(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 548 663**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 10837**

(51) Int Cl⁴ : C 07 C 51/54, 51/56, 53/12 // B 01 J 27/13.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 6 juillet 1984.

(30) **Priorité :** JP, 8 juillet 1983, n° 124 342/83.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 2 du 11 janvier 1985.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Hidetaka Kojima et Masahiro Kagotani.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Lavoix.

(54) Préparation de composés acétylés, notamment d'anhydride acétique.

(57) On prépare un composé O-acétylé, tel que l'anhydride acétique, par carbonylation du composé O-méthylé correspondant, tel que l'acétate de méthyle, en chauffant ce dernier entre 130 et 250 °C avec du mono-oxyde de carbone sous une pression manométrique partielle de 98×10^3 à 98×10^5 Pa en présence d'un catalyseur au rhodium et d'un composé d'iode, la réaction ayant lieu dans une solution de réaction contenant un acide carboxylique en présence d'un accélérateur à l'aluminium et d'un catalyseur au rhodium traité avec de l'hydrogène.

FR 2 548 663 - A1

L'invention concerne un procédé de préparation de composés O-acétylés tels que l'anhydride acétique, par réaction catalytique de composés O-méthylés, tels que l'acétate de méthyle, comme matériau de départ, avec du monoxyde de carbone en utilisant du rhodium comme catalyseur principal.

L'anhydride acétique est très utilisé comme matière première pour la production d'acétate de cellulose et est également utilisable comme matière première pour les produits pharmaceutiques, les parfums, les colorants et autres.

L'anhydride acétique est produit de manière classique, à l'échelle industrielle, par réaction de l'acide acétique avec un cétène obtenu par craquage thermique de l'acide acétique.

D'autre part, des études sur la production d'anhydride acétique par réaction du mono-oxyde de carbone avec l'acétate de méthyle ou l'éther diméthylique ont été activement menées. En particulier, dans un procédé dans lequel le rhodium est utilisé comme catalyseur principal (demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 30820/1975), la réaction a lieu dans des conditions plus modérées que celles dans lesquelles on utilise d'autres catalyseurs à base de métaux de transistion, mais ce procédé est encore insuffisant industriellement quant à la vitesse de réaction, et on a donc proposé des procédés perfectionnés dans lesquels on ajoute au système de catalyseur au rhodium divers accélérateurs de réaction.

On sait que dans la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique, plusieurs sortes de métaux servent d'accélérateurs efficaces pour augmenter l'activité catalytique des catalyseurs au rhodium, lorsqu'ils sont ajoutés à des systèmes de catalyseurs rhodium-composés d'iode (typiquement iodure de méthyle) : selon la demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 52017/1975 (correspondant au brevet GB 1 468 940), des

éléments ayant des masses atomiques d'au moins 5 parmi ceux des Groupes IA, IIA, IIIA, IVB et VIB, des métaux non-nobles du Groupe VIII, des éléments de lanthanoïdes et des éléments d'actinoïdes sont considérés comme efficaces, et en particulier le lithium est cité comme un métal préféré. La demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 47922/1975 décrit un procédé dans lequel on utilise 14 sortes de sels métalliques tels que des sels de lithium.

Des accélérateurs à base de composés non-métalliques sont également connus et des composés organiques de phosphore ou des composés organiques d'azote sont typiques. De plus, une combinaison de composés organiques de phosphore avec des composés métalliques, tels que le chrome hexacarbonyle, est décrite (demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 115403/1976).

Etant donné que dans la préparation de l'anhydride acétique par carbonylation, l'acétate de méthyle et l'anhydride acétique servent eux-mêmes de solvants, aucun autre solvant n'est particulièrement ajouté dans la plupart des cas, comme dans les techniques antérieures mentionnées ci-dessus. On connaît cependant des exemples dans lesquels on utilise des solvants. Notamment, la demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 47922/1975, décrit des hydrocarbures, des éthers, des cétones et des acides gras comme solvants inertes.

Des acides carboxyliques aliphatiques servent parfois plus que comme de simples solvants inertes. Par exemple, la demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 28980/1980 décrit des cocatalyseurs consistant en une combinaison de sels de picolinium avec des acides, et en outre les demandes de brevets japonais, mises à l'inspection publique, n° 57733/1981, 99437/1981 et 99438/1981, décrivent des exemples dans lesquels la présence d'acides est essentielle. Dans tous ces exemples, des composés contenant de l'azote, du phosphore ou de l'arsenic sont essentiels en plus des acides carboxyliques.

Des composés organiques tels que des composés organiques de phosphore ou des composés organiques d'azote et des composés métalliques tels que le chrome hexacarbonyle, qui sont plus efficaces parmi les accélérateurs utilisés dans les techniques antérieures, manquent de stabilité thermique et chimique, et se révèlent coûteux ; des dispositifs spéciaux sont donc nécessaires dans l'application industrielle de ces accélérateurs pour maintenir leur activité catalytique (voir la demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, N° 51036/1980).

La présente invention concerne un perfectionnement à un procédé de préparation de composés O-acétylés à partir de composés O-méthylés tels que l'anhydride acétique à partir de l'acétate de méthyle.

Le perfectionnement consiste à utiliser comme catalyseur pour le procédé un accélérateur à base d'aluminium avec un composé d'iode et un catalyseur au rhodium traité à l'hydrogène, de façon à augmenter la vitesse de réaction de la carbonylation.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de préparation de composés O-acétylés par carbonylation de composés O-méthylés avec du mono-oxyde de carbone en présence de catalyseurs au rhodium et de composés d'iode, qui consiste à effectuer la réaction dans la solution de réaction contenant des acides carboxyliques, en présence d'un accélérateur à l'aluminium et d'un catalyseur au rhodium traité avec de l'hydrogène.

On considère que la carbonylation de composés O-méthylés selon le procédé de l'invention a lieu par l'intermédiaire de la carbonylation de l'iodure de méthyle présent dans le système réactionnel : lorsque le procédé de l'invention est appliqué au processus de réaction comprenant la carbonylation de l'iodure de méthyle et la conversion avec l'iodure d'acétyle résultant de composés O-méthylés en des composés O-acétylés recherchés, dans des conditions pratiquement anhydres, par exemple pour la préparation d'anhydride acétique à partir d'acétate de méthyle ou pour la prépa-

ration d'anhydride acétique et d'acide acétique à partir d'un mélange d'acétate de méthyle et de méthanol, il est possible d'obtenir de bien meilleurs résultats quant à la vitesse de réaction et à la conversion de l'acétate de méthyle, et de plus la sélectivité de l'anhydride acétique est évidemment bonne.

Le procédé de l'invention diffère de celui dans lequel on utilise un catalyseur au rhodium classique, en ce qu'on emploie des accélérateurs à l'aluminium et des catalyseurs au rhodium traités avec de l'hydrogène, dans le liquide de réaction contenant des acides carboxyliques, tels que l'acide acétique, en plus des systèmes rhodium-iode classiques. Ces systèmes accélérateur-catalyseur sont absolument particuliers en ce que des composés organiques du groupe de l'azote, considérés classiquement comme étant indispensables pour l'amélioration de ce type de réaction, ne sont absolument pas nécessaires et en ce que des rendements plutôt meilleurs sont obtenus en l'absence de composés organiques de phosphore.

Comme mentionné ci-dessus, de nombreuses sortes de métaux sont connues comme accélérateur, notamment des composés d'aluminium tels que l'iodure d'aluminium et l'oxyde d'aluminium (demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 52017/1975), le chlorure d'aluminium (demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 47922/1975) et l'isopropoxyde d'aluminium (demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 142234/1981). Cependant, on n'a absolument pas rapporté que ces accélérateurs à l'aluminium montrent un effet particulier lorsqu'ils sont utilisés dans la carbonylation, en association avec des catalyseurs au rhodium traités avec de l'hydrogène.

Conformément au procédé de l'invention, des catalyseurs au rhodium traités avec de l'hydrogène à associer avec des accélérateurs à l'aluminium peuvent être soit un catalyseur pré-traité avec de l'hydrogène avant l'introduction dans un réacteur de carbonylation, soit un catalyseur

traité avec de l'hydrogène lui-même présent avec du mono-oxyde de carbone dans un réacteur de carbonylation, soit un catalyseur traité avec de l'hydrogène naissant engendré dans une solution de catalyseur comme dans le cas où un accélérateur est ajouté sous forme d'aluminium métallique.

Le catalyseur au rhodium est traité avec de l'hydrogène généralement en mettant le catalyseur au rhodium en solution en présence d'hydrogène, ou en traitant le catalyseur au rhodium avec un mélange gazeux contenant de l'hydrogène à une température de 100 à 200 °C sous une pression partielle d'hydrogène d'au moins $0,5.10^5$ Pa.

Bien que la carbonylation de l'acétate de méthyle en présence d'hydrogène soit bien connue (demandes de brevets japonais, mises à l'inspection publique, n° 65709/1975, 28980/1980, etc...), on n'utilise pas d'aluminium dans ces brevets, mais des composés organiques d'azote ou des composés organiques de phosphore. Selon la demande de brevet japonais, mise à l'inspection publique, n° 52017/1975, des accélérateurs peuvent être utilisés soit sous forme élémentaire, tels qu'un métal pulvérulent, soit sous forme d'un composé, dont on citera comme exemples une combinaison de poudre de chrome métallique avec de l'iodure d'aluminium ou de l'oxyde d'aluminium.

Dans la préparation d'une solution de catalyseur utilisant de l'aluminium métallique, le procédé de l'invention doit être expliqué par comparaison avec cette technique bien connue. Dans la technique antérieure, on n'ajoute aucun acide à un système de réaction et la poudre de chrome métallique est donc considérée comme agissant comme un métal lui-même sans dissolution dans les acides. L'oxyde d'aluminium est également considéré comme agissant comme solide lui-même.

D'autre part, dans le procédé de l'invention, le liquide catalytique est préparé en utilisant de l'aluminium métallique dans un liquide auquel on a ajouté des acides carboxyliques, puis on traite le catalyseur au rhodium avec l'hydrogène engendré lorsque l'aluminium se dissout.

L'effet d'accélération dans le procédé de l'invention est considéré s'exercer au stade d'obtention de composés O-acétylés à partir de l'iodure d'acétyle formé par la carbonylation de l'iodure de méthyle dans des conditions pratiquement anhydres, plutôt qu'au stade de carbonylation de l'iodure de méthyle.

Tel que décrit ci-dessus, dans la carbonylation effectuée en utilisant un catalyseur au rhodium pour la préparation de composés O-acétylés à partir des composés O-méthylés correspondants, tels que l'acétate de méthyle, l'utilisation d'acide carboxylique comme solvant et d'accélérateur à l'aluminium, et la réaction en présence d'hydrogène sont des techniques individuelles connues. La technique de l'invention est une nouvelle technique, qui montre des effets intéressants non encore attendus à partir des facteurs techniques individuels contenus dans ces techniques. Un exemple des effets de l'invention est décrit ci-après : dans l'addition d'iodure d'aluminium, les catalyseurs au rhodium non traités avec de l'hydrogène ne provoquent pas du tout la réaction, alors que ceux traités avec de l'hydrogène provoquent la réaction, montrant ainsi une grande réactivité (exemple 53 par rapport à 52). De plus, les effets de l'invention sont également montrés en comparant les exemples de l'invention avec l'exemple dans lequel il n'y a pas d'acide carboxylique (exemple 3 par rapport à 55) ou de composé d'aluminium (exemple 2 par rapport à 44).

Le rhodium utilisé comme catalyseur principal dans le procédé de l'invention peut être chargé dans le système de réaction sous la forme des composés suivants : des sels minéraux de rhodium tels que le chlorure de rhodium, le bromure de rhodium, l'iodure de rhodium, et le nitrate de rhodium, des carboxylates tels que l'acétate de rhodium, l'acétylacétonate de rhodium, des sels complexes de rhodium-amine, des complexes organiques de rhodium tels que le trichlorotrispyridine-rhodium, l'hydridocarbonyltris-(triphénylphosphine)rhodium, le chlorotris(triphénylphosphine)-rhodium, le chlorocarbonylbis(triphénylphosphine)rhodium et des complexes tels que le tétrarhodium dodécacarbonyle. Bien que la quantité de rhodium ne soit pas strictement délimitée, le rhodium est utilisé en une gamme de concentration de 0,1 à 50 mmoles/l, de préférence de 10 à 30 mmoles/l, dans la solution de réaction.

Des composés halogénés ordinairement utilisés

dans ce domaine, en particulier des composés d'iode, sont utilisés dans le procédé de l'invention ; typiquement l'iodure de méthyle est le plus utilisé. Bien que la quantité d'iodure de méthyle ne soit pas strictement délimitée, l'iodure de méthyle est utilisé en une concentration de 0,5 à 10 moles/l, de préférence de 1 à 5 moles/l, dans le liquide de réaction.

Des accélérateurs à l'aluminium peuvent être ajoutés soit sous forme d'aluminium métallique, soit sous forme de composés d'aluminium. On utilise par exemple les composés d'aluminium suivants : des sels d'aluminium d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide laurique et l'acide stéarique, des alcoolats d'aluminium ayant des groupes alcoxy, tels que des groupes méthoxy, éthoxy et isopropoxy, des halogénures d'aluminium ayant des atomes d'halogène tels que le chlore, le brome et l'iode, l'acétylacétonate d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Bien que l'aluminium métallique puisse être utilisé sous toute forme de solide, feuille, poudre finement divisée ou poudre, la forme pulvérulente est particulièrement préférable à manipuler. De plus, on peut également utiliser des alliages contenant de l'aluminium tels que des alliages d'aluminium avec du nickel, du cobalt, du cuivre et du fer. La quantité d'aluminium est de l'ordre de 1 à 1000 fois, de préférence de 1 à 100 fois, en particulier de 5 à 50 fois, celle du rhodium utilisé, selon un rapport atomique. Pour obtenir un effet suffisant, on utilise normalement plus de 0,1 mole/l, en particulier de l'ordre de 0,2 à 0,5 mole/l, dans le liquide de réaction.

Dans le procédé de l'invention, le catalyseur et l'accélérateur peuvent être recyclés pour utilisation, étant donné que le catalyseur au rhodium est traité avec de l'hydrogène. Le traitement par l'hydrogène du catalyseur au rhodium, tel que décrit ci-dessus, peut être effectué avec de l'hydrogène naissant engendré lorsque de l'aluminium métallique est ajouté et s'est dissous, ou bien il peut être effectué

en amenant la solution contenant le catalyseur en contact avec de l'hydrogène moléculaire.

La quantité d'hydrogène à utiliser dans la carbonylation et le traitement à l'hydrogène, simultanés, est de préférence comprise entre 1 et 30% (Vol) dans le mélange avec du mono-oxyde de carbone. Bien que cette concentration puisse être supérieure à 30%(Vol)celà n'est pas préférable en raison de la forte augmentation dans les quantités de sous-produits tels que le diacétate d'éthylidène et le méthane. Du point de vue de la vitesse de carbonylation et des quantités de sous-produits, il est particulièrement préférable d'ajouter de l'hydrogène en une gamme de concentration de 5 à 20% (Vol). Le traitement à l'hydrogène peut être effectué indépendamment avant la carbonylation, auquel cas la restriction quant au choix des conditions est faible.

Comme autres constituants du système accélérant la réaction dans le procédé de l'invention, on citera les acides carboxyliques. L'acide acétique est le plus commun, mais on peut également utiliser des acides carboxyliques aliphatiques ayant de 1 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide propionique ou l'acide butyrique, des acides carboxyliques alicycliques, ou des acides carboxyliques aromatiques.

Des acides carboxyliques tels que l'acide acétique sont normalement ajoutés tels que à la solution de réaction, mais tout matériau convertible en des acides carboxyliques dans le système de réaction peut également être utilisé. Comme exemple typique, dans la préparation simultanée de l'anhydride acétique et de l'acide acétique par carbonylation d'un mélange d'acétate de méthyle et de méthanol comme matériaux de départ, aucun acide n'a besoin d'être ajouté en particulier. La quantité d'acides carboxyliques présente dans le liquide de réaction est normalement supérieure à 0,2 mole/l, de préférence supérieure à 1 mole/l, avantageusement supérieure à 2 moles/l. La quantité d'acides carboxyliques peut dépasser la moitié du volume du liquide de réaction, mais elle doit rester inférieure à 80 % du liquide de réac-

tion, car une quantité trop importante conduit à des inconvénients tels que la diminution de la concentration des réactifs.

Dans le procédé de l'invention, les matériaux de départ à carbonyler sont des composés O-méthylés capable de donner de l'iodure de méthyle dans le système de réaction ci-dessus et les produits sont les composés O-acétylés correspondants. Typiquement, on peut mentionner la préparation d'anhydride acétique par la carbonylation de l'acétate de méthyle. Même l'éther diméthylique peut être converti en l'anhydride acétique par carbonylation.

Le procédé de l'invention peut être appliqué à la préparation d'acide acétique par carbonylation de méthanol, mais la réaction a lieu à une vitesse suffisamment grande en ajoutant de l'eau au système de réaction, même sans avoir recours au procédé de l'invention, lorsqu'on désire ne préparer que de l'acide acétique. Cependant, dans la préparation de produits carbonylés dans des conditions pratiquement anhydres comme dans un cas où on prépare simultanément de l'anhydride acétique et de l'acide acétique par carbonylation d'un mélange d'acétate de méthyle et de méthanol comme matériaux de départ, le procédé de l'invention est également utilisable pour la carbonylation du méthanol.

De plus, le procédé de l'invention peut également être appliqué à la carbonylation de carboxylates de méthyle, tel que la carbonylation de propionate de méthyle pour préparer un anhydride propionique-acétique mixte (qui forme de l'anhydride propionique et de l'anhydride acétique par dismutation).

La température et la pression de réaction auxquelles peut être effectué le procédé de l'invention, peuvent être définies de manière appropriée en se reportant aux techniques classiques. La température de réaction est normalement comprise entre 130 et 250° C, de préférence entre 150 et 200° C, et la pression manométrique du mono-oxyde de carbone pendant la réaction est comprise entre 98×10^3 et 98×10^5 Pa, de préférence entre 490×10^3 et 98×10^5 Pa

et avantageusement entre 1960 x 10^3 et 7840 x 10^3 Pa.

Les modes de mise en oeuvre suivants pour expliquer le procédé de l'invention sont effectués dans un autoclave et la pression est indiquée par la pression initialement appliquée. Mais, il est naturellement possible d'effectuer le procédé de l'invention en continu, en utilisant les techniques bien connues dans ce domaine.

La quantité résiduelle d'acétate de méthyle et la quantité d'anhydride acétique formé dans le liquide de réaction après la fin de la réaction sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acétate de méthyle et le rendement en anhydride acétique sont calculés selon les équations suivantes :

$$\text{conversion de l'acétate de méthyle (\%)} = \frac{\text{quantité d'acétate de méthyle chargée (mole)} - \text{quantité résiduelle d'acétate de méthyle après la fin de la réaction (mole)}}{\text{quantité d'acétate de méthyle chargée (mole)}} \times 100$$

$$\text{rendement en anhydride acétique (\%)} = \frac{\text{rendement en anhydride acétique (mole)}}{\text{quantité d'acétate de méthyle chargée (mole)}} \times 100$$

La vitesse de réaction est calculée à partir de la chute de pression à partir du début de la réaction, au cours du temps, en déterminant la vitesse de consommation du mono-oxyde de carbone à partir des résultats relatifs à la chute de pression.

Exemple 1

Dans un autoclave en Hastelloy de 300 ml, on charge 0,163 g de $RhCl_3 . 3H_2O$, 14,2 g d'iodure de méthyle, 0,2 g de poudre d'aluminium, 10,2 g d'acide acétique et 29,1 g d'acétate de méthyle. On remplace l'air dans l'autoclave par du mono-oxyde de carbone et la pression manométrique est élevée à 3920 x 10^3 Pa avec du mono-oxyde de carbone. On chauffe l'autoclave à 175° C, lorsque la réaction a dé-

buté et on poursuit pendant 60 minutes après avoir observé l'absorption de gaz. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit l'autoclave, on relâche la pression résiduelle et on recueille le liquide de réaction pour l'analyser par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont les suivants : conversion de l'acétate de méthyle, 88,7 % ; rendement en anhydride acétique, 348,3 mmoles ; vitesse de réaction, 569,1 moles/mole de Rh par heure.

Exemple 2 (comparatif)

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on n'ajoute pas d'aliminium. On n'observe aucune absorption de gaz, même après un chauffage prolongé à 175° C et l'analyse du liquide après la fin de la réaction montre également qu'il n'y a aucune formation d'anhydride acétique.

Exemple 3 (comparatif)

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on modifie la quantité d'acétate de méthyle chargée (38,5 g) et qu'on n'ajoute pas d'acide acétique. Les résultats sont les suivants : conversion de l'acétate de méthyle, 51,4 % ; rendement en anhydride acétique, 267,3 mmoles ; vitesse de réaction, 431 moles/mole de Rh par heure.

Exemple 4

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 10,1 g d'acide propionique au lieu d'acide acétique, Les résultats sont les suivants : conversion de l'acétate de méthyle, 88,6 % ; rendement en anhydride acétique, 272,6 mmoles ; rendement en anhydride propionique, 69,0 mmoles. La vitesse de réaction calculée à partir de l'absorption de gaz est de 527 moles/mole de Rh par heure.

Exemple 5

A un mélange de $RhCl_3 . 3H_2O$ (1,29 atome mg de Rh), 4,9 ml (environ 12 g) d'iodure de méthyle, 40 ml d'acétate de méthyle et 24 ml d'acide acétique, on ajoute 0,6 g de poudre d'aluminium et on laisse réagir le mélange à 170° C pendant 60 minutes sous une pression de mono-oxyde de carbone (pression manométrique d'alimentation de 4900 x 10^3 Pa). L'analyse du liquide de réaction (75 ml) indique la formation de 410,4 mmoles d'anhydride acétique et la diminution de la quantité d'acétate de méthyle de 510,5 mmoles (charge initiale) à 100,2 mmoles. Le rendement en anhydride acétique par rapport à l'acétate de méthyle chargé est de 80,4 % et on n'observe pas de formation d'iodure d'acétyle dans le liquide de réaction. La vitesse de réaction calculée à partir de l'absorption de gaz est de 7,69 moles/l par heure.

Exemples 6 à 10

On effectue les réactions selon le procédé décrit dans l'exemple 5, si ce n'est qu'on fait varier les quantités d'acétate de méthyle (A. M.) et d'acide acétique. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1. L'exemple 10 est un exemple comparatif, il n'y a pas d'addition d'acide acétique.

Tableau 1

Exemple n°	AM (ml)	Acide acétique (ml)	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
6	24	40	7,11	79,6	100
7	32	32	7,97	87,2	100
5	40	24	7,69	80,4	100
8	48	16	5,55	67,9	100
9	56	8	4,90	49,7	94,7
10	64	0	3,34	19,3	80,3

Exemple 11

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 5, si ce n'est qu'on utilisé $Rh_4(CO)_{12}$ (1,29 mg atome de Rh) comme catalyseur de rhodium et on double le volume d'iodure de méthyle (9,8 ml). Le rendement en anhydride acétique dans le liquide de réaction (81 ml) est de 459,4 mmoles et on observe en outre 5,5 mmoles d'iodure d'acétyle. Vitesse de réaction, 11,52 mole/l par heure ; conversion de l'acétate de méthyle 91,3 % ; sélectivité de l'acétate de méthyle vis-à-vis de l'anhydride acétique, 97,4 % (rendement 88,9 %).

Exemples 12 à 17

On effectue les réactions selon le procédé décrit dans l'exemple 11, si ce n'est qu'on double la quantité d'iodure de méthyle (9,8 ml) et qu'on fait varier les quantités d'acétate de méthyle (AM) et d'acide acétique. Dans l'exemple 12, on utilise $Rh_4(CO)_{12}$ (1,29 atome mg de Rh). L'exemple 17 est un exemple comparatif dans lequel on n'a pas ajouté d'acide acétique.
Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Exemple	AM (ml)	Acide acétique (ml)	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
12	24	40	6,94	87,3	100
13	24	40	7,24	94,3	98,5
14	32	32	11,10	93,6	100
11	40	24	11,52	88,9	97,4
15	48	16	10,60	89,1	100
16	56	8	6,48	71,5	97,2
17	64	0	4,93	47,4	84,2

Exemple 18

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 12, si ce n'est qu'on diminue la quantité du catalyseur de $Rh_4(CO)_{12}$ (0,59 atome mg de Rh). La vitesse de réaction est 5,2 moles/l par heure. La vitesse de réaction par quantité unitaire de catalyseur de rhodium est plus grande que celle de l'exemple 12. Le rendement en anhydride acétique est de 84,0 %.

Exemple 19

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise $Rh_4(CO)_{12}$ (0,115 g) au lieu de $RhCl_3 . 3H_2O$. Les résultats sont les suivants : conversion de l'acétate de méthyle 84,4 % ; rendement en anhydride acétique 337,22 mmoles ; vitesse de réaction 546 moles/mole de Rh par heure.

Exemple 20

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute 0,4 g d'un alliage Ni-Al (teneur en Al, 50 % en poids) au lieu de la poudre d'aluminium. Les résultats sont les suivants : conversion de l'acétate de méthyle, 40,2 % ; rendement en anhydride acétique, 142,0 mmoles ; vitesse de réaction 227 moles/mole de Rh par heure.

Exemple 21

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise un mélange (37,9 g) 78:22 (% en poids) d'acétate de méthyle/méthanol comme matériau à carbonyler et qu'on n'ajoute pas d'acide acétique, le temps de réaction est alors de 90 minutes. Les résultats sont les suivants : conversion du méthanol 100 % ; conversion de l'acétate de méthyle 61,1 % ; rendement en acide acétique, 267,0 mmoles ; rendement en anhydride acétique 244,4 mmoles.

Exemples 22 à 26

A un mélange de $RhCl_3 . 3H_2O$ (1,29 atome mg de Rh), 4,9 ml d'iodure de méthyle (environ 12 g), 32 ml d'acétate de méthyle et 32 ml d'acide acétique, on ajoute diverses quantités de poudre d'aluminium et on laisse le mélange réagir sous une pression manométrique de monoxyde de carbone à la charge de 4900×10^3 Pa à 170° C pendant 60 minutes. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3. Comme on peut le voir d'après le tableau, la vitesse de réaction (mole/l par heure), calculée par l'absorption de gaz au début de la réaction, augmente même lorsqu'on ajoute 0,1 g de poudre d'aluminium, et encore de manière plus importante lorsqu'on ajoute de 0,4 à 0,6 g (environ 0,2 à 0,3 mole/l) d'aluminium, et le rendement en anhydride acétique déterminé par l'analyse du liquide de réaction augmente de même.

Tableau 3

Exemple n°	Aluminium (g)	Vitesse de réaction (mole/l par h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
22	0	1,13	10,5	59,3
23	0,1	3,01	27,5	94,7
24	0,4	6,85	76,2	100
27	0,6	7,97	87,2	100
25	0,9	7,76	87,3	98,1
26	1,2	9,10	89,0	98,8

Exemples 27 à 30

Dans le cas où on utilise une quantité double d'iodure de méthyle, l'influence de l'addition d'aluminium sur les résultats est étudiée de la même manière que dans le Tableau 3. Les conditions sont les mêmes que celles décrites dans le Tableau 3, sauf mention différente. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 4. Les résultats du Tableau 4 montrent les mêmes effets que ceux du Tableau 3.

Tableau 4

Exemple n°	Aluminium (g)	Vitesse de réaction (mole/l par h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
27	0,3	7,52	77,5	100
14	0,6	11,1	93,6	100
28	0,9	12,0	91,0	98,2
29	1,2	12,9	87,7	97,4
30	1,5	12,1	83,7	100

Exemples 31 à 36

On détermine l'influence de l'utilisation simultanée d'aluminium avec de la tributylphosphine qui accélère la réaction en l'absence d'aluminium, sur la réaction de l'invention. On ajoute la tributylphosphine sous la forme de $Bu_3P^+CH_3.I$ (7,3 g) et on effectue les réactions dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Tableau 3, sauf mention différente. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 5. Comme il ressort du Tableau 5, la tributylphosphine réduit plutôt l'effet d'accélération de l'invention.

Tableau 5

Exemple n°	Iodure de méthyle	Aluminium (g)	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
31	4,9	0	1,54	30,2	100
32	"	0,6	4,55	85,5	100
33	"	1,2	4,80	84,0	100

Exemple n°	Iodure de méthyle	Aluminium (g)	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
34	9,8	0,6	6,10	89,0	100
35	"	1,2	8,42	85,5	94,4
36	"	1,5	8,53	81,5	90,0

Exemples 37 à 39

Les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 32, si ce n'est qu'on utilise diverses sortes d'alliages d'aluminium (0,3 g) (contenant tous 50 % en poids de Al) au lieu d'aluminium. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 6.

Tableau 6

Exemple	Alliage d'aluminium	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
37	Nickel de Raney (Kawaken K-2)	4,63	74,7	100
38	Cobalt de Raney (Kawaken # 1005	5,71	76,5	100
39	Cuivre de Raney (Kawaken # 100)	4,46	74,7	100

Exemple 40

Dans un autoclave de 300 ml en Hastelloy B, on charge 1,29 mmole de $RhCl_3 . 3H_2O$, 22 mmoles d'acétate d'aluminium, 4,9 ml d'iodure de méthyle, 32 ml d'acétate de méthyle et 32 ml d'acide acétique. On remplace l'air dans l'autoclave par du mono-oxyde de carbone, et on augmente la pression manométrique jusqu'à 3920×10^3 Pa avec du mono-oxyde de carbone, puis jusqu'à 4410×10^3 Pa par addition d'hydrogène (490×10^3 Pa). On chauffe l'autoclave à 170° C, on laisse le mélange réagir pendant 1 heure à cette température et on refroidit lorsque la réaction est terminée. On relache la pression résiduelle et on recueille le liquide qu'on analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 7.

Tableau 7

Exemple N°	CO/H_2 (10^3 Pa manom.)	Vitesse de réaction (mole/l.h)	Conversion de l'acétate de méthyle (%)	Rendement en anhydride acétique (%)
40	3920/490	7,3	80,1	74,6
41 Comparatif	3920/0	2,4	52,0	47,8
42	3920/98	4,0	75,5	75,1
43	3920/980	5,7	80,5	74,6
44 Comparatif	3920/490	1,54	17,9	14,7
45	3920/588	7,1	78,4	76,2
46 Comparatif	3920/0	0,26	4,7	4,5
47	3920/98	4,1	59,0	58,9
48	3920/196	5,6	76,6	73,8
49	3920/294	5,8	79,8	77,9
50	4900/294	6,0	82,0	81,3
51	3920/392	6,3	77,3	76,1
52	3430/490	5,37	81,8	74,7
53 Comparatif	3920/0	0	0	0
54	3920/490	5,81	81,4	81,2
55 Comparatif	3920/490	2,7	36,6	34,6
56	3920/0	7,56	92,7	87,5

Dans les exemples suivants, on effectue les réactions selon le procédé décrit dans l'exemple 40, sauf mention différente. Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 7.

Exemple 41 (comparatif)

Pas d'addition d'hydrogène.

Exemples 42 et 43

Les pressions manométriques d'hydrogène sont respectivement de 98 x 10^3 Pa et de 98 x 10^4 Pa.

Exemple 44 (comparatif)

Pas d'addition d'acétate.

Exemple 45

On utilise comme composé de rhodium le même nombre de moles d'iodure de rhodium que celui de $RhCl_3 . 3H_2O$. La pression manométrique d'hydrogène est de 588×10^3 Pa.

Exemple 46 (comparatif)

Les conditions de réaction sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple 45, si ce n'est qu'on n'ajoute pas d'hydrogène.

Exemples 47 à 51

On utilise de l'iodure de rhodium et les pressions de mono-oxyde de carbone et d'hydrogène sont variables.

Exemple 52

Dans un autoclave de 405 ml, on charge 0,93 mmole de $RhCl_3 . 3H_2O$, 22 mmoles de AlI_3, 4,5 ml d'iodure de méthyle, 30 ml d'acétate de méthyle et 30 ml d'acide acétique et on élève la pression à 3430×10^3 Pa au manomètre avec du mono-oxyde de carbone, puis à 3920×10^3 Pa (au manomètre) en ajoutant de l'hydrogène (490×10^3 Pa). On laisse le mélange réagir à 175° C pendant 1 heure.

Exemple 53 (comparatif)

On élève la pression à 3920×10^3 Pa (au manomètre) avec uniquement du mono-oxyde de carbone sans ajouter d'hydrogène. On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 52.

Exemple 54

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 52, si ce n'est qu'on utilise de l'isopropoxyde d'aluminium (22 moles) au lieu d'iodure d'aluminium.

Exemple 55 (comparatif)

On effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 40 si ce n'est qu'on utilise 32 ml d'anhydride acétique au lieu de 32 ml d'acide acétique.

Exemple 56

Dans un autoclave de 300 ml en Hastelloy B, on charge 1,29 mmole d'iodure de rhodium, 22 mmoles d'acétate d'aluminium, et 32 ml d'acide acétique. On remplace l'air dans l'autoclave par du mono-oxyde de carbone et on élève la pression manométrique à 196 x 10^3 Pa avec du mono-oxyde de carbone, puis à 980 x 10^3 Pa avec de l'hydrogène (784 x 10^3 Pa). On chauffe l'autoclave à 130° C et on traite le catalyseur au rhodium avec de l'hydrogène, à cette température pendant 1 heure. Lorsque l'autoclave est refroidi, on analyse le gaz et on observe qu'il n'y a pas formation de méthane. Le liquide catalytique après le traitement avec de l'hydrogène est homogène. On décharge le gaz résiduel, on élimine l'hydrogène en remplaçant le gaz dans l'autoclave par du mono-oxyde de carbone, puis on charge 32 ml d'acétate de méthyle et 4,9 ml d'iodure de méthyle. On élève la pression manométrique à 3920 x 10^3 Pa avec du mono-oxyde de carbone et on laisse le mélange réagir à 170° C pendant 1 heure. La conversion de l'acétate de méthyle, le rendement en anhydride acétique et la vitesse de réaction sont tous élevés et il n'y a pas formation de diacétate d'éthylidène. Dans l'exemple 46 (comparatif), on effectue la réaction selon le procédé décrit dans l'exemple 56 en utilisant un catalyseur au rhodium non-traité avec de l'hydrogène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de composés O-acétylés par carbonylation de composés O-méthylés en chauffant ces derniers entre 130 et 250° C avec du mono-oxyde de carbone d'une pression manométrique partielle de 98×10^3 à 98×10^5 Pa en présence de catalyseurs au rhodium et de composés d'iode, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction dans une solution de réaction contenant des acides carboxyliques en présence d'un accélérateur à l'aluminium et d'un catalyseur au rhodium traité avec de l'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé O-méthylé est l'acétate de méthyle.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé O-méthylé est un mélange d'acétate de méthyle et de méthanol.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur au rhodium avec de l'hydrogène engendré par l'addition d'aluminium métallique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur au rhodium traité avec de l'hydrogène coexistant avec du mono-oxyde de carbone dans le réacteur.