

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100183

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.11.72 (P. 158811)

Pierwszeństwo: 15.11.71 dla zastrz. 1, 2, 9;
31.08.72 dla zastrz. 3—6;
16.10.72 dla zastrz. 7, 8, 10
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.73

Opis patentowy opublikowano: 17.04.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²
C07C 121/30

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Halcon International, Inc., Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenów, cennych półproduktów do otrzymywania nitrylu kwasu adypinowego, który jest surowcem stosowanym w produkcji nylonu 66.

Znany z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 448 755 sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenu-2 polega na poddaniu 1,4-dwuchlorowobutenu-2 reakcji z cyjankiem miedzi, w niezawierającej wody, niepolarnej cieczy stanowiącej rozpuszczalnik obu substancji reagujących.

Znany z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 488 913 sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenu-2 polega na poddaniu butenu-3 podstawionego w pozycji 1 i 2 grupami hydroksylowymi, grupą epoksydową, atomem chloru lub bromu i grupą hydroksylową lub grupą cyjanową i grupą hydroksylową reakcji z cyjanowodorem, w temperaturze 95—140°C, w obecności soli miedzi, korzystnie halogenku, zwłaszcza chlorku miedziowego jako katalizatora.

Znane sposoby wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenów mają małą wydajność i niewielką selektywność.

Sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenów według wynalazku polega na odcyjanowodorowaniu 1,2,4-trójcyjanobutanu. Mimo, że taki przebieg odcyjanowodorowania trójcyjanobutanu można było przewidzieć teoretycznie, to dotychczasowe próby kończyły się zwykle niepowodzeniem, ponieważ

2

jako produkt otrzymywano bezużyteczny 1,2-dwucyjanobuten-3 lub nitryl kwasu 2-metylenoglutarynowego.

Reakcje prowadzące do otrzymania związku wyjściowego, 1,2,4-trójcyjanobutanu przedstawione są schematami 1 i 2, a reakcja odcyjanowodorowania 1,2,4-trójcyjanobutanu schematem 3. Schemat 1 przedstawia dimeryzację akrylonitrylu prowadzącą do otrzymania nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego, a schemat 2 przedstawia reakcję przyłączania cyjanowodoru do nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego. W wyniku tego przyłączenia otrzymuje się 1,2,4-trójcyjanobutan.

Reakcję odcyjanowodorowania 1,2,4-trójcyjanobutanu prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze 150—1000°C, w fazie gazowej lub korzystnie w fazie ciekłej, ewentualnie w obecności zasadowego katalizatora. W celu uzyskania maksymalnie wysokiej selektywności reakcji odcyjanowodorowania utrzymuje się sumaryczne stężenie 1,4-dwucyjanobutenów i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego w odniesieniu do 1,2,4-trójcyjanobutenu nie większe niż 40% molowych ciekłej mieszaniny reakcyjnej. Produkt uboczny reakcji pirolitycznego odcyjanowodorowania, nitryl kwasu 2-metylenoglutarynowego można łatwo wykorzystać do wytwarzania surowca, czyli 1,2,4-trójcyjanobutanu przez przyłączenie cyjanowodoru według reakcji przedstawionej na schemacie 2.

Odcyjanowodorowanie 1,2,4-trójcyjanobutanu jest

reakcją typu pirolizy, którą można prowadzić w fazie gazowej lub ciekłej, w temperaturze 150—1000°C, przy czym można stosować również temperaturę wyższą lub niższą od podanego zakresu. Piroliza przebiega korzystnie w fazie ciekłej w temperaturze 150—700°C, zwłaszcza 200—500°C, a najkorzystniej w temperaturze 220—350°C.

Reakcja odcyjanowodorowania przebiega korzystnie w obecności zasadowego katalizatora. Jeżeli reakcję prowadzi się w fazie gazowej korzystnie jest stosować katalizator osadzony na stałym nośniku, takim jak koks, węgiel drzewny, tlenek glinu, mieszanina krzemionki z tlenkiem glinu, glinokrzemiany, żel krzemionkowy i tym podobne. W przypadku prowadzenia reakcji w fazie ciekłej najkorzystniej jest, jeżeli katalizator rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej lub jest w niej zdyspergowany. W takim przypadku żaden nośnik nie jest potrzebny.

Stężenie katalizatora zmienia się w szerokich granicach 0,01—1000 milimoli katalizatora na 1 litr roztworu reakcyjnego, korzystnie 0,05—500 milimoli katalizatora na 1 litr roztworu reakcyjnego, a najkorzystniej 0,1—400 milimoli katalizatora na 1 litr roztworu reakcyjnego.

Reakcję pirolizy można prowadzić bez rozpuszczalnika lub w jego obecności, przy czym zazwyczaj użycie rozpuszczalnika jest pożądane. Rozpuszczalnik stosuje się w ilości 5—99% wagowych w odniesieniu do mieszaniny reakcyjnej, chociaż korzystne jest stosowanie go w ilości 20—80% wagowych w odniesieniu do całej mieszaniny reakcyjnej.

Mieszaninę otrzymaną w wyniku odcyjanowodorowania poddaje się następnie zwykłym zabiegom, na przykład destylacji, w celu odzyskania produktu, czyli 1,4-dwucyjanobutenów. Głównym składnikiem otrzymanego produktu jest cis- i trans-1,4-dwucyjanobuten-2. Oba te związki są prekursorami nitrylu kwasu adypinowego. Każde odłączenie grupy cyjanowej od atomu węgla znajdującego się w pozycji 1 prowadzi do wytworzenia nitrylu kwasu 2-dwumetylenoglutarynowego, który oczywiście można zawrócić do reakcji przyłączenia.

Reakcję odcyjanowodorowania korzystnie jest prowadzić w taki sposób, aby utworzony cyjanowódor był od razu usuwany z mieszaniny reakcyjnej. Oczywiście, korzystnie jest prowadzić odcyjanowodorowanie 1,2,4-trójcyjanobutanu w taki sposób, aby uzyskać jak największą selektywność reakcji, w celu otrzymania pożądanego 1,4-dwucyjanobutenu i nitrylu kwasu 2-dwumetylenoglutarynowego, zwracanego następnie do środowiska reakcji bez znaczących strat w sumarycznej wydajności procesu.

Stwierdzono, że znacznie lepszą selektywność reakcji odcyjanowodorowania uzyskuje się utrzymując podczas pirolizy niskie stężenie produktu. Jak wspomniano w sposobie według wynalazku mieszanina reakcyjna w czasie odcyjanowodorowania zawiera nie więcej niż 40% molowych sumy 1,4-dwucyjanobutenu i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego w odniesieniu do 1,2,4-trójcyjanobutanu. Prowadzenie pirolizy w taki właśnie

sposób umożliwia wyeliminowanie innych reakcji przebiegających w czasie odcyjanowodorowania, powodujących tworzenie się niepożądanych produktów ubocznych.

Z punktu widzenia selektywności korzystniejsze jest utrzymywanie podczas pirolizy stężenia 1,4-dwucyjanobutenu i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego w stosunku do 1,2,4-trójcyjanobutanu na poziomie nie większym niż 20% molowych, najkorzystniej na poziomie nie większym niż 10% molowych. A więc najlepsze wyniki dla reakcji odcyjanowodorowania uzyskuje się utrzymując w mieszaninie reakcyjnej stężenie 1,4-dwucyjanobutenu i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego na poziomie nie większym niż 4 mole na 10 moli nieprzereagowanego 1,2,4-trójcyjanobutanu, korzystnie nie większym niż 2 mole, a najkorzystniej 1 mol na 10 moli nieprzereagowanego 1,2,4-trójcyjanobutanu.

Stwierdzono, że reakcja pirolizy prowadzona w fazie ciekłej przy minimalnym stężeniu produktów reakcji, a więc 1-4-dwucyjanobutenów i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego zapewnia bardzo dużą selektywność reakcji. Praktycznie proces odcyjanowodorowania prowadzi się utrzymując niskie stężenie produktu, jedną z kilku metod. W przypadku prowadzenia reakcji metodą ciągłą korzystnie jest prowadzić ją w takich warunkach, aby produkty, czyli 1,4-dwucyjanobuten i nitryl kwasu 2-metylenoglutarynowego były natychmiast przeprowadzane w stan gazowy i usuwane ze strefy reakcyjnej razem z cyjanowodorem. Jeden z najkorzystniejszych procesów polega na prowadzeniu odcyjanowodorowania we wrzącej mieszaninie reakcyjnej i odbieraniu od góry niewielkich ilości 1,2,4-trójcyjanobutanu razem z produktami reakcji. Stosując odpowiednią temperaturę i ciśnienie oraz zwracając wyparowany 1,2,4-trójcyjanobuten utrzymuje się łatwo korzystne niskie stężenie 1,4-dwucyjanobutenów i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego.

W celu łatwiejszej regulacji stężenia korzystnie jest prowadzić pirolizę pod ciśnieniem 0,01—100 ata, w odpowiedniej temperaturze. Oczywiście, można prowadzić reakcję pod ciśnieniem większym, zwłaszcza w wyższej temperaturze. Alternatywnie, w przypadku procesu ciągłego stosuje się rozpuszczalnik o odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia, która jest zbliżona, a korzystnie nieco wyższa niż temperatura wrzenia najwyższego wrzącego izomeru 1,4-dwucyjanobutenu. Rozpuszczalnik ten odpędza się wraz z produktami odcyjanowodorowania. Jeżeli będzie zastosowany rozpuszczalnik o odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia może on stanowić 5—95% wagowych fazy ciekłej mieszaniny reakcyjnej, korzystnie 10—90% wagowych fazy ciekłej mieszaniny reakcyjnej, a najkorzystniej 20—80% wagowych fazy ciekłej mieszaniny reakcyjnej.

W przypadku prowadzenia reakcji sposobem periodycznym stężenie produktów można utrzymać na poziomie niższym od wymienionych powyżej wartości maksymalnych bez usuwania pochodnych dwucyjanowych, na drodze regulacji stopnia przemiany, który wynosi 28,6% lub mniej. Wyższy

stopień przemiany można oczywiście osiągnąć usuwając produkt podczas prowadzenia reakcji.

Dotychczas najkorzystniejszym sposobem jest prowadzenie reakcji w sposób ciągły, przy ciągłym odpędzaniu z mieszaniny reakcyjnej 1,4-dwucyjanobutenów i nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego razem z rozpuszczalnikami lub z pewnymi ilościami 1,2,4-trójcyjanobutanu i oczywiście, razem z cyjanowodorem, który też jest produktem reakcji odcyjanowodorowania. Szczególnie korzystne w takim układzie jest umieszczenie strefy frakcjonowanej destylacji bezpośrednio przy reaktorze do odcyjanowodorowania tak, że pary z tego reaktora przechodzą bezpośrednio do kolumny frakcjonującej w której pożądane produkty są na drodze destylacji oddzielane do rozpuszczalnika lub trójcyjanobutanu, zwracanego do strefy odcyjanowodorowania.

Stwierdzono, że dzięki utrzymywaniu niskiego stężenia kwasu 2-metylenoglutarowego i 1,4-dwucyjanobutenów w czasie reakcji odcyjanowodorowania osiąga się znacznie lepszą wydajność reakcji. Na przykład, selektywność reakcji odcyjanowodorowania do pożądanych prostolącuchowych pochodnych 1,4-dwucyjanowych i zwracanego do reakcji nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego może być rzędu 90—100%. W przeciwnym razie, przy utrzymywaniu znacznie wyższego stężenia tych związków w mieszaninie reakcyjnej uzyskuje się niższą selektywność.

Reakcja przyłączenia cyjanowodoru do nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego otrzymanego w procesie odcyjanowodorowania jako produkt uboczny, przebiega z dużą selektywnością w warunkach analogicznych do podanych w opisie patentowym St. Zjed. Ameryki nr 2 434 606, opisującym reakcję przyłączenia cyjanowodoru do akrylonitrilu. W zasadzie reakcję przyłączenia można prowadzić w fazie ciekłej lub gazowej, korzystniej w fazie ciekłej. Reakcja przebiega w temperaturze umiarkowanej, na przykład w temperaturze 0—300°C, ale można ją również prowadzić w temperaturze wyższej lub niższej od podanego zakresu. Wyrażną korzyść przynosi stosowanie zasadowego katalizatora.

Najlepsze wyniki uzyskuje się prowadząc reakcję przyłączenia w temperaturze 0—300°C, korzystnie 0—150°C, a najkorzystniej 50—125°C. Jak już wspomniano, najkorzystniej jest prowadzić reakcję w fazie ciekłej. W związku z tym stosuje się podwyższone ciśnienie, wystarczające do utrzymywania mieszaniny reakcyjnej w fazie ciekłej. Ciśnienie może przykładowo wynosić 0,03—1000 atm, ale może być również wyższe lub niższe od podanego zakresu.

Jak już wspomniano najlepsze wyniki uzyskuje się stosując katalizator zasadowy. Katalizator stosować można w szerokim zakresie stężeń 0,0001—10,0% wagowych w przeliczeniu na cały wsad korzystnie 0,001—4,0% wagowych a najkorzystniej 0,002—3,0% wagowych. Katalizator zasadowy można stosować zarówno w postaci rozpuszczalnej jak i nierozpuszczalnej.

Rozpuszczalny katalizator rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej, korzystnie w ilościach poda-

nych powyżej, natomiast katalizator nierozpuszczalny dysperguje się bardzo dokładnie, energicznie mieszając środowisko reakcji, w celu zapewnienia dobrych warunków kontaktowania. Katalizator zasadowy można również stosować w postaci związku katalizującego osadzonego na ziarnistym nośniku stałym. W tym przypadku reagenty poddaje się zetknięciu z katalizatorem na nośniku.

Pomimo, że reakcja przyłączania polega na reakcji 1 mola cyjanowodoru z 1 molem nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego, stosunek użytych reagentów może się zmieniać w szerokim zakresie, od około 1 mola nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego na 100 moli cyjanowodoru do 100 moli nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego na 1 mol cyjanowodoru. Korzystnie stosunek molowy cyjanowodoru do nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego zawiera się w granicach 0,9 : 1 — 3 : 1, zwłaszcza 1 : 1 — 2 : 1.

Najkorzystniejsze jest prowadzenie reakcji przyłączania w obecności nadmiaru cyjanowodoru, w stosunku do ilości stechiometrycznej, w celu uzyskania maksymalnego stopnia przemiany nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego, a więc zmniejszenia do minimum ilości zwracanego, nieprzereagowanego nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego. Oczywiście, każda ilość nieprzereagowanego cyjanowodoru może być łatwo odzyskana z mieszaniny poreakcyjnej i zwrócona do ponownego użycia w procesie.

Reakcję przyłączenia można prowadzić zarówno sposobem periodycznym jak i ciągłym, ale biorąc pod uwagę obecne tendencje do budowy fabryk chemicznych o dużej zdolności produkcyjnej, korzystniejszy jest sposób ciągły. Sposób ten może polegać na prowadzeniu reakcji w pojedynczym reaktorze lub w kilku reaktorach ustawionych w szereg albo pracujących równolegle.

Reakcję przyłączenia prowadzić można bez rozpuszczalnika lub w jego obecności. Zazwyczaj obecność rozpuszczalnika jest pożądana. Rozpuszczalnik stosuje się w ilości 5—99% wagowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej, chociaż w przypadku, gdy rozpuszczalnik nie jest ani reagentem ani produktem reakcji, korzystnie stosuje się go w ilości 20—95% wagowych w odniesieniu do całego wsadu. Korzystnie stężenie nitrilu kwasu 2-metylenoglutarowego wynosi 3—60% wagowych w stosunku do wsadu, ale można stosować stężenie niskie, równe 1% wagowemu lub jeszcze niższe, aczkolwiek uzyskane w takim przypadku wyniki są mniej korzystne.

Jak wspomniano, w reakcji przyłączenia i w reakcji pirolizy korzystnie jest stosować katalizator zasadowy w ilości podanej powyżej. Zasadowymi katalizatorami są związki, które jako kation zawierają kation metalu alkalicznego, kation metalu ziem alkalicznych, kation metalu z IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB i VIII grupy układu okresowego, kation metalu z serii lantanowców, kation indy, kation talu, kation ołowiu, jak również kation amoniowy lub fosfoniowy. Kationy te mogą być połączone z różnymi anionami, takimi jak anion cyjanowy, cyjanianowy, octanowy, propionianowy, maślanowy, heptakarboksylanowy, benzoetanowy, salicylanowy, acetyloacetonianowy, jak również in-

ne aniony odpowiednio słabych kwasów. Można również stosować fenolany, alkoholany, węglany, sulfoniany, amidki, fosforany, polifosforany, tlenki, wodorotlenki i tym podobne. Innymi katalizatorami zasadowymi, które działają katalitycznie w reakcjach przyłączania i pirolizy są aminy heterocykliczne, takie jak piroł, pirydyna i inne, aryloaminy, alkiloaminy, cykloalkiloaminy, fosfiny, arsenowodor antymonowodor oraz oczywiście czwartorzędowe zasady amoniowe i fosfoniowe. Odpowiednie są ponadto zasadowe żywice jonowymiennne.

Należy zwrócić uwagę, że podczas zachodzących reakcji katalizator może sam ulegać przemianie chemicznej. Uważa się na przykład, chociaż to nie jest potwierdzone, że katalizator, który w mieszaninie reakcyjnej tworzy anion inny niż cyjanokowy przechodzi przynajmniej częściowo w odpowiedni cyjanek. Oczywiście, chociaż anion nie ma szczególnego wpływu na przebieg reakcji, to jednak stwierdzono, że aniony silnych kwasów, takie jak anion azotanowy, siarczanowy i chlorowcowy zmniejszają nieco szybkość reakcji.

Wiadomo również, że pochodne metaloorganiczne, takie jak na przykład cyklopentadienylosód i butylolit przejawiają również aktywność katalityczną, co wynika z tego, iż związki tego typu mogą reagować z cyjanowodorem i przy tym łatwo przechodzą w odpowiednie cyjaniki metali.

Ponadto stwierdzono, że w przypadku stosowania amin heterocyklicznych, amin trzeciorzędowych lub fosfin trzeciorzędowych jako katalizatorów, podczas reakcji powstają łatwo czwartorzędowe związki amoniowe i fosfoniowe. Uważa się, że takiej reakcji czwartorzędowania ulega trójoktyloamina, trójfenylofosfina, trójbutylofosfina, trójcykloheksylofosfina i 1,4-diazabicyklo/2,2,2/oktan.

Typowym katalizatorem jest wodorotlenek wapniowy, cyjanek potasowy, cyjanek sodowy, tlenek litu, amidek litu, wodorotlenek litowy, węglan wapniowy, wodorotlenek strontowy, metanolan sodu, tlenek baru, tlenek cyrkonu, wodorotlenek manganowy, cyjanek niklowy, tlenek cynku, cyjanek kadmowy, wodorotlenek talowy, octan ołowiu, wodorotlenek benzylotrójmetryloamoniowy, wodorotlenek cerowy, octan erbu, K_3Fe/CN_6 i winian litowo-talowy, octan litu, maślan litu, stearynian litu, węglan litowy, benzoesan litu, cyjanek litowy, acetylosalicylan litu, tiocyjanian litowy, tlenek magnezu, cyjanek magnezowy, cyjanek wapniowy, wodorotlenek wapniowy, benzoesan strontu, cyjanek strontowy, naftenian baru, naftenian wapnia, octan wapnia, mrówczan erbu i izomaślan litu.

Korzystne jest stosowanie takich katalizatorów, jak fosfiny, aminy i związki zawierające kation K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Pb, Mn i metali ziem rzadkich, jak również, szczególnie do reakcji przyłączania kationy metali VIII grupy układu okresowego, a zwłaszcza Ni i Co.

Szczególnie korzystne jest stosowanie jako katalizatorów trzeciorzędowych fosfin i trzeciorzędowych amin oraz związków zawierających takie kationy jak K, Na, Li, Ga, Sr, Ba i metali ziem rzadkich, jak również, szczególnie do reakcji przyłączania kationy metali VIII grupy układu okresowego, a zwłaszcza kation Ni i Co.

Jako katalizator do reakcji przyłączania i pirolizy najkorzystniej jest stosować związki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a zwłaszcza związki Li, takie jak wodorotlenek, tlenek, cyjanek, węglan i tym podobne, a ponadto trzeciorzędowe fosfiny alifatyczne i cykloalifatyczne, aminy heterocykliczne i trzeciorzędowe aminy alifatyczne. Spośród katalizatorów fosfinowych i aminowych korzystna jest trójfenylofosfina, trójbutylofosfina, trójoktylofosfina, trójizopropyl/fosfina, trójcykloheksylofosfina, trójmetryloamina, trójbutyloamina, trójcykloheksyloamina, 1,4-diazabicyklo/2,2,2/-oktan oraz wodorotlenek benzylotrójmetryloamoniowy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że trójalkilo- i cykloalkilofosfiny są dużo bardziej skutecznymi katalizatorami, niż odpowiednie aminy. W związku z tym, że fosfiny są dużo słabszymi zasadami niż aminy przewidywano, iż będą one mniej aktywne. Fosfiny są tak aktywne, jak silna zasada LiOH, jeśli porównuje się je w ilościach molowych, a są unikalne, gdyż ich aktywność nie wynika całkowicie z ich mocy jako zasady. Znakomitymi katalizatorami są trójcyklofosfiny, takie jak trójcykloheksylofosfina, trójcyklooktylofosfina i trójcyklopentylofosfina z solami K, Na, Li, Sr, Ba i lantanowców. Doskonałymi katalizatorami szczególnie reakcji pirolizy są związki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, jak również trzeciorzędowe alkilo- i cykloalkilofosfiny.

Jak już wspomniano powyżej do obu reakcji można stosować rozpuszczalnik. Jako odpowiedni rozpuszczalnik stosuje się węglowodory parafinowe, cykloparafinowe i aromatyczne, etery, alkohole, estry, dwualkilosulfotlenki, dwualkiloamidy i nityle. Zazwyczaj korzystniej jest stosować rozpuszczalnik polarny niż niepolarny, ponieważ stwierdzono, że obecność rozpuszczalników polarnych zwiększa nieco szybkość reakcji, czego nie zauważono w przypadku stosowania rozpuszczalników niepolarnych. Jako rozpuszczalniki w reakcji przyłączania korzystnie jest stosować jakikolwiek rozpuszczalnik polarny, nie reagujący w warunkach reakcji z nitylem kwasu 2-metylenoglutarowego, cyjanowodorem lub dwucyanobutenami.

Korzystnymi rozpuszczalnikami dla reakcji przyłączania są nityle, takie jak nityl kwasu propionowego, acetonityl, nityl kwasu adypinowego, nityl kwasu 2-metylenoglutarowego, a najkorzystniejszym 1,2,4-trójcyjanobutan. Z uwagi na temperatury wrzenia dla reakcji pirolizy korzystniejsze są nieco inne rozpuszczalniki, takie jak nityl kwasu adypinowego, nityl kwasu stearynowego, syntetyczny wosk „bayerry” zawierający głównie palmitynę, poliglikol 600 i jego stearynian.

W celu zmniejszenia do minimum możliwości polimeryzacji często korzystne jest zastosowanie w obu reakcjach małej ilości konwencjonalnego inhibitora polimeryzacji, takiego jak III-rzędowy butylokatechol, siarka, hydrochinon i tym podobne.

Z powyższego opisu wynika, że akrylonityl można skutecznie przeprowadzić w prostolaniczo-

wy 1,4-dwucyjanobuten, będący prekursorem nityrylu kwasu adypinowego oraz sześciometyleno-dwuaminy za pomocą wydajnych, skutecznych i prostych środków. W sposobie według wynalazku unika się, w przeciwieństwie do sposobów znanych do tej pory, drogich reagentów i dużych ilości energii. Sposób jest prosty, bardzo wydajny i skuteczny.

Poniżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Pionową rurę ze stali nierdzewnej o średnicy 0,63 cm i długości 50,8 cm, zaopatrzoną u góry we wlot, a u dołu w wylot ogrzewa się w piecu elektrycznym. Następnie na dnie rury układa się warstwę wełny ze stali nierdzewnej, na której z kolei umieszcza się jako katalizator odcyjanowodorowania 5 ml węgla aktywnego zawierającego na powierzchni 15% wagowych cyjanku potasowego. Na warstwie katalizatora układa się warstwę małych kulek szklanych o wysokości 15,2 cm. Do mierzenia temperatury w strefie reakcyjnej stosuje się termoparę. Od góry rury wprowadza się powoli strumień stopionego 1,2,4-trójcyjanobutanu i rozcieńcza azotem, którego używa się jako gazu nośnego. Dzięki zetknięciu z gorącymi kulkami szklanymi 1,2,4-trójcyjanobutan przechodzi w stan pary. Pary te są natychmiast poddane działaniu temperatury reakcji. Produkty reakcji, po przejściu przez wylot rury kondensują się w szklanej chłodnicy i zbierane są w odbieralnikach oziębionych mieszaniną acetonu i suchego lodu.

Prowadząc reakcję w temperaturze 350°C, przy szybkości przepływu surowców równej 0,25 mola 1,2,4-trójcyjanobutanu na godzinę i azotu równej 0,75 mola/godzinę uzyskano 25% stopień przemiany trójcyjanobutanu, a otrzymany produkt zawierał 55% 1,4-dwucyjanobutenu-1 trans i cis, 5% 1,4-dwucyjanobutenu-2 trans i cis oraz 40% nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego. Analizę przeprowadzono za pomocą chromatografii w układzie gaz—ciecz.

Przykład II. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I prowadzono reakcję w temperaturze 450°C bez użycia katalizatora odcyjanowodorowania. Przestrzeń między szklanymi kulkami i wełną ze stali nierdzewnej wypełniono węglikiem krzemu (karborundem). Otrzymano produkt zawierający 25% 1,4-dwucyjanobutenu-1 cis i trans, 2% 1,4-dwucyjanobutenu-2 cis i trans oraz 73% nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego.

Przykład III. Mieszaninę 160 g akrylonitrylu, 10 g hydrochinonu i 600 ml dioksanu ogrzewa się do wrzenia w atmosferze oczyszczonego argonu pod ciśnieniem 1 at i dodaje się stopniowo, w ciągu 20 minut 6 g trójcykloheksylofosfiny w 200 ml dioksanu. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu następnych 20 minut i poddaje frakcjonowaniu w kolumnie „Oldershaw” o 20 półkach 23,4 milimetrowych. Jako jedną z frakcji wrzącą w temperaturze 138—142°C pod ciśnieniem 16 mm Hg otrzymuje się 90 g nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego o czystości ponad 95%.

64 g tak otrzymanego nityrylu kwasu 2-metyleno-

glutarynowego, 60 ml nityrylu kwasu propionowego i 1 g trójetyloaminy ładuje się do szklanej kolby reakcyjnej o pojemności 200 ml zaopatrzonej w mieszało magnetyczne, chłodnicę zwrotną i rurkę wlotową do gazu. Całość oziębia się do temperatury —80°C i wprowadza się 16,2 g cyjanowodoru, który skrapla się w tej zimnej mieszaninie. Następnie pozostawia się mieszaninę reakcyjną do momentu osiągnięcia przez nią temperatury pokojowej i miesza w ciągu 48 godzin w temperaturze 25°C. Stwierdzono, na podstawie analizy chromatograficznej w układzie gaz—ciecz, że reakcja przyłączania cyjanowodoru do nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego jest prawie zakończona. Na drodze destylacji równowagowej pod zmniejszonym ciśnieniem odzyskuje się z mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnik (nityryl kwasu propionowego), katalizator (trójetyloaminę) i nieprzereagowany nityryl kwasu 2-metylenoglutarynowego. Otrzymuje się 69 g 1,2,4-trójcyjanobutanu.

Surowy związek oczyszcza się następnie na węglu aktywnym i na drodze krystalizacji z bezwodnego etanolu. Odzyskuje się 60 g czystego, białego krystalicznego 1,2,4-trójcyjanobutanu o temperaturze topnienia 53—54°C. Produkt zidentyfikowano za pomocą analizy spektroskopowej w podczerwieni.

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w małą kolumnę Vigreux połączoną z chłodnicą chłodzoną wodą i odbieralnikiem chłodzonym mieszaniną acetonu z suchym lodem umieszcza się zawieszinę 20 g cyjanku sodowego w 50 ml eikozanu i dodaje powoli, z szybkością około 1 g/minutę, energicznie mieszając, w temperaturze 300±10°C, 100 g mieszaniny 1,2,4-trójcyjanobutanu i nityrylu kwasu propionowego w stosunku wagowym 50:50. Podczas reakcji przez kolbę reakcyjną, kolumnę i chłodnicę przepuszcza się powoli strumień argonu. Jako produkt reakcji otrzymuje się stechiometryczną mieszaninę produktów, odcyjanowodorowanych 1,4-dwucyjanobutenów i nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego oraz cyjanowodor.

Wydajność reakcji wynosi 46%. Na podstawie analizy chromatograficznej stwierdzono, że produkt reakcji zawiera 60% 1,4-dwucyjanobutenu-1 trans i cis, 5% 1,4-dwucyjanobutenu-2 trans i cis oraz 35% nityrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego. Całą mieszaninę reakcyjną frakcjonuje się w kolumnie „Oldershaw” o 20 półkach, zbierając następujące frakcje: frakcja I wrząca w temperaturze 25—35°C pod ciśnieniem 1 at zawierająca HCN, frakcja II wrząca w temperaturze 35—100°C pod ciśnieniem 1 at zawierająca rozpuszczalnik, nityryl kwasu propionowego, frakcja III wrząca w temperaturze 138—142°C pod ciśnieniem 16 mm Hg zawierająca nityryl kwasu 2-metylenoglutarynowego oraz frakcja IV wrząca w temperaturze 142—170°C pod ciśnieniem 16 mm Hg zawierająca 1,4-dwucyjanobuteny.

Otrzymany cyjanowodor i nityryl kwasu 2-metylenoglutarynowego przeprowadza się następnie w 1,2,4-trójcyjanobuten stosując trójetyloaminę jako katalizator, sposobem opisanym powyżej. Stwierdzono, że tak otrzymany 1,2,4-trójcyjanobutan zarówno pod względem fizycznym jak i chemicznym

jest identyczny z 1,2,4-trójcyjanobutanem otrzymywanym z nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego uzyskanego na drodze dimeryzacji akrylonitrilu.

Przykład IV. W szklanym reaktorze o pojemności 100 ml zaopatrzonym w mieszadło, umieszczono 40 g 1,2,4-trójcyjanobutanu oznaczonego dalej TCB, ogrzewano do temperatury 240°C i dodawano 0,013 g octanu litu jako katalizatora. Przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano argon z szybkością 100 ml/minutę, który następnie przepływał przez kolbę o pojemności 250 ml zaopatrzoną w mieszadło, zawierającą 125 ml 0,2 n roztworu amoniaku, absorbującego wydzielony w czasie reakcji cyjanowodor. Cyjanowodor miareczkowano 1 n roztworem azotanu srebra.

Podczas trwania reakcji pobierano cztery próbki po 2 ml mieszaniny reakcyjnej, które analizowano na zawartość 1,4-dwucyjanobutenów, oznaczonych dalej 1,4 DCB i nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego oznaczonego dalej 2 MGN. Stopień przemiany obliczano na podstawie oznaczeń cyjanowodoru. Wyniki podano w tablicy 1. Z otrzymanych wyników widać wyraźnie zależność pomiędzy sumą stężeń 1,4-dwucyjanobutenów i nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego, a selektywnością reakcji.

Tablica 1

Czas reakcji godzin	Stopień przemiany TCB %	Stężenie sumaryczne 1,4 DCB i 2 MGN % mol *)	Całkowita selektywność reakcji % **)
0,5	1,3	1,2	92,3
1,0	3,0	2,2	73,5
1,5	4,7	3,0	64,0
2,0	6,0	3,0	30,0
*) $\text{Mole } 1,4 \text{ DCB} + 2 \text{ MGN} \times 100$ Mole TCB			
**) $\text{Mole } 1,4 \text{ DCB} + \text{utworzonego } 2 \text{ MGN} \times 100$ Mole przereagowanego TCB			

Przykład V. 4,9 g 1,2,4-trójcyjanobutanu i 39 g nitrilu kwasu adypinowego jako rozpuszczalnika ładowano do reaktora i ogrzewano do temperatury 250°C. Postępowano dalej zasadniczo w sposób opisany w przykładzie IV dodając jako katalizator 0,002 g wodorotlenku litowego.

Stopień przemiany 1,2,4-trójcyjanobutanu oznaczano na podstawie wyników analizy chromatograficznej w układzie gaz—ciecz (oznaczony jako stopień przemiany I) oraz na podstawie oznaczeń zawartości cyjanowodoru w gazie opuszczającym reaktor (oznaczonej dalej jako stopień przemiany II).

Wyniki zamieszczono w tablicy 2.

Przykład VI. Ciągłe odcyjanowodorowanie 1,2,4-trójcyjanobutanu prowadzono w szklanym obrotowym, warstwowym aparacie do destylacji molekularnej zaopatrzonym w płaszcz, model 50-2,

Tablica 2

Czas reakcji godzin	Stopień przemiany I %	Stopień przemiany II %	Stężenie sumaryczne 1,4 DCB i 2 MGN % mol *)	Całkowita selektywność reakcji % **)
0,5	—	10,3	10,9	95
1,0	15,0	15,1	16,3	91
1,5	—	17,8	17,8	88
2,25	20,3	21,1	21,9	82
*) $\text{Mole } 1,4 \text{ DCB} + 2 \text{ MGN} \times 100$ Mole TCB				
**) $\text{Mole } 1,4 \text{ DCB} + \text{utworzonego } 2 \text{ MGN} \times 100$ Mole przereagowanego TCB				

wyprodukowanym przez firmę Arthur F. Smith, Inc. Wewnętrzna chłodnica chłodzona wodą obiegową o temperaturze 25°C, a zewnętrzny płaszcz ogrzewano parami ftalenu dwumetylowego o temperaturze 284°C. W reaktorze warstwowym zmniejszono ciśnienie do 45±5 mm Hg i od dołu przepuszczano wstępnie ogrzany argon z szybkością 300 ml/minutę. Produkty reakcji odbierane od góry łapano w temperaturze -80°C uzyskiwanej za pomocą mieszaniny acetonu z suchym lodem.

Przez reaktor przepływało w ciągu godziny 300 g 1,2,4-trójcyjanobutanu zmieszanego z 3 g stearynianu litu ogrzanego do temperatury 150°C. Produkty reakcji kondensowały się na chłodnicy wewnętrznej oraz w łapacz chłodzonym mieszaniną acetonu z suchym lodem. Nieprzereagowany 1,2,4-trójcyjanobutan, który w czasie reakcji nie przeszedł w stan pary zbierano, jako pozostałość wraz z niektórymi produktami ubocznymi i katalizatorem. Po 1 godzinie prowadzenia reakcji zawartość łapacza oraz produkty zebrane od góry reaktora zawierały 7,3 g cyjanowodoru, 9,4 g nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego, 9,1 g trans-1,4-dwucyjanobuten-1, 9,1 g cis-1,4-dwucyjanobuten-1 i 235 g 1,2,4-trójcyjanobutanu, natomiast pozostałość zawierała 1,1 g produktów ubocznych, 3 g katalizatora, 28,8 g 1,2,4-trójcyjanobutanu i mniej niż 1% molowy nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego i 1,4-dwucyjanobutenów.

Obliczony na podstawie otrzymanych wyników stopień przemiany 1,2,4-trójcyjanobutanu wynosił 12%, a selektywność odcyjanowodorowania — 96%.

Przykład VII. Postępowano zasadniczo w sposób opisany w przykładzie VI, prowadząc reakcję pod ciśnieniem 740 mm Hg. Otrzymano mniej produktów, które odparowały z reaktora. Stężenie nitrilu kwasu 2-metylenoglutarynowego i 1,4-dwucyjanobutenów w pozostałości wynosiło 5% molowych. Obliczona selektywność reakcji wynosiła 50%, a stopień przemiany 1,2,4-trójcyjanobutenów — 13%.

Przykład VIII. Przez reaktor typu wyparki filmowej ze stali nierdzewnej przepuszczano ciągłe 70 g/godzinę 1,2,4-trójcyjanobutanu i 3 g/godzinę

stearynianu litu ogrzanych do temperatury 150°C. Średnica wewnętrzna reaktora wynosiła 50,8 mm, a powierzchnia wymiany masy 322,6 cm². Reaktor był połączony od góry bezpośrednio z 25 milimetrową kolumną do frakcjonowania o około 5 półkach teoretycznych. Kolumna była zaopatrzona u góry w deflegmator połączony z układem próżniowym pod ciśnieniem 45 mm Hg. Reaktor ogrzewano na łaźni z soli stopionych utrzymując temperaturę 283±3°C.

Przez reaktor przepuszczono od dołu, w przeciwnym kierunku do opadającej warstwy mieszaniny reakcyjnej, argon z szybkością 300 ml/minutę mierzoną w temperaturze 25°C, ogrzany do temperatury 283°C. Powierzchnia wymiany masy była ścierana za pomocą szczotek węglowych, w celu zwiększenia szybkości odparowywania. Podczas prowadzenia reakcji produkt był odbierany od góry, w sposób ciągły przy stopniu zawrotu 1:4, a nieprzereagowany 1,2,4-trójcyjanobutan razem z katalizatorem, produktami ubocznymi i pewną ilością produktu odbierano u dołu reaktora. Po 1 godzinie prowadzenia reakcji produkt odbierany od góry składał się z 28 g nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego i 1,4-dwucyjanobutenów, 3 g 1,2,4-trójcyjanobutanu i 7,9 g cyjanowodoru.

Produkt odebrany z dołu reaktora zawierał 30 g 1,2,4-trójcyjanobutanu, 3 g stearynianu litu, 2,5 g produktów ubocznych i 0,6 g nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego i 1,4-dwucyjanobutenów, co odpowiada 2,5% molowym. Obliczony stopień przemiany 1,2,4-trójcyjanobutanu wyniósł 55,7%, a selektywność reakcji wyniosła 92%.

Produkt otrzymany z góry reaktora poddano frakcjonowaniu na kolumnie Oldershaw o 40 półkach. Zebrano 8 g praktycznie czystego nitrylu kwasu glutarynowego wrzącego w temperaturze 131—133°C pod ciśnieniem 10 mm Hg. Tak otrzymany nitryl kwasu 2-metylenoglutarynowego przeprowadzono z powrotem w 1,2,4-trójcyjanobutan poddając go reakcji z cyjanowodorem w temperaturze 50°C przy użyciu trójbutylofosfiny jako katalizatora. Stwierdzono, że tak otrzymany 1,2,4-trójcyjanobutan zarówno pod względem fizycznym jak i chemicznym jest identyczny jak 1,2,4-trójcyjanobutan otrzymany z handlowego nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego i cyjanowodoru w tych samych warunkach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1,4-dwucyjanobutenów, **znamienny tym**, że 1,2,4-trójcyjanobutan poddaje się reakcji odcyjanowodorowania, w temperaturze 150—1000°C, ewentualnie w obecności zasadowego katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 150—700°C, w obecności zasadowego katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, utrzymując w mieszaninie reakcyjnej sumaryczne stężenie 1,4-dwucyjanobutenów i nitrylu kwasu 2-metylenoglutarynowego, w odniesieniu do 1,2,4-trójcyjanobutanu, nie większe niż 40% molowych.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że utrzymuje się sumaryczne stężenie nie większe niż 20% molowych.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że utrzymuje się sumaryczne stężenie nie większe niż 10% molowych.

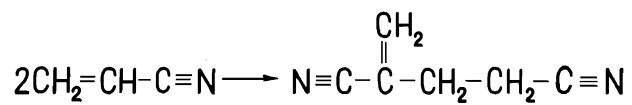
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że 1,4-dwucyjanobuteny i nitryl kwasu 2-metylenoglutarynowego usuwa się z środowiska reakcji w postaci par, które przechodzą bezpośrednio do strefy destylacji frakcyjnej, z której odzyskuje się oba te związki.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasadowy katalizator stosuje się fosfinę, aminę lub związek metalu alkalicznego, związek metalu ziem alkalicznych, związek metalu z IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB lub VIII grupy układu okresowego, związek metalu z serii lantanowców, związek indu, związek talu lub związek ołowiu.

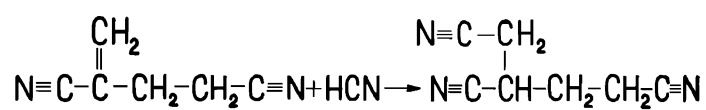
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako katalizator zasadowy stosuje się aminę heterocykliczną, aryloaminę, cykloalkilaminę, arsenowodor, antymonowodor lub czwartorzędową zasadę amoniową lub fosfoniową.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, w obecności związku litu jako katalizatora.

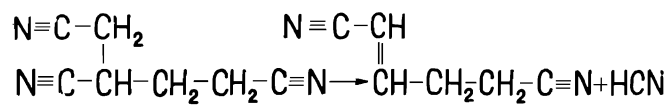
10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako katalizator zasadowy stosuje się trójalkilofosfinę lub cykloalkilofosfinę.



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3