

PROCEDE D'HYDROXYCARBONYLATION DES ACIDES PENTENOÏQUES

La présente invention concerne l'hydroxycarbonylation des acides penténoïques en acide adipique.

5 Lors de l'hydroxycarbonylation, en présence d'un catalyseur et d'un promoteur, des acides penténoïques, principalement de l'acide 3-penténoïque, en acide adipique, il se forme également des quantités minoritaires, mais néanmoins importantes, de diacides carboxyliques ramifiés, isomères de l'acide adipique, essentiellement l'acide méthyl-2 glutarique et l'acide éthyl-2 succinique, ainsi que des traces d'acide
10 diméthyl-2,2 succinique.

Après séparation de l'acide adipique, l'acide penténoïque non transformé, le catalyseur, le promoteur et divers sous-produits tel que la gamma-valérolactone, sont recyclés dans le réacteur d'hydroxycarbonylation.

Cependant, alors qu'il est avantageux au plan de l'économie du procédé de
15 recycler au mieux l'acide penténoïque non transformé, le catalyseur, le promoteur et les sous-produits susceptibles d'être transformés au moins partiellement en acide adipique, la Demanderesse a constaté que le recyclage de quantités trop importantes de diacides carboxyliques ramifiés a une influence néfaste sur l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydroxycarbonylation de l'acide penténoïque.

20 Outre cet effet de désactivation du catalyseur, la présence de diacides ramifiés nuit bien évidemment à la pureté de l'acide adipique, notamment par le piégeage du catalyseur métallique lors de la cristallisation dudit acide adipique.

La présente invention concerne donc plus particulièrement un procédé d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque par réaction avec l'eau et le monoxyde de
25 carbone, en présence d'un catalyseur comportant au moins du rhodium et/ou de l'iridium et d'un promoteur iodé ou bromé, procédé dans lequel le catalyseur provient au moins en partie d'une opération antérieure d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 200 grammes
30 par kilogramme de mélange réactionnel.

Les termes diacides carboxyliques ramifiés ou diacides ramifiés sont équivalents dans le présent texte et couvrent également les formes anhydrides correspondant à ces diacides.

De préférence, dans le procédé selon l'invention la réaction
35 d'hydroxycarbonylation est conduite en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 150 grammes par kilogramme de mélange réactionnel.

L'hydroxycarbonylation de l'acide penténoïque est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant du rhodium et/ou de l'iridium, et éventuellement d'autres métaux nobles choisis parmi le ruthénium et l'osmium. La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre peut varier dans de larges limites.

5 En général, une quantité exprimée en moles d'iridium métallique et/ou de rhodium métallique par litre de mélange réactionnel comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} conduit à des résultats satisfaisants. Des quantités inférieures peuvent être mises en oeuvre: on observe toutefois que la vitesse de réaction est faible. Des quantités supérieures n'ont d'inconvénients qu'au plan économique.

10 De préférence la concentration en iridium et/ou rhodium est comprise entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} mole/litre.

Par promoteur iodé ou bromé, on entend dans le cadre du procédé de l'invention HI et HBr et les composés organo-iodés ou organo-bromés capables de générer HI ou HBr dans les conditions réactionnelles et plus particulièrement les iodures et bromures
15 d'alkyles ayant 1 à 10 atomes de carbone. L'iodure de méthyle et le bromure de méthyle sont plus particulièrement préconisés.

De préférence le promoteur utilisé est un promoteur iodé et encore préférentiellement HI et l'iodure de méthyle.

La quantité de promoteur iodé et/ou bromé à mettre en oeuvre est généralement
20 telle que le rapport molaire iode (et/ou brome)/Iridium(et/ou Rhodium) est supérieur ou égal à 0,1. Il est généralement préférable que ce rapport soit inférieur ou égal à 20. De préférence le rapport molaire iode (et/ou brome)/Iridium(et/ou Rhodium) est compris entre 1 et 5.

La présence d'eau est indispensable à la conduite de l'hydroxycarbonylation.
25 Généralement la quantité d'eau à mettre en oeuvre est telle que le rapport molaire eau/acides penténoïques est compris entre 0,01 et 10.

Une quantité supérieure n'est pas souhaitable en raison de la perte d'activité catalytique observée. Le rapport molaire eau/acides penténoïques dans le mélange réactionnel peut être instantanément inférieur à la valeur minimale indiquée
30 précédemment, si l'on procède par exemple à l'injection continue de l'eau, plutôt qu'à son introduction avec les autres charges avant la réaction d'hydroxycarbonylation.

De préférence, le rapport molaire eau/acides penténoïques est compris entre 0,01 et 2, la remarque précédente concernant la valeur minimale étant également valable.

La réaction d'hydroxycarbonylation peut être conduite soit dans un tiers solvant,
35 soit dans un fort excès d'acides penténoïques.

Comme tiers solvant, on peut utiliser notamment les acides carboxyliques aliphatiques saturés ou aromatiques comportant au maximum 20 atomes de carbone pour autant qu'ils soient liquides dans les conditions réactionnelles. A titre d'exemples de tels acides carboxyliques, on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide adipique, l'acide benzoïque et l'acide phénylacétique.

Le tiers solvant peut également être choisi parmi les hydrocarbures saturés aliphatiques ou cycloaliphatiques et leurs dérivés chlorés et les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés chlorés, pour autant que ces composés soient liquides dans les conditions réactionnelles. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le dichlorométhane, l'hexane et le cyclohexane.

Lorsqu'il est présent dans le mélange réactionnel, le tiers solvant représente par exemple de 10 % à 99 % en volume par rapport au volume total dudit mélange réactionnel et de préférence de 30 % à 90 % en volume.

Selon une variante préférentielle, la réaction d'hydroxycarbonylation est réalisée dans les acides penténoïques eux-mêmes, c'est-à-dire l'acide pentène-2-oïque, l'acide pentène-3-oïque, l'acide pentène-4-oïque et leurs mélanges.

La réaction d'hydroxycarbonylation est conduite sous une pression supérieure à la pression atmosphérique et en présence de monoxyde de carbone. On peut utiliser le monoxyde de carbone sensiblement pur ou de qualité technique tel qu'il se trouve dans le commerce.

La réaction est conduite en phase liquide. La température est généralement comprise entre 100°C et 240°C et de préférence entre 160°C et 200°C.

La pression totale peut varier dans de larges limites. La pression partielle du monoxyde de carbone, mesurée à 25°C, est généralement de 0,5 bar à 50 bars et de préférence de 1 bar à 25 bars.

Comme indiqué précédemment, le mélange réactionnel issu de la réaction d'hydroxycarbonylation comporte essentiellement les acides penténoïques non transformés, l'eau, le promoteur iodé et/ou bromé, le catalyseur, le solvant éventuellement mis en oeuvre, l'acide adipique obtenu, les autres sous-produits formés en quantités plus ou moins importantes, comme par exemple l'acide méthyl-2 glutarique, l'acide éthyl-2 succinique, l'acide valérique ou la gamma-valérolactone (ou méthyl-4 butyrolactone).

La séparation au moins partielle des diacides ramifiés, afin que leur concentration après recyclage dans le réacteur d'hydroxycarbonylation ne dépasse pas les limites supérieures indiquées précédemment, tout au long de la réaction, peut se faire selon des techniques connues. On peut par exemple transformer tout ou partie des diacides ramifiés en leurs anhydrides correspondants, comme décrit dans le brevet EP-A-0 687 663, afin de pouvoir les séparer plus facilement par distillation.

On peut également opérer une distillation fractionnée sur le mélange réactionnel issu de l'hydroxycarbonylation et éliminer les composés les plus légers tels que les acides penténoïques ou les autres composés à 5 atomes de carbone. Cette première distillation peut être effectuée sous pression atmosphérique, éventuellement après
5 séparation par cristallisation d'une partie de l'acide adipique formé. Ensuite on peut distiller les fractions les plus riches en diacides ramifiés. Cette distillation peut être complétée par d'autres opérations de séparation des divers constituants du mélange réactionnel issu de l'hydroxycarbonylation. Ainsi on peut réaliser la cristallisation et éventuellement une ou plusieurs recristallisations de l'acide adipique pour récupérer le
10 maximum du catalyseur qu'il contient.

La distillation des diacides ramifiés est effectuée sous pression réduite et peut avantageusement être conduite sous un léger balayage de monoxyde de carbone.

On peut ainsi recycler au moins une partie du catalyseur, du promoteur et des composés légers susceptibles d'être au moins partiellement transformés en acide
15 adipique, tout en ne recyclant que très peu ou pas de diacides ramifiés.

De manière avantageuse, le procédé de l'invention est mis en oeuvre de manière continue. En effet, outre l'intérêt industriel évident de ce type de réalisation; il est beaucoup plus facile de maintenir en permanence un taux de diacides ramifiés relativement faible, la formation inévitable desdits diacides ramifiés et leur recyclage
20 partiel étant compensés par le soutirage continu d'une partie du mélange réactionnel.

La concentration du mélange réactionnel en diacides ramifiés peut alors être maintenue par exemple à une valeur inférieure ou égale à 100 grammes par kilogramme et de préférence inférieure ou égale à 50 grammes par kilogramme.

Enfin parmi les diacides ramifiés, il s'avère qu'il est encore plus avantageux que
25 l'acide éthyl-2 succinique soit plus spécifiquement maintenu dans le milieu réactionnel à une teneur inférieure ou égale à 50 grammes par kilogramme et de préférence inférieure ou égale à 30 grammes par kilogramme. Dans le cadre d'un procédé en marche continue, cette teneur en acide éthyl-2 succinique peut être alors maintenue dans le milieu réactionnel à une valeur inférieure ou égale à 20 grammes par
30 kilogramme et de préférence inférieure ou égale à 10 grammes par kilogramme.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 A 3

Dans un réacteur métallique de 1 litre, muni de moyens de chauffage et de refroidissement, d'une agitation (à 1200 tours/minute), de dispositifs d'introduction des réactifs et de soutirage, d'appareils de mesure de la température et de la pression, on

5 charge :

- 2,52 mol d'acide 3-penténoïque (P3)
- 0,924 mmol de Ir Cl(COD)
- 2,24 mmol de HI (solution aqueuse à 57 % en poids)

10 On établit une pression de 5 bar de CO à température ambiante, puis on chauffe sous agitation à 185°C, température à laquelle la pression est ajustée à 20 bar à l'aide de CO. On injecte alors 22,7 g d'eau (1,26 mol) en 30 minutes.

Après 30 min de réaction, le mélange réactionnel est soutiré à chaud, sous atmosphère de monoxyde de carbone dans une chaudière de 500 ml.

15 Un échantillon de ce mélange est dosé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et en chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

On trouve les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) de P3 : 52 %
- 20 - rendement (RT) en acide adipique (AdOH) par rapport à P3 transformé : 68 %
- rendement (RT) en diacides ramifiés (acide méthyl-2 glutarique et éthyl-2 succinique par rapport à P3 transformé : 13 %
- rendement (RT) en gamma valérolactone (M4L) par rapport à P3 transformé : 8 %
- 25 - vitesse d'absorption de CO en moles par heure et par litre de mélange réactionnel (environ 280 ml) : 5,8
- linéarité (L) (= rapport acide adipique /ensemble des diacides obtenus) : 84 %

30 Le mélange soutiré est distillé à l'aide d'une colonne de 250 cm de hauteur, sous pression atmosphérique, avec un bullage de CO.

On obtient une fraction contenant l'acide penténoïque non transformé, la gamma-valérolactone, les acides valérique et méthylbutanoïque ainsi qu'une partie des acides méthyl-glutarique et éthyl-succinique.

35 On distille ensuite les acides méthyl-glutarique et éthyl-succinique sous pression réduite (avec un bullage de CO par l'intermédiaire d'un tube capillaire).

Le résidu contient essentiellement l'acide adipique et le catalyseur. Le catalyseur est récupéré dans les eaux de recristallisation et de lavage de l'acide adipique.

Après avoir complété la quantité de catalyseur, rajouté le promoteur iodé et de l'acide 3-penténoïque, on répète l'hydroxycarbonylation de l'acide penténoïque comme décrit précédemment, avec sensiblement les mêmes quantités de réactifs et dans les mêmes conditions opératoires, mais en recyclant une partie des diacides ramifiés isolés précédemment.

5

Les charges sont les suivantes :

- 2,44 mol d'acide 3-penténoïque (P3)
- 0,924 mmol de Ir Cl(COD)
- 2,24 mmol de HI (solution aqueuse à 57 % en poids)
- 10 - 11,5 g de diacides ramifiés (41 g/kg de mélange réactionnel initial)
- 1,26 mol d'eau (22,7 g) injectée en 30 minutes.

La réaction dure 30 min à 185°C et après dosage on trouve les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) de P3 : 53 %
- 15 - rendement (RT) en acide adipique (AdOH) par rapport à P3 transformé : 66 %
- rendement (RT) en diacides ramifiés (acide méthyl-2 glutarique et éthyl-2 succinique par rapport à P3 transformé : 15,5 %
- rendement (RT) en gamma valérolactone (M4L) par rapport à P3 transformé : 8 %
- 20 - vitesse d'absorption de CO en moles par heure et par litre de mélange réactionnel (environ 280 ml) : 5,8
- linéarité (L) (= rapport acide adipique /ensemble des diacides obtenus) : 81 %
- teneur totale en diacides ramifiés dans le mélange réactionnel final : 134 g/kg.

25

On effectue le traitement décrit pour l'exemple 1 et après avoir complété la quantité de catalyseur, rajouté le promoteur iodé et de l'acide 3-penténoïque, on répète l'hydroxycarbonylation de l'acide penténoïque comme décrit précédemment, avec sensiblement les mêmes quantités de réactifs et dans les mêmes conditions opératoires, mais en recyclant une quantité plus importante des diacides ramifiés isolés précédemment.

30

Les charges sont les suivantes :

- 2,35 mol d'acide 3-penténoïque (P3)
- 0,924 mmol de Ir Cl(COD)
- 2,24 mmol de HI (solution aqueuse à 57 % en poids)
- 35 - 22,9 g de diacides ramifiés (41,5 g/kg de mélange réactionnel initial)
- 1,26 mol d'eau (22,7 g) injectée en 30 minutes.

La réaction dure 30 min à 185°C et après dosage on trouve les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) de P3 : 49 %
- rendement (RT) en acide adipique (AdOH) par rapport à P3 transformé : 65 %
- rendement (RT) en diacides ramifiés (acide méthyl-2 glutarique et
- 5 éthyl-2 succinique par rapport à P3 transformé : 18,3 %
- rendement (RT) en gamma valérolactone (M4L) par rapport à P3 transformé : 7 %
- vitesse d'absorption de CO en moles par heure et par litre de mélange réactionnel (environ 280 ml) : 5,2
- 10 - linéarité (L) (= rapport acide adipique /ensemble des diacides obtenus) : 78 %
- teneur totale en diacides ramifiés dans le mélange réactionnel final : 177 g/kg.

On observe dans les résultats obtenus dans l'exemple 3, avec une teneur en diacides ramifiés comprise entre 81,5 g/kg au début de l'hydroxycarbonylation et

15 177g/kg à la fin de l'hydroxycarbonylation, un début de diminution de la vitesse de réaction et de la linéarité.

ESSAI COMPARATIF 1

On répète les essais de recyclage en introduisant des quantités plus importantes d'acide méthyl-glutarique et d'acide éthyl-succinique, les conditions opératoires étant les

20 mêmes.

Les charges sont les suivantes :

- 2,21 mol d'acide 3-penténoïque (P3)
- 0,924 mmol de Ir Cl(COD)
- 25 - 2,24 mmol de HI (solution aqueuse à 57 % en poids)
- 45,8 g de diacides ramifiés (158 g/kg de mélange réactionnel initial)
- 1,26 mol d'eau (22,7 g) injectée en 30 minutes.

La réaction dure 30 min à 185°C et après dosage on trouve les résultats suivants :

- taux de transformation (TT) de P3 : 29 %
- 30 - rendement (RT) en acide adipique (AdOH) par rapport à P3 transformé : 53 %
- rendement (RT) en diacides ramifiés (acide méthyl-2 glutarique et éthyl-2 succinique par rapport à P3 transformé : 31,1 %
- rendement (RT) en gamma valérolactone (M4L) par rapport à P3 transformé : 4 %
- 35 - vitesse d'absorption de CO en moles par heure et par litre de mélange réactionnel (environ 280 ml) : 2,8
- linéarité (L) (= rapport acide adipique /ensemble des diacides obtenus) : 63 %
- teneur totale en diacides ramifiés dans le mélange réactionnel final : 257 g/kg.

On observe dans les résultats obtenus dans l'essai comparatif 1, avec une teneur en diacides ramifiés comprise entre 158 g/kg au début de l'hydroxycarbonylation et 257g/kg à la fin de l'hydroxycarbonylation, une très forte diminution de la vitesse de réaction et de la linéarité des diacides obtenus.



REVENDICATIONS

1) - Procédé d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque par réaction avec l'eau et le monoxyde de carbone, en présence d'un catalyseur comportant au moins du rhodium et/ou de l'iridium et d'un promoteur iodé ou bromé, procédé dans lequel au moins une partie de l'acide penténoïque, du catalyseur et du promoteur proviennent d'une opération antérieure d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 200 grammes par kilogramme de mélange réactionnel.

2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction d'hydroxycarbonylation est conduite en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 150 grammes par kilogramme de mélange réactionnel.

3) - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction d'hydroxycarbonylation est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant du rhodium et/ou de l'iridium, et éventuellement d'autres métaux nobles choisis parmi le ruthénium et l'osmium.

4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur mise en oeuvre est comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} en moles d'iridium métallique et/ou de rhodium métallique par litre de mélange réactionnel et de préférence est comprise entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} mole/litre.

5) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le promoteur iodé ou bromé est choisi parmi HI et HBr et les composés organo-iodés ou organo-bromés capables de générer HI ou HBr dans les conditions réactionnelles, tels que les iodures et bromures d'alkyles ayant 1 à 10 atomes de carbone.

6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le promoteur utilisé est un promoteur iodé et de préférence HI ou l'iodure de méthyle.

7) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de promoteur iodé et/ou bromé mise en oeuvre est telle que le rapport molaire iode(et/ou brome/iridium(et/ou Rhodium) est supérieur ou égal à 0,1 et de préférence inférieur ou égal à 20.



8) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité d'eau mise en oeuvre est telle que le rapport molaire eau/acides penténoïques est compris entre 0,01 et 10.

5 9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la réaction d'hydroxycarbonylation est conduite soit dans un tiers solvant, soit dans un fort excès d'acides penténoïques.

10 10) - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le tiers solvant est choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques saturés ou aromatiques comportant au maximum 20 atomes de carbone ou parmi les hydrocarbures saturés aliphatiques ou cycloaliphatiques et leurs dérivés chlorés et les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés chlorés, pour autant que ces composés soient liquides dans les conditions réactionnelles.

15

11) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre de manière continue et que la concentration du mélange réactionnel en diacides ramifiés est à une valeur inférieure ou égale à 100 grammes par kilogramme et de préférence inférieure ou égale à 50 grammes par kilogramme.

20

PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International patent classification⁶ : C07C 55/14, 51/14</p>	A1	<p>(11) International publication number: WO 97/47580</p> <p>(43) International publication date: 18 December 1997 (18.12.97)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) International application number: PCT/FR97/00940</p> <p>(22) International filing date: 29 May 1997 (29.05.97)</p> <p>(30) Data relating to the priority: 96/07.380 7 June 1996 (07.06.96) FR</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]: 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Jacques BRIVET [FR/FR]: 20, avenue Pierre Allard, F-69500 Bron (FR). Eric B. HENRIET [FR/FR]: 89, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). Carl PATOIS [FR/FR]: 2, avenue Jules Jusserand, F-69003 Lyon (FR). Robert PERRON [FR/FR]: La Pecolière, F-69390 Charly (FR).</p> <p>(74) Representative: Noël VIGNALLY; Rhône-Poulenc Chimie, Industrial Property Directorate, C.R.I.T. - Carrières, P.O. Box 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(81) Designated States: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Published With the International Search Report.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) International application number: PCT/FR97/00940</p> <p>(22) International filing date: 29 May 1997 (29.05.97)</p> <p>(30) Data relating to the priority: 96/07.380 7 June 1996 (07.06.96) FR</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]: 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Jacques BRIVET [FR/FR]: 20, avenue Pierre Allard, F-69500 Bron (FR). Eric B. HENRIET [FR/FR]: 89, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). Carl PATOIS [FR/FR]: 2, avenue Jules Jusserand, F-69003 Lyon (FR). Robert PERRON [FR/FR]: La Pecolière, F-69390 Charly (FR).</p> <p>(74) Representative: Noël VIGNALLY; Rhône-Poulenc Chimie, Industrial Property Directorate, C.R.I.T. - Carrières, P.O. Box 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>	<p>(81) Designated States: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Published With the International Search Report.</p>
<p>(21) International application number: PCT/FR97/00940</p> <p>(22) International filing date: 29 May 1997 (29.05.97)</p> <p>(30) Data relating to the priority: 96/07.380 7 June 1996 (07.06.96) FR</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]: 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): Jacques BRIVET [FR/FR]: 20, avenue Pierre Allard, F-69500 Bron (FR). Eric B. HENRIET [FR/FR]: 89, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). Carl PATOIS [FR/FR]: 2, avenue Jules Jusserand, F-69003 Lyon (FR). Robert PERRON [FR/FR]: La Pecolière, F-69390 Charly (FR).</p> <p>(74) Representative: Noël VIGNALLY; Rhône-Poulenc Chimie, Industrial Property Directorate, C.R.I.T. - Carrières, P.O. Box 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>	<p>(81) Designated States: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Published With the International Search Report.</p>			
<p>As printed</p> <p>(54) Title: PENTENOIC ACID HYDROXYCARBONYLATION METHOD</p> <p>(54) Titre: PROCEDE D'HYDROXYCARBONYLATION DES ACIDES PENTENOIQUES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention discloses pentenoic acid hydroxycarbonylation into adipic acid. More particularly it concerns one pentenoic acid hydroxycarbonylation method involving reaction water and carbon monoxide, in presence of a catalyst comprising at least rhodium and/or iridium and an iodinated or brominated catalytic promoter. In the method, the catalyst is derived at least in part from a previous pentenoic acid hydroxycarbonylation operation. The reaction is effected in the presence of an amount of branched carboxylic diacids having 6 carbon atoms not exceeding 200 grams per kilogram of reaction mixture.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne l'hydroxycarbonylation des acides penténoïques en acide adipique. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque par réaction avec l'eau et le monoxyde de carbone, en présence d'un catalyseur comportant au moins du rhodium et/ou de l'iridium et d'un promoteur iodé ou bromé, procédé dans lequel le catalyseur provient au moins en partie d'une opération antérieure d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 200 grammes par kilogramme de mélange réactionnel.</p>				

ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AL	Albania	LI	Liechtenstein
AM	Armenia	LK	Sri Lanka
AT	Austria	LR	Liberia
AU	Australia	LS	Lesotho
AZ	Azerbaijan	LT	Lithuania
BA	Bosnia-Herzegovina	LU	Luxembourg
BB	Barbados	LV	Latvia
BE	Belgium	MC	Monaco
BF	Burkina Faso	MD	Republic of Moldova
BG	Bulgaria	MG	Madagascar
BJ	Benin	MK	Former Yugoslav Republic of Macedonia
BR	Brazil	ML	Mali
BY	Belarus	MN	Mongolia
CA	Canada	MR	Mauritania
CF	Central African Republic	MW	Malawi
CG	Congo	MX	Mexico
CH	Switzerland	NE	Niger
CI	Ivory Coast	NL	Netherlands
CM	Cameroon	NO	Norway
CN	China	NZ	New Zealand
CU	Cuba	PL	Poland
CZ	Czech Republic	PT	Portugal
DE	Germany	RO	Romania
DK	Denmark	RU	Russian Federation
EE	Estonia	SD	Sudan
ES	Spain	SE	Sweden
FI	Finland	SG	Singapore
FR	France	SI	Slovenia
GA	Gabon	SK	Slovakia
GB	United Kingdom	SN	Senegal
GE	Georgia	SZ	Swaziland
GH	Ghana	TD	Chad
GN	Guinea	TG	Togo
GR	Greece	TJ	Tajikistan
HU	Hungary	TM	Turkmenistan
IE	Ireland	TR	Turkey
IL	Israel	TT	Trinidad and Tobago
IS	Iceland	UA	Ukraine
IT	Italy	UG	Uganda
JP	Japan	US	United States of America
KE	Kenya	UZ	Uzbekistan
KG	Kyrgyzstan	VN	Vietnam
KP	Democratic People's Republic of Korea	YU	Yugoslavia
KR	Republic of Korea	ZW	Zimbabwe
KZ	Kazakhstan		
LC	Saint Lucia		

PROCESS FOR HYDROXYCARBONYLATING PENTENOIC ACIDS

The present invention relates to the hydroxycarbonylation of pentenoic acids to adipic acid.

During the hydroxycarbonylation of pentenoic acids, principally 3-pentenoic acid, in the presence of a catalyst and a promoter, to give adipic acid, there are minor but nevertheless significant amounts of branched carboxylic diacids which are isomers of adipic acid, essentially 2-methylglutaric acid and 2-ethyl-succinic acid, as well as traces of 2,2-dimethyl-succinic acid.

Following separation of the adipic acid, the unconverted pentenoic acid, the catalyst, the promoter and various byproducts, such as gamma-valerolactone, are recycled into the hydroxycarbonylation reactor.

However, although it is advantageous in terms of the economics of the process to recycle to best effect the unconverted pentenoic acid, the catalyst, the promoter and the byproducts which are capable of being converted, at least partially, to adipic acid, the applicant has found that the recycling of excessively large amounts of branched carboxylic diacids has an adverse effect on the activity of the catalyst in the hydroxycarbonylation reaction of pentenoic acid.

Besides this effect of deactivating the catalyst, the presence of branched diacids is clearly harmful to the purity of the adipic acid, in particular by its trapping of the metal catalyst during the
5 crystallization of the said adipic acid.

The present invention therefore relates more particularly to a process for hydroxycarbonylating pentenoic acid by reaction with water and carbon monoxide in the presence of a catalyst comprising at
10 least rhodium and/or iridium and of an iodine- or bromine-containing promoter, in which process the catalyst originates at least in part from a prior operation of hydroxycarbonylation of pentenoic acid, characterized in that the reaction is carried out in
15 the presence of an amount of branched carboxylic diacids having 6 carbon atoms of less than or equal to 200 grams per kilogram of reaction mixture.

The terms branched carboxylic diacids or branched diacids are equivalent in the present text and
20 also embrace the anhydride forms corresponding to these diacids.

In the process according to the invention the hydroxycarbonylation reaction is preferably conducted in the presence of an amount of branched carboxylic
25 diacids having 6 carbon atoms of less than or equal to 150 grams per kilogram of reaction mixture.

The pentenoic acid is hydroxycarbonylated in the presence of a catalyst comprising rhodium and/or

iridium and, optionally, other noble metals selected from ruthenium and osmium. The amount of catalyst to be employed can vary within wide limits.

In general an amount, expressed in moles of
5 metallic iridium and/or metallic rhodium per litre of reaction mixture, of between 10^{-4} and 10^{-1} gives satisfactory results. Smaller amounts can be employed; however, it is observed that the rate of reaction is low. Larger amounts are disadvantageous only from an
10 economic standpoint.

The concentration of iridium and/or rhodium is preferably between 5×10^{-4} and 10^{-2} mol/litre.

By iodine- or bromine-containing promoter is meant, in the context of the process of the invention,
15 HI and HBr and organic iodine compounds or organic bromine compounds which are capable of generating HI or HBr under the reaction conditions, and more particularly alkyl iodides and alkyl bromides having 1 to 10 carbon atoms. Methyl iodide and methyl bromide
20 are recommended more particularly.

The promoter used is preferably an iodine-containing promoter and, more preferably, is HI or methyl iodide.

The amount of iodine- and/or bromine-
25 containing promoter to be employed is generally such that the molar ratio of iodine (and/or bromine) to iridium (and/or rhodium) is greater than or equal to 0.1. It is generally preferable for this ratio to be

less than or equal to 20. Preferably, the molar ratio of iodine (and/or bromine) to iridium (and/or rhodium) is between 1 and 5.

The presence of water is vital for conducting the hydroxycarbonylation. Generally speaking, the amount of water to be employed is such that the molar ratio of water to pentenoic acids is between 0.01 and 10.

A larger amount is undesirable owing to the loss in catalytic activity which is observed. At a given point in time the molar ratio of water to pentenoic acids in the reaction mixture may be less than the minimum value indicated above if the reaction is carried out, for example, with continuous injection of water rather than with the introduction of water together with the other charges before the hydroxycarbonylation reaction.

The molar ratio of water to pentenoic acids is preferably between 0.01 and 2, subject to the above comment regarding the minimum value.

The hydroxycarbonylation reaction can be carried out either in a separate solvent or in a large excess of pentenoic acids.

As a separate solvent it is possible in particular to use saturated aliphatic or aromatic carboxylic acids containing not more than 20 carbon atoms, provided that these acids are liquid under the reaction conditions. As examples of such carboxylic

acids mention may be made of acetic, propionic, butyric, valeric, adipic, benzoic and phenylacetic acids.

The separate solvent can also be selected from saturated aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons and their chlorinated derivatives and aromatic hydrocarbons and their chlorinated derivatives, provided that these compounds are liquid under the reaction conditions. As examples of such solvents mention may be made of benzene, toluene, chlorobenzene, dichloromethane, hexane and cyclohexane.

When present in the reaction mixture the separate solvent makes up, for example, from 10 to 99% by volume relative to the total volume of the said reaction mixture and, preferably, from 30 to 90% by volume.

In a preferred variant the hydroxycarbonylation reaction is carried out in the pentenoic acids themselves, namely 2-pentenoic, 3-pentenoic and 4-pentenoic acids and mixtures thereof.

The hydroxycarbonylation reaction is conducted at a pressure which is greater than atmospheric pressure, and in the presence of carbon monoxide. It is possible to use substantially pure carbon monoxide or technical-grade carbon monoxide as is found in commerce.

The reaction is conducted in the liquid phase. The temperature is generally between 100 and

240°C and preferably between 160 and 200°C.

The total pressure can vary within wide limits. The partial pressure of carbon monoxide, measured at 25°C, is generally from 0.5 to 50 bar and
5 preferably from 1 to 25 bar.

As indicated above, the reaction mixture obtained from the hydroxycarbonylation reaction comprises essentially the unconverted pentenoic acids, water, the iodine- and/or bromine-containing promoter,
10 the catalyst, the solvent (if employed), the resultant adipic acid, and the other byproducts, which are formed in greater or lesser quantities, such as, for example, 2-methylglutaric, 2-ethylsuccinic and valeric acids and gamma-valerolactone (or 4-methylbutyrolactone).

15 The at least partial separation of the branched diacids such that their concentration after recycling into the hydroxycarbonylation reactor does not exceed the upper limits indicated above, throughout the reaction, can be carried out by known methods. It
20 is possible, for example, to convert all or some of the branched diacids into their corresponding anhydrides, as is described in the patent EP-A-0 687 663, in order to enable them to be separated more easily by distillation.

25 It is also possible to subject the reaction mixture which is obtained from the hydroxycarbonylation to fractional distillation and to remove the lightest compounds, such as the pentenoic acids or the other

compounds having 5 carbon atoms. This first distillation can be carried out under atmospheric pressure directly or following separation of part of the resultant adipic acid by crystallization.

5 Subsequently, the fractions richest in branch diacids can be distilled. This distillation can be supplemented by other operations for separating the various constituents of the reaction mixture obtained from the hydroxycarbonylation. In this way it is possible to
10 carry out crystallization, and optionally one or more recrystallizations, of the adipic acid in order to recover as much as possible of the catalyst which it contains.

The branched diacids are distilled under
15 reduced pressure, possibly and advantageously under a gentle stream of carbon monoxide.

It is possible in this way to recycle at least some of the catalyst, of the promoter and of the light compounds capable of being converted at least in
20 part into adipic acid, while recycling only very little if any of the branched diacids.

Advantageously, the process of the invention is performed continuously. Indeed, apart from the obvious industrial advantage of this type of
25 implementation, it is much easier to permanently maintain a relatively low level of branched diacids, the unavoidable formation of the said branched diacids and their partial recycling being compensated by the

continuous withdrawal of a portion of the reaction mixture.

The concentration of branched diacids in the reaction mixture can then be maintained, for example, at a level of less than or equal to 100 grams per kilogram and, preferably, of less than or equal to 50 grams per kilogram.

Finally, among the branch diacids, it is found that it is even more advantageous for 2-ethyl-succinic acid to be maintained more specifically and within the reaction medium at a content of less than or equal to 50 grams per kilogram and, preferably, of less than or equal to 30 grams per kilogram. In the context of a continuous process, this content of 2-ethyl-succinic acid can then be maintained in the reaction medium at a level of less than or equal to 20 grams per kilogram and, preferably, of less than or equal to 10 kilograms per kilogram.

The examples which follow illustrate the invention.

EXAMPLES 1 TO 3

A 1 litre metal reactor equipped with means for heating and cooling, with a stirrer (operating at 1200 revolutions/minute), with devices for introducing the reactants and for withdrawal, and with devices for measuring the temperature and pressure is charged with:

- 2.52 mol of 3-pentenoic acid (P3)

- 0.924 mmol of IrCl(COD)
- 2.24 mmol of HI (57% by weight aqueous solution)

A pressure of 5 bar of CO is established at room temperature and then the reaction mixture is heated with stirring to 185°C, at which temperature the pressure is adjusted to 20 bar using CO. 22.7 g of water (1.26 mol) are then injected over 30 minutes.

After 30 minutes reaction, the reaction mixture is removed while still hot, under a carbon monoxide atmosphere, into a 500 ml pan.

A sample of this mixture is assayed by gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC).

The results are as follows:

- degree of conversion (DC) of P3 : 52%
- yield (Y) of adipic acid (AdOH) relative to P3 converted : 68%
- yield (Y) of branched diacids (2-methylglutaric and 2-ethylsuccinic acid) relative to P3 converted : 13%
- yield (Y) of gamma-valerolactone (M4L) relative to P3 converted : 8%
- rate of absorption of CO in moles per hour per litre of reaction mixture (approximately 280 ml) : 5.8
- linearity (L) (= ratio of adipic acid to total diacids obtained) : 84%.

The mixture withdrawn is distilled using a column with a height of 250 cm, under atmospheric pressure, with CO being bubbled through.

This gives a fraction comprising unconverted
5 pentenoic acid, gamma-valerolactone, valeric and methylbutanoic acids, and a portion of methylglutaric and ethylsuccinic acids.

Methylglutaric and ethylsuccinic acids are subsequently distilled under reduced pressure (with CO
10 being bubbled through via a capillary tube).

The residue essentially contains adipic acid and the catalyst. The catalyst is recovered in the recrystallization and wash waters of the adipic acid.

After having replenished the catalyst and
15 added the iodine-containing promoter and 3-pentenoic acid again, the hydroxycarbonylation of pentenoic acid is repeated as described above, with substantially the same amounts of reactants and under the same operating conditions, but with recycling of a portion of the
20 branched diacids isolated beforehand.

The charges are as follows:

- 2.44 mol of 3-pentenoic acid (P3)
- 0.924 mmol of IrCl(COD)
- 2.24 mmol of HI (57% by weight aqueous
25 solution)
- 11.5 g of branched diacids (41 g/kg of initial reaction mixture)
- 1.26 mol of water (22.7 g) injected over 30

minutes.

The reaction lasts for 30 minutes at 185°C, and quantitative determination gives the following results.

- 5 - degree of conversion (DC) of P3 : 53%
- yield (Y) of adipic acid (AdOH) relative to
 P3 converted : 66%
- yield (Y) of branched diacids (2-methyl-
 glutaric and 2-ethylsuccinic acid) relative
10 to P3 converted : 15.5%
- yield (Y) of gamma-valerolactone (M4L)
 relative to P3 converted : 8%
- rate of absorption of CO in moles per hour
 per litre of reaction mixture (approximately
15 280 ml) : 5.8
- linearity (L) (= ratio of adipic acid to
 total diacids obtained) : 81%
- total content of branched diacids in the
 final reaction mixture: 134 g/kg.
- 20 The treatment described for Example 1 is
 carried out and, after the catalyst has been
 replenished and the iodine-containing promoter and
 3-pentenoic acid have been added again the
 hydroxycarbonylation of pentenoic acid is repeated as
25 described above, with substantially the same amounts of
 reactants and under the same operating conditions, but
 with recycling of a larger amount of the branched
 diacids isolated beforehand.

The charges are as follows:

- 2.35 mol of 3-pentenoic acid (P3)
- 0.924 mmol of IrCl(COD)
- 2.24 mmol of HI (57% by weight aqueous solution)
- 22.9 g of branched diacids (41.5 g/kg of initial reaction mixture)
- 1.26 mol of water (22.7 g) injected over 30 minutes.

The reaction lasts for 30 minutes at 185°C, and quantitative determination gives the following results.

- degree of conversion (DC) of P3 : 49%
- yield (Y) of adipic acid (AdOH) relative to P3 converted : 65%
- yield (Y) of branched diacids (2-methylglutaric and 2-ethylsuccinic acid) relative to P3 converted : 18.3%
- yield (Y) of gamma-valerolactone (M4L) relative to P3 converted : 7%
- rate of absorption of CO in moles per hour per litre of reaction mixture (approximately 280 ml) : 5.2
- linearity (L) (= ratio of adipic acid to total diacids obtained) : 78%
- total content of branched diacids in the final reaction mixture: 177 g/kg.

In the results obtained in Example 3, with a

content of branched diacids of between 81.5 g/kg at the beginning of the hydroxycarbonylation and 177 g/kg at the end of the hydroxycarbonylation, it is observed that the rate of reaction and the linearity are
5 beginning to decrease.

COMPARATIVE TEST 1

The recycling tests are repeated, with the introduction of larger amounts of methylglutaric and ethylsuccinic acids, the operating conditions being the
10 same.

The charges are as follows:

- 2.21 mol of 3-pentenoic acid (P3)
- 0.924 mmol of IrCl(COD)
- 2.24 mmol of HI (57% by weight aqueous
15 solution)
- 45.8 g of branched diacids (158 g/kg of initial reaction mixture)
- 1.26 mol of water (22.7 g) injected over 30 minutes.

20 The reaction lasts for 30 minutes at 185°C, and quantitative determination gives the following results.

- degree of conversion (DC) of P3 : 29%
- yield (Y) of adipic acid (AdOH) relative to
25 P3 converted : 53%
- yield (Y) of branched diacids (2-methylglutaric and 2-ethylsuccinic acid) relative

to P3 converted : 31.1%

- yield (Y) of gamma-valerolactone (M4L)

relative to P3 converted : 4%

- rate of absorption of CO in moles per hour
per litre of reaction mixture (approximately
280 ml) : 2.8

- linearity (L) (= ratio of adipic acid to
total diacids obtained) : 63%

- total content of branched diacids in the
final reaction mixture: 257 g/kg.

In the results obtained in Comparative Test
1, with a content of branched diacids of between
158 g/kg at the beginning of the hydroxycarbonylation
and 257 g/kg at the end of the hydroxycarbonylation, it
is observed that the rate of reaction and the linearity
of the diacids obtained decrease very greatly.

CLAIMS

1. Process for hydroxycarbonylating pentenoic acid by reaction with water and carbon monoxide in the presence of a catalyst comprising at least rhodium and/or iridium and of an iodine- or bromine-containing promoter, in which process at least part of the pentenoic acid, the catalyst and the promoter originate from a prior operation of hydroxycarbonylation of pentenoic acid, characterized in that the reaction is carried out in the presence of an amount of branched carboxylic diacids having 6 carbon atoms of less than or equal to 200 grams per kilogram of reaction mixture.

2. Process according to claim 1, characterized in that the hydroxycarbonylation reaction is conducted in the presence of an amount of branched carboxylic diacids having 6 carbon atoms of less than or equal to 150 grams per kilogram of reaction mixture.

3. Process according to either of claims 1 and 2, characterized in that the hydroxycarbonylation reaction is carried out in the presence of a catalyst comprising rhodium and/or iridium and, optionally, other noble metals selected from ruthenium and osmium.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterized in that the amount of catalyst employed is between 10^{-4} and 10^{-1} in moles of metallic iridium and/or metallic rhodium per litre of reaction

mixture and is preferably between 5×10^{-4} and 10^{-2} mol/litre.

5. Process according to one of claims 1 to 4, characterized in that the iodine- or bromine-containing promoter is selected from HI and HBr and organic iodine compounds or organic bromine compounds which are capable of generating HI or HBr under the reaction conditions, such as alkyl iodides and alkyl bromides having 1 to 10 carbon atoms.

10 6. Process according to one of claims 1 to 5, characterized in that the promoter used is an iodine-containing promoter and, preferably, is HI or methyl iodide.

15 7. Process according to one of claims 1 to 6, characterized in that the amount of iodine- and/or bromine-containing promoter employed is such that the molar ratio of iodine (and/or bromine) to iridium (and/or rhodium) is greater than or equal to 0.1 and preferably less than or equal to 20.

20 8. Process according to one of claims 1 to 7, characterized in that the amount of water employed is such that the molar ratio of water to pentenoic acids is between 0.01 and 10.

25 9. Process according to one of claims 1 to 8, characterized in that the hydroxycarbonylation reaction is conducted either in a separate solvent or in a large excess of pentenoic acids.

10. Process according to claim 9,



characterized in that the separate solvent is selected from saturated aliphatic or aromatic carboxylic acids containing not more than 20 carbon atoms or from saturated aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons and
5 their chlorinated derivatives, and aromatic hydrocarbons and their chlorinated derivatives, provided that these compounds are liquid under the reaction conditions.

11. Process according to one of claims 1 to
10 10, characterized in that it is performed continuously and such that the concentration of branched diacids in the reaction mixture is at a level of less than or equal to 100 grams per kilogram and, preferably, of less than or equal to 50 grams per kilogram.





PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 55/14, 51/14	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/47580 (43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00940 (22) Date de dépôt international: 29 mai 1997 (29.05.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07380 7 juin 1996 (07.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRIVET, Jacques [FR/FR]; 20, avenue Pierre Allard, F-69500 Bron (FR). HENRIET, Eric, B. [FR/FR]; 89, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). PATOIS, Carl [FR/FR]; 2, avenue Jules Jusserand, F-69003 Lyon (FR). PERRON, Robert [FR/FR]; La Pecolière, F-69390 Charly (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, (SG), SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PENTENOIC ACID HYDROXYCARBONYLATION METHOD (54) Titre: PROCEDE D'HYDROXYCARBONYLATION DES ACIDES PENTENOIQUES (57) Abstract <p>The invention discloses pentenoic acid hydroxycarbonylation into adipic acid. More particularly it concerns one pentenoic acid hydroxycarbonylation method involving reaction water and carbon monoxide, in presence of a catalyst comprising at least rhodium and/or iridium and an iodinated or brominated catalytic promoter. In the method, the catalyst is derived at least in part from a previous pentenoic acid hydroxycarbonylation operation. The reaction is effected in the presence of an amount of branched carboxylic diacids having 6 carbon atoms not exceeding 200 grams per kilogram of reaction mixture.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne l'hydroxycarbonylation des acides penténoïques en acide adipique. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque par réaction avec l'eau et le monoxyde de carbone, en présence d'un catalyseur comportant au moins du rhodium et/ou de l'iridium et d'un promoteur iodé ou bromé, procédé dans lequel le catalyseur provient au moins en partie d'une opération antérieure d'hydroxycarbonylation d'acide penténoïque, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité de diacides carboxyliques ramifiés ayant 6 atomes de carbone inférieure ou égale à 200 grammes par kilogramme de mélange réactionnel.</p>		