

Даний винахід стосується виділення каталізатора на паладієвій основі з середовища, у якому він розчинений.

Більш конкретно, винахід стосується виділення каталізатора на паладієвій основі з середовища, яке утворюється при реакції гідроксикарбонілювання бутадієну у пентенові кислоти.

Одним з об'єктів винаходу є спосіб, який полягає у виділенні щонайменше частини розчиненого паладієвого каталізатора, у формі органометалевого комплексу з реакційного середовища для обробки з метою повторного використання цього паладієвого каталізатора у новій реакції гідроксикарбонілювання бутадієну.

Другим об'єктом винаходу є спосіб виділення щонайменше частини пентенових кислот, присутніх у вищезгаданому середовищі.

Гідроксикарбонілювання бутадієну та/або його похідних, таких як апільні бутеноли, а саме 3-бутен-2-ол, 2-бутен-1-ол і їх суміші, сполуки, які утворились в результаті приєднання гідрохлориду до бутадієну (хлорбутени), основою яких є хлорид кротилу, може здійснюватись в присутності води і монооксиду вуглецю в умовах підвищеного тиску і в присутності паладієвого каталізатора, який розчиняється у реакційному середовищі.

Для більш детального опису такого методу можна звернутись до винаходу EP-A-0 648 731, тому що даний винахід не обмежується обробкою реакційних сумішей, які утворюються в процесі виконання способу згідно винаходу.

Реакційні суміші, які використовуються в способі даного винаходу, вміщують ряд більш або менш важливих сполук, які вступають у реакцію гідроксикарбонілювання, і сполук, які утворюються під час цієї реакції.

Крім паладієвого каталізатора, який може бути присутній у різних хімічних формах, реакційна суміш вміщує пентенові кислоти, утворені 3-пентеновою кислотою, водою, соляною кислотою, найчастіше також побічні продукти реакції, такі як бутени або валеріанова кислота, карбоксильні дикислоти, такі як адипінова кислота, метил-2-глутарова кислота, етил-2-бурштинова кислота, при деяких умовах незмінений бутадієн, а також розчинник, який використовується у реакції.

Таким чином, винахід стосується способу виділення щонайменше частини паладію, розчиненого у розчині, що вміщує щонайменше 3-пентенову кислоту, і відрізняється тим, що вказаний розчин підкислюється і перемішується з водним розчином соляної кислоти і тим, що одержують дві рідкі фази, з яких водна фаза вміщує щонайменше частину паладію.

Коли розчин для обробки безпосередньо утворюється при гідроксикарбонілюванні бутадієна, звичайно потрібно перед підкисленням знизити тиск монооксиду вуглецю.

Водний розчин соляної кислоти, який використовується, вміщує, як правило, від 5% до 40% (вагових) соляної кислоти до ваги розчину.

Як правило, розчин соляної кислоти додають з розрахунку 0.1-2 частини від об'єму розчину для обробки.

Утворення двох рідких фаз під час підкислення можна досягти простим додаванням водного розчину соляної кислоти згідно складу розчину для обробки.

Це як раз той випадок, але не виключно, коли розчин для обробки вміщує розчинник, який, в основному, не змішується з водою, такий як ароматичний, аліфатичний або циклоаліфатичний вуглеводень, ароматичний хлорований, аліфатичний хлорований або циклоаліфатичний хлорований вуглеводень.

Поділу на дві рідкі фази можна також досягти шляхом додавання органічного розчинника, який не змішується з водою. Це додавання можна проводити після підкислення, під час підкислення або, в разі потреби, до підкислення.

Присутність органічного розчинника, який не змішується з водою, дозволяє екстрагувати щонайменше частину пентенових кислот, присутніх у розчині для обробки.

Температура, при якій підкислюється розчин для обробки, дійсно не є критичною для виконання способу. Вона може бути між 0°C і 230°C (температура, при якій можна проводити попередню реакцію гідроксикарбонілювання). На практиці, однак, працюють при температурі від 20 °C до 200 °C, перевага надається інтервалові від 40 °C до 110 °C.

Підкислення соляною кислотою дозволяє перетворити паладій у розчині для обробки, який присутній у формі органометалевого комплексу, у дигідротетрахлорид паладію. Температура, при якій працюють, має вплив на швидкість цього перетворення сполук паладію, більш висока температура прискорює це перетворення, але є ризик осадження частини паладію.

Органічний розчинник, який використовується для виконання екстракції, обирають, як правило, серед ароматичних, аліфатичних або циклоаліфатичних вуглеводнів, ароматичних хлорованих, аліфатичних хлорованих або циклоаліфатичних хлорованих вуглеводнів, які є рідинами в робочих умовах і, головне, не змішуються з водою.

Для зручності, точка кипіння органічного розчинника повинна бути нижчою за точку кипіння 3-пентенової кислоти.

Серед прикладів, які не лімітуються цими розчинниками, можна назвати, бензол, толуол, ксилоли, хлорбензоли, циклогексан, бутадієн, бутени, алкани, такі як гексани, гептани, октани, нонани, декани, ундекани, додекани, і різні суміші багатьох з цих розчинників.

Суміш, одержана після підкислення розчину для обробки і, у разі необхідності, після додавання органічного розчинника і перемішування, розділяють після відстоювання на органічну і водну фази.

Як і для підкислення, екстракцію органічним розчинником можна здійснювати при температурі від 0 °C до 230 °C, частіше від 20 °C до 200 °C, перевага надається інтервалові від 40 °C до 110 °C.

Органічна фаза вміщує більше половини початкової кількості пентенових кислот, в основному бутадієн і бутени, і частину карбоксильних дикислот, інколи присутніх у розчині для обробки.

Водна фаза вміщує більше половини кількості паладію і частину карбоксильних дикислот, в деяких випадках присутніх у розчині для обробки.

Процес екстрагування за допомогою органічного розчинника може за бажанням повторюватись декілька разів.

В залежності від органічного розчинника, який використовується, кількість пентенових кислот органічної фази

може перевищувати 60% і навіть 75% кількості, яка спочатку була присутня у розчині для обробки. Пентенові кислоти і, зокрема, 3-пентенова кислота, можуть бути потім відділені від органічної фази методами, добре відомими у хімії.

Водна фаза вміщує, як правило, більш ніж 60% і, переважно, 80% паладію, який присутній спочатку у розчині для обробки. Згідно способу винаходу, можна навіть відновити паладій у водній фазі до практично початкової кількості.

Водна фаза, яка вміщує паладій, може з успіхом бути повторно використана у новій реакції гідроксикарбонілювання бутадієну. Як правило, бажано спочатку дистилювати частину соляної кислоти, яка міститься в ній, щоб можна було довести кількість соляної кислоти до необхідної для гідроксикарбонілювання. За допомогою такої дистиляції одержують розчин соляної кислоти, який відповідає азеотропній суміші: вода/хлористий водень. Для промислового процесу в майбутньому було б особливо цікаво використати розчин соляної кислоти, одержаної таким чином, для виконання підкислення первинного розчину для обробки після додавання необхідних в деяких випадках додаткових речовин.

Один з варіантів способу винаходу полягає у дистиляції щонайменше частини пентенових кислот з розчину для обробки до проведення підкислення.

Така дистиляція повинна проводитись при температурі нижчій або рівній 110°C. Таке обмеження температури є дуже важливим, тому що при більш високій температурі буде спостерігатись випадіння в осад частини паладію. Таке осадження, навіть часткове, є недопустимим у промислового процесу. Дійсно, це призводить до втрати дуже дорогого металу і, крім того, значно утруднює обробку реакційних сумішей.

Несподівано було з'ясовано, що, якщо працювати при температурі нижче або рівній 110°C, або більш переважно, при температурі нижче або рівній 105°C, утворення осаду паладію не спостерігається.

Щоб дотримуватись цієї верхньої межі температури, іноді достатньо працювати в умовах атмосферного тиску. Частіше необхідно дистилювати пентенові кислоти під тиском, який нижчий за атмосферний, звичайно, від 2КПа до 7КПа.

Разом з дистильованими пентеновими кислотами в розчині для обробки можуть бути присутні найбільш легкі сполуки, такі як бутадієн, бутени, вода, іноді частина карбоксильних диоксидів і, при деяких умовах, розчинник.

Одержаний після такої дистиляції осад вміщує паладій, а також більш важкі сполуки, такі як друга частина карбоксильних диоксидів. Цей осад потім обробляють, як згадано вище, за допомогою водного розчину соляної кислоти, яка, як правило, вміщує від 5 до 40 вагових % соляної кислоти до ваги розчину. Немає потреби здійснювати екстракцію за допомогою органічного розчинника, як у першому описаному варіанті.

Як вже було сказано раніше, температура, при якій підкислюється розчин для обробки, повинна бути від 0°C до 230°C, на практиці - між 20°C і 200°C, перевагу має температурний ряд від 40°C до 110°C.

Водний підкислений розчин, який вміщує паладій, може бути повторно використаний в новій реакції гідроксикарбонілювання бутадієну, як і перед цим, у разі потреби після дистиляції надлишку соляної кислоти.

Відновлений паладій представлений у кількості, еквівалентній каталітичній активності, подібної до тієї, яка спостерігається з новим каталізатором.

Крім відновлення у гомогенній формі паладієвого каталізатора і виділення частини утворених пентенових кислот, винахід дозволить виділити частину побічних продуктів реакції гідроксикарбонілювання бутадієну, а саме карбоксильні диоксиди, накопичення яких може бути критичним для вищезгаданої реакції гідроксикарбонілювання бутадієну.

Представлені нижче приклади ілюструють винахід.

Приклади з 1 по 3

У колбу з магнітною мішалкою подають послідовно:

- 67мг PdCl₂

- 360мг 37% HCl

- 8г 3-пентенової кислоти (P3)

- 9г метил-3-глутарової кислоти

- 3г етил-3-бурштинової кислоти

Спочатку додають 20мл 10% водного розчину HCl і 20мл органічного розчинника (наведеного нижче у таблиці 1). Залишають для перемішування при температурі оточуючого середовища на 30 хвилин. Декантуванням проводять поділ двох фаз і визначають кількість паладія у цих двох фазах. Ні в одному випадку випадіння осаду не спостерігається. Результати наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Приклади	Органічний розчинник	Pd: % у водній фазі	Pd: % в органічній фазі
Приклад 1	Толуол	100	0
Приклад 2	Циклогексан	84	16
Приклад 3	Додекан	80	20

Приклади з 4 по 7

У колбу з магнітною мішалкою подають послідовно:

- 66,8мг тг-кротил-Pd-Cl

- 242мг хлорбутену

- 8,02г 3-пентенової кислоти (P3)

- 9,04 метил-2 глутарової кислоти

- 3г етил-2 бурштинової кислоти

Суміш витримують при 50°C для одержання гомогенного розчину, потім повертаються до температури T°C.

Додають ще 20г водного розчину HCl (концентрація C % у HCl наводиться у таблиці 2) і 20г толуолу.

На початку перемішування, тривалість якого визначається згідно прикладів, дві фази розділяють декантуванням. Кількість паладію та органічних продуктів визначають в обох фазах.

Коефіцієнти розподілу різних продуктів (співвідношення мас фракцій у водному шарі/органічного шару) наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Приклади	HCl C % (вагові)	T°C	Тривалість змішування	Pd	P3	дикислоти
Приклад 4	10	40	90хв.	> 1300	0,22	1,7
Приклад 5	10	70	90хв.	440	0,28	2,0
Приклад 6	20	40	60хв.	350	0,13	0,9
Приклад 7	37	45	60хв.	700	0,16	0,9

Приклад 8

Повторюють приклад 6, але під час екстракції у суміш додають крапля за краплею 83ммоль бутадієну. Одержують такі коефіцієнти поділу:

- PD = 36
- P3 = 0.13
- дикислоти = 0,9

Приклад 9

У 250 мл колбу подають послідовно:

- 1,668г (9,4ммоль, або 1г Pd) PdCl₂
- 54,08г 37% водного HCl
- 4,07г 3-пентенової кислоти
- H₂O у кількості, достатній для 100г розчину.

Дистиляцію проводять при атмосферному тиску до одержання приблизно 70мл дистиляту (974.15г). Цей дистилят вміщує 3,2г 3-пентенової кислоти.

Пара має температуру 106-107°C і температура у колбі не перевищує 110°C. Випадіння осаду паладію не відмічали.

Приклад 10

У 100 мл колбу вміщують реакційну суміш від реакції гідроксикарбонілювання бутадієну у присутності п-кротил паладій-хлориду. Суміш має такий склад:

- 0.0707г (0.357ммоль) п-кротил паладій-хлориду
- 0,2706 хлорбутену (або хлориду кротилу)
- 0,8г 3-пентенової кислоти
- 9,1 г 2-метилглутарової кислоти
- 3,11 2-етил бурштинової кислоти

До цієї суміші додають:

- 21г дихлоретану
- 21г водного розчину 20 % соляної кислоти.

Колбу з вмонтованим холодильником розміщують у масляній ванні. Суміш витримують при перемішуванні протягом однієї години при 40°C. Після завершення перемішування і декантування, відбирають окремо з двох одержаних рідких фаз зразки для визначення кількості паладію.

Знову знаходять практично весь паладій, присутній у розділеній суміші. Коефіцієнт поділу мас водний шар/органічний шар становить 32.