

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65 990

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 11

Zgłoszono: 05.II.1968 (P 125 074)

Pierwszeństwo: 08.II.1967 Izrael

MKP C07c 55/14

Opublikowano: 30.IX.1972



Współtwórcy wynalazku: Yael Arad, Moshe Levy, David Vofsi

Właściciel patentu: UCB (Union Chimique — Chemische Bedrijven) S.A.,
Saint—Gilles—lez—Bruxelles (Belgia)

Sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego, a mianowicie akrylonitrylu, akrylonitrylu podstawionego niższymi rodnikami alkilowymi, estrów kwasu akrylowego niższych alkoholi oraz amidów kwasu akrylowego. W wyniku procesu prowadzonego sposobem według wynalazku otrzymuje się odpowiednie pochodne kwasu adypinowego.

Dimeryzacji można poddawać w tej samej reakcji dwie jednakowe pochodne kwasu akrylowego, co prowadzi do otrzymywania symetrycznych pochodnych kwasu adypinowego (reakcja homodimeryzacji), albo dwie różne pochodne kwasu akrylowego z wytworzeniem asymetrycznej pochodnej kwasu adypinowego, to jest takiej, która ma różne grupy funkcyjne w obu końcach łańcucha (reakcja heterodimeryzacji).

Produkty hydrodimeryzacji mogą być stosowane jako substancje wyjściowe w produkcji poliamidów, z których wytwarza się różne tworzywa syntetyczne, w tym także syntetyczne włókna. Proces hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego jest znany. Znane metody prowadzenia tego procesu można zakwalifikować do dwóch grup, a mianowicie: hydrodimeryzacji elektrolitycznej i redukcji za pomocą amalgamatu metalu alkalicznego.

Procesy elektrolityczne wymagają stosowania specjalnego typu elektrolizerów; kontrola tego procesu jest technicznie skomplikowana. Proces redukcji za pomocą amalgamatu jest znacznie pro-

2

tszy od elektrolitycznego i łatwiejszy w realizacji. Pod wieloma względami wykazuje on znaczną przewagę techniczną nad procesem elektrolitycznym.

5 Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 439 308 znany jest sposób hydrodimeryzacji akrylonitrylu przy użyciu jako czynnika redukującego wodoru wywiązującego się w reakcji magnezu i alkoholu metylowego, w środowisku lotnego rozpuszczalnika organicznego, nie mieszającego się z wodą, takiego jak benzen. Jednakże wydajność nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu w tym procesie nie przekracza 6%.

15 Z francuskiego opisu patentowego nr 1 289 071 znany jest sposób hydrodimeryzacji akrylonitrylu do nitrylu kwasu adypinowego na drodze redukcji amalgamatem metalu alkalicznego, w kwaśnym środowisku wodnym, z dodatkiem inhibitora polimeryzacji i soli metalu przejściowego do mieszaniny reakcyjnej. Według tego sposobu, w celu otrzymania dobrych wydajności, trzeba do środowiska reakcji dodać niewielką ilość (2—4%) acetonu. Jednakże w warunkach procesu, aceton może ulec redukcji, kondensacji i może reagować z akrylonitrylem, dając produkty uboczne i niepożądane produkty polimeryzacji. Ponadto w sposobie tym, powstający na skutek rozkładu amalgamatu wodorotlenek metalu alkalicznego zobojętnia się kwa-

20 25 30

reakcji. To pociąga za sobą duże zużycie kwasu, a ponadto prowadzi do powstawania znacznych ilości chlorku metalu alkalicznego jako produktu ubocznego.

Zarówno w procesie elektrolitycznym, jak i w procesie redukcji wydajność żądanego produktu liczona na użytą do reakcji pochodną kwasu akrylowego jest uzależniona od ilości tworzących się w procesie niepożądanych produktów ubocznych. Produkty te powstawać mogą w wyniku redukcji pochodnych kwasu akrylowego przebiegającej bez równoczesnej dimeryzacji i prowadzącej do powstawania kwasu propionowego albo w wyniku powstawania polimerów.

Sposób według wynalazku dotyczy ulepszanego procesu hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego metodą amalgamatową i pozwala na uzyskiwanie wysokich wydajności dimeru, przy czym jest znacznie prostszy od znanych metod.

Hydrodimeryzację pochodnych kwasu akrylowego na drodze redukcji amalgamatem metalu alkalicznego w środowisku wodnym z dodatkiem rozpuszczalnika organicznego sposobem według wynalazku prowadzi się w środowisku bardzo słabo polarnego eteru lub trzeciorzędowego alkoholu, mieszającego się przynajmniej częściowo z wodą, w obecności wody i wolnej czwartorzędowej zasady amoniowej o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku na którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe lub aryloalkilowe, identyczne lub różne, albo dwuwodorotlenku N,N' -dwumetylotrójetylenodwuamoniowego, przy stopniu alkaliczności środowiska uzależnionym od rozkładu amalgamatu w czasie reakcji.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami w sposobie według wynalazku są etery, takie jak czterowodorofuran, dioksan, dwumetoksyetan lub eter dwumetylowy glikolu dwuetylenowego (diglym) albo alkohole, takie jak III-rz. butanol, które częściowo przynajmniej mieszają się z wodą. Inne rozpuszczalniki, np. te etery, które praktycznie nie mieszają się z wodą, na przykład eter dwuetylowy, są w procesie nieprzydatne. Najkorzystniejszymi alkoholami są w tym przypadku alkohole trzeciorzędowe, w których na 1 grupę hydroksylową przypada mniej niż 6 atomów węgla.

W sposobie według wynalazku odpowiednimi czwartorzędowymi zasadami amoniowymi są związki o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym rodniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są takimi samymi lub różnymi rodnikami alkilowymi, cykloalkilowymi, aryłowymi lub aryloalkilowymi. Liczba atomów węgla w tych rodnikach może mieścić się w szerokich granicach, lecz korzystne jest stosowanie związków niżej cząsteczkowych, ponieważ powiększenie liczby atomów węgla w tych związkach zmniejsza efektywność działania czwartorzędowych zasad amoniowych wskutek względnego „rozcieńczenia” centrów aktywnych. Czwartorzędowe zasady amoniowe mające więcej niż jedną grupę funkcyjną, mogą być także z powodzeniem zastosowane w procesie według wynalazku.

Przykładami czwartorzędowych soli amoniowych stosowanych w sposobie według wynalazku są: wodorotlenek trójmetylobenzylamoniowy i wodo-

rotlenek trójmetylofenyloamoniowy. Najkorzystniejszymi wartościami stężeń czwartorzędowych zasad amoniowych są stężenia wynoszące 0,001–5%, a najlepiej 0,1–2% wagowych w stosunku do ciężaru mieszaniny reakcyjnej, bez uwzględnienia ciężaru użytego amalgamatu metalu alkalicznego.

Mechanizm zachodzący w procesie reakcji nie będzie tu szczegółowo omawiany. Jak należy sądzić, funkcja wody w środowisku reakcji polega na dostarczaniu protonów niezbędnych w reakcji uwodornienia, zachodzącej w procesie hydrodimeryzacji. Najkorzystniejsze stężenie donora protonów w środowisku reakcji wynosi 5–30% wagowych, zaś najkorzystniejsze stężenie pochodnej kwasu akrylowego, będącej wyjściowym surowcem, wynosi 5–20% wagowych. Stosowanie wyższych stężeń monomeru, na przykład akrylonitrylu, może powodować powstawanie niepożądanych produktów ubocznych, takich jak oligomery lub polimery.

W sposobie według wynalazku można stosować amalgamat dowolnego metalu alkalicznego. Najkorzystniejsze jest jednakże stosowanie amalgamatu sodowego. Jest on łatwo dostępny, bowiem stanowi produkt przejściowy w elektrolitycznej produkcji chlorku i alkaliów.

Proces według wynalazku można prowadzić w szerokim zakresie temperatur, a najkorzystniej w zakresie -10°C do 30°C . Dobre rezultaty uzyskuje się w temperaturze bliskiej 0°C . Zaleca się prowadzenie procesu hydroizomeryzacji.

W porównaniu ze sposobem znanym z francuskiego opisu patentowego nr 1 289 071, sposób według wynalazku wykazuje znaczne korzyści. Po pierwsze wydajność nitrylu kwasu adypinowego jest znacznie wyższa gdyż osiąga wartość 90% w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Ponadto, tworzenie się polimerów, nawet w bardzo małych ilościach, jest wyeliminowane, co nie ma miejsca w przypadku dodawania acetonu do środowiska reakcji w sposobie znanym.

W końcu sposób według wynalazku nie wymaga dodawania kwasu w trakcie prowadzenia procesu celem regulacji pH środowiska, a powstający w procesie wodorotlenek metalu alkalicznego może być odyskany z mieszaniny reakcyjnej w postaci mającej wartość handlową. Wynalazek umożliwia więc, niezależnie od innych korzyści, jednocześnie wytwarzanie kwasu adypinowego i wodorotlenku metalu alkalicznego. Należy także podkreślić, że w sposobie według wynalazku ilość stosowanej czwartorzędowej zasady amoniowej, niezbędna do przeprowadzenia reakcji, jest tak mała, że nie zachodzi potrzeba jej odyskiwania z mieszaniny poreakcyjnej, jakkolwiek jest to technicznie możliwe.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W 65 ml eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 24 g wody i 0,5 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzylamoniowego. Roztwór ten wprowadza się do 2 kg amalgamatu sodowego, zawierającego 0,3% wagowych sodu. Otrzymaną mieszaninę chłodzoną z zewnątrz lo-

dem, miesza się intensywnie w temperaturze 0°C w ciągu 5 minut. Mieszaninę poreakcyjną oddziela się od wyczerpanego amalgamatu. Stanowi ona układ dwufazowy, w którym warstwą dolną jest stężony wodny roztwór wodorotlenku sodowego, zawierający 5,5 g NaOH. Górną warstwę po oddzieleniu od warstwy wodnej rozcieńcza się wodą i ekstrahuje chlorkiem metylenu.

Produkt reakcji zawiera, według wyników analizy przeprowadzonej metodą chromatografii gazowej, 8,2 nitrylu kwasu adypinowego, 0,6 g nitrylu kwasu propionowego i 0,5 g nie przereagowanego akrylonitrylu. Wydajność nitrylu kwasu adypinowego wynosi więc 86%, a nitrylu kwasu propionowego 6,3% w przeliczeniu na przereagowany akrylonitryl, natomiast wydajność nitrylu kwasu adypinowego wynosi 82%, a nitrylu kwasu propionowego 6% w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu.

Stopień konwersji metalu wynosi 90%. Produkty reakcji wydzielają się z ekstraktu chlorku metylenu przez destylację frakcjonowaną, prowadzoną w kolumnie. Najpierw pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 40°C destyluje się chlorek metylenu, a następnie w temperaturze 78–79°C akrylonitryl, w temperaturze 97°C nitryl kwasu propionowego, w temperaturze 162°C eter dwumetylowy glikolu dwuetylenowego. Nitryl kwasu adypinowego destyluje się w temperaturze 180–182°C przy ciśnieniu 20 mm Hg, utrzymywanym za pomocą pompy olejowej.

Przykład II. W 80 ml eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,05 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 6,5 g nitrylu kwasu adypinowego, 0,4 g nitrylu kwasu propionowego i 1,8 g nieprzereagowanego akrylonitrylu. Odpowiada to 79% wydajności nitrylu kwasu adypinowego i 4,9% wydajności nitrylu kwasu propionowego w stosunku do przereagowanego akrylonitrylu albo wydajności 65% nitrylu kwasu adypinowego i 4% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 86%.

Przykład III. W 80 ml czterowodorofuranu rozpuszcza się 5 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,4 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego. Dalszy sposób postępowania jest analogiczny do opisanego w przykładzie I. Produkt reakcji zawiera 90% nitrylu kwasu adypinowego i 5% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 90%.

Przykład IV. W 70 ml III-rzęd. butanolu rozpuszcza się 10 g nitrylu kwasu akrylowego, 20 g wody i 0,5 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego. Dalszy sposób postępowania jest analogiczny do opisanego w przykładzie I. Produkt zawiera 70% nitrylu kwasu adypinowego i 20% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 85%.

Przykład V. W 80 ml dioksanu rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,4 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku czterobutyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 50% nitrylu kwasu adypinowego i 19% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 85%.

Przykład VI. W 80 ml dioksanu rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,5 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylofenyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 91% nitrylu kwasu adypinowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Nie stwierdzono obecności nitrylu kwasu propionowego. Stopień konwersji metalu wynosi 92%.

Przykład VII. W 80 ml dioksanu rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,5 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylocetyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 75% nitrylu kwasu adypinowego i 3,5% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 88%.

Przykład VIII. W 70 ml eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 20 g wody i 1,0 g 75% wodnego roztworu wodorotlenku dwumetylodwukokoamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 76% nitrylu kwasu adypinowego i 4% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 90%. Czwartorzędową zasadę amoniową zastosowaną w procesie otrzymuje się z produktu znanego pod nazwą chlorku dwumetylodwukokoamoniowego firmy Armor Industrial Chemical Co, Chicago (określenie „koko” wywodzi się z alkoholi otrzymywanych z oleju kokosowego).

Przykład IX. W 80 ml czterowodorofuranu rozpuszcza się 10 g akrylonitrylu, 10 g wody i 0,4 g 50% wodnego roztworu dwuwodorotlenku N,N-dwumetylotrójetylenodwuamoniowego (dwuwodorotlenku 1,4-dwumetylo-1,4-dwuazonibicyklo-[2,2,2]-oktanu). Dalszy przebieg procesu jest analogiczny jak w przykładzie I. Produkt zawiera 90% nitrylu kwasu adypinowego i 2,5% nitrylu kwasu propionowego w stosunku do wprowadzonego akrylonitrylu. Stopień konwersji metalu wynosi 94%.

Przykład X. W 80 ml eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego rozpuszcza się 10 g 1-metyloakrylonitrylu, 10 g wody i 0,5 g 40% wodnego roztworu wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I, zatrzymując proces w chwili, gdy stopień przereagowania monomeru wynosi 50%. Produkt zawiera 62% nitrylu kwasu 2,5-dwumetyloadypinowego i 20% nitrylu kwasu izomasłowego

w stosunku do wprowadzonego metyloakrylonitrylu. Stopień przereagowania metalu wynosi 85%.

Przykład XI. W 80 ml eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego rozpuszcza się 10 g akryloamidu, 10 g wody i 0,5 g wodnego roztworu o stężeniu 40% wagowych wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z amalgamatem sodowym w sposób opisany w przykładzie I. Produkt zawiera 5,5 g amidu kwasu adypinowego i 1,2 g nieprzereagowanego akryloamidu. Amid kwasu adypinowego po przekrystalizowaniu z wody ma temperaturę topnienia 228°C. Wydajność amidu kwasu adypinowego w stosunku do wprowadzonego akryloamidu wynosi 55%.

Przykład XII. W 80 ml dioksanu rozpuszcza się 10 g akrylanu etylu i 10 g wody. Następnie dodaje się 0,5 g wodnego roztworu o stężeniu 40% wagowych wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego i otrzymaną mieszaninę natychmiast miesza się intensywnie z amalgamatem sodowym w ciągu 1 minuty. Wyczerpany amalgamat oddziela się a roztwór organiczny zakwasza kwasem solnym. Następnie roztwór ekstrahuje się rozpuszczalnikiem i ekstrakt poddaje destylacji frakcjonowanej otrzymując ester dwuetylowy kwasu adypinowego z wydajnością 45%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrodimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego polegający na ich redukcji amalgamatem metalu alkalicznego w środowisku wodnym z dodatkiem rozpuszczalnika organicznego, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku eteru lub trzeciorzędowego alkoholu bardzo słabo polarnego, mieszającego się przynajmniej

częściowo z wodą w obecności wody i wolnej czwartorzędowej zasady amoniowej o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe lub aryloalkilowe, identyczne lub różne, albo dwuwodorotlenku N,N' -dwumetylotrójetylenodwuamoniowego przy stopniu alkaliczności środowiska uzależnionym od rozkładu amalgamatu w czasie reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bardzo słabo polarny eter stosuje się czterowodorofuran, dioksan, dwumetoksyetan i eter dwumetylowy glikolu dwuetylenowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bardzo słabo polarny trzeciorzędowy alkohol stosuje się trzeciorzędowy butanol.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czwartorzędową zasadę amoniową stosuje się wodorotlenek trójmetylobenzyloamoniowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czwartorzędową zasadę amoniową stosuje się wodorotlenek trójmetylofenyloamoniowy.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się środowisko reakcji, w którym zawartość wody nie uwzględniając masy amalgamatu, wynosi 5—30% wagowych.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że proces hydrodimeryzacji prowadzi się w zakresie temperatur od -10°C do $+30^{\circ}\text{C}$.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że proces hydrodimeryzacji prowadzi się w temperaturze około 0°C .

9. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że czwartorzędową zasadę amoniową stosuje się w ilości 0,001—5%, a najlepiej 0,01—0,2% wagowych mieszaniny reakcyjnej nie uwzględniając masy amalgamatu.

