

Настоящее изобретение относится к способу получения адипиновой кислоты путем гидрокарбоксилирования пентеновых кислот, т.е. в результате реакции воды и оксида углерода с, по меньшей мере, одной пентеновой кислотой.

В американском патенте 3 579 551 предложен способ получения карбоновых кислот путем реакции соединений, имеющих этиленовую ненасыщенность, с оксидом углерода и водой в присутствии каталитической композиции, содержащей в основном соединения или комплексы иридия, и иодсодержащего промотора. Соединения с этиленовой ненасыщенностью селективно превращаются в карбоновые кислоты /линейные или разветвленные/ по рассматриваемой реакции, проводимой предпочтительно в жидкой фазе при температуре, заключенной между 50 и 300°C /предпочтительно между 125 и 225°C/, с парциальными давлениями оксида углерода, заключенными преимущественно между 5 и 3000 psia и даже между 25 и 1000 psia.

Указывается при этом, что может использоваться любой источник иридия, и различные источники иодсодержащих промоторов; атомарное отношение I/Ir может варьироваться в широких пределах /от 1:1 до 2500:1/, а предпочтительно между 3:1 и 300:1.

Жидкая реакционная среда может содержать любой растворитель, совместимый с каталитической системой, причем монокарбоновые кислоты C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> являются предпочтительными растворителями.

Недостаток этого способа заключается в получении разветвленных карбоновых кислот /изомасляной кислоты/.

Устранение этого недостатка /отсутствие селективности по линейной карбоновой кислоте/ было предпринято в американском патенте № 3 816 489 путем использования каталитической системы с атомарным отношением I/Ir, заключенным между 3:1 и 100:1, с целью получения карбоновых кислот в преобладающем количестве.

Однако, если этот метод хорош в случае исходных соединений с олефиновой ненасыщенностью, не содержащих функциональных групп, и, в частности, в случае самих олефинов, то распространение этого метода на исходные соединения, содержащие, помимо этиленовой ненасыщенности, функциональную группу, реакционноспособную в условиях рассматриваемой реакции, то встречает многочисленные трудности.

В частности, первые попытки осуществления этого метода с пентеновыми кислотами в качестве исходных закончились, по крайней мере, частично неудачей, в связи с тем, что протекают побочные реакции в ущерб целевой реакции, вследствие присутствия функциональной группы -COOH в исходном сырье с этиленовой ненасыщенностью.

Цель изобретения - снизить протекание побочных реакций в процессе карбонилирования и увеличить селективность процесса в отношении адипиновой кислоты.

Указанная цель достигается предлагаемым способом получения адипиновой кислоты путем взаимодействия воды, оксида углерода с, по меньшей мере, одной пентеновой кислотой в присутствии катализатора на основе иридия и, по меньшей мере, одного иодсодержащего промотора при повышенной температуре и давлении, отличительным признаком которого является осуществление реакции в, по меньшей мере, одном растворителе, выбираемом из группы, составленной насыщенными алифатическими или циклоалифатическими углеводородами и их галогенсодержащими производными, ароматическими углеводородами и их галогенсодержащими производными и алифатическими, ароматическими или смешанными простыми эфирами, причем атомарное отношение I/Ir является меньшим, чем 20.

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

4-Пентеновая кислота приводит к хорошим результатам, но остается малодоступной.

3-Пентеновая кислота, взятая отдельно или в смеси со своими изомерами, является, в частности, более подходящей, учитывая ее доступность и удовлетворительные результаты, к которым она приводит в рамках настоящего способа.

Способ по настоящему изобретению требует присутствия катализатора на основе иридия. Могут использоваться различные источники иридия.

В качестве примера источников иридия, которые могут подходить для использования в настоящем способе, можно указать:

- металлический Ir; IrO<sub>2</sub>; Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- IrCl<sub>3</sub>; IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O;
- IrBr<sub>3</sub>; IrBr<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O;
- IrI<sub>3</sub>;
- Ir<sub>2</sub>/CO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>; Ir<sub>2</sub>/CO<sub>4</sub>I<sub>2</sub>;
- Ir<sub>2</sub>/CO<sub>8</sub>; Ir<sub>4</sub>/CO<sub>12</sub>;
- Ir<sub>2</sub>(CO)/P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3/2</sub>I;
- Ir(CO)/P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3/2</sub>Cl;
- Ir/P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3/3</sub>I;
- HIr/P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CO);
- Ir(ацац)(CO)<sub>2</sub>;
- /IrCl(Цод)/<sub>2</sub>;

/Цод : 1,5-циклооктадиент; ацац : ацетилацетонат/.

Особенно подходят для осуществления настоящего способа /IrCl(Цод)/<sub>2</sub>; Ir<sub>4</sub>/CO<sub>12</sub> и Ir(ацац)(CO)<sub>2</sub>.

Используемое количество иридия может варьироваться в широких пределах.

В общем случае количество, выраженное в молях металлического иридия на литр реакционной среды и заключенное между  $10^{-3}$  и  $10^{-1}$ , приводит к удовлетворительным результатам. Могут использоваться меньшие количества; однако отмечают, что скорость реакции является небольшой. Более высокие количества имеют недостатки только в экономическом плане.

Концентрация иридия заключается предпочтительно между  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-2}$  /включительно/ моль/л.

Под иодсодержащим промотором в рамках настоящего способа понимают HI и иодсодержащие органические соединения, способные генерировать HI в реакционных условиях, и, в частности, алкилиодиды  $C_1-C_{10}$ . Предпочтительно используют HI.

В соответствии с основным признаком настоящего способа количество используемого иодсодержащего промотора является таким, чтобы молярное отношение I/Ir было бы меньше 20. Желательным является, чтобы это отношение было больше или равно 0,1. Молярное отношение I/Ir составляет предпочтительно меньше 10. Для хорошего осуществления изобретения оно будет заключено между 1 и 5 /включительно/.

Присутствие воды является необходимым для проведения способа по настоящему изобретению. В общем случае используемое количество воды является таким, чтобы молярное отношение вода/пентеновая (-ые) кислота (-ые) было бы заключено между 1 и 10 /включительно/.

Меньшее количество имеет недостаток ограничивать конверсию. Более высокое количество не желательно по причине наблюдаемой потери каталитической активности.

В соответствии с другим из основных признаков настоящего изобретения реакция осуществляется в, по меньшей мере, одним растворителе, выбираемом из группы, составленной насыщенными алифатическими или циклоалифатическими углеводородами и их галогенсодержащими производными, ароматическими углеводородами и их галогенсодержащими производными и алифатическими, ароматическими или смешанными простыми эфирами.

Точная природа растворителя, выбираемого из указанной выше группы, не является критической в рамках настоящего способа, если только этот растворитель находится в жидком состоянии в реакционных условиях.

В качестве примеров таких растворителей можно указать: бензол, толуол, хлорбензол, метилхлорид, 1,2-дихлорэтан, гексан, циклогексан и дифениловый эфир.

Количество растворителя, находящегося в реакционной среде, может варьироваться в широких пределах, например, от 10 до 99 /включительно/ объемных % от реакционной среды. Это количество предпочтительно заключено между 30 и 90 /включительно/ объемными %.

Реакция проводится под давлением, превышающим атмосферное давление, и в присутствии оксида углерода.

Можно использовать практически чистый оксид углерода или технического качества, который находится в торговле.

Реакция проводится предпочтительно в жидкой фазе, причем общее давление может варьироваться в широких пределах, а температура реакции обычно заключена между 100 и 240°C, предпочтительно между 160 и 190°C.

Парциальное давление оксида углерода обычно заключено между 1 и 250 бар, а для хорошего осуществления способа по изобретению оно будет заключено между 2 и 100 бар.

Реакционная среда содержит, по меньшей мере, один растворитель, выбираемый из определенной выше группы, воду, один или несколько источников иридия, один или несколько иодсодержащих промоторов и, в случае необходимости, полностью или частично одну или несколько используемых пентеновых кислот и продукты реакции.

По окончании реакции или времени, отведенного для последней, отделяют адипиновую кислоту при помощи любого подходящего способа, например, путем кристаллизации или фильтрования.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

#### Пример 1.

В стеклянную ампулу, предварительно продутую аргоном, вводят:

- 30 мг /0,1 ммоль/ иридия в виде  $Ir_4/CO_{12}$ ;
- 0,045 г /0,2 ммоль/ HI в виде раствора в хлорбензоле /1 мл/;
- 0,54 г /30 ммоль/ воды;
- 2 г /20 ммоль/ 3-пентеновой кислоты;
- 9 см<sup>3</sup> хлорбензола.

Ампула помещается в автоклав объемом 125 мл.

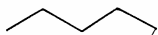
Автоклав закрывается герметичным образом, помещается в печь, встряхиваемую и соединенную с подачей газа под давлением. Подводят на холоду CO под давлением 2 бар и нагревают до температуры 175°C за 20 минут. Когда эта температура достигается, устанавливают давление величиной 20 бар.

После протекания реакции в течение 30 минут встряхивание и нагревание прекращаются; затем автоклав охлаждают и дегазируют.

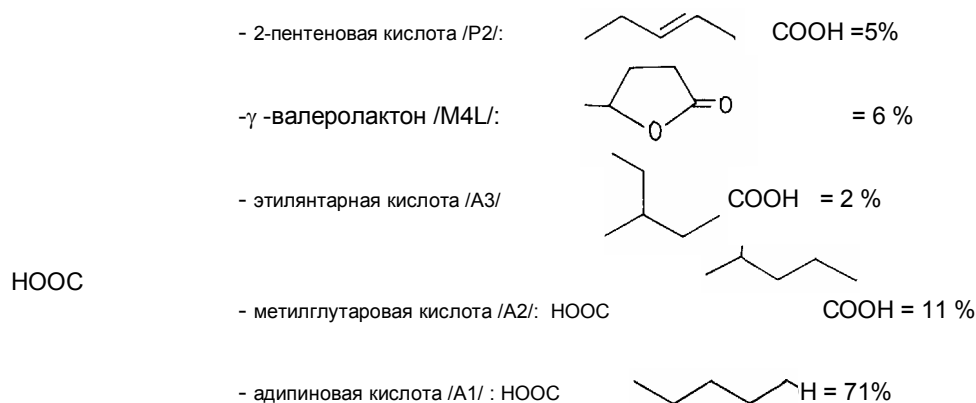
Реакционный раствор анализируется методом газовой хроматографии и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Количество образованных продуктов /молярный выход по отношению к загруженной 3-пентеновой кислоте/ являются следующими:

- валерьяновая кислота /Pa/:



COOH= 5%



Степень линейности /L/ составляет 84%.

Степень превращения 3-пентеновой кислоты /ТТ/ составляет 93%.

#### Пример 2.

Воспроизводят приведенный выше пример 1 за исключением того, что вводят HI в виде раствора /0,2 ммоль/ в уксусной кислоте /1 мл/.

При всех прочих равных условиях получают практически одни и те же результаты за исключением того, что больше не обнаруживается присутствие 2-пентеновой кислоты и что молярный выход γ- валеролактона относительно загруженной 3-пентеновой кислоты /M4L/ составляет 12,5%.

#### Примеры 3-6.

Сравнительный опыт /a/.

Воспроизводят приведенный выше пример 1, используя растворители различной природы и используя раствор HI /0,2 ммоль/ в уксусной кислоте. Особые условия, а также полученные результаты собраны в приведенной ниже таблице 1, в которой t обозначает продолжительность опыта при воздействии температуры.

В сравнительном опыте /a/ отмечают образование преобладающего количества пентановой кислоты /Pa (%) = 40/.

#### Примеры 7 и 8.

Сравнительный опыт /B/.

В соответствии с методикой, описанной для примера 1, проводят серию опытов в толуоле, изменяя загружаемое количество HI.

Особые условия, а также полученные результаты при всех прочих равных условиях собраны в приведенной ниже таблице 2, в которой используемые обозначения являются теми же самыми, что и для примера 1, а t обозначает продолжительность опыта при воздействии температуры.

Таблица 1

Ссылка	Растворитель, /природа/	t, мин	ТТ, %	AI, %	L, %	M4L, %
1	2	3	4	5	6	7
2	хлорбензол	30	93	71	84	12,5
3/ <sup>х</sup>	метиленхлорид	35	100	70	84	10,0
4	толуол	35	95	75	84	7,5
5	циклогексан	30	96	68	80	8
6	дифениловый эфир	40	100	63	78	12
a	вода/толуол (50/50 по объему)	120	18	ε	н.о.	40

/<sup>х</sup>/ В этом примере общее давление при воздействии температуры составляет 30 бар.

н.о. не определено.

Таблица 2

Ссылка	HI/г	t, мин	ТТ, %	AI, %	L, %	MAL, %
в	0	90	0	-	-	-
1	2	30	93	71	84	6
7	5	35	99	44	78	33
8	9	85	78	21	81	65

---

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
(03122) 3 – 72 – 89      (03122) 2 – 57 – 03

---