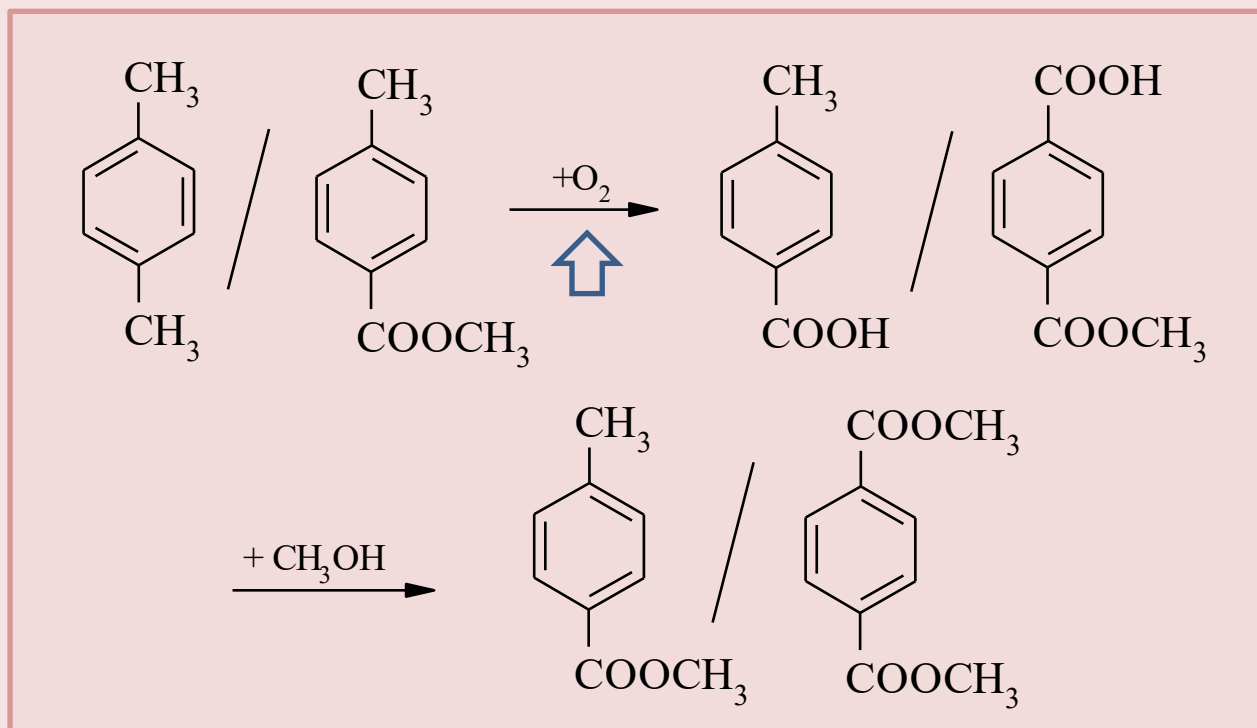
Kwas tereftalowy jest bardzo trudno rozpuszczalny w gorącej wodzie (100°C) i zwykle używanych rozpuszczalnikach organicznych, jest również nietopliwy. Z tych powodów długo nie można było go otrzymać na wielką skalę o czystości wymaganej dla polikondensacji.



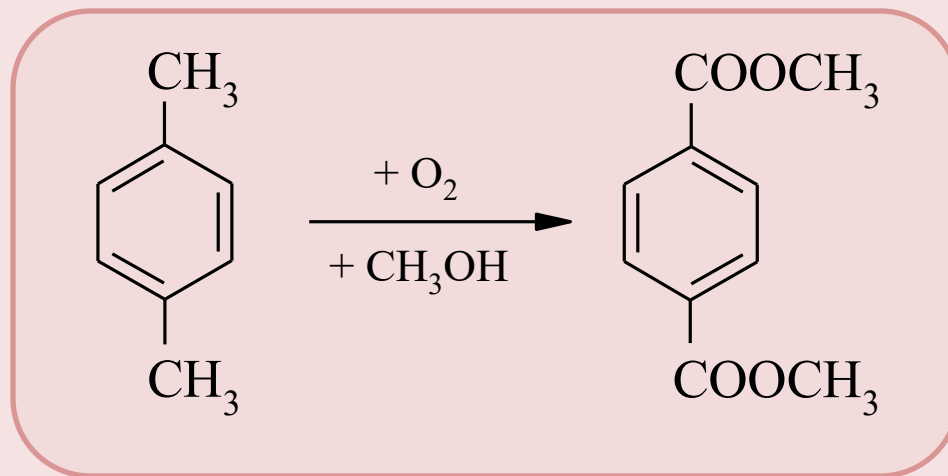
Utrudnione dalsze
utlenienie do kwasu
tereftalowego



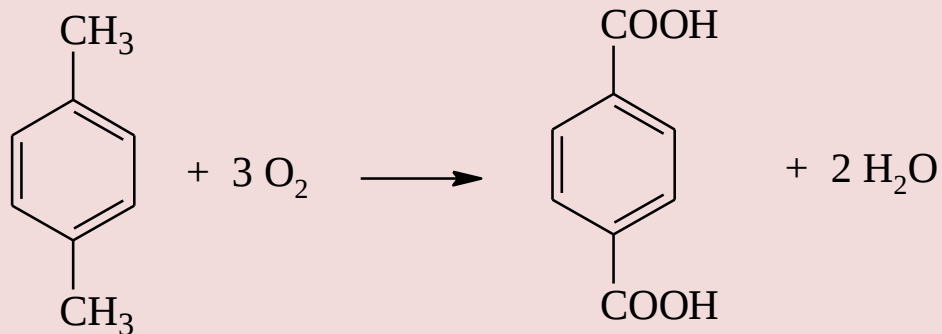
TEREFTALAN DIMETYL – metoda Witten



Modyfikacja metody przez firmy *BASF* i *Du Pont*



Utlenianie *p*-ksylenu metodą Amoco

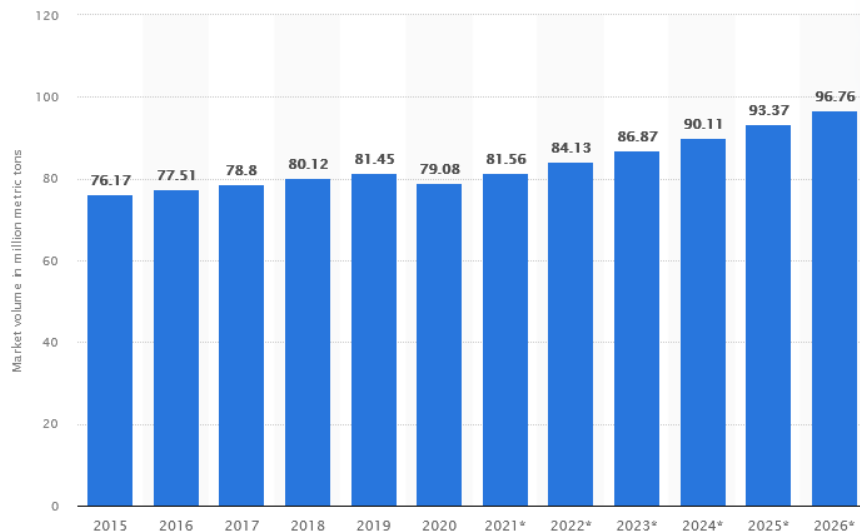


Zostanie omówione na TChP

In 2020, the market volume of purified terephthalic acid (PTA) worldwide amounted to nearly 79.1 million metric tons. It is forecast that the market volume of this organic compound will grow to around 96.8 million metric tons worldwide in the year 2026.

Market volume of purified terephthalic acid worldwide from 2015 to 2020, with a forecast for 2021 to 2026

(in million metric tons)



© Statista 202

[Show source](#)

[Additional Information](#)

<https://www.statista.com/statistics/1245249/purified-terephthalic-acid-market-volume-worldwide/>

World's Top 10 Manufactures of PTA

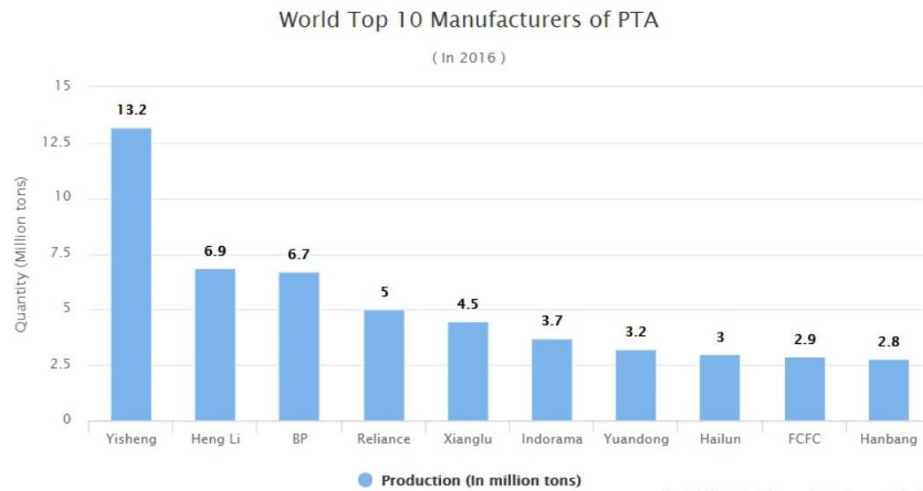
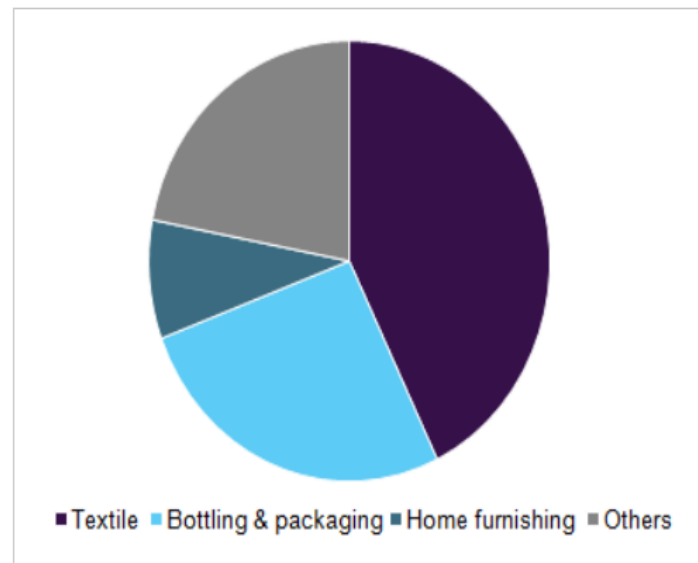
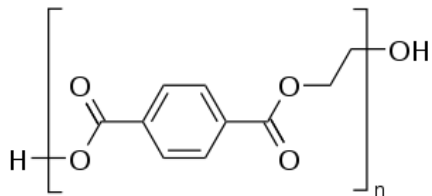


Fig. 3 | PlasticsInsight.com | Data Source: Industry

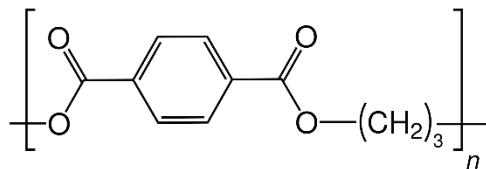
Global purified terephthalic acid (PTA) market volume by end-use, 2016 (%)



ZASTOSOWANIE KWASU TEREFTALOWEGO I TEREFTALANU DIMETYLOWEGO

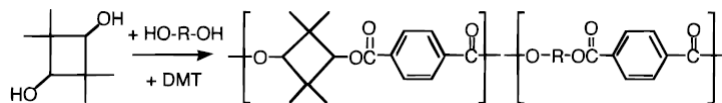


poli(tereftalan etylenu)

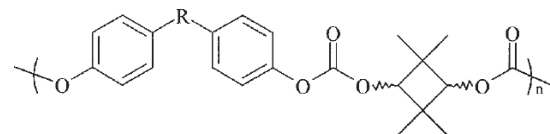
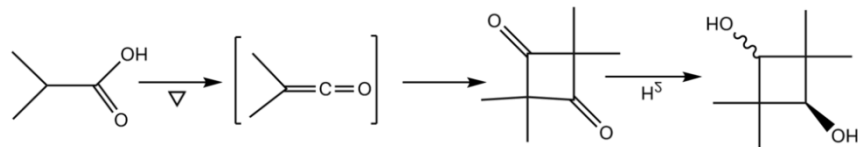
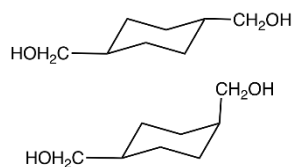
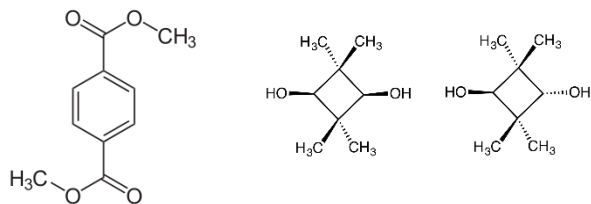


poli(tereftalan trimetylenu)

poli(tereftalan butylenu)

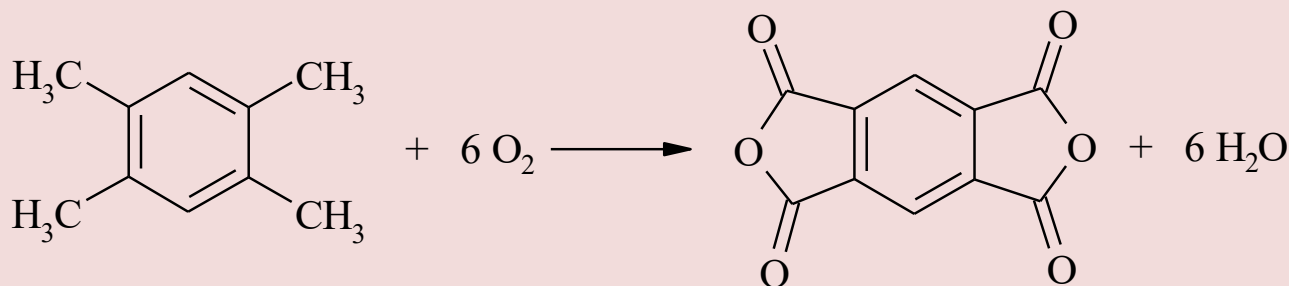
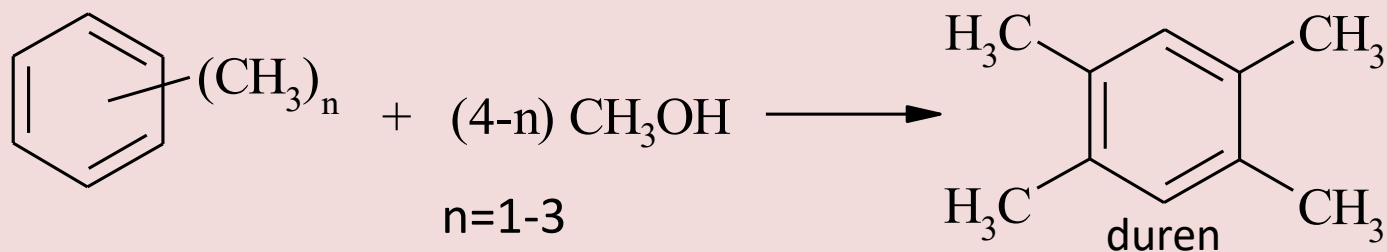


Tritan - kopolimer tereftalanu dimetylu (DMT), 1,4-dimetylolocykloheksanu (CHDM), and 2,2,4,4-tetrametylo-1,3-cyklobutanodiolu (CBDO). Produkowany przez Eastman Chemical Company od 2007. Jest transparentnym tworzywem polimerowym stworzonym w celu zamiany klasycznego poliwęglanu bazującego na Bisphenolu A (BPA)



BEZWODNIK PIROMELITOWY

Cało stałe, nie rozkłada się przy nagrzewaniu do 410-430°C



Temperatura – 510 -550°C

Kat: V_2O_5

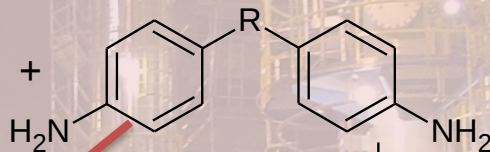
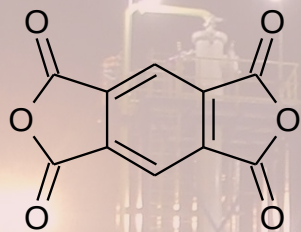
Promotory: WO_3 , P_2O_5 , Ag_2O , TiO_2

Nośniki dla katalizatorów: Al_2O_3 , glinokrzemiany

Produkty uboczne: niepełne utlenienie durenu oraz produkty degradacji – bezwodnik ftalowy, maleinowy

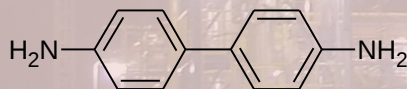
ZASTOSOWANIE BEZWODNIKA PIROMELITOWEGO

❑ Do produkcji żywic poliimidowych i polieteroimidowych,

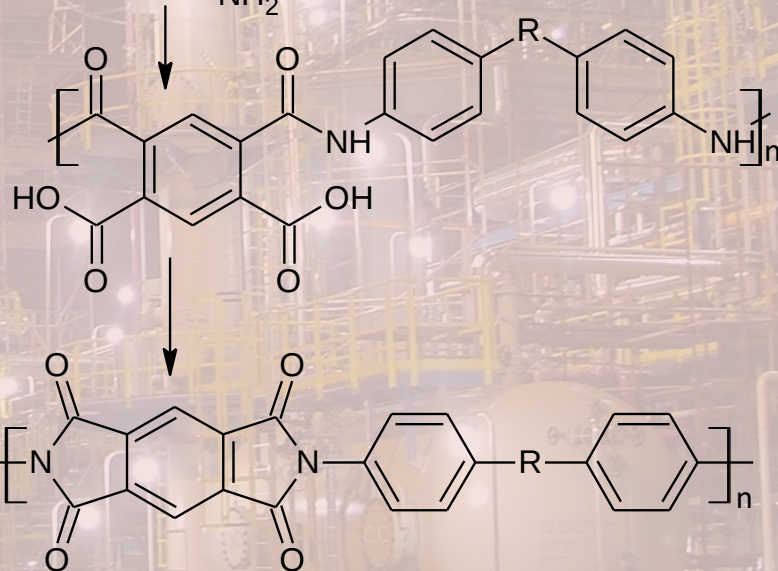
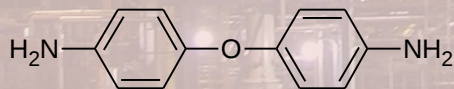


❑ m-fenyleneodiamina,

❑ benzydyna



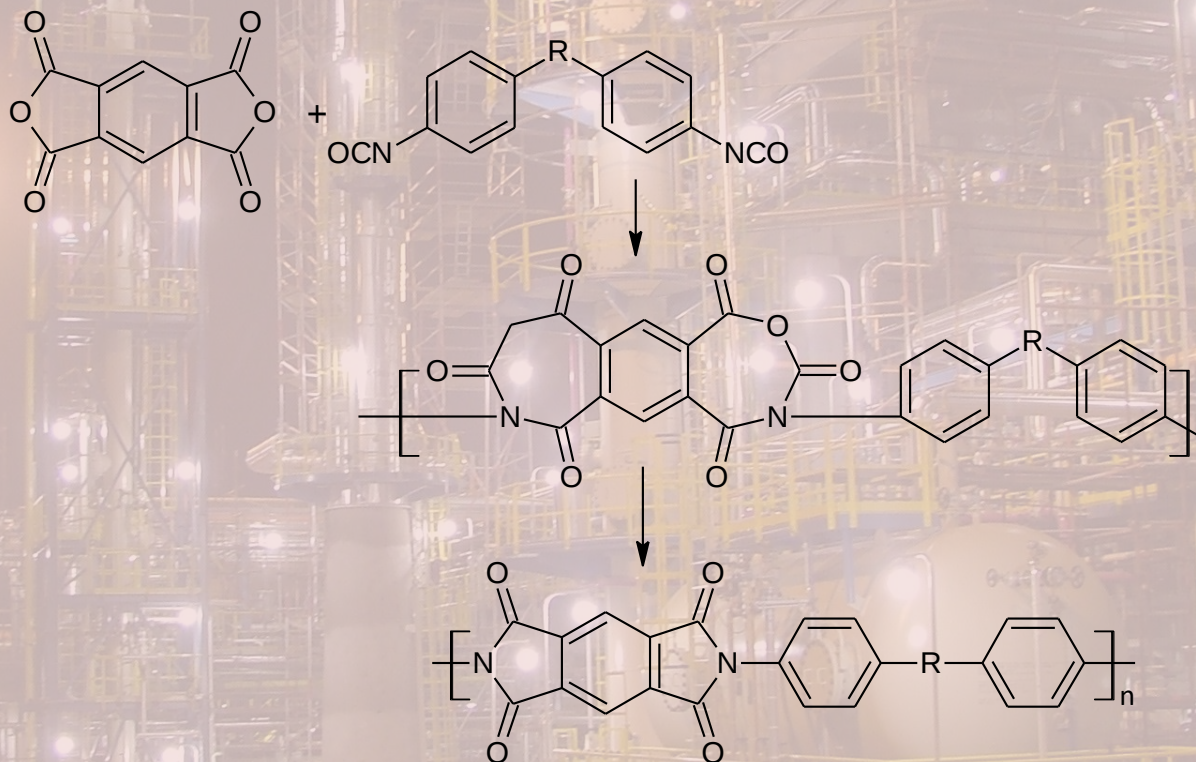
❑ eter 4,4'-diaminodifenyłowy)



Kapton, Vespel (DuPont)

Vespel is mostly used in aerospace, semiconductor, and transportation technology. It combines heat resistance, lubricity, dimensional stability, chemical resistance, and creep resistance, and can be used in hostile and extreme environmental conditions.

Inna możliwość syntezy



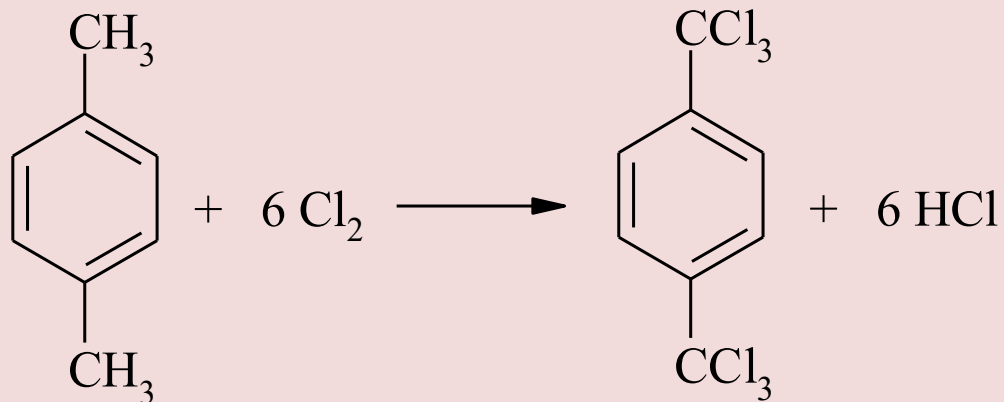
- ❑ *Kapton i Vespel* odznaczają się dużą wytrzymałością mechaniczną w szerokim zakresie temperatury $-250^{\circ}\text{C} \div 480^{\circ}\text{C}$, odpornością na działanie czynników chemicznych i promieniowania, znakomitymi właściwościami elektroizolacyjnymi i małą palnością.
- ❑ Niepalność i mała przewodność elektryczna sprawia, że folię z *Kaptonu* stosuje się do izolowania przewodów elektrycznych (m.in., w samolotach Airbus i w wagonach londyńskiej kolei podziemnej).
- ❑ Polieteroimidy stosuje się w przemyśle elektronicznym i układów scalonych, ponieważ spełniają najbardziej wymagające i surowe specyfikacje materiałowe. Stosuje się je na obudowy sond, ramki drukarki kart cyfrowych, sprężyny śrubowe i osłony kabli.
- ❑ *Kapton* i ABS dobrze przylegają do siebie, dlatego też razem są wykorzystywane do druku 3D.
- ❑ Poliimidy na bazie bezwodnika piromelitowego charakteryzuje odporność na temperaturę stałą 300°C , a chwilowa $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Temperatura zwęglenia filmów poliimidowych wynosi ponad 800°C .
- ❑ Bezwodnik piromelitowy służy także jako środek sieciujący do żywic epoksydowych.

PEI - polieteroimid

Dzięki znakomitym właściwościom poliimidy wykorzystywane są w wielu dziedzinach do wykonywania różnych elementów poddanych wysokim obciążeniom.

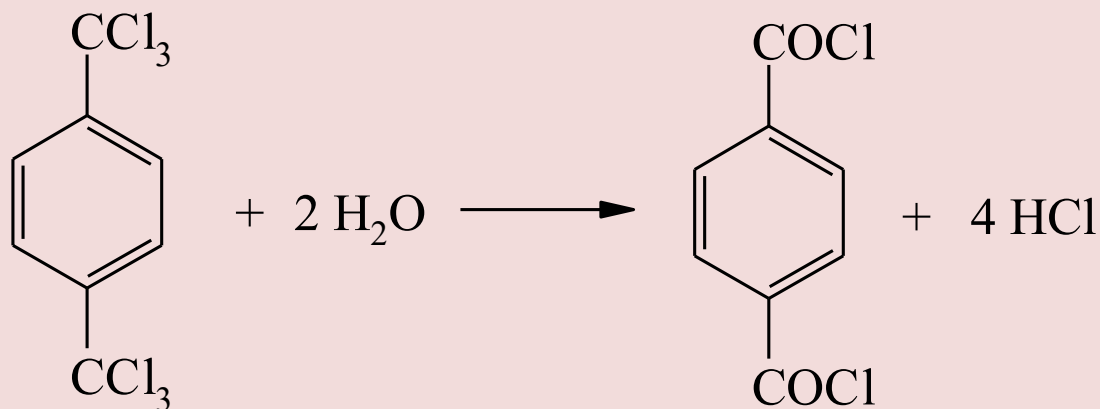
- ❑ **branża spożywcza:** wyposażenie dla przemysłu mleczarskiego, formy do czekolady, bioreaktory, wzierniki, naczynia do mikrofalówek oraz do gotowania na parze (naczynia nie ulegają przebarwieniu, mają również tzw. „chłodny dotyk” – naczynia z podgrzаныmi potrawami można utrzymać w ręku)
- ❑ **branża chemiczna:** zawory, obudowy pomp, wzierniki, zbiorniki gorącej wody, systemy wymienników ciepła, kołnierze, rury
- ❑ **budowa maszyn i urządzeń:** zawory, uszczelki, izolatory termiczne, precyzyjne części do maszyn dozujących, pakujących, napełniających, drukujących, kompresorów, pomp
- ❑ **elektronika i elektrotechnika:** korpusy cewek, obudowy sensorów, lamp i baterii, izolatory wysokoczęstotliwościowe, elementy włączników i komputerów, folie pod drukowane włączniki
- ❑ **branża medyczna:** pojemniki sterylizujące oraz pojemniki do przechowywania leków, instrumenty medyczne do wielokrotnego sterylizowania

Chlorowanie ksilenów z następczą hydrolizą



I etap:

- ☐ 4-5-krotny nadmiar chloru.
- ☐ Początkowa temperatura reakcji - w zakresie 70-90°C, a następnie, 130-140°C.
- ☐ Wydajność heksachloroksylenu – 85%

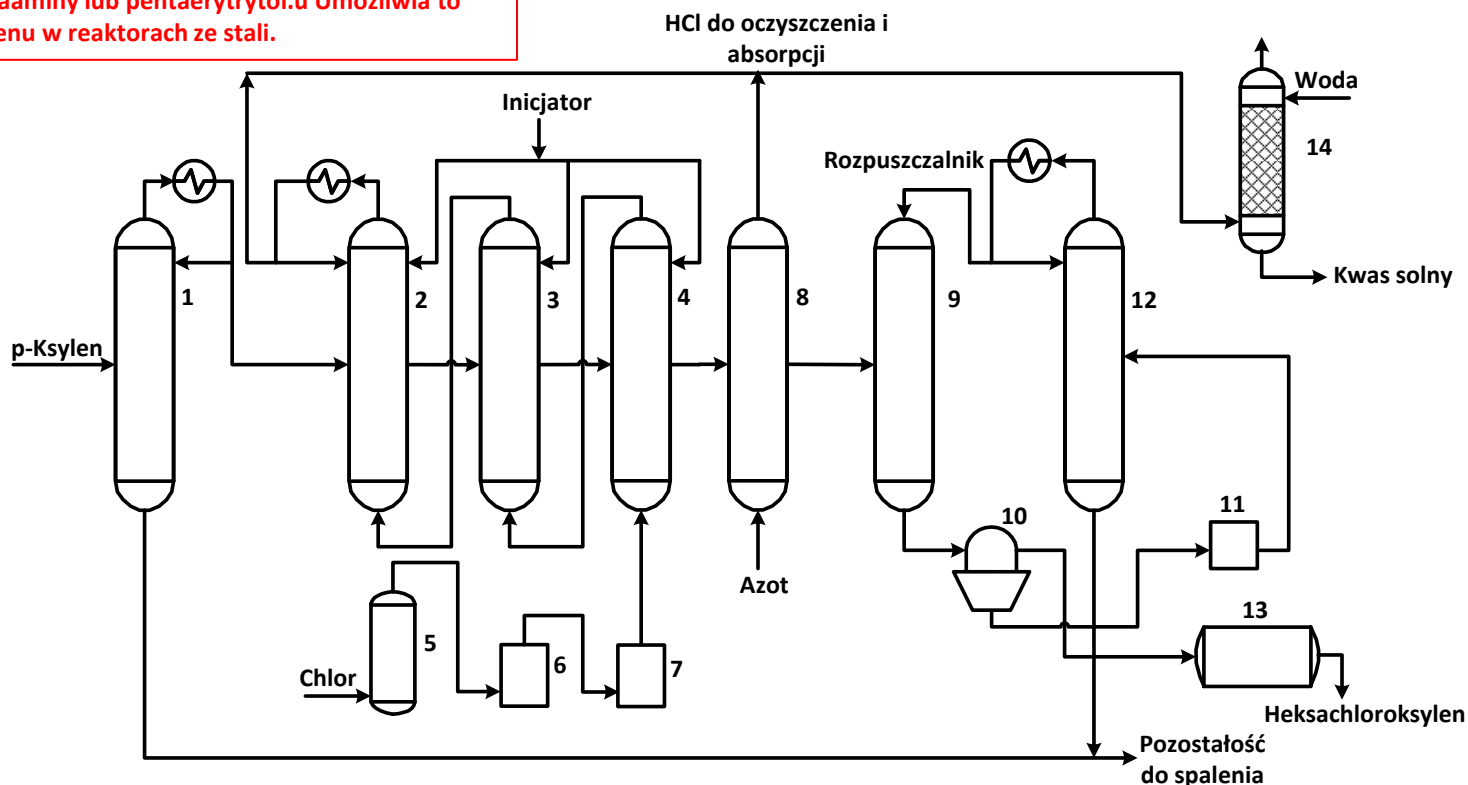


II etap:

- ☐ katalizator - FeCl3,
- ☐ temperatura - 105-180°C,
- ☐ ciśnienie atmosferyczne,
- ☐ praktycznie stechiometryczna ilość pary wodnej.
- ☐ Wydajność produktu - 99,9%.

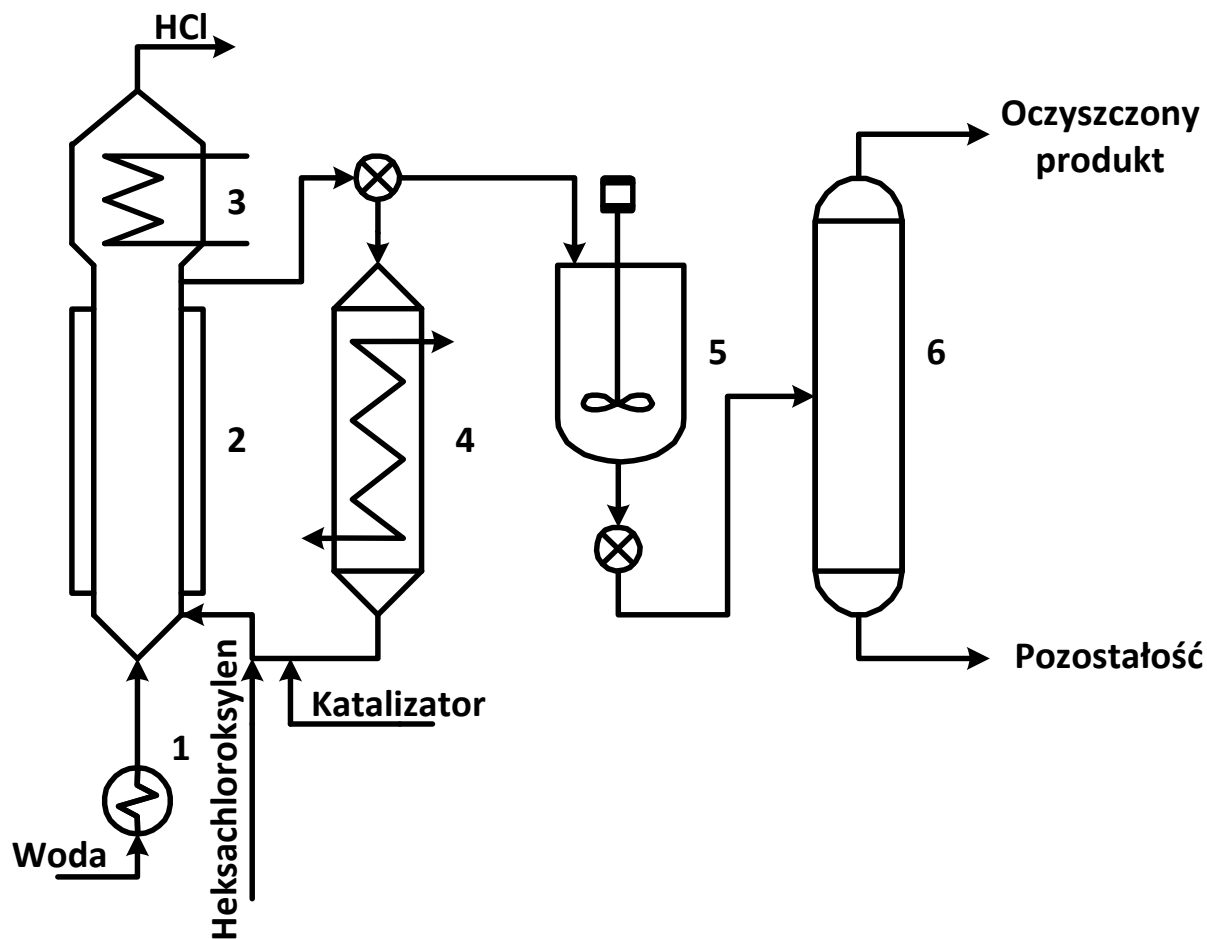
- ❑ Mieszanina reakcyjna powinna zawierać poniżej $1 \cdot 10^{-4}$ %-wag. FeCl_3 , aby uniknąć podstawienia atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym. Zawartość jonów Fe(III) redukuje się przez dodatek 0,1-0,3%-wag. odpowiednich związków kompleksujących, np. trietylofosfiny, heksametylenodiaminy, heksametylenotetraaminy lub pentaerytrytolu. Umożliwia to chlorowanie *p*-ksylenu w reaktorach ze stali.

- ❑ Przepływ materiałów pozwala kontrolować odbiór ciepła w układzie reakcyjnym.
- ❑ Chlorowanie prowadzi się około 6-7 godzin, aż do osiągnięcia temperatury krzepnięcia masy reakcyjnej nie niższej niż 100°C



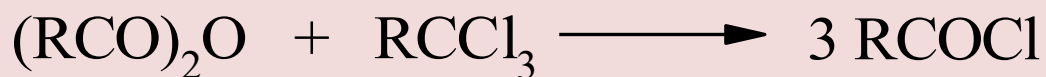
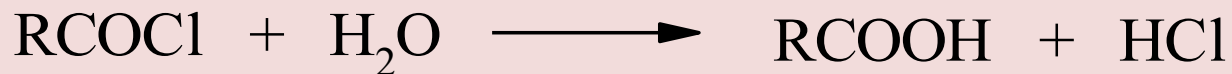
Schemat instalacji otrzymywania *p*-heksachloroksylenu.

1,12 – kolumny rektyfikacyjne, 2, 3, 4 – reaktory, 5 – kolumna osuszająca ze stęż. H_2SO_4 , 6, 7 – filtry z watą i włóknem szklanym, 8 – kolumna odgazowania, 9 – krystalizator, 10 – wirówka, 11 – zbiornik, 12 – kolumna rektyfikacyjna, 13 – suszarka, 14 – kolumna Gaspariana

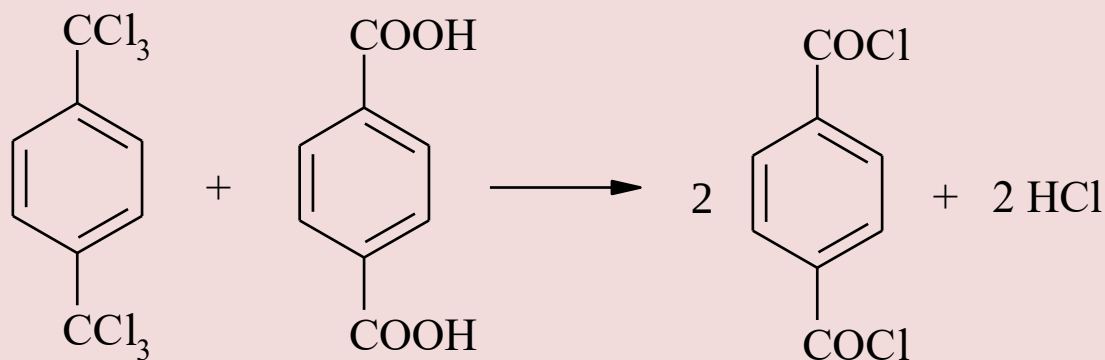


Schemat instalacji otrzymywania dichlorków kwasu izo- i tereftalowego.

1 – podgrzewacz, 2 – reaktor, 3 – kondensator, 4 – wymiennik ciepła, 5 – zbiornik z mieszadłem, 6 – kolumna rektyfikacyjna

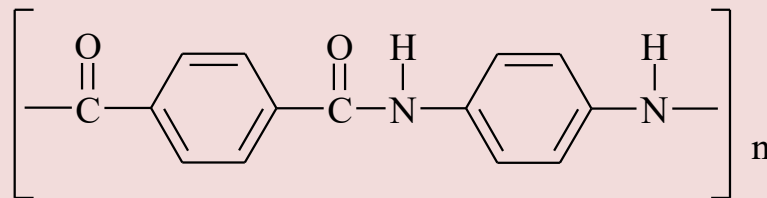


Inne metody otrzymywania dichlorków kwasowych

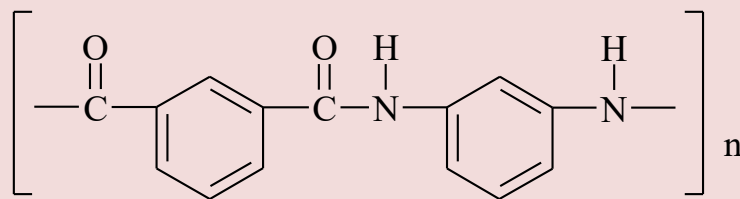


Zastosowanie dichlorków kwasów ftalowych

Aramidy – aromatyczne poliamidy

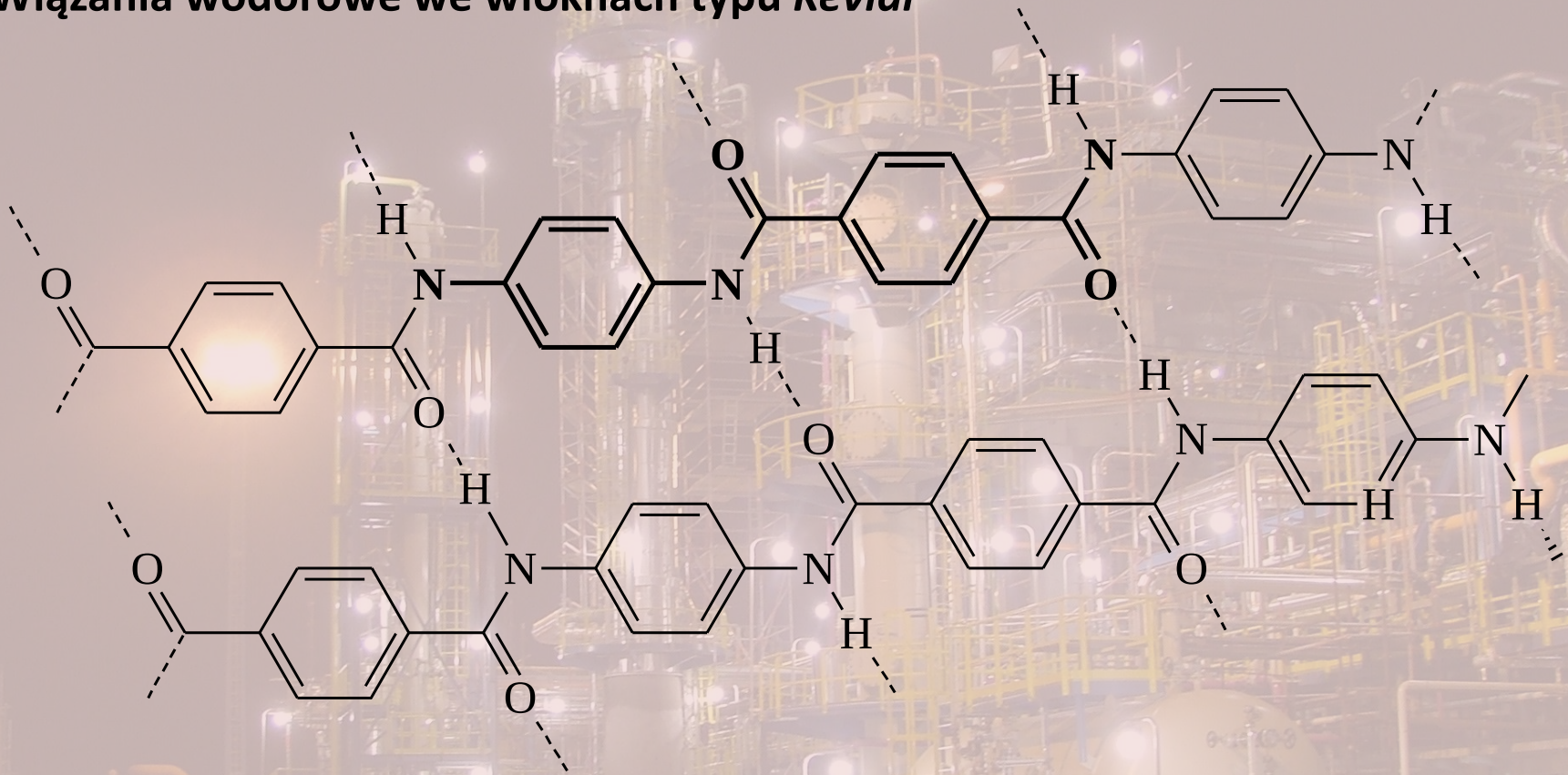


KEVLAR



NOMEX

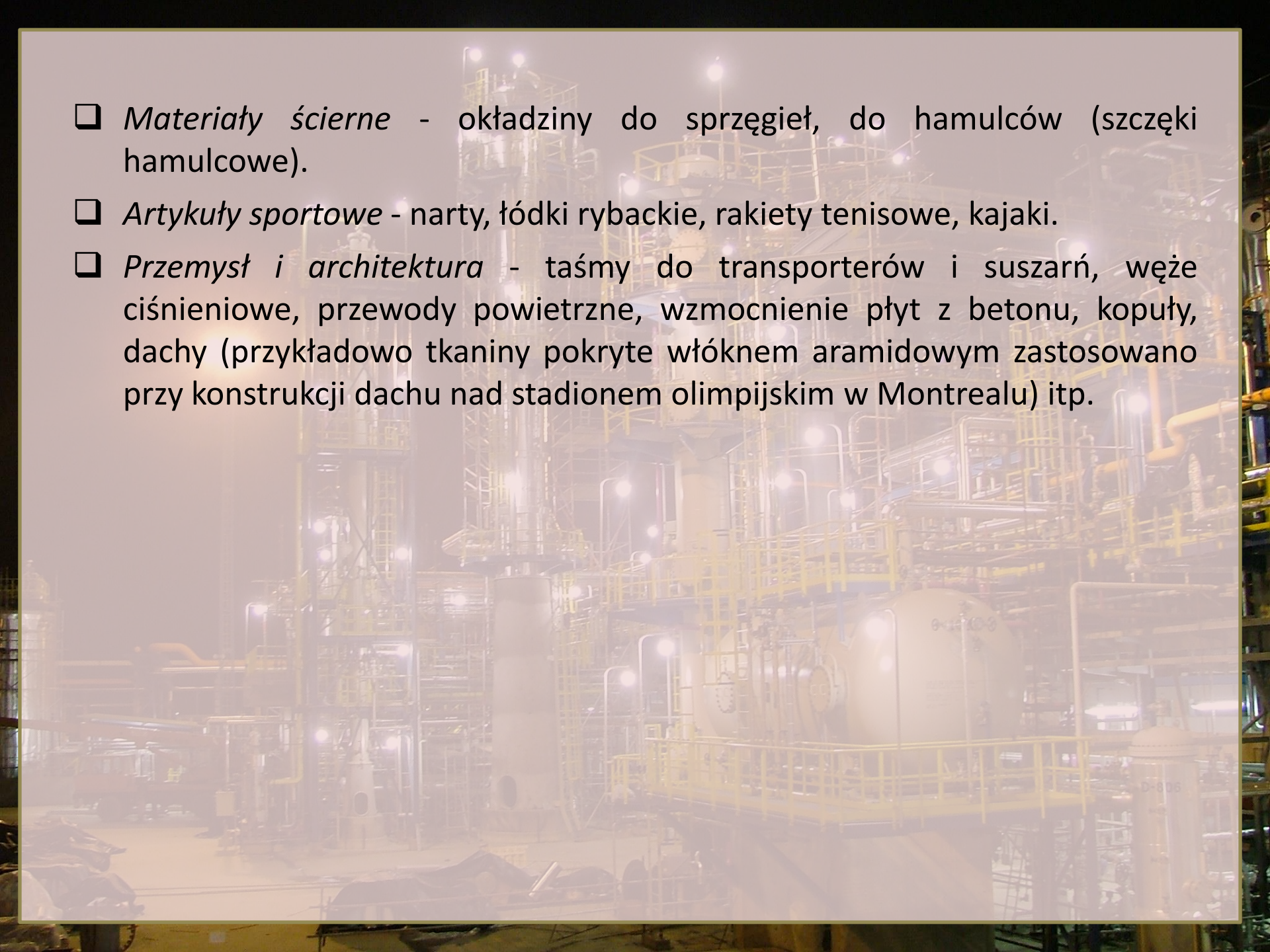
Wiązania wodorowe we włóknach typu *Kevlar*®



Główne zastosowania włókien Kevlarowych to:

- ❑ *Lotnictwo* - do budowy samolotów, jak i śmigłowców; zarówno elementy konstrukcji, jak i wykończenia, tablice rozdzielcze, lotki, profile, zbiorniki paliwa, kopuły radarowe itp.^[1]
- ❑ *Kosmonautyka* - rakiety - kadłuby silników (zbiorniki w rakiecie Ariana), wyrzutnie raketowe.
- ❑ *Marynarka* - kutry wojskowe, motorówki, żaglówki wyścigowe i sportowe, stery statków motorowych, liny okrętowe. Wprowadzenie włókien aramidowych do wzmacniania materiałów polimerycznych stanowi również przełom w technice m.in. łodzi nadymanych - pontonów i dingi (gumowe pneumatyczne tratwy ratunkowe, małe szalupy) (przykładowo Deutsche Schlauchbootfabrik (w Niemczech) buduje je dla Bundeswehry).
- ❑ Do wyrobu lin przytrzymujących platformy wiertnicze. Liny takie działające na otwartym morzu są narażone na szybkie przegięcia i częste szarpnięcia wskutek uderzeń fal.
- ❑ *Ochrona* - kamizelki kuloodporne, kaski, rękawice ochronne, w urządzeniach do szybkiej ewakuacji.

- ❑ *Materiały ściernie* - okładziny do sprzęgieł, do hamulców (szczęki hamulcowe).
- ❑ *Artykuły sportowe* - narty, łódki rybackie, rakietki tenisowe, kajaki.
- ❑ *Przemysł i architektura* - taśmy do transporterów i suszarni, węże ciśnieniowe, przewody powietrzne, wzmocnienie płyt z betonu, kopuły, dachy (przykładowo tkaniny pokryte włóknem aramidowym zastosowano przy konstrukcji dachu nad stadionem olimpijskim w Montrealu) itp.

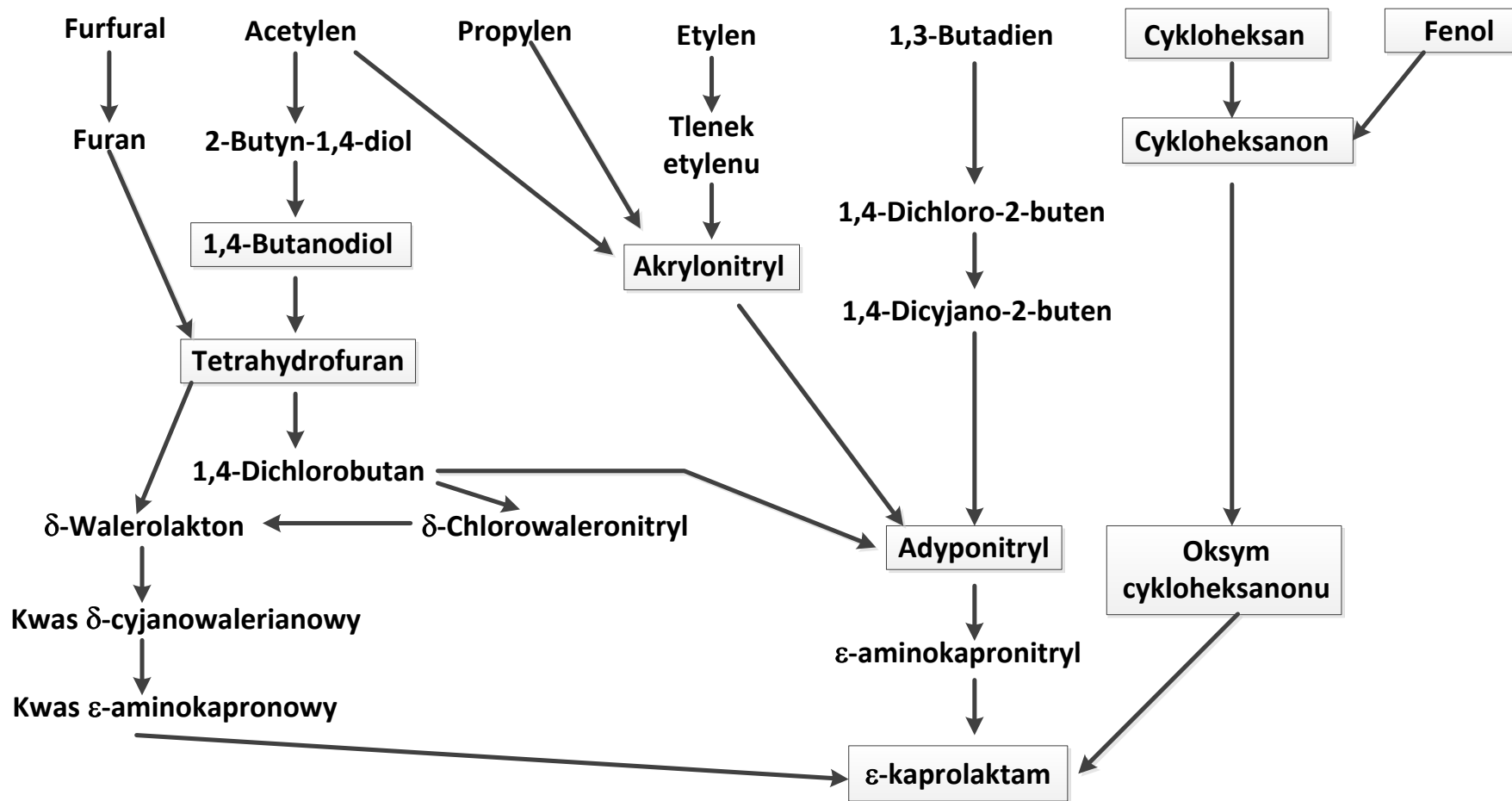


Tworzywo sztuczne Nomex:

- ❑ odzież termo- i ognioodpornej; zabezpiecza nawet w przypadku długotrwałego działania otwartego płomienia, jest odporna na chemikalia i daje się barwić tak jak zwykłe tkaniny; używana przez strażaków, kierowców Formuły 1, ekspertów od gaszenia szybów naftowych i pilotów wyczynowych
- ❑ tkaniny do filtracji gorących gazów; Filtry z włókna Nomex używane są w fabrykach mas bitumicznych; działają stale w temperaturze 200°C i wytrzymują krótkotrwałe ekspozycje na 240°C.
- ❑ w postaci papieru do izolacji w silnikach elektrycznych i transformatorach.

ϵ -KAPROLAKTAM

ϵ -Kaprolaktam, cykliczny amid kwasu ϵ -aminokapronowego jest bezbarwną substancją krystaliczną, oleistą w dotyku, o temperaturze topnienia 68-70°C i temperaturze wrzenia 274°C. Jest palną, drażniącą substancją. Pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Pary są cięższe od powietrza i gromadzą się przy powierzchniach ziemi oraz w dolnych partiach pomieszczeń. Jest silnie higroskopijny. Przy ogrzewaniu i podczas spalania wydzielają się silnie toksyczne produkty: tlenki azotu, amoniak, tlenki węgla. Niebezpiecznie reaguje z silnymi utleniaczami i silnymi zasadami.



METODY OTRZYMYWANIA ϵ -KAPROLAKTAMU

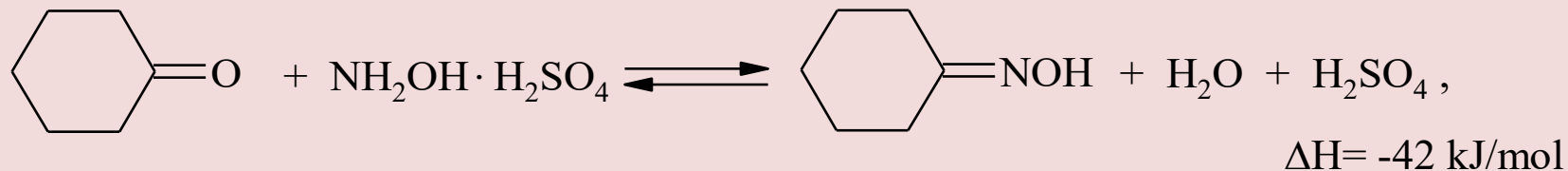
- Metody z oksymem cykloheksanonu jako związkim pośrednim (metody dominujące),
- Metody z różnymi innymi związkami pośrednimi.

„Klasyczna” metoda *Schlacka*

- ☐ otrzymywanie cykloheksanonu
- ☐ oksymowanie cykloheksanonu hydroksyloaminą do oksymu cykloheksanonu,
- ☐ przegrupowanie *Beckmanna* oksymu cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktamu,
- ☐ wytwarzanie hydroksyloaminy.

METODY OTRZYMYWANIA OKSYMU CYKLOHEKSANONU

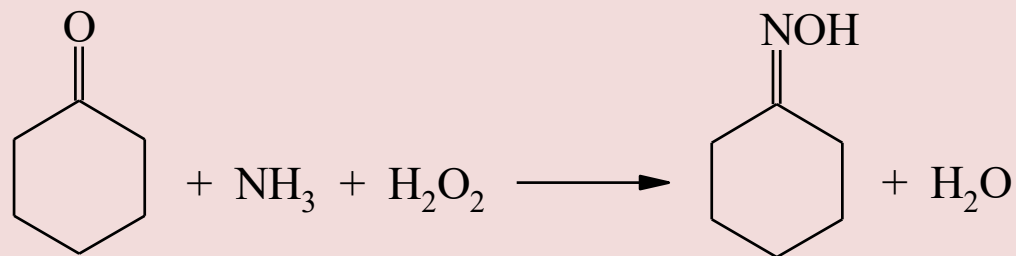
Oksymowanie cykloheksanonu



Warunki reakcji:

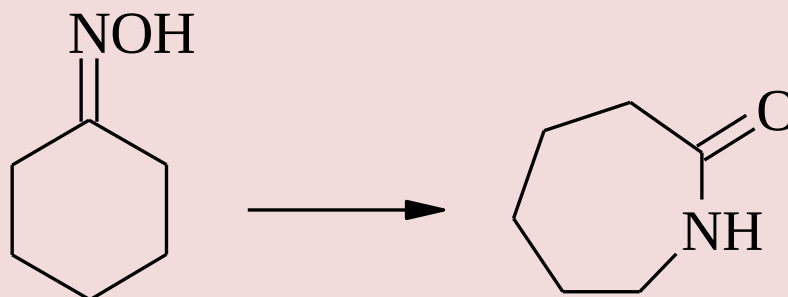
- ☐ pH=4-5,
- ☐ układ heterofazowy,
- ☐ niewielki nadmiar hydroksyloaminy (ok. 5%),
- ☐ produkty uboczne: produkt kondensacji dwóch cząsteczek cykloheksanonu – 2-cykloheksylidenocykloheksanon,
- ☐ kaskada reaktorów zbiornikowych z mieszadłami,
- ☐ ciepło reakcji odbierane przeponowo poprzez obieg wody w węzownikach.

Z cykloheksanonu i amoniaku (lata 1990-te, włoska firma Enichem)

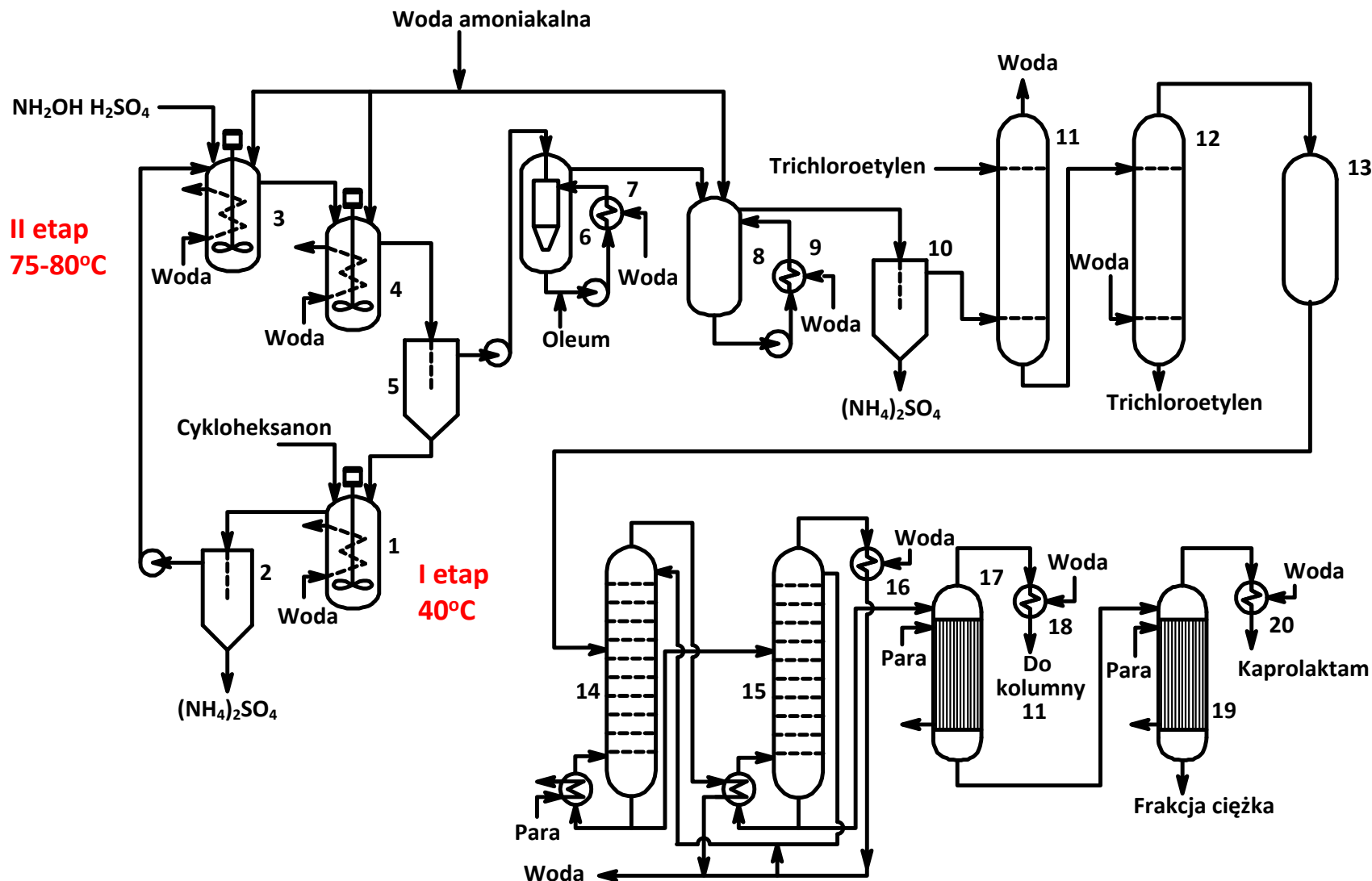


- ❑ katalizator - sylikat tytanowy (syntetyczny zeolit nowego typu, w którym niektóre atomy krzemu podstawiono atomami tytanu)
- ❑ faza ciekła,
- ❑ temperatura - 80-95°C,
- ❑ wydajność amoksymowania - przekracza 99% w przeliczeniu na cykloheksan i 92% w przeliczeniu na nadutlenek wodoru.

PRZEGRUPOWANIE BECKMANNA OKSYMU CYKLOHEKSANONU DO ϵ -KAPROLAKTAMU (*BASF*)



- ☐ Proces silnie egzotermiczny
- ☐ Reakcja w fazie ciekłej
- ☐ Nadmiar oleum,
- ☐ Reaktor przegrupowania ze specjalną pompą cyrkulującą gwarantującą wymieszanie oleum i oksymu oraz z wydajnym układem chłodnic;
- ☐ Reakcja w temperaturze ok. 95°C
- ☐ Wydajność kaprolaktamu wynosi 90-95% względem cykloheksanonu.



Schemat instalacji produkującej ϵ -kaprolaktam z cykloheksanonu.

1 – reaktor I etapu oksymowania, 2, 5, 10 – separatory, 3, 4 – reaktory II etapu oksymowania, 6 – reaktor przegrupowania, 7, 9 – chłodnice, 8 – neutralizator, 11, 12 – ekstraktory, 13 – blok oczyszczania, 14, 15 – kolumny destylacyjne, 16, 18, 20 – kondensatory, 17, 19 – wyparki cienkowarstwowe

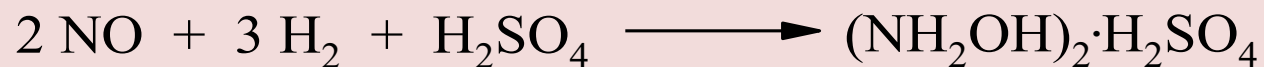
WYTWARZANIE HYDROKSYLOAMINY

Metoda Raschiga



Na 1 t kaprolaktamu otrzymuje się 4,5 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Redukcja tlenku azotu

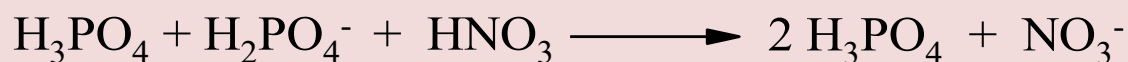
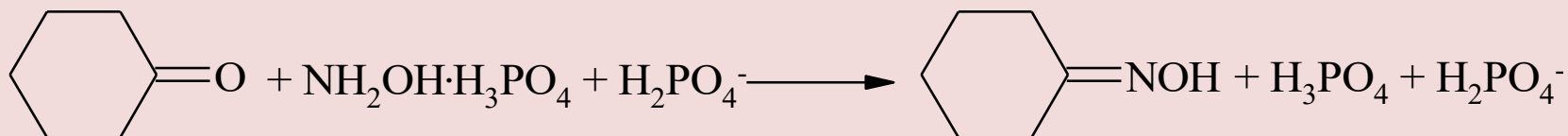


Katalizatory: 1% platyny osadzonej na nośniku węglowym (sadza, grafit lub węgiel aktywny).

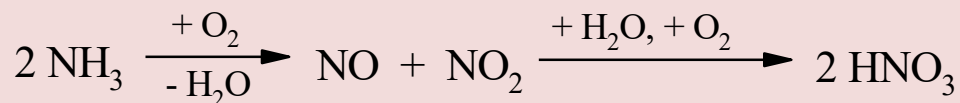
2,5 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ licząc na tonę kaprolaktamu

Metoda fosforanowa

pH od 2 o 1



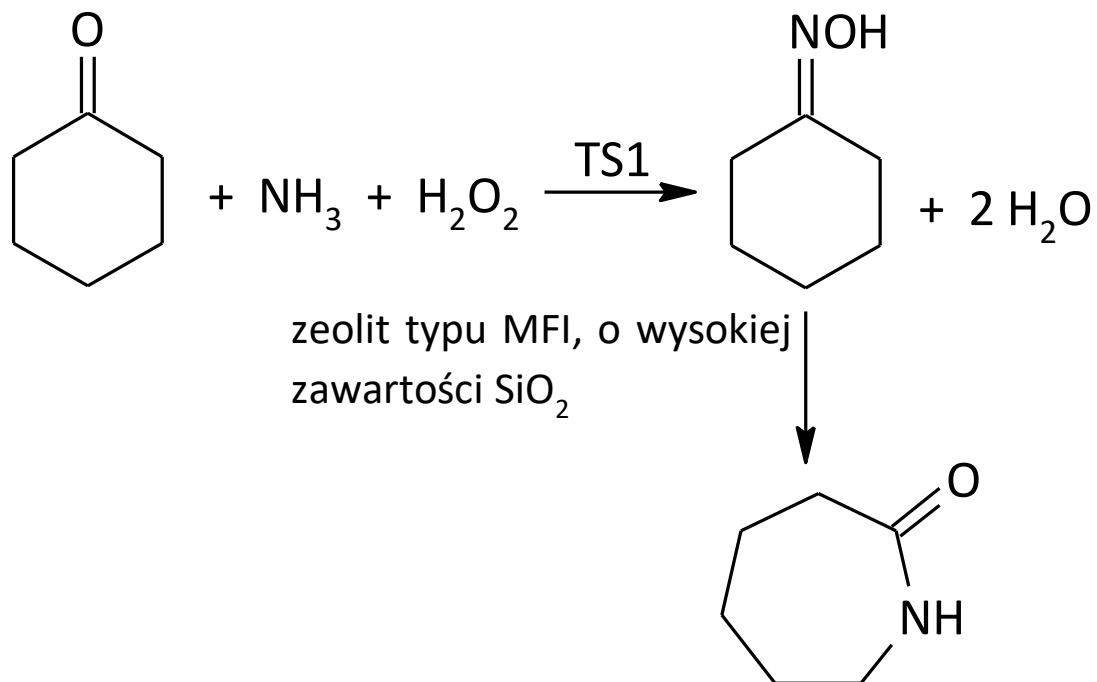
- ❑ redukcja wodorem w obecności katalizatora palladowego na węglu lub Al_2O_3
- ❑ toluen jako rozpuszczalnik dla powstającego oksymu
- ❑ produkty uboczne: azot i amoniak (w postaci NH_4^+); nadmiar jonów amonowych usuwany w reakcji:



- ❑ selektywność do hydroksyloaminy poprzez wszystkie etapy wynosi 58%.

1,8 t siarczanu amonu na 1 t kaprolaktamu

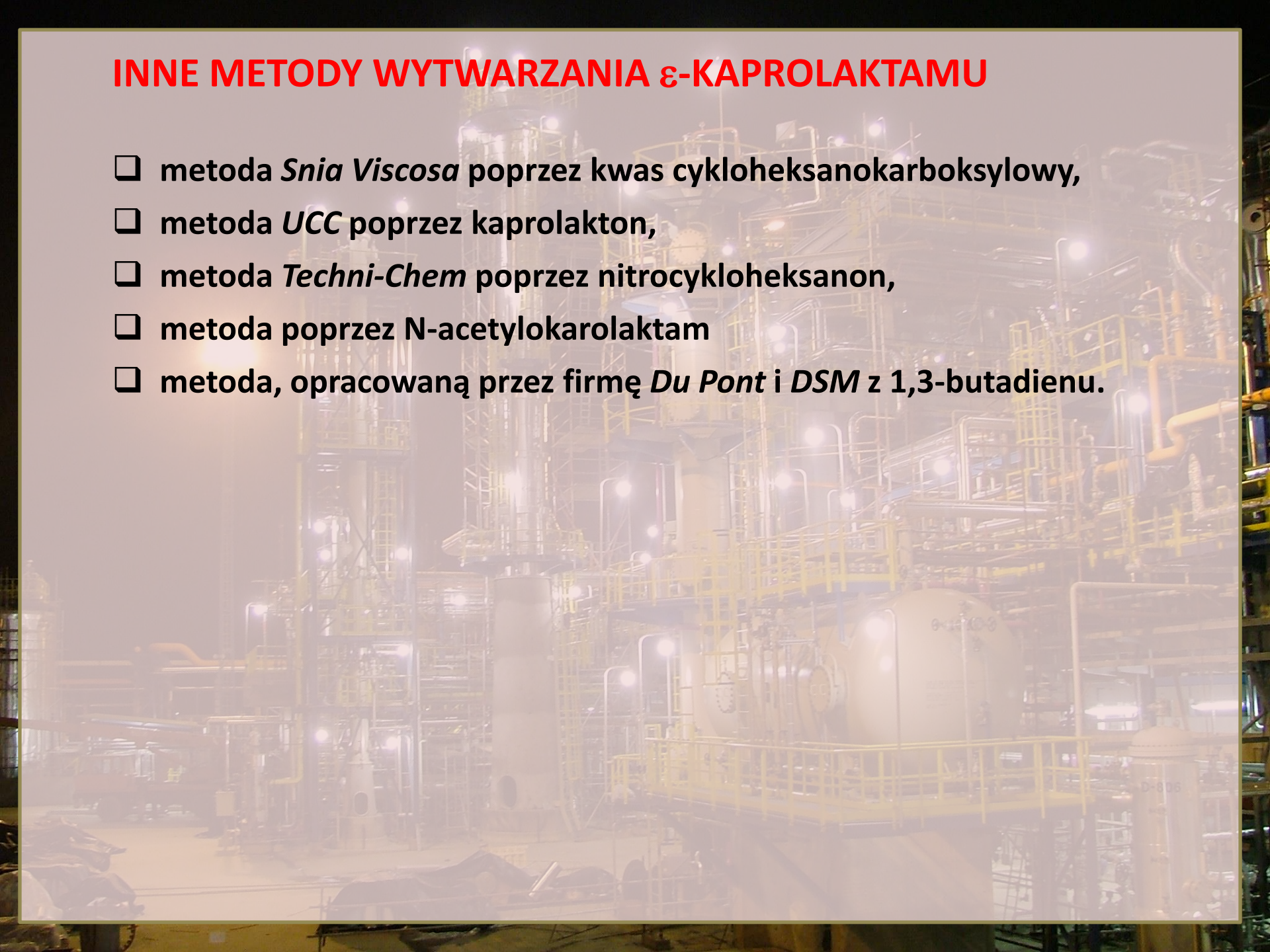
Proces Sumitomo



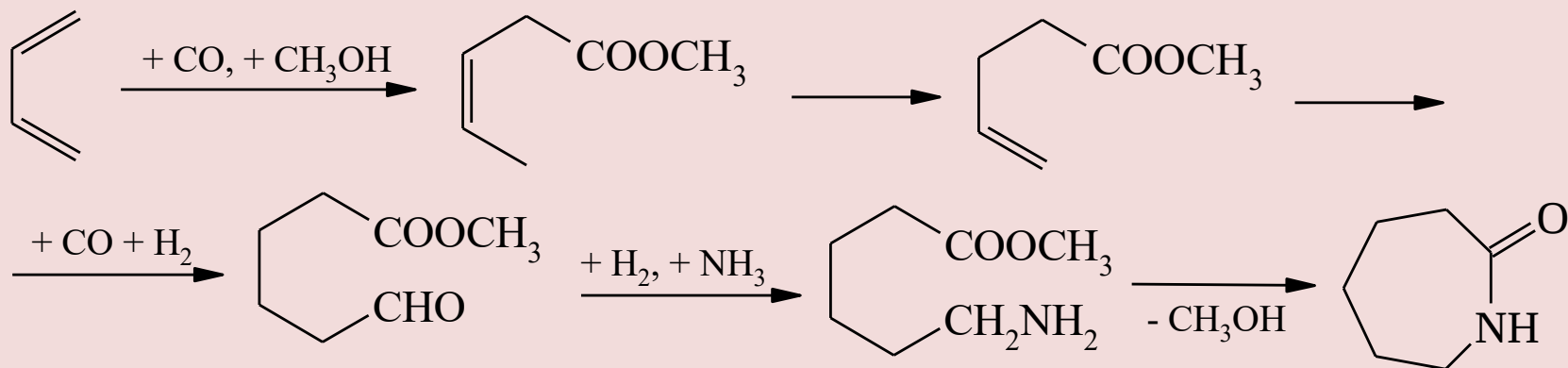
	Proces klasyczny	Proces Sumitomo
Parametr ekonomii atomowej	29%	75%
Współczynnik E	2,5	0,32

INNE METODY WYTWARZANIA ϵ -KAPROLAKTAMU

- ☐ metoda *Snia Viscosa* poprzez kwas cykloheksanokarboksylowy,
- ☐ metoda *UCC* poprzez kaprolakton,
- ☐ metoda *Techni-Chem* poprzez nitrocykloheksanon,
- ☐ metoda poprzez N-acetylokarolaktam
- ☐ metoda, opracowaną przez firmę *Du Pont* i *DSM* z 1,3-butadienu.



Z butadienu (firmy Du Pont i DSM w Azji)



I etap:

- ❑ katalizator karbonylowania - sól palladu i dwukleszczowego ligandu fosforowego.
- ❑ faza ciekła w eterze difenylowym jako rozpuszczalniku,
- ❑ produkt - głównie ester metylowy kwasu 3-pentenowego, który następnie jest izomeryzowany do estru metylowego kwasu 4-pentenowego w obecności katalizatora zeolitowego modyfikowanego związkami palladu.

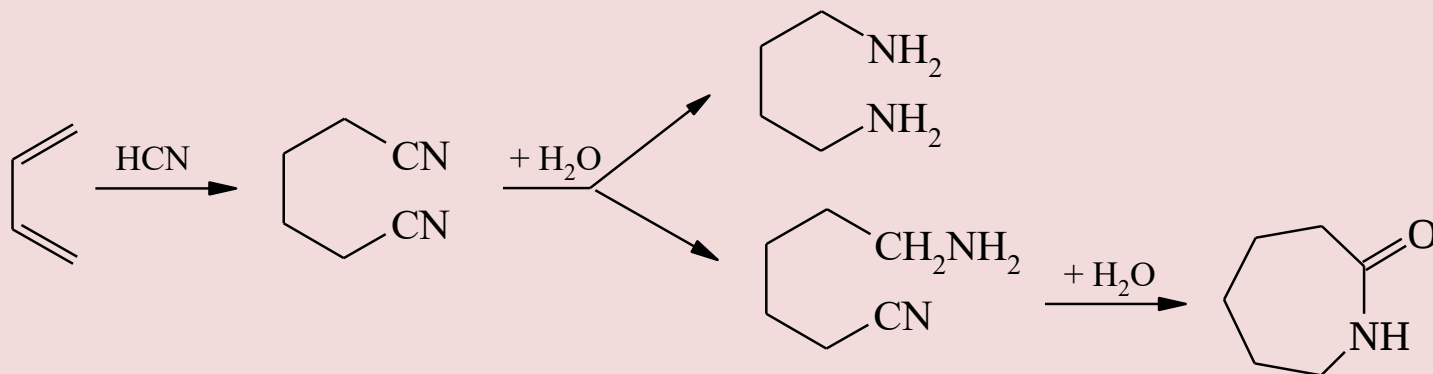
II etap:

- ❑ katalizator hydroformylowania - związki rodzaju tris-(m-sulfonylofenylo)fosfiny,

III etap:

- ❑ Katalizator przemiany estru metylowego kwasu 5-formylowalerianowego w ester metylowy kwasu 6-aminokapronowego - rutenowo-glinowy

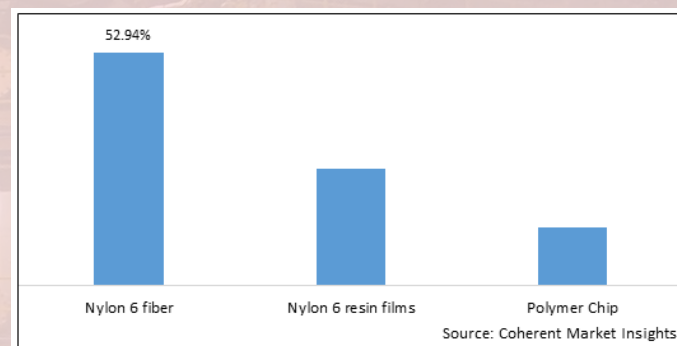
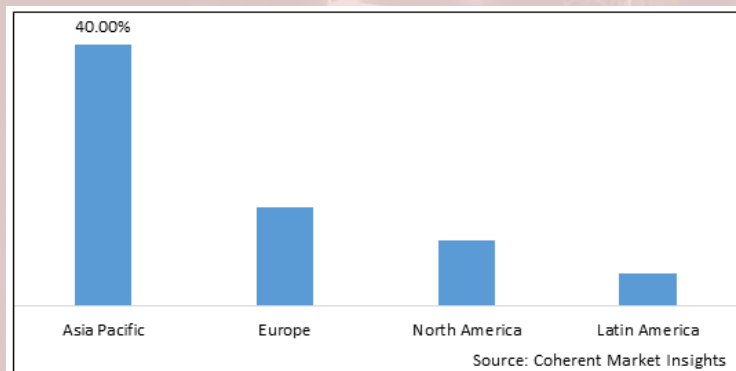
Z butadienu poprzez adyponitryl (BASF)



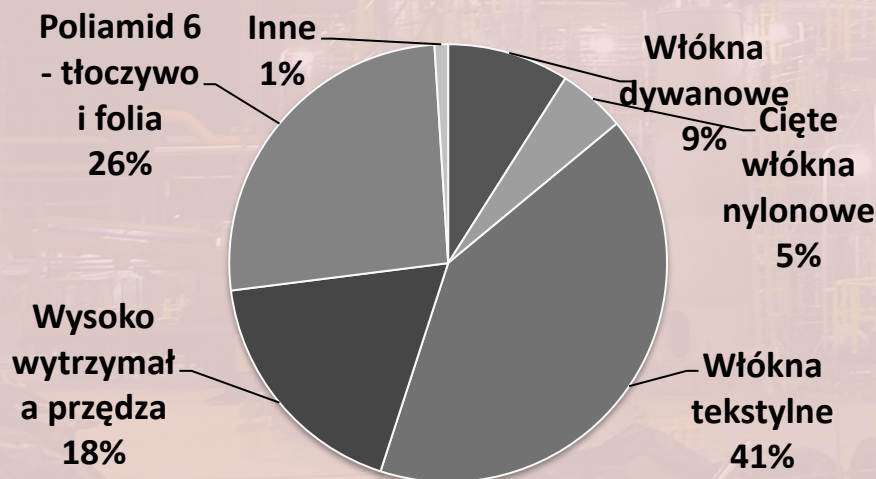
ZASTOSOWANIE ϵ -KAPROLAKTAMU

It is estimated that by 2021, the world's caprolactam production capacity will reach 8.824 million tons/year.

<https://www.echemi.com/cms/206740.html>



<https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/global-caprolactam-market-290>

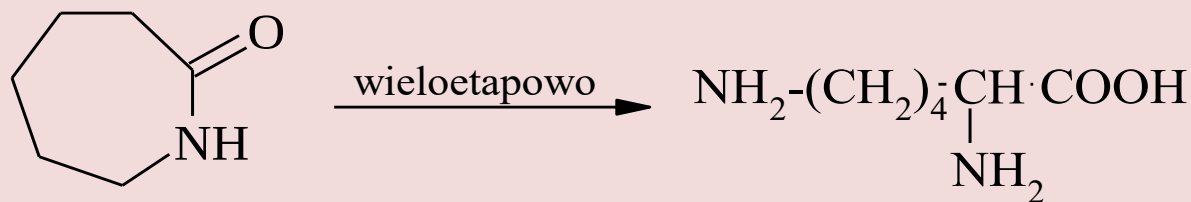


PRODUKCJA KAPROLAKTAMU W POLSCE
w Zakładach Azotowych w Tarnowie i w Puławach.

ZASTOSOWANIE ϵ -KAPROLAKTAMU

Do wytwarzania *nylonu 6* - materiał wyjściowy do włókien o wielorakim zastosowaniu:

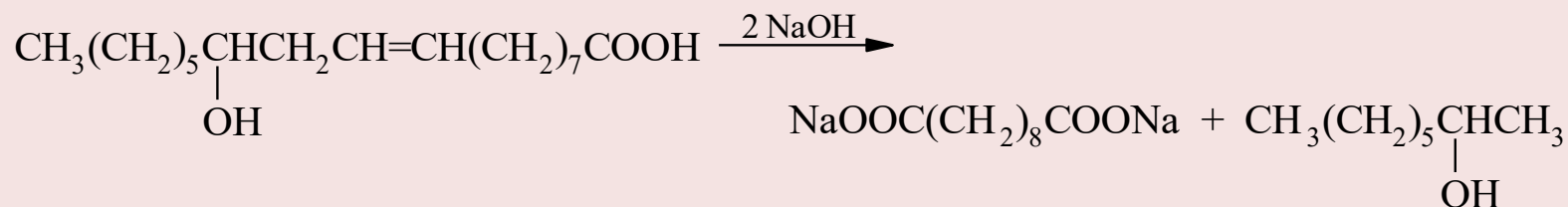
- ❑ w dziedzinie tekstyliów i sektorze techniki
- ❑ do produkcji lekkich tkanin, dzianin białych, a zwłaszcza pończoch.
- ❑ grubsze włókna (żyłka) - do wyrobu siatek, szczeciny itp.
- ❑ *Nylon* powlekany (tkanina nylonowa powleczonej uplastycznionym polichlorkiem winylu z dodatkiem wypełniaczy i pigmentów) jako materiał obiciowy oraz tworzywo do budowy przenośnych pomieszczeń pneumatycznych jako magazyny, hale wystawowe, osłony placów budowy itp.
- ❑ *Poliamid 6* wykorzystywany jest do wyrobu folii technicznych oraz folii na opakowania wyrobów spożywczych: słodczy, kawy, sera, przetworów mięsnych itp.
- ❑ do wytwarzania L-lizyny, ważnego aminokwasu, który nie jest wytwarzany w organizmie ludzkim.



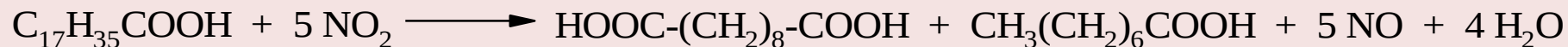
KWAS SEBACYNOWY (C₁₀)

Metody syntezy

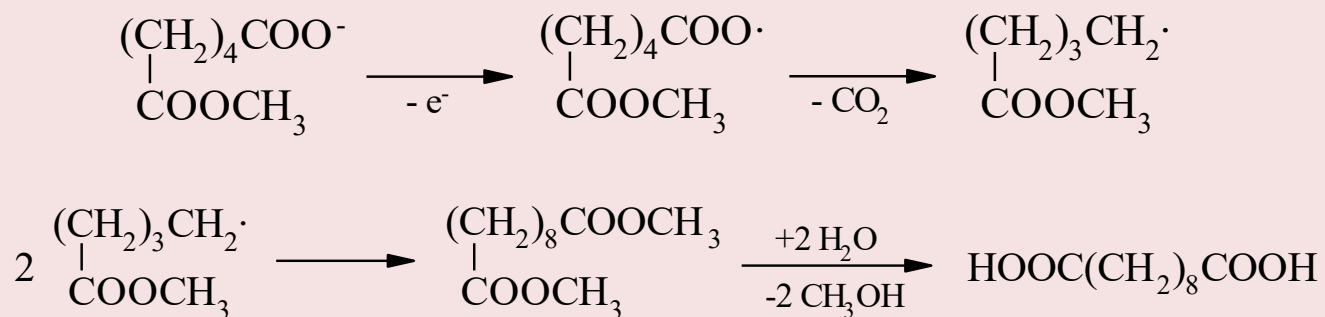
☐ Alkaliczne rozszczepienie kwasu rycynoolejowego lub z oleju rycynowego



☐ Utlenianie kwasu stearynowego N₂O₄ (NO₂)



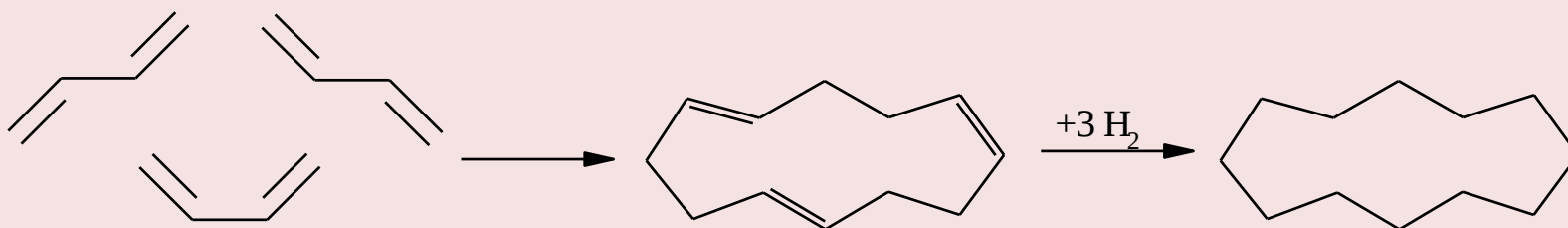
❑ Elektrodimeryzacja soli monoestru kwasu adypinowego w roztworze alkoholowym



Kwas sebacynowy stosuje się do otrzymywania *poliamidu 6.10*.

KWAS DODEKANODIOWY (C₁₂)

I, II etap - cyklotrimeryzacja butadienu z uwodornieniem dodekatrienu



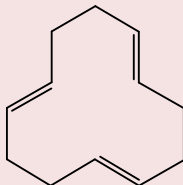
Warunki procesu:

I etap

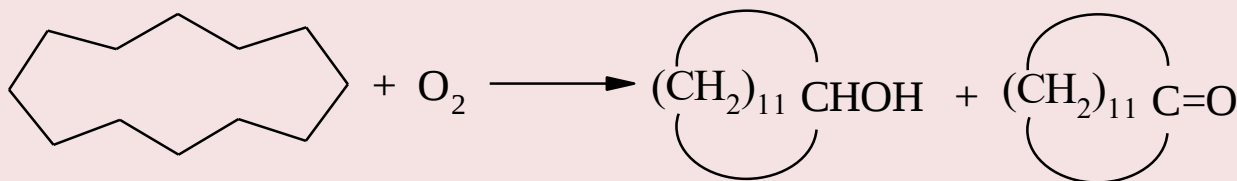
- ☐ katalizator - TiCl₄ z nadmiarem chloroalkiloglinu,
- ☐ rozpuszczalnik – benzen,
- ☐ ciśnienie atmosferyczne
- ☐ temperatura - 50-70°C,
- ☐ czas reakcji - kilka minut
- ☐ produkty uboczne - cyklookta-1,5-dien, winylocykloheksen i oligomery butadienu

II etap - uwodornienie w fazie ciekłej w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 1-1,5 MPa, na katalizatorze niklowym

Użycie jako katalizatora kompleksu niklu na zerowym stopniu utlenienia powoduje powstawanie izomeru *trans-trans-trans*-cyklooktatrienu:

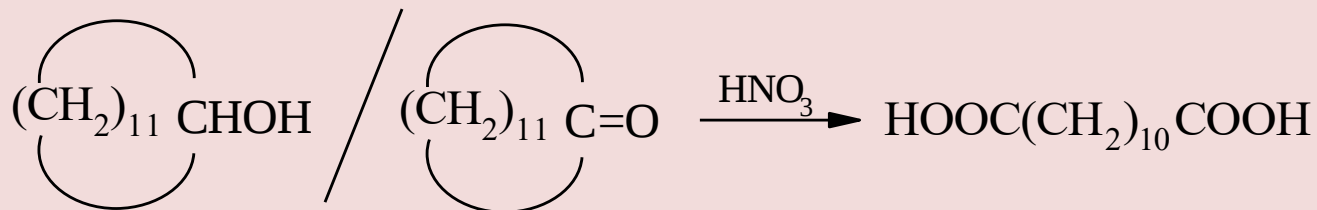


III etap – utlenianie cyklodekanu tlenem lub powietrzem wobec kwasu borowego



- ☐ temperatura - 150-160°C,
- ☐ ciśnienie – atmosferyczne
- ☐ produkt - mieszanina cyklododekanolu i cyklododekanonu w stosunku 8÷10:1,
- ☐ konwersja 25-30%;
- ☐ selektywność do mieszaniny -olu/-onu - 80-83%.

IV etap - utlenienie mieszaniny -olu/-onu za pomocą HNO_3 .

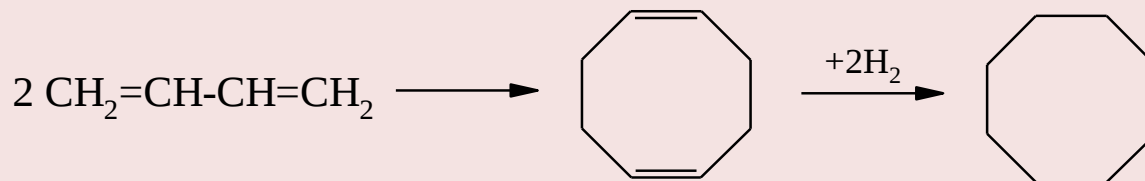


Zastosowanie kwasu 1,10-dekanodikarboksylowego:

- ☐ produkcji zmiękczaczy odpornych na niskie temperatury,
- ☐ żywic poliamidowych i wysokojakościowych olejów smarowych,
- ☐ diestrów do produkcji olejów smarowych

KWAS KORKOWY (C₈)

I, II –etap - cyklodimeryzacja butadienu z uwodornieniem oktadienu



Warunki I etapu:

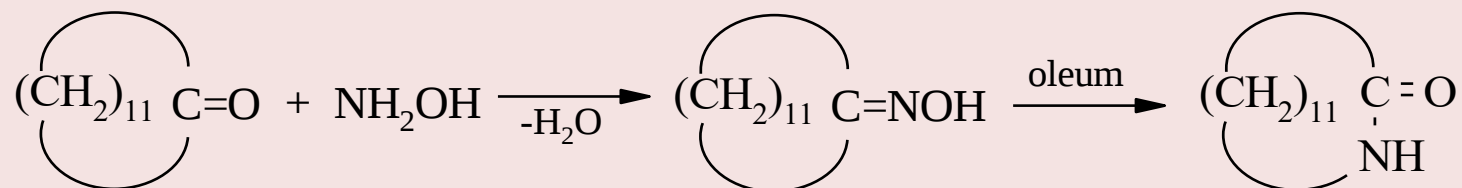
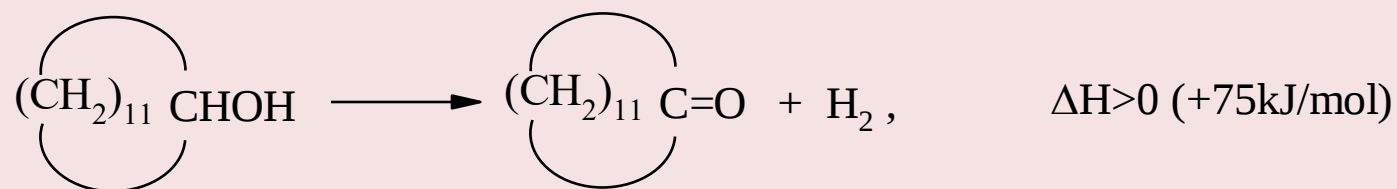
- ☐ katalizator - np. (C₆H₅O)₃PNi(CO)₄
- ☐ temperatura - 165°C,
- ☐ ciśnienie - ok. 4 MPa.
- ☐ reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku.
- ☐ wydajność produktu wynosi ok. 70%.

III, IV etap - utlenienie do mieszaniny -ol/-on, a następnie do kwasu korkowego (kwas oktanodiowego)

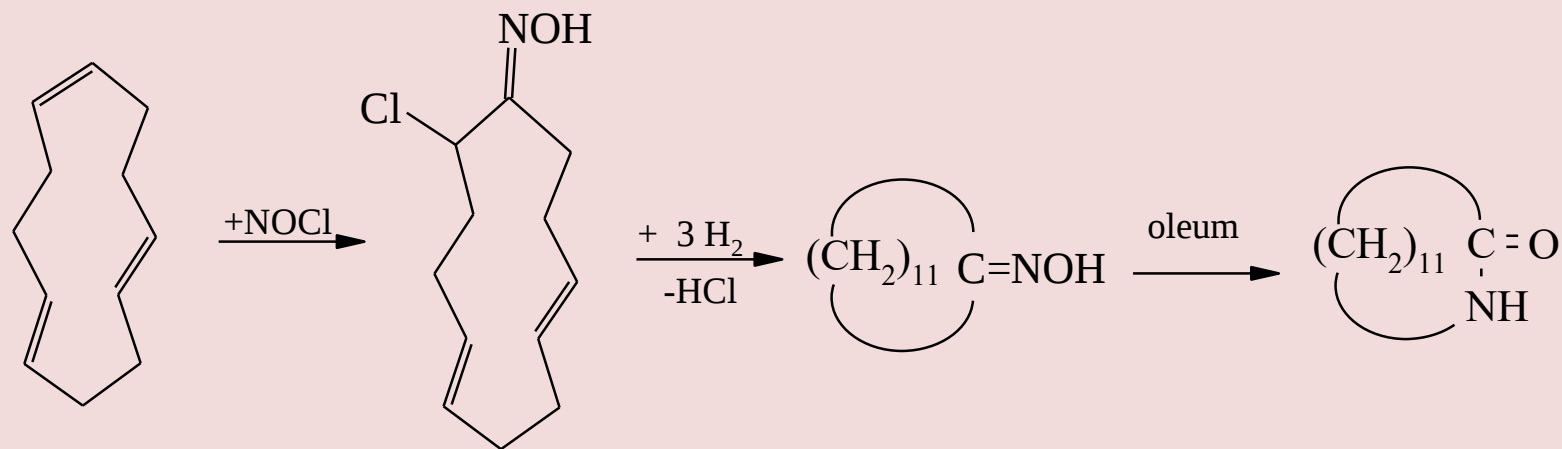
Kwas korkowy można też otrzymać przez utlenianie stężonym HNO₃ kwasu palmitynowego w temperaturze 100-250°C, pod ciśnieniem 0,6-1,2 MPa.

LAURYNOLAKTAM C₁₂ (surowiec do Nylonu 12)

Poprzez -ol/on

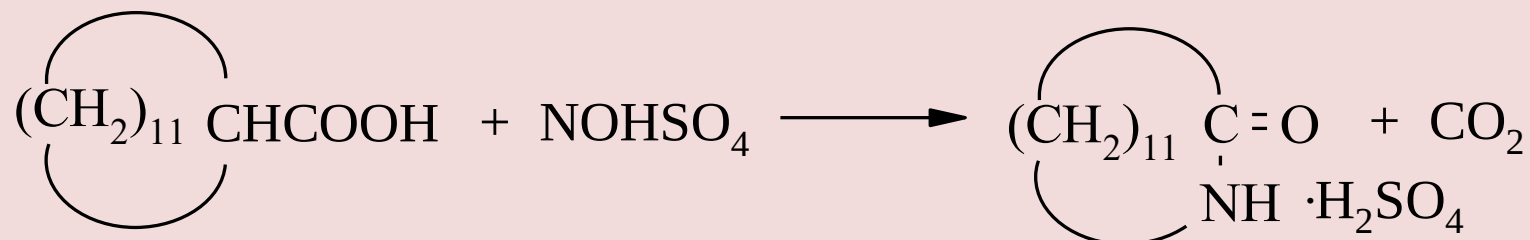


Poprzez etap chloronitrozowanie (firma ATO)



Instalacja o zdolności produkcyjnej 8 tys. ton na rok składa się z kilku fotoreaktorów, z których każdy zaopatrzony w 27 lamp o mocy 60 kW.

Metoda *Snia Viscosa* (poprzez cyklododekanokarboksylowy



Kwas cyklododekanokarboksylowy otrzymuje się wskutek karbonylowania cyklododekano-1,5,9-trienu w obecności katalizatorów palladowych modyfikowanych fosfinami, poprzez etap estrów dienokarboksylowych. Jest on także dostępny z cyklododecenu poprzez hydroformylowanie.

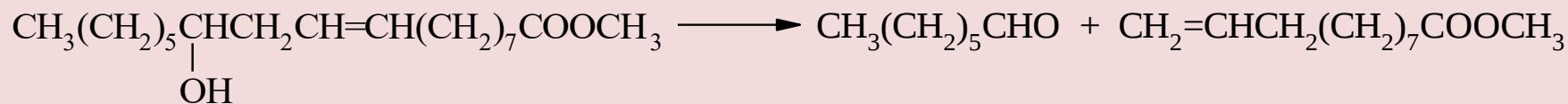
KWAS ω-AMINOUNDEKANOWY C₁₁ (substrat do *Nylonu 11*)

Z oleju rycynowego (w postaci estru glicerynowego kwasu rycynoolejowego lub samego kwasu rycynoolejowego)

I etap

Transestryfikacja trisrycynoolejanu gliceryny metanolem do estru metylowego.

II etap (piroliza)

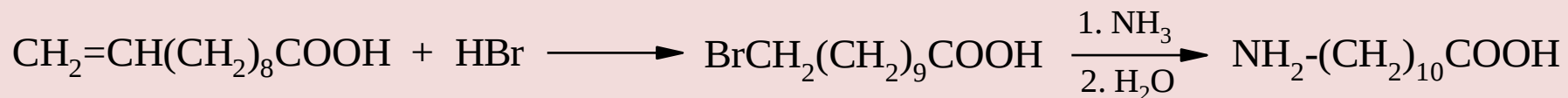


➤ temperatura ok. 300°C

III etap

Zmydlenie estru metylowego kwasu undecenowego

IV etap



- ☐ Reakcja katalizowana nadlenkami
- ☐ Reaktor kolumnowy
- ☐ Przeciwprąd roztworu benzeno-toluenowego nienasyconego kwasu i strumienia gazowego składającego się z HBr i powietrza.
- ☐ W ok. 96% powstałego bromku brom jest usytuowany na końcu łańcucha.

V etap

**Wymiana bromu na grupę NH_2 w reakcji z amoniakiem.
Selektywność poprzez wszystkie etapy ok. 67%.**

Zastosowanie laurylolaktamu oraz kwasu ω -aminoundekanowego

Do Poliamidów *11* i *12* określanych jako superpoliamidy.

Superpoliamidy charakteryzuje znacznie mniejsza chłonność wody, dużo większa stałość modułu sprężystości poprzecznej w zależności od wilgotności względnej, większa niż pozostałych poliamidów odporność chemiczna, zwłaszcza na zasady i roztwory soli (w tym wody morskiej), atmosferę morską, smary, oleje i przetwory naftowe oraz napromieniowanie UV.

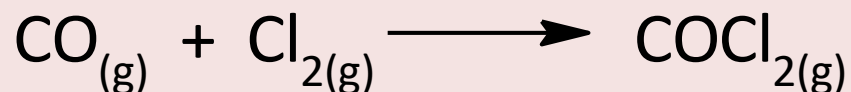
Superpoliamidy są wykorzystywane do:

- ❑ wyrobu przewodów na izolacje i do transportu ropy naftowej:
- ❑ powłoki z *poliamidu 11* znajdują zastosowanie w przemyśle samochodowym,
- ❑ *poliamid 12* - obudowy baterii, lamp górniczych, folie do wykładania zbiorników i pomieszczeń wypełnionych atmosferą zagrażającą wybuchem, a także do produkcji śmigieł wentylatorów w układach wymiany powietrza – w wypadkach stosowania w warunkach zagrożenia wybuchem palnych par znajdujących się w wymienianej atmosferze – nie ładuje się elektrycznie, ani nie iskrzy.

PA 6 PA 6,6 Stockings and tights, clothing and other fabrics, carpets. Engineering components, power tool housings, electrical connectors, combs, fuel tanks for cars, kitchen utensils	
PA 6,10 Zip fasteners, electrical insulators, filaments for brushes PA 6,10 glass fibre reinforced Precision engineering parts, electrical connectors	
PA 11 Air, hydraulic and fuel hoses, engineering components, tool handles, powder coatings for metals	
PA 11 glass fibre reinforced Watch cases, ski boot bindings, fan blades, electric plugs, heat resistant machine housings, high precision engineering parts	
PA 12 Engineering components needing low temperature toughness, sports shoe soles	
PA 12 glass fibre reinforced Ski boots, flexible tubing, sealing rings and gaskets, cable fasteners, soles for sports shoes.	
PA 12 nanocomposite Flexible tubing, waterproof barriers	

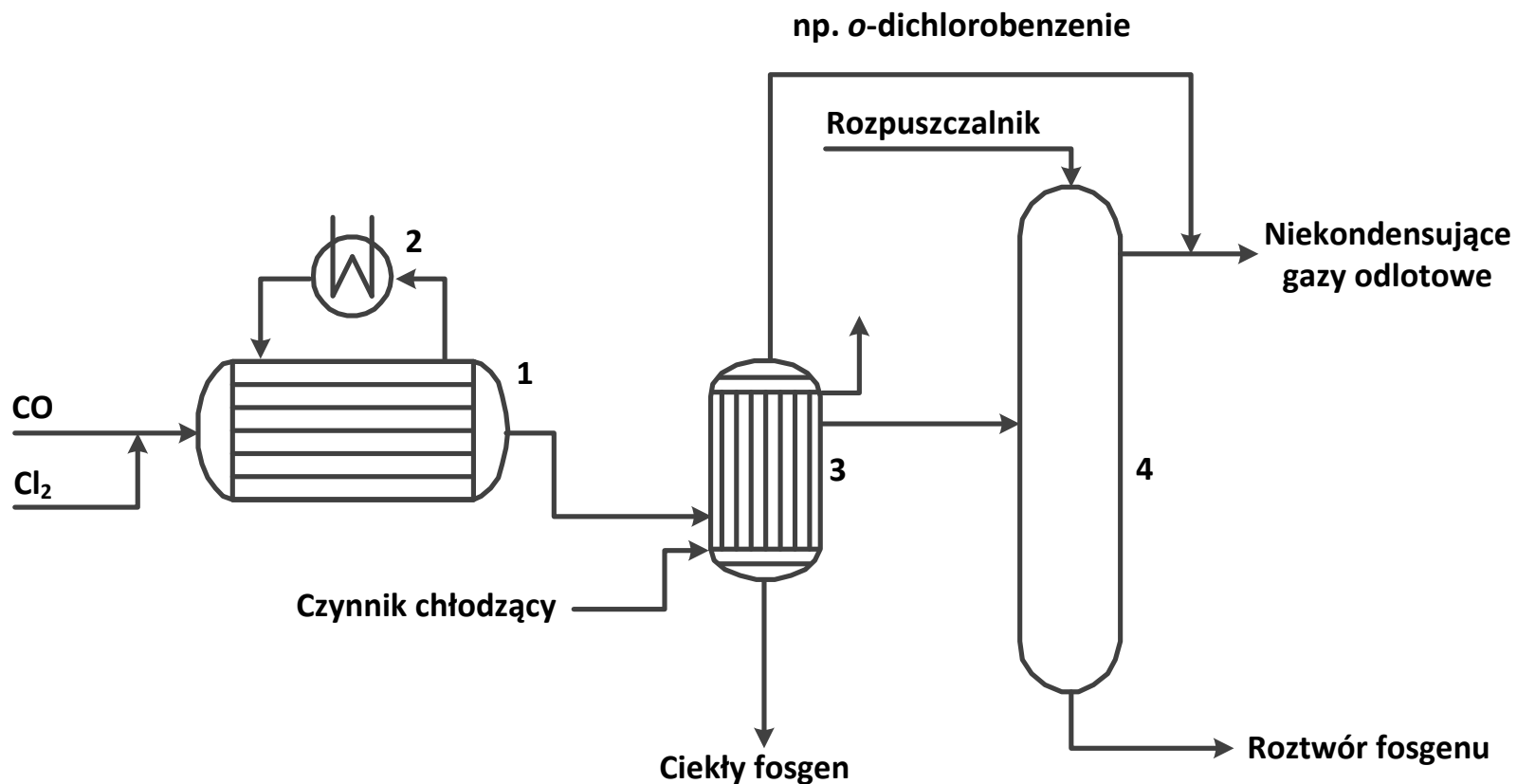
FOSGEN

Fosgen (dichlorek kwasu węglowego, COCl_2) w temperaturze pokojowej jest bezbarwnym reaktywnym gazem (temperatura wrzenia fosgeny – $8,2^\circ\text{C}$), o charakterystycznym zapachu świeżo skoszonej trawy lub zgniłych owoców. Pary fosgeny są silnie trujące i duszące. W ilości $0,1 \text{ g na m}^3$ powietrza fosgen powoduje natychmiastowy zgon. Fosgen ma niechlubną kartę jako gaz bojowy zastosowany przez Niemcy i Francję podczas I wojny światowej.



Produkcja w 2003 r. ok. 5-6 mln ton.

Jako monomer - zastosowanie do poliwęglanów z Bisfenolem A (o. 13% produkowanego fosgeny. Większość zużywana do produkcji MDT i TDI.



Schemat instalacji produkującej fosgen.

1 – reaktor, 2 – wymiennik ciepła, 3 – kondensator, 4 – kolumna absorpcyjna