УКРАЇНА

(19) UA (11) 41882 (13) C2

(51) 7 C07B41/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОКСИКАРБОНІЛЮВАННЯ БУТАДІЄНУ

(21) 94095874
(22) 30 09 1994
(24) 15 10 2001
(31) 93 12666
(32) 19 10 1993
(33) FR
(46) 15 10 2001, Бюл № 9, 2001 р
(72) Дені Філіпп, FR, Патуа Карл, FR, Перрон Робер, FR
(73) РОН-ПУЛЕНК ШИМІ, FR
(56) US, патент, 94095874, 1991
US, патент, 5288903,1994

(57) 1 Способ оксикарбонилирования бутадиена или одного из его производных монооксидом углерода и водой при давлении выше атмосферного и в присутствии катализатора на основе палладия, растворимого в реакционной среде, **отличающийся** тем,что
- работают в присутствии кротилхлорида в количестве по крайней мере два моля на моль палладия,
- палладий находится по крайней мере частично в виде пикротильного комплекса,
- вода находится в реакционной среде в количестве, меньшем или равном 20% мас по отношению к массе реакционной среды

2 Способ по п 1, **отличающийся** тем, что суммарное давление составляет 50 - 500 бар, предпочтительно 100 - 300 бар

3 Способ по любому из пп 1, 2, **отличающийся** тем, что парциальное давление монооксида углерода, измеренное при 25°С, составляет от 25 бар до 440 бар, предпочтительно 55 - 240 бар

4 Способ по любому из пп 1-3, **отличающийся** тем, что количество палладия составляет от 10^{-5} до 0,2 моля на моль введенного бутадиена, предпочтительно 10^{-4} - 0,1 моля на моль

5 Способ по любому из пп 1-4, **отличающийся** тем, что кротилхлорид находится в таком мольном количестве, которое в 5 - 10 раз превышает молярное количество палладия в реакционной среде

6 Способ по любому из пп 1-5, **отличающийся** тем, что концентрация бутадиена составляет по крайней мере 0,2% масс по отношению к массе реакционной среды, предпочтительно по крайней мере 0, 5%

7 Способ по любому из пп 1-6, **отличающийся** тем, что концентрация бутадиена равна или ниже 50% мас по отношению к массе реакционной среды, предпочтительно равна или ниже 30%, способ осуществляют периодически

8 Способ по любому из пп 1-6, **отличающийся** тем, что концентрация бутадиена равна или ниже 10% мас по отношению к массе реакционной среды, если способ осуществляют непрерывно

9 Способ по любому из пп 1-8, **отличающийся** тем, что реакцию оксикарбонилирования проводят в 3-пентеновой кислоте

10 Способ по любому из пп 1-9, **отличающийся** тем, что реакцию оксикарбонилирования проводят при температуре от 60°С до 230°С, предпочтительно от 90°С до 200°С

11 Способ по любому из пп 1-10, **отличающийся** тем, что кротилхлорид образуется in situ из имеющегося бутадиена и соляной кислоты

12 Способ по любому из пп 1-11, отличающийся тем, что комплекс пи-кротил-палладия образован in situ из имеющегося бутадиена и соли палладия, растворимой в реакционной среде

13 Способ по любому из пп 1-12, **отличающийся** тем, что концентрацию воды в реакционной среде поддерживают на уровне, равном или ниже 8%, предпочтительно равном или ниже 5% мас по отношению к массе указанной реакционной среды

14 Способ по любому из пп 1-13, **отличающийся** тем, что общее молярное отношение Cl/Pd ниже или равно 100, предпочтительно ниже или равно 20

(19) UA (11) 41882 (13) C2

Настоящее изобретение относится к оксикарбонилированию бутадиена и/или его производных в пентеновые кислоты при взаимодействии с монооксидом углерода и водой

Одним из возможных путей получения адипиновой кислоты, которая является одним из двух основных составляющих полиамидов 6 6, является двойное карбонилирование бутадиена или его производных

Хотя можно предположить осуществление в одну стадию двух оксикарбонилирований, приводящих к адипиновой кислоте из бутадиена, на

практике оказалось, что две реакции должны быть проведены последовательно, если хотят получить достаточно высокие селективности для осуществления экономически выгодного промышленного процесса

В патенте США 3 509 209 описано оксикарбонилирование олефиновых производных, которым является бутадиен, монооксидом углерода и водой в присутствии соляной или бромистоводородной кислоты и катализатора, содержащего палладий, при температуре от 15° С до 300° С и давлении от 1 до 1000 бар, предпочтительно 10–200 бар

В описанных условиях получают очень низкие выходы пентеновых кислот, в действительности очень часто полученный продукт является валеролактоном

Во французском патенте FR–A–2 529 885 предложен способ получения бета–гамма–ненасыщенных кислот, таких как пентеновые кислоты, карбонилированием сопряженного диена (более конкретно, бутадиена) в присутствии воды, галоидоводородной кислоты, катализатора на основе палладия и четвертичной ониевой соли элемента, выбранного среди азота, фосфора и мышьяка

Этот способ дает хорошие результаты, но необходимо использовать относительно большие количества четвертичной ониевой соли, дорогостоящего соединения, наличие которого усложняет обработку конечной реакционной смеси

Теперь найдено, что можно осуществить оксикарбонилирование бутадиена и его производных с очень хорошей селективностью в ценные продукты, т е , например, в пентеновые кислоты, без необходимости работать в присутствии четвертичной ониевой соли

Более конкретно, настоящее изобретение заключается в способе оксикарбонилирования бутадиена и его производных монооксидом углерода и водой при давлении выше атмосферного и в присутствии катализатора на основе палладия, растворимого в реакционной среде, который отличается тем, что

– работают в присутствии кротилхлорида в количестве по крайней мере два моля на моль палладия,

– палладий находится по крайней мере частично в виде пи-кротильного комплекса,

– вода, присутствующая в реакционной среде, составляет количество, меньшее или равное 20% масс от массы реакционной среды

Под производным бутадиена в настоящем тексте понимают, например, аллильные бутенолы, например 3–бутен–2–ол, 2–бутен–1–ол и их смеси, соединения присоединения хлористого водорода к бутадиену (хлорбутены), основой которых является кротилхлорид В настоящем способе можно применять бутадиен, одно или несколько его производных или смеси бутадиена с одним или несколькими его производными Бутадиен или смеси, содержащие бутадиен в виде основной части, однако, представляют собой предпочтительно применяемые субстраты

Каталитический комплекс пи–кротил–палладия может быть введен в реакционную среду или может быть получен in situ из галогенидов Pd, более конкретно хлорида, карбоксилатов Pd, например, ацетата, или еще из тонко измельченного металлического палладия

Количество каталитического пи–кротил–палладия, использованного в способе, можно варьировать в широких пределах Обычно используют от 10^{-5} моля до 0,2 моля Pd на моль бутадиена или производного бутадиена, введенного в реакцию, а предпочтительно от 10^{-4} моля до 0,1 моля на моль

Кроме каталитического пи–кротил–палладия, в реакционной среде также может находиться палладий в другой, менее активной форме (например, металлический Pd или хлорид Pd) в различных количествах В промышленном способе, однако, предпочтительно, чтобы весь или практически весь палладий находился в активной форме и был растворим в реакционной среде, например, пи–кротил– палладий, в некоторых случаях с хлоридом палладия

Комплекс пи–кротил–палладия может быть получен, например, при взаимодействии соли палладия, например, хлорида палладия, с кротилхлоридом в растворителе, который может состоять из смеси воды/метанола Смесь перемешивают обычно при комнатной температуре, выгодно делать это в слабом токе монооксида углерода Пи–кротил–палладиевый комплекс осаждается, и после необязательной стадии дегазации смесь выливают в воду, потом экстрагируют с помощью пригодного органического растворителя, такого как, например, хлороформ Затем комплекс выделяют из органического раствора при выпаривании растворителя

Промотор кротилхлорид может быть введен в реакционную среду или его можно получить in situ из бутадиена и/или 2–бутен–1–ола и соляной кислоты

Он находится предпочтительно в 5–10–кратном мольном количестве на моль палладия, хотя могут быть применены большие пропорции, потому что он может составлять весь или часть оксикарбонилируемого субстрата

Обычно предпочтительно иметь в реакционной среде молярное отношение Cl/Pd ниже или равное 100, предпочтительно, ниже или равное 20, потому что более высокие отношения оказывают негативное влияние на кинетику реакции

Как указывалось ранее, концентрация воды в реакционной смеси должна поддерживаться на уровне, равном или меньше 20% масс по отношению к массе указанной смеси В действительности концентрация воды оказывает неблагоприятное действие на кинетику реакции Предпочтительно эта концентрация воды должна поддерживаться на уровне, равном или ниже 8% масс к массе, а еще более предпочтительно на уровне, равном или ниже 5%

Вода является необходимым компонентом реакции оксикарбонилирования, интересный вариант способа изобретения заключается в инжектировании этой воды по мере прохождения реакции, что позволяет поддерживать ее концентрацию в реакционной среде на очень низком уровне, обеспечивая прохождение реакции

Хотя наличие третьего растворителя не исключается, реакцию обычно проводят без раство-

рителя, иного, чем сами реагенты или продукты реакции Также может быть благоприятным введение в начале реакции оксикарбонилирования пентеновой кислоты, а более конкретно пентен–3–овой кислоты, чтобы свести к минимуму побочные реакции

При промышленном применении способа рециклизация катализатора промотора, непрореагировавшего бутадиена приводит к тому, что в реакционную среду можно вводить более или менее значительное количество других соединений, а именно побочных продуктов, образовавшихся во время реакции оксикарбонилирования Так, можно иметь в реакционной среде, например, бутены, гамма-валеролактон, валериановую кислоту, адипиновую кислоту, 2–метилглутаровую кислоту, 2–этилянтарную кислоту, 2–метилбутановую кислоту, 2–метилбутеновые кислоты Учитывая необходимость возможного непрерывного осуществления способа, имеющиеся количества этих соединений могут достигать 90% масс от реакционной смеси, введенной в реакцию оксикарбонилирования

Концентрация бутадиена является важным параметром реакции, потому что она относится к стабильности палладиевого катализатора, т е по существу к его сохранению в реакционной смеси Также установлено, что не благоприятно иметь менее 0,2% масс бутадиена по отношению к общей массе реакционной смеси Предпочтительно, при периодической работе конверсия бутадиена или его производных должна ограничиваться таким образом, чтобы реакционная смесь содержала по крайней мере 0,5% масс указанного бутадиена или его производных

Концентрацию бутадиена также предпочтительно поддерживать на уровне, равном или ниже 50% масс по отношению к массе реакционной смеси, а еще более предпочтительно на уровне, равном или ниже 30%, при периодической работе и на уровне, равном или ниже 10%, при непрерывной работе

Несмотря на то, что палладиевый катализатор имеет тенденцию осаждаться в значительном количестве в виде нерастворимого металлического палладия, когда осуществляют оксикарбонилирование бутадиена в других условиях, чем в настоящем способе, в противоположность этому оказалось, что в заявленных условиях катализатор сохраняет замечательную стабильность

В промышленном плане очень выгодно подавать в аппаратуру только жидкие фазы и, следовательно, по возможности избегать наличия суспендированных твердых продуктов Именно это обеспечивает настоящий способ

Реакция оксикарбонилирования может быть проведена при температуре, обычно лежащей между 60°С и 230°С, а предпочтительно между 90° С и 200° С и под давлением при температуре от 50 до 500 бар, предпочтительно 100–300 бар

Парциальное давление монооксида углерода, измеренное при 25° С, составляет 25 бар до 440 бар, предпочтительно 55-240 бар

Как уже было указано, способ изобретения может быть осуществлен непрерывно или периодически В зависимости от выбранного способа осуществления, следовательно, будут подбираться различные условия работы, определенные ранее

Следующие примеры иллюстрируют изобретение

Пример 1

1) Получение комплекса пи–кротил–Pd–хлорида

В стеклянную колбу емкостью 150 см^3 загружают последовательно 5,04 г $PdCl_2$, 3,37 г NaCl, 50 см^3 метанола, 15 м^3 воды, 8,03 г кротилхлорида и снова 20 см^3 метанола

Перемешивают гетерогенную смесь, которая постепенно становится окрашенной в темно-каштановый цвет и мутнеет Затем обрабатывают раствор при перемешивании слабым током монооксида углерода (пузырек за пузырьком) в течение часа Смесь осветляется и появляется желтый осадок Перемешивание и пропускание монооксида углерода прекращают, раствор оставляют в покое на час, потом его выливают в 300 см^3 воды, экстрагируют 5 раз 50 см^3 хлороформа Органическая фаза в результате становится соломенно-желтой, ее промывают 2 раза 100 см^3 воды, сушат над сульфатом натрия в течение ночи, потом выпаривают растворитель Таким образом получают 3,35 г светло-желтого твердого продукта, имеющего чистоту более 94% (определено ядерно-магнитным резонансом ЯМР)

2) Оксикарбонилирование бутадиена

Загружают последовательно следующие реагенты в стеклянную ампулу емкостью 50 см^3

– пи–кротил–Pd–хлорид	0,9 ммоля
– кротилхлорид	6,2 ммоля
– H_2O	100 ммолей
– пентен–3–овая кислота	20 г (200 ммолей)
– бутадиен	100 ммолей

Бутадиен вводят в последнюю очередь путем конденсации (на холодную стенку –78° С) из шлюзовой камеры

Ампулу помещают в автоклав емкостью 125 см^3, автоклав помещают в печь с перемешиванием толчками, соединенную с системой подачи газа при высоком давлении, и устанавливают давление 100 бар СО при комнатной температуре

Температуру затем повышают до 140° С при перемешивании в течение 25 минут При этой температуре давление в автоклаве повышают до 200 бар при введении СО, и оно поддерживается постоянным при этой величине благодаря резерву СО под давлением в течение 30 минут

Затем перемешивание прекращают, автоклав охлаждают, дегазируют и анализируют газы и полученный раствор газофазной хроматографией (ГФХ)

Получают следующие результаты

– степень превращения бутадиена (ТТВД)	92%
– выход (RT) пентен–3–овой кислоты (P3) по отношению к превращенному бутадиену	89,5%
– RT адипиновой кислоты (A1)	0,1%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (A2)	4,1%

– RT 2–этилянтарной кислоты (A3) 1,8%
– RT гамма-валеролактона (VAL) 0,7%
– RT пентен–2–овой кислоты (P2) 0,3%
– RT бутенов (C4) 0,6%
– RT метилбутеновых кислот и метилбутановой кислоты (MB) 2,4%

В конце опыта весь загруженный палладий остается в растворе

Производительность опыта составляет 500 г P^3/л/час

Пример 2

Повторяют часть 2) примера 1 с теми же загрузками за исключением количества воды, которое составляет 50 ммолей вместо 100 ммолей

Условия температуры и давления остаются такими же, как в примере 1

Получают те же выходы различных образовавшихся продуктов, но производительность опыта составляет 1200 г P^3/л/час

Пример 3

Повторяют часть загрузками
– ацетат Pd 0,9 ммоля
– кротилхлорид 7,2 ммоля
– H_2O 100 ммолей
– пентен–3–овая кислота 20 г (200 ммолей)
– бутадиен 100 ммолей

Аппаратура и способ работы являются такими же, как в примере 1

Рабочими условиями являются 140° C, 200 бар при температуре, 30 минут при температуре и давлении

Получают следующие результаты
– TT бутадиена 87%
– RT 3–пентен–3–овой кислоты (P3) 91%
– RT адипиновой кислоты (A1) 0,1%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (A2) 3%
– RT 2–этилянтарной кислоты (A3) 2%
– RT гамма-валеролактона (VAL) 0,8%
– RT пентен–2–овой кислоты (P2) 0,2%
– RT бутенов (C4) 0,3%
– RT метилбутеновой и метилбутановой кислоты (MB) 2%

В конце опыта 97% загруженного палладия сохраняется в растворе

Производительность опыта составляет 500 г P^3/л/час

Примеры 4-8

Повторяют часть 2) примера 1 со следующими загрузками
– пи–кротил–Pd (полученный в примере 1) 0,9 ммоля
– кротилхлорид 6,2 ммоля
– H_2O 100 ммолей
– пентан–3–овая кислота 20 г (200 ммолей)
– бутадиен 100 ммолей

Аппаратура и способ работы являются такими же, как в примере 1

Условия работы являются следующими 140° C, 200 бар при температуре, 25 минут при температуре и давлении

Длительность 25 минут выбрана таким образом, чтобы иметь TT бутадиена около 80% После первой операции оксикарбонилирования прекращают перемешивание, автоклав охлаждают, дегазируют и полученный гомогенный раствор помещают при пониженном давлении, чтобы отогнать образовавшуюся пентен–3–овую кислоту (примерно 5–7 г)

Кубовый остаток от перегонки всегда является гомогенным и снова загружается в ампулу с новыми порциями кротилхлорида (6,2 ммоля), воды (100 ммолей) и бутадиена (100 ммолей)

Итак, проводят 5 последовательных опытов оксикарбонилирования бутадиена в одинаковых рабочих условиях

Полученные дистиллаты, а также кубовый остаток анализируют ГЖХ

Получают следующие результаты (для объединенных 5 опытов)
– TT бутадиена 80%
– RT пентен–3–овой кислоты (P3) 93%
– RT адипиновой кислоты 0%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (A2) 2,6%
– RT 2–этилянтарной кислоты (A3) 0,9%
– RT гамма–валеролактона (VAL) 0,8%
– RT пентен–2–овой кислоты (P2) 0%
– RT метилбутеновых и метилбутановой кислоты 1,7%

В конце опыта весь загруженный палладий остается в растворе

Производительность опыта составляет 415 г P3/л/час

Пример 9 и 10

Повторяют часть 2) примера 1 со следующими загрузками
– пи–кротил–Pd– хлорид 0,9 ммоля
– кротилхлорид 7,1 ммоля
– H_2O 120 ммолей
– пентен–3–овая кислота 20 г (200 ммолей)
– бутадиен 100 ммолей

Реагенты загружают непосредственно в автоклав (из сплава никель-молибден марки Хателлой B2), а способ работы является таким же, как в примере 1

Рабочими условиями являются 140°C, 200 бар при температуре, 20 минут при температуре и давлении

Получают следующие результаты
– TT бутадиена 81%
– RT пентен–3–овой кислоты (P3) 92%
– RT адипиновой кислоты (A1) 0,1%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (A2) 3,6%
– RT 2–этилянтарной кислоты (A3) 2,2%
– RT гамма–валеролактона (VAL) 1,8%
– RT пентен–2–овой кислоты (P2) 0,1%
– RT бутенов (C4) 0,1%
– RT метилбутеновых и метилбутановой кислот (MB) 2,4%

В конце опыта весь загруженный палладий остается в растворе

Конечная концентрация бутадиена составляет 2% масс от реакционной смеси Производительность составляет 800 г Р3/л/час

Пример 9 повторяют с теми же загрузками и в тех же условиях, но выдерживая в течение 40 минут при температуре и давлении вместо 20 минут (пример 10)

Полученные выходы являются такими же, как в примере 9, но конечная концентрация бутадиена составляет 0,35% масс в реакционной смеси

Наблюдают, что 20% загруженного катализатора осаждается в виде металлического Pd

Пример 11

Повторяют часть 2) примера 1 со следующими загрузками

– пи–кротил–Pd–хлорид	0,9 ммоля
– кротилхлорид	112 ммолей
– H_2O	100 ммолей
– пентен–3–овая кислота	20 г (200 ммолей)

Аппаратура и условия работы являются такими же, как в примере 1

Рабочими условиями являются 140° С, 200 бар при температуре, 40 минут при температуре и давлении

Получают следующие результаты

– ТТ кротилхлорида	90%
– RT пентен–3–овой кислоты (Р3)	26%
– RT адипиновой кислоты (А1)	0,1%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (А2)	0,1%
– RT 2–этилянтарной кислоты (А3)	6,0%
– RT гамма–валеролактона (VAL)	17,0%
– RT пентен–2–овой кислоты (Р2)	0,2%
– RT метилбутеновых и метилбутановой кислот (МВ)	2,0%

Продуктивность составляет 130 г $Р^3$/л/час

Сравнительный опыт 1 (с высокой концентрацией воды) Повторяют часть 2) примера 1 со следующими загрузками

– пи–кротил–Pd–хлорид	0,9 ммоля
– кротилхлорид	7,1 ммоля
– H_2O	500 ммолей
– пентен–3–овая кислота	15 г (150 ммолей)
– бутадиен	100 ммолей

Аппаратура и способ работы были такими же, как в примере 1

Рабочими условиями являются 140°С, 200 бар при температуре, 103 минуты при температуре и давлении

Получают следующие результаты

– ТТ бутадиена	72%
– RT пентен–3–овой кислоты (Р3)	79%
– RT адипиновой кислоты (А1)	0,4%
– RT 2–метилглутаровой кислоты (А2)	2%
– RT 2–этилянтарной кислоты (А3)	0,3%
– RT гамма–валеролактона (VAL)	13%
– RT бутенов (С4)	1%
– RT метилбутеновых и метилбутановой кислот (МВ)	5%

Производительность составляет 87 г Р3/л/час В конце опыта, хотя концентрация бутадиена составляет еще 2%, наблюдают, что примерно 25% загруженного катализатора осаждается в форме металлического Pd

Кроме того, выход пентен–3–овой кислоты составляет только 79%, а продуктивность 87 г $Р^3$/л/час

Пример 12

Повторяют часть 2) примера 1 со следующими загрузками

– пи–кротил–Pd–хлорид	0,9 ммоля
– кротилхлорид	7,1 ммоля
– H_2O	100 ммолей
– 2–метилглутаровая кислота	15 г (103 ммоля)
– 2–этилянтарная кислота	5 г (34 ммоля)
– бутадиен	100 ммолей

Аппаратура и способ работы являются такими же, как в примере 1

Рабочими условиями являются 140° С, 200 бар при температуре, 70 минут при температуре и давлении

Получают следующие результаты

– ТТ бутадиена	78%
– RT пентен–3–овой кислоты (Р3)	95%
– RT гамма–валеролактона (VAL)	0,6%
– RT бутенов (С4)	0,8%
– RT метилбутеновых и метилбутановой кислот (МВ)	4%

Образовавшиеся дикислоты, находящиеся в очень малых количествах по отношению к количествам, введенным в начале опыта, не были проанализированы

В конце опыта весь загруженный палладий остается в растворе

Производительность составляет 164 г Р3/л/час

Тираж 50 екз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м Ужгород, вул Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03