(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
04 juillet 2019 (04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/129783 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/44 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/086878

(22) Date de dépôt international :
26 décembre 2018 (26.12.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1763258 27 décembre 2017 (27.12.2017) FR

(71) Déposants : **TECHNOLOGIES MOLECULAIRES TECMO** [FR/FR] ; 68 Rue Masséna, 69006 LYON (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE POUVANT ÊTRE PRÉCÉDÉE OU SUIVIE PAR CPE LYON FCR** [FR/FR] ; 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne (FR). **UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR] ; 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR).

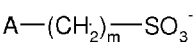
(72) Inventeurs : **KUNTZ, Emile Georges** ; 68 rue Masséna, 69006 LYON (FR). **MICHELET, Daniel Rolland** ; 2 bis Boulevard de Montreal Résidence Cap Fabron Les Apogées (Bt B3), 06200 NICE (FR).

(74) Mandataire : **COLOMBET, Alain** et al. ; LAVOIX, 62, rue de Bonnel, 69448 LYON CEDEX 03 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING 2,7-OCTADIENE-1-OL

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE 2,7-OCTADIÈNE-1-OL



(I)

(57) **Abstract:** The present invention concerns the telomerisation of butadiene for the production of 2,7-octadiene-1-ol. The present invention provides a novel method for preparing 2,7-octadiene-1-ol from butadiene and water, comprising a step (i) of placing the butadiene, at a temperature between 50°C and 120°C under a pressure of CO_2, in contact with a composition comprising: - 60% to 85% by weight with respect to the total weight of the composition, of a compound of formula (I) or one of the mixtures (I) thereof - at least one saturated quaternary hydrogen carbonate - at least one catalyst comprising a noble metal chosen from platinum or palladium, preferably palladium, and a ligand of this metal chosen from the phosphines, the allyl quaternary phosphonium salts, the phosphites or phosphinites, these ligands bearing at least two sulfonate functions; and - 12% to 30% by weight of water with respect to the total weight of the composition, and obtaining a solution (a) comprising octadienol. The present invention also concerns a method for telomerisation of butadiene for producing 2,7-octadiene-1-ol, wherein the palladium content in the 2,7-octadiene-1-ol extracted from the solution (a) is reduced to a very low level.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne la télomérisation du butadiène pour la production de 2,7-octadiène-1-ol. La présente invention fournit un nouveau procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol à partir de butadiène et d'eau comprenant une étape (i) de mise en contact du butadiène à une température comprise entre 50°C et 120°C sous une pression de CO_2 avec une composition comprenant : - de 60% à 85% en poids par rapport au poids total de la composition, un composé de formule (I) ou un de leurs mélanges (I) - au moins un hydrogénocarbonate quaternaire saturé - au moins un catalyseur comprenant un métal noble choisi parmi le platine ou le palladium, de préférence le palladium, et un ligand de ce métal choisi parmi les phosphines, les sels de phosphonium quaternaires allyliques, les phosphites ou les phosphinites, ces ligands portant au moins deux fonctions sulfonates; et - de 12% à 30% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et obtention d'une solution (a) comprenant l'octadiénol. La présente invention concerne également un procédé de télomérisation du butadiène pour la production de 2,7-octadiène-1-ol dans lequel la teneur en palladium dans le 2,7-octadiène-1-ol extrait de la solution (a) est réduite à un niveau très faible.

WO 2019/129783 A1

[Suite sur la page suivante]

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol

La présente invention concerne la télomérisation du butadiène pour la production de 2,7-octadiène-1-ol. La présente invention fournit un nouveau procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol à partir de butadiène et d'eau.

Le 2,7-octadiène-1-ol ou octadien-2,7-ol-1 est également désigné ci-après par n-octadiénol et par octadiénol lorsqu'il est en mélange avec le 1,7-octadiène-3-ol avec lequel il est co-produit.

Le 2,7-octadiène-1-ol est un intermédiaire industriel important pour la fabrication notamment du n-octanol, du 7-octénal, du 1,9-nonanedial, du 1,9-nonanediol, de la 1,9-nonaméthylène diamine et de l'acide 1,9-nonanedioïque.

Il est connu de US 3 670 032 que le butadiène et l'eau peuvent réagir en présence d'un catalyseur à base de palladium et de phosphines, telles que les triarylphosphines, dans des solutions homogènes aqueuses contenant des solvants miscibles à l'eau pour former le n-octadiénol et le 1,3,7-octatriène.

Il est également connu de US 3 992 456 que l'application d'une pression de CO_2 permet d'augmenter la sélectivité et la vitesse de cette réaction.

On sait également de US 5 583 271 que cette réaction peut être mise en œuvre dans un procédé continu comprenant une étape de recyclage du catalyseur. Dans ces conditions, le catalyseur est dissous dans les sous-produits lourds de la réaction tels que des octadiényl-éthers et des acides insaturés à 9 carbones. Le recyclage du catalyseur entraîne donc une accumulation de ces produits lourds dans le procédé, et l'élimination de ces produits lourds entraine la perte d'une partie du catalyseur, et donc une consommation importante de catalyseur et un coût de procédé élevé.

Une solution proposée par US 4 142 060 consiste à remplacer les triarylphosphines par des sels de triarylphosphines sulfonées hydrosolubles et à réaliser la réaction en phase aqueuse. Les produits de la réaction sont ensuite séparés par décantation ou par extraction par un solvant non miscible à l'eau et la phase aqueuse contenant le catalyseur est recyclée. Toutefois, dans ces conditions la vitesse et la sélectivité de la réaction sont faibles.

Selon ce même principe, US 4 356 333 et US 4 417 079 proposent de remplacer la phase aqueuse par une solution aqueuse de sulfolane contenant de la triéthylamine, qui est alors convertie *in situ* en hydrogénocarbonate de triéthylammonium par application d'une pression de CO_2, et un catalyseur composé de palladium et d'un ligand, la triphénylphosphine mono *méta*- sulfonée (TPPMS). Ceci permet une amélioration importante de la vitesse et de la sélectivité de la réaction. Dans ce cas, l'octadiénol est extrait de la solution aqueuse par un solvant tel que l'hexane, mais le solvant contenant l'octadiénol

extrait comprend également de petites quantités de sulfolane, de palladium et de phosphore (EP 0 436 226). Le lavage du solvant d'extraction par de l'eau ne permet d'extraire qu'environ 30% du sulfolane et des composants du catalyseur contenus dans ce solvant. Pour en extraire le palladium et le recycler, il est nécessaire de remplacer l'eau par une solution aqueuse comprenant du sulfolane et de la TPPMS, laquelle est alors consommée lors de chaque cycle du procédé. Enfin, une partie du sulfolane reste dans le solvant lavé, qui contient l'octadiénol extrait, et n'est récupérée qu'à l'issue d'un traitement complexe du résidu de distillation de l'octadiénol (EP 0 436 226). Le sulfolane et les éléments constituant le catalyseur extraits en même temps que l'octadiénol ne sont que partiellement récupérés et recyclés au prix d'une grande complication du procédé et d'une consommation du ligand coûteux du palladium (TPPMS).

Dans les procédés de l'art antérieur cités ci-dessus, pendant la réaction catalytique, la phosphine qui n'est pas liée au métal noble est transformée réversiblement en un sel de triaryl-2,7-octadiényl-phosphonium correspondant. Il a été proposé de commencer la réaction de télomérisation du butadiène avec l'eau en remplaçant la triarylphosphine par un tel sel de triaryl-2,7-octadiényl phosphonium ou par un sel de triaryl-2-alkényl phosphonium, le groupement alkényl comportant une double liaison en position 2 par rapport au phosphore (EP 296550 et EP 1 249 555) Ces variantes n'ont pas résolu le problème de l'extraction de sulfolane et de petites quantités de catalyseur avec l'octadiénol tels qu'exposés ci-dessus dans ce type de procédé.

Il a été également proposé de réaliser la réaction catalytique dans des solutions aqueuses contenant des amines tertiaires à longues chaines ou des amines tertiaires à chaines courtes en présence de tensioactifs sous pression de CO_2 sans utiliser de solvant (FR 2 697 837 et FR 2 718 131). Dans ces conditions, l'activité du catalyseur est faible et aucune indication n'a été fournie sur la quantité de palladium extraite avec l'octadiénol

EP 2 980 055 a également proposé de supprimer le sulfolane et d'utiliser une phosphine disulfonée en présence d'une amine tertiaire en présence de CO_2, puis d'extraire l'octadiénol par un solvant, mais le taux de récupération du palladium est inférieur à 90%.

Il existe donc un intérêt à fournir un procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol efficace et économique permettant de résoudre tout ou partie des problèmes énoncés ci-dessus. Notamment il existe un intérêt à fournir un procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol ne mettant pas en œuvre de solvant lourd tel que le sulfolane, et dans lequel le catalyseur est séparé facilement et quantitativement des produits de la réaction afin de pouvoir être recyclé.

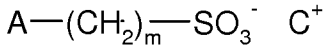
Un objectif de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de télomérisation du butadiène en 2,7-octadiène-1-ol.

Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol dans lequel le catalyseur, qui peut être un catalyseur organométallique, est facilement séparé afin de pouvoir être recyclé efficacement par comparaison avec les procédés de l'état de la technique.

D'autres objectifs de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

La présente invention concerne une composition liquide comprenant :

- de 60% à 85% en poids par rapport au poids total de la composition liquide, d'un composé de formule (I) ou de l'un de leurs mélanges



(I)

dans laquelle

- A représente un monocycle aromatique comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par n groupes X identiques ou différents ;
- n représente un entier compris entre 0 et 2, de préférence 0 ou 1 ;
- X représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- m représente un entier compris entre 0 et 3 ;
- C^+ représente un cation organique quaternaire saturé choisi parmi
  - les composés de formule $NR_1R_2R_3R_4^+$, dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone où les groupes R_1, R_2, R_3 ou R_4 peuvent former deux à deux avec l'atome d'azote qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ; ou
  - les composés de formule $PZ_1Z_2Z_3Z_4^+$, dans laquelle Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone où les groupes Z_1, Z_2, Z_3 ou Z_4 peuvent former deux à deux avec l'atome de phosphore qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ;

- au moins un hydrogénocarbonate quaternaire saturé ;

- au moins un catalyseur comprenant un métal noble choisi parmi le platine ou le palladium, de préférence le palladium, et un ligand de ce métal choisi parmi les phosphines, les sels de phosphonium quaternaires allyliques, les phosphites ou les phosphinites, ces ligands portant au moins deux fonctions sulfonates ; et
- de 12% à 30% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

Selon l'invention la composition liquide est une composition catalytique homogène. Elle est également nommée « phase catalytique homogène ». On entend par « phase catalytique » la composition liquide comprenant de l'eau, au moins un composé de formule (I), au moins un hydrogénocarbonate quaternaire saturé et au moins un catalyseur tel que mentionné ci-dessus.

On entend par « homogène », une composition telle que tous les différents composés présents dans la composition sont solubilisés. Une « composition homogène » est une solution liquide ne comprenant pas de solide en suspension. Ci-après, la composition selon l'invention sera également nommée « phase catalytique homogène ».

On entend par groupe « alkyle » un groupe représentant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, typiquement choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle et *i*-propyle.

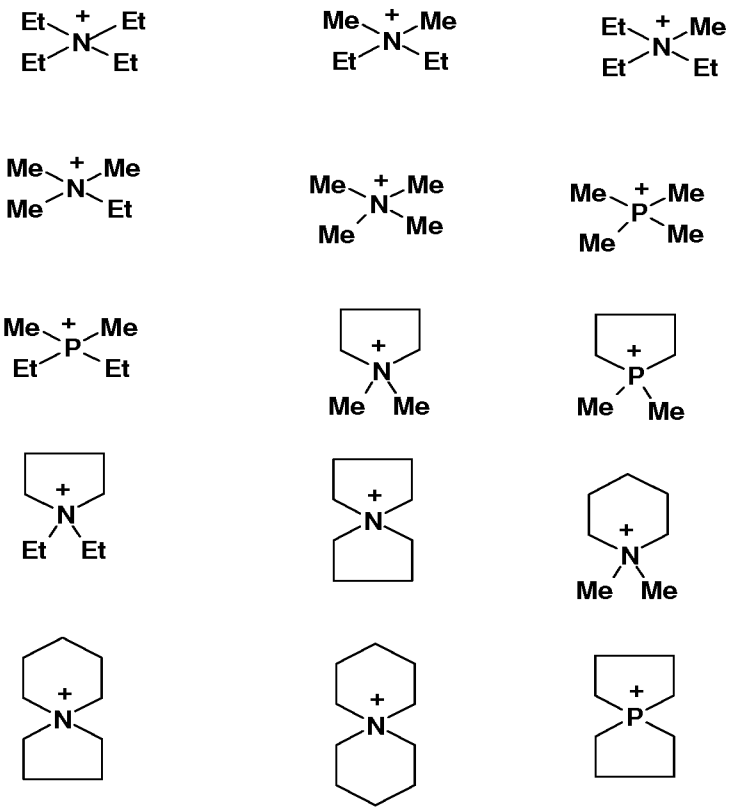
L'expression « compris entre » inclut les bornes inférieure et supérieure.

Le composé de formule (I) est un sel organique quaternaire. De préférence, la composition liquide comprend de 64% à 80% en poids d'au moins un composé de formule (I) par rapport au poids total de la composition.

Selon l'invention, le groupe $A–(CH_2)_m–SO_3^-$, A et m étant tels que définis précédemment, représente l'anion du composé de formule (I).

D'une manière préférée, le nombre total d'atomes de carbone de l'anion des composés de formule (I) est compris entre 6 et 10 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 8 atomes de carbone.

De préférence selon l'invention, les groupes R_1, R_2, R_3 et R_4, ou Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4 du cation C^+ sont choisis de telle façon que le nombre total d'atome de carbone compris dans le cation C^+ du composé de formule (I) est compris entre 4 et 10, de préférence entre 6 et 9.
De manière avantageuse, le cation C^+ est choisi parmi les composés suivants :



Avantageusement, le cation est choisi parmi les composés de formule $NR_1R_2R_3R_4^+$ telle que définie précédemment. Typiquement, le cation C^+ du composé de formule (I) est choisi parmi les cations tétraéthylammonium, diméthyl-diéthylammonium, tétraméthylammonium, méthyl-triéthylammonium, éthyl-triméthylammonium, NN-diméthylpyrrolidinium, N-éthyl,N-méthylpyrrolidinium, NN-diéthyl pyrrolidinium, spiro (1,1') bipyrrolidinium, NN-diméthylpiperidinium, tétraméthyl phosphonium, n-propyl-triéthylammonium, et spiro (1,1') bipipéridinium. De préférence, le cation C^+ du composé de formule (I) est le cation tétraéthylammonium ou le cation diméthyl-diéthylammonium.

De préférence, les composés de formule (I) sont choisis parmi les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de tétraéthylammonium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de tétraméthylammonium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de diméthyl-diéthylammonium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de méthyl-triéthylammonium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates d'éthyl-triméthyl ammonium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de NN-diméthylpyrrolidinium, les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de N-éthyl,N-méthyl pyrrolidinium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de NN-diéthyl pyrrolidinium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de spiro (1,1') bipyrrolidinium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de NN-diméthylpiperidinium ; les ortho-, méta- et para-toluènesulfonates de tétraméthyl

phosphonium, les xylènesulfonates de tétraméthylammonium ; les xylènesulfonates de diméthyl-diéthylammonium ; les xylènesulfonates de NN-diméthylpiperidinium ; les xylènesulfonates de spiro (1,1') bipyrrolidinium ; le benzène sulfonate de tétraéthylammonium, le benzènesulfonate de diméthyl-diéthylammonium, le benzène sulfonate de méthyl-triéthylammonium, le benzène sulfonate de NN diméthylpipéridinium, le benzène sulfonate de n-propyl-triéthylammonium, le benzène sulfonate de spiro(1,1') bipipéridinium, le benzylsulfonate de tétraéthylammonium.

Typiquement, les composés de formule (I) sont des solides dont le point de fusion est notamment supérieur à 100°C. Ils peuvent être dissous dans de l'eau pour former une solution homogène de concentration proche de leur concentration de saturation dans l'eau qui est en général supérieure à 75% en poids.

De préférence, l'hydrogénocarbonate quaternaire saturé, également nommé bicarbonate quaternaire saturé, est choisi parmi les composés de formule (II) suivante :

HCO_3^- C^+

(II)

dans laquelle C^+ est tel que défini ci-dessus pour le composé de formule (I).

De préférence, l'hydrogénocarbonate quaternaire saturé est un hydrogénocarbonate d'ammonium quaternaire ou un hydrogénocarbonate de phosphonium quaternaire.

Le cation C^+ du composé de formule (II) peut être identique ou différent du cation du composé de formule (I).

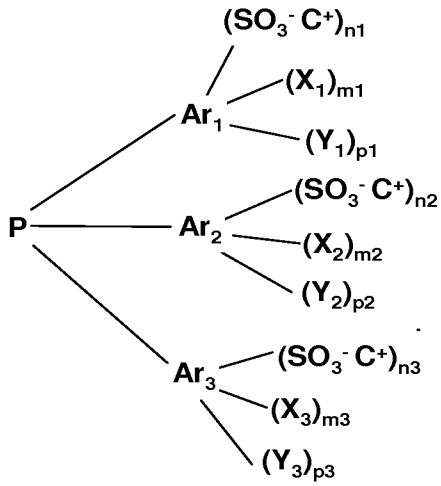
Avantageusement, afin de préparer la composition de l'invention, l'hydrogénocarbonate quaternaire saturé est dissous dans une solution comprenant de l'eau et au moins un composé de formule (I). L'hydrogénocarbonate quaternaire saturé peut également être préparé en solution par saturation d'une solution aqueuse de l'hydroxyde du cation C^+ avec du CO_2. Cette solution aqueuse peut également être concentrée sous la forme d'une solution comprenant de 20 à 50% en poids de l'hydrogénocarbonate quaternaire avant d'être ajoutée directement à la solution comprenant de l'eau et au moins un composé de formule (I). Alternativement, une solution aqueuse de l'hydroxyde du cation C^+ est ajoutée à la solution comprenant de l'eau et au moins un composé de formule (I) puis la solution ainsi obtenue est saturée avec du gaz carbonique.

De préférence, la concentration de l'hydrogénocarbonate quaternaire saturé compris dans la phase catalytique homogène est comprise entre environ 0,03 mole/L et environ 1 mole/L, de préférence entre environ 0,1 mole/L et environ 0,5 mole/L.

De préférence, la composition comprend un seul catalyseur. Ce catalyseur est avantageusement choisi parmi les catalyseurs organométalliques. Ce catalyseur résulte des

réactions d'un ligand avec un métal noble choisi parmi le palladium et le platine. De préférence, le ligand du catalyseur peut être une phosphine, un sel de phosphonium quaternaire allylique, un phosphite ou un phosphinite portant plusieurs fonctions sulfonates sous la forme de leurs sels quaternaires des cations C^+ tels que définis ci-dessus.

Avantageusement, le ligand du catalyseur est choisi parmi les triarylphosphines polysulfonées, de préférence parmi les triarylphosphines polysulfonées comprenant de 2 à 5 groupements sulfonates. De manière préférée, le ligand du catalyseur est choisi parmi les composés de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- Ar_1, Ar_2, Ar_3, identiques ou différents, représentent un monocycle aromatique comprenant 6 atomes de carbone ;
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, ou un groupe alkoxy linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, de préférence X_1, X_2, X_3, identiques ou différents représentent H, méthyle, éthyle ou méthoxy ;
- Y_1, Y_2, Y_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, ou un groupe alkoxy linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, de préférence Y_1, Y_2, Y_3, identiques ou différents représentent H, méthyle, éthyle ou méthoxy ;
- n_1, n_2 et n_3 sont des entiers compris entre 0 et 2 ;
- la somme $n_1+n_2+n_3$ est comprise entre 2 et 5, de préférence entre 3 et 5, plus préférentiellement entre 3 et 4 ;
- m_1, m_2, m_3, p_1, p_2 et p_3 sont des entiers compris entre 0 et 2 ;
- les sommes $n_1+m_1+p_1$, $n_2+m_2+p_2$ et $n_3+m_3+p_3$ sont comprises entre 0 et 3 ;

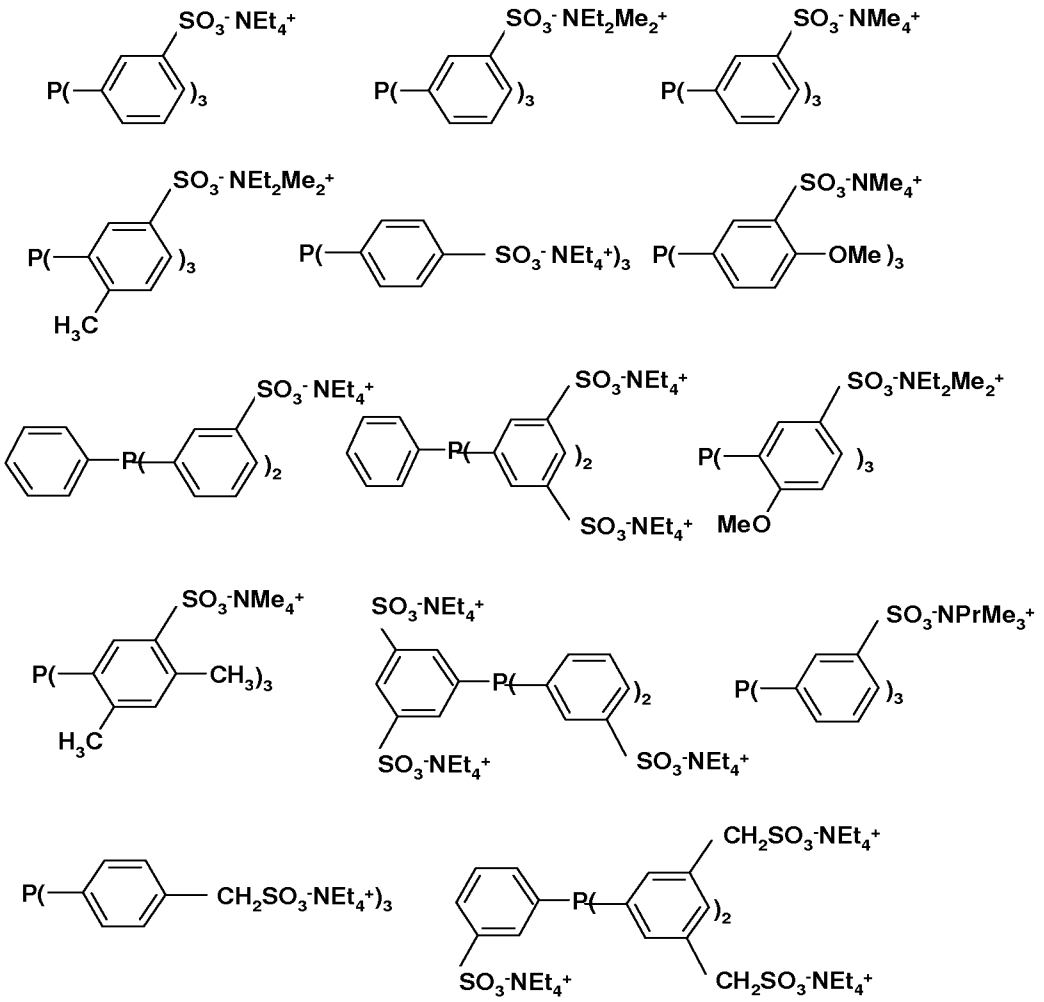
- C^+ est tel que défini ci-dessus.

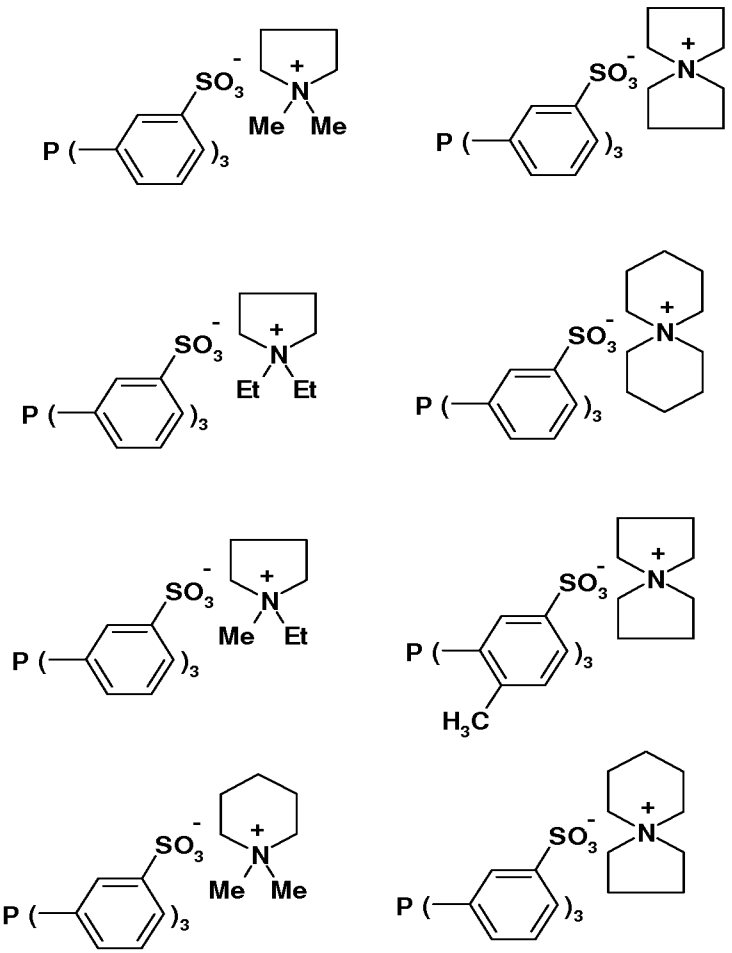
De manière préférée, n_1, n_2, n_3 sont compris entre 1 et 2. De préférence, m_1, m_2, m_3, p_1, p_2 et p_3 sont égaux à 0 ou 1. De préférence, le cation C^+ des composés de formule (III) est identique au cation ou à l'un des cations des composés de formule (I) mis en œuvre.

Dans les composés de formule (III), les groupes X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2 et Y_3 peuvent être liés au cycle aromatique en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle relié au phosphore, et de préférence un seul des groupes X_1, X_2, X_3, Y_1, Y_2 et Y_3 est en position ortho par rapport à cet atome de carbone.

De préférence, dans les composés de formule (III), les groupements sulfonates sont liés au cycle aromatique en position méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle relié au phosphore.

De préférence, le ligand du catalyseur utilisé dans la présente invention peut être choisi parmi les composés suivants :





De manière préférée, les ligands du catalyseur sont des sels d'ammonium quaternaire de la tri(méta-sulfophényl) phosphine (TPPTS) ou de la tri (2-méthyl-5 sulfonato-phényl) phosphine.

Le catalyseur résulte des associations d'un ligand tel que ci-dessus avec le métal. Ce catalyseur peut être utilisé dans une réaction de télomérisation du butadiène en octadiénol. Lorsque c'est le cas, en présence de butadiène, le ligand et le métal forment des complexes de coordination qui sont des intermédiaires dans la transformation catalytique du butadiène en octadiénol.

Les composés de palladium et de platine cités dans l'état de la technique comme précurseurs dans la formation de complexes de coordination du palladium et du platine avec les phosphines conviennent pour préparer le catalyseur organométallique de la composition. Ces composés sont typiquement connus de l'homme du métier.

De préférence, le précurseur du catalyseur de l'invention peut être choisi parmi les composés de palladium divalents tels que l'acétate de palladium, l'acétylacétonate de palladium, le sulfate de palladium ou le carbonate de palladium. On peut citer également les composés de palladium à valence zéro tels que le tris(dibenzylidène) dipalladium, le

tris(diallylether) dipalladium, le bis (1,5 cyclooctadiène) palladium ou des complexes du palladium de la tri (méta-sulfophényl) phosphine (TPPTS) comme Pd(π-allyl)$(TPPTS)_2$ $(C^+)_5$ et Pd(π-buténYl)$(TPPTS)_2$ $(C^+)_5$, ou encore Pd(1,2,3,7,8,η^5 octa-2,7-dièn-1-yl)(TPPTS) $(C^+)_2$ dont le sel de sodium est connu. Ces complexes du palladium et de la TPPTS peuvent être préparés à partir de sels de la TPPTS des cations C^+ décrits ci- dessus.

Avantageusement, la concentration du métal noble dans la composition est comprise entre environ 0,0001 et environ 0,01 mole/L, de préférence entre 0,0005 et 0,005 mole/L.

De préférence, le rapport ligand/métal dans la composition est compris entre 1 et 50, de préférence entre 3 et 20, de préférence entre 5 et 12. Ce rapport représente le nombre de molécules de ligand par atome de métal noble.

Quand la composition de l'invention est utilisée dans un procédé catalytique, le catalyseur à base de palladium ou de platine divalent peut être activé par réduction *in situ*, notamment soit par un ligand du catalyseur (phosphine par exemple) soit par le réactif lui-même (butadiène par exemple). Le catalyseur à base de palladium ou de platine divalent peut également être réduit par addition d'un réducteur dans la composition. Comme réducteurs, on peut citer le borohydrure de sodium, le zinc, le magnésium, l'hydrazine, le formiate de sodium, le formiate d'ammonium. La quantité du réducteur utilisé peut varier notamment d'environ 1 à environ 10 moles par mole de palladium ou de platine, de préférence de 2 à 5 moles par mole de palladium ou platine.

Avantageusement, avant sa mise en œuvre, la composition liquide de l'invention est désoxygénée par passage d'un gaz tel que l'azote, l'argon ou CO_2.

Le catalyseur peut être préparé par dissolution d'un ligand dans de l'eau ou dans une solution comprenant de l'eau et au moins un composé de formule (I) dans lesquelles l'oxygène a été préalablement entièrement éliminé par passage d'un gaz inerte ou de CO_2 pour éviter une oxydation irréversible du ligand par l'oxygène.

Ensuite, au moins un des composés précurseurs de palladium ou de platine est ajouté. Le catalyseur soluble dans la solution est formé, de préférence à température ambiante après une durée comprise notamment entre 30 minutes et 3 heures.

Alternativement, la triarylphosphine telle que décrite ci-dessus peut être préalablement transformée par des procédés connus de l'homme du métier en un sel de phosphonium quaternaire allylique correspondant avant d'être introduit dans la composition de l'invention.

Par sel de phosphonium quaternaire allylique selon l'invention, on entend un sel de phosphonium comprenant trois groupements aryles qui sont les groupements aryles des phosphines susmentionnées et dont le 4ème substituant du phosphore, de type allylique, est un groupement 2-alkényl comportant de 3 à 12 atomes de carbone de préférence allyl, 2-buténYl, 2-penténYl ou 2-octényl, ou un groupement 2-alkadiènyl comportant de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence 2,7-octadiényl.

Le ligand de formule (III) peut ainsi être préalablement transformé en un sel de phosphonium quaternaire allylique par adjonction d'un substituant 2-alkényl ou 2-alkadiényl comportant de 3 à 12 atomes de carbone avant sa mise en œuvre dans la composition de l'invention.

De manière avantageuse, la teneur en eau comprise dans la composition liquide est comprise entre 14% et 23% en poids, de préférence entre 16% et 21% en poids par rapport au poids total de la composition. Cette teneur en eau représente la teneur en eau après ajout des différents composés de la composition. Cette teneur en eau est avantageusement choisie pour dissoudre le composé de formule (I) et pour optimiser la vitesse de la réaction catalytique.

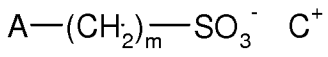
Un mode de préparation de la composition liquide de l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- désoxygénation d'une solution comprenant au moins un composé (I), au moins un hydrogénocarbonate et de l'eau ;
- mise sous pression normale de CO_2 de la solution désoxygénée ;
- préparation du catalyseur organométallique dans de l'eau ou dans une solution comprenant de l'eau et au moins un composé de formule (I) préalablement désoxygénée ;
- ajout de la solution de catalyseur à la solution désoxygénée comprenant au moins un composé (I), au moins un hydrogénocarbonate et de l'eau sous pression normale de CO_2.

La composition de l'invention présente généralement une densité comprise entre 1 et 1,1.

La présente invention concerne également un procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol à partir de butadiène, comprenant une étape (i) de mise en contact du butadiène, à une température comprise entre 50°C et 120°C sous une pression de CO_2, avec la composition liquide de l'invention telle que décrite ci-dessus, et qui comprend notamment :

- de 60% à 85%, par rapport au poids total de la composition liquide, d'un composé de formule (I) ou un de leurs mélanges



(I)

dans laquelle

- A représente un monocycle aromatique comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par n groupes X identiques ou différents ;
- n représente un entier compris entre 0 et 2, de préférence 0 ou 1 ;
- X représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- m représente un entier compris entre 0 et 3 ;
- C^+ représente un cation organique quaternaire saturé choisi parmi
  - les composés de formule $NR_1R_2R_3R_4^+$, dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone où les groupes R_1, R_2, R_3 ou R_4 peuvent former deux à deux avec l'atome d'azote qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ; ou
  - les composés de formule $PZ_1Z_2Z_3Z_4^+$, dans laquelle Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone où les groupes Z_1, Z_2, Z_3 ou Z_4 peuvent former deux à deux avec l'atome de phosphore qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ;

- au moins un hydrogénocarbonate quaternaire saturé ;
- au moins un catalyseur comprenant un métal noble choisi parmi le platine ou le palladium, de préférence le palladium, et un ligand de ce métal choisi parmi les phosphines, les sels de phosphonium quaternaires allyliques, les phosphites ou les phosphinites, ces ligands portant au moins deux fonctions sulfonates ;
- et de 12% à 30%, de préférence de 14% à 23%, de préférence entre 16% et 21% en poids d'eau par rapport au poids total de la phase catalytique ; et

obtention d'une solution (a) comprenant l'octadiénol formé.

Toutes les caractéristiques préférées de la composition liquide décrite ci-dessus s'appliquent également au procédé.

De manière préférée, le procédé de l'invention est mis en œuvre sans solvant organique.

Dans le procédé de l'invention, le butadiène peut être du butadiène purifié ou du butadiène industriel. Le butadiène peut être introduit dans le réacteur dans lequel se déroule la réaction sous forme liquide ou gazeuse. De préférence le butadiène est introduit sous forme liquide dans un autoclave comprenant la composition de l'invention.

Le procédé de l'invention peut être mené en batch ou en continu.

Quand le procédé de l'invention est discontinu (batch), on introduit préférentiellement un poids de butadiène représentant 10 à 40% du poids de la composition de l'invention de préférence de 20 à 30%.

De préférence, quand le procédé de l'invention est discontinu, la réaction est de préférence poursuivie jusqu'à ce que le taux de transformation molaire du butadiène soit compris entre 20% et 80%, de préférence entre 30% et 60%.

Avantageusement, quand le procédé de l'invention est continu, la teneur en butadiène dans le réacteur est plus faible que la teneur initiale dans un procédé discontinu, cette teneur étant maintenue constante par une addition continue de butadiène.

Quand le procédé est continu, le temps de séjour de la phase catalytique homogène est de préférence ajusté de manière à ce que la concentration de 2,7-octadiène-1-ol soit comprise entre 5% et 15% en poids, de préférence entre 8% et 12% en poids après élimination du butadiène non converti.

De préférence, la température de mise en œuvre de l'étape (i) est comprise entre environ 50°C et environ 120°C, de préférence entre 60°C et 100°C, et plus préférentiellement entre 70°C et 85°C.

La présence de CO_2 lors de l'étape (i) du procédé permet d'accélérer la vitesse de la réaction de manière optimale. De préférence, la pression partielle en CO_2 dans l'étape (i) du procédé de l'invention est comprise entre environ 0,5 et environ 20 bars, de préférence entre 3 et 8 bars. Si la pression partielle en CO_2 est trop élevée lors de cette étape, la vitesse de réaction décroit.

Typiquement, la solution (a) obtenue à l'issue de l'étape (i) du procédé selon l'invention est une solution comprenant notamment du butadiène non-converti, l'octadiénol formé et le catalyseur.

Le procédé peut également comprendre deux étapes (ii) et (iii) ultérieures à l'étape (i) ; les étapes (ii) et (iii) étant telles que définies ci-dessous :

(ii) extraction en phase gazeuse du butadiène non converti dissous dans la solution (a) sous une pression partielle en CO_2 notamment comprise entre

environ 0,5 bar et environ 1,5 bar, de préférence entre 1 et 1,5 bars, et obtention d'une solution (b) comprenant l'octadiénol et exempte de butadiène ; et

(iii) chauffage de la solution (b) obtenue à l'issue de l'étape (ii) à une température notamment comprise entre environ 45°C et environ 65°C, de préférence entre 50°C et 60°C sous une pression partielle de CO_2 comprise entre 0,5 bar et 1,5 bar, de préférence comprise entre 1 et 1,5 bar, et pendant une durée de préférence comprise entre 10 minutes et 1h30, et obtention d'une solution (c).

La solution (c) obtenue à l'issue de l'étape (iii) est une solution comprenant l'octadiénol. Cette solution (c) est exempte de butadiène.

Avantageusement, quand le procédé comprend les étapes (i) à (iii), il comprend une étape (iv) ultérieure à l'étape (iii) et définie de la manière suivante :

(iv) extraction de la solution (c) obtenue à l'issue de l'étape (iii), par laquelle tout ou partie de l'octadiénol produit est extrait de la solution (c) par un solvant, et obtention d'une solution (d) d'octadiénol dans ce solvant.

Le solvant d'extraction de l'étape (iv) peut être choisi parmi les carbures aliphatiques ou les carbures alicycliques, saturés ou mono-insaturés. De préférence, le solvant est choisi parmi l'hexane, le pentane, l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le méthyl-cyclohexane, le butane, l'isobutane, les butènes, ou un de leurs mélanges. Avantageusement, le solvant est choisi parmi l'hexane, le pentane, l'heptane, l'octane, le butane, l'isobutane, les butènes, ou un de leurs mélanges, de préférence le solvant est l'hexane. L'extraction de l'octadiénol de la solution (c) par un hydrocarbure est en partie conditionnée par la structure du composé de formule (I) présent dans la solution (c) et par la teneur en eau de cette solution. D'une manière générale, l'extraction de l'octadiénol de la solution (c) est facilitée lorsque dans le composé de formule (I) le nombre d'atomes de carbone de l'anion est compris entre 6 et 7 et/ou le nombre d'atomes du cation C^+ est compris entre 6 et 8 et lorsque sa teneur en eau est comprise entre 18 et 21%.

Avant l'extraction de l'octadiénol, une quantité d'eau correspondant à la quantité d'eau consommée pendant l'étape (i) du procédé peut être avantageusement ajoutée à la solution (c).

De préférence, l'étape (iv) est menée à une température comprise entre environ 10°C et environ 60°C, de préférence entre environ 20°C et environ 40°C. De préférence, l'étape (iv) du procédé de l'invention est menée sous une pression partielle de 1 bar à 1,5 bar de CO_2.

De préférence, l'étape (iv) du procédé de l'invention est réalisée de manière discontinue, par agitation suivie d'une décantation ou, de manière continue. De préférence, elle est réalisée de manière continue dans une colonne d'extraction industrielle.

Il est connu depuis longtemps que, lorsqu'une triarylphosphine est utilisée dans une réaction de télomérisation du butadiène, la triarylphosphine non liée au métal noble est transformée en un sel de triaryl-2,7- octadiényl-phosphonium correspondant.

Après l'étape (iv), quand l'octadiénol a été extrait par un solvant, la solution (d) comprenant l'octadiénol peut être lavée par de l'eau, typiquement par une quantité d'eau au moins égale à la quantité d'eau consommée à l'étape (i) par la synthèse de l'octadiénol compris dans la solution (d). Une solution aqueuse est alors obtenue. Ladite solution aqueuse contient des traces de métal (platine ou palladium) et des traces de sel d'octadiényl phosphonium de la phosphine polysulfonée utilisée. Cette solution aqueuse peut être recyclée dans le réacteur, notamment au moment de l'étape (i). De manière préférée, cette solution aqueuse est recyclée par ajout à la solution (c), *i.e.* avant l'étape (iv). Dans le cas d'une exploitation continue, elle peut être concentrée avant d'être recyclée de manière à maintenir la concentration en eau constante dans le réacteur.

Dans une étape (v) optionnelle et mise en œuvre après l'étape (iv), le solvant d'extraction peut être distillé et recyclé pour l'extraction de l'octadiénol dans l'étape (iv). L'octadiénol produit peut également être distillé pour obtenir le 2,7-octadiène-1-ol tel qu'il est connu dans l'art antérieur.

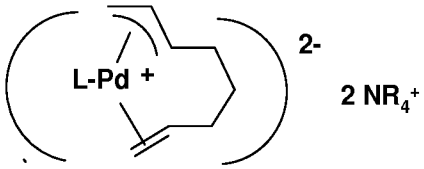
Grâce au procédé de l'invention, aucun solvant lourd, tel que le sulfolane, n'est extrait avec l'octadiénol, et la quantité de palladium extrait avec l'octadiénol est plus faible que dans les procédés de l'état de la technique comme il est montré ci-après.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, dans les procédés de l'état de la technique comme dans EP 0 436 226, un défaut de phosphine sulfonée libre lors de l'extraction de l'octadiénol a conduit à l'extraction concomitante d'une forme de palladium qui reste dans la phase organique lors de son lavage à l'eau et qui a nécessité un apport de sulfolane et de phosphine sulfonée consommé à chaque cycle pour complexer ce palladium extrait, le transférer dans l'eau de lavage et le recycler.

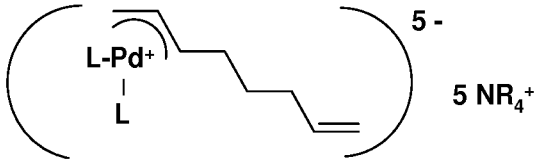
La demanderesse a découvert que lorsque le catalyseur comprend du palladium, il peut se trouver sous plusieurs formes moléculaires dans la composition et que son extraction avec l'octadiénol est conditionnée par la proportion de ces formes moléculaires dans la phase catalytique.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, l'analyse par RMN ^{31}P de la phase catalytique homogène en fin de réaction a montré que le catalyseur peut se trouver sous

deux formes. Par exemple, dans le cas où le ligand L du catalyseur est la tri (méta-sulfophényl phosphine) (TPPTS), il peut se trouver sous la forme A ou la forme B suivantes :



Forme A : Pd(1,2,3,7, 8,η^5 octa-2,7-dièn-1-yl) $(TPPTS)^{2-}2NR_4^+$ (où L représente TPPTS)



Forme B : Pd(1,2,3 η^3 octa-2,7-dièn-1-yl) $(TPPTS)_2^{5-}$ $5NR_4^+$

ou π- octadiényl-Pd $(TPPTS)_2^{5-}5NR_4^+$ (où L représente TPPTS).

La TPPTS en excès se trouve entièrement sous la forme des sels de 2,7 octadiényl phosphonium correspondants (cis et trans).

Par exemple, lorsque la phase catalytique homogène de l'invention, désignée par solution (a), est préalablement refroidie à une température inférieure à 20°C puis qu'ensuite le butadiène n'ayant pas réagi et le CO_2 sont éliminés en phase gazeuse, comme dans les conditions décrites dans l'état de la technique, le catalyseur se trouve exclusivement sous la forme A dans la solution (b) obtenue. Il en va de même lorsque le butadiène non converti est retiré de l'autoclave en phase gazeuse de 50°C à 70°C en maintenant une pression partielle de CO_2 comprise entre 3 et 15 bars. Lorsque le catalyseur est entièrement sous forme A, lors de l'extraction de l'octadiénol de cette solution (b) par un solvant, une teneur en palladium pouvant être comprise entre 0,1 ppm et 0,25 ppm est extraite avec l'octadiénol dans le solvant d'extraction. Cette teneur en palladium est toutefois de 5 à 10 fois inférieure aux teneurs en palladium observées dans le solvant d'extraction dans les procédés de l'état de la technique.

Le procédé de l'invention permet de surcroît de convertir tout ou partie de la forme A du catalyseur en forme B. Notamment, les étapes (ii) dans laquelle le butadiène est évacué en phase gazeuse sous une pression partielle en CO_2, comprise entre environ 0,5 et environ 1,5 bars, et (iii) dans laquelle la composition est ensuite chauffée sous une pression partielle de CO_2 comprise entre environ 0,5 et environ 1,5 bars, permettent de convertir la forme A du catalyseur pour obtenir une proportion molaire en forme B du catalyseur comprise entre 1 % et 100%, de préférence entre environ 5% et environ 70%. Lorsque le catalyseur est au moins

partiellement sous la forme B, lors de l'extraction de l'octadiénol de la solution (c) par un solvant, le palladium n'est plus alors extrait dans le solvant qu'à une teneur comprise entre 5 ppb et 50 ppb, typiquement comprise entre 10 ppb et 40 ppb.

Ces deux formes A et B du catalyseur sont inter-convertibles. En règle générale, la forme A est majoritaire, mais la proportion des formes A et B varie en fonction de la concentration en butadiène, de la pression partielle de CO_2 et de la température.

Plus précisément, la demanderesse a découvert que le palladium catalysait l'établissement des équilibres suivants dans lesquels A^{2-} désigne l'anion présent dans la forme A du catalyseur susmentionnée et B^{5-} désigne l'anion présent dans la forme B du catalyseur susmentionnée :

Octadiényl-$P^+(Ar\text{-}SO_3^-)_3^{2-}2C^+$ + $HCO_3^-C^+$ ↔ Octadiénol + $P(Ar\text{-}SO_3^-)_3^{3-}3C^+$ + CO_2 (1)

Suivi de l'équilibre : $A^{2-}2C^+$ + $P(Ar\text{-}SO_3^-)_3^{3-}3C^+$ ↔ $B^{5-}5C^+$ (2)

Soit l'équilibre global :

$A^{2-}2C^+$ + Octadiényl-$P^+(Ar\text{-}SO_3^-)_3^{2-}2C^+$ + $HCO_3^-C^+$ ↔ $B^{5-}5C^+$ + Octadiénol + CO_2 (3)

Si le chauffage à l'étape (iii) est prolongé sous une pression partielle en CO_2 faible, typiquement inférieure à 0,1 bar ou encore lorsque CO_2 est remplacé par un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon, on observe alors que la forme B du catalyseur donne lieu à la formation de palladium(0) selon l'équilibre suivant :

$B^{5-}5C^+$ + Octadiényl-$P^+(Ar\text{-}SO_3^-)_3^{2-}2C^+$ + 2 $HCO_3^-C^+$ ↔ $Pd[P(ArSO_3^-)_3]_3^{9-}9C^+$ +2 octadiénol + 2 CO_2 (4)

Cette transformation n'est toutefois pas souhaitée.

Ainsi, après avoir éliminé en phase gazeuse le butadiène non converti, il est possible de transformer tout ou partie de la forme A du catalyseur en forme B en abaissant la pression partielle de CO_2 avant d'extraire l'octadiénol produit. Il a été observé que cette transformation est lente à température ambiante et devient rapide à 50°C à très rapide pour des températures supérieures à 60°C.

Il a toutefois été observé que lorsque le CO_2 est entièrement remplacé par un gaz inerte, par exemple par de l'azote ou par de l'argon, et que la solution (b) est chauffée pendant par exemple 30 minutes à 50°C ou 10 à 20 minutes à 60°C, parallèlement à la transformation partielle de la forme A du catalyseur en forme B, on observe une transformation partielle des sels d'octadiényl phosphonium dérivés de la phosphine polysulfonée utilisée en oxyde de cette phosphine.

La demanderesse a découvert qu'il était possible de réaliser une transformation partielle de la forme A du catalyseur en forme B sans transformer les sels d'octadiényl phosphonium dérivés de cette phosphine présents dans la solution (b) en oxyde de cette

phosphine en chauffant la solution (b) à une température comprise entre 45°C et 65°C de préférence à une température comprise entre 50°C et 60°C, en présence d'une phase gazeuse dans laquelle la pression partielle de CO_2 est comprise entre 0,5 bars et 1,5 bars.

L'invention concerne également un procédé catalytique d'obtention de 2,7-octadiène-1-ol en solution à partir de butadiène en présence d'un catalyseur comprenant, ultérieurement à la transformation du butadiène en 2,7-octadiène-1-ol :

- l'extraction en phase gazeuse du butadiène n'ayant pas réagi en présence d'une pression partielle en CO_2 notamment comprise entre 0,5 bar et 1,5 bar, de préférence entre 1 et 1,5 bars et obtention d'une composition comprenant le 2,7-octadiène-1-ol et exempte de butadiène ; et
- le chauffage de la composition comprenant le 2,7-octadiène-1-ol et exempte de butadiène notamment à une température comprise entre 45°C et 65°C, de préférence entre 50°C et 65°C, sous une pression partielle de CO_2 comprise entre 0,5 et 1, 5 bars, de préférence entre 1 et 1,5 bars, notamment pendant une durée comprise entre 10 minutes et 1h 30.

Ces deux étapes particulières permettent d'éviter de manière efficace que le catalyseur utilisé dans le procédé ne soit extrait avec le 2,7 octadiène-1-ol produit. Ceci permet de résoudre en grande partie le problème posé par l'extraction de petites quantités de catalyseur dans les procédés antérieurs, à l'origine d'une consommation d'un ligand coûteux et d'une grande complexité de ces procédés.

L'invention va maintenant être décrite à partir d'exemples non limitatifs.

Exemple 1

Préparation du ligand : Sel de tétraéthylammonium de la tri (méta- sulfophényl) phosphine ou TPPTS

On prépare sous argon une solution aqueuse à 15% en poids du sel de sodium de la tri (méta- sulfophényl) phosphine, ou sel de sodium de la TPPTS, comprenant 1,6 % molaire d'oxyde de la tri (méta- sulfophényl) phosphine.

Dans une colonne, on place une quantité de résine Amberlite IR 120 titrant 2 millimoles de groupement SO_3H/ml représentant 10 équivalents de groupements SO_3H par ion sodium compris dans la solution du sel de sodium de la TPPTS précédente. La résine est ensuite mise sous forme acide SO_3H, puis rincée à l'eau sous argon. La solution comprenant le sel de sodium de la TPPTS est ensuite passée sur cette colonne en 2 heures. Après rinçage de la colonne on obtient une solution aqueuse acide (pH = 0,97). Cette solution est ensuite neutralisée par une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium jusqu'à un pH de

6,90. On obtient ainsi une solution aqueuse qui est évaporée sous vide à 50°C. Le solide blanc obtenu est le sel de tétraéthylammonium de la TPPTS comprenant 3,0% en poids de l'oxyde de la TPPTS.

Préparation du catalyseur (solution 1)

Dans un ballon sous argon on a dissous 0,816 g du sel de tétraéthylammonium de la TPPTS préparé ci-dessus dans 6,516 g d'eau. Puis on a ajouté 0,0650 g d'acétylacétonate de palladium $Pd(acac)_2$. On a agité 2 heures pendant lesquelles l'acétylacétonate de palladium est réduit en Pd(0) par un équivalent de TPPTS transformé en oxyde de TPPTS. On a ainsi obtenu une solution aqueuse homogène 1 de pH = 7 (d = 1,04) et dont le titre en palladium est 0,030 mol/L.

Préparation de la phase catalytique homogène (solution 2) :

On a mélangé 13,50 g de para toluènesulfonate de tétraéthylammonium, 0,610 g de bicarbonate de tétraéthylammonium et 3,286 g d'eau. On a ainsi obtenu une solution incolore qui est dégazée avec du gaz carbonique (CO_2).

A la solution incolore obtenue, on a ensuite ajouté 0,067 g de sel de tétraéthylammonium de la TPPTS comprenant 3,0% en poids de l'oxyde de la TPPTS et 0,472 g de la solution 1 comprenant 0,411 g d'eau. La solution 2 ainsi obtenue qui contient 3,697 g d'eau représente la phase catalytique homogène.

Réaction catalytique

La solution 2 obtenue ci-dessus a été introduite dans un autoclave préalablement purgé avec CO_2 et comportant à l'intérieur un cylindre en verre de volume 80 mL et un agitateur magnétique. On a ensuite injecté 7,5 mL de butadiène liquide dans l'autoclave à 25°C puis on a introduit une pression supplémentaire de CO_2 de 5 bars, soit une pression totale de CO_2 de 6 bars, puis on a chauffé l'autoclave à 80°C pendant 3 heures.

Les paramètres de la réaction catalytique sont rassemblés dans le tableau 1.

	Quantité Pd	**Ratio ligand/ Pd**	**Eau**	**TS NEt4**	**B NEt4**	**butadiène**	**P CO_2**	**T°**	**Durée**
Essai	10^{-5} moles		(g)	(g)	(g)	(mL)	bars	°C	heures
1	1,35	8,6	3,7	13,5	0,61	7,5	6	80	3

Tableau 1 : Paramètres de la réaction

L'autoclave a été refroidi ensuite à 50°C et le butadiène a été évacué et remplacé par du CO_2 sous une pression de 1 bar. Le liquide présent dans l'autoclave est homogène, sans trace de palladium métallique. On a alors introduit 26 mL d'hexane dans l'autoclave et agité

le mélange pendant 30 minutes à 50°C. L'hexane a été ensuite décanté. Une analyse chromatographique a montré qu'il comprenait 0,838 g d'octadiénols qui sont isolés par évaporation de l'hexane sous la forme d'un liquide incolore. Une extraction d'un échantillon de la phase catalytique par du diisopropyl ether après son extraction à l'hexane a montré qu'elle comprenait 1,402 g d'octadiénols.

On a ainsi produit un total de 2,24 g d'octadiénols dans le rapport C_8OH_1/C_8OH_3 = 91,6/8,4. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Conversion du butadiène (%)	Sélectivité C8OH1 (%)	Sélectivité C8OH3 (%)	Sélectivité Dimères+ produits lourds (%)	Sélectivité buten-2-ol-1 + buten-1-ol-3 (%)
39,5	89,07	8,16	2,47	0,08

Tableau 2 : Bilan de la réaction catalytique

C_8OH_1 désigne le 2,7-octadiène-1-ol, et C_8OH_3 désigne le 1,7-octadiène-3-ol. Les dimères sont principalement constitués de vinyl- cyclohexène et d'octatriène 1,3,7.

Exemple 2 : Influence des paramètres de la réaction catalytique de télomérisation du butadiène en octadiénol

Une composition est préparée selon les modalités décrites dans l'exemple 1 avec du para toluène sulfonate de tétraéthylammonium, du bicarbonate de tétraéthylammonium, et le sel de tétraéthylammonium de la TPPTS préparé comme décrit à l'exemple 1. L'influence des paramètres de réaction est étudiée, les différents paramètres sont rassemblés dans le tableau 3.

	Quantité Palladium	**Ratio ligand/ Pd**	**Eau**	**TS NEt4**	**B NEt4**	**butadiène**	**P CO_2**	**T°**	**Durée**
Essai	x10^{-5} moles		(g)	(g)	(g)	(mL)	bars	°C	heures
1	1,35	8,6	3,7	13,5	0,61	7,5	6	80	3
2	2,17	11,5	2,5	8	0,4	5	6	70	3
3	1	24	2,07	9	1	5	6	70	2
4	0,95	21	3,5	9	1	5	6	70	2
5	1	21	2	9	0,1	5	6	70	2
6	1	13	2,07	9,03	0,41	5	6	70	2
7	1	13	2,07	9	0,4	5	15	70	2

8	1	13	2,07	9	0,4	5	3	70	2
9	2,28	4,6	3,65	13,5	0,616	7,5	1	80	2
10 (comparatif)	1	13	2,07	9	0,41	5	0	70	2
11	1	6,3	2,07	9	0,4	5	6	80	2
12	2	4,8	2,41	9	0,41	5	6	100	2
13	1	6,4	3,16	9	0,4	5	6	120	2
14	2,28	4,8	4	13,37	0,6	7,5	6	80	2
15	2,28	8,01	3,56	13,4	0,6	7,5	6	80	2
16	1,71	6,4	3,57	13,52	0,6	7,5	6	80	2
17	2,28	4,6	3,5	13,5	0,617	7,5	6	80	2
18	1,5	5,5	3,55	13,51	0,6	7,5	6	80	3

Tableau 3 : Paramètres de la réaction catalytique.

L/Pd : Rapport des concentrations molaires de la TPPTS et du palladium

TS NEt_4 = para toluène sulfonate de tétraéthylammonium

B NEt_4 = bicarbonate de tétraéthylammonium

Les bilans de réactions sont rassemblés dans le tableau 4.

Essai	Conversion du butadiène (%)	Sélectivité en C_8OH_1 (%)	Sélectivité C_8OH_3 (%)	Sélectivité dimères (%)	Sélectivité buténols (%)
1	39,5	89,07	8,16	2,47	0,08
2	48	87,6	8,2	4	0,2
3	38	78,5	15,5	5	0,14
4	10,4	71	7	21,7	0,25
5	12	82,5	10	-	0,2
6	23,5	87,8	8,6	2,1	0,2
7	18,2	87	10,4	2,4	0,2
8	25,2	88,9	8,3	2,6	0,2
9	33,9	87,2	6,9	5,8	0,02
10 (comparatif)	5,1	64,6	31,8	2,7	0,9
11	32	88,9	8,1	3	0,15
12	65	82,8	8,7	8,3	0,17
13	57,2	79,1	9,4	11,5	0
14	37,1	87,1	6,36	6,3	0,24

15	39,8	88,7	6,55	3,67	0,15
16	33,3	87,8	6,41	5,71	0,022
17	36	89,33	6,52	4,06	0,08
18	39	88,6	6,47	4,78	0,15

Tableau 4 : Bilan des réactions catalytiques

Des concentrations trop élevées en eau (essai 4) ou trop faibles en hydrogénocarbonate (essai 5) conduisent à des vitesses de réaction catalytique réduites. La vitesse de la réaction catalytique croit avec la concentration en hydrogénocarbonate (essais 3 et 6) mais au détriment de la sélectivité en 2,7 octadiéne-1-ol. Une pression de CO_2 est nécessaire (essai 10). La vitesse de la réaction catalytique décroit légèrement lorsque la pression de CO_2 croit de 3 bars à 15 bars (essai 6, 7, et 8).

Exemple 3 : Influence du degré de sulfonation de la phosphine

On a préparé une composition homogène comprenant du para toluène sulfonate de tétraéthylammonium et du bicarbonate de tétraéthylammonium, on a comparé les résultats obtenus avec comme ligands du palladium les sels de tétraéthylammonium de la triphénylphosphine méta-disulfonée (TPPDS) et la triphénylphosphine méta-trisulfonée (TPPTS) ainsi qu'avec un complexe de palladium ne comportant qu'une phosphine méta-trisulfonée par atome de palladium. Les paramètres de réactions, ainsi que les bilans de réactions sont présentés dans les tableaux 5 et 6.

	Quantité Pd	**Ratio ligand/ Pd**	**TPPTS**	**TPPDS**	**Eau**	**$TSNEt_4$**	**$BNEt_4$**	**butadiène**	**P CO_2**	**T°**	**Durée**
Essai	10^{-5} moles		(%)	(%)	g	g	g	(mL)	bars	°C	heures
19	2	4,5	100	0	2,4	9	0,4	5	6	80	2
20	2	4,5	0	100	2,4	9	0,4	5	6	80	2
21	2	4,5	92	8	2,4	9	0,4	5	6	80	2
22	2(*)	1,15	92	8	2,4	9	0,4	5	6	80	2

Tableau 5 : Paramètres des réactions catalytiques

(*) Pd engagé sous la forme de Pd(1,2,3,7,8,η^5 octa-2,7-dièn-1-yl)(TPPTS) préparé selon Angew.Chem.Int.Ed. 2010, 49, 7972-7975

Essai	Conversion du butadiène (%)	Sélectivité en C_8OH_1 (%)	Sélectivité en C_8OH_3 (%)	Sélectivité dimères (%)	Sélectivité buténols (%)
19	42,5	88,6	7,7	3,52	0,17
20	39,5	89,1	7,1	3,5	0,25
21	44,5	87,9	7,3	4,6	0,12
22	43,4	91,6	5,55	2,7	0,12

Tableau 6 : Bilan des réactions catalytiques

La TPPTS et la TPPDS forment des catalyseurs avec le palladium dont les performances catalytiques sont équivalentes.

Exemple 4 : Influence de la structure du sel quaternaire

La composition a été préparée à partir de différents types de sels d'ammonium quaternaires. Les paramètres de réactions ainsi que les bilans sont présentés dans les tableaux 7 et 8.

	Quantité Pd	Ratio ligand/Pd	Composé de formule (I)			Hydro géno-carbo nate	Eau	Butadiène	P CO_2	T°	Durée
			Anion	Cation	Poids						
Essai	10^{-5} moles				g	g	g	mL	bars	°C	heures
23	2	4,65	TS	NEt_4	7	0,315	1,75	5	6	70	2
24	2	3,3	TS	NMe_4	7	0,314	2,36	5	6	70	2
25	2	4,65	TS	NMe_4	7	0,316	2,57	5	6	100	2
26 (comparatif)	2	4,65	TS	NBu_4	7	0,33	1,89	5	6	70	2
27 (comparatif)	2	3,3	Sulfate	NBu_4	7	0,316	1,94	5	6	70	2
28	1,46	7,5	TS	NMe_2Et_2	9	0,4	2,24	5	6	80	2
29	1,5	8,15	TS	$NMe_2Pyrrol$	13,5	0,56	3,7	7,5	6	80	4

Tableau 7 : Paramètres de réaction.

Dans le tableau 7, les abréviations représentent les composés suivants :

TS : para toluène sulfonate ;

NMe_4 : tétraméthylammonium ;

NEt_4 : tétraéthylammonium ;

NBu_4 : tétra *n*-butylammonium ;

NMe_2Et_2 : diméthyl-diéthylammonium ;

$NMe_2Pyrrol$:N,N-diméthyl pyrrolidinium.

Essai	Conversion du butadiène (%)	Sélectivité en C_8OH_1 (%)	Sélectivité C_8OH_3 (%)	Sélectivité dimères (%)	Sélectivité buténols (%)
23	34	89,6	6,2	4,1	0,08
24	10	90,8	7,9	1,1	0,2
25	29	79	8	12,8	0,6
26 (comparatif)	1,8	65,5	8,5	26	0
27 (comparatif)	0,7	45	5	44,5	0
28	35,5	89,2	7,1	3,5	0,17
29	34,6	89	5,58	5,42	0

Tableau 8 : Bilan des réactions catalytiques

D'après le tableau 8, les sels de tétra *n*-butylammonium dont le cation contient 16 atomes de carbone ne conviennent pas (essais 26 et 27).

Les sels de tétraméthylammonium dont le cation contient 4 atomes de carbone peuvent convenir.

Les sels utilisés dans l'essai n°29 ont été préparés comme suit :

Préparation des sels de N,N-diméthyl pyrrolidinium

Dans un ballon d'un litre équipé d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur, on a introduit 100,8 g de p-toluène sulfonate de méthyle à 98% puis 160 mL d'acétonitrile. La solution obtenue est chauffée à 50°C, puis on coule en 1 heure 44 g de 1-méthyl pyrrolidine à 98% (0,5 mole) dans le ballon et la solution est ensuite chauffée 3 heures au reflux.

La solution est ensuite refroidie et le solvant évaporé sous vide.

Le solide obtenu (poids obtenu : 132,5 g) est ensuite lavé avec 250 mL d'éther éthylique puis séché.

Recristallisation : Une suspension de 130 g du solide précédent dans 1 litre d'acétone est portée au reflux puis, 190 mL d'éthanol sont ajoutés au reflux pour dissoudre le solide. Après refroidissement, cristallisation et lavage du solide à l'acétone froid, on obtient 100,8 g de paratoluène sulfonate de N,N diméthyl pyrrolidinium recristallisé. RMN ^{1}H conforme.

Préparation d'une solution aqueuse de bicarbonate de N,N-diméthyl pyrrolidinium

On dissout 4,56 g de para toluène sulfonate de N,N-diméthylpyrrolidinium dans 12,11 g d'eau. A cette solution aqueuse on ajoute une solution de 15,85 g de tri n-octylamine dans 24,6 g de n-octanol.

Le mélange biphasé est introduit dans un autoclave muni d'une agitation et d'un tube plongeant et une pression de 30 bars de CO_2 est appliquée puis maintenue constante à 30 bars pendant 8 h à 25°C.

Puis grâce au tube plongeant dans l'autoclave, on évacue la phase organique en maintenant la pression à 30 bars de CO_2. La phase aqueuse obtenue est ensuite décantée puis extraite deux fois avec 10 mL d'hexane.

On obtient 11,16 g d'une solution aqueuse dans laquelle le bicarbonate est dosé par potentiométrie. La solution aqueuse obtenue contient 17,7% en poids de bicarbonate de N,N-diméthylpyrrolidinium et 11,05% de paratoluène sulfonate de N,N-diméthylpyrrolidinium.

Exemple 5

Dans le but d'étudier l'extraction des traces de palladium et l'interconversion des formes A et B du catalyseur, une série complémentaire de réactions catalytiques a été réalisée et les solutions (b) correspondantes comprenant l'octadiénol ont été isolées et sont utilisées dans les exemples suivants. Après réaction la solution (b) obtenue contient les produits de la réaction indiqués dans le tableau 10.

Les paramètres de réaction sont regroupés dans le tableau 9 et les bilans des réactions catalytiques dans le tableau 10.

	Quantité Pd	**Ratio ligand/Pd**	**Eau**	**TS NEt4**	**B NEt4**	**butadiène**	**P CO_2**	**T°**	**Durée**
Essai	x10^{-5} moles		g	g	g	mL	bars	°C	heures
30	1,51	5,22	3,58	13,5	0,6	7,5	6	80	3
31	1	13	2,07	9	0,41	5	6	70	6
32	2,28	4,73	3,65	13,5	0,61	7,5	6	80	2
33	1,5	8,06	3,72	13,5	0,6	7,5	1	80	3
34	1,5	8,06	3,74	13,5	0,61	7,5	6	80	3
35	1,5	8,1	3,7	13,5	0,61	7,5	6	80	3
36	2,28	5,6	3,54	13,5	0,6	7,5	6	80	2
37	1,5	8,22	3,7	13,5	0,61	7,5	6	80	3
38	2,28	8,13	3,57	13,51	0,61	7,5	6	80	2

Tableau 9 : Paramètres de réaction.

Essai	Conversion du butadiène (%)	Sélectivité en C_8OH_1 (%)	Sélectivité C_8OH_3 (%)	Sélectivité dimères (%)	Sélectivité buténols (%)
30	40	85,4	6	8,1	0,14
31	44	82	6	3	0
32	35,9	88,34	6,85	4,73	0,06
33	27	89,3	7	2,33	0,08
34	31,3	90,5	7,4	1,81	0,06
35	33,3	87,3	6,67	6	
36	42,9	84,5	6,9	8,41	0,18
37	36	88,3	7,05	3,7	0,03
38	39,4	87,9	7,8	3,36	0,21

Tableau 10 : Bilan des réactions catalytiques

Exemple 6 : Extraction du palladium dans le solvant d'extraction de l'octadiénol et influence de la sulfonation de la phosphine et de la nature du solvant

L'octadiénol obtenu a été extrait des solutions (b) correspondantes par de l'hexane, du cyclohexane ou du di-isopropyl ether, le palladium extrait conjointement a été dosé. Les paramètres des réactions catalytiques et la composition des solutions (b) extraites figurent dans les tableaux 5, 6, 9 et 10, et les résultats des extractions dans le tableau 11.

Composition utilisée	TPPTS (%)	TPPDS (%)	Solvant utilisé	Quantité de Pd extrait dans le solvant (ppb)
20	0	100	hexane	3820
21	92	8	hexane	480
30	100	0	hexane	204
30	100	0	cyclohexane	490
31 (comparatif)	92	8	DIE	2760

Tableau 11 : Dosage du palladium extrait avec l'octadiénol par différents solvants en présence d'une phosphine disulfonée ou trisulfonée

DIE : Di-isopropyl éther

La teneur en palladium dans le solvant d'extraction des octadiénols est bien moindre avec une phosphine trisulfonée qu'avec une phosphine disulfonée. D'autre part, l'hexane est le solvant qui extrait le moins de palladium avec les octadiénols.

Exemple 7 : Transformation des solutions (b) en solutions (c) : Interconversion des formes A et B du catalyseur en fonction de la pression partielle de CO_2 et de la température

Dans cet exemple sont présentées les inter-conversions des complexes de coordination du palladium et de la TPPTS présents dans la phase catalytique en fonction de la composition de la phase gazeuse et de la température. La proportion des différents complexes de coordination a été déterminée par RMN ^{31}P.

Forme A : Pd(1,2,3,7, 8,η^5 octa-2,7-dièn-1-yl)$(TPPTS)^{2-}$ 2 NEt_4^+

Forme B : Pd(1,2,3 η^3 octa-2,7-dièn-1-yl) $(TPPTS)_2^{5-}$ 5NEt_4^+

Forme D : Pd(0)$(TPPTS)_3^{9-}$ 9NEt_4^+

Les masses réactionnelles « initiales » sont des solutions (b). Les autres sont des solutions (c) potentielles lorsque la forme A du catalyseur a bien été transformée en forme B.

Essai	Solution (b)	T°C	Gaz	durée	A %	B %	D %	TPPTS	pCO_2 synthèse
39	**15 initiale**	-	-	-	100	-	-	-	6 bars
40 (comparatif)	**15**	25	Ar	10h	75	25	0	0	-
41 (comparatif)	**15**	50	Ar	1h	70	30	0	0	-
42 (comparatif)	**15**	70	Ar	40 min	0	71	29	+(*)	-
43	**32 initiale**	-	-	-	100	0	0	0	6 bars
44 (comparatif)	**32**	70	Ar	20min	55	45	0	0	
45	**44**	25	CO_2 1 bar	1h	83	17	0	0	
46	**32**	60	CO_2 0,5 bar	1h	55	45	0	0	
47	**46**	25	CO_2 1 bar	1h	80	20	0	0	
48	**32**	60	CO_2 1bar	30 min	62	38	0	0	
49	**33 initiale**	-	-	-	100	-	-	-	6 bars
50	**33**	60	CO_2 1 bar	1h 30 min	0	100	0	0	
51	**9 initiale**	-	-	-	90	10	0	0	1 bar

(*) Le rapport TPPTS libre formée / palladium est de 0,85

Tableau 12 : Interconversion des complexes de coordination du palladium par chauffage de solutions (b) en présence de différentes phases gazeuses

La colonne « solution (b) » indique la solution (b) initiale à partir de laquelle on a réalisé l'essai d'interconversion des formes A et B du catalyseur.

Dans les essais 39, 43, et 51, les solutions (b) 15, 32 et 9 analysées par RMN ^{31}P ont été obtenues en dégazant le butadiène à 5°C en présence de CO_2. Les teneurs en forme A et B que l'on mesure alors par RMN représentent les teneurs de ces formes dans la masse réactionnelle en fin de réaction. On les qualifie d' « initiale », avant le traitement d'interconversion décrit dans le tableau (15 initiale, 32 initiale, et 9 initiale). Dans l'essai 49, la solution (b) 33 analysée a été obtenue à l'issue d'un dégazage du butadiène à 60°C sous une pression maintenue de 2 bars de CO_2.

La composition initiale varie selon la pression partielle de CO_2 appliquée pendant la synthèse (essais 39, 43, et 51).

Dans les essais 45 et 47, la phase catalytique utilisée est celle obtenue à la fin des essais 44 et 46 respectivement.

Dans les essais 40-42, 44-48 et 50, les différentes solutions (b) sont soumises à un chauffage sous Ar ou CO_2 pendant la durée indiquée dans le tableau 12. Quand le gaz est l'argon, la pression est de 1 bar.

Lorsque le butadiène non converti est remplacé par un gaz inerte (Ar), les complexes de palladium présents dans la composition catalysent la transformation des sels de d'octadiényl phosphonium de la TPPTS en TPPTS et en octadiénols, selon l'équilibre (3) susmentionné, ce qui se traduit par la conversion de la forme A en forme B (essais 40, 41, et 44) puis par la transformation de B en D et l'apparition de TPPTS non liée au palladium (essai 42) selon l'équilibre (4) susmentionné.

Lorsque l'argon est remplacé par CO_2, la forme B du catalyseur est retransformée partiellement en forme A (essai 45). D'autre part, la pression partielle de CO_2 permet de contrôler la proportion de forme B (essais 46-47). Cette interconversion des formes A et B est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Lorsque le butadiène est évacué de l'autoclave à 60°C et remplacé par CO_2 sous 1 bar et que la température est maintenue à 60°C on obtient un rapport A/B du même ordre que lorsqu'on évacue le butadiène à 5°C et que l'on chauffe ensuite la solution (b) à 55°C sous 1 bar de CO_2 comme le montre le tableau 13 ci-dessous.

Essai	Solution (a)	Température dégazage du butadiène	T°C	Gaz	durée	A %	B %
52	17	5°C	-	-	-	100	0
53	52	-	55	CO_2 1 bar	30 min	69	31
54	34	60°C	60	CO_2 1 bar	1h	60	40
55	35	60°C	60	CO_2 1 bar	1h	56	44

Tableau 13 : Obtention de la forme B du catalyseur par un chauffage sous 1 bar de CO_2 immédiatement consécutif à l'évacuation du butadiène non converti à 60°C

Exemple 8 : Traces de palladium dans le solvant d'extraction de l'octadiénol de la solution (c) en fonction du mode de traitement de la solution (b) issue de la réaction et en relation avec le ratio des formes A et B du catalyseur

Les traces de palladium ont été dosées dans l'hexane d'extraction de l'octadiénol en faisant varier les conditions de traitement des solutions (c) avant son extraction (tableaux 14 et 15).

Essai	Composition	Dégazage		Chauffage		Ratio forme A/ forme B	Extraction	Lavage
		T°C	Gaz	T°C	Durée mn		T°C	T°C
56 (comparatif)	30	5	CO_2	-	-	100/0	25	25
57 (comparatif)	36	5	CO_2	-	-	100/0	25	25
58 (comparatif)	15	5	CO_2	-	-	100/0	25	25
59	38	5	CO_2	-	-	100/0	60	60
60	17	5	CO_2	55	30	69/31	25	60
61	33	60	2 bars CO_2	-	-	100/0	50	60
62	61	-	CO_2	60	90	0/100	50	60
63	34	60	CO_2	60	60	60/40	50	60
64	28	60	CO_2	60	60	64/36	50	60
65	37	60	CO_2	60	60	50/50	10	25
66	35	60	CO_2	60	60	56/44	25	25

Tableau 14 : Conditions de dégazage de chauffage et d'extraction des solutions (c) - Températures lors de l'extraction de l'octadiénol à l'hexane et du lavage de l'hexane d'extraction à l'eau

L'essai 62 représente une seconde extraction de la composition obtenue à la fin de l'essai 61.

« Dégazage » représente l'évacuation du butadiène non converti qui permet d'obtenir des solutions (b) à partir des solutions (a).

La colonne « Ratio forme A/forme B » représente le ratio des formes A et B du catalyseur dans les solutions (b) ou (c) avant extraction, mesurées par RMN^{31}P.

Pour les essais 56 à 58 on a omis l'étape de chauffage (iii) de la solution (b) obtenue après avoir dégazé à 5°C, avant d'extraire l'octadiénol de la solution (b) dans les conditions qui sont indiquées.

Pour l'essai 59 l'étape d'extraction (iv) a été réalisée à 60°C. Cet essai comporte donc une étape de chauffage (iii) de la solution (b) combinée à l'étape d'extraction (iv).

Pour l'essai 61, le dégazage du butadiène a été réalisé à 60°C en maintenant une pression de 2 bars de CO_2 et on a extrait ensuite immédiatement la solution (b) obtenue ; les tirets signifient qu'il n'y a pas eu de temps de chauffage avant l'extraction dans ce cas.

Essai	Pd extrait	Pd/hexane	Pd/hexane
	% /Pd total	ppb	après lavage (ppb)
56 (comparatif)	0,51	204	34
57 (comparatif)	0,56	281	64
58 (comparatif)	0,19	206	26
59	0,056	47	28
60	0,1	74	15
61	0,06	55	30
62	0,013	13	<2,5
63	0,04	34	22
64	0,064	58	10
65	0,039	36	11
66	0,034	31	11

Tableau 15 : Traces de palladium extraites avec l'octadiénol en relation avec le mode de traitement de la masse réactionnelle et avec la proportion des complexes A et B du Pd

Le mode de traitement comportant un chauffage de la solution (b) sous une pression de 1 bar de CO_2 avant d'extraire la solution (c) qui en résulte par un solvant et le lavage de ce solvant de préférence à température ambiante a permis de réduire le taux de palladium extrait avec l'octadiénol à environ 30 à 40 ppb dans le solvant d'extraction de l'octadiénol soit

environ 0,03% à 0,04 % du palladium engagé. Ce palladium entrainé peut être récupéré par lavage du solvant par de l'eau. Il ne subsiste plus alors qu'environ 10 ppb de palladium dans le solvant comprenant l'octadiénol après son lavage à l'eau.

Dans le but d'extraire une seconde fois une masse réactionnelle (solution (b)) déjà extraite, on l'a d'abord chauffée sous 1 bar de CO_2 à 60°C (essai 62). La solution (c) résultante ne comprenait plus alors que la forme B du catalyseur. Son extraction par de l'hexane a permis d'extraire une quantité supplémentaire d'octadiénol. Après lavage à l'eau la teneur en palladium dans l'hexane lavé comprenant l'octadiénol supplémentaire extrait était inférieure à la limite de détection du palladium, soit 2,5 ppb.

Exemple 9

Après l'extraction des octadiénols avec de l'hexane à partir de différentes phases catalytiques de teneurs en eau différentes, on a mesuré la quantité d'eau extraite, puis 10 mL d'hexane d'extraction ont été lavés deux fois avec 0,5 ml de D_2O et la quantité des sels organiques présente dans D_2O a été établie par RMN ^1H. Dans tous les cas, aucun sel n'a été détecté lors du second lavage, ce qui montre que les traces de sels organiques extraits avec les octadiénols peuvent être quantitativement récupérées dans l'eau de lavage de l'hexane d'extraction pour être ensuite recyclées dans le réacteur.

Sel		TS NEt_4	TS NEt_4	BS NEt_4	TS NMe_2Pyrrol
Eau dans la composition	pds %	15%	20%	21,6%	17,9 %
Octadiénol	extrait g/l	24	41	40	32,5
sels extraits	mg/l	55	160	180	132
Eau extraite	mg/l	114	273		

Tableau 16 : Dosage des traces de sels organiques quaternaires et d'eau entrainés avec l'octadiénol dans l'hexane d'extraction et extraction à l'eau de ces sels

Les poids indiqués sont en g/L et mg/L de solvant d'extraction.

TS NEt_4 = para toluène sulfonate de tétraéthylammonium

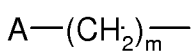
BS NEt_4 = benzène sulfonate de tétraéthylammonium

TS NMe_2Pyrrol = para toluène sulfonate de NN diméthylpyrrolidinium

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de 2,7-octadiène-1-ol à partir de butadiène, comprenant une étape (i) de mise en contact du butadiène, à une température comprise entre 50 et 120°C et sous une pression de CO_2, avec une composition liquide comprenant :

- de 60% à 85% en poids par rapport au poids total de la composition liquide, d'un composé de formule (I) ou un de leurs mélanges



(I)

dans laquelle

- A représente un monocycle aromatique comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par n groupes X identiques ou différents ;
- n représente un entier compris entre 0 et 2, de préférence 0 ou 1 ;
- X représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- m représente un entier compris entre 0 et 3 ;
- C^+ représente un cation organique quaternaire saturé choisi parmi
  - les composés de formule $NR_1R_2R_3R_4^+$, dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone ou les groupes R_1, R_2, R_3 ou R_4 peuvent former deux à deux avec l'atome d'azote qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ; ou
  - les composés de formule $PZ_1Z_2Z_3Z_4^+$, dans laquelle Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 3 atomes de carbone ou les groupes Z_1, Z_2, Z_3 ou Z_4 peuvent former deux à deux avec l'atome de phosphore qui les porte un cycle saturé comprenant 5 ou 6 membres ;

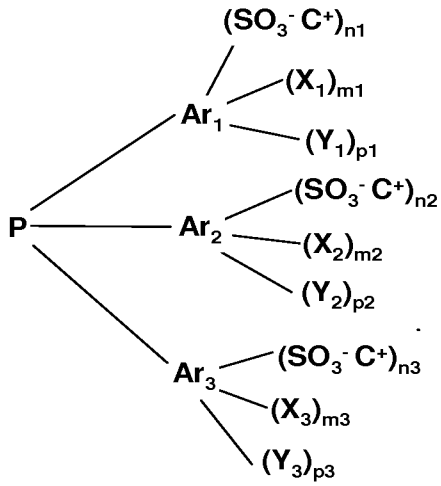
- au moins un hydrogénocarbonate quaternaire saturé ;
- au moins un catalyseur comprenant un métal noble choisi parmi le platine ou le palladium, de préférence le palladium, et un ligand de ce métal choisi parmi

les phosphines, les sels de phosphonium quaternaires allyliques, les phosphites ou les phosphinites, ces ligands portant au moins deux fonctions sulfonates ; et

- de 12% à 30%, de préférence de 14% à 23%, de préférence entre 16% et 21% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition,

et obtention d'une solution (a) comprenant l'octadiénol formé.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le ligand est choisi parmi les composés de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- Ar_1, Ar_2, Ar_3, identiques ou différents, représentent un monocycle aromatique comprenant 6 atomes de carbone
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, ou un groupe alkoxy comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, de préférence X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent H, méthyle, éthyle ou méthoxy ;
- Y_1, Y_2, Y_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, ou un groupe alkoxy comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, de préférence Y_1, Y_2, Y_3, identiques ou différents, représentent H, méthyle, éthyle ou méthoxy ;
- n_1, n_2 et n_3 sont des entiers compris entre 0 et 2 ;
- la somme $n_1+n_2+n_3$ est comprise entre 2 et 5, de préférence entre 3 et 5, plus préférentiellement entre 3 et 4 ;
- m_1, m_2, m_3, p_1, p_2 et p_3 sont des entiers compris entre 0 et 2 ;
- les sommes $n_1+m_1+p_1$, $n_2+m_2+p_2$ et $n_3+m_3+p_3$ sont comprises entre 0 et 3 ;

- C^+ représente un cation organique quaternaire saturé tel que défini dans la revendication 1.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le ligand est un sel d'ammonium quaternaire de la tri (méta-sulfophényl) phosphine.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la concentration de l'hydrogénocarbonate quaternaire saturé est comprise entre 0,03 mole/L et 1 mole/L, de préférence entre 0,1 mole/L et 0,5 mole/L.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la concentration du métal noble est comprise entre 0,0001 et 0,01 mole/L, de préférence entre 0,0005 et 0,005 mole/L.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le nombre de molécules de ligand par atome de métal noble est compris entre 1 et 50, de préférence entre 3 et 20, typiquement entre 5 et 12.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la température est comprise entre 60°C et 100°C, de préférence entre 70°C et 85°C

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant deux étapes (ii) et (iii) ultérieures à l'étape (i), telles que définies ci-dessous :
   (ii) extraction en phase gazeuse du butadiène non converti dissous dans la solution (a) sous une pression partielle de CO_2 comprise entre 0,5 bar et 1,5 bar, de préférence entre 1 et 1,5 bars et obtention d'une solution (b) comprenant l'octadiénol et exempte de butadiène ; et
   (iii) chauffage de la solution (b) obtenue à l'issue de l'étape (ii) à une température comprise entre 45°C et 65°C, de préférence entre 50°C et 60°C, sous une pression partielle de CO_2 comprise entre 0,5 bar et 1, 5 bar, de préférence comprise entre 1 et 1,5 bar et pendant une durée de préférence comprise entre 10 minutes et 1h30, et obtention d'une solution (c).

9. Procédé selon la revendication 8 comprenant une étape (iv) ultérieure à l'étape (iii) définie de la manière suivante :

(iv) extraction de la solution (c) obtenue à l'issue de l'étape (iii) par un solvant avantageusement choisi parmi l'hexane, le pentane, l'heptane, l'octane, le butane, l'isobutane, les butènes, ou un de leurs mélanges, par laquelle tout ou partie de l'octadiénol produit est extrait de la solution (c) et obtention d'une solution (d) d'octadiénol dans ce solvant.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la solution (d) obtenue à l'issue de l'étape (iv) est lavée par une quantité d'eau au moins égale à la quantité d'eau consommée à l'étape (i) par la synthèse de l'octadiénol contenu dans la solution (d), et obtention d'une solution aqueuse, ladite solution aqueuse étant recyclée dans la solution (c).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/086878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0436226 A1 (KURARAY CO [JP]) 10 July 1991 (1991-07-10) cited in the application abstract; claims; figures; examples; compounds	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 April 2019	**11 April 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**van Laren, Martijn** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/086878

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 0436226 A1	10 July 1991	CA 2033419 A1	01 July 1991
		DE 69013132 D1	10 November 1994
		DE 69013132 T2	18 May 1995
		EP 0436226 A1	10 July 1991
		US 5118885 A	02 June 1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2018/086878

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C29/44
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 436 226 A1 (KURARAY CO [JP]) 10 juillet 1991 (1991-07-10) cité dans la demande abrégé; revendications; figures; exemples; composés -----	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 avril 2019	11/04/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	van Laren, Martijn

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2018/086878

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0436226 A1	10-07-1991	CA 2033419 A1	01-07-1991
		DE 69013132 D1	10-11-1994
		DE 69013132 T2	18-05-1995
		EP 0436226 A1	10-07-1991
		US 5118885 A	02-06-1992