

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

64890

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.VII.1966 (P 115 445)

Pierwszeństwo: 07.VII.1965 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15.X.1972

Kl. 12o,11

MKP C07c 55/14



Właściciel patentu: UCB (Union Chimique-Chemische Bedrijven) S.A.,
Bruksela (Belgia)

Sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego do pochodnych kwasu adypinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego do pochodnych kwasu adypinowego, a zwłaszcza otrzymywanie nitrylu kwasu adypinowego z akrylonitrylu.

Istnieją różne grupy metod prowadzenia procesu hydrodimeryzacji akrylonitrylu z wytworzeniem nitrylu kwasu adypinowego polegające bądź na bezpośredniej hydrodimeryzacji elektrolitycznej, bądź na redukcji za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego lub rozdrobnionego metalu, bądź wreszcie za pomocą kompleksowych związków metaloorganicznych. Wynalazek niniejszy dotyczy procesu hydrodimeryzacji metodą amalgamatową.

W 1949 roku opublikowano sposób prowadzenia procesu hydrodimeryzacji akrylonitrylu za pomocą amalgamatu sodowego (O. Bayer, Angew. Chemie, 61, (1949), 238). Jednakże wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do użytego akrylonitrylu wynosiła tylko około 5%. Proponowano również stosowanie amalgamatu magnezowego w obecności roztworu metanolowego (opis patentowy St. Zjed. Am. nr 2439308), ale wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do użytego akrylonitrylu była również bardzo mała. Niedawno wydajność została podniesiona do ponad 60% (Knunyants i Vyazankin, Doklady Akad. Nauk SSR, 113, (1957), 112—15) przez traktowanie roztworu akrylonitrylu w 20% kwasie solnym amalgamatem potasowym.

Znane są również inne propozycje ulepszania metody Knunyantsa (loc. cit), a mianowicie sto-

2

sowanie co najmniej 0,5 mola metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych na 1 mol akrylonitrylu (kanadyjski opis patentowy nr 649789, w którym jest mowa o wydajności co najmniej 85% w stosunku do użytego akrylonitrylu), dodawanie inhibitora polimeryzacji soli metalu przejściowego i acetonu (francuski opis patentowy nr 1289071 — wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do użytego akrylonitrylu może osiągnąć 75%) i dodawanie różnych soli metali dla zwiększenia stosunku nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego (brytyjski opis patentowy nr 644877).

W żadnej z tych publikacji nie podano wydajności nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do ilości użytego metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych. Jednakże wydajności te można wyliczyć na podstawie danych liczbowych podanych w przykładach cytowanych opisów patentowych.

W czasie hydrodimeryzacji akrylonitrylu w kwaśnym środowisku wodnym przebiegają ważne reakcje uboczne, a mianowicie wywiązuje się wodór wskutek reakcji metalu-reduktora z kwasem obecnym w ośrodku reakcyjnym oraz następuje redukcja akrylonitrylu do nitrylu kwasu propionowego.

Pierwsza z tych reakcji ma duże znaczenie w prowadzeniu sposobów według wymienionych publikacji, ponieważ w najkorzystniejszych warunkach prowadzenia reakcji najwyżej 30% wprowadzonego metalu reduktora zużywa się w celu hydrodimeryzacji akrylonitrylu na nitryl kwasu ady-

pinowego czyli ponad 70% metalu zużywa się na wytworzenie wodoru. Tak więc w wymienionych sposobach wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do energii elektrycznej zużytej na otrzymanie amalgamatu wynosi co najwyżej 30%. W dalszym ciągu opisu wydajność ta będzie nazywana „wydajnością energetyczną”.

Druga reakcja uboczna, o której była mowa wyżej, a mianowicie redukcja akrylonitrylu do nitrylu kwasu propionowego ma również duże znaczenie. Ponieważ produktem pożądanym jest nitryl kwasu adypinowego, konieczne jest stworzenie warunków pracy zapewniających możliwie największy stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego.

Jak wynika z dalszego ciągu opisu, sposób według wynalazku umożliwia polepszenie wydajności energetycznej procesu hydrodimeryzacji akrylonitrylu z wytworzeniem nitrylu kwasu adypinowego przy jednoczesnym zapewnieniu jego wysokiej wydajności w stosunku do wyjściowego akrylonitrylu oraz dużego stosunku nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego.

Sposobem według wynalazku hydrodimeryzację pochodnych kwasu akrylowego do pochodnych kwasu adypinowego, polegającą na poddaniu reakcji pochodnej kwasu akrylowego z amalgamatem metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, w obecności kwasu, w środowisku ciekłym, składającym się z pochodnej kwasu akrylowego, ewentualnie inhibitora polimeryzacji i ewentualnie wody, w temperaturze 0—50°C, prowadzi się w obecności co najmniej jednego amidu, takiego jak amid kwasu karboksylowego, podstawiony lub niepodstawiony przy atomie azotu, sulfonamid lub amid kwasu nieorganicznego, który dodaje się do środowiska reakcyjnego w ilości 10—95% wagowych tego środowiska. Stężenie kwasu utrzymuje się w zakresie 0,1—100 miligramów równoważników na 1 litr mieszaniny reakcyjnej.

Pod nazwą pochodne kwasu akrylowego należy tu rozumieć akrylonitryl i metakrylonitryl, estry kwasu akrylowego i metakrylowego, amidy kwasu akrylowego i metakrylowego oraz ich mieszaniny. Otrzymywanymi pochodnymi kwasu adypinowego są na przykład nitryl kwasu adypinowego, nitryl kwasu dwumetyloadypinowego, estry kwasu adypinowego i dwumetyloadypinowego (adypinian dwuetylu), amid kwasu adypinowego i kwasu dwumetyloadypinowego itd.

Sposób według wynalazku można korzystnie stosować do wytworzenia nitrylu kwasu adypinowego na drodze hydrodimeryzacji akrylonitrylu.

Dzięki zastosowaniu środków proponowanych według wynalazku wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do użytego akrylonitrylu osiąga co najmniej 65% i może być podniesiona do ponad 90%, natomiast wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do zużytego metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych (wydajność energetyczna) wynosi co najmniej 60% i może przekroczyć 90%. Ilość metalu zużytego dla wytworzenia wodoru gazowego jest zawsze mniejsza niż 10%, a najczęściej jest równa zero. Jak wiadomo, takie wydajności energetyczne nie były do-

tychczas nigdy uzyskiwane w procesach hydrodimeryzacji, w których nitryl kwasu adypinowego otrzymywano wyłącznie z akrylonitrylu, to dowodzi, że wynalazek zapewnia postęp. Ponadto stosunek nitrylu kwasu adypinowego do nitrylu kwasu propionowego jest bardzo korzystny, a mianowicie zawarty jest zwykle w zakresie 20/1 — 50/1 a może nawet osiągnąć i przekroczyć 100/1.

W dalszym ciągu opisu pod nazwą „mieszanina reakcyjna” lub „mieszanina” należy rozumieć środowisko reakcyjne bez amalgamatu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.

Jako amalgamat metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych należy rozumieć amalgamaty rtęci z metalami grupy I_A i II_A układu okresowego pierwiastków, przy czym metalem korzystnym jest potas. Stężenie metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w amalgamacie nie jest czynnikiem istotnym i może zmieniać się w zakresie 0,01% — 0,5% w stosunku wagowym. W zasadzie nie ma przeszkód w prowadzeniu procesu przy stężeniach poza tymi granicami. W każdym razie przy stężeniu poniżej 0,01% wagowych trzeba stosować bardzo znaczne ilości rtęci, z drugiej zaś strony trudno jest obecnie otrzymywać w sposób przemysłowy amalgamety zawierające więcej niż 0,5% wagowych metalu amalgamowanego.

Stosunek molowy potas/akrylonitryl określony jest pożądanym stopniem przemiany (przereagowania) akrylonitrylu. Ponieważ przy tworzeniu się nitrylu kwasu propionowego zużywa się dwa razy więcej potasu niż przy powstawaniu nitrylu kwasu adypinowego z 1 mola przereagowanego akrylonitrylu, więc w przypadku wysokiego stopnia przemiany np. rzędu 90% i więcej, oraz w przypadku powstawania niewielkiej ilości nitrylu kwasu propionowego, konieczne jest stosowanie stosunku molowego potas/akrylonitryl większego od jedności. W każdym razie dla zachowania dobrej wydajności energetycznej nie należy przekraczać wartości 1,5, a korzystnie 1,1.

Według wynalazku stosuje się co najmniej jeden amid aby w warunkach reakcji mieszanina reakcyjna miała konsystencję ciekłą. Korzystnie stosuje się amidy kwasów karboksylowych, podstawione lub niepodstawione przy azocie jak np. formamid, N, N-dwumetyloformamid, acetamid, N, N-dwumetyloacetamid, amid kwasu propionowego itd. Można również stosować sulfonamidy jak np. p-tolueno-sulfonamid, amidy kwasów nieorganicznych, jak np. amid kwasu sześciometylofosforowego itd. Korzystnym amidem jest formamid będący produktem mało kosztownym i łatwo dostępnym. Ilość amidu użytego stanowi 10—95% wagowych mieszaniny reakcyjnej, a korzystnie 20—90%. Zamiast jednego amidu można stosować mieszaninę dwóch lub kilku amidów. Można również polepszyć rozpuszczalność amidu w mieszaninie stosując rozpuszczalnik pomocniczy, np. dioksan.

Kwas organiczny lub nieorganiczny można stosować w stanie czystym lub w roztworze. Stosuje się najczęściej ilość stechiometrycznie równoważną ilości metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych zużytego w reakcji. Ponieważ stosowanie kwasu nie wpływa na reakcję hydrodimeryzacji,

a ma na celu jedynie zubożenie wytwarzającego się wodorotlenku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, nie jest istotne jaki kwas dodaje się do środowiska reakcyjnego. Ważne natomiast jest utrzymanie stopnia kwasowości w ściśle określonych granicach. W celu uniknięcia wywiązywania się wodoru, powodującego obniżanie wydajności energetycznej, stężenie kwasu w mieszaninie reakcyjnej powinno wynosić 0,1–100 miligramorównoważników na litr. Gdy zawartość kwasu jest mniejsza niż 0,1 miligramorównoważnika na litr, to ryzyko reakcji ubocznych jak np. polimeryzacji akrylonitrylu i różnych reakcji cyjanoetylowania wzrasta, natomiast po za granicą górną wybitnie wzrasta wywiązywanie się wodoru.

Gdy natomiast prowadzi się proces w granicach podanych, to powstają tylko małe ilości produktów o wysokiej temperaturze wrzenia (produkty cyjanoetylowania i polimetryzacji). Z drugiej strony mniej niż 10% ilości gramoatomów zużytego metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych bierze udział w reakcji wywiązywania się wodoru, a najczęściej ilość ta jest równa zeru.

Można stosować kwas nieorganiczny, np. kwas solny, kwas siarkowy, kwas azotowy, kwas fosforowy, kwas fluorowodorowy, kwas bromowodorowy itd. albo też kwas organiczny mono- lub polikarboksylowy, jak np. kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas propionowy, kwas szczawiowy, kwas winowy itd.

Stężenie akrylonitrylu wynosi 1–80% wagowych, a korzystnie 5–60% wagowych. W próbach procesu ciągłego można przez cały czas trwania reakcji utrzymywać stężenie akrylonitrylu zaledwie 5%.

Mieszanina reakcyjna może zawierać pewną ilość wody, przy czym jej zawartość może wahać się w granicach 0,50% wagowych, korzystnie 0–10% wagowych.

Do środowiska reakcyjnego w celu uniknięcia polimeryzacji związku akrylowego, można ewentualnie dodawać inhibitor polimeryzacji.

Akrylonitryl techniczny stosowany w procesie hydromeryzacji według wynalazku jest produktem, który zawiera inhibitor polimeryzacji dla zapewnienia trwałości przy przechowywaniu. Ilość inhibitora dodana do produktu jest na ogół wystarczająca dla uniknięcia powstawania polimerów w warunkach procesu. Można dodać do akrylonitrylu dodatkową ilość inhibitora polimeryzacji, np. hydrochinonu lub jego eteru metylowego, para-III-rząd. — butylokatycholu, α -aminoantrachinonu, fenotiazyny itd. Ta ilość dodatkowa inhibitora może wynosić 0,01–1% wagowych akrylonitrylu. Stosowany akrylonitryl może być produktem handlowym lub może zawierać acetonitryl, np. gdy odbiera się go bezpośrednio z obiegu z oczyszczalnika aparatury do syntezy z propylenu, amoniaku i powietrza.

Temperatura procesu hydromeryzacji akrylonitrylu wynosi 0–50°C, korzystnie 10–30°C.

Sposób według wynalazku może być wykonywany w procesie nieciągłym, półciągłym lub całkowicie ciągłym. Ma on tę zaletę, że produkty hydromeryzacji są łatwe do wydzielania i odzyski-

wania znanymi metodami, między innymi przez destylację i ekstrakcję.

Sposób według wynalazku można wykonywać w dowolnym urządzeniu zapewniającym ścisły kontakt amalgamatu metalu reduktora z mieszaniną reakcyjną.

W doświadczeniach opisanych w przytoczonych przykładach stosowano w charakterze reaktora rurę pionową napełnioną pierścieniami Raschiga i otoczoną płaszczem przeznaczonym do zapewnienia termostatyczności mieszaniny reakcyjnej. Mieszanina reakcyjna znajdowała się w ciągłym zamkniętym obiegu pod działaniem pompy. Amalgamat rtęci wprowadzany był w górnej części rury i rozbijany na kropelki. Wyczerpana rtęć odpływała w dolnej części reaktora. Wypełnienie reaktora można wymienić gdy jeden z produktów reakcji wytrąci się w postaci stałej podczas reakcji (chlorek potasu, siarczan potasu, octan potasu itd.). Kwas do zubożenia wprowadzono do obiegu mieszaniny reakcyjnej za pomocą pompki dozującej.

Stężenie kwasu kontrolowano przez pomiar różnicy potencjału pomiędzy elektrodą szklaną, zanurzoną w ośrodku reakcyjnym z nasyconą elektrodą kalomelową. Zmierzone napięcie w miliwoltach przeliczano na stężenie kwasu (miligramorównoważniki kwasu na litr mieszaniny reakcyjnej) za pomocą krzywej skalowania (wzorcowania).

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

W przytoczonych przykładach określenie „stopień przemiany” oznacza ilość zużytego reagenta w stosunku do ilości reagenta wprowadzonej do reakcji; określenie stopień przereagowania potasu (lub sodu) oznacza wyrażony w procentach stosunek pomiędzy ilością gramoatomów potasu (lub sodu) zużytych a ilością gramoatomów potasu (lub sodu) wprowadzonych do reakcji; określenie „wydajność” oznacza ilość produktu wytworzonego w stosunku do faktycznie zużytego reagenta; określenie „wytworzony wodór gazowy” oznacza wyrażony w procentach stosunek pomiędzy ilością gramoatomów potasu (lub sodu) zużytych do wytworzenia wodoru, a ilością gramoatomów potasu (lub sodu) przereagowanych.

Przykład I. W opisanym wyżej urządzeniu, zawierającym roztwór składający się z 27,5 g akrylonitrylu (9,8% wagowych), 5,5 g kwasu octowego, 27,5 g wody, 0,275 g hydrochinonu i 220 g formamidu przepuszcza się 11,84 kg amalgamatu potasowego zawierającego 17,08 g potasu (amalgamat o zawartości 0,144% wagowych potasu). Temperaturę utrzymuje się na poziomie 20°C, a jednocześnie z amalgamatem dodaje stechiometrycznie równoważną ilość lodowatego kwasu octowego w taki sposób, żeby stężenie kwasu podczas reakcji wynosiło 7 miligramorównoważników na litr. Proces trwa 90 minut.

Otrzymano następujące wyniki:

Stopień przemiany akrylonitrylu	82,0%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrilu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	69,5%

Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	68,0%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	12,4%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	26,0%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	5,5%
Wytworzony wodór gazowy	2,05%

Przykład II. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 23,0 g akrylonitrylu (9,9% wagowych), 4,6 g lodowatego kwasu octowego, 1,5 wody, 0,23 g hydrochinonu i 205,5 g formamidu. Następnie przepuszcza się 14,66 kg amalgamatu potasowego, zawierającego 19,5 g potasu (amalgamat o zawartości 0,113% wagowych potasu). Temperaturę utrzymuje się na poziomie 20°C, przy czym jednocześnie z amalgamatem dodaje się stechiometrycznie równoważną ilość lodowatego kwasu octowego dla utrzymania stężenia kwasu w mieszaninie na poziomie 10 miligramorównoważników na litr. Proces trwa 90 minut.

Otrzymano następujące wyniki:

Stopień przemiany akrylonitrylu	91,0%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	76,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	60,2%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	20,3%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	32,0%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	3,7%
Wytworzony wodór gazowy	3,3%

Przykład III. Mieszanina reakcyjna zawiera 96,0 g akrylonitrylu (34,3% wagowych), 5,5 g lodowatego kwasu octowego i 179,0 g formamidu. Nie dodaje się dodatkowego inhibitora. Proces hydrodimeryzacji jest zakończony przy zużyciu 12,34 kg amalgamatu potasowego o zawartości 17,25 g potasu (amalgamat o zawartości 0,1395% wagowych potasu). Jak w przykładach poprzednich temperaturę utrzymuje się stale na poziomie 20°C, przy czym jednocześnie z amalgamatem dodaje się stechiometrycznie równoważną ilość lodowatego kwasu octowego w celu utrzymania stężenia kwasu w mieszaninie na poziomie 1 miligramorównoważnika na litr.

Otrzymano następujące wyniki:

Stopień przemiany akrylonitrylu	21,9%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	83,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	74,2%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	8,3%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	14,45%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	10
Wytworzony wodór gazowy	1,4%

Przykład IV. Sporządza się mieszaninę reak-

cyjną zawierającą 27,5 g akrylonitrylu (10% wagowych), 27,5 g wody i 220 g formamidu. Nie dodaje się dodatkowego inhibitora. Stosuje się 12,15 kg amalgamatu potasowego o zawartości 18,85 g potasu (amalgamat o zawartości 0,147% wagowych potasu). Jednocześnie z amalgamatem dodaje się stechiometrycznie równoważną ilość kwasu solnego w celu utrzymania stężenia kwasu na poziomie 1,5 miligramorównoważnika na litr. Temperatura procesu wynosi 20°C, a czas trwania 90 minut.

Otrzymano następujące wyniki:

Stopień przemiany akrylonitrylu	85,0%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	78,8%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	75,7%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	11,55%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	22,2%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	6,7%
Wytworzony wodór gazowy	nie oznaczono

Przykład V. Mieszanina reakcyjna zawiera 199 g akrylonitrylu (73% wagowo), 5,5 g lodowatego kwasu octowego, 60 g formamidu i 2 g hydrochinonu. Proces hydrodimeryzacji dokonuje się przy użyciu 10,3 kg amalgamatu potasowego zawierającego 0,140% wagowych potasu. Jednocześnie z amalgamatem dodaje się stechiometrycznie równoważną ilość lodowatego kwasu octowego w taki sposób, żeby stężenie kwasu podczas reakcji wynosiło 10 miligramorównoważników na litr. Proces trwa 90 minut.

Otrzymano następujące wyniki:

Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	77,6%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	17,3%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	8,85%
Wytworzony wodór gazowy	0,2%

Przykład VI. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający zmienne ilości akrylonitrylu handlowego, formamidu (patrz tablica) i 1% wagowy wody. Następnie wprowadza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu. Temperaturę utrzymuje się na poziomie 20°C, przy czym jednocześnie z amalgamatem dodaje się stężony kwas siarkowy dla utrzymania stężenia kwasu na poziomie 10 miligramorównoważników na litr. Siarczan potasu strąca się w miarę powstawania i jest usuwany przy końcu procesu za pomocą filtrowania.

Tablica

	6a	6b	6c	6d
Skład mieszaniny zasilającej reaktor % wagowe				
akrylonitryl	25	37,5	49	59
formamid	74	61,5	50	40
woda	1	1	1	1

	6a	6b	6c	6d
Stosunek molowy potas/akrylonitryl	0,87	0,68	0,64	0,57
Stopień przemiany akrylonitrylu (%)	88	73,7	67	52
Stopień przereagowania potasu (%)	100	100	87,4	65,0
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu (%)	89	89,2	66,5	48,2
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	90,5	96,8	81,0	68
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu (%)	3	2,1	3,6	9,5
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	6,1	4,6	8,6	27
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	28,8	41,3	18	5
Wytworzony wodór gazowy (%)	0	0	0	0

Przykład VII. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 40% wagowych akrylonitrylu handlowego, 55% wagowych formamidu i 5% wagowych wody. Przepuszcza się przez to amalgamat o zawartości 0,12% wagowych sodu w takiej ilości, żeby stosunek molowy Na/akrylonitryl wynosił 0,63 i dodaje się jednocześnie kwas siarkowy aby utrzymać stężenie kwasu na poziomie 10 miligramorównoważników na litr. Temperaturę utrzymuje się na poziomie 20°C.

Stopień przemiany akrylonitrylu	61,9%
Stopień przereagowania potasu	96,2%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	72,5%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	71,5%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	5,9%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	11,6%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	12,1%
Wytworzony wodór gazowy	0

Przykład VIII. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 10% wagowych akrylonitrylu handlowego, 80% wagowych dwumetyloformamidu i 10% wagowych wody. Przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, żeby stosunek molowy K/akrylonitryl wynosił 1,23 i jednocześnie dodaje się stężony kwas siarkowy tak, aby utrzymać stężenie kwasu na poziomie 1—2 miligramorównoważników na litr. Proces prowadzi się w temperaturze 20°C.

Stopień przemiany akrylonitrylu	93,2%
Stopień przereagowania potasu	75,0%

Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	74,6%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	73,5%
5 Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	9,6%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	19,4%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	7,8%
10 Wytworzony wodór gazowy	0

Przykład IX. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 24,4% wagowych akrylonitrylu, 59,5% wagowych acetamidu i 16,6% wagowych wody. Przez mieszaninę przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, żeby stosunek molowy K/akrylonitryl wynosił 0,66 i jednocześnie dodaje się stężony kwas siarkowy tak, aby utrzymać stężenie kwasu na poziomie 3—5 miligramorównoważników na litr. Proces przebiega w temperaturze 20°C.

Stopień przemiany akrylonitrylu	62,0%
Stopień przereagowania potasu	93,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	58,5%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	59,5%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	13,8%
30 Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	27,8%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	4,2%
Wytworzony wodór gazowy	0

Przykład X. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 23% wagowych akrylonitrylu, 36,7% wagowych p-tolueno-sulfonamidu, 33,9% wagowych dioksanu i 6,4% wagowych wody. Przez mieszaninę przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, żeby stosunek molowy K/akrylonitryl wynosił 0,66 i dodaje się jednocześnie stężony kwas siarkowy tak, aby utrzymać stężenie kwasu 10 miligramorównoważników na litr.

45 Proces przebiega w temperaturze 20°C.	
Stopień przemiany akrylonitrylu	44,5%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	40,9%
50 Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	27,6%
Wydajność nitrylu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	52,8%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	71,5%
Wartość stosunku wagowego nitryl kwasu adypinowego/nitryl kwasu propionowego	0,8%

Przykład XI. Do reaktora opisanego wyżej wprowadza się w sposób ciągły roztwór zasilający (zawierający wagowo 59% formamidu, 40% akrylonitrylu i 1% 1 n wodnego roztworu kwasu siarkowego), amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu oraz kwas siarkowy przeznaczony do zobojętnienia zużytego potasu. Rtęć wyczerpaną odbiera się w sposób ciągły. Zawiesina reakcyjna zawie-

ra 10% wagowych siarczanu potasu. Zawieszinę filtruje się w sposób ciągły, przy czym określona część przesączu wprowadza się do obiegu reagentów wyżej wymienionych, w taki sposób, aby w reaktorze utrzymać stężenie wynoszące 10% wagowych siarczanu potasu i uzyskać pożądaną stopień przemiany akrylonitrylu. Przesącz zawiera 57,5% wagowych formamidu, 12,5% wagowych akrylonitrylu, 25% wagowych nitrylu kwasu adypinowego, 0,7% wagowych nitrylu kwasu propionowego, 1% wagowy wody, a resztę stanowią związki o wysokiej temperaturze wrzenia. Stężenie kwasu utrzymuje się automatycznie na poziomie 10 miligramorównoważników na litr za pośrednictwem zaworu sterowanego za pomocą pH-metru, a temperatura wynosi 18–20°C.

Stopień przemiany akrylonitrylu	68,8%
Stopień przereagowania potasu	100,0%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do akrylonitrylu	89,4%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do potasu	89,0%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do akrylonitrylu	2,5%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego w stosunku do potasu	5,0%
Wartość stosunku wagowego nitrylu kwasu adypinowego/nitrylu kwasu propionowego	35,8%

Przykład XII. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 20% wagowych akrylanu etylu, 79% wagowych formamidu i 1% wagowy wody. Przez mieszaninę tę przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, aby stosunek molowy K/akrylan etylu wynosił 0,945 i dodaje jednocześnie stężony kwas siarkowy w taki sposób, żeby utrzymać stężenie kwasu na poziomie 10 miligramorównoważników na litr. Temperatura wynosi 20°C.

Stopień przemiany akrylanu etylu	88,0%
Stopień przereagowania potasu	89,2%
Wydajność adypinianu dwuetylu w stosunku do akrylanu etylu	80,6%
Wydajność adypinianu dwuetylu w stosunku do potasu	75,0%
Wydajność propionanu etylu: niewykrywalna za pomocą chromatografii gazowej	

Przykład XIII. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 59% wagowych formamidu, 1% wagowy wody i 40% wagowych równocząsteczkowej mieszaniny akrylonitrylu i akrylanu etylu. Następnie przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, aby stosunek molowy K/suma dwóch monomerów wynosił 0,58 a jednocześnie dodaje się stężony kwas siarkowy w celu utrzymania stężenie kwasu na poziomie 10 miligramorównoważników/litr. Temperatura wynosi 20°C.

	akrylonitryl	akrylan etylu	K
Stopień przemiany	55%	65,5 %	100%
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego	22,5%		11%
Wydajność adypinianu dwuetylu		31%	18,5%

	akrylonitryl	akrylan etylu	K
5 Wydajność cyjanopentanianu etylu	57%	48,1%	57%
Wydajność nitrylu kwasu propionowego	6,7%		6,7%
10 Wydajność propionianu etylu		0	0

Przykład XIV. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 59% wagowych formamidu, 1% wagowy wody i 40% wagowych równocząsteczkowej mieszaniny akrylonitrylu i metakrylonitrylu. Przez mieszaninę przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, aby stosunek molowy K/suma dwóch monomerów wynosił 0,68 i jednocześnie dodaje się stężony kwas siarkowy tak, aby utrzymać stężenie kwasu na poziomie 10 miligramorównoważników na litr. Temperatura wynosi 20°C.

	akrylonitryl	metakrylonitryl	K
25 Stopień przemiany	98,5%	17%	75 %
Wydajność nitrylu kwasu adypinowego	69,5%		50 %
30 Wydajność nitrylu kwasu 2,7-dwumetyloadypinowego		ślady	ślady
Wydajność nitrylu kwasu 2-metyloadypinowego	11,7%	67,6%	16,7%
35 Wydajność nitrylu kwasu propionowego	0		0
Wydajność nitrylu kwasu izomasłowego		21,2	5,3 %
40			

Przykład XV. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 74% wagowych formamidu, 25% wagowych metakrylonitrylu i 1% wagowy wody. Następnie przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, żeby stosunek molowy K/metakrylonitryl wynosił 0,81 i dodaje się jednocześnie stężony kwas siarkowy tak, aby utrzymać stężenie kwasu co najmniej 5 miligramorównoważnikowego na litr. Temperatura wynosi 20°C. Analizy dokonano za pomocą chromatografii gazowej, przy czym nitryl kwasu dwumetyloadypinowego ujawnił się pod postacią dwóch bliźniaczych szczytów na wykresie.

55 Stopień przemiany metakrylonitrylu	49,3%
Wydajność nitrylu kwasu dwumetyloadypinowego w stosunku do metakrylonitrylu	49,0%
Wydajność nitrylu kwasu dwumetyloadypinowego w stosunku do potasu	29,0%
60 Wydajność nitrylu kwasu izomasłowego w stosunku do metakrylonitrylu	58,5%
Wydajność nitrylu kwasu izomasłowego w stosunku do potasu	70,0%
65	

Wartość stosunku wagowego nitrilu kwasu dwumetyloadypinowego/nitrilu kwasu izomasłowego 0,82%

Przykład XVI. Do reaktora wprowadza się roztwór zawierający 83% wagowych dwumetyloformamidu, 15% wagowych metakrylonitrylu i 2% wagowe wody. Następnie przepuszcza się amalgamat o zawartości 0,2% wagowych potasu w takiej ilości, aby stosunek molowy K/akrylonitryl wynosił 0,3 i jednocześnie dodaje się stężony kwas siarkowy w taki sposób, żeby utrzymać stężenie kwasu poniżej 5 miligramorównoważników na litr. Temperatura wynosi 40°C.

Stopień przemiany metakrylonitrylu 33,0%

Wydajność nitrilu kwasu dwumetyloadypinowego w stosunku do metakrylonitrylu 33,5%

Wydajność nitrilu kwasu dwumetyloadypinowego w stosunku do potasu 36,4%

Wydajność nitrilu kwasu izomasłowego w stosunku do metakrylonitrylu 19,5%

Wydajność nitrilu kwasu izomasłowego w stosunku do potasu 41,8%

Wartość stosunku nitrilu kwasu dwumetyloadypinowego/nitrilu kwasu izomasłowego 1,72%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydromeryzacji pochodnych kwasu akrylowego do pochodnych kwasu adypinowego, polegający na poddaniu reakcji pochodnej kwasu akrylowego z amalgamatem metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, w obecności kwasu, w środowisku ciekłym, składającym się z pochodnej kwasu akrylowego, ewentualnie inhibitora polimerizacji i ewentualnie wody, w temperaturze 0—50°C, **zamienny tym**, że reakcję prowadzi się w

obecności co najmniej jednego amidu, takiego jak amid kwasu karboksylowego, podstawiony lub niepodstawiony przy atomie azotu, sulfonamid lub amid kwasu nieorganicznego, korzystnie w obecności formamidu, dodanego do środowiska reakcyjnego w ilości 10—95% wagowych tego środowiska, przy czym stężenie kwasu utrzymuje się w zakresie 0,1—100 miligramorównoważników na 1 litr mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodne kwasu akrylowego stosuje się akrylonitryl, metakrylonitryl, estry kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego, amid kwasu akrylowego oraz amid kwasu metakrylowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się amalgamat o zawartości metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych wynoszącej 0,01%—0,5% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się amalgamat potasowy.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się amalgamat w takiej ilości, aby stosunek molowy metalu amalgamowanego do pochodnej kwasu akrylowego był wyższy od 1, lecz nie wyższy niż 1,5, korzystnie nie wyższy niż 1,1.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się kwas octowy, kwas solny lub kwas siarkowy.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę wyjściową o zawartości związku akrylowego wynoszącej 1—80% wagowych, korzystnie 5—60% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę wyjściową o zawartości wody wynoszącej 0—50% wagowych, korzystnie 0—10% wagowych.