

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 471 362

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25441

(54) Procédé de préparation de diesters insaturés par carbonylation oxydante catalytique de dioléfines.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 69/593; B 01 J 23/89; C 07 C 67/38.

(22) Date de dépôt..... 1^{er} décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 3 décembre 1979, n° 099377.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : ATLANTIC RICHFIELD COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Sylvester Kesling Haven Jr.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation de diesters insaturés par carbonylation oxydante catalytique de dioléfines.

La préparation d'un diester insaturé par carbonylation oxydante catalytique d'une dioléfine est connue. Plus précisément, on sait préparer des diesters en faisant réagir de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et une dioléfine comme le 1,3-butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le 2,3-diméthylbutadiène, le 1,3-pentadiène ou une dioléfine analogue, à température et pression élevées en présence d'une quantité catalytique d'un sel du ruthénium, du rhodium, du palladium, de l'osmium, de l'iridium ou du platine ou d'un mélange de tels sels, d'un sel de cuivre-I, du cuivre-II, du fer-II ou du fer-III qui sert d'agent oxydant et d'une quantité stoechiométrique d'un agent déshydratant qui peut constituer par exemple en un orthoester, un acétal ou un orthoborate de trialkyle. Quoiqu'ils ne soient pas indispensables dans le procédé de la technique antérieure, on peut également utiliser des ligands ou complexes de coordination, catalyseurs auxiliaires, des sels métalliques, et des quantités catalytiques d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire saturé.

Dans le procédé dont il est question, le catalyseur d'oxycarbonylation subit une désactivation marquée après deux utilisations seulement. On pense maintenant

que cette désactivation est due à la formation d'oxalate de diméthyle, produit non sélectif de la réaction d'oxycarbonylation. L'hydrolyse de l'oxalate de diméthyle par l'eau formée au cours de la ré-oxydation du cuivre-I en cuivre-II ou du fer-II en fer-III conduit à la formation d'acide oxalique. Ce dernier forme avec le cuivre-II ou le fer-III ré-oxydé soluble des oxalates de cuivre-II ou de fer-III insolubles et inactifs. On pense que, à la suite des pertes de cuivre-II ou de fer-III résultant de la formation de l'oxalate de cuivre-II ou de fer-III, la ré-oxydation du métal du groupe du platine, comme le palladium-0, par le cuivre-II ou le fer-III est incomplète ou lente, d'où une agglomération du métal du groupe du platine et une perte générale d'activité catalytique.

La demanderesse a maintenant constaté avec surprise que la présence d'une quantité catalytique d'un sel soluble de vanadium, comme le chlorure de vanadium-III, empêchait une désactivation prématurée du catalyseur. On pense que le sel de vanadium provoque la destruction oxydante in situ de l'acide oxalique, avant formation de l'oxalate de cuivre-II ou de fer-III.

Quoique, selon l'invention, le système catalyseur reste actif après de multiples recyclages, on a également observé que la sélectivité à l'égard du produit recherché diminuait rapidement après deux cycles seulement. Contre toute attente, on a alors constaté que l'addition d'une quantité efficace d'un acide halogéné anhydre comme l'acide chlorhydrique empêchait les diminutions de sélectivité à l'égard du produit final malgré de multiples recyclages du catalyseur. Au lieu d'introduire directement l'acide halogéné anhydre, on peut le former in situ par addition d'un composé capable de fournir un tel acide, comme le 1-chlorométhoxyhexane, qui subit une dissociation équilibrée à la chaleur dans la réaction

d'oxycarbonylation avec formation d'acide chlorhydrique et de 1-méthoxycyclohexène.

En résumé, les perfectionnements apportés par le procédé selon l'invention au procédé de la technique antérieure décrit ci-dessus résident en ce que l'addition d'une quantité efficace d'un sel de vanadium soluble dans le mélange de réaction dans les conditions de réaction observées conserve l'activité du catalyseur malgré de multiples recyclages et en ce que l'addition d'un acide halogéné anhydre conserve la sélectivité à l'égard du produit recherché malgré de multiples recyclages de catalyseur.

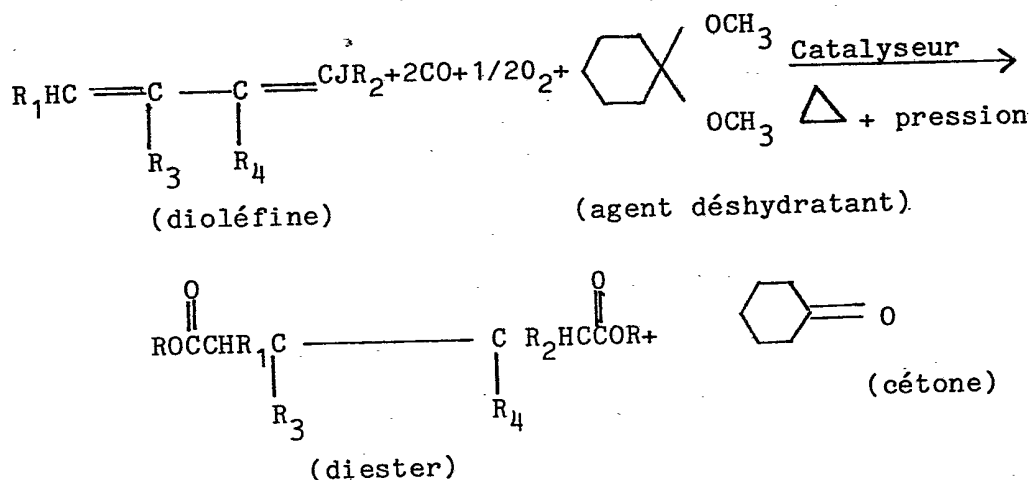
Conformément à l'invention, on prépare donc un diester insaturé répondant à la formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C1-C8 ou aralkyle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, et R₁, R₂, R₃ et R₄ ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou aryle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle, en faisant réagir en phase liquide un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène ou d'un gaz contenant l'oxygène avec une dioléfine, à température et pression élevées, en présence d'un système catalyseur comprenant (1) un métal du groupe du platine ou un composé d'un métal du groupe du platine ou leurs mélanges, accompagnés ou non d'un ligand ou d'un composé formant un complexe de coordination comme le chlorure de lithium; (2) une quantité catalytique d'un sel du cuivre-I, du cuivre-II, du fer-II

ou du fer-III servant d'agent oxydant et (3) un sel de vanadium soluble dans le mélange de réaction dans les conditions observées. On introduit en outre dans la réaction, en quantité stoechiométrique par rapport à la dioléfine mise en oeuvre, un agent déshydratant approprié qui évite les inconvénients résultant de la présence, dans le mélange de réaction, de l'eau formée dans la réaction de ré-oxydation par l'agent oxydant. Facultativement, la réaction peut également être effectuée en présence d'un acide halogéné anhydre. Quoique cela ne soit pas essentiel à l'égard de la carbonylation oxydante de la dioléfine selon l'invention, on introduit de préférence une quantité catalytique d'un alcool, spécialement un alcool aliphatique, pour faciliter le déclenchement de la réaction de carbonylation oxydante. A l'origine, les réactifs sont introduits à l'état essentiellement anhydre.

On peut envisager d'illustrer la réaction selon l'invention par l'équation générale ci-après par exemple:



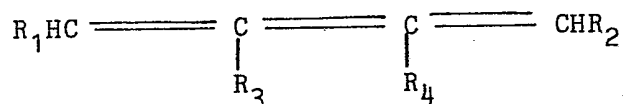
dans laquelle R représente un groupe alkyle en C1-C4 ou aralkyle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, et R₁, R₂, R₃ et R₄ ayant des significations identiques

ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou un groupe aryle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle.

La réaction entre la dioléfine, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'agent déshydratant peut être effectuée dans un autoclave ou dans un autre réacteur approprié. Quoiqu'on puisse modifier l'ordre d'introduction des réactifs et des composants catalytiques, un mode opératoire général consiste à introduire la dioléfine l'agent déshydratant, le composé de métal du groupe du platine, le sel oxydant et le sel soluble de vanadium, et, facultativement, l'acide halogéné anhydre, dans le récipient de réaction; on ajoute si on le désire un ligand ou un composé formant un complexe de coordination et une quantité catalytique d'un alcool puis on injecte la quantité voulue d'oxyde de carbone et d'oxygène pour porter à la pression de réaction, et on chauffe le mélange à la température voulue pendant la durée voulue. La réaction peut être réalisée en discontinu ou en continu et on peut modifier l'ordre d'introduction des réactifs et du catalyseur selon la nature de l'appareillage utilisé. L'introduction de l'oxygène ou du gaz contenant de l'oxygène, par exemple l'air, peut être intermittente ou continue. Les produits de réaction sont recueillis et traités par une technique quelconque classique telle que la distillation et/ou la filtration, l'extraction liquide-solvant liquide, etc..., permettant de séparer les diesters des réactifs non convertis, du sel du métal du groupe du platine, du sel oxydant, du sel soluble de vanadium et/ou de l'acide halogéné anhydre et des produits secondaires, y compris par exemple, lorsqu'on part du 1,3-butadiène, l'hexa-2,4-diène-dioate de diméthyle, le penta-3-énoate de méthyle, le 2,4-diénoate de méthyle, le 3-méthoxypenta-4-énoate de méthyle, le 5-méthoxypen-

ta-3-énoate de méthyle, l'oxalate de diméthyle, CO_2 , etc... Les catalyseurs et les solvants éventuellement utilisés peuvent être recyclés.

Les dioléfinés, qu'on peut utiliser à des concentrations d'environ 10 à 80% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids ou à raison d'une mole par mole de l'agent déshydratant mis en oeuvre, et qui conviennent dans l'invention, répondent à la formule générale

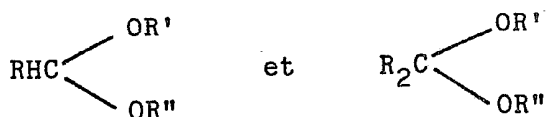


dans laquelle R_1 à R_4 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou un groupe aryle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle. Parmi les dioléfinés répondant à cette formule on citera par exemple le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le 2,3-diméthyl-, le 2,3-diéthyl-, le 2,3-dipropyl- et le 2,3-dibutyl-butadiène, les 1,3- et 2,4-heptadiènes, le 1,3-pentadiène, le pipérylène, le 2-éthyl-1,3-butadiène, le 1-phénylbutadiène, le 1,4-diphénylbutadiène, le 2-chloro-3-méthylbutadiène, le 1-chlorobutadiène, le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène, le 2-bromobutadiène, le 2-iodobutadiène, le 2-chloro-1-phénylbutadiène, etc... Les dioléfinés préférées sont le butadiène et l'isoprène, surtout la première nommée.

Parmi les agents déshydratants convenant à l'utilisation en quantité stoechiométrique dans le procédé selon l'invention, on citera par exemple des acétals, des orthoesters carboxyliques, des orthoborates de trialkyle et des dialcoxycycloalcanes.

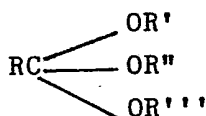
Les acétals qui conviennent à l'utilisation dans le procédé selon l'invention répondent aux formules

générales



- 5 dans lesquelles R peut représenter un groupe alkyle substitué ou non en C1-C20, de préférence en C1-C10. R peut également représenter un groupe alicyclique substitué ou non ou un groupe aryle contenant un ou plusieurs cycles benzéniques, de préférence pas plus de 3 cycles, qui peuvent être condensés ou reliés par des valences
- 10 simples. R' et R'', qui peuvent avoir des significations identiques ou différentes, peuvent représenter des groupes alkyles substitués ou non en C1-C8, de préférence en C1-C4 dans la chaîne, ou des groupes aralkyles contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes
- 15 de carbone dans la partie alkyle. R, R' et R'' peuvent porter des substituants tels que des groupes amido, alcoxy, amino, carboxy, cuano, etc... Parmi les acétals utilisables dans l'invention, on citera par exemple
- 20 les 1,1-dialcoxyalcane comme le diméthoxyméthane, le dibutoxyméthane, le 1,1-diméthoxyéthane, le 1,1-diméthoxypropane, le diéthoxyacétate d'éthyle, le 1,1,2-triméthoxyéthane, le 1,1-diméthoxy-2-propène, le diméthoxy- et le diéthoxy-phénylméthane, etc..., ainsi que le 1-méthoxy-, le 1,éthoxy- et le 1-propoxy-tétrahydrofuranne,
- 25 le 2,5-diéthoxytétrahydrofuranne et le 2-éthoxy-4-méthyl-3,4-dihydro-2H-pyranne, etc... On citera encore le 2,2-diméthoxy-, le 2,2-diéthoxy- et le 2,2-dipropoxypropane, -butane, -pentane, etc..., le 3,3-diméthoxy- et le 3,3-diéthoxy-1-pentène, -1-butène, etc..., le
- 30 1,1-diméthoxycyclohexane, le 1,1-diéthoxycyclohexane, le 1,1-dibutoxy-cyclohexane, etc..., le 1,1-dibutoxy-4-méthylcyclohexane, le 1,1-diméthoxy-1,2,3,4-tétrahydronaphtalène, etc... et le 1,1-bis-(2-propénoxy)-cyclohexane.
- 35

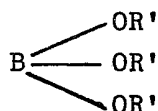
Les orthoesters carboxyliques convenant à l'utilisation dans le procédé selon l'invention répondent à la formule générale



dans laquelle R peut représenter l'hydrogène ou un groupe alkyle substitué ou non en C1-C20, de préférence en C1-C10, R peut également représenter un groupe alicyclique ou un groupe aryle contenant un ou plusieurs cycles benzéniques, de préférence pas plus de 3 cycles, lesquels peuvent être condensés ou reliés par des valences simples. R', R'' et R''', qui peuvent avoir des significations identiques ou différentes, peuvent représenter des groupes alkyles substitués ou non en C1-C8, de préférence en C1-C4 dans la chaîne alkyle, ou des groupes aralkyles contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle. R, R', R'' et R''' peuvent porter des substituants tels que des groupes amido, alcoxy, amino, carboxy, cyano, etc... Parmi les orthoesters carboxyliques convenant à l'utilisation dans l'invention on citera par exemple l'orthoformiate de triméthyle, l'orthoformiate de triéthyle, l'orthoformiate de triphényle, l'orthoformiate de tri-n-propyle, etc..., les orthoacétates de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, de triméthyle, etc..., les orthopropionates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les orthobutyrate de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les orthoisobutyrate de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les orthocyanacétates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les orthophénylacétates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les ortho-alpha-chloracétates de triméthyle,

de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les ortho-alphabromacétates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les orthobenzoates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., les ortho-p-chlorobenzoates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, de tributyle, etc..., le p-diorthophtalate d'hexaméthyle, etc..., le triéthoxyacétate d'éthyle, l'orthooxalate d'hexaéthyle, l'ortho-3-butynoate de triéthyle, etc... On peut encore utiliser de la même manière les orthocarbonates de triméthyle, de triéthyle, de tripropyle, le 2-isopropyl-2-méthoxy-1,3-dioxolanne, le 2-méthyl-2-éthoxy-1,3-dioxolanne, le 2,2-diéthoxytétrahydrofuranne, le 2,2-diéthoxychromanne, le 1,4,5-trioxaspiro[4,4]nonane, les 2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octanes, le 2,4,20-trioxaadamantane et le 2,4,10-trioxatricyclo[3,3,1,1^{3,7}]décane.

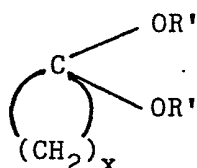
Les esters orthoboriques utilisés en quantité au moins stoechiométrique et convenant dans le procédé selon l'invention sont de préférence symétriques et répondent à la formule générale



dans laquelle R' représente un groupe alkyle substitué ou non contenant de 1 à 8 atomes de carbone dans la chaîne ou un groupe arakyle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle. On apprécie spécialement les orthoborates pour lesquels chacun des symboles R' représente un groupe alkyle à chaîne droite en C1-C4, et par exemple le borate de triéthyle. Parmi les esters orthoboriques convenant à l'utilisation dans l'invention, on citera par exemple le borate de triméthyle, le borate de triéthyle, le borate de tri-2-chloréthyle, les borates de tritolyle, les borates de tri-méthoxybenzyle,

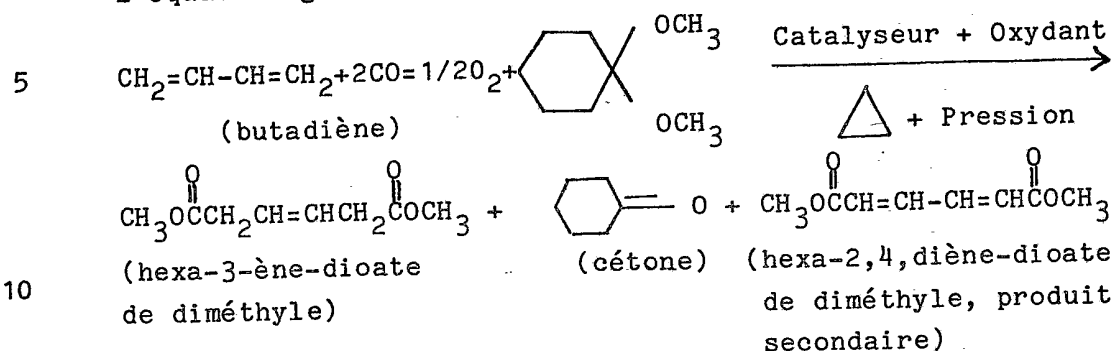
les borates de tri-chlorobenzyle, le borate de tri-benzyle, le borate de tri-4-butylphényle, les borates de tri-n-propyle et de tri-isopropyle, le borate de tri-(1,3-cichloro-2-propyle), les borates de tri-n-butyle, de tri-s-butyle et de tri-t-butyle, le borate de tri-(beta, beta,beta-trichloro-t-butyle), le borate de tri-phényle, le borate de tri-o-chlorophényle, le borate de tri-n-amyle, le borate de tri-t-amyle, le borate de tri-(e-phényl-phényle), le borate de tri-n-hexyle, le borate de tri-3-heptyle, le borate de tri-3-pentyle, les borates de tri-n-octyle et de tri-iso-octyle, le borate de tri-(2-éthylhexyle), le borate de tri-(méthylisobutylcarbonyle), le borate de tri-(diisobutylcarbonyle), le borate de tri-(2,5-diméthylbenzyle), etc...

Les diocoxycycloalcanes qui sont les agents déshydratants préférés dans l'invention, en quantité au moins stoechiométrique, répondent à la formule générale



dans laquelle R' représente un groupe alkyle substitué ou non contenant de 1 à 4 atomes de carbone et x est un nombre dont la valeur va de 3 à 9. R' peut porter des substituants tels que des groupes amido, alcoxy, amino, carboxy, cyano, etc... En outre, le cycle peut porter des substituants alkyles contenant jusqu'à 4 atomes de carbone. Le composé préféré est le diméthoxycychohexane. Parmi les dialcoxycycloalcanes utilisables, on citera par exemple le diméthoxy-, le diéthoxy-, le dipropoxy- et le dibutoxy-cyclopentane et les diméthoxy-, diéthoxy-, dipropoxy-, et dibutoxy-cyclohexanes, -heptanes, -octanes, -nonanes et -décanes correspondants, ainsi que le 4-éthyl-1-diméthoxy-cyclohexane, etc...

Pour la réaction de carbonylation oxydante du butadiène en présence du 1,1-diméthoxycyclohexane, on peut envisager l'équation générale ci-après:



Les composés de métaux du groupe du platine qu'on peut utiliser dans le procédé selon l'invention comme catalyseurs sont les sels de palladium, de platine, de rhodium, de ruthénium, d'iridium, d'osmium et leurs mélanges. Parmi les formes chimiques des sels de métaux du groupe de platine qu'on peut utiliser tels quels ou à l'état de mélange ou après formation dans le mélange de réaction à partir des métaux élémentaires, on citera par exemple les halogénures, sulfates, nitrates, oxydes, oxalates, acétates et trifluoracétates de palladium, de platine, de rhodium, du ruthénium, d'iridium et d'osmium, de préférence les halogénures de palladium-II et en particulier le chlorure de palladium-II. Parmi les sels de métaux du groupe du platine qu'on peut utiliser comme catalyseurs on citera entre autre le chlorure de palladium-II, le chlorure de platine-II, le chlorure de rhodium-III, le chlorure de ruthénium-III, le sulfate de palladium-II, l'acétate de palladium-II, le trifluoracétate de palladium-II, l'iodure de palladium-II, le bromure de rhodium-III, le chlorure d'iridium-III, le sulfate de platine-II, le chlorure d'osmium-II, l'oxyde de palladium-II, le tétr oxyde d'osmium, le sulfate d'iridium-III, etc. Comme on l'a dit

précédemment, on peut introduire les métaux élémentaires dans le mélange de réaction en tant que parties du mélange catalytique, et les sels sont alors formés in situ à partir d'une fraction au moins du métal du groupe du platine dans les conditions de réaction observées.

Les composés du palladium, du platine, du rhodium, du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium mis en oeuvre peuvent être à l'état homogène dans le mélange de réaction aux conditions observées. Ainsi, ils peuvent être présents à l'état dissous ou à l'état de suspension et peuvent également être appliqués sur des matières de support telles que l'alumine, le gel de silice, des aluminosilicates, du charbon actif ou des zéolites; ils peuvent également être fixés sur un support polymère. Les composés peuvent être solubles en totalité ou en partie dans les conditions de réaction observées. La réaction est en général effectuée en présence d'une proportion catalytique du sel de métal du groupe du platine et se déroule en présence de petites quantités des sels métalliques mentionnés ci-dessus. En général, les proportions de sel de métal du groupe du platine utilisées dans la réaction représentent d'environ 0,001 à 5% du poids de la dioléfine mise en oeuvre; on les utilise de préférence en quantité d'environ 0,01 à 2% du poids de la dioléfine. On peut opérer avec des proportions plus fortes ou plus faibles à des pressions et températures variées.

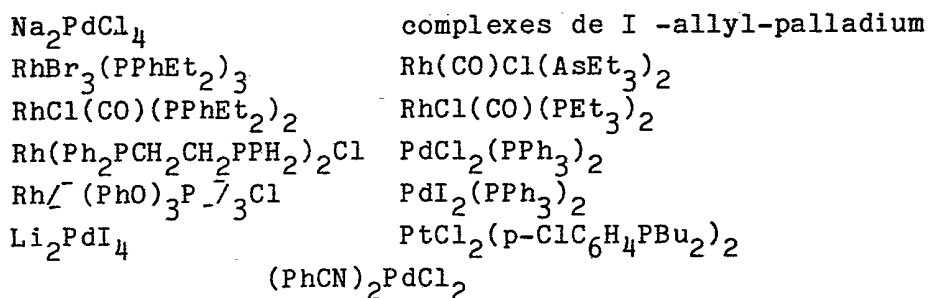
On peut encore, comme on l'a dit précédemment, faire intervenir dans le procédé selon l'invention un ligand ou un composé formant un complexe de coordination avec le sel de métal du groupe du platine, en tant que catalyseur auxiliaire du mélange catalytique; on parvient ainsi à une augmentation marquée de la sélectivité en faveur du diester insaturé. Les ligands peuvent consister par exemple en alkyl- ou aryl- phosphine,

-arsines ou -stibines, ou en sels de métaux alcalins, par exemple en sels de lithium, de sodium, de potassium, du rubidium comme l'iodure de lithium, le chlorure de sodium, le bromure de potassium, l'acétate de lithium, le chlorure de lithium, etc... Les complexes de sels métalliques convenant à l'utilisation dans le procédé selon l'invention sont entre autre des complexes du palladium, du platine, du rhodium, du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium. Les complexes peuvent contenir un ou plusieurs atomes des métaux des sels dans la molécule, et lorsqu'ils en contiennent plusieurs, les métaux peuvent être identiques ou différents. Les ligands mono- ou poly-dentiques existant dans la molécule des complexes dans lesquels l'un au moins des atomes donneurs d'électrons est un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine ou un ion halogénure contenant une paire d'électrons isolée peuvent consister par exemple en organo-phosphines, -arsines et -stibines. Parmi les ligands monodentiques qui conviennent, on citera des alkylphosphines comme la triméthylphosphine et la tributylphosphine, des arylphosphines comme la diéthylphénylphosphine et des radicaux dérivés de ces phosphines, par exemple le radical de formule $-P(CH_3)_2$. On peut également utiliser des phosphines portant des radicaux hydrocarbonés et oxygénés, c'est-à-dire des phosphites, comme le phosphite de tri-phényle. Parmi les ligands polydentiques qui conviennent, on citera le tétraméthyl-diphosphino-éthane et le tétraphényl-diphosphino-éthane. On peut utiliser les dérivés exactement analogues de l'arsenic et de l'antimoine; toutefois, en raison de leur plus grande facilité de préparation et de la stabilité des complexes correspondants, on préfère les dérivés hydrocarbonés du phosphore. On utilise de préférence des halogénures de métaux alcalins, en particulier des halogénures de lithium comme

le chlorure de lithium et l'iodure de lithium.

Le benzonitrile, l'acétonitrile, des isocyanates, des isothiocyanates, la pyridine, des pyridyles, la pyrimidine, la quinquoline, l'isoquinoline peuvent également servir de ligands appropriés permettant de modifier l'activité du catalyseur à base de métal du groupe du platine ou la solubilité du catalyseur.

Les complexes convenant à l'utilisation dans le procédé selon l'invention peuvent contenir dans la molécule, en plus des ligands décrits ci-dessus, un ou plusieurs autres atomes, groupes ou molécules liés chimiquement à l'atome ou aux atomes métalliques. Parmi les atomes qui peuvent être liés au métal, on citera par exemple les atomes d'hydrogène, d'azote et d'halogènes; parmi les groupes qui peuvent être liés au métal on citera par exemple les groupes hydrocarbonés, les groupes hydrocarbonés et oxygénés, les groupes carbonyles, nitrosyles, cyano et les groupes SnCl_3^- ; parmi les molécules qui peuvent être liées au métal on citera par exemple des isocyanures organiques et des isothiocyanates. On donne ci-après les formules de complexes qui conviennent:



Les complexes peuvent être introduits dans le mélange de réaction tels quels ou formés in situ à partir d'un métal du groupe du platine ou d'un composé d'un métal du groupe du platine tel que ceux mentionnés ci-dessus et du ligand voulu.

Les ligands ou complexes peuvent être utilisés

en quantité catalytique représentant de 0 à 3% et de préférence de 0,1 à 1% du poids de la dioléfine mise en oeuvre; toutefois, on peut opérer avec des proportions plus fortes ou plus faibles à des pressions ou vitesses de réaction variées.

5 Les sels oxydants qu'on peut utiliser à l'état essentiellement anhydre et en quantités catalytiques représentant de 0,1 à 10%, de préférence de 0,50 à 6% en poids dans le procédé selon l'invention sont entre
10 autre des sels de fer-II, de fer-III, de cuivre-I et de cuivre-II tels que les halogénures, sulfates, trifluoracétates, nitrates, naphtanes, hexa-3-ène-dioates, acétates, et de préférence le chlorure de cuivre-II et le chlorure de fer-II. Comme exemples de sels oxydants
15 on peut citer par exemple le sulfate de cuivre-II, le trifluoracétate de cuivre-II, l'acétate de cuivre-II, le triflate de cuivre-II, le fluorosulfonate de cuivre-II, le chlorure de cuivre-I, le sulfate de cuivre-I, le sulfate de fer-III, l'iodure de fer-II, le chlorure
20 de fer-II, l'acétate de fer-III, l'hexa-3-ène-dioate de cuivre-II, l'hexa-3-ène-dioate de fer-II et le trifluoracétate de fer-III.

Le sel de vanadium soluble qu'on utilise conformément à l'invention est de préférence le chlorure,
25 le bromure ou l'iodure de vanadium-III. On l'utilise en générale en proportion de 0,3 à 3% en poids.

L'acide halogéné anhydre qu'on peut utiliser est de préférence l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique à une concentration de
30 0,01 à 1 mole par litre. Par ailleurs, et comme on l'a déjà indiqué, on peut utiliser le 1-chloro-1-méthoxyhydrohexane en tant que source d'acide chlorhydrique in situ.

Comme on l'a déjà dit précédemment, on peut
35 utiliser dans le procédé selon l'invention un alcool

en quantité catalytique, principalement pour faciliter le déclenchement de la réaction de carbonylation oxydante. Les alcools peuvent être utilisés à des concentrations de 0 à 75 et de préférence de 0,5 à 10% du poids de la dioléfine mise en oeuvre. Ces alcools peuvent consister en mono-alcools saturés primaires, secondaires ou tertiaires répondant à la formule générale ROH dans laquelle R est un groupe aliphatique ou alicyclique éventuellement substitué contenant de 1 à 20 atomes de carbone; il s'agit de préférence d'alcools aliphatiques non substitués en C1-C8. R peut également représenter un groupe aralkyle substitué ou non. En général, les substituants qui peuvent consister en groupes amido, alcoxy, amino, carboxy, etc... (s'ajoutant au groupe hydroxy) ne gênent pas dans la réaction selon l'invention. Parmi les alcools convenant tout spécialement à l'utilisation dans l'invention, on citera les monoalcools saturés comme les alcools méthyllique, éthylique, n-, iso-, sec-, et tert-butyliques, amylique, hexylique, octylique, laurylique, n- et isopropyliques, cétylique, benzylique, chlorobenzylique et méthoxybenzylique ainsi que, par exemple, le tolylcarbinol, le cyclohexanol, des heptanols, des décanols et undecanols, le 2-éthylhexanol, le nonanol, l'alcool myristylique, l'alcool stéarylique, le méthylcyclohexanol, le penta-décanol, l'alcool oléylique et l'alcool éicosanylique, et les alcools analogues. Les alcools préférés sont les monoalcools aliphatiques saturés primaires et secondaires comme le méthanol, l'éthanol, le 1- et le 2-propanol, l'alcool n-butylique, etc..., jusqu'à 8 atomes de carbone. Le groupe R de l'alcool peut différer des groupes R', R'', et R''' des agents déshydratants dont il a été question ci-dessus, et l'on obtient alors des diesters mélangés.

On peut utiliser si on le désire des solvants

chimiquement inertes à l'égard des composants mis en oeuvre et dans certains cas, spécialement dans la carbo-nylation oxydante du 1,3-butadiène, ces solvants améliorent la sélectivité et la conversion en les diesters insaturés en C6, ainsi que la solubilité du catalyseur ou l'intervalle d'ébullition lors de la récupération du produit et du catalyseur. Parmi les solvants qui conviennent, on citera par exemple le dioxanne, le carbonate de diméthyle, l'adipate de diméthyle, le benzène, le nitrobenzène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, le formiate de n-propyle, les acétates de butyle, l'acétate de cyclohexyle, le benzoate de n-propyle, les phtalates d'alkyle inférieur, etc...

On citera encore les alkyl-sulfones et -sulfoxydes comme le propyléthylsulfoxyde, la diisopropylsulfone, le diisooctylsulfoxyde, l'acétone, la cyclo-hexanone, le formiate de méthyle, etc...

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut travailler avantageusement de la manière suivante: on introduit l'oxygène et l'oxyde de carbone à la pression voulue au contact avec la dioléfine, l'agent déshydratant, le sel de métal du groupe du platine, le sel de cuivre ou de fer oxydant et le sel de vanadium soluble et, le cas échéant, l'acide halogéné anhydre et éventuellement une quantité catalytique d'un alcool et une quantité catalytique (il s'agit d'un co-catalyseur) d'un ligand ou d'un complexe de coordination et on chauffe à la température voulue. En général, on travaille à une pression manométrique partielle d'oxyde de carbone allant d'environ 1,05 à 350 kg/cm² et de préférence de 35 à environ 126 kg/cm². On travaille en général avec des quantités stoechiométriques d'oxyde de carbone. Toutefois, on peut travailler avec un excès d'oxyde de carbone, par exemple dans des opérations continues

dans lesquelles il faut en général un fort excès d'oxyde de carbone, en recyclant le cas échéant l'oxyde de carbone non converti. La réaction se déroule à des températures d'environ 25 à 200°C. On opère en général de préférence à des températures de 80 à 150°C si l'on veut parvenir à une vitesse de réaction acceptable avec la dioléfine mise en oeuvre. On peut travailler à des températures plus basses mais la vitesse de réaction est plus faible. On peut également travailler à des températures plus fortes selon la nature de la dioléfine mise en oeuvre. Aux températures les plus fortes, la dioléfine mise en oeuvre peut être à l'état de vapeur. On peut faire appel à des dispositifs de chauffage et/ou de refroidissement intérieurs et/ou extérieurs afin de maintenir la température dans l'intervalle voulu.

On peut utiliser des quantités au moins stoechiométriques d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, par exemple l'air, et travailler à une pression partielle d'oxygène quelconque évitant la limite explosive. Ainsi, les concentrations en oxygène doivent être suffisamment basses pour que le mélange de réaction ne risque pas les explosions. Dans l'ouvrage "Handbook of Chemistry and Physics, 48ème édition, 1967, on indique pour l'oxygène pur dans l'oxyde de carbone des limites explosives de 6,1 et 84,5% en volume et pour l'air dans l'oxyde de carbone des limites de 25,8 et 87,5% en volume.

La durée de réaction dépend en général de la nature de la dioléfine mise en oeuvre, de la température, de la pression, de la nature et de la quantité du catalyseur, de l'agent oxydant et de l'agent déshydratant, et du type de l'appareillage mis en oeuvre. Les durées de réaction varient selon qu'on opère en continu ou en discontinu; elles peuvent aller de 10 à 600 mn. Pour le butadiène, la durée de réaction est en général d'environ 2 heures.

Les exemples qui suivent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

5 Exemples 1 à 9

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave de 500 ml du type "Magnetdrive" en alliage Hastelloy "C". Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse venir 100 ml (une mole) de 1,3-butadiène à l'équilibre thermique avant de l'introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant du hublot. On introduit ensuite dans l'autoclave de l'oxyde de carbone sous une pression de 77 kg/cm² et on chauffe à 100°C. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on règle la pression d'oxyde de carbone à 112 kg/cm². On introduit l'oxygène et l'oxyde de carbone par portions de 7 kg/cm² d'oxygène et 7 kg/cm² d'oxyde de carbone et on procède ensuite à des additions de 3,5 kg/cm² d'O₂ et 3 kg/cm² de CO à intervalles tels que les gaz ne soient jamais dans l'intervalle explosif. Dans chacune des réactions, on utilise 144,00 g (1 mole) de 1,1-diméthoxycyclohexane comme agent déshydratant, avec 5,0 g (156 millimoles) de méthanol. Les durées passées dans l'autoclave pour tous les exemples 1 à 9 sont de 2 heures et les additions d'oxygène sont effectuées toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.000 t/mn. Le système catalyseur est constitué de 5,0 millimoles de PdCl₂, 25 millimoles de CuCl₂ et 10,0 millimoles de LiCl; à la 6ème opération, on ajoute encore 10 millimoles de LiCl et à la 7ème opération on ajoute encore 25,0 millimoles de CuCl₂. Les sélectivités à l'égard du produit recherché, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessai-

res pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non concerté est obtenue par analyse spectrale de masse des gaz de l'autoclave et analyse par chromatographie gaz-liquide pour le butadiène contenu dans le produit liquide. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport à CO, sont basées sur les millimoles d'oxyde de carbone nécessaires pour former chaque produit. On n'a calculé et rapporté que les sélectivités pour les produits les plus importants. Les résultats obtenus dans les exemples 1 à 9 sont rapportés dans le tableau I ci-après; ils montrent que le catalyseur d'oxycarbonylation du 1,3-butadiène utilisé dans la technique antérieure se désactive rapidement au cours de recyclages multiples. L'addition de chlorure de lithium frais à la 6ème opération ne permet pas de régénérer l'activité; toutefois, l'addition de chlorure de cuivre-II frais à la 7ème opération ramène l'activité. On a recueilli de l'oxalate de cuivre-II qu'on a identifié en toute sûreté par analyse infrarouge.

Tableau 1

Exemple n°	1	2	3	4	5
Condition de réaction	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Nombre de recyclages	opération	opération	opération	opération	opération
Concentration du catalyseur (moles/litres)	0,002	0,0017	0,0016	0,0015	0,0015
Taux de conversion, %	33,3	28,6	18,3	12,7	10,1
bilan du 1,1-diméthoxycyclohexane, %	96,9	103,	101	98	97,9
bilan du butadiène, %	97,4	95,1	90,5	99,4	94,8
% de l'activité initiale	-	85,9	55,0	38,1	30,3
pH	4,9	3,3	3,3	3,3	3,9
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)	3,3	1,2	trace	trace	trace
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH=CHCH=CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace
2= <u>cis</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC(O)CH=CHCH=CH}_2$	10,2	21,5	33,0	38,4	44,1
3= <u>trans</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC(O)CH=CHCH=CH}_2$	0,6	trace	0,3	0,3	trace
4= $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2\text{CH(OCH}_3\text{)CH=CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace
6= <u>cis</u> $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1,5	1,4	0,4	0,7	trace
7= <u>trans</u> $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	16,5	14,8	11,3	10,3	12,5
12= <u>cis</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	68,0	61,4	55,0	50,3	43,5
13= <u>trans</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	84,5	76,2	66,3	60,6	56,0
12 & 13 (Total)					
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)					
3= <u>trans</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC(O)CH=CHCH=CH}_2$	4,9	10,4	14,5	18,1	19,9
5= $\text{CH}_3\text{O(O)CC(O)CH}_3$	3,5	9,6	21,1	14,6	18,4
CO_2	7,3	5,2	8,7	9,5	10,9
12 & 13 (Total)	81,8	73,7	55,5	57,2	50,7

Tableau 1 (suite)

Exemple n°	6	7	8	9
Condition de réaction	6ème	7ème	8ème	9ème
Nombre de recyclages	opération	opération	opération	opération
Concentration du catalyseur (moles/litres)	0,0015	0,0015	0,0014	0,0014
Taux de conversion, %	7,6	18,4	15,3	15,7
bilan du 1,1-diméthoxycyclohexane, %	100,2	102,0	98,9	95,7
bilan du butadiène, %	92,3	87,5	84,8	85,3
% de l'activité initiale	22,8	55,3	46,0	47,2
pH	5,1	4,9	5,1	4,5
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)				
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	2,6	trace	trace
2= <u>cis</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace
3= <u>trans</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	57,2	26,8	38,2	37,0
4= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	trace	5,4	0,6	trace
6= <u>cis</u> $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	trace	trace	trace
7= <u>trans</u> $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	2,4	0,3	trace
12= <u>cis</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	9,2	13,8	12,4	12,7
13= <u>trans</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	33,6	54,0	48,6	49,3
12 & 13 (Total)	42,8	67,8	61,0	63,0
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)				
3= <u>trans</u> oïde $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	21,6	13,3	19,7	17,7
5= $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$	27,9	6,6	10,3	12,2
CO_2	18,1	7,8	6,8	8,1
12 & 13 (Total)	32,4	69,2	62,8	61,0

Exemples 10 à 15

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave en alliage Hastelloy "C" du type "Magnetdrive", de 300 ml. Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse 50 ml (500 millimoles) de 1,3-butadiène venir à l'équilibre thermique avant de les introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant d'un hublot. On introduit ensuite dans l'autoclave de l'oxyde de carbone (à 77 kg/cm²) et de l'oxygène (à 5,25 kg/cm²) et on chauffe à 100°C. Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermique, on règle la pression d'oxyde de carbone à 112 kg/cm². L'oxygène et l'oxyde de carbone sont introduits par portions de 7 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de CO puis, à intervalles, dans les mêmes proportions, en faisant en sorte que les gaz ne se situent jamais dans la limite des compositions explosives. Dans chacune des réactions, on utilise 72,00 g (500 millimoles) de 1,1-diméthoxycyclohexane comme agent déshydratant, avec 2,5 g (8 millimoles) de méthanol. La durée de passage dans l'autoclave pour tous les exemples 10 à 15 est de 2 heures et l'oxygène est introduit toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.500 t/mn. Le système catalyseur consiste en 2,5 millimoles de PdCl₂, 12,5 millimoles de CuCl₂, 5,0 millimoles de LiCl et 2,5 millimoles de VCl₃. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessaires pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non converti est obtenue par analyse spectrale de masse des gaz de l'autoclave et analyse par chromatographie gaz-liquide pour le butadiène contenu dans le produit liquide.

Les sélectivités pour les produits, exprimées

en moles % par rapport à CO, sont basées sur les millimoles d'oxyde de carbone nécessaires pour la formation de chaque produit. On n'a calculé et rapporté que les sélectivités pour les produits les plus importants.

- 5 On trouvera dans le tableau II ci-après les résultats obtenus dans les exemples 10 à 15; ils mettent en évidence l'effet du chlorure de vanadium-III lors de multiples recyclages d'un catalyseur d'oxycarbonylation du 1,3-butadiène consistant en chlorure de vanadium-II, 10 chlorure de cuivre-III et chlorure de lithium.

Tableau 2

Exemple n°	10	11	12	13	14	15
Condition de réaction	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème	6ème
Nombre de recyclages	opération	opération	opération	opération	opération	opération
Taux de conversion, %	34,9	33,4	34,6	29,7	25,3	31,2
Bilan du DMOC, %	98,8	95,5	96,8	100,3	86,2	98,1
Bilan du butadiène, %	89,6	86,7	80,0	80,2	78,3	87,6
% de m'activité initiale	-	95,7	99,1	85,1	72,5	89,4
pH	4,9	4,9	5,1	5,1	5,1	5,1
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)	7,8	trace	trace	trace	trace	trace
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
2= <u>cis</u> oide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	9,5	33,3	54,1	57,7	50,6	52,8
3= <u>trans</u> oide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	0,8	0,1	0,3	0,5	0,5	0,3
4= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
5= <u>cis</u> CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	2,8	1,8	0,8	0,7	0,6	0,5
6= <u>trans</u> CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	13,8	12,2	9,2	7,6	8,0	7,6
12= <u>cis</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	59,8	47,7	32,5	29,0	33,2	33,6
13= <u>trans</u> $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	2,9	4,9	3,1	4,7	7,3	5,3
14= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	76,1	64,8	44,8	41,3	48,5	46,5
Total 12, 13 et 14						
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)	3,7	trace	trace	trace	trace	trace
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,5	11,8	26,1	28,0	24,5	31,7
3= <u>trans</u> oide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	3,0	9,8	12,3	14,7	11,6	3,2
5= $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	14,9	31,9	18,0	16,9	16,6	9,0
CO ₂	72,2	45,7	43,2	39,9	46,9	55,7
Total 12, 13 et 14						

Exemples 16 à 21

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave en alliage Hastelloy "C" du type "Magnetdrive", de 300 ml. Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse 50 ml (500 millimoles) de 1,3-butadiène venir à l'équilibre thermique avant de les introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant d'un hublot. On introduit dans l'autoclave de l'oxyde de carbone à la pression de 77 kg/cm². puis on chauffe à 100°C. Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermique, on règle la pression d'oxyde de carbone à 112 kg/cm². L'oxygène et l'oxyde de carbone sont introduits par portions de 7 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de CO puis on procède à des additions de 3,5 kg/cm² d'O₂ et 3,5 kg/cm² de CO à intervalles tels que les gaz ne se situent jamais dans les concentrations explosives. Dans chacune des réactions on utilise 72,00 g (500 millimoles) de 1,1-diméthoxychlorohexane en tant qu'agent déshydratant, avec 2,5 g (78 millimoles) de méthanol. La durée de passage dans l'autoclave dans tous les exemples 16 à 21 est de 2 heures et l'oxygène est introduit toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.000 t/mn. Le système catalyseur consiste en 2,5 millimoles de PdCl₂, 12,5 millimoles de CuCl₂, 5,0 millimoles de LiCl et 5,0 millimoles de VCl₃. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessaires pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non converti est obtenue par analyse spectrale de masse des gaz de l'autoclave et analyse par chromatographie gaz-liquide du butadiène dans le produit liquide. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au CO, sont basées sur les milli-

- moles d'oxyde de carbone nécessaires pour la formation de chaque produit. On n'a calculé et rapporté que les sélectivités pour les produits les plus importants. On trouvera dans le tableau III ci-après les résultats obtenus dans les exemples 16 à 21; ils montrent l'effet de l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique anhydre au système catalyseur.
- 5

Tableau 3

Exemple n°	16	17	18	19	20	21
Nombre de recyclage	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème	6ème
Condition de réaction	opération	opération	opération	opération	opération	opération
HCL (millimoles)	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
VCl ₃ (millimoles)	5,0	-	-	-	-	-
taux de conversion, %	42,0	31,6	28,3	26,2	27,4	26,8
bilan du DMOC, %	91,2	79,6	82,6	95,3	95,5	96,2
bilan du butadiène, %	92,2	88,6	89,9	90,9	100,0	96,9
% de l'activité initiale	-	75,2	67,4	62,4	55,2	63,8
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)						
1= CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₃	2,7	1,0	3,0	0,2	2,3	2,2
2= cisolide CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	trace	trace	trace	trace	trace	trace
3= transolide CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	20,1	17,3	16,7	13,1	9,3	10,4
4= CH ₃ OC(O)CH ₂ CH(OCH ₃)CH=CH ₂	0,5	0,7	1,6	1,4	1,0	1,1
5= cisCH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	trace	trace	trace	trace	trace	trace
7= trans CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	4,1	3,5	3,3	2,9	2,3	2,2
12= cis CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	13,6	14,7	14,2	15,4	16,1	15,8
13= trans CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	56,2	60,1	58,3	65,0	68,3	67,0
14= CH ₃ OC(O)CH=CHCH-CHCO ₂ CH ₃	2,7	2,7	2,9	2,0	0,9	1,3
Total 12, 13 et 14	72,5	77,5	75,4	82,4	85,3	84,1
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)						
1= CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₃	1,1	0,4	1,3	0,1	1,1	1,1
3= transolide CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	8,1	7,0	7,0	6,5	4,6	5,3
5= CH ₃ O(O)CC(O)OCH ₃	1,4	2,3	2,0	0,7	0,7	1,6
CO ₂	29,2	25,9	24,6	8,3	6,6	8,3
Total 12, 13 et 14	58,4	62,7	63,1	82,3	85,3	81,6

Exemples 22 à 26

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave en alliage Hastelloy "C" du type "Magne-drive" de 300 ml. Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse 50 ml (500 millimoles) de 1,3-butadiène parvenir à l'équilibre thermique avant de les introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant d'un hublot. On introduit dans l'autoclave 77 kg/cm² d'oxyde de carbone et on chauffe à 100°C. Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermique, on règle la pression d'oxyde de carbone à 112 kg/cm². L'oxygène et l'oxyde de carbone sont introduits par portions de 7 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de CO après quoi on procède à des additions de 3,5 kg/cm² d'O₂ et 3,5 kg/cm² de CO à intervalles tels que les gaz ne se situent jamais dans la région explosive. Dans chacune des réactions, on utilise 72,00 g (500 millimoles) de 1,1-diméthoxychlorohexane en tant qu'agent déshydratant, avec 2,5 g (78 millimoles) de méthanol. Dans tous les exemples 22 à 26, la durée de passage dans l'autoclave est de 2 heures et l'oxygène est introduit toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.000 t/mn. Le système catalyseur consiste en 4,2 millimoles de Na₂PdCl₄, 12,5 millimoles de CuCl₂, 5,0 millimoles de LiCl et 5,0 millimoles de VCl₃. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessaires pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non converti est obtenue par analyse spectrale de masse des gaz de l'autoclave et par analyse par chromatographie gaz-liquide pour le butadiène contenu dans le produit liquide. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport à CO, sont basées sur les millimoles d'oxyde de carbone néces-

5 saires à la formation de chaque produit. On n'a calculé et rapporté que les sélectivités pour les produits les plus importants. On trouvera dans le tableau IV ci-après les résultats obtenus dans les exemples 22 à 26; ils mettent évidence l'effet de l'addition d'acide chlorhydrique anhydre au système catalyseur.

Tableau 4

Exemple n°	22	23	24	25	26
Nombre de recyclages	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Conditions de réaction	opération	opération	opération	opération	opération
HCl (millimoles)	-	-	16,0	16,0	16,0
VCl ₃ (millimoles)	-	5,0	-	-	-
taux de conversion, %	47,5	33,3	27,9	25,9	26,1
bilan du DMOC, %	98,3	78,3	86,6	94,5	95,6
bilan du butadiène, %	98,1	86,6	89,0	84,4	89,2
% de l'activité initiale	-	-	83,8	77,8	78,4
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)					
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	9,1	3,3	5,5	4,9
2= cisolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	9,7	6,7	8,8	7,9	8,3
4= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	trace	trace	0,9	1,2	0,7
6= $\text{cisCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	trace	trace	trace	trace
7= $\text{transCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	4,6	4,0	2,8	2,2	2,1
12= $\text{cisCH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$	15,8	16,3	16,1	16,1	16,2
13= $\text{transCH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	66,0	62,3	65,5	64,7	65,5
14= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	3,9	1,6	2,7	2,5	2,3
Total 12, 13 et 14	85,7	80,2	84,3	83,3	84,0
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)					
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	3,9	1,6	2,8	1,9
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	5,0	2,8	4,2	4,0	4,1
5= $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$	0,7	1,2	1,1	1,0	1,3
CO ₂	3,3	22,8	11,3	5,1	8,9
Total 12, 13 et 14	88,7	67,5	80,1	85,2	83,8

Exemples 27 à 38

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave en alliage Hastelloy "C" du type "Magnetdrive", de 300 ml. Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse 50 ml de 1,3-butadiène (500 millimoles) parvenir à l'équilibre thermique avant de les introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant d'un hublot. On introduit ensuite dans l'autoclave de l'oxyde de carbone à la pression de 77 kg/cm² et on chauffe à 100°C. Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermique, on règle la pression d'oxyde de carbone à 112 kg/cm². On introduit l'oxygène et l'oxyde de carbone par portions de 7 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de CO puis on procède à des additions de 3,5 kg/cm² d'O₂ et 3,5 kg/cm² de CO à intervalles tels que les gaz ne se situent jamais dans les régions explosives. On utilise dans chacune des réactions 72,00 g (500 millimoles) de 1,1-diméthoxychlorohexane en tant qu'agent déshydratant, avec 2,5 g (78 millimoles) de méthanol. La durée de passage dans l'autoclave, dans tous les exemples, est de 2 heures et l'oxygène est ajouté toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.000 t/mn. Le système catalyseur consiste en 2,5 millimoles de PdCl₂, 12,5 Millimoles de CuCl₂, 5,0 millimoles de LiCl et 5,0 millimoles de VCl₃. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessaires pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non converti est obtenue par analyse spectrale de masse de gaz de l'autoclave et par analyse apr chromatographie gazeuse pour le butadiène contenu dans le produit liquide. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport à CO, sont basées sur les millimo-

les d'oxyde de carbone nécessaires à la formation de chaque produit. On n'a calculé et rapporté les sélectivités que pour les produits les plus importants. On trouvera dans le tableau V ci-après les résultats obtenus dans les exemples 27 à 38; ils mettent en évidence l'effet de l'addition de petites quantités (concentrations variées) d'acide chlorhydrique anhydre au système catalyseur.

Tableau 5

Exemple n°	27 1ère opération	28 2ème opération	29 3ème opération	30 4ème opération	31 1ère opération	32 2ème opération
Nombre de recyclages						
Conditions de réaction						
HCL (millimoles)	-	16,0	16,0	16,0	-	8,0
HCL (moles/litres)	-	0,11	0,11	0,11	-	0,05
VCl ₃ (millimoles)	5,0	-	-	-	5,0	-
taux de conversion, %	42,0	31,6	28,3	26,2	35,1	41,6
bilan du DMOC, %	91,2	79,6	82,6	95,3	97,6	98,4
bilan du butadiène, %	92,2	88,6	89,9	90,9	85,1	93,4
% de l'activité initiale	-	75,2	67,4	62,4	-	118,5
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)						
1= CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₃	2,7	1,0	3,0	0,2	3,1	trace
2= isoïde CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	trace	trace	trace	trace	trace	trace
3= transoïde CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	20,1	17,3	16,7	13,1	9,6	22,2
4= CH ₃ OC(O)CH ₂ CH(OCH ₃)CH=CH ₂	0,5	0,7	1,6	1,4	0,7	0,7
6= cisCH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	trace	trace	trace	trace	trace	trace
7= trans CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	4,1	3,5	3,3	2,9	4,1	2,3
12= cis CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	13,6	14,7	14,2	15,4	15,9	16,1
13= trans CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₂ CO ₂ CH ₃	56,2	60,1	58,3	65,0	64,1	55,7
14= CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CHCO ₂ CH ₃	2,7	2,7	2,9	2,0	2,6	3,7
Total 12, 13 et 14	72,5	77,5	75,4	82,4	82,6	75,5
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)						
1= CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH=CHCH ₃	1,1	0,4	1,3	0,1	1,5	trace
3= transoïde CH ₃ OC(O)CH=CHCH=CH ₂	8,1	7,0	7,0	6,5	4,6	11,6
5= CH ₃ O(O)CC(O)OCH ₃	1,4	2,3	2,0	0,7	1,0	1,7
CO ₂	29,2	25,9	24,6	8,3	10,7	7,3
Total 12, 13 et 14	58,4	62,7	63,1	82,3	79,9	78,1

Tableau 5 (suite)

Exemple n°	33	34	35	36	37	38
Nombre de recyclages						
Conditions de réaction						
HCL (millimoles)	8,0	8,0	-	4,0	4,0	4,0
HCL (moles/litres)	0,05	0,05	-	0,027	0,027	0,027
VCL ₃ (millimoles)	-	-	5,0	-	-	-
taux de conversion %	32,5	32,9	32,7	36,3	30,8	28,9
bilan du DMOC, %	91,0	98,5	89,5	98,1	98,8	96,3
bilan du butadiène, %	88,2	90,8	86,2	85,2	84,9	91,0
% de l'activité initiale	92,6	93,7	-	111,0	94,2	88,4
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)						
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	trace	2,3	0,2	trace	trace
2= $\text{cis-isoide CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
3= $\text{transoide CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	25,4	24,4	10,2	25,1	31,6	31,6
4= $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2\text{CH(OCH}_3\text{)CH}=\text{CH}_2$	0,8	1,2	0,7	0,6	0,7	0,6
5= $\text{cis-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
6= $\text{trans-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1,5	2,3	3,2	1,1	0,8	1,0
7= $\text{cis-CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	13,2	12,0	16,2	13,2	11,4	16,8
8= $\text{trans-CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	55,0	52,9	65,3	55,9	51,8	72,5
9= $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	4,1	6,7	2,1	3,8	3,7	7,4
10= $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	72,3	71,6	83,5	72,9	66,9	76,7
Total 12, 13 et 14						
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)						
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	trace	1,1	0,1	trace	trace
2= $\text{transoide CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	13,6	13,3	4,9	13,4	17,8	17,6
3= $\text{transoide CH}_3\text{OC(O)CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	2,3	1,4	0,6	2,0	1,6	3,3
4= $\text{CH}_3\text{O(O)CC(O)OCH}_3$	5,2	4,2	11,9	6,2	4,7	3,8
CO ₂	77,7	80,0	79,6	77,5	75,1	74,6
Total 12, 13 et 14						

Exemples 39 à 49

Tous les réactifs sont introduits dans un autoclave en alliage Hastelloy "C" du type "Mangedrive", de 300 ml. Les conditions de réaction sont une température de 100°C et une pression totale de 126 kg/cm² dans l'appareil. Dans tous les essais, on laisse 50 ml (500 millimoles) de 1,3-butadiène parvenir à l'équilibre thermique avant de les introduire dans l'autoclave à l'état liquide en se servant d'un hublot. On introduit dans l'autoclave de l'oxyde de carbone à la pression de 77 kg/cm² et on chauffe à 100°C. Lorsqu'on a atteint l'équilibre thermique, on règle la pression d'oxyde de carbone à 126 kg/cm². L'oxygène et l'oxyde de carbone sont introduits par portions de 7 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de CO après quoi on procède à des additions de 3,5 kg/cm² d'O₂ et 7 kg/cm² de Co à intervalles tels que les gaz ne se situent jamais dans la région des concentrations explosives.

Dans chacune des réactions on utilise 72,00 g (500 millimoles) de 1,1-diméthoxychlorohexane comme agent déshydratant, avec 2,5 g (78 millimoles) de méthanol. La durée de passage dans l'autoclave dans tous les exemples est de 2 heures et l'oxygène est ajouté toutes les 20 mn. La vitesse d'agitation est de 1.000 t/mn. Le système catalyseur consiste en 2,5 Millimoles de PdCl₂, 12,5 millimoles de CuCl₂, 5,0 millimoles de LiCl et 5,0 millimoles de VCl₃. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par rapport au 1,3-butadiène, sont basées sur les millimoles de 1,3-butadiène nécessaires pour la formation de chaque produit. La quantité de 1,3-butadiène non converti est obtenue par analyse spectrale de masse des gaz de l'autoclave et par analyse par chromatographie gaz-liquide pour le butadiène contenu dans le produit liquide. Les sélectivités pour les produits, exprimées en moles % par

rapport à CO, sont basées sur les millimoles d'oxyde de carbone nécessaires pour la formation de chaque produit. On n'a calculé et rapporté que les sélectivités pour les produits les plus importants. On trouvera dans le tableau VI ci-après les résultats obtenus dans les exemples 39 à 49; ils mettent en évidence l'effet de l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique anhydre au système catalyseur. Les résultats des essais effectués dans les exemples 27 à 49 montrent qu'on obtient de bons résultats avec des quantités d'acide chlorhydrique anhydre allant de 0,05 à 0,10 moles/litres.

Tableau 6

Exemple n°	39	40	41	42	43	44
Nombre de recyclages	1ère	2ème	3ème	4ème	1ère	2ème
Conditions de réaction	opération	opération	opération	opération	opération	opération
HCL (millimoles)	-	12,0	12,0	12,0	-	8,0
HCL (moles/litres)	-	0,075	0,075	0,075	-	0,05
VCL ₃ (millimoles)	5,0	-	-	-	-	-
taux de conversion, %	32,4	32,0	32,3	28,8	44,2	34,0
bilan du DMOG, %	86,7	92,0	97,2	92,7	106,0	92,0
bilan du butadiène, %	85,3	87,2	95,0	86,5	90,2	85,3
% de l'activité initiale	-	98,8	99,7	88,9	-	76,9
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)						
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1,9	trace	2,0	trace	1,9	trace
2= cisolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	12,8	18,6	12,3	16,9	17,3	15,8
4= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	0,7	0,8	0,8	0,8	0,5	0,8
5= $\text{cisCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	trace	trace	trace	trace	trace
7= $\text{transCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	3,6	2,9	1,4	2,3	3,6	1,3
12= $\text{cisCH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	15,0	14,1	14,8	15,0	14,6	15,1
13= $\text{transCH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	62,4	60,6	66,1	63,4	58,2	63,7
14= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	3,6	3,2	2,7	1,7	3,8	3,4
Total 12, 13 et 14	81,0	77,9	83,6	80,1	76,6	82,2
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)						
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,9	trace	1,0	trace	1,0	trace
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	6,9	8,4	6,3	8,8	9,0	7,8
5= $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$	1,5	2,6	1,0	0,8	2,2	2,0
CO ₂	13,9	16,9	4,4	5,1	5,4	8,7
Total 12, 13 et 14	75,6	70,8	86,2	83,6	80,2	80,5

Tableau 6 (suite)

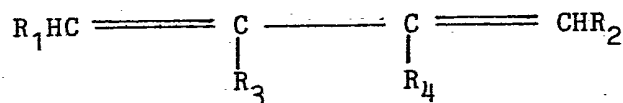
Exemple n°	45	46	47	48	49
Nombre de recyclages					
Conditions de réaction					
HCl (millimoles)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
HCl (moles/litres)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
VCl ₃ (millimoles)	-	-	-	-	-
taux de conversion, %	33,2	34,2	30,4	35,3	25,2
bilan du DMOC, %	101	100,5	99,0	98,8	97,7
bilan du butadiène, %	93,8	93,5	87,1	95,6	95,5
% de l'activité initiale	75,1	77,4	68,8	79,9	57,0
Sélectivité (moles %, par rapport au butadiène)					
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	0,4	trace	trace	trace
2= cisolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	trace	trace	trace	trace	trace
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	28,2	23,7	27,2	16,5	33,9
4= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	0,8	0,7	0,8	0,7	1,0
6= cis $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	trace	trace	trace	trace	trace
7= trans $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1,1	1,6	2,0	1,4	1,4
12= cis $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	12,3	13,2	13,8	14,9	11,7
13= trans $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	52,7	56,2	54,5	63,5	48,8
14= $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	4,8	4,2	1,7	3,0	3,3
Total 12, 13 et 14	69,8	73,6	70,0	81,4	63,8
Sélectivité (moles %, par rapport au CO)					
1= $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	trace	0,2	trace	trace	trace
3= transolide $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	15,5	12,9	15,2	8,8	19,2
5= $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$	1,9	2,3	2,1	1,8	2,2
CO ₂	5,0	2,8	3,3	1,7	5,3
Total 12, 13 et 14	76,6	80,4	78,2	86,7	72,1

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un diester insaturé répondant à la formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C1-C8 ou aralkyle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, et R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou aryle contenant 6 atomes de carbone dans le cycle, par réaction d'une dioléfine répondant à la formule



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les significations indiquées ci-dessus, avec un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène et une quantité stoechiométrique d'un agent déshydratant à une pression manométrique d'environ 10,5 à 350 kg/cm² et à une température d'environ 25 à 200°C en présence d'une quantité efficace d'un mélange catalytique contenant en (a) un composé d'un métal du groupe du platine ou un mélange de tels composés et (b) un sel de cuivre-I, de cuivre-II, de fer-II ou de fer-III servant d'agent oxydant, et isolement du diester insaturé recherché, ce procédé se caractérisant en ce que l'on effectue la réaction en présence d'une quantité efficace d'un sel de vanadium soluble dans le mélange de réaction dans les conditions observées.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est également effectuée en présence d'une quantité efficace d'un acide halogéné anhydre.

5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide halogéné anhydre est l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide halogéné anhydre est l'acide chlorhydrique.

10 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on forme l'acide chlorhydrique in situ par dissociation à la chaleur du 1-chloro-1-méthoxycyclohexane.

15 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel soluble de vanadium est un chlorure, bromure ou iodure de vanadium-III.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité catalytique d'un monoalcool aliphatique, alicyclique ou aralkylique saturé en C1-C20, qui peut porter d'autres substituants ne gênant pas la réaction.

20 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un ligand organique mono- ou poly-dentique ou d'un composé formant un complexe de coordination choisi dans le groupe formé par les alkyl-, aryl- et halogéno-phosphines, -arsines et -stibines, et les sels de métaux alcalins.

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on prépare l'hexa-3-ène-dioate de diméthyle par réaction du 1,3-butadiène avec un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène en présence d'une quantité stoechiométrique d'un agent déshydratant à une pression manométrique comprise entre 35

et 126 kg/cm^2 et une température d'environ 80 à 150°C en présence d'une quantité efficace d'un sel de palladium et d'un sel de cuivre-II qui sert d'agent oxydant.

- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'agent déshydratant est le 1,1-diméthoxycyclohexane.