

(19) C2 (11) 44228 (13) UA

(98) Юридична фірма "Грищенко та Партнери", вул. Мечнікова, 20, м. Київ-21, 01021

(85) 1995-05-22

(74) Льгова Майя Миколаївна, (UA)

(45) [2002-02-15]

(43) null

(24) 2002-02-15

(22) 1993-10-19

(12) null

(21) 95038271

(46) 2002-02-15

(86) 1993-10-19 PCT/FR93/01028

(30) 92/12913 1992-10-22 FR

(54) СПОСІБ ГІДРОКСИКАРБОНІЛЮВАННЯ ПЕНТЕНОВИХ КИСЛОТ

(56)

(71)

(72) FR Філіп Деніс FR Філіп Деніс FR Філіп Деніс FR Франсуа Клінгер FR Франсуа Клінгер FR Франсуа Клінгер F
R Жан-Клод Лоран FR Жан-Клод Лоран FR Жан-Клод Лоран FR Робер Перрон FR Робер Перрон FR Робер Перрон FR Йоель
Швартц FR Йоель Швартц FR Йоель Швартц FR Франсуа Ваше FR Франсуа Ваше FR Франсуа Ваше

(73) FR РОН-ПУЛЕНК ШИМІ FR РОН ПУЛЕНК ШИМІ FR RHONE POULENC CHIMIE

Способ гидроксикарбонилирования пентеновых кислот до адипиновой кислоты с помощью монооксида углерода и воды в присутствии катализатора на основе иридия и/или родия и по крайней мере одного йодсодержащего промотора. Реакционную смесь подвергают процессу рафинирования, позволяющему отделять по крайней мере часть дорогостоящего катализатора. Отделенный катализатор рециркулируют в процесс гидроксикарбонилирования пентеновых кислот, бутадиена или производных бутадиена.

Пропонується спосіб гідроксикарбонілювання пентенових кислот до стану адипінової кислоти за допомогою монооксиду вуглецю і води в присутності каталізатора на основі іридію або родію і принаймні одного промотору, що містить йод. Реакційну суміш піддають процесу рафінування, переважно після концентрації, для відокремлення принаймні частки каталізатора. Відокремлену частку каталізатора повторно використовують у процесі гідроксикарбонілювання пентенових кислот, бутадієну або похідних бутадієну.

A method for hydroxycarbonylating pentenoic acids, wherein one or more pentenoic acids are hydroxycarbonylated into adipic acid with carbon monoxide and water in the presence of an indium and/or rhodium based catalyst and at least one iodated promoter; the resulting reaction mixture is refined, optionally after having been concentrated, to separate at least a portion of the catalyst; and the catalyst thus separated is recycled in a pentenoic acid, butadiene or butadiene derivative hydroxycarbonylation process.

1. Способ гидроксикарбонилирования одной или нескольких пентеновых кислот до адипиновой кислоты с помощью монооксида углерода и воды в присутствии катализатора на основе иридия и/или родия и по крайней мере одного иодсодержащего промотора с последующим разделением полученной реакционной среды, **отличающийся** тем, что разделение реакционной среды проводят, в случае необходимости, после ее концентрирования, путем рафинирования, которое включает три стадии, а именно регулируемое и прогрессирующее охлаждение реакционной смеси с постепенной кристаллизацией адипиновой кислоты и осаждением кристаллов на стенках аппарата на стадии кристаллизации, отделением оставшейся стекающей фракции, содержащей по крайней мере часть катализатора, на второй стадии стекания и прогрессирующее нагревание осажденных на стенках аппарата кристаллов и их вымывание на третьей стадии - стадии осушения с получением фракции осушения, содержащей другую часть катализатора и другие составляющие реакционной смеси, при этом отделяют по крайней мере часть катализатора и рециркулируют его на стадии гидроксикарбонилирования.
2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в процессе рафинирования отделяют по крайней мере 40 мас.% катализатора, содержащегося в реакционной смеси, предпочтительно по крайней мере 80 мас. %.
3. Способ по п. 1 или п. 2, **отличающийся** тем, что полученную после гидроксикарбонилирования реакционную смесь перед рафинированием концентрируют для удаления по крайней мере части наиболее летучих соединений, которые она содержит.
4. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что концентрат реакционной смеси, направляемый на стадию рафинирования, составляет 10-90 мас.% от массы реакционной смеси, происходящей из процесса гидроксикарбонилирования.
5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что гидроксикарбонилирование осуществляют в растворителе, выбираемом среди карбоновых кислот, таких, как насыщенные алифатические кислоты и ароматические кислоты с количеством атомов углерода менее 20, насыщенных алифатических или циклоалифатических углеводородов и их галогенированных производных, ароматических углеводородов и их галогенированных производных и простых алифатических, ароматических или смешанных эфиров.
6. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что гидроксикарбонилирование осуществляют в среде пентеновых кислот.
7. Способ по любому из пп. 1-6, **отличающийся** тем, что регулируемое и прогрессирующее охлаждение реакционной смеси проводят в интервале от начальной температуры, по крайней мере равной температуре кристаллизации смеси и, предпочтительно, находящейся в интервале от температуры кристаллизации до температуры, при которой проводят гидроксикарбонилирование до конечной температуры, которая выше или равна температуре плавления эвтектики компонентов реакционной смеси.
8. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что начальная температура рафинирования составляет 100-200°C, а конечная температура равна 0-70°C.
9. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что стадию осушения осуществляют путем нагревания при температуре, находящейся в интервале от конечной температуры стадии отекания до 150°C, предпочтительно при температуре в пределах 100-145°C.
10. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что продолжительность цикла рафинирования составляет 1-30 ч.
11. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что фракцию, полученную после стадии отекания, рециркулируют на стадию гидроксикарбонилирования.
12. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что фракции, получаемые на стадиях отекания и осушения, рециркулируют на стадию гидроксикарбонилирования.

Способ гидроксикарбонилирования пентеновых кислот

Настоящее изобретение относится к способу гидроксикарбонилирования пентеновых кислот с целью получения адипиновой кислоты, в присутствии: катализатора, который по крайней мере частично отделяют от полученной после гидроксикарбонилирования смеси и повторно используют в процессе гидроксикарбонилирования.

Один из наиболее многообещающих способов получения адипиновой кислоты состоит в гидроксикарбонилировании одной или нескольких пентеновых кислот, особенно пент-3-еновой кислоты и пент-4-еновой кислоты, с помощью монооксида углерода и воды, в присутствии; катализатора на основе иридия, родия или их смесей и иодсодержащего промотора (активатора). Обычно реакцию проводят в жидкой фазе при температуре 50 - 300°C и при парциальном давлении монооксида углерода несколько бар. При рассмотрении с точки зрения промышленного применения способа этого типа, очевидно необходима рециркуляция по крайней мере части используемого дорогостоящего катализатора.

Предметом настоящего изобретения является именно способ, включающий такую рециркуляцию.

Из предусматриваемых способов отделения, отгонка наиболее летучих соединений из реакционной смеси, происходящей из процесса гидроксикарбонилирования, позволяет иметь в остатке катализатор с образовавшимися дикислотами. Последующая перегонка этих дикислот при незначительной упругости пара вынуждает их, а также катализатор, подвергаться продолжительному нагреванию при относительно высокой температуре, вследствие чего происходит разложение этих дикислот и выделение (возврат) частично или полностью неактивного катализатора.

Способ кристаллизации требует обеспечения достаточной теплоотдачи и получения кристаллов надлежащего размера, чтобы можно было их отсасывать. Кроме того, максимальный выход твердых веществ ограничивается верхним пределом порядка 30 - 40%. Все это приводит к значительному объему аппаратуры и иммобилизации очень большого количества очень дорогостоящего катализатора.

В настоящем изобретении предлагается решить проблему отделения и рециркуляции катализатора в рамках способа гидроксикарбонилирования пентеновых кислот до адипиновой кислоты путем использования способа рафинирования.

Более конкретно, предметом изобретения является способ гидроксикарбонилирования пентеновых кислот, отличающийся тем, что;

- гидроксикарбонилируют одну или несколько пентеновых кислот до адипиновой кислоты с помощью монооксида углерода и воды, в присутствии катализатора на основе иридия и/или родия и по крайней мере одного иодсодержащего промотора;

- полученную реакционную смесь подвергают процессу рафинирования, в случае необходимости после концентрирования, который позволяет отделять по крайней мере часть катализатора;

- таким образом отделенный катализатор рециркулируют в процесс гидроксикарбонилирования пентеновых кислот или бутадиена или производных бутадиена.

Под пентеновой кислотой в рамках настоящего изобретения понимают пент-2-еновую, пент-3-еновую, пент-4-еновую кислоту и их смеси.

Пент-3-еновая кислота, используемая индивидуально или в виде смеси с ее изомерами, в особенности пригодна вследствие ее доступности и удовлетворительных результатов, к которым приходят во время ее гидроксикарбонилирования,

Используемый для реакции гидроксикарбонилирования катализатор может быть на основе родия, иридия или этих двух металлов.

Пригодным для использования является любой источник родия или иридия.

В качестве примеров источников родия, которые особенно могут быть использованы, можно сослаться на соединения, указанные в европейском патенте EP-A-0 477 112, содержание которого включено в виде ссылки в настоящую заявку на патент.

В качестве источников иридия, которые могут быть особенно использованы, можно назвать:

- Ir металлический; IrO₂; Ir₂O₃;

- IrCl₃; IrCl₃·3H₂O;

- IrBr₃; IrBr₃·3H₂O;

- IrI₃;

- Ir₂(CO)₄Cl₂ : Ir₂(CO)₄I₂ ;

- Ir₂(CO)₈; Ir₄(CO)₁₂ ;

- Ir(CO)[P(C₆H₅)₃]₂;

- Ir(CO)[P(C₆H₅)₃]₂Cl;

- Ir[P(C₆H₅)₃]₃;

- HIr[P(C₆H₅)₃]₃(CO);

- Ir(acac)(CO)₂;

- [IrCl(cod)]₂;

(cod = циклоокта-1,5-диен; acac = ацетилацетонат)

В особенности пригодными катализаторами на основе иридия являются: [IrCl(cod)]₂, Ir₄(CO)₁₂ и Ir(acac)(CO)₂.

В рамках способа изобретения особенно предпочтительны катализаторы на основе иридия или на основе иридия и родия.

Количество используемого катализатора может изменяться в широких пределах.

Обычно количество, выраженное в молях металлического иридия и/или металлического родия на литр реакционной смеси, составляющее 10⁻⁴ + 10⁻¹, приводит к удовлетворительным результатам. Могут быть использованы меньшие количества: однако, наблюдают, что скорость реакции незначительная. Большие количества непригодны (неуместны) только в экономическом плане.

Предпочтительно концентрация иридия и/или родия составляет 5·10⁻⁴ ÷ 10⁻² моль/л.

Под иодсодержащим промотором в рамках способа изобретения понимают HI и иодорганические соединения, способные генерировать HI в реакционных условиях, и преимущественно алкилиодиды с 1 - 10 C-атомами. Особенно предпочтителен метилиодид.

Количество используемого иодсодержащего промотора обычно такое, что молярное соотношение I/Ir (и/или Rh) выше или равно 0,1. Нежелательно, чтобы это соотношение превышало 20. Предпочтительно, молярное соотношение I/Ir (и/или Rh) составляет 1 ÷ 5.

Наличие воды необходимо для проведения гидроксикарбонилирования. Обычно используемое количество воды

такое, что молярное соотношение вода/пентеновые кислоты составляет 0,01 - 10.

Более высокое количество нежелательно вследствие наблюдаемой потери каталитической активности. Молярное соотношение вода/пентеновые кислоты в реакционной смеси может быть на мгновение ниже вышеуказанного минимального значения, если, например, осуществляют непрерывную инъекцию воды, лучше при ее введении с другими нагрузками, до реакции гидроксикарбонилирования.

Предпочтительно молярное соотношение вода/ пентеновые кислоты составляет 0,01 - 1, причем предыдущее замечание, касающееся минимального значения, также действительно.

Реакцию гидроксикарбонилирования можно проводить либо в постороннем (третьем) растворителе, либо в большом избытке пентеновых кислот.

В качестве постороннего (третьего) растворителя особенно можно использовать алифатические насыщенные или ароматические карбоновые кислоты максимально с 20 C-атомами углерода, если только они жидкие в реакционных условиях. В качестве примеров таких карбоновых кислот можно назвать уксусную кислоту, пропионовую кислоту, бутиновую кислоту, валериановую кислоту, адипиновую кислоту, бензойную кислоту и фенилуксусную кислоту.

Посторонний (третий) растворитель можно выбирать также среди насыщенных алифатических или циклоалифатических углеводородов и их хлорированных производных и ароматических углеводородов и их хлорированных производных, если только эти соединения являются жидкими в реакционных условиях. В качестве примеров таких растворителей можно назвать бензол, толуол, хлорбензол, дихлорметан, гексан и циклогексан.

Когда такой растворитель присутствует в реакционной смеси, то он составляет 10 - 99объемн.% в расчете на общий объем вышеуказанной реакционной смеси и предпочтительно 30 - 90объемн.%.

Согласно предпочтительному варианту, реакцию гидроксикарбонилирования осуществляют в самих пентеновых кислотах, т.е. в пент-2-ен-овой, кислоте, пент-3-ен-овой кислоте, пент-4-ен-овой кислоте и их смесях.

Реакцию гидроксикарбонилирования осуществляют под давлением выше атмосферного и в присутствии монооксида углерода. Можно использовать монооксид углерода в значительной степени чистый или технического качества, такой, какой имеется в продаже.

Реакцию проводят в жидкой фазе. Температура обычно составляет 100 - 240°C и предпочтительно 160 - 200°C.

Общее давление может изменяться в широких пределах. Парциальное давление монооксида углерода, измеряемое при 25°C, обычно составляет 0,5 - 50бар и предпочтительно 1 - 25бар.

Реакционная смесь, происходящая из реакции гидроксикарбонилирования, по существу содержит непрореагировавшие пентеновые кислоты, воду, иодсодержащий промотор, катализатор, используемый в случае необходимости растворитель, полученную адипиновую кислоту, другие побочные продукты, образующиеся в более или менее значительных количествах, как, например, 2-метил-глутаровая кислота, 2-этил-янтарная кислота, валериановая кислота или гамма-валеролактон (или 4-метил-бутиролактон).

Эту реакционную смесь подвергают процессу рафинирования, либо такую, какая есть, либо после процесса концентрирования, причем этот процесс концентрирования состоит в удалении, особенно путем отгонки, части или всей совокупности постороннего (третьего) растворителя, если такой растворитель был использован, или части, избытка пентеновых кислот, когда реакцию проводят без постороннего растворителя. С помощью такого концентрирования обычно уменьшают вес реакционной смеси до 10 - 90% ее первоначального веса, причем эти цифры не представляют собой критического значения.

Рафинирование в настоящем тексте определяется как прямая кристаллизация реакционной смеси, предпочтительно концентрированной, на охлаждаемой поверхности, на которой отлагается рафинат (главным образом адипиновая кислота), в то время как остающаяся жидкость концентрируется в отношении других составляющих обрабатываемой смеси, включая туда катализатор. Однако, образовавшаяся при осаждении кристаллическая решетка удерживает, за счет капиллярности или включения, ограниченное количество остаточной жидкости.

Этот способ также известен под названием кристаллизации из расплавленной среды.

В рамках способа изобретения основной задачей рафинирования является отделение большей части адипиновой кислоты от катализатора, который по существу остается в жидком остатке (слив); для этой цели выбирают аппарат, имеющий большое соотношение поверхность теплообмена/ объем обрабатываемой реакционной смеси, чтобы ограничить продолжительность кристаллизации рафината, и особенно пребывание в процессе кристаллизации реакционной смеси, и чтобы достигать степени кристаллизации, которая может превышать 70%.

Процесс рафинирования может быть описан следующим общим образом:

Обрабатываемую реакционную смесь вводят в аппарат при начальной температуре, по крайней мере равной температуре кристаллизации смеси и, предпочтительно, составляющей величину между этой температурой и температурой, при которой проводят реакцию гидроксикарбонилирования; сам аппарат также находится при этой температуре.

Эта начальная температура составляет обычно 100 ÷ 200°C. Первая стадия процесса состоит в прогрессирующей кристаллизации адипиновой кислоты на стенках аппарата. Этой кристаллизации достигают за счет запрограммированного снижения температуры стенок путем теплообмена, особенно с помощью теплоносителя, циркулирующего с другой стороны вышеуказанных стенок.

Согласно этому предусматриваемому типу промышленной реализации, снижение температуры может быть более или менее быстрым, в зависимости от того, кристаллизуется ли обрабатываемая смесь в виде относительно тонкого слоя, когда она не занимает весь объем аппарата, или она кристаллизуется, образуя толстый слой, когда загружаемая смесь неподвижна и занимает весь объем аппарата.

Достижимая конечная температура ограничивается температурой плавления эвтектики различных составляющих реакционной смеси. Ее выбирают в зависимости от состава рафинируемой реакционной смеси и количества адипиновой кислоты, которую желают кристаллизовать. Вообще, чем ниже будет эта температура, тем меньше некоторые другие составляющие реакционной смеси будут загрязнять кристаллы адипиновой кислоты; и наоборот, чем выше будет эта температура, тем более незначительной будет степень рекуперации адипиновой кислоты из рафината.

Учитывая вышесказанное, конечная температура обычно составляет 0 - 70°C.

Когда достигают выбранной конечной температуры, то путем сливания из нижней части аппарата рекуперированную фракцию, обогащенную катализатором и обедненную адипиновой кислотой, по отношению к обрабатываемой реакционной смеси. Это представляет собой стадию сливания.

Третья стадия процесса рафинирования состоит в реализации обогащения отложившихся на стенках аппарата

кристаллов, чтобы рекуперировать большую часть сливной жидкости, еще удерживающейся на вышеуказанных кристаллах. Эту стадию осуществляют путем подогревания, с изменяемой скоростью в зависимости от типа промышленного осуществления, отложившихся кристаллов, что вызывает их частичное плавление; таким образом происходит дренирование и замена в кристаллах сливной жидкости намного более обогащенной адипиновой кислотой. Эту стадию называют стадией «выпотевания» (phase de ressuage).

Ее количественное значение зависит от количества катализатора, которое хотят рекуперировать, и обуславливает чистоту и степень рекуперации адипиновой кислоты. Фракцию из стадии «выпотевания», можно объединять с фракцией, получаемой во время стадии сливания, или подвергать другой операции разделения на ее составляющие любым способом, особенно путем рафинирования.

Термин "слив" в настоящем тексте обозначает часть реакционной смеси, отделенной в процессе стадии сливания и/или стадии «выпотевания».

Температура, до которой доводят рафинат во время стадии «выпотевания», изменяется в зависимости от количества катализатора, который хотят рекуперировать, или от количества очищенной адипиновой кислоты, которое хотят получить.

Эта температура обычно составляет величину от конечной температуры стадии сливания до 150°C. Предпочтительно она составляет 100 - 145°C.

Отложившийся на стенках аппарата рафинат затем можно рекуперировать путем быстрого расплавления кристаллов.

Продолжительность цикла рафинирования, образованного этими различными стадиями, может изменяться примерно от 1 часа до 30 часов, в зависимости от принятой промышленной технологии; так, динамичная система с тонким слоем, дающая большую поверхность теплообмена по отношению к обрабатываемому объему, требует намного меньшей продолжительности, чем статическая система с толстым слоем.

Слив, содержащий по крайней мере часть катализатора, иодсодержащего промотора, непрореагировавшие пентеновые кислоты, также, как более или менее значительные количества различных составляющих обрабатываемой реакционной смеси, может быть прямо рециркулирован в реакцию гидроксикарбонилирования (особенно сливная фракция), или его можно подвергать предварительно одной или нескольким процессам разделения, с целью отделения, полностью или частично, катализатора от других составляющих (особенно от фракции «выпотевания»). Это дополнительное разделение само по себе может быть реализовано по способу рафинирования; однако, его можно осуществлять любым другим обычным способом, таким, как, например, кристаллизация, перегонка, экстракция.

Рафинат, содержащий большую часть адипиновой кислоты, также, как катализатор и более или менее значительные количества различных составляющих обрабатываемой реакционной смеси, сам может быть подвергнут одному или нескольким дополнительным процессам разделения, чтобы отделить катализатор и иодсодержащий промотор, которые он содержит. Как указано выше для слива, этот дополнительный процесс сам по себе может быть реализован по способу рафинирования; однако, его можно осуществлять любым другим обычным способом, таким, как, например, кристаллизация, перегонка, экстракция. Таким образом отделенные катализатор и иодсодержащий промотор в случае необходимости затем могут быть рециркулированы.

Рафинирование таким образом приводит к тому, что отделяют по крайней мере 40% катализатора, имеющегося в обрабатываемой реакционной смеси, и предпочтительно по крайней мере 80%.

Предпочтительный вариант способа изобретения состоит в осуществлении процесса рафинирования, в течение которого отделяют по крайней мере 80% катализатора, в температурном интервале от начальной температуры, составляющей 100 - 200°C, до конечной температуры стадии сливания, составляющей 20 - 60°C, причем температуру затем повышают до 100 - 145°C для стадии «выпотевания»; этот процесс рафинирования в случае необходимости связан с одной или несколькими другими операциями разделения, осуществляемыми в случае некоторых или всех полученных фракций, для отделения, с одной стороны, остатка катализатора и, с другой стороны, по крайней мере части дициклов с разветвленной цепью. Таким образом полученный во время рафинирования катализатор рециркулируют в реакцию гидроксикарбонилирования.

Когда отделенный путем процесса рафинирования катализатор используют для гидроксикарбонилирования бутадиена или его производных, то применяют, например, способ, описанный для родия в европейских патентах EP-A-0405433 и EP-A-0274076.

Кроме бутадиена, его обычно используемыми производными являются бут-3-ен-2-ол, бут-2-ен-1-он, их смеси и сложные карбоновые эфиры, особенно ацетаты, пропионаты, валераты, адипаты и пентеноаты.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример I Гидроксикарбонилирование пент-3-ен-овой кислоты

В автоклав, снабженный перемешиванием за счет автовсасывающей турбины, вводят:

- 2,45г (7,3ммоль) иридия в виде $[IrCl(cod)]_2$ (3,3ммоль/л реакционной смеси),
- 4,17г (18,6ммоль) HI в виде водного 57вес.%-ного раствора (8,4ммоль/л),
- 177,8г (9,9ммоль) воды (4,5ммоль/л),
- 2084г (20,84ммоль) пент-3-ен-овой кислоты (P 3).

Автоклав, соединенный с подачей газа под давлением, герметически закрывают. Вводят при охлаждении 2бара (0,2МПа) СО и в течение 20 минут нагревают до 185°C через посредство электронагревающего кольца (муфты). Когда достигают этой температуры, то устанавливают давление 20бар (2МПа).

Следят за кинетикой реакции по поглощению СО из связанного реактором запасного резервуара, причем давление в автоклаве остается постоянным.

После продолжительности реакции 30 минут, что соответствует полному потреблению введенной воды, реакцию прекращают за счет охлаждения реакционной смеси. Автоклав дегазируют и реакционную смесь извлекают в жидком состоянии при 120°C.

Реакционную смесь анализируют с помощью паровой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Получают следующие результаты:

- | | |
|---|------|
| - степень превращения (ТТ) Р 3 | 51 % |
| - молярный выход, по отношению к превращенной Р-3 (Р Т), адипиновой кислоты (А:- I) | 65% |
| - выход метилглутаровой кислоты (А 2) | 11% |

- выход этил-янтарной кислоты (А 3) 3%
- выход гамма-валеролактона (VAL) 11%
- выход валериановой кислоты (Pa) 2%
- выход пент-2-ен-овой кислоты (Р 2) 8%

Коэффициент линейности, выраженный отношением в процентах образовавшейся А 1 ко всей совокупности образовавшихся дикислот А 1, А 2 и А 3, составляет 82%.

Скорость реакции (рассчитанная на 20 минут поглощения СО) составляет 5,4 поглощенных молей СО в час и на литр реакционной смеси.

Реакционную смесь концентрируют путем отгонки летучих продуктов при 90°C, при давлении 1кПа; таким образом получают смесь, которую подвергают процессу рафинирования.

Пример 2 - Рафинирование концентрированной реакционной смеси, полученной в примере 1

Используемый аппарат представляет собой металлический цилиндр, с внутренним диаметром 45мм и высотой 65см, закрытый в своем основании пневматическим вентилям маленького объема и снабженный в своей верхней части заворачивающейся крышкой, через которую проходят два температурных зонда и ввод азота.

Всю совокупность окружает двойная рубашка, в которой циркулирует теплоноситель при контролируемой температуре.

Используют 1058г концентрированной реакционной смеси, полученной в примере 1 и имеющей следующий весовой состав:

- адипиновая кислота 66,00%
- 2-метил-глутаровая кислота 11,20%
- 2-этил-янтарная кислота 2,00%
- гамма-валеролактон 1,80%
- пент-2-ен-овая кислота 3,00%
- пент-3-ен-овая кислота 14,50%
- пент-4-ен-овая кислота 1,30%
- иридий (в виде металла) 0,0887%
- йод 0,1565%

Эту реакционную смесь в жидком состоянии при температуре 131°C загружают в аппарат, находящийся при той же самой температуре.

Температуру постепенно понижают с помощью теплоносителя вплоть до 40°C за 9 часов; это стадия кристаллизации.

При 40°C вентиль аппарата открывают и стадию сливания осуществляют при постоянной температуре в течение 3-х часов; рекуперируют таким образом сливную фракцию, составляющую 20вес.% в расчете на вес загруженной реакционной смеси.

Температуру затем постепенно повышают до 138°C за 11 часов;

в течение этой стадии "выпотевания", рекуперируют фракцию "выпотевания", составляющую 28вес.% в расчете на вес загруженной реакционной смеси.

Наконец, температуру в течение 3-х часов доводят до температуры плавления рафината, отложившегося на стенках аппарата, и выдерживают при этой температуре еще в течение часа. Таким образом рекуперируют рафинат, который составляет 52вес.%, в расчете на вес загруженной реакционной смеси.

Путем анализа с помощью газовой хроматографии, ВЭЖХ и флуоресценции Х, определяют соответствующие составы этих трех фракций.

Фракция, получаемая при сливе (сливная фракция):

- адипиновая кислота 10,0%
- 2-метил-глутаровая кислота 32,0%
- 2-этил-янтарная кислота 5,4%
- гамма-валеролактон 8,4%
- пент-2-ен-овая кислота 7,9%
- пент-3-ен-овая кислота 33,5%
- пент-4-ен-овая кислота 2,5%
- иридий (в виде металла) 0,210%
- йод 0,370%

Фракция "выпотевания":

- адипиновая кислота 48,0%
- 2-метил-глутаровая кислота 19,5%
- 2-этил-янтарная кислота 3,3%
- гамма-валеролактон 4,8%
- пент-2-ен-овая кислота 5,5%
- пент-3-ен-овая кислота 18,5%
- пент-4-ен-овая кислота 0%
- иридий (в виде металла) 0,133%
- йод 0,228%

Рафинат

- адипиновая кислота 95,8%
- 2-метил-глутаровая кислота 2,2%
- 2-этил-янтарная-кислота 0%
- гамма-валеролактон 0%
- пент-2-ен-овая кислота 0%
- пент-3-ен-овая кислота 2,0%
- пент-4-ен-овая кислота 0%

- иридий (в виде металла)	0,0149%
- йод	0,0264%

Рафинат, следовательно, содержит 76% адипиновой кислоты и только 9% иридия и йода, присутствующих в реакционной смеси, происходящей из реакции гидроксикарбонилирования.

Сливная фракция содержит 45% иридия и йода и 3% адипиновой кислоты из реакционной смеси, в то время как фракция "выпотевания" содержит 46% иридия и йода и 21% адипиновой кислоты. В целом, слив, образованный совокупностью сливной фракции и фракции "выпотевания" следовательно, содержит 91% иридия и йода с 24% адипиновой кислоты из реакционной смеси. Различные разделения фракций и рафината позволяют либо свести к минимуму количество адипиновой кислоты, присутствующее в сливе, либо повышать степень рекуперации иридия и йода согласно имеющему преимуществу критерию разделения.

Пример 3 - Рециркуляция в реакцию гидроксикарбонилирования сливной фракции, полученной в примере 2.

Рециркулируют 100г сливной фракции, подученной в примере 2.

К ней добавляют пент-3-ен-овую кислоту и воду, чтобы иметь начальную реакционную смесь с такой же концентрацией иридия и HI, что и исходная смесь, используемая в примере 1, т.е. 3,3ммоль/л иридия и 8,5ммоль/л HI.

Концентрации других составляющих в исходной смеси следующие:

7ммоль/л P 3; 0,2ммоль/л P 2; 0,04ммоль/л P 4;

0,24ммоль/л YAL ; 0,18ммоль/л A 1; 0,6ммоль/л A 2.

0,1ммоль/л A 3 ; 4,2ммоль/л воды.

Гидроксикарбонилирование осуществляют как описано в примере 1.

После протекания реакции в течение 40 минут, что соответствует израсходованию введенной воды, автоклав охлаждают и анализируют различные составляющие конечной реакционной смеси, Получают следующие результаты:

- степень превращения P 3	58%
- выход адипиновой кислоты (A 1)	65%
- выход метил-глутаровой кислоты (A 2)	13%
- выход этил-янтарной кислоты (A 3)	3%
- выход гамма-валеролактона (Al)	9%
- выход валериановой-кислоты (Pa)	3%
- выход пент-2-ен-овой кислоты (P 2)	7%

Коэффициент линейности, выраженный отношением процентного содержания образовавшейся A 1 ко всей совокупности образовавшихся дикислот A 1, A 2; и A 3, составляет 80%.

Скорость реакции (рассчитанная на 20 минут поглощения CO) составляет 4,4 поглощенных молей CO в час и на литр реакционной смеси. Кинетика порядка 1 по отношению к P 3 свидетельствует о том, что следовательно, имеют активность катализатора, идентичную таковой, наблюдаемой в примере 1 (поглощенный объем CO/количество загруженной P 3).