(19) UA (11) 46 717 (13) C2

(51)МПК 7 C 07C 57/03 A, C 07B 41/08 B

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 96041564, 19.04.1996

(24) Дата начала действия патента: 17.06.2002

(30) Приоритет: 20.04.1995 FR 95 04949

(46) Дата публикации: 15.06.2002

(72) Изобретатель:
Карл Патуа, FR,
Роберт Перрон, FR

(73) Патентовладелец:
Р.П. ФАЙБЕР ЭНД РЕЗИН ИНТЕРМЕДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНТЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Способ получения пентеновой кислоты, включающий оксикарбонилирование бутадиена при взаимодействии с монооксидом углерода и водой при температуре выше 30 °С и при парциальном давлении монооксида углерода, измеренном при 25 °С, равном или выше 0,5 бар, в присутствии катализатора на основе иридия и йодного или бромного промотора в среде растворителя, где молярное отношение йод или бром/иридий ниже или равно 20/1 и массовая концентрация воды в реакционной смеси ниже или равна 8 %.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 6, 15.06.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

(19) UA (11) 46 717 (13) C2

(51) Int. Cl.[7] C 07C 57/03 A, C 07B 41/08 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 96041564, 19.04.1996

(24) Effective date for property rights: 17.06.2002

(30) Priority: 20.04.1995 FR 95 04949

(46) Publication date: 15.06.2002

(72) Inventor:
Carl Patois, FR,
Robert Perron, FR

(73) Proprietor:
R.P. FIBER AND RESINE INTERMEDIATES, FR

(54) METHOD OF PREPARING PENTENIC ACID

(57) Abstract:

Method of preparing pentenic acid including oxycarbonylation of butadiene at interaction with carbon monoxide and water at temperature higher than 30 °C and at partial pressure of carbon monoxide measured at 25 °C equal or higher than 0,5 bars, in presence of the catalyst based on iridium and iodic or bromine promoter in solvent medium, where molar ration iodine or bromine/iridium is lower or equal to 20/1 and mass concentration of water in reaction mix is below or equal to 8 %.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 6, 15.06.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

(19) **UA** (11) **46 717** (13) **C2**

(51)МПК [7] **C 07C 57/03 A, C 07B 41/08 B**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
96041564, 19.04.1996

(24) Дата набуття чинності: 17.06.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 20.04.1995 FR 95 04949

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.06.2002

(72) Винахідник(и):
Карл Патуа , FR,
Роберт Перрон , FR

(73) Власник(и):
Р.П. ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС, FR

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЕНТЕНОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб отримання пентенової кислоти, який включає оксикарбонілювання бутадієну при взаємодії з монооксидом вуглецю і водою при температурі вище 30 °С та при парціальному тиску монооксиду вуглецю, який виміряно при 25 °С, що дорівнює або перевищує 0,5 бар, в присутності каталізатора на основі іридію та йодного або бромного промотора у середовищі розчинника, коли молярне співвідношення йод або бром/іридій нижче або дорівнює 20/1 та масова концентрація води в реакційній суміші нижче або дорівнює 8 %.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

Опис винаходу

Настоящее изобретение относится к оксикарбонилированию бутадиена при взаимодействии с монооксидом углерода и водой, чтобы получить пентеновые кислоты.

Одним из возможных успешных путей получения адипиновой кислоты, которая является одним из двух основных компонентов полиамида 6-6, остается двойное карбонилирование бутадиена.

Хотя можно допустить проведение этих двух реакций оксикарбонилирования, приводящих к адипиновой кислоте из бутадиена, . в одну стадию, на практике оказалось, что эти две реакции должны быть проведены, по крайней мере частично, последовательно, если хотят получить достаточно высокую селективность, чтобы можно было осуществить промышленный экономически целесообразный процесс.

В патенте США 3 579 551 описан способ превращения соединения, содержащего по крайней мере одну этиленовую ненасыщенную связь, в карбоновую кислоту при взаимодействии с монооксидом углерода и водой в присутствии соединения иридия и иодированного промотора при температуре от 50°С до 339°С и при парциальном давлении монооксида порядка 0,3-210бар.

В описанном способе оказалось, что может быть использовано любое соединение иридия и приведены различные типы полированных соединений; молярное отношение иод/иридий может варьировать в очень широких пределах от 1/1 до 2500/1, предпочтительно от 3/1 до 300/1.

Реакционная среда может содержать любой растворитель, совместимый с каталитической системой, монокарбоновые кислоты, содержащие 2-20 атомов углерода, такие как уксусная, пропионовая, гексановая, декановая, додекановая, нафтойная, олеиновая или транс-9-октадеценовая кислоты, являются предпочтительными.

Примеры, иллюстрирующие этот патент, показывают, что определенный таким образом способ приводит преимущественно к разветвленной карбоновой кислоте: так, оксикарбонилирование пропилена дает главным образом изобутировую (изомасляную) кислоту (пример1), тогда как оксикарбонилирование гексена-1 дает главным образом разветвленные С7 кислоты (пример 19).

В патенте США 3 816 489, изобретателями которого являются те же люди, что и в обсужденном ранее патенте, и который непосредственно вытекает из него, было предложено работать при молярном отношении иод/иридий от 3/1 до 100/1, чтобы попытаться получить преимущественно линейную карбоновую кислоту. Примененная к моноолефинам, таким как гексен-1, пентен-1 , пентен-2, додецен-1, эта методика, как оказалось, приводит к желаемому результату. Ни один из примеров этого патента не осуществлен с диеном.

Однако, если осуществлять способ по патенту США 3 579 551 для оксикарбонилирования диена, такого как бутадиен, было установлено, что селективность в пентеновые кислоты, целевые продукты, является очень низкой, если не нулевой, и что преимущественно получают соответствующие насыщенные кислоты, т.е. валериановую и метилбутировую кислоты.

Патент ЕР-А-0 405 433 описывает оксикарбонилирование бутадиена в пентеновые кислоты в присутствии родиевого катализатора и бромного или йодного промотора в растворителе - карбоновой кислоте. Этот способ осуществляют на родиевом катализаторе, особенно дорогостоящем металле.

Следовательно, проблема оксикарбонилирования бутадиена в пентеновые кислоты не решена экономически удовлетворительным путем в описанных на известном уровне техники способах.

Настоящее изобретение предлагает решение этой проблемы.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу оксикарбонилирования бутадиена при взаимодействии с монооксидом углерода и водой при температуре выше 30°С, при парциальном давлении монооксида углерода, измеренном при 25°С, равном или больше 0,5бар, в присутствии катализатора на основе иридия и йодного или бромного промотора, в среде растворителя, отличающемуся тем, что молярное отношение иод или бром/иридий ниже или равно 20/1, а массовая концентрация воды в реакционной смеси ниже или равна 8%.

Предпочтительно массовая концентрация воды в реакционной смеси находится между 0,00001% и 5%.

Предпочтительно, чтобы массовая концентрация воды в реакционной среде находилась между 0,1% и 2%.

Интересный вариант способа изобретения заключается во впрыскивании воды по мере прохождения реакции, что позволяет поддерживать ее концентрацию в реакционной смеси на очень низких величинах, обеспечивая протекание реакции оксикарбонилирования.

Следовательно, нижний предел концентрации воды дан в качестве указания, потому что она может быть очень низкой в данный момент, в частности, в приведенной ранее гипотезе непрерывного впрыскивания воды, которая тогда быстро превращается.

Используемый субстрат, бутадиен, может содержать незначительные количества производных соединений, например, аллиловых бутенолов, таких как 3-бутен-2-ол, 2-бутен-1-ол и их смеси.

Предпочтительно бутадиен составляет по крайней мере 80% масс, смеси бутадиен/производные бутадиена, а еще более предпочтительно по крайней мере 90%.

Концентрация бутадиена в смеси также является важным параметром, который следует учитывать при осуществлении способа изобретения. Предпочтительно поддерживать ее ниже или равной 16% масс, по отношению к общей массе реакционной смеси.

Концентрация бутадиена может быть очень низкой в данный момент, а именно в случае непрерывного впрыскивания бутадиена, который тогда очень быстро превращается. Следовательно, не имеется критического нижнего предела для этой концентрации, которая зависит, например, от способа введения бутадиена.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

Предпочтительно концентрация бутадиена в реакционной смеси ниже или равна 11%масс., а еще более предпочтительно ниже или равна 5,5% масс.

Для иридиевого катализатора, необходимого в настоящем способе, могут быть использованы различные источники иридия.

В качестве примера таких источников можно привести:

металлический Ir ; IrO_2; Ir_20_3;

$IrCL_3$; $IrCL_3.3H_20$;

$IrBr_3$; $IrBr_3.3H_20$;

иодиды иридия;

карбоксилаты иридия,например,ацетат Ir или пентеноат Ir;

$Ir_2(CO)_4CL_2$; $Ir_2(CO)_4.I_2$;

$Ir_2(CO)_8$; $Ir_4(CO)_{12}$;

$Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2I$;

$Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2CL$

$Ir[P(C_6H_5)_3]_3I$;

$HIr[P(C_6H_5)_3]_3(CO)$;

$Ir(acac)(CO)_2$;

$[IrCL(cod)]_2$;

(acac) = ацетилацетонат; cod= циклооктадиен-1,5

Количество используемого катализатора может варьировать в широких пределах.

Обычно количество, выраженное в молях металлического иридия на литр реакционной смеси, составляет от 10^{-4} до 10^{-1} , приводя к удовлетворительным результатам. Могут быть использованы более низкие количества, но тем не менее оказалось, что скорость реакции является низкой. Более высокие концентрации имеют недостатки только в экономическом плане.

Предпочтительно концентрация иридия в реакционной смеси находится между 5.10^{-4}, и 5.10^{-2} моль/л.

Под йодным или бромным промотором понимают в рамках способа йодистый водород, бромистый водород и иодорганические и броморганические соединения, способные генерировать соответственно йодистый водород и бромистый водород в условиях реакции; эти иодорганические и броморганические соединения более конкретно являются алкилиодидами и бромидами, содержащими 1-10 атомов углерода,среди которых предпочтительными являются метилиодид и метилбромид.

Среди промоторов обычно предпочтительными являются иодные промоторы.

Молярное отношение иод или бром/иридий предпочтительно лежит между 1/1 и 10/1.

Более предпочтительно молярное отношение иод или бром/иридий находится между 1/1 и 5/1.

Нижний предел, указанный для молярного отношения иод или бром/иридий, не имеет критического характера для реакции. Это отношение может быть ниже 1, но в этом случае недостатки являются экономическими, потому что часть иридия не является активной и не играет каталитической роли.

Другим существенным признаком настоящего изобретения остается использование растворителя, жидкого в условиях реакции оксикарбонилирования бутадиена.

Этот растворитель может быть очень различной природы. Можно выбрать, например, карбоновые кислоты, алифатические углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, хлорированные алифатические углеводороды, хлорированные циклоалифатические углеводороды, хлорированные ароматические углеводороды, алифатические простые эфиры, ароматические простые эфиры, смешанные простые эфиры или смеси нескольких таких растворителей.

Карбоновые кислоты, которые могут быть использованы в качестве растворителей в способе изобретения, являются в частности монокислотами или дикислотами, такими как насыщенные или ненасыщенные алифатические кислоты, ароматические кислоты, имеющие максимум 20 атомов углерода, в том случае' когда они являются жидкими в условиях работы. В качестве примеров таких карбонових кислот можно привести уксусную кислоту, пропионовую кислоту, бутановую кислоту, валериановую кислоту, метилбутановую кислоту, адипиновую кислоту, метилглутаровую кислоту, этилянтарную кислоту, диметилянтарную кислоту, пентеновые кислоты, бензойную кислоту, фенилуксусную кислоту или смеси нескольких из этих кислот. Может быть целесообразным использовать карбоновые кислоты, которые образуются в реакции оксикарбонилирования бутадиена, например, пентеновые кислоты, 2-метилбутеновые кислоты, валериановую кислоту, метилбутановую кислоту, адипиновую кислоту, метилглутаровую кислоту, этилянтарную кислоту, диметилянтарную кислоты, особенно в случае рециклизации продуктов реакции и катализатора.

Пентен-3-овая кислота или смеси пентен-3-овой кислоты с пентен-3-овой и/или пентен-4-овой кислотой и/или другими побочными продуктами реакции особенно предпочтительно использовать.

Углеводороды, хлорированные углеводороды и простые эфиры, которые могут быть использованы, являются, в качестве неограничивающих примеров, бензолом, толуолом, ксилолами, хлорбензолами, дихлорметаном, дихлорэтаном, гексаном, циклогексаном и дифениловым эфиром.

В рамках промышленного осуществления способа, рециклизации катализатора, промотора и бутадиена, - не вступившего в реакцию, могут приводить к введению в реакционную среду более или менее значительных количеств других соединений, например, побочных продуктов, образовавшихся во время реакции оксикарбонилирования, отличающихся от приведенных ранее карбоновых кислот. Так, можно также иметь в реакционной смеси бутены и гамма-валеролактон. В рамках изобретения эти соединения будут рассматриваться как образующие часть системы растворителей.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

Реакция оксикарбонилирования может быть проведена при температуре, обычно лежащей между 60°С и 230°С, предпочтительно между 90°С и 200°С.

Парциальное давление монооксида углерода, измеренное при 25°С, составляет от 0,5бар до 300бар. Предпочтительно оно равно 2-200бар, а еще-более предпочтительно 5-150бар.

Как это было указано, способ изобретения может быть осуществлен непрерывно или периодически. В зависимости от выбранного варианта осуществления, следовательно, будет иметь место адаптация различных рабочих условий, определенных ранее.

Например, из европейских патентов № 0 511 126 и № 0 536 064 известно оксикарбонилирование пентеновых кислот в адипиновую кислоту в присутствии катализатора на основе иридия и йодного или бромного промотора. Усредняя адаптацию рабочих условий к условиям, описанным для этого второго карбонилирования, можно использовать конечную реакционную смесь после того, как она была подвергнута необязательным обработкам, для получения адипиновой кислоты. Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример 1

В автоклав емкостью 125мл загружают:

$[IrCL(cod)]_2$	0,42ммоль 1
HI(57%-й водный раствор	0,84ммоля
бутадиен	2,56г(47,4ммоля)
вода	0,88г(48,9ммоля)
дихлорметан	66,25г

Автоклав герметизируют и подключают к контуру питания монооксидом углерода. Устанавливают давление 60бар CO и нагревают автоклав при 160°С.

При этой температуре устанавливается давление 100бар монооксида углерода и проводят опыт в течение 4 часов в этих условиях.

В конце опыта автоклав охлаждают и реакционную смесь анализируют хроматографией в первой фазе. Конечная реакционная смесь является гомогенной и имеет яркую оранжевую окраску. Она не содержит никаких смолистых соединений.

Полученные выхода соответствуют числу молей образовавшегося соединения на 100мл вступившего в реакцию бутадиена.

Получают:

выход 3-пентеновой кислоты	25%
выход валериановой кислоты	6%
выход метилбутановой кислоты	2%
выход метилбутановых кислот	1%
выход бутенов	9%

Пример 2

Работают по методике примера 1, проводят опыт в ,3-пентеновой кислоте как растворителе при 140°С и давлении 50бар.

Молярное отношение HI/Ir равно 2,5; начальная концентрация воды равна 1,8%масс/масс.

После 4 часов выдержки при температуре, охлаждения реакционной смеси и анализа (конечная реакционная смесь гомогенная, оранжевого цвета, не содержит гудроновых соединений) получают:

выход 3-пентеновой кислоты	45%
выход валериановой кислоты	2%
выход метил бутановой кислоты	1%
выход гамма-валеролактона	4%
выход дикислот с 6 атомами углерода	19%

Пример 3

Работают по методике примера 1, проводят опыт в 3-пентеновой кислоте в качестве растворителя при 140°С и давлении 200бар.Молярное отношение HI/1r равно 2,5; исходная концентрация воды равна 1,8% масс/масс.

После 4 часов выдержки при температуре, охлаждения реакционной смеси и анализа (конечная реакционная смесь гомогенная, оранжевого цвета, без наличия гудроновых соединений) получают:

выход 3-пентеновой кислоты	40%
выход валериановой кислоты	2%
выход метил бутановой кислоты	2%
выход гамма-валеролактона	5%
выход дикислот с 6 атомами углерода	22%

Сравнительный опыт А

Этот сравнительный опыт проводят по методике примера 10 патента США 3 579 551.

В стеклянную ампулу, помещенную в автоклав емкостью 125мл, загружают:

UA 46717 C2

UA 46717 C2

$(NH_4)_2IrCL_6$	0,0478г (0,108ммоля 1г)
HI(57%-й водный раствор)	2,74г(12,2ммоля)
бутадиен	5,78г(107ммоля)
вода	0,65г(36ммолей)
уксусная кислота	20см^3(21,8г)

Молярное отношение HI/Ir равно 113; исходная концентрация воды равна 9,5масс./масс.

После 17 часов при 165°C при давлении 42бар монооксида углерода конечная реакционная смесь имеет глубокий каштановый цвет со значительным осадком гудронов. Выделяют 2,1г этих гудронов. Анализируют жидкую часть хроматографией в паровой фазе.

Получают:

выход кислот C5	0,47%
в которых :	
выход 3-пентеновой кислоты	0,05%

Количество образовавшейся пентеновой кислоты является очень низким; другие C5 кислоты представляют собой по существу валериановую кислоту и метилбутановую кислоту.

Формула винаходу

1. Способ получения пентеновой кислоты, включающий оксикарбонилирование бутадиена с монооксидом углерода и водой, при температуре выше 30°C и парциальном давлении монооксида углерода, измеренном при 25°C, равном или выше 0,5 бар, в присутствии катализатора на основе иридия и йодного или бромного промотора в среде растворителя, **отличающийся** тем, что молярное отношение йод или бром/иридий ниже или равно 20/1 и массовая концентрация воды в реакционной смеси ниже или равна 8%.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся** тем, что массовая концентрация воды в реакционной смеси лежит между 0,00001% и 5%, предпочтительно между 0,01% и 2%.

3. Способ по любому из пунктов 1 или 2, **отличающийся** тем, что концентрацию бутадиена в реакционной смеси поддерживают ниже или равной 16% мас. по отношению к общей массе реакционной смеси.

4. Способ по любому из пунктов 1-3, **отличающийся** тем, что концентрация бутадиена в реакционной смеси ниже или равна 11% мас./мас., более предпочтительно ниже или равна 5,5% мас./мас.

5. Способ по любому из пунктов 1-4, **отличающийся** тем, что используемый иридиевый катализатор выбран среди:
- металлического Ir, IrO_2, Ir_2O_2,
- $IrCl_3$, $IrCl_3 \square 3H_2O$,
- $IrBr_3$, $IrBr_3 \square 3H_2O$,
- йодидов иридия,
- карбоксилатов иридия, например ацетата Ir или пентеноата Ir,
- $Ir_2(CO)_4Cl_2$, $Ir_2(CO)_4I_2$,
- $Ir_2(CO)_8$, $Ir_4(CO)_{12}$,
- $Ir(CO)\ [P(C_6H_5)_3]_2I$,
- $Ir(CO)\ [P(C_6H_5)_3]_2Cl$,
- $Ir(CO)\ [P(C_6H_5)_3]_3I$,
- $HIr[P(C_6H_5)_3]_3(CO)$,
- $Ir(acac)(CO)_2$,
- $[IrCl(Cod)]_2$.

6. Способ по любому из пунктов 1-5, **отличающийся** тем, что количество катализатора, выраженное в молях металлического иридия на литр реакционной среды, находится между 10^{-4} и 10^{-1} моль/литр, предпочтительно между $5{,}10^{-4}$ и $5{,}10^{-2}$ моль/литр.

7. Способ по любому из пунктов 1-6, **отличающийся** тем, что йодный или бромный промотор выбран среди йодистого водорода, бромистого водорода и йодорганических и броморганических соединений, способных генерировать йодистый водород и бромистый водород, соответственно, в условиях реакции.

8. Способ по любому из пунктов 1-7, **отличающийся** тем, что молярное отношение йод или бром/иридий находится между 1/1 и 10/1, предпочтительно между 1/1 и 5/1.

9. Способ по любому из пунктов 1-8, **отличающийся** тем, что растворитель, жидкий в условиях реакции, выбран среди карбоновых кислот, алифатических углеводородов, циклоалифатических углеводородов, ароматических углеводородов, хлорированных алифатических углеводородов, хлорированных циклоалифатических углеводородов, хлорированных ароматических углеводородов, алифатических простых эфиров, ароматических простых эфиров, смешанных простых эфиров или смесей нескольких этих растворителей.

10. Способ по любому из пунктов 1-9, **отличающийся** тем, что реакцию оксикарбонилирования проводят при температуре между 60°C и 230°C, предпочтительно между 90°C и 200°C.

UA 46717 C2

UA 46717 C2

11. Способ по любому из пунктов 1-10, **отличающийся** тем, что реакцию оксикарбонилирования проводят при парциальном давлении монооксида углерода, измеренном при 25°С, равном 0,5-300 бар, предпочтительно 2-200 бар, а еще более предпочтительно 5-150 бар.

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 6, 15.06.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 46717 C2

UA 46717 C2