

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21068

(54)

Procédé de préparation des anhydrides d'acides carboxyliques par carbonylation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 53/12; B 01 J 31/34; C 07 C 51/56.

(22)

Date de dépôt..... 1^{er} octobre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 2 octobre 1979, n° 81.304.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.

(71)

Déposant : Société dite : HALCON RESEARCH AND DEVELOPMENT CORP, résidant aux
EUA.

(72)

Invention de : Joseph Pugach.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Mauivault,
49, rue de Provence, 75009 Paris.

La présente invention concerne la préparation des anhydrides d'acides carboxyliques, en particulier d'acides monocarboxyliques, et plus spécialement celle des anhydrides d'acides alcanoniques inférieurs, comme l'anhydride acétique, par carbonylation.

L'anhydride acétique est un produit chimique industriel bien connu depuis de nombreuses années et de grandes quantités sont utilisées pour la fabrication de l'acétate de cellulose. Il est habituellement produit, à l'échelle industrielle, par réaction du cétène et de l'acide acétique. On sait aussi que l'anhydride acétique peut être produit par décomposition du diacétate d'éthylidène, de même que par oxydation de l'acétaldéhyde, par exemple. Chacun de ces procédés "usuels" présente des inconvénients bien connus et l'on continue à rechercher un procédé perfectionné pour la production d'anhydride acétique. On a déjà proposé de produire les anhydrides par action de l'oxyde de carbone sur diverses substances réactionnelles (carbonylation), par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 729 561, n° 2 730 546 et n° 2 789 137. Cependant, ces propositions antérieures, qui impliquent des réactions de carbonylation, nécessitent l'utilisation de pressions très élevées. On a aussi proposé de préparer l'acide acétique par carbonylation à faible pression. Par exemple, le brevet français n° 1 573 130 décrit la carbonylation du méthanol et de mélanges de méthanol avec l'acétate de méthyle en présence de composés d'iridium, de platine, de palladium, d'osmium et de ruthénium et en présence de brome ou d'iode à des pressions plus modérées que celles envisagées dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique précités. D'une manière analogue, le brevet sud-africain n° 68/2 174 décrit la production d'acide acétique à partir des mêmes substances réactionnelles en utilisant du rhodium avec du brome ou de l'iode. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 689 533 et N° 3 717 670 décrivent un procédé en phase vapeur, pour la production de l'acide acétique, ce procédé utilisant divers catalyseurs comprenant

du rhodium dispersé sur un support.

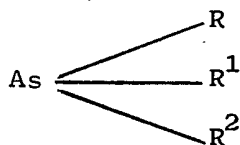
Plus récemment, le brevet belge n° 819 455 a fait état de la carbonylation de certains esters et/ou éthers pour obtenir des anhydrides d'acides carboxyliques, en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII de la Classification Périodique des Eléments, en présence de brome ou d'iode et éventuellement en présence d'activateurs ou promoteurs comprenant au moins un métal constitué par un élément ayant un poids atomique supérieur à 5 et choisi parmi les groupes IA, IIA, IIIA, IVB et VIB, un métal non noble du groupe VIII ou un métal du groupe des lanthanides ou du groupe des actinides, ou bien un de leurs composés. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 927 078 concerne la préparation de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle ou de l'éther diméthylique en présence d'un composé de métal noble du groupe VIII et en présence d'un activateur à base d'iodure ou de bromure, cette préparation étant caractérisée par l'incorporation d'un donneur de protons dans le système réactionnel. Ce brevet fait aussi état de l'utilisation éventuelle d'acides de Lewis. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 046 807 décrit aussi la carbonylation de l'acétate de méthyle pour produire l'anhydride acétique en utilisant des iodures et des catalyseurs constitués par des composés de métaux nobles et fait état de la mise en oeuvre de triphénylphosphine en tant qu'activateur utilisé seul ou en combinaison avec l'acétate de cobalt.

On a tout récemment décrit, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 115 444, un procédé perfectionné pour préparer les anhydrides d'acides carboxyliques, y compris l'anhydride acétique, selon lequel des esters et/ou des éthers spécifiques sont carbonylés en présence de métaux nobles du groupe VIII ou de leurs composés dans un système contenant un iodure ou un bromure et en présence d'un activateur constitué par au moins un métal des groupes IVB, VB et VIB ou par un métal non noble du groupe VIII ou bien par un de leurs composés, en

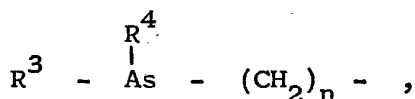
combinaison avec un composé organique de l'azote ou du phosphore dans lequel l'azote ou le phosphore est trivalent.

L'invention a pour objet un procédé plus perfectionné pour la fabrication des anhydrides d'acides carboxyliques, en particulier des anhydrides d'acides alcanoniques inférieurs, comme l'anhydride acétique, et en particulier, d'apporter un perfectionnement au procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 115 444 précité.

Conformément à l'invention, on procède à la carbonylation, dans des conditions pratiquement anhydres, d'un ester carboxylique et/ou d'un éther hydrocarbylique, en présence d'un catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII, en présence d'un halogénure constitué par un iodure ou un bromure et en présence d'activateurs comprenant au moins un métal du groupe VIB ou un de ses composés, en combinaison avec une arsine de formule :



dans laquelle R et R¹ sont des groupes aryle monocycliques ou des groupes alkyle et R² est le radical :



un groupe aryle monocyclique ou un groupe alkyle, et dans laquelle R³ et R⁴ représentent chacun un groupe aryle monocyclique ou un groupe alkyle, à condition qu'au moins l'un des groupes R, R¹ et R² soit un groupe aryle monocyclique, n étant zéro ou un nombre allant de 1 à 20. Les groupes alkyle de la formule précitée sont de préférence des groupes alkyle inférieur de 1 à 8 atomes de carbone, comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, en particulier de 1 à 4 atomes de carbone, mais ils peuvent contenir jusqu'à 20 atomes de carbone. D'une manière similaire, le groupe aryle

est de préférence un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle contenant un ou plusieurs atomes de carbone, par exemple jusqu'à 6 atomes de carbone, comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle et hexyle.

- 5 Les groupes phényle peuvent être aussi substitués par d'autres substituants non réactifs comme les groupes halogène, par exemple le chlore, ou le groupe cyano, etc. Des exemples caractéristiques des arsines utilisées dans le procédé de l'invention comprennent la triphénylarsine, la tri-p-tolyl-
10 arsine, la diméthylphénylarsine, la méthyl-diphénylarsine, la méthylditolylarsine, la diméthylchlorophénylarsine, la diméthylcyanophénylarsine, le bis-(diphénylarsino)méthane, le bis-(diphénylarsino)éthane, le bis-(diphénylarsino)propane, le bis-(diphénylarsino)butane, la tétraphényl bi-arsine et
15 analogues. Les arsines les plus appréciées sont les alkyl-diarylarsines, en particulier la méthyldiphénylarsine.

On a trouvé que ce système catalyseur-activateur composite permet, d'une manière surprenante, l'obtention de vitesses de réaction accrues. Il s'est avéré que la vitesse de
20 réaction et la concentration en produit, par unité de temps, obtenues à partir de ce système étaient, d'une manière inattendue, exceptionnellement élevées. Le brevet belge N° 839 321 décrit un procédé pour la préparation du diacétate d'éthylidène par réaction de l'oxyde de carbone et de l'hydro-
25 gène sur l'acétate de méthyle ou l'éther diméthylique en utilisant un catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII, en présence d'un bromure ou iodure et en présence d'un activateur qui peut être une phosphine, une arsine ou une stibine. Dans certains cas, l'anhydride acétique est obtenu en tant que
30 sous-produit. Conformément à la présente invention, il a cependant été trouvé que des arsines d'un type particulier, c'est-à-dire celles répondant à la formule donnée plus haut, présentent des caractéristiques remarquables, que ne présentent pas les autres arsines, ainsi que les phosphines et les stibines,
35 nes, en particulier en ce qui concerne l'activité exprimée en

termes de vitesse réactionnelle.

Conformément au procédé selon l'invention, on fait réagir l'oxyde de carbone avec un ester constitué par un carboxylate, en particulier un alcanolate d'alkyle inférieur, 5 ou avec un éther hydrocarbylique, tel qu'un éther d'alkyle inférieur, pour obtenir un anhydride carboxylique, tel qu'un anhydride alcanolique inférieur, la carbonylation s'effectuant en présence d'un iodure ou d'un bromure, par exemple un halogénure d'hydrocarbyle, en particulier un halogénure 10 d'alkyle inférieur, qui est un iodure ou un bromure, comme l'iodure de méthyle. Ainsi, par exemple, l'anhydride acétique peut être efficacement préparé, d'une manière typique, en soumettant l'acétate de méthyle ou l'éther diméthylque à une carbonylation en présence d'iodure de méthyle. Dans 15 tous les cas, la carbonylation est effectuée dans des conditions pratiquement anhydres en présence du système catalyseur-activateur composite décrit plus haut. Comme indiqué précédemment, on peut aussi carbonyler, si on le désire, un mélange ester-éther.

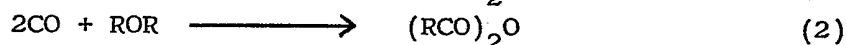
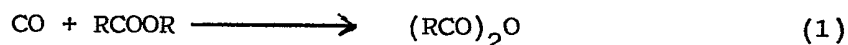
20 Il est bien entendu que l'halogénure d'hydrocarbyle peut être formé in situ et que l'halogénure peut ainsi être fourni au système non seulement à l'état d'halogénure d'hydrocarbyle, mais aussi que l'halogène peut également être amené sous la forme d'un autre halogénure organique ou sous la forme 25 d'un halogénohydrate ou autre halogénure minéral, par exemple un sel, comme un sel de métal alcalin ou d'un autre métal, ou même sous forme d'iode ou brome élémentaire. Après réaction, les constituants organiques du mélange réactionnel sont facilement séparés les uns des autres, par exemple par 30 distillation fractionnée.

D'une manière analogue, on peut produire d'autres anhydrides alcanoliques inférieurs, par exemple des anhydrides d'acides alcanoliques inférieurs comme l'anhydride propionique, les anhydrides butyriques et les anhydrides valériques, par 35 carbonylation de l'alcanolate d'alkyle inférieur ou de l'éther

alkylique inférieur correspondant. D'une manière similaire, d'autres anhydrides d'acides carboxyliques, par exemple les anhydrides d'autres acides alcanoniques, tels que ceux contenant jusqu'à 12 atomes de carbone, par exemple les anhydrides capriques, les anhydrides capryliques et les anhydrides lauriques, et des anhydrides supérieurs analogues, sont produits par carbonylation de l'ester d'alkyle correspondant, par exemple des alcanates d'alkyle contenant jusqu'à 11 atomes de carbone dans le groupe alkyle et jusqu'à 12 atomes de carbone dans le groupe carboxyle ou des esters d'aryle, ou bien de l'éther correspondant, comme le caprylate d'heptyle, le décanoate de nonyle, le laurate d'undécyle, le benzoate de phényle, l'éther heptylique, l'éther nonylique, l'éther dibenzyle et analogues.

On préfère que les substances réactionnelles soient choisies de telle sorte que l'anhydride résultant soit un anhydride symétrique, c'est-à-dire un anhydride présentant deux groupes acyle identiques, en d'autres termes que le groupe R soit le même dans les équations (1) et (2) ci-après, mais il est également conforme à l'invention de produire des anhydrides asymétriques ou mixtes, ce qui peut être facilement obtenu en utilisant différentes combinaisons de substances réactionnelles, par exemple en utilisant des composés présentant des groupes R différents dans les réactions précitées, comme il est évident pour l'homme de l'art.

Les réactions précédemment décrites peuvent s'écrire comme suit :



où R est un radical hydrocarbyle de 1 à 11 atomes de carbone, qui peut être saturé, par exemple par un groupe alkyle, ou un radical aryle monocyclique, par exemple un groupe phényle, ou un radical aralkyle, par exemple un groupe benzyle. De préférence, R est un groupe alkyle inférieur, c'est-à-dire un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, comme le groupe méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, sec-butyle

ou t-butyle.

Le radical hydrocarbyle peut être substitué par des substituants qui sont inertes dans les milieux réactionnels de l'invention.

5 L'halogénure d'alkyle, qui est plus volatil, et tout éther ou ester n'ayant pas réagi, qui sont présents dans le mélange réactionnel final peuvent être facilement extraits, par exemple par distillation, en vue de leur recyclage, de telle sorte que le produit final soit pratiquement constitué
10 exclusivement de l'anhydride carboxylique désiré. Dans le cas préféré d'une réaction en phase liquide, les composés organiques sont facilement séparés des constituants contenant le métal, par exemple par distillation. La réaction est avantageusement effectuée dans une zone réactionnelle dans
15 laquelle on amène l'oxyde de carbone, l'ester ou éther, l'halogénure et le catalyseur à base de métal noble, ainsi que les activateurs. Les réactions décrites ci-dessus ne produisent pas d'eau et des conditions anhydres ou pratiquement anhydres sont mises en oeuvre.

20 Le procédé de l'invention peut s'effectuer dans une grande plage de températures, par exemple de 25°C à 350°C, mais des températures de 100°C à 250°C sont de préférence utilisées, les températures les plus avantageuses allant généralement de 125°C à 225°C. On peut utiliser des températures inférieures à celles qui viennent d'être mentionnées,
25 mais on tend alors à réduire les vitesses réactionnelles; des températures plus élevées peuvent être aussi utilisées, mais elles n'entraînent pas d'avantages particuliers. La durée de réaction dépend essentiellement de la température
30 utilisée. La réaction est effectuée à une pression supérieure à la pression atmosphérique, mais des pressions très élevées, nécessitant un appareillage spécial pour hautes pressions ne sont pas nécessaires. En général, la réaction est efficacement effectuée en utilisant une pression partielle d'oxyde
35 de carbone de préférence comprise entre 0,105 et 7 MPa, et

mieux encore entre 0,21 et 4,9 MPa, quoique des pressions partielles d'oxyde de carbone de 0,007 à 70 MPa puissent être aussi utilisées. En maintenant la pression partielle d'oxyde de carbone aux valeurs indiquées, des quantités

5 convenables de cette substance réactionnelle sont toujours présentes. La pression totale est de préférence celle requise pour maintenir la phase liquide et, dans ce cas, la réaction peut être avantageusement effectuée dans un autoclave ou

10 appareil similaire. De préférence, le produit de la réaction est introduit dans une zone de distillation, qui peut être une colonne de distillation fractionnée ou une série de

telles colonnes, pour séparer l'halogénure d'hydrocarbyle et l'ester ou éther, l'activateur organique à l'état libre et l'anhydride recherché. Les points d'ébullition de ces

15 différents composés sont suffisamment différents les uns des autres pour que leur séparation par une distillation classique ne présente pas de problèmes particuliers. D'une

manière analogue, les constituants organiques à point d'ébullition élevé peuvent être facilement isolés, par distillation,

20 du catalyseur à base de métal noble, de l'activateur contenant le métal et de tout activateur organique pouvant être sous la forme d'un complexe relativement non volatil. L'halogénure d'hydrocarbyle et le catalyseur à base de métal

noble, ainsi que les activateurs, peuvent être ensuite

25 combinés avec des nouvelles quantités d'ester ou éther et d'oxyde de carbone et mis en réaction pour produire des quantités additionnelles d'anhydride.

Le rapport de l'ester ou éther à l'halogénure, dans le système réactionnel, peut varier dans une grande plage.

30 On utilise avantageusement 0,1 à 1000 moles d'ester ou d'éther par mole d'halogénure, de préférence 1 à 30 moles par mole.

Le procédé est avantageusement mis en oeuvre en présence d'un solvant ou diluant, en particulier lorsque la

35 substance réactionnelle présente un point d'ébullition

relativement faible, comme dans le cas de l'éther diméthyl-
que. La présence d'un solvant ou diluant de point d'ébulli-
tion plus élevé, qui peut être l'anhydride préparé lui-même,
par exemple l'anhydride acétique dans le cas de l'éther
5 diméthylque, ou qui peut être l'ester correspondant, par
exemple l'acétate de méthyle, également dans le cas de
l'éther méthylque, permet de mettre en oeuvre une pression
totale plus modérée. Selon un autre mode de réalisation, le
solvant ou diluant peut être tout solvant organique qui est
10 inerte par rapport au milieu réactionnel et être notamment
choisi à cet effet parmi les hydrocarbures, par exemple
l'octane, le benzène, le toluène, ou les acides carboxyliques,
par exemple l'acide acétique et analogues. Lorsqu'on utilise
un acide carboxylique, celui-ci doit de préférence corres-
15 pondre à l'anhydride que l'on prépare. Comme il apparaîtra
à l'homme de l'art, le solvant ou diluant est avantageusement
choisi de telle sorte que son point d'ébullition soit suffisam-
ment différent de celui du produit recherché, au sein du mé-
lange réactionnel, pour qu'il puisse être facilement isolé.

20 Le catalyseur contenant le métal noble du groupe VIII,
c'est-à-dire l'iridium, l'osmium, le platine, le palladium,
le rhodium, et le ruthénium, peut être utilisé sous toute
forme convenable, c'est-à-dire à l'état de valence nulle ou
à une valence plus élevée quelconque. Par exemple, le cata-
25 lyseur à ajouter peut être le métal lui-même, sous forme
finement divisée ou il peut être un carbonate, oxyde, hydro-
xyde, bromure, iodure, chlorure, alcoolate inférieur (notam-
ment méthylate) ou phénate métallique ou un carboxylate métal-
lique dans lequel l'ion carboxylate provient d'un acide alca-
30 noïque de 1 à 20 atomes de carbone. D'une manière similaire,
on peut utiliser des complexes de métaux, par exemple les
métaux-carbonyle comme un iridium-carbonyle ou rhodium-
carbonyle, par exemple l'hexarhodium-hexadécacarbonyle, ou
à l'état d'autres complexes comme les halogénures de carbo-
35 nyle, par exemple le chlorure d'iridium-tricarbonyle

$\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ou le dimère rhodium-chlorodicarbonyle, ou les acétylacétonates, par exemple l'acétylacétonate de rhodium $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Les catalyseurs énumérés ci-dessus comprennent les complexes de métaux nobles du groupe VIII avec des activateurs organiques constitués par des ligands dérivant des activateurs que constituent les arsines décrites plus haut. Il est bien entendu que les composés et complexes précités sont donnés, à titre non limitatif, pour illustrer simplement des formes adéquates de catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII.

L'oxyde de carbone est de préférence utilisé sous forme pratiquement pure, tel qu'il est disponible industriellement, mais il peut cependant contenir, si on le désire, des diluants inertes comme le gaz carbonique, l'azote, le méthane et les gaz nobles. La présence de diluants inertes n'affecte pas la réaction de carbonylation, mais leur présence exige d'accroître la pression totale afin de maintenir la pression partielle de CO désirée. L'oxyde de carbone, comme les autres substances réactionnelles, doit cependant être pratiquement sec, c'est-à-dire ne pas contenir d'eau ou très peu. La présence de faibles quantités d'eau, comme celles que l'on peut rencontrer dans les substances réactionnelles commercialement disponibles est ainsi tout à fait acceptable. L'hydrogène, qui peut être présent en très faibles quantités, en tant qu'impureté, n'est pas gênant et peut même tendre à stabiliser le catalyseur.

Conformément à l'invention, l'activité des catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII qui ont été décrits plus haut est fortement améliorée, en particulier en ce qui concerne la vitesse de réaction et la concentration du produit recherché, ainsi que la stabilité du catalyseur et l'inhibition de corrosion, par l'usage simultané d'une combinaison à base d'activateur ou d'un système à base de coactivateur, contenant un constituant métallique qui est ou qui contient un métal du groupe VIB de la Classification

Périodique des éléments en association ou en combinaison avec une arylarsine ou une arsine mixte (alkyl-aryl-arsine) du type décrit plus haut. Le métal le plus apprécié est le chrome. Les activateurs peuvent être utilisés sous forme métallique

5 élémentaire, par exemple à l'état de métaux pulvérulents ou finement divisés ou sous forme de composés de divers types, tant organiques que minéraux, qui sont efficaces pour introduire le métal dans le système réactionnel. Ainsi, des composés caractéristiques utilisables comme constituants métalliques de l'activateur comprennent les oxydes, les hydro-

10 xydes, les halogénures, par exemple les bromures et les iodures, les oxyhalogénures, les hydrures, les alcoolates et analogues. Les composés métalliques organiques que l'on préfère tout particulièrement sont les sels des acides organiques monocarboxyliques, par exemple les alcanates tels

15 que les acétates, les butyrates, les décanoates, les laurates, les benzoates et analogues. D'autres composés comprennent les métaux alkyle et les composés carbonyle, de même que les chélates, les composés formant des associations et les sels d'énols. Des composés particulièrement appréciés sont les

20 composés carbonyle, les bromures et les iodures et les sels organiques, par exemple les sels de l'acide monocarboxylique correspondant à l'anhydride que l'on prépare. On peut utiliser, si on le désire, des mélanges d'activateurs. Le mécanisme exact de l'action de l'activateur ou la forme exacte

25 sous laquelle celui-ci agit n'est pas connu, mais on a constaté une courte période d'induction lorsque l'activateur est ajouté sous forme élémentaire, par exemple à l'état de métal finement divisé.

30 Les métaux utilisés peuvent contenir les impuretés normalement associées aux métaux ou composés métalliques disponibles dans le commerce et n'ont pas besoin d'être davantage purifiés. Ainsi, le métal ou composé métallique disponible dans le commerce est adéquatement utilisé en tant que catalyseur à base de métal noble du groupe VIII ou en tant

35

qu'activateur ou promoteur métallique.

Quoique l'on préfère que les activateurs constitués par des arsines soient ajoutés séparément au système catalytique, il est possible de les ajouter sous forme de complexes avec le métal noble du groupe VIII, par exemple sous forme de chlorotris-(triphénylarsine)rhodium, de chlorocarbonyl(triphénylarsine)rhodium, d'hydrocarbonyltris-(triphénylarsine)-rhodium, des composés méthyldiphénylarsine correspondants, de trichlorocarbonyl-bis-(triphénylarsine)rhodium, de trichlorocarbonyl-bis-(méthyldiphénylarsine)rhodium et analogues. On peut aussi utiliser simultanément des activateurs à l'état de complexes et des activateurs où l'arsine est libre. En d'autres termes, lorsqu'on utilise un complexe du métal noble du groupe VIII et de l'activateur du type arsine, on peut aussi ajouter, si on le désire, un activateur du type arsine à l'état libre.

La quantité de catalyseur à base de métal noble du groupe VIII n'est en aucune manière déterminante; elle ne constitue pas un facteur exerçant une influence sur les caractéristiques du procédé de l'invention et elle peut varier dans une grande plage. Comme il est bien connu de l'homme de l'art, la quantité de catalyseur utilisée est celle qui donne la vitesse de réaction convenable et raisonnable que l'on désire. Toute quantité de catalyseur facilite la réaction de base et peut être considérée comme une quantité catalytiquement efficace. Cependant, le catalyseur est généralement utilisé en une quantité de 1 mole pour 10 à 100 000 moles d'ester ou d'éther, de préférence 1 mole pour 100 à 10 000 moles d'ester ou d'éther, et mieux encore 1 mole pour 500 à 2 000 moles d'ester ou d'éther.

La quantité d'activateur métallique peut varier largement. Cette quantité est généralement de 1 mole pour 10 000 moles d'ester ou d'éther, de préférence de 1 mole pour 20 à 2000 moles et mieux encore de 1 mole pour 50 à 500 moles d'ester ou d'éther. La quantité d'activateur du type arsine

peut aussi varier largement, mais elle est en général de 1 mole pour 1 à 10 000 moles d'ester ou d'éther, de préférence 1 mole pour 10 à 1000 moles et mieux encore de 1 mole pour 15 à 200 moles d'ester ou d'éther.

5 Lors du traitement des mélanges réactionnels, par exemple par distillation, comme exposé plus haut, l'activateur métallique reste généralement avec le catalyseur à base de métal noble du groupe VIII, c'est-à-dire qu'il représente l'un des constituants les moins volatils, et il est avanta-
10 geusement recyclé ou autrement traité avec le catalyseur. L'activateur organique peut aussi être extrait et recyclé.

Il est bien évident que les réactions décrites ci-dessus se prêtent elles-mêmes facilement à un processus continu, dans lequel les substances réactionnelles et le catalyseur,
15 de préférence en association avec la combinaison formant l'activateur, sont continuellement amenés dans la zone réactionnelle appropriée et le mélange réactionnel est continuellement distillé pour séparer les constituants organiques volatils et donner un produit essentiellement constitué
20 de l'anhydride d'acide carboxylique, les autres constituants organiques étant recyclés ainsi que, dans le cas d'une réaction en phase liquide, une fraction résiduelle contenant le métal noble du groupe VIII (et l'activateur). Dans le cas d'un tel processus continu, il est bien évident que l'halo-
25 gène reste toujours dans le système, sauf les quantités correspondant aux purges et pertes dues à la manipulation qui sont faites ou qui se produisent de temps en temps. Le faible appoint en halogène, qui peut être de temps en temps nécessaire, est de préférence effectué en introduisant
30 l'halogène sous forme d'halogénure d'hydrocarbyle, mais, comme indiqué plus haut, l'halogène peut aussi être appliqué sous la forme d'un autre halogénure organique ou sous forme d'halogénure d'hydrogène ou autre halogénure minéral, par exemple sous forme de sel, comme un sel de métal alcalin ou
35 d'un autre métal, ou encore sous forme d'iode ou de brome

élémentaire.

Comme indiqué précédemment, la réaction de carbonylation impliquée dans le procédé de l'invention peut être effectuée en phase vapeur, si on le désire, en réglant convenablement la pression totale en fonction de la température, de telle sorte que les substances réactionnelles soient à l'état de vapeur lorsqu'elles sont en contact avec le catalyseur. Dans le cas d'un processus en phase vapeur ainsi que dans le cas d'un processus en phase liquide, si on le désire, le catalyseur et l'activateur, c'est-à-dire les constituants catalytiques, peuvent être supportés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être dispersés sur un support de type usuel, comme l'alumine, la silice, le carbure de silicium, la zircone, le carbone, la bauxite, l'attapulгите (argile) et analogues. Les constituants catalytiques peuvent être appliqués aux supports de manière usuelle, par exemple par imprégnation du support avec une solution du catalyseur ou avec le catalyseur et de l'activateur, puis séchage. Les concentrations des constituants catalytiques sur le support peuvent varier fortement, par exemple aller de 0,01% à 10% en poids ou plus. L'activateur organique peut être soit amené avec les substances réactionnelles, soit sous forme de complexe avec le catalyseur. Pour un processus en phase vapeur, les conditions opératoires sont typiquement les suivantes : température de 100°C à 350°C, de préférence 150°C à 275°C, et mieux encore 175°C à 225°C; pression manométrique de 0,007 à 35 MPa, de préférence 0,35 à 10,5 MPa et mieux encore 1,05 à 3,5 MPa; vitesse spatiale de 50 à 10 000 h⁻¹, de préférence 200 à 6000 h⁻¹, et mieux encore 500 à 4000 h⁻¹.

Les exemples ci-après sont donnés. à titre non limitatif, pour mieux illustrer la présente invention. Dans ces exemples, tous les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

Dans lesdits exemples, les divers constituants

catalytiques et substances réactionnelles sont introduits dans le récipient de réaction qui est ensuite fermé et amené à la température de réaction indiquée. La pression partielle initiale d'oxyde de carbone qui est indiquée est la valeur
5 calculée à la température de réaction, au début de la réaction, c'est-à-dire pour un taux de conversion nul. La pression totale est maintenue en introduisant des quantités additionnelles d'oxyde de carbone au fur et à mesure du déroulement de la réaction.

10 Exemple 1

On chauffe à 160°C, dans un récipient sous pression en alliage "Hastelloy" soumis à agitation, sous atmosphère d'oxyde de carbone (pression manométrique totale continue de 4,9 MPa; pression initiale partielle d'oxyde de carbone :
15 2,8 MPa), de l'acétate de méthyle contenant, par litre, 0,01 mole de trichlorure de rhodium hydraté, 0,6 mole d'iodure de méthyle, 0,02 mole de chrome-hexacarbonyl et 0,16 mole de triphénylarsine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, après 4 heures de réaction,
20 montre que ce mélange contient 44,5% d'anhydride acétique, le pourcentage résiduel étant représenté par l'acétate de méthyle n'ayant pas réagi et les constituants du catalyseur et de l'activateur.

Exemple 2

25 On répète l'exemple 1, sauf qu'on utilise 0,02 mole de diiodure de chrome par litre au lieu de chrome-hexacarbonyl. Au bout de 4 heures de réaction, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 42,2% d'anhydride acétique.

30 Exemple 3

On répète l'exemple 1, sauf qu'on utilise, au lieu de chrome-hexacarbonyl, 0,02 mole de triacétate de chrome monohydraté par litre. Au bout de 4 heures de réaction, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange
35 réactionnel contient 40,7% d'anhydride acétique.

Exemple 4

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise 0,32 mole de triphénylarsine par litre. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il

5 contient 58% d'anhydride acétique.

Exemple 5

On répète l'exemple 1, en utilisant 0,16 mole de tri-p-tolylarsine par litre au lieu de la triphénylarsine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase

10 gazeuse montre qu'il contient 47,2% d'anhydride acétique.

Exemple 6

On répète l'exemple 1, dans une autre expérience, mais on remplace la triphénylarsine par 0,16 mole de diméthylphénylarsine par litre. L'analyse du mélange réactionnel par chroma-

15 tographie en phase gazeuse, au bout de 4 heures de réaction, montre qu'il contient 39,1 % d'anhydride acétique. Comme dans les exemples précédents et les exemples qui suivent, le résidu comprend l'acétate de méthyle n'ayant pas réagi et les constituants du catalyseur et de l'activateur.

20 Exemple 7

On chauffe à 160°C, dans un récipient sous pression en alliage "Hastelloy" soumis à agitation, sous atmosphère d'oxyde de carbone (pression manométrique totale continue de 4,9 MPa; pression initiale partielle d'oxyde de carbone de 2,8 MPa),

25 de l'acétate de méthyle contenant, par litre, 0,01 mole de trichlorure de rhodium hydraté, 0,02 mole de chrome-hexacarbonyle, 0,6 mole d'iodure de méthyle et 0,16 mole de méthyl-diphénylarsine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, au bout de 4 heures de réaction,

30 montre qu'il contient 83% d'anhydride acétique.

Exemple de comparaison A

On répète l'exemple 1 comme suit, mais en utilisant une phosphine. On chauffe à 160°C, dans un récipient sous pression en alliage "Hastelloy" soumis à agitation, sous

35 atmosphère d'oxyde de carbone (pression manométrique totale

continue de 4,9 MPa; pression initiale partielle d'oxyde de carbone de 2,8 MPa), de l'acétate de méthyle contenant, par litre, 0,01 mole de trichlorure de rhodium hydraté, 0,6 mole d'iodure de méthyle, 0,02 mole de chrome-hexacarbonyl et
5 0,16 mole de tri-n-butylphosphine. Au bout de 4 heures de réaction, l'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il contient 21% d'anhydride acétique.

Exemple de comparaison B

10 On répète l'exemple de comparaison A en utilisant 0,16 mole, par litre, de tri-n-butylarsine au lieu de la phosphine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il contient 23% d'anhydride acétique.

15 Exemple de comparaison C

On répète encore l'exemple de comparaison A, sauf qu'on utilise, au lieu de tri-n-butylphosphine, 0,16 mole par litre de méthyldiphénylphosphine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse montre
20 qu'il contient, au bout de 4 heures de réaction, 24,5% d'anhydride acétique.

Exemple de comparaison D

On opère comme dans l'exemple de comparaison A, sauf qu'on utilise, par litre, 0,16 mole de diméthylphénylphosphine
25 au lieu de la tri-n-butylphosphine. L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, au bout de 4 heures de réaction, montre qu'il contient 28,4% d'anhydride acétique.

Exemple de comparaison E

30 On répète l'exemple de comparaison A, mais on utilise ici 0,16 mole, par litre, de tri-p-tolylphosphine au lieu de la tri-n-butylphosphine, ce qui donne, au bout de 4 heures de réaction, un mélange réactionnel qui contient 25,7% d'anhydride acétique d'après l'analyse par chromatographie
35 en phase gazeuse.

Exemple de comparaison F

Dans cet exemple, on remplace la tri-n-butylphosphine de l'exemple de comparaison A par 0,16 mole par litre, de triphénylphosphine, mais la réaction est par ailleurs la même.

- 5 L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, au bout de 4 heures de réaction, montre qu'il contient 24,2% d'anhydride acétique.

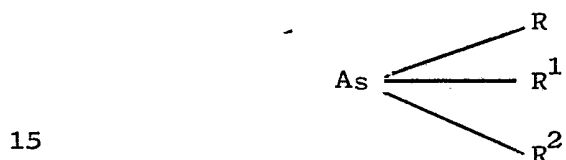
Exemples de comparaison G

- Dans ces exemples, on répète l'exemple de comparaison
- 10 A, sauf que l'on remplace la tri-n-butylphosphine de l'exemple de comparaison A par, respectivement, la triphénylstibine et la tri-n-butylstibine à raison de 0,16 mole par litre. L'analyse des mélanges réactionnels, par chromatographie en phase gazeuse, au bout de 4 heures de réaction, montre qu'il n'a
- 15 pas été produit d'anhydride acétique dans le cas de la tri-n-butylstibine et qu'on obtient seulement 0,6% d'anhydride acétique dans le cas de la triphénylstibine.

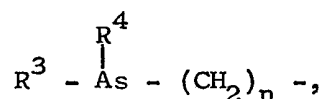
- Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que
- 20 toutes modifications utiles pourront y être apportées, sans sortir de son cadre tel que défini par les revendications ci-après.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un anhydride d'un acide monocarboxylique, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir l'oxyde de carbone, un halogénure constitué par un iodure ou un bromure et un composé qui est un ester constitué par un carboxylate ou un éther hydrocarbylique, dans des conditions pratiquement anhydres, en présence d'un catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII de la Classification Périodique des Eléments et en présence d'un activateur ou promoteur composite comprenant au moins un métal du groupe VIB ou un composé de celui-ci et une arsine de formule :



dans laquelle R et R¹ sont des groupes aryle monocycliques ou des groupes alkyle et R² est le radical :



- 20 un groupe aryle monocyclique ou un groupe alkyle, et dans laquelle R³ et R⁴ représentent chacun un groupe aryle monocyclique ou un groupe alkyle, à la condition qu'au moins l'un des groupes R, R¹ et R² soit un groupe aryle monocyclique, n étant zéro ou un nombre allant de 1 à 20.

- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal noble du groupe VIII est le rhodium.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogénure précité est un halogénure d'hydrocarbyle.

- 30 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant métallique de l'activateur composite est le chrome.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'arsine précitée est choisie parmi la triphénylarsine, la méthyldiphénylarsine et la diméthylphénylarsine.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anhydride précité est l'anhydride acétique, le carboxylate précité est l'acétate de méthyle et l'éther hydrocarbylique précité est l'éther diméthylique.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal noble du groupe VIII est le rhodium.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'halogénure précité est un halogénure d'hydrocarbyle.

10 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le constituant métallique de l'activateur composite est le chrome.

10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'arsine précitée est choisie parmi la triphénylarsine, la méthyldiphénylarsine et la diméthylphénylarsine.