

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123031

Int. Cl. C 07 c 69/44 Kl. 120-11
C 07 c 121/14
C 07 c 121/26

Patentsøknad nr. 163.782 Inngitt 5.VII.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 20.IX.1971

Prioritet begjært fra: 7.VII.1965 Storbritannia,
nr. 28801/65

U.C.B. (Union Chimique-Chemische Bedrijven), S.A.,
4, Chaussée de Charleroi, Saint-Gilles-lez-Bruxelles, Belgia.

Oppfinnere: Cyrille Van Eygen, 8, Avenue Delleur, Boitsfort,
og
Antonin Hendrickx, 33, Avenue des Dix-Arpents,
Bruxelles, Belgia.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylforbindelser.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylforbindelser, spesielt for fremstilling av adiponitril fra acrylnitril.

Der finnes flere typer prosesser for hydrodimerisering av acrylnitril til adiponitril, hvor der enten anvendes direkte elektrolyse eller et amalgam av et reduserende metall, et findelt reduserende metall eller et metallorganisk kompleks. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen hører til den annen kategori.

En fremgangsmåte ved hydrodimerisering av acrylnitril hvor det ble anvendt natriumamalgam, ble publisert i 1949 (O. BAYER, Angew.Chem. 81, (1949), 238). Imidlertid var utbyttet av adiponitril, beregnet på den anvendte mengde acrylnitril, bare 5 %. Magnesiumamalgam i nærvær av en metanolisk oppløsning har også vært foreslått

123031

2

(U.S. patentskrift nr. 2.439.308) men det angitte utbyttet av adiponitril, beregnet på den anvendte mengde acrylnitril, var også i det tilfelle ubetydelig. Senere (KNUNYANTS og VYAZANKIN, Doklady Akad. Nauk. SSR, 113 (1957), 112 - 115) er dette utbyttet bragt opp til mer enn 60 % ved at man behandler en 20 %-ig oppløsning av acrylnitril i saltsyre med kaliumamalgam.

Det har også vært foreslått visse forbedringer av KNUNYANT's metode (loc.cit.). Således er det foreslått å anvende minst 0,5 mol $^{\circ}$ alkalimetall eller jordalkalimetall pr. mol acrylnitril (kanadisk patentskrift nr. 649.789, hvor utbyttet er minst 85 %, beregnet på den forbrukte mengde acrylnitril), og å anvende et polymerisasjons-hindrende middel, et salt av et overgangsmetall og aceton (britisk patentskrift nr. 923.250, som angir et utbytte på opptil 75 %, beregnet på den anvendte mengde acrylnitril) og å tilsette diverse metallsalter for å øke forholdet adiponitril-propionitril (belgisk patentskrift nr. 644.877).

Ingen av disse publikasjoner angir noe om utbyttet av adiponitril beregnet på den forbrukte mengde alkalimetall eller jordalkalimetall.

Nu er det en kjennsgjerning at hydrodimeriseringen av acrylnitril i et surt vandig medium medfører betydelige sekundærreaksjoner, spesielt frigjøring av hydrogen ved omsetning av det reduserende metall med den i reaksjonsmediet tilstedeværende syre og reduksjon av acrylnitril til propionitril.

I prosessene som er beskrevet i de ovennevnte publikasjoner, er den første av disse reaksjoner av et så betydelig omfang at under de gunstigste reaksjonsbetingelser går maksimalt 30 % av det reduserende metall med til den ønskede hydrodimerisering av acrylnitril til adiponitril, dvs. mer enn 70 % av metallet forbrukes under utvikling av hydrogen. Da alkalimetall- eller jordalkalimetall-amalgamet fremstilles ved elektrolyse, må prisen på den elektriske energi som er nødvendig, taes i betraktning og også omkostningene som er nødvendige for å dekke det lave utbytte beregnet på forbruket av det reduserende metall. Således er utbyttet av adiponitril ved den nevnte fremgangsmåte høyst 30 % beregnet på den elektriske energi som forbrukes ved fremstilling av amalgamet. I den følgende beskrivelse er uttrykket "energivirkningsgrad" anvendt for å gi uttrykk for dette.

Den annen av de nevnte sekundærreaksjoner, nemlig reduksjonen av acrylnitril til propionitril, er også av betydning. I og med at adiponitril er det ønskede produkt, må der finnes frem til drifts-

betingelser som gir det høyest mulige forhold adiponitril/propionitril.

Som det vil gå frem av det nedenstående, forbedrer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen energivirkningsgraden ved hydrodimerisering av acrylnitril til adiponitril samtidig som den gir utmerkede utbytter av adiponitril beregnet på acrylnitril, samt et høyt forhold adiponitril/propionitril.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det således en fremgangsmåte ved hydrodimerisering av en acrylforbindelse valgt blant acrylnitril, methacrylnitril og lavere alkylestere av acryl- og methacrylsyrer, ved hvilken et alkalimetall- eller jordalkalimetall-amalgam bringes i kontakt med en væskeblanding inneholdende acrylforbindelsen og eventuelt vann, i nærvær av syre, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at det anvendes en væskeblanding som dessuten inneholder minst ett carboxylsyreamid, sulfonsyreamid eller et uorganisk amid, og at syrekonsentrasjonen under reaksjonen holdes mellom 0,1 og 10 milliekvivalenter pr. liter reaksjonsblanding.

På grunn av adiponitrilets store kommersielle betydning skal den foreliggende oppfinnelse beskrives spesielt for det tilfelle hvor acrylnitril hydrodimeriseres til adiponitril.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er utbyttet av adiponitril, beregnet på den forbrukte mengde acrylnitril, minst 65 % og kan være så høyt som 90 %, mens utbyttet av adiponitril beregnet på forbrukt mengde alkalimetall eller jordalkalimetall (energivirkningsgraden) er minst 60 % og kan overskride 90 %. Den mengde metall som forbrukes under dannelsen av gassformig hydrogen, er alltid mindre enn 10 % og ofte null. Så vidt vites har slike energivirkningsgrader ikke tidligere vært oppnådd i hydrodimeriseringsprosesser hvor adiponitril-kilden utelukkende er acrylnitril, hvilket er årsaken til det tekniske fremskritt fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innebærer og den økonomiske interesse som knytter seg til denne. Dessuten er forholdet adiponitril/propionitril meget gunstig og ligger mellom 20:1 og 50:1 og kan sogar nå opp i og overskride 100:1.

I den følgende beskrivelse menes der med uttrykkene "reaksjonsblanding" eller "blanding" reaksjonsmediet uten alkalimetall- eller jordalkalimetall-amalgamet.

Med uttrykket alkalimetall- eller jordalkalimetall-amalgamet menes der et kvikksølvamalgam av et metall av gruppene Ia og IIa i

123031

4

det periodiske system. Det metall som foretrekkes, er kalium. Konsentrasjonen av alkalimetall eller jordalkalimetall i amalgamet er ikke av den største betydning og kan variere fra 0,01 til 0,5 vekt%, ennskjønt det prinsipielt også er mulig å arbeide utenfor disse grenser. Ved anvendelse av en konsentrasjon lavere enn 0,01 % må der imidlertid anvendes meget store mengder kvikksølv, mens det for tiden er vanskelig å fremstille industrielt amalgamer inneholdende mer enn 0,5 vekt% amalgamert metall.

Molforholdet kalium/acrylnitril bestemmes av den ønskede grad av omsetning av acrylnitrilet. Da fremstilling av propionitril pr. mol omsatt acrylnitril krever dobbelt så meget kalium som der dannes adiponitril, kan det være nødvendig for å oppnå høy omsetning, f.eks. av størrelsesordenen 90 % og mer, og i tilfeller hvor dannelse av en liten mengde propionitril kan tolereres, og anvende et molforhold kalium:acrylnitril som er høyere enn 1. For å beholde en god energivirkningsgrad er det imidlertid ønskelig ikke å overskride forholdet 1,5 og fortrinnsvis heller ikke forholdet 1,1.

I henhold til oppfinnelsen anvendes der minst ett amid, således at reaksjonsblandingen under reaksjonsbetingelsene er væskeformig. Det foretrekkes å anvende amider av carboxylsyrer, hvis nitrogenatom kan være substituert eller usubstituert, f.eks. formamid, N,N-dimethylformamid, acetamid, N,N-dimethylacetamid eller propionamid. Sulfonamider, såsom p-toluen-sulfonamid, og amider av uorganiske syrer, f.eks. hexamethylfosforamid, kan også anvendes. Det foretrukne amid er formamid, som er en billig og lettanskaffelig forbindelse. Amidet anvendes i en mengde av fra 10 til 95 vekt %, fortrinnsvis i en mengde av fra 20 til 90 vekt %, av reaksjonsblandingen. Istedenfor et amid kan der anvendes en blanding av to eller flere amider. Oppløseligheten av amidene i blandingen kan forbedres ved tilsetning av hjelpeoppløsningsmidler såsom dioxan.

Den uorganiske eller organiske syre kan anvendes enten i ren tilstand eller i oppløsning. Den mengde som anvendes, er ofte stökiometrisk ekvivalent med den mengde alkalimetall eller jordalkalimetall som forbrukes i reaksjonen. For å unngå frigjøring av hydrogen, hvilket ville nedsette energivirkningsgraden, vil syrekonsentrasjonen i reaksjonsblandingen være mellom 0,1 og 100 mekv. (mekv. = milliekvivalent) pr. liter. Når syreinnholdet er mindre enn 0,1 mekv/liter, öker risikoen for sekundærreaksjoner, såsom polymerisering av acrylnitril og diverse cyanoetyleringsreaksjoner, mens det ved anvendelse

av et syreinnhold som er høyere enn den øvre grense, frigjøres en temmelig stor mengde hydrogen.

Når man arbeider innenfor de ovenfor angitte grenser, dannes der bare små mengder høytkokende produkter (cyanoethylerings- og polymerisasjonsprodukter). Videre er den mengde hydrogen som frigjøres, mindre enn 10 % (i mol pr. ekvivalent forbrukt alkalimetall eller jordalkalimetall) og er som oftest null.

Det er også mulig å anvende en uorganisk syre, såsom saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, fosforsyre, fluorsyre eller bromsyre eller en mono- eller polycarboxylsyre såsom maursyre, eddiksyre, propionsyre, oxalsyre eller vinsyre.

Acrylnitrilkonsentrasjonen i reaksjonsblandingen er mellom 1 og 80 vekt%, fortrinnsvis mellom 5 og 60 vekt %. I den kontinuerlige prosess kan konsentrasjonen av acrylnitril holdes så lav som 5 % under hele reaksjonsforløpet.

En viss mengde vann kan være tilstede i reaksjonsblandingen idet vannkonsentrasjonen er fra 0 til 10 vekt %.

Det tekniske acrylnitril som anvendes ved hydrodimeriseringsreaksjonen i henhold til oppfinnelsen, er et produkt som inneholder et polymerisasjonshindrende middel for å sikre lagringsstabiliteten. Den mengde stabiliseringsmiddel som er tilsatt produktet, er tilstrekkelig stor til å forhindre dannelse av polymere under driftsbetingelsene. Imidlertid kan der tilsettes en ytterligere mengde polymerisasjonshindrende middel til acrylnitrilet, f.eks. hydrokinon eller dets methylether, p-tert.-butyl-catechol, α -aminoanthrakinon, fenothiazin og lignende. Slike ytterligere mengder polymerisasjonshindrende middel kan variere fra 0,01 til 1 vekt %, beregnet på acrylnitrilet. Det anvendte acrylnitril kan være et kommersielt produkt eller det kan inneholde acetonitril, hvilket ofte er tilfellet for det produkt som taes direkte ut fra en rensningssyklus i en acrylnitrilsynteseenhet hvor acrylnitrilet skilles fra propylen, luft og ammoniakk.

Under hydrodimeriseringen av acrylnitril er temperaturen fra 0 til 50° C, fortrinnsvis fra 10 til 30° C.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres diskontinuerlig, halvkontinuerlig eller helt kontinuerlig. Den byr på den fordel at hydrodimeriseringsproduktene lett kan isoleres og utvinnes ved hjelp av vanlige metoder, såsom ved destillasjon og ekstraksjon.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ikke begrenset til noe

123031

6

særskilt apparat. Det kan benyttes et hvilket som helst apparat som sikrer intim kontakt mellom amalgamet av det reduserende metall og reaksjonsblandingen.

I de følgende eksempler består den anvendte reaktor av et vertikalt rør som er fylt med Raschig-ringer og er omgitt av en kappe som tjener til termostatisk regulering av reaksjonsblandingen, hvilken sistnevnte resirkuleres kontinuerlig ved hjelp av en pumpe. Kvikksølv-amalgamet innføres på toppen av røret i form av små dråper, og brukt kvikksølv renner ut gjennom bunnen av reaktoren. Fyllmaterialet kan elimineres dersom et av reaksjonsproduktene utfelles i fast form under reaksjonen (f.eks. kaliumklorid, kaliumfosfat eller kaliumacetat). Den nøytraliserende syre innføres i en sirkulerende reaksjonsblanding ved hjelp av en utmålingspumpe.

Syre-konsentrasjonen sjekkes ved måling av potensialdifferansen mellom en glasselektrode som er neddykket i reaksjonsmediet, og en mettet kalomelelektrode. De målte millivolt omregnes til syrekonsentrasjoner (milliekvivalenter syre pr. liter reaksjonsblanding) ved hjelp av kalibreringskurve.

I de følgende eksempler, som er gitt i illustrasjonsøyemed, menes der med uttrykket "omsetning" forholdet mellom forbrukt reagens og anvendt reagens og med uttrykket "utbytte" forholdet mellom det erholdte produkt og den forbrukte mengde av det angjeldende reagens. Alle deler og prosentvise mengder er på vektbasis, dersom ikke annet er angitt.

Eksempel 1

11,84 kg kaliumamalgam inneholdende 17,08 g kalium (0,144 % kalium/amalgam) ledes gjennom det ovenfor beskrevne apparat, som inneholder en oppløsning bestående opprinnelig av 27,5 g acrylnitril (9,8 vekt%), 5,5 g eddiksyre, 27,5 g vann, 0,275 g hydrokinon og 220 g formamid. Temperaturen holdes ved 20° C. Samtidig med amalgamet tilsettes der en stökiometrisk ekvivalent mengde iseddik på en slik måte at syrekonsentrasjonen holdes på 7 mekv./liter under reaksjonen. Forsøket varer i 90 minutter.

De følgende resultater oppnåes:

Omsetning av acrylnitril	82,0 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	69,5 %

Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	68,0 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	12,4 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	26,0 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	5,5
Utviklet gassformig hydrogen	2,05 %

Eksempel 2

I dette eksempel er reaksjonsblandingens vanninnhold redusert.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 23,0 g acrylnitril (9,9 vekt%), 4,6 g iseddik, 1,5 g vann, 0,23 g hydrokinon og 205,5 g formamid anbringes i reaktoren. Deretter ledes der gjennom reaktoren 14,66 kg kaliumamalgam inneholdende 19,5 g kalium (0,113 % kalium/amalgam). Temperaturen holdes konstant ved 20° C, og en støkiometrisk ekvivalent mengde iseddik tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 10 mekv./liter.

Forsøket varte i 90 minutter. De følgende resultater oppnåes:

Omsetning av acrylnitril	91 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	76,0 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	60,2 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	20,3 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	32,0 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	3,7
Utviklet gassformig hydrogen	3,3 %

Eksempel 3

I dette eksempel utføres forsøket i fravær av vann, og innholdet av acrylnitril i reaksjonsblandingen er øket.

Den behandlede blanding inneholder opprinnelig 96,0 g acrylnitril (34,3 vekt %), 5,5 g iseddik og 179,0 g formamid. Ingen ekstra mengde polymerisasjonshindrende middel tilsettes. Hydrodimeriseringen utføres med 12,34 kg kaliumamalgam inneholdende 17,25 g kalium (0,1395 % kalium/amalgam). Som i de foregående eksempler holdes temperaturen konstant ved 20° C, og en støkiometrisk ekvivalent mengde iseddik tilsettes samtidig med amalgamet, slik at blandingens syrekonsentrasjon holdes på 1 mekv./liter. Forsøket varer i 90 minutter.

123031

8

De følgende resultater oppnåes:

Omsetning av acrylnitril	21,9 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	83 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	74,2 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	8,3 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	14,45 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	10
Utviklet gassformig hydrogen	1,4 %

Eksempel 4

I dette eksempel anvendes der istedenfor eddiksyren gassformig hydrogenklorid (1,5 mekv./liter). De opprinnelig tilstedeværende mengder er 27,5 g acrylnitril (10 vekt%), 27,5 g vann og 220 g formamid. Ingen ekstra mengder polymerisasjonshindrende middel tilsettes. Det anvendes 12,15 kg kaliumamalgam inneholdende 18,85 g kalium (0,147 % kalium/amalgam). En stökiometrisk ekvivalent mengde hydrogenklorid tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 1,5 mekv./liter. Arbeidstemperaturen er 20° C, og forsöket varer i 90 minutter. De følgende resultater oppnåes:

Omsetning av acrylnitril	85,0 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	78,8 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	75,7 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	11,55 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	22,2 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	6,7
Utviklet gassformig hydrogen	Ikke bestemt

Eksempel 5

I dette eksempel anvendes der en större mengde acrylnitril i reaksjonsblandingen enn i eksempel 3.

Den behandlede blanding inneholder opprinnelig 199 g acrylnitril (73 vekt%), 5,5 g iseddik, 68 g formamid og 2 g hydrokinon. Hydrodimeriseringen utföres med 10,3 g kaliumamalgam inneholdende 14,42 g kalium (0,140 % kalium/amalgam). En stökiometrisk ekvivalent mengde iseddik tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsen-

trasjonen holdes på 10 mekv./liter under reaksjonen. Forsøket varer i 90 minutter. De følgende resultater oppnåes:

Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	77,6 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	17,3 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	8,85
Utviklet gassformig hydrogen	0,2 %

Eksempel 6

I dette eksempel er eddiksyren erstattet med svovelsyre, og der anvendes forskjellige begynnelseskonsentrasjoner av acrylnitril.

En oppløsning inneholdende en varierende mengde (se tabellen) kommersielt acrylnitril, formamid og 1 % vann innføres i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren. Temperaturen holdes ved 20° C, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 10 mekv./liter under reaksjonen. Kaliumsulfat utfelles straks det dannes og fjernes etter endt reaksjon ved filtrering. Resultatene for de forskjellige acrylnitrilkonsentrasjoner er gitt i den følgende tabell:

TABELL

	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>
Opprinnelig blanding:				
acrylnitril (%)	25	37,5	49	59
formamid (%)	74	61,5	50	40
vann (%)	1	1	1	1
Molforhold kalium/acrylnitril	0,87	0,68	0,64	0,57
Omsetning av acrylnitril (%)	88	73,7	67	52
Omsetning av kalium (%)	100	100	87,4	65,0
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril (%)	89	89,2	66,5	48,2
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium (%)	90,5	96,8	81,0	68,0
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril (%)	3	2,1	3,6	9,5
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium (%)	6,1	4,6	8,6	27

123031

10

	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	<u>6d</u>
Vektforholdet adiponitril/ propionitril	28,8	41,3	18,0	5
Utviklet gassformig hydrogen (%)	0	0	0	0

Eksempel 7

I dette eksempel anvendes der natriumamalgam istedenfor kaliumamalgam, og som syre anvendes svovelsyre.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 40 % kommersielt acrylnitril, 55 % formamid og 5 % vann innføres i reaktoren. Et natriumamalgam inneholdende 0,2 % natrium ledes gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet natrium/acrylnitril blir 0,63, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 10 mekv./liter. Temperaturen holdes på 20° C.

Omsetning av acrylnitril	61,9 %
Omsetning av natrium	96,2 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	72,5 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på natrium	71,7 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	5,9 %
Utbytte av propionitril med hensyn på natrium	11,6 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	12,1
Utviklet gassformig hydrogen	0

Eksempel 8

I dette eksempel er amidet dimethylformamid.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 10 % kommersielt acrylnitril, 80 % dimethylformamid og 10 % vann innføres i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes gjennom reaktoren i en sådan mengde at molforholdet kalium/acrylnitril blir 1,23, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 1 - 2 mekv./liter. Forsøket utføres ved 20° C.

Omsetning av acrylnitril	93,2 %
Omsetning av kalium	75,0 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	74,6 %

Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	73,5 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	9,6 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	19,4 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	7,8
Utviklet gassformig hydrogen	0

Eksempel 9

I dette eksempel er amidet acetamid.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 24,4 % acrylnitril, 59,5 % acetamid og 16,6 % vann innføres i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet kalium/acrylnitril blir 0,66, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes ved 3 - 5 mekv./liter. Forsøket utføres ved 20° C.

Omsetning av acrylnitril	62 %
Omsetning av kalium	93 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	58,5 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	59,5 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	13,8 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	27,8 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	4,2
Utviklet gassformig hydrogen	0

Eksempel 10

I dette eksempel er amidet p-toluen-sulfonamid, og foreligger i blanding med dioxan.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 23 % acrylnitril, 36,7 % p-toluensulfonamid, 33,9 % dioxan og 6,4 % vann innføres i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet kalium/acrylnitril blir 0,66, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen opprettholdes på 10 mekv./liter. Forsøket utføres ved 20° C.

Omsetning av acrylnitril	44,5 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	40,9 %

123031

12

Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	27,6 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	52,8 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	71,5 %
Vektforholdet adiponitril/propionitril	0,8

Eksempel 11

Dette eksempel illustrerer en kontinuerlig prosess.

En tilførselsoppløsning (bestående av 59 % formamid, 40 % acrylnitril og 1 % normal vandig oppløsning av svovelsyre) hvor amalgamet inneholder 0,2 % kalium og svovelsyren er ment å skulle nøytralisere det forbrukte kalium, innføres kontinuerlig i den ovenfor beskrevne reaktor. Det forbrukte kvikkslöv og reaksjonssuspensjonen inneholdende 10 % kaliumsulfat taes ut kontinuerlig. Suspensjonen filtreres kontinuerlig, og en bestemt andel av filtratet resirkuleres sammen med de ovenfor beskrevne reagenser på en slik måte at der opprettholdes en 10 % konsentrasjon av kaliumsulfat i reaktoren, og slik at den ønskede omsetning av acrylnitril opprettholdes. Filtratet inneholder 57,5 % formamid, 12,5 % acrylnitril, 25 % adiponitril, 0,7 % propionitril og 1 % vann, idet resten utgjøres av høyerekokende forbindelser. Syrekonsentrasjonen holdes automatisk på 10 mekv./liter ved hjelp av en ventil som reguleres ved hjelp av et pH-meter. Temperaturen holdes ved 18 - 20° C.

Omsetning av acrylnitril	68,8 %
Omsetning av kalium	100 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på acrylnitril	89,4 %
Utbytte av adiponitril med hensyn på kalium	89 %
Utbytte av propionitril med hensyn på acrylnitril	2,5 %
Utbytte av propionitril med hensyn på kalium	5 %
Molforholdet adiponitril/propionitril	35,8

Eksempel 12

I dette eksempel anvendes ethylacrylat istedenfor acrylnitril.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 20 % ethylacrylat, 79 % formamid og 1 % vann innføres i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet kalium-ethylacrylat blir 0,945, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentra-

123031

13

sjonen holdes på 10 mekv./liter. Temperaturen holdes ved 20° C.

Omsetning av ethylacrylat	88 %
Omsetning av kalium	89,2 %
Utbytte av diethyladipat med hensyn på ethylacrylat	80,6 %
Utbytte av diethyladipat med hensyn på kalium	75 %
Utbytte av ethylpropionat: ikke påvisbart ved gasskromatografi	

Eksempel 13

Dette eksempel beskriver hydrodimerisering av en ekvimolar blanding av acrylnitril og ethylacrylat.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 59 % formamid, 40 % ekvimolar blanding av acrylnitril og ethylacrylat og 1 % vann anbringes i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet mellom kalium og den totale mengde av de to monomere blir 0,58, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen opprettholdes på 10 mekv./liter. Temperaturen holdes ved 20° C.

	<u>Acrylnitril</u>	<u>Ethylacrylat</u>	<u>Kalium</u>
Omsetning	55 %	65,5 %	100 %
Utbytte av adiponitril	22,9 %		11,5 %
Utbytte av diethyladipat		31 %	18,5 %
Utbytte av ethylcyano- pentanoat	57,3 %	48,1 %	57 %
Utbytte av propionitril	6,7 %		6,7 %
Utbytte av ethylpropionat		0	0

Eksempel 14

Dette eksempel beskriver hydrodimerisering av en blanding av acrylnitril og methacrylnitril.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 59 % formamid, 40 % ekvimolar blanding av acrylnitril og methacrylnitril og 1 % vann anbringes i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet mellom kalium og den totale mengde av de to monomere blir 0,68, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes på 10 mekv./liter. Temperaturen holdes ved 20° C.

123031

14

	<u>Acrylnitril</u>	<u>Methacrylnitril</u>	<u>Kalium</u>
Omsetning	98,5 %	17 %	75 %
Utbytte av adiponitril	69,5 %		50 %
Utbytte av 2,7-dimethyl- adiponitril		spor	spor
Utbytte av 2-methyladipo- nitril	11,7 %	67,6 %	16,7 %
Utbytte av propionitril	0		0
Utbytte av isobutyronitril		21,2 %	5,3 %

Eksempel 15

Dette eksempel beskriver hydrodimerisering av methacrylnitril.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 74 % formamid, 25 % methacrylnitril og 1 % vann anbringes i reaktoren. Et kaliumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren i en slik mengde at molforholdet mellom forbrukt kalium og methacrylnitril blir 0,81, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med amalgamet, slik at syrekonsentrasjon holdes lavere enn 5 mekv./liter. Temperaturen holdes ved 20° C. Ved gasskromatografisk analyse vises tilstedeværelsen av dimethyladiponitril ved to tvilling toppe.

Omsetning av methacrylnitril	49,3 %
Utbytte av dimethyladiponitril med hensyn på methacrylnitril	49 %
Utbytte av dimethyladiponitril med hensyn på kalium	29 %
Utbytte av isobutyronitril med hensyn på methacrylnitril	58,5 %
Utbytte av isobutyronitril med hensyn på kalium	70 %
Vektforholdet dimethyladiponitril/isobutyro- nitril	0,82

Eksempel 16

Dette eksempel er en variant av eksempel 15.

En oppløsning som opprinnelig inneholder 83 % dimethylforma-
mid, 15 % methacrylnitril og 2 % vann anbringes i reaktoren. Et ka-
liumamalgam inneholdende 0,2 % kalium ledes deretter gjennom reaktoren
i en slik mengde at molforholdet mellom forbrukt kalium og methacryl-
nitril blir 0,3, og konsentrert svovelsyre tilsettes samtidig med am-
algamet, slik at syrekonsentrasjonen holdes lavere enn 5 mekv./liter.

Temperaturen holdes på 40° C.

Omsetning av methacrylnitril	33 %
Utbytte av dimethyladiponitril med hensyn på methacrylnitril	33,5 %
Utbytte av dimethyladiponitril med hensyn på kalium	36,4 %
Utbytte av isobutyronitril med hensyn på methacrylnitril	19,5 %
Utbytte av isobutyronitril med hensyn på kalium	41,8 %
Vektforholdet dimethyladiponitril-isobutyronitril	1,72

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved hydrodimerisering av en acrylforbindelse valgt blant acrylnitril, methacrylnitril og lavere alkylestere av acryl- og methacrylsyre, ved hvilken et alkalimetall- eller jordalkalimetallamalgam bringes i kontakt med en væskeblanding inneholdende acrylforbindelsen og eventuelt vann, i nærvær av syre, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en væskeblanding som dessuten inneholder minst ett carboxylsyreamid, sulfonsyreamid eller et uorganisk amid og at syrekonsentrasjonen under reaksjonen holdes mellom 0,1 og 100 milliekvivalenter pr. liter reaksjonsblanding.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som amid anvendes formamid.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i væskeblandingen anvendes en vannkonsentrasjon på mellom 0 og 10 vektprosent.
4. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at amidkonsentrasjonen i væskeblandingen holdes mellom 10 og 95 vektprosent, fortrinnsvis mellom 20 og 90 vektprosent.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 923.250
J. Electrochem. Soc. Jebner 1964 side 223-6.