



УКРАЇНА

(19) UA

34427 (із,  
C2

(51) 6 C07C55/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І  
НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

(21)93002931  
(22) 15 06 1993  
(24) 15 03 2001  
(31)9117392  
(32)03 10 1991  
(33) TR  
(46) 15 03 2001, Бюл № 2, 2001 р  
(72) Дені Філіпп (FR), Гросселен Жан Мішель (FR),  
Метз Франсуа (FR)  
(73) РОН-ПУЛЬНК ШІМІ (FR)  
(56) Патент US №3816489 кл C07C 51/14, опубл  
11 06 1974  
(57) 1 Способ получения адипиновой кислоты пу  
тем взаимодействия этиленненасыщенного сое  
динения, окиси углерода и воды в присутствии  
иридиевого катализатора и иодсодержащего про  
мотора, такого, как  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{HI}$ , при повышенных  
температуре и давлении в среде органического  
растворителя при атомарном соотношении  $\text{I/Ir}$  1 -  
10 1, отличающийся тем, что в качестве этилен  
ненасыщенного соединения используют пенте  
новую кислоту, выбранную из 3-пентеновой кисло  
ты или 4-пентеновой кислоты или их смесей, в ка  
честве органического растворителя используют  
циклоалифатический углеводород или арома  
тический углеводород, или алифатический угле  
водород, или галогенсодержащий ароматический

углеводород или ароматический эфир, при этом  
молярное отношение вода - пентеновая кислота  
или смесь кислот меньше или равно 10, раство  
ритель составляет не менее 10% от объема реак  
ционной среды и молярная концентрация иридия  
на литр реакционной среды составляет  $10^3$ - $10^4$   
моль

2 Способ по п 1, отличающийся тем, что в ка  
честве растворителя используют бензол или то  
луол, или хлорбензол, или гексан, или циклогек  
сан или хлористый метилен, или 1 2-дихлорэтан,  
или дифениловый эфир

3 Способ по пп 1 или 2, отличающийся тем что  
растворитель составляет от 30 до 90% (об ) реак  
ционной среды

4 Способ по любому из пп 1-3, отличающийся  
тем что температура процесса составляет 160-  
190 C

5 Способ по любому из пп 1 4, отличающийся  
тем, что парциальное давление оксида углерода  
составляет 1-30 атм

6 Способ по любому из пп 1-5, отличающийся  
тем, что атомарное отношение  $\text{I/Ir}$  меньше 10

7 Способ по любому из пп 1-6, отличающийся  
тем, что атомарное отношение  $\text{I/Ir}$  заключено меж  
ду 1 и 5

Настоящее изобретение относится к спо  
собу получения адипиновой кислоты путем гидро  
карбоксилирования пентеновых кислот, т е в ре  
зультате реакции воды и оксида углерода с, по  
меньшей мере одной пентеновой кислотой

В американском патенте 3 579 551 предло  
жен способ получения карбоновых кислот путем  
реакции соединений, имеющих этиленовую не  
насыщенность с оксидом углерода и водой в при  
сутствии каталитической композиции, содержащей  
в основном соединения или комплексы иридия, и  
иодсодержащего промотора Соединения с этиле  
новой ненасыщенностью селективно превращают  
ся в карбоновые кислоты /линейные или развет  
ленные/ по рассматриваемой реакции, проводи  
мой предпочтительно в жидкой фазе при темпе  
ратуре, заключенной между 50 и 300°C /предпоч  
тительно между 125 и 225°C/, с парциальными

давлениями оксида углерода, заключенными пре  
имущественно между 5 и 3000 psia и даже между  
25 и 1000 psia

Указывается при этом, что может использо  
ваться любой источник иридия, и различные ис  
точники иодсодержащих промоторов, атомарное  
отношение  $\text{I/Ir}$  может варьироваться в широких  
пределах /от 1 до 2500 /, а предпочтительно  
между 3 и 300 /

Жидкая реакционная среда может содер  
жать любой растворитель, совместимый с катали  
тической системой, причем монокарбоновые кис  
лоты  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  являются предпочтительными раство  
рителями

Недостаток этого способа заключается в по  
лучении разветвленных карбоновых кислот /и  
зомасляной кислоты/

СМ  
Оh СМ  
■Г СМ

&lt;

a\*

Устранение этого недостатка /отсутствие селективности по линейной карбоновой кислоте/ было предпринято в американском патенте № 3 816 489 путем использования каталитической системы с атомарным отношением ИГ, заключенным между 31 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, реакционную способность 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 ИГ 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 ИГ; ИОа;
- ИСb; ИСlз 3Н<sub>2</sub>О;
- ИBrз; ИBrз 3Н<sub>2</sub>О;

- ИГ/СО/а; ИГ/СО/и<sub>2</sub>;
- ИГ<sub>2</sub>(СО)/Р(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)з/Г1;
- ИГ(СО)/Р(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)з/2Сl;
- ИГР(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)з/1;
- ИИГ/Р(С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)з(СО);
- ИГ(ацац)(СО)<sub>2</sub>;
- /ИГСl (Цод)/?;

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

Особенно подходят для осуществления настоящего способа /ИГСl(Цод)/Г; ИГ<sub>4</sub>/СОЛ2 и ИГ(ацац)(СО)<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<sup>-3</sup> и 10<sup>-1</sup>, 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 · 10<sup>-3</sup> и 10<sup>-2</sup> /включительно/ моль/л.

Под иодсодержащим промотором в рамках настоящего способа понимают ИИ и иодсодержащие органические соединения, способные генерировать ИИ в реакционных условиях, и, в частности, алкилиодиды CrCw. Предпочтительно используют ИИ.

В соответствии с основным признаком настоящего способа количество используемого иодсодержащего промотора является таким, чтобы молярное отношение ИГ было бы меньше 20. Желательным является, чтобы это отношение было больше или равно 0,1. Молярное отношение ИГ 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 (-ы) 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, 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.

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, метиленхлорид, 1,2- дихлорэтан, гексан, циклогексан и дифениловый эфир.

Количество растворителя, находящееся 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

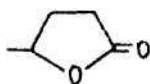
-γ-валеролактон /M41Y:

- этиллантарная кислота /A3/

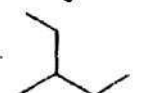
- валерьяновая кислота /Pa/:



- 2-пентеновая кислота /P2/:



= 6 %



COOH = 2 %

HOOC метилглутаровая кислота /A2/:



COOH = 11 %

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

Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение

Пример 1.

В стеклянную ампулу, предварительно продутую аргонном, вводят:

- 30 мг /0,1 ммоль/ иридия в виде  $\text{IrCl}_4/\text{CO}$ /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

• адипиновая кислота /A1/:  $\text{HOOC}$

Степень линейности /L/ составляет 84%.

Степень превращения 3-пентеновой кислоты /TT/ 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 у-валеролактона относительно загруженной 3-пентеновой кислоты /M4L/ составляет 12,5%.

Примеры 3-в.

Сравнительный опыт /a/.

Автоклав закрывается герметичным образом, помещается в печь, встряхиваемую и соединенную с подачей газа под давлением. Подводят на холод СО 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:

$\text{COOH}$ = 5%

$\text{COOH}$  =5%

$\text{COOH}$

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 используе-

мые обозначения являются теми же самыми, что и для примера 1, а 1 обозначает продолжительность опыта при воздействии температуры.

Таблица 1

Ссылка	Растворитель, /природа/	t, мин	ТТ, %	AI, %	L, %	MAL, %
1	2	3	4	5	6	7
2	хлорбензол	30	93	71	84	12,5
3г'	метилхлорид	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
а	вода/толуол (50/50 по объему)	120	18	ε	НО	40

//В этом примере общее давление при воздействии температуры составляет 30 бар н  
о не определено

Таблица 2

Ссылка	HI/Ir	t, мин	ТТ, %	A», %	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 экз

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