

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 64891

Patent dodatkowy  
do patentu

64882

Kl. 12o,11

Zgłoszono:

14.III.1968 (P 125 822)

Pierwszeństwo:

11.X.1967 Izrael

MKP C07c 121/26

Opublikowano:

15.X.1972

UKD

**Współtwórcy wynalazku:** Yael Arad, Moshe Levy, David Vofsi, Haim Rosen

**Właściciel patentu:** UCB (Union Chimique-Chemische Bedrijven) S.A.,  
Saint-Gilles-les-Bruxelles (Belgia)

## Sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego, a zwłaszcza akrylonitrylu, metyloakrylonitrylu i akrylanu etylu według patentu nr 64882.

Przedmiotem patentu nr 64882 jest sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego, a w szczególności akrylonitrylu, metyloakrylonitrylu i akrylanu etylu, na drodze ich redukcji za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego, w środowisku wodnym zawierającym amoniak lub w środowisku bezwodnym ciekłego amoniaku, w którym rozpuszczona jest sól amonowa lub sól aminy, taka jak chlorek lub siarczan amonowy albo chlorowodorek trójetyloaminy.

Wadą tego sposobu jest to, że obok pożądanej pochodnej kwasu adypinowego częściowo tworzy się pochodna kwasu propionowego. Ilość powstającej pochodnej kwasu propionowego może dochodzić do 21% w stosunku do ilości pochodnej kwasu akrylowego użytej do reakcji. Na przykład w przypadku hydrodimeryzacji metyloakrylonitrylu wydajność nitrylu kwasu dwumetyloadypinowego jest bardzo mała.

Z drugiej strony, w przypadku stosowania soli amonowej kwasu mineralnego w środowisku amoniaku, ilość tej soli musi być utrzymywana w bardzo wąskich granicach, aby zapobiec reakcji ubocznej tworzenia się pochodnej kwasu propionowego.

Jeżeli przez A oznaczy się stosunek molowy chlorku amonowego do akrylonitrylu a przez B

2

stosunek molowy nitrylu kwasu propionowego do nitrylu kwasu adypinowego w mieszaninie poreakcyjnej i wartości A naniesie się jako odcięte a B jako rzędne, otrzyma się prostą o bardzo dużym nachyleniu, która przecina oś odciętych przy wartości A = 1 (B dla tej wartości A jest prawie równe zero). Mówiąc inaczej, przy zachowaniu stosunku stechiometrycznego (A = 1), nitryl kwasu propionowego praktycznie nie tworzy się.

Gdy wartość A = 1,1 (10% nadmiaru chlorku amonowego w stosunku do ilości stechiometrycznej) B osiąga wartość 0,2 (tworzy się 20% nitrylu kwasu propionowego w mieszaninie poreakcyjnej). Dla A = 2, B jest większe od 1, czyli w mieszaninie poredukcyjnej znajduje się więcej niż 50% nitrylu kwasu propionowego.

To stanowi oczywiście dużą wadę przy prowadzeniu procesu na skalę przemysłową.

Ponadto, jest rzeczą wiadomą, że chlorek amonowy w roztworze ciekłego amoniaku zachowuje się jak bardzo mocny kwas i powoduje korozję części stalowych aparatury będących w zetknięciu z mieszaniną reakcyjną. Aby uniknąć tej korozji należy stosować aparaturę z materiału innego i dużo droższego niż stal.

Sposób według wynalazku pozwala na usunięcie powyższych wad.

Zgodnie z wynalazkiem, hydrodimeryzację akrylonitrylu metyloakrylonitrylu i akrylanu etylu na

drodze redukcji za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego w środowisku reakcji zawierającym bezwodny, ciekły amoniak prowadzi się w obecności fenolu.

W sposobie według wynalazku, fenol odgrywa rolę donora protonów w reakcji hydrodimeryzacji i dodaje się go w ilości koniecznej do przeprowadzenia pochodnej kwasu akrylowego w pochodną kwasu adypinowego, a mianowicie co najmniej 1 mol fenolu na 1 mol substratu.

Zastosowanie jako donora protonów fenolu zamiast soli amonowej lub soli aminy daje liczne korzyści. Po pierwsze wydajność hydrodimerów jest wyższa. Na przykład wydajność nitylu kwasu dwumetyloadypinowego podnosi się z 70% do 85%. Po drugie, jak to zostanie uwidocznione w niżej podanych przykładach, tworzy się mała ilość pochodnej kwasu propionowego jako produktu ubocznego i ilość ta nie przekracza 5% w stosunku do ilości użytej do reakcji pochodnej kwasu akrylowego. W przypadku hydrodimeryzacji akrylonitrylu nityl kwasu propionowego prawie nie tworzy się (przykład I.). Ponadto, ponieważ fenol stosuje się jako donor protonów, zmiana ilości dodanego fenolu nie wpływa na podniesienie się produkcji nitylu kwasu propionowego.

Jeżeli przez  $A'$  oznaczy się stosunek molowy fenolu do akrylonitrylu a przez  $B'$  stosunek molowy nitylu kwasu propionowego do nitylu kwasu adypinowego w mieszaninie poreakcyjnej i wartości  $A'$  nanieś się jako odcięte, a  $B'$  jako rzędne, otrzyma się krzywą asymptotyczną do osi odciętych, co oznacza, że  $B'$  zmienia się bardzo mało, gdy  $A'$  wzrasta. Dla wartości  $A' = 1$  (stosunek stechiometryczny)  $B' = 0$ . Dla  $A' = 2$ ,  $B' = 0,05$  (mieszanina poreakcyjna zawiera 5% nitylu kwasu propionowego). Mówiąc inaczej, w sposobie według wynalazku wartości  $A'$  mogą zmieniać się znacznie bez wpływu na wydajność nitylu kwasu adypinowego, co oczywiście stanowi ogromną korzyść w skali przemysłowej. W końcu, w przypadku stosowania fenolu w miejsce chlorku amonowego, eliminuje się problemy korozji aparatury, co jest inną cenną korzyścią techniczną sposobu według wynalazku.

Sposób według wynalazku można stosować zarówno w procesach homodimeryzacji (to znaczy, kiedy stosuje się jako substancję wyjściową jedną tylko pochodną kwasu akrylowego), jak też w procesach heterodimeryzacji (to znaczy, kiedy stosuje się jako substancje wyjściowe dwie różne pochodne kwasu akrylowego). W tym drugim przypadku można regulować względne stosunki ilościowe otrzymywanych hetero- i homodimerów przez odpowiedni dobór stosunków ilościowych wyjściowych pochodnych kwasu akrylowego. Mieszaninę hetero- i homodimerów można następnie rozdzielić na składniki za pomocą odpowiednich operacji, na przykład frakcjonowanej destylacji, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem. Mieszaniny takie mogą także stanowić surowce do wytwarzania poliamidów odznaczających się pożądanymi właściwościami.

W przeciwieństwie do tego, sposobem według patentu nr 64882 nie można prowadzić procesu hydrodimeryzacji dwóch różnych pochodnych kwasu akrylowego. Na przykład w reakcji hydrodimery-

zacji akrylonitrylu i metyloakrylonitrylu w środowisku ciekłego, bezwodnego amoniaku, w obecności chlorku amonowego, otrzymuje się głównie nityl kwasu adypinowego, nityl kwasu propionowego i nityl kwasu izo-masłowego, przy bardzo małej wydajności heterohydromimem.

Podane poniżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W 200 ml ciekłego amoniaku rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu i 19 g fenolu. W reaktorze umieszcza się 2 kg amalgamatu sodu (zawierającego 0,3% wagowych sodu) i schładza do  $-30^{\circ}\text{C}$  mieszaniną stałego dwutlenku węgla i alkoholu. Następnie do reaktora wprowadza się powoli amoniakalny roztwór akrylonitrylu i całość miesza w ciągu 5 minut. Wyczerpany amalgamat oddziela się od mieszaniny poreakcyjnej i oddestylowuje amoniak. Nityle, po oddzieleniu fenolanu sodowego poddaje się destylacji frakcjonowanej. Destylację prowadzi się w kolumnie do destylacji frakcjonowanej, utrzymując ciśnienie 20 mm Hg za pomocą pompy olejowej. Nityl kwasu adypinowego destyluje w temperaturze  $182^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem 20 mm Hg. Produkt zawiera 9,2 g nitylu kwasu adypinowego, co odpowiada 92% wydajności reakcji. Stopień przereagowania metalu (fenolu) wynosi 90%.

Przykład II. W 200 ml ciekłego amoniaku rozpuszcza się 10 g 1-metyloakrylonitrylu i 15 g fenolu. Reakcję z amalgamatem sodu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, a następnie w identyczny sposób wydziela się produkty. Otrzymany nityl kwasu dwumetyloadypinowego stanowi mieszaninę d, l — i mono- dwumetylopo pochodnych nitylu kwasu adypinowego, wrzących odpowiednio w temperaturze 110 i  $116^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem 0,4 mm Hg. Wydajność dwumetylopo pochodnych nitylu kwasu adypinowego wynosi 85%, a nitylu kwasu izomasłowego 5% w stosunku do ilości przereagowanego 1-metyloakrylonitrylu. Stopień przereagowania metalu wynosi 92%.

Przykład III. W 200 ml ciekłego amoniaku rozpuszcza się 10 g akrylanu etylu i 10 g fenolu. Reakcję z amalgamatem sodu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, a następnie w analogiczny sposób wydziela się produkty. Adypinian dwuetylu destyluje się w temperaturze  $240^{\circ}\text{C}$ . Wydajność adypinianu dwuetylu wynosi 87%, a propionianu etylu 2% w stosunku do przereagowanego akrylanu etylu. Stopień przereagowania metalu wynosi 90%.

Przykład IV. W 200 ml ciekłego amoniaku rozpuszcza się 5 g akrylonitrylu, 10 g 1-metyloakrylonitrylu i 23 g fenolu. Reakcję z amalgamatem sodu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I. Produktami reakcji są nityl kwasu metyloadypinowego i nityl kwasu dwumetyloadypinowego. Stosunek ilościowy tych związków w produkcie wynosi 1,7:2:1. Produkty te rozdziela się chromatograficznie, stosując kolumnę o wysokości 1 m, wypełnioną żelazem krzemionkowym. Produkty rozpuszcza się w acetonie i eluuje mieszaniną acetonu i heksanu w stosunku 5:1. Poszczególne frakcje analizuje się za pomocą chromatografii w fazie gazowej. Otrzymuje się 2 g nitylu kwasu 2,5-dwume-

tyloadypinowego, 4,1 g nitrylu kwasu 2-metyloadypinowego i 3,4 g nitrylu kwasu adypinowego.

Przykład V. W 200 ml ciekłego amoniaku rozpuszcza się 5 g akrylonitrylu, 10 g akrylanu etylu i 28 g fenolu. Reakcję z amalgamatem sodu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I. Produktami reakcji są nitryl kwasu adypinowego, cyjanowalerianian etylowy i adypinian dwuetylowy. Stosunek ilościowy tych związków w produkcie wynosi 2:6:1,3. Produkty te rozdziela się chromatograficznie, tak jak opisano w przykładzie IV. Otrzymuje się 1,6 g adypinianu dwuetylowego,

7,2 g cyjanowalerianianu etylu i 2,4 g nitrylu kwasu adypinowego.

#### Zastrzeżenia patentowe

5

Sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego, a w szczególności akrylonitrylu, metyloakrylonitrylu i akrylanu etylu na drodze ich redukcji za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego w środowisku reakcji zawierającym amoniak według patentu nr 64882, znamienny tym, że do środowiska reakcji wprowadza się fenol.

10