



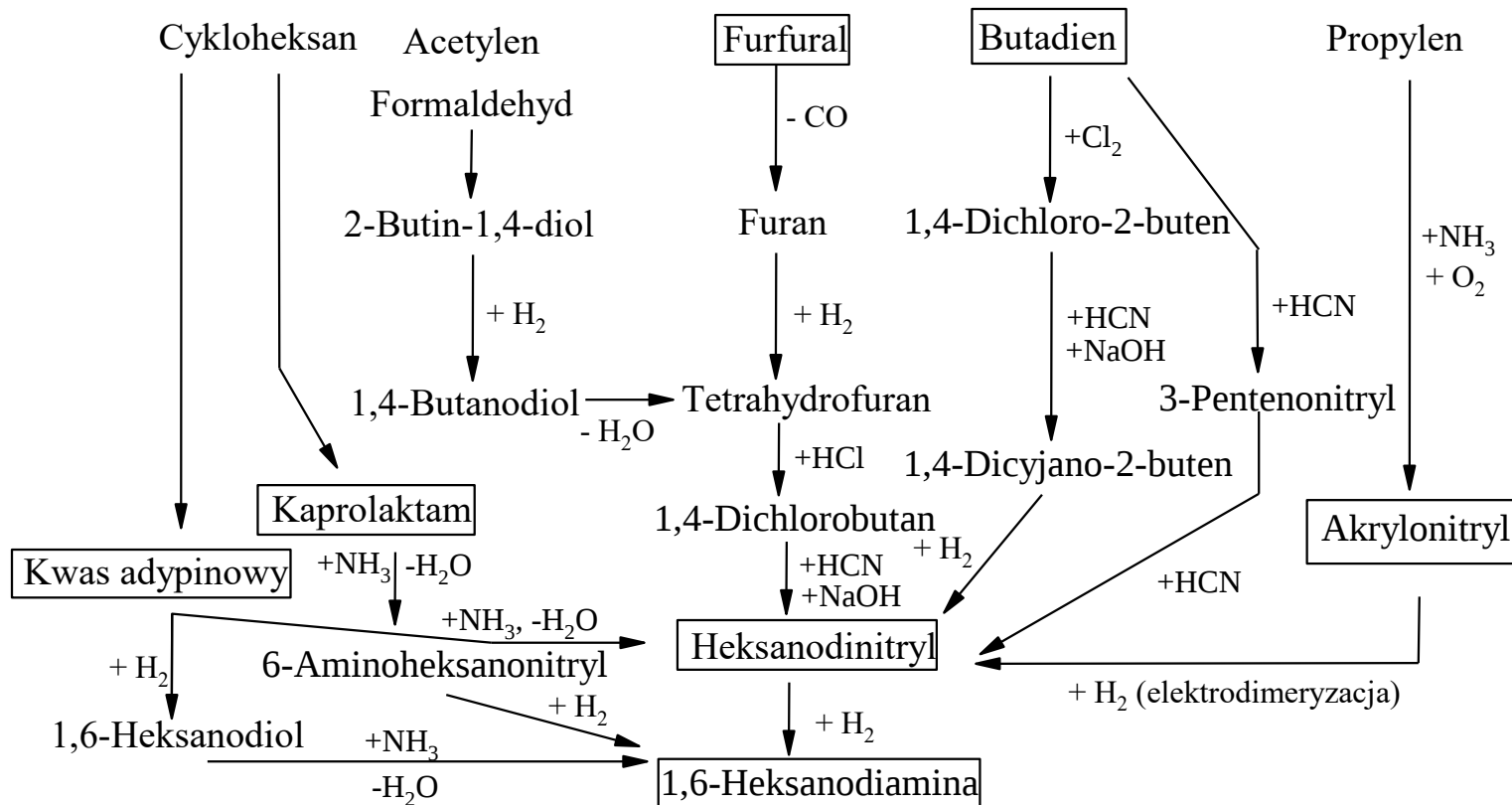
DIAMINY ALIFATYCZNE I AROMATYCZNE

DIAMINY

HEKSAMETYLENODIAMINA (HMDA)

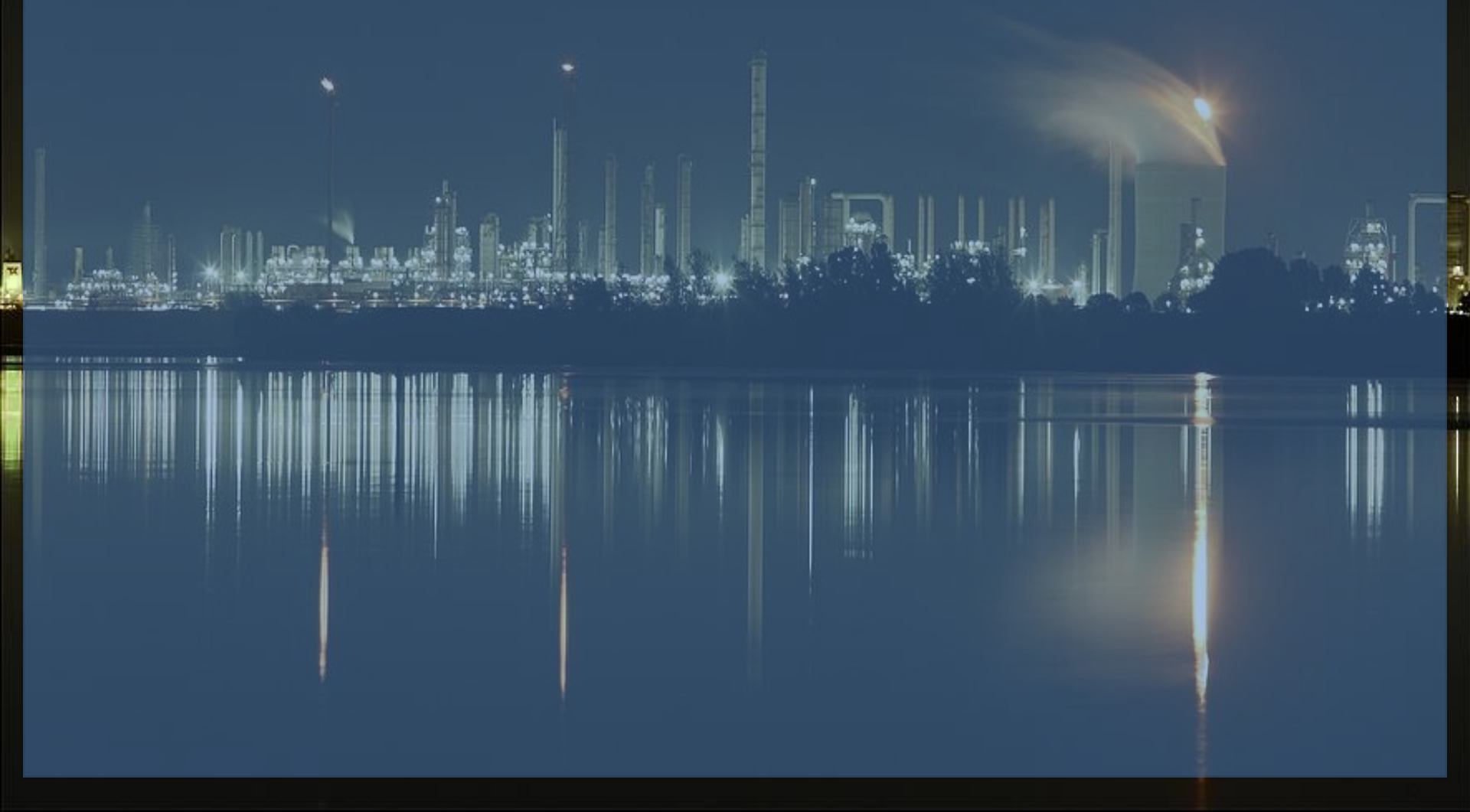
Heksametylenodiamina (1,6-heksanodiamina) jest substancją o temperaturze topnienia 42°C (temperatura wrzenia – 205°C) o charakterystycznym zapachu piperydyny, rozpuszczalną w wodzie, słabo rozpuszczalną w alkoholu, benzenie.

Podstawowe drogi otrzymywania heksametylenodiaminy

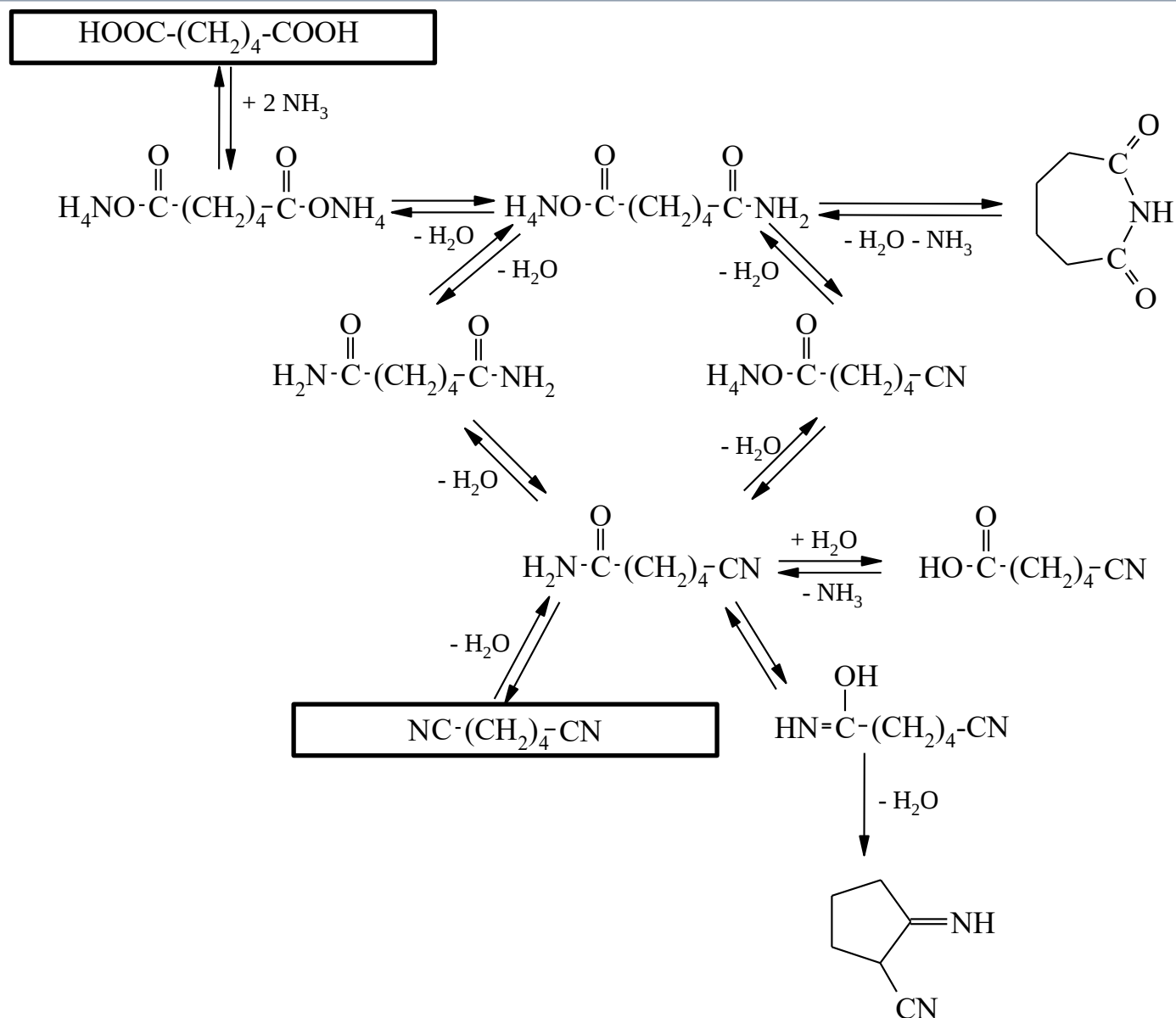


METODY OTRZYMYWANIA ADYPONITRYLU

Adyponitryl jest cieczą o temperaturze wrzenia 295°C ($d^{20}=0,965$)



Z kwasu adypinowego

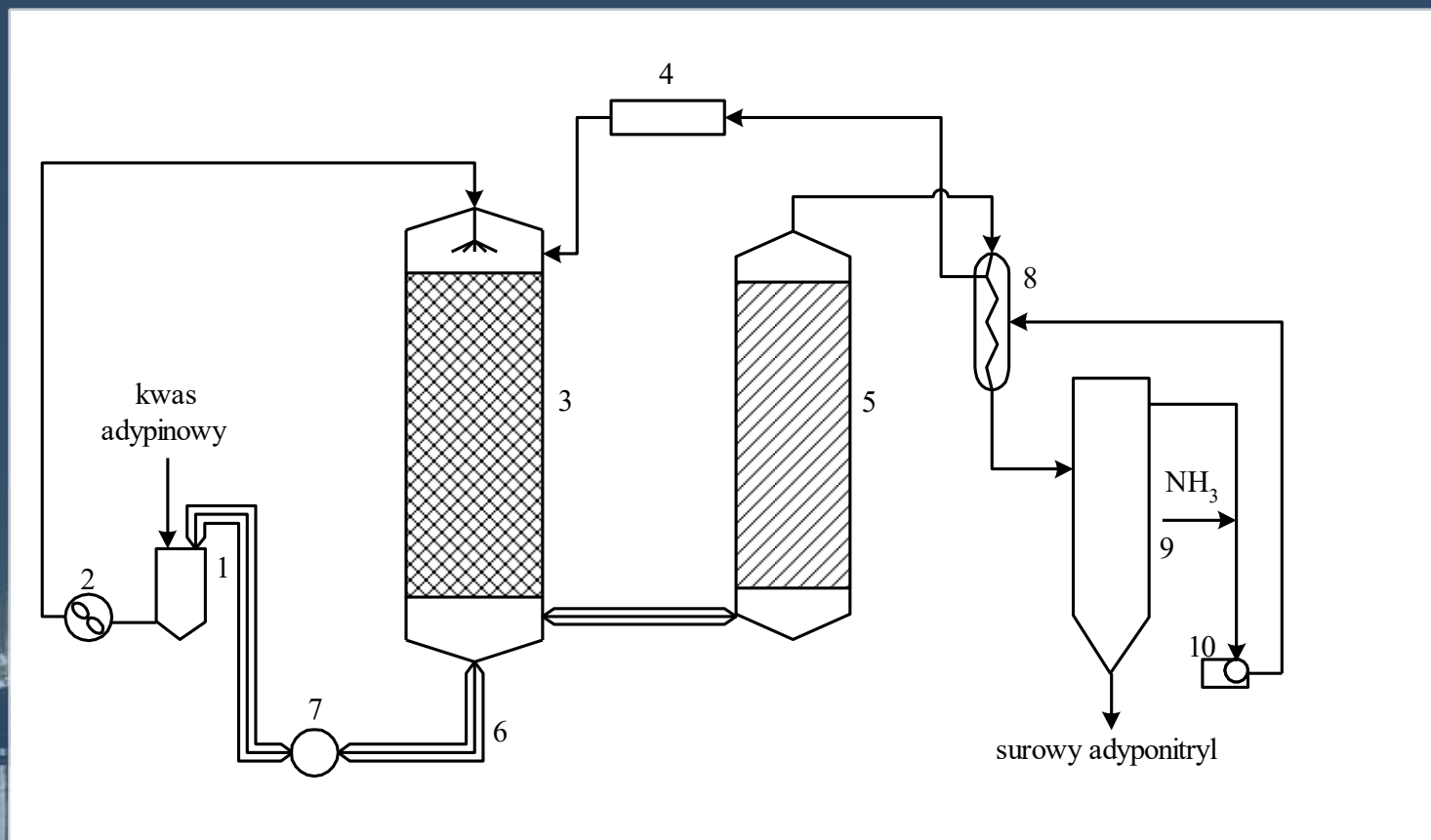


Przykładowe warunki procesu:

- ☐ faza ciekła
- ☐ katalizator - kwas fosforowy lub jego sole,
- ☐ temperatura - 220-300°C,
- ☐ nadmiar amoniaku (do 8 moli na mol kwasu adypinowego)
- ☐ reaktor adiabatyczny,
- ☐ czas kontaktu z katalizatorem – ok. 6 s.
- ☐ wydajność adyponitrylu ok. 80%.

Produkty uboczne:

- ✓ związane z rozkładem kwasu adypinowego: cyklopentanon, kwas maleinowy oraz bezwodnik kwasu adypinowego.
- ✓ substancje polimeryczne, smoły dezaktywujące katalizator heterogeniczny stosowany w procesie w fazie gazowej
- ✓ izomeryzacja adyponitrylu do 1-amino-2-cyjanocyklopentenu, będącego w równowadze tautomerycznej z 2-cyjanocyklopentanoiminą.

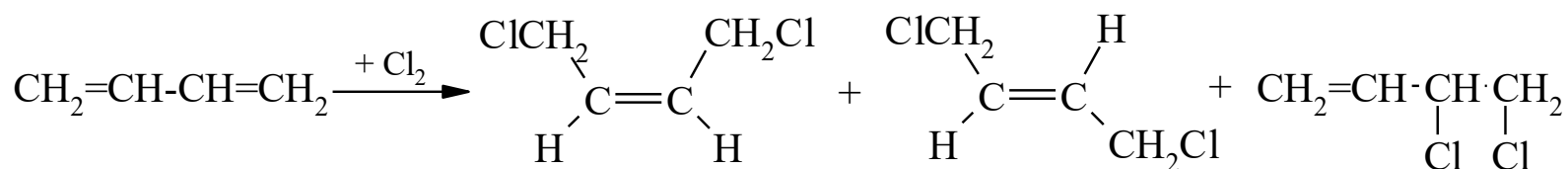


Schemat otrzymywania adyponitrylu według technologii Toyo Koatsu Industries Inc.
 1 – topielnik, 2 – pompa, 3 – kolumna rozpylająco-odparowująca, 4 – wymiennik ciepła, 5 – reaktor, 6 – wymiennik ciepła typu rura w rurze, 7 – pompa, 8 – wymiennik ciepła, 9 – wieża kondensator-separator, 10 – dmuchawa

Z butadienu (*Du Pont*)

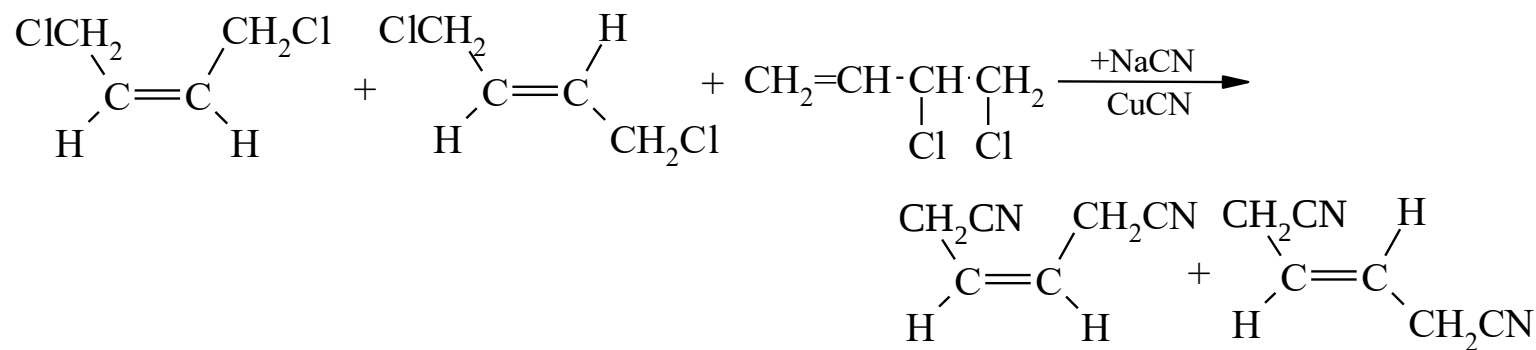
Wariant I – poprzez dichlorobuteny (metoda starsza)

- ❑ bez udziału katalizatora w fazie gazowej,
- ❑ temperatura 150-300°C
- ❑ ciśnienie atmosferyczne.

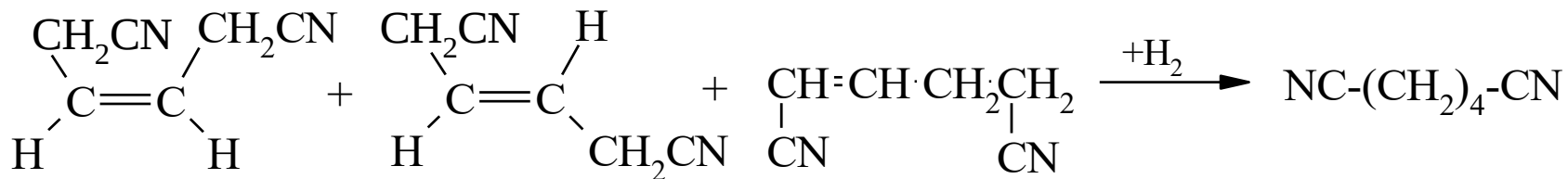


Selektywność procesu - ok. 96%.

Produkty uboczne - wyżej schlorowane pochodne oraz produkty oligomeryzacji butadienu.



Selektywność II etapu ok. 95%.



Faza ciekła

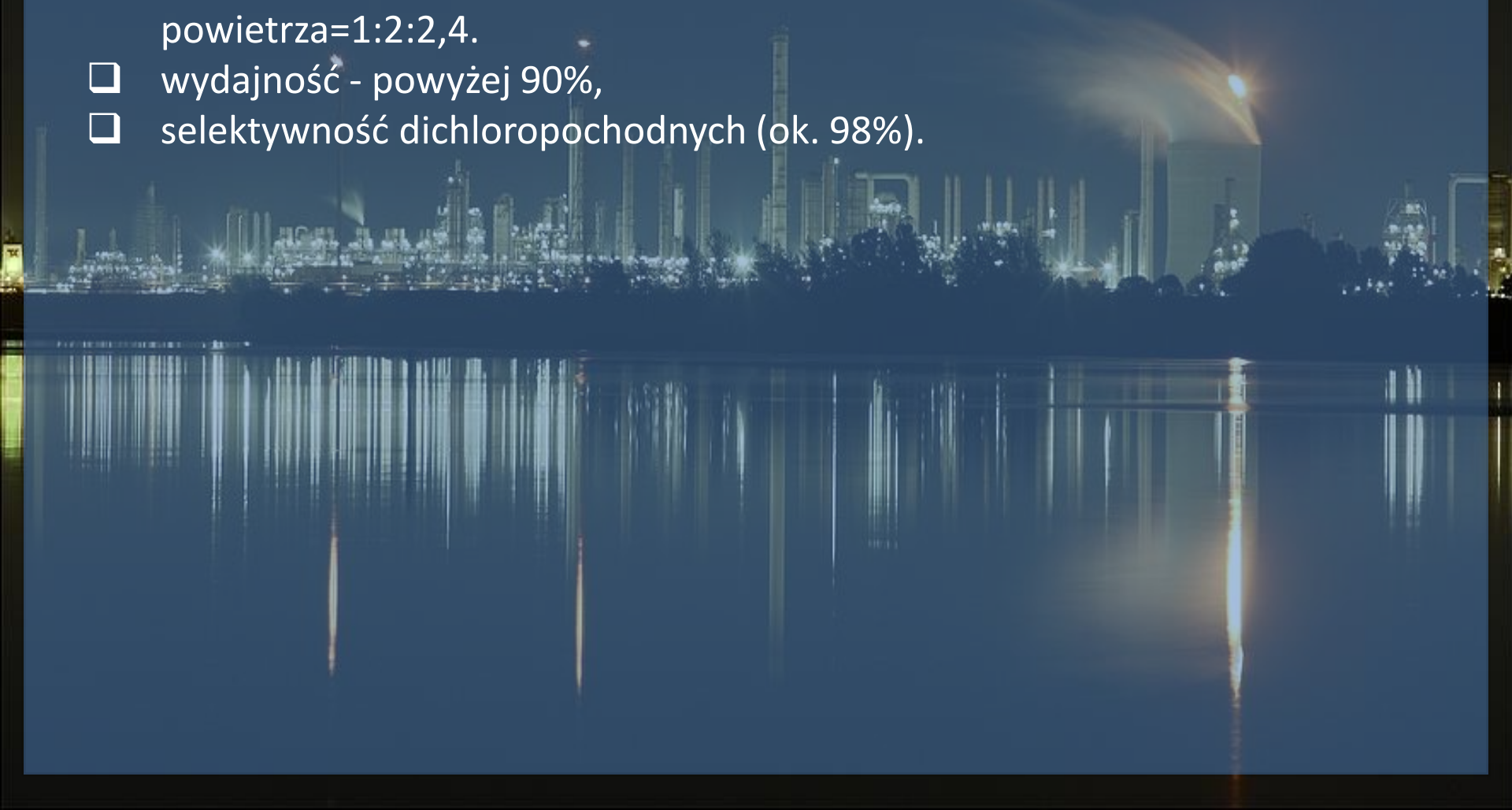
- ☐ temperatura - 25-150°C,
- ☐ ciśnienie - do 0,4 MPa,
- ☐ katalizator platynowy lub związki rodu,

Faza gazowa

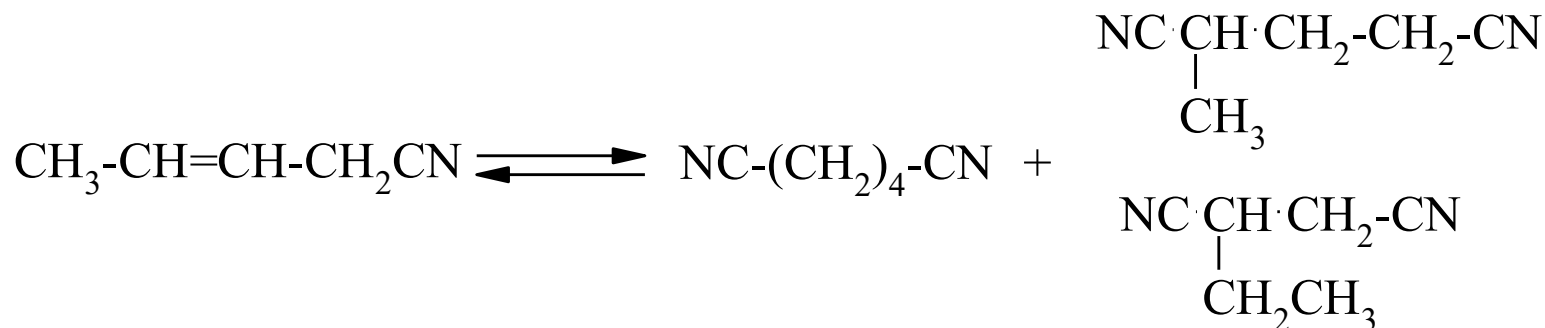
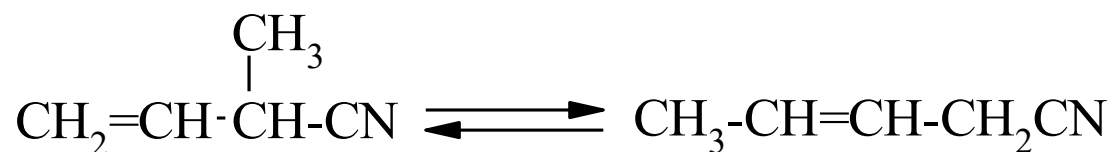
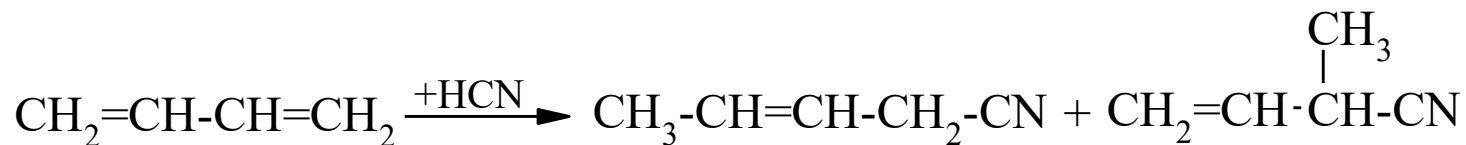
- ☐ temperatura – 220-230°C,
- ☐ ciśnienie - nieznaczne nadciśnienie wodoru (0,1-0,5 MPa),
- ☐ katalizator palladowy
- ☐ Wydajność 95-97%.

Wariant II - Oksychlorowanie butadienu

- ❑ temperatura - 240-250°C.
- ❑ stosunek objętościowy substratów: butadienu, chlorowodoru i powietrza=1:2:2,4.
- ❑ wydajność - powyżej 90%,
- ❑ selektywność dichloropochodnych (ok. 98%).



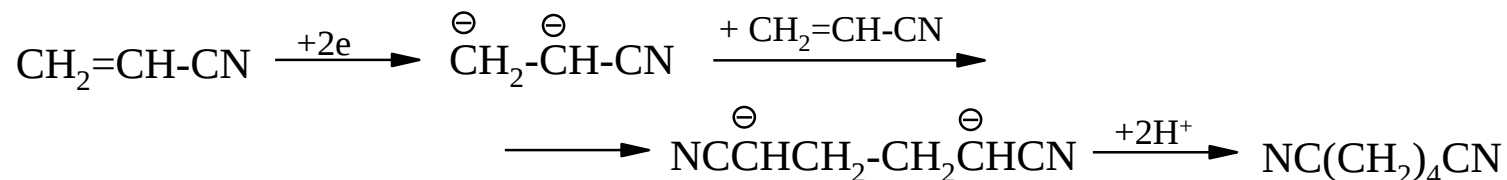
Wariant III - Bezpośrednie hydrocyjanowanie butadienu



- temperatura poniżej 150°C,
- katalizator - kompleksy niklu(0) z triarylofosfinami w środowisku tetrahydrofuranu.

Z akrylonitrylu (Monsanto i Asashi)

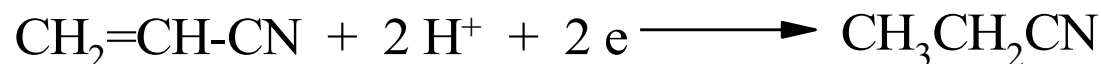
Na katodzie:



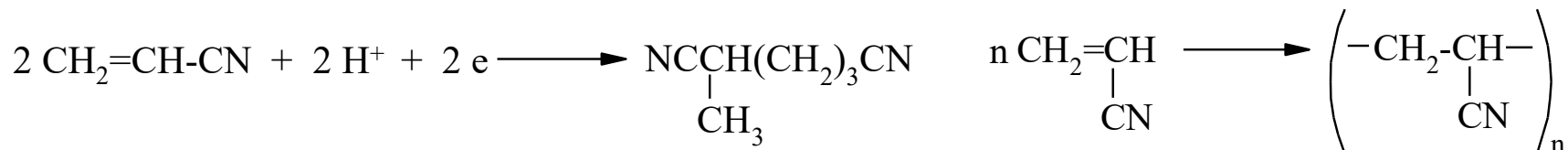
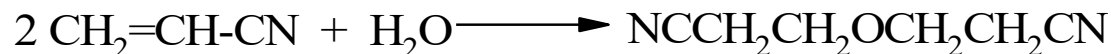
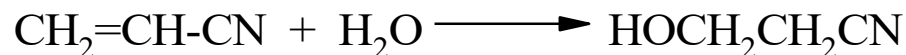
Na anodzie:



Główny produkt uboczny:



inne reakcje uboczne:



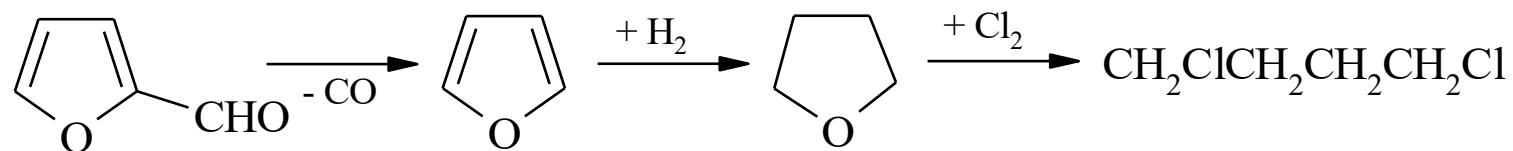
Warunki procesu:

- ❑ Elektrohydrodimeryzacja w obecności czwartorzędowej soli amoniowej (tzw. *sol* *McKee* – np. tosylian tetraalkiloamoniowy), zwiększającej przewodnictwo środowiska i rozpuszczalność akrylonitrylu oraz ochraniającej elektrodę przed ubocznym uwodornieniem akrylonitrylu do propionitrylu.
- ❑ Anoda - elektroda ołowiana; w przestrzeni anodowej rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego.
- ❑ Katoda ze stopu ołowiowo-srebrowego; przestrzeń katodowa w procesie *Monsanto* zawiera 30% wodny roztwór akrylonitrylu, uzyskiwany przez dodatek soli amoniowej kwasu *p*-toluenosulfonowego.
- ❑ Temperatura - 0-20°C.
- ❑ Wydajność adyponitrylu - 90-95%.

W nowszych procesach nie stosuje się przegród mechanicznych pomiędzy przestrzenią katodową a anodową.

W procesach bezmembranowych katoda najczęściej wykonana jest z kadmu, a anoda z żelaza.

Z furfuralu

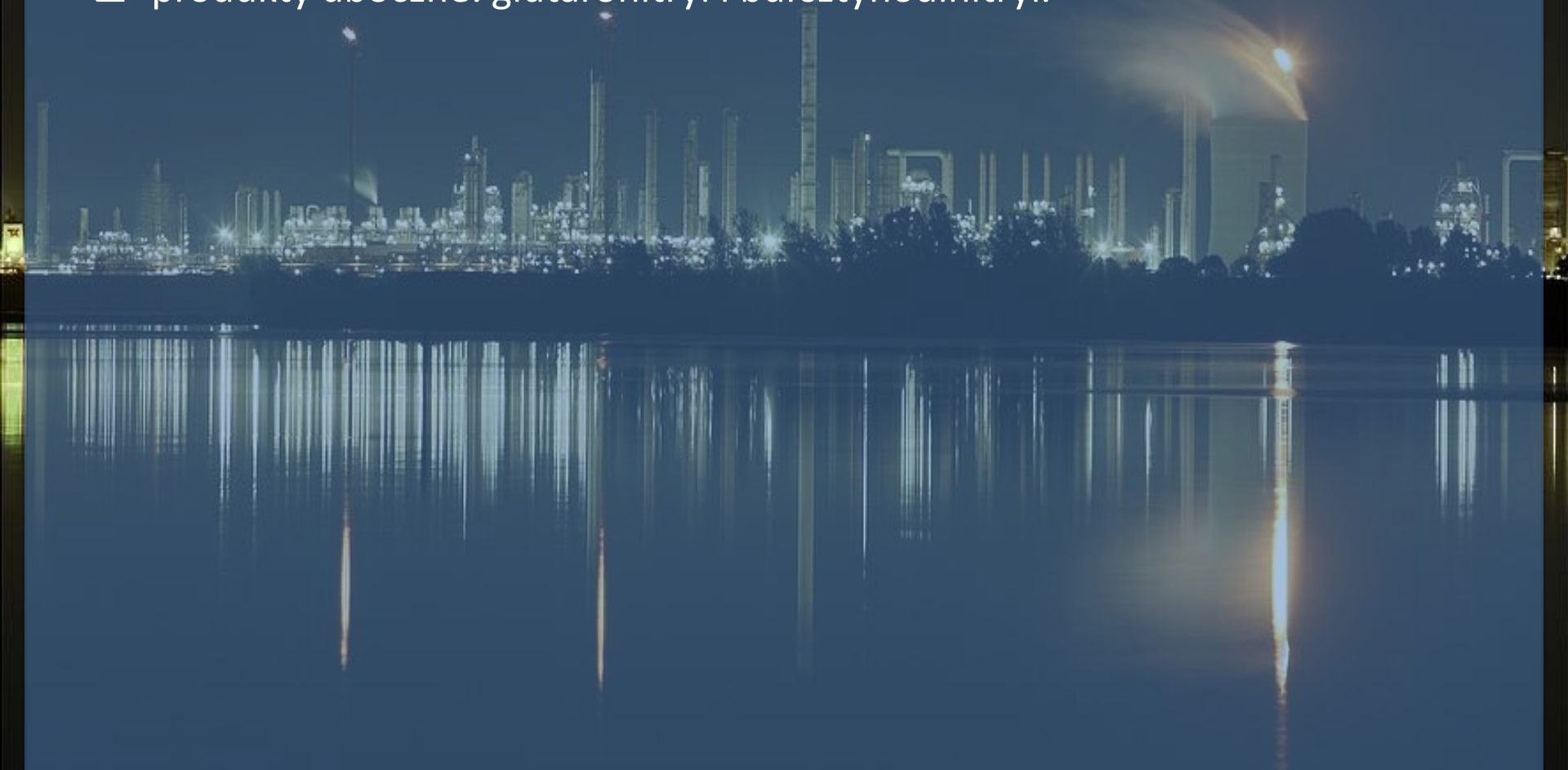


Następnie konwersja do adyponitrylu w reakcji z cyjankami

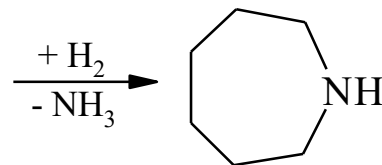
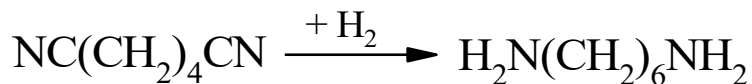
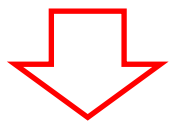
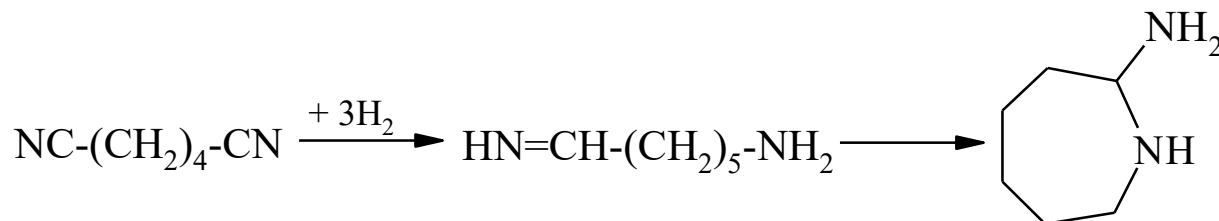
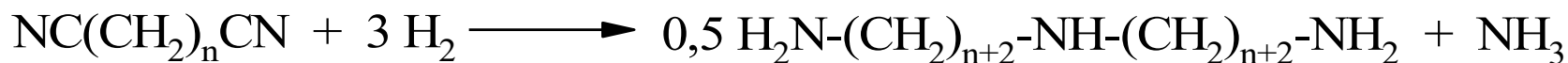
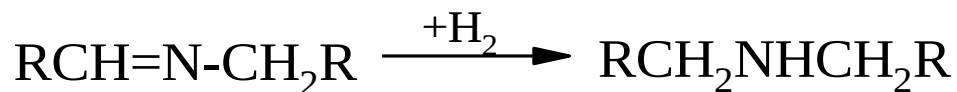
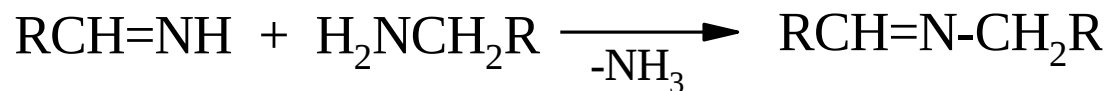
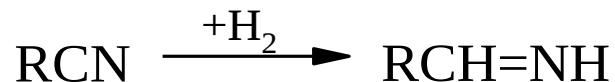
Wydajność adyponitrylu ok. 75%.

Utleniająca amonoliza cykloheksanu

- ❑ temperatura - 350-550°C,
- ❑ katalizatory - mieszane tlenki Sb i Sn, Sb i Ti, MoO_3 , $\text{Mo}(\text{PO}_4)_3$.
- ❑ produkty uboczne: glutaronitryl i bursztynodinitryl.



Uwodornienie adyponitrylu do 1,6-heksametylenodiaminy



Warunki procesu:

Wariant I - przy nadmiarze amoniaku

- ☐ faza ciekła,
- ☐ katalizator - Co-Cu
- ☐ temperatura - 100-135°C,
- ☐ ciśnienie - 60-65 MPa

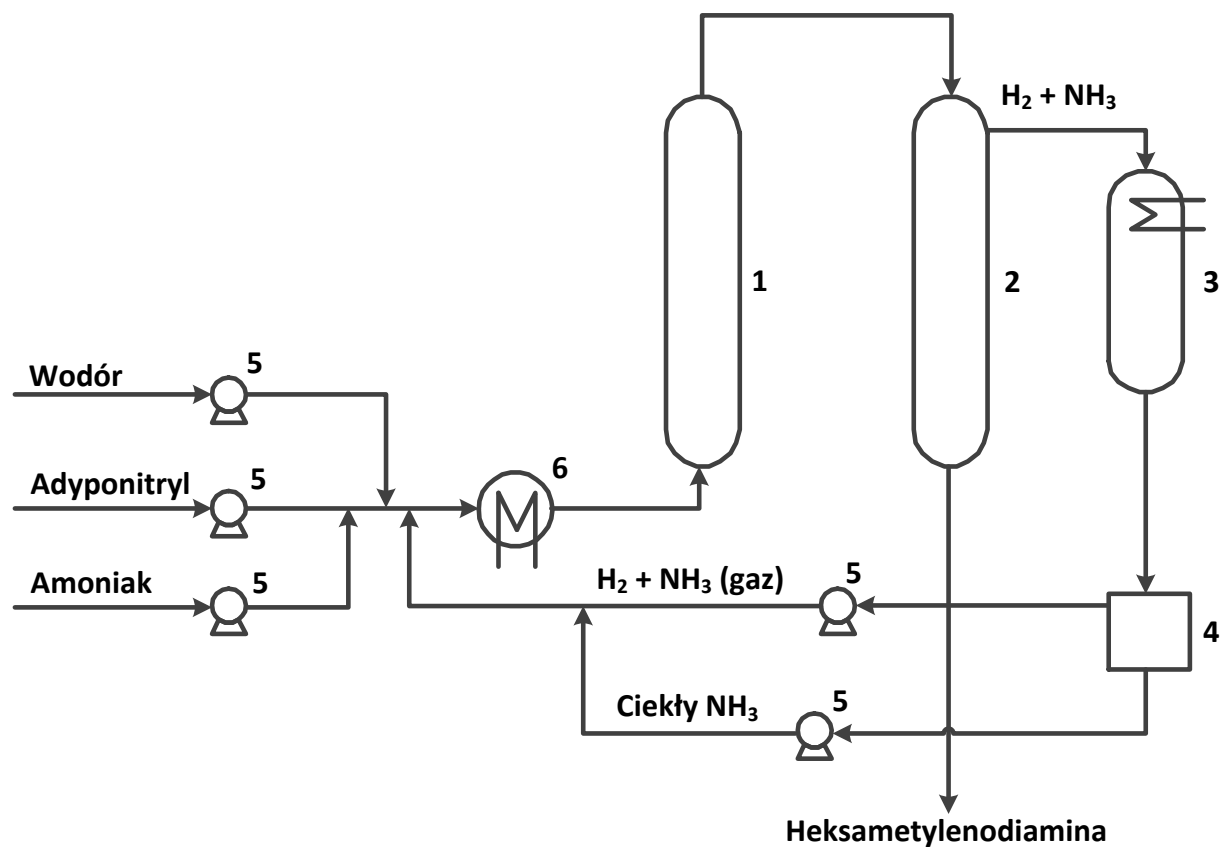
lub

- ☐ katalizator żelazowy
- ☐ temperatura - 100-180°C,
- ☐ ciśnienie - 30-35 MPa,

- ☐ wydajność - 92-99%.
- ☐ produkt oczyszcza się przez rektyfikację lub krystalizację.

Wariant II - uwodornienie bez obecności amoniaku

- ☐ w środowisku wodorotlenku sodu, potasu lub czwartorzędowych zasad amoniowych
- ☐ katalizator - nikiel Raney'a,
- ☐ temperatura - 75°C,
- ☐ ciśnienie wodoru - 3 MPa,
- ☐ selektywność - 95%.

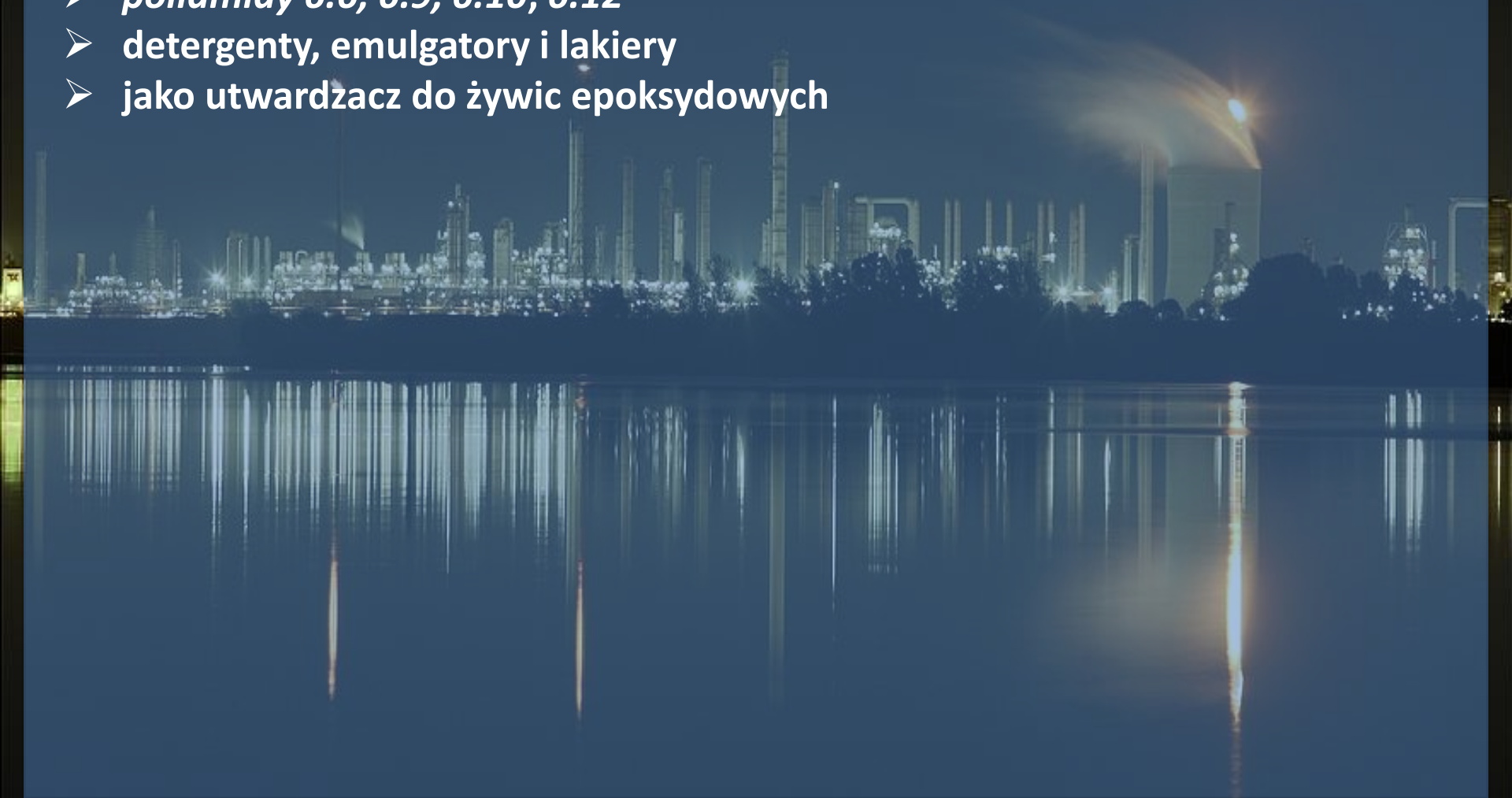


Uproszczony schemat instalacji uwodornienia adyponitrylu.

1 – reaktor rurowy, 2 – separator „gorący”, 3 – kondensator, 4 – separator, 5 – pompy, 6 – wymiennik ciepła.

ZASTOSOWANIE HEKSAMETYLENODIAMINY

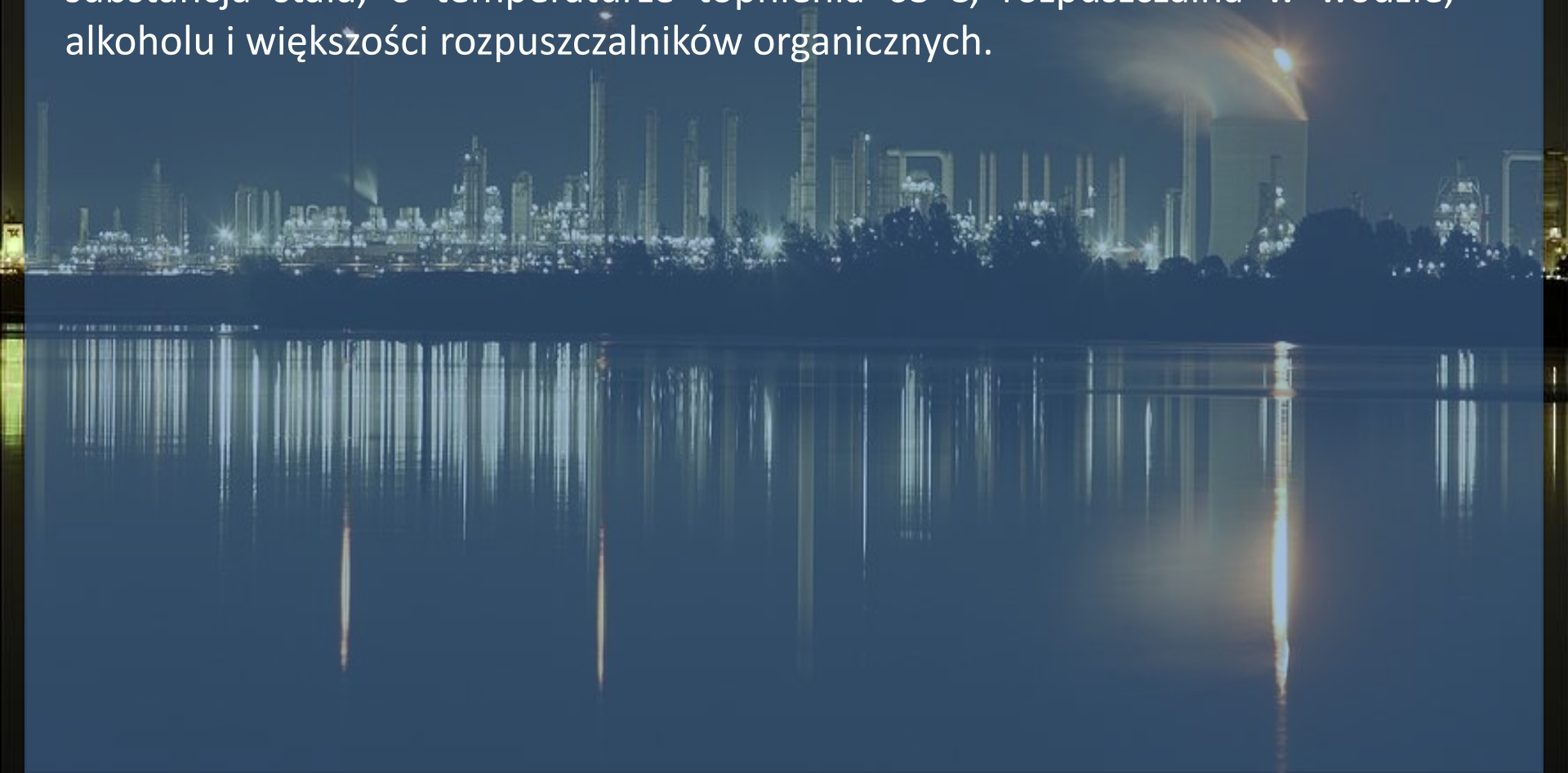
- *poliamidy 6.6, 6.9, 6.10, 6.12*
- detergenty, emulgatory i lakiery
- jako utwardzacz do żywic epoksydowych



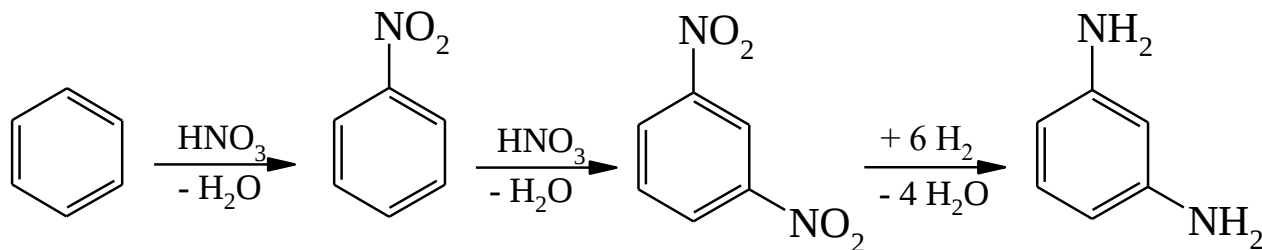
DIAMINY AROMATYCZNE

m-FENYLENODIAMINA

substancja stała, o temperaturze topnienia 63°C, rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i większości rozpuszczalników organicznych.



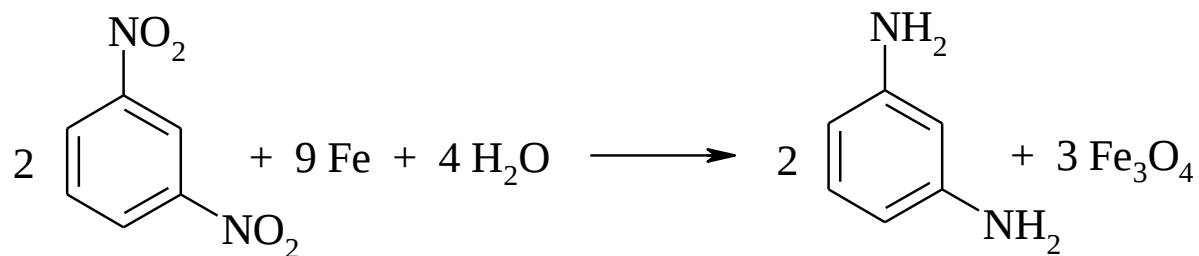
Synteza *m*-fenylenodiaminy



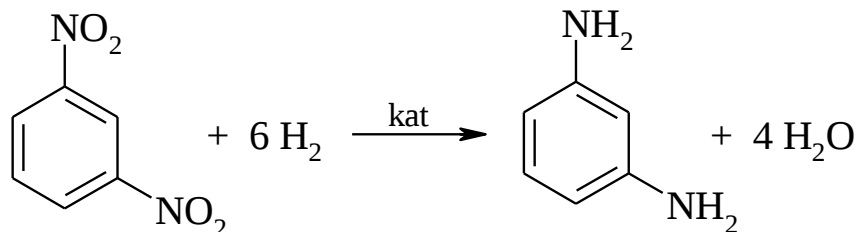
Możliwe warianty redukcji *m*-dinitrobenzenu

Wariant klasyczny:

□ przy pomocy opiłków żelaza w środowisku słabo kwaśnym, w obecności HCl (metoda *Bechampa*),

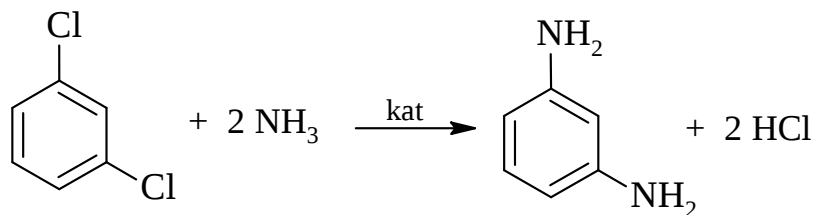


- ❑ wodorem, najczęściej w obecności katalizatora miedziowego lub siarczków niklu, molibdenu



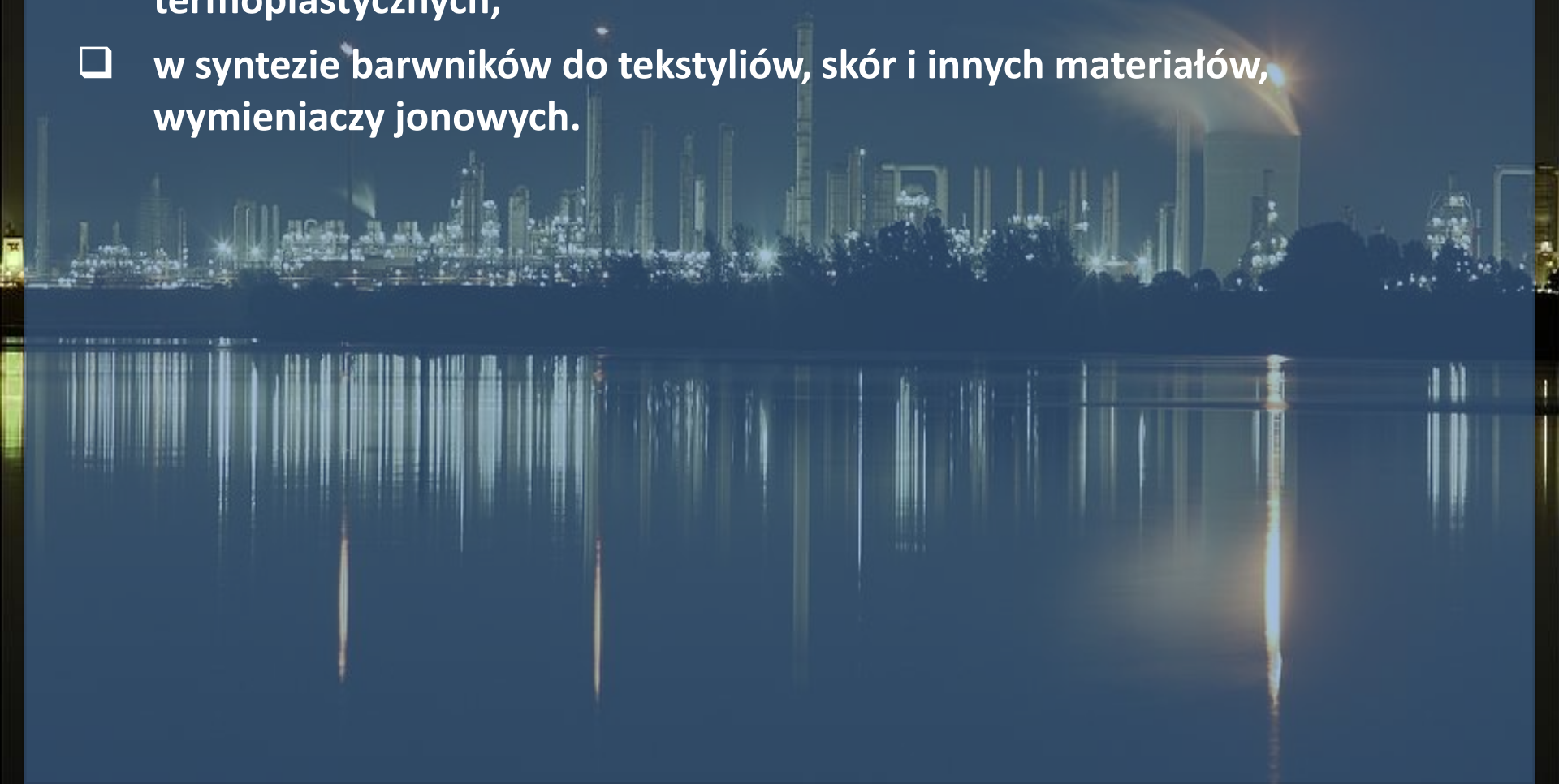
- ❑ elektrochemiczna redukcja w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym roztworze kwasów mineralnych (np. HCl , H_2SO_4), a także niektórych kwasów organicznych, przy użyciu katod ołowianych, niklowych, miedziowych, rtęciowych lub grafitowych.

Możliwe wytwarzanie *m*-fenylenodiaminy w wyniku amonolizy *m*-dichlorobenzenu na katalizatorze miedziowym.



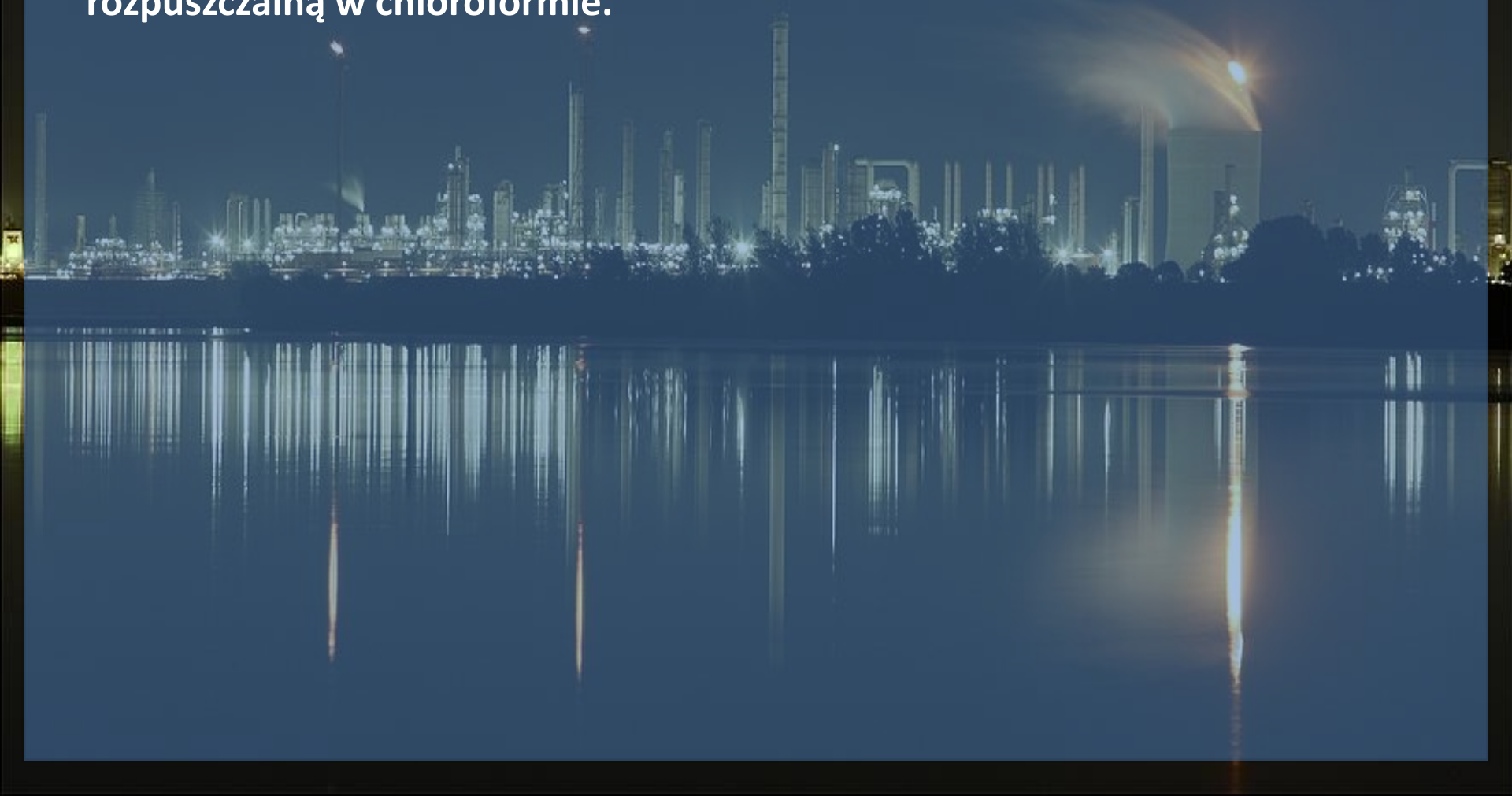
Zastosowanie *m*-fenylenodiaminy:

- ❑ **do produkcji włókien aramidowych,**
- ❑ jako związek pośredni w syntezie polimerów konstrukcyjnych i termoplastycznych,
- ❑ w syntezie barwników do tekstyliów, skór i innych materiałów, wymiennaczy jonowych.

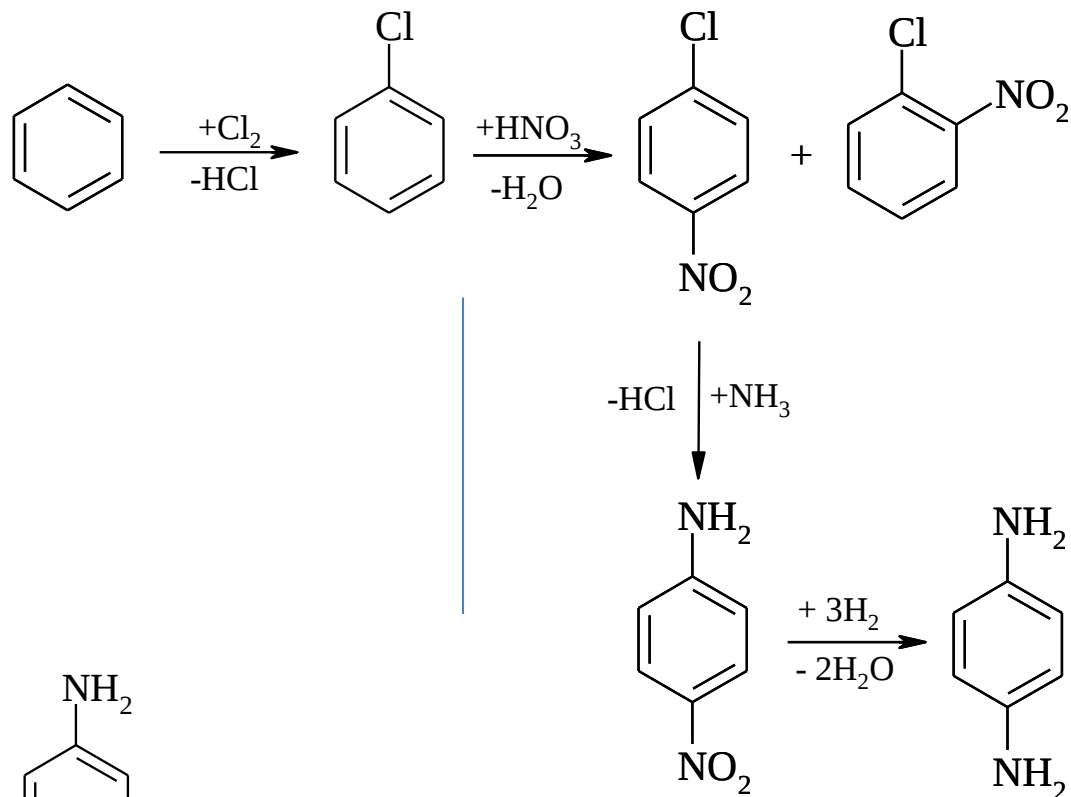


p-FENYLENODIAMINA

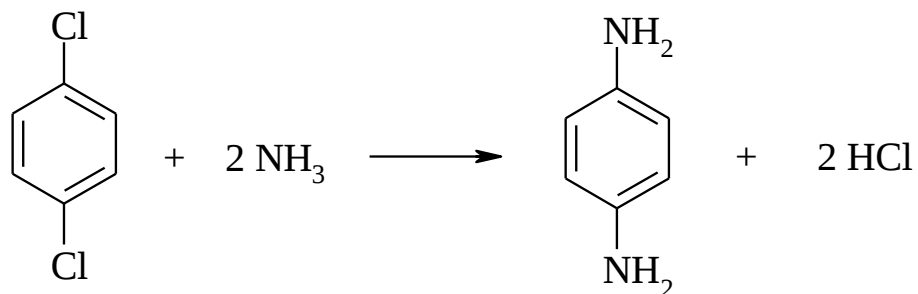
substancja stała o temperaturze krzepnięcia 140°C, o lekkim zapachu aromatycznym, rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze, słabo zaś rozpuszczalną w chloroformie.



Możliwe drogi



lub



☐ katalizator – miedziowy

☐ temperatura - 200°C

Zastosowanie *p*-fenylenodiaminy:

- ❑ **do produkcji włókien aramidowych.**
- ❑ jako środek sieciujący dla wysokotemperaturowych kompozytów,
- ❑ przy produkcji farb do włosów,
- ❑ powłok uretanowych,
- ❑ kauczuków syntetycznych
- ❑ pigmentów i barwników dla przemysłu tekstylnego.