

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 635 518**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 07261**

(51) Int Cl⁶ : C 07 C 31/02, 29/153.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 1^{er} juin 1989.

(30) Priorité : US, 19 août 1988, n° 234 270.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 8 du 23 février 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : UNION CARBIDE CORPO-
RATION. — US.

(72) Inventeur(s) : Tak Wai Leung ; Bernard Duane Dombek.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

(54) Procédé de production d'alcools supérieurs par formation d'homologues.

(57) L'invention concerne un procédé de production d'alcools
supérieurs par formation d'homologues.

Le procédé en phase liquide de l'invention pour la produc-
tion d'alcanols en C₂₊ consiste à faire réagir de l'hydrogène
avec de l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur conte-
nant du ruthénium, du cobalt, un composé contenant un
halogénure et un composé aromatique substitué par des
atomes d'azote dans des positions adjacentes du noyau.

Le procédé comporte l'utilisation de rhodium comme additif
au système catalyseur.

FR 2 635 518 - A1

D

L'invention concerne un procédé en phase liquide pour la production d'alcanols en C_{2+} par réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé du type halogénure et un composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans des positions adjacentes (à savoir les positions 1,2) du noyau. Le procédé couvre l'utilisation de rhodium comme additif introduit dans la composition du catalyseur. Plus particulièrement, le procédé en phase liquide implique la production d'alcanols en C_{2+} par la réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone en présence d'un alcanol inférieur et d'un catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé du type halogénure et un composé aromatique substitué dans des positions adjacentes (à savoir les positions 1, 2) du noyau par des atomes d'azote, à une pression d'environ 3,5 à environ 140 MPa et à une température d'environ 100 à environ 450°C. De préférence, l'alcanol inférieur est produit in situ directement par réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone.

Le Gouvernement des Etats-Unis d'Amérique a des droits dans la présente invention conformément au contrat N° DE-AC22-84PC70022 et DE-AC22-86PC90013 adjudgé par le U.S. Department of Energy.

L'addition de méthanol à l'essence comme agent

améliorant l'indice d'octane et comme diluant du carburant est une démarche bien connue. Il est également connu que la présence d'alcools supérieurs est avantageuse dans un tel carburant mixte pour empêcher la séparation en phases du méthanol, induite par l'humidité. Ces alcools supérieurs peuvent être produits par des procédés chimiques connus et bien établis, mais il serait souhaitable de pouvoir les coproduire avec du méthanol à partir de gaz de synthèse, c'est-à-dire des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le présent mémoire donne la description de procédés catalytiques qui permettent la formation pratique, à partir de gaz de synthèse, de mélanges de méthanol et d'alcools supérieurs pouvant être ajoutés directement à l'essence.

Il a été rapporté que des complexes solubles de ruthénium constituaient des catalyseurs actifs pour la transformation de gaz de synthèse en alcools. Des amines ont été déclarées aptes à promouvoir la formation de complexes de ruthénium-carbonyle dans la production d'alcools et d'éthylène-glycol, mais en fait, elles accroissent peu la production d'alcools en C_{2+} (voir B.D. Dombek, demande de brevet européen N° 13008).

Il a été déclaré que la o-phénylènediamine (1,2-phénylènediamine) favorisait l'activité de catalyseurs à base de complexes de ruthénium-carbonyle dans un procédé de production de méthanol et d'éthylène-glycol, mais ce procédé a donné des quantités peu importantes d'alcools en C_{2+} (S. Nakamura, T. Deguchi, T. Takano et M. Ishino, brevet japonais JP 59/73532). Un dérivé de o-phénylènediamine, à savoir le benzimidazole, a aussi été rapporté dans la littérature (Y. Kiso, K. Saeki, brevet japonais JP 58/22503 A2 ; idem, J. Organomet. Chem. 1986, 303, C17 et idem, ibid., 1986, 309, C26) comme favorisant lui aussi l'activité du système au ruthénium pour produire du méthanol et de l'éthylène-glycol, mais non des alcools en C_{2+} .

Des halogénures ont été cités comme activateurs du système au ruthénium, qui améliorent à la fois l'activité et la sélectivité envers des alcools en C_{2+} (B.D. Dombek, brevet européen publié sous le N° 48 980).

5 On connaît des systèmes bimétalliques contenant du ruthénium et un autre métal qui sont considérés comme étant plus actifs et/ou plus sélectifs pour l'obtention de certains produits. On connaît des systèmes catalyseurs contenant du ruthénium, du samarium ou un autre élément des
10 terres rares et des halogénures, capables de produire davantage d'alcools en C_{2+} que le système ne renfermant pas de samarium ni d'autres éléments des terres rares (B.D. Dombek, brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 590 216 et J.J. Lin, brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 436 837).

15 Il a été montré que des systèmes de catalyseurs contenant du ruthénium, du rhodium et des halogénures produisaient proportionnellement plus d'éthylène-glycol (B.D. Dombek, P.W. Hart et G.L. O'Connor, brevet européen publié le 3 août 1983 sous le N° 84 682).

20 On a fait connaître des systèmes catalyseurs contenant du ruthénium et du cobalt qui améliorent le rendement en produits en C_{2+} , mais les produits sont sous forme d'acide acétique ou d'acétates, et le rendement en alcools est faible. En fait, le brevet au nom de Knifton et
25 Lin (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 366 259) a revendiqué le fait que les systèmes catalyseurs contenant du ruthénium et du cobalt dispersés dans un sel de phosphonium fondu convertissaient sélectivement le gaz de synthèse en acide acétique. Néanmoins, outre le fait que ce système
30 bimétallique ne produit pas d'alcools en C_{2+} , il n'a pas montré une grande amélioration d'activité par rapport au système renfermant du ruthénium seul.

Des résultats similaires ont été obtenus dans un brevet japonais (voir JP 59/190 935) qui a revendiqué
35 l'utilisation de ruthénium, de cobalt et d'halogénures

comme catalyseurs avec l'acide phosphorique comme solvant. Des systèmes catalyseurs semblables à ceux du brevet japonais ont aussi été rapportés par R.A. Head et R. Whyman (brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 618 628) pour
5 convertir du gaz de synthèse directement en alcools supérieurs, mais de tels systèmes nécessitent une pression beaucoup plus haute (87,5 MPa) pour obtenir une vitesse équivalant à environ 1,0 M/h d'alcools. De même, ce brevet
10 ne fait pas ressortir clairement la quantité d'acide acétique et d'acétate, constituant des produits moins avantageux, qui était présente dans le produit obtenu dans les essais.

Il existe de nombreux brevets qui revendiquent l'utilisation de ruthénium et de cobalt comme systèmes
15 catalyseurs pour la transformation de méthanol et de gaz de synthèse en éthanol. Toutefois, aucun d'eux ne fait connaître l'utilisation d'un catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé du type d'un halogénure et un composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans
20 des positions adjacentes (en l'occurrence les positions 1,2) du noyau.

L'invention concerne un procédé en phase liquide pour la production d'alcanols en C_{2+} par réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone en présence d'un
25 catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé du type d'un halogénure et un composé aromatique substitué dans des positions adjacentes (en l'occurrence les positions 1,2) du noyau par des atomes d'azote. Plus particulièrement, l'invention a trait à un procédé en phase
30 liquide pour la production d'alcanols en C_{2+} par réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone en présence d'un alcanol inférieur et d'un système catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé du type d'un halogénure et un composé aromatique substitué dans des positions
35 adjacentes (telles que les positions 1,2) du noyau par des

atomes d'azote à une pression d'environ 3,5 à environ 140 MPa et à une température d'environ 100 à environ 450°C.

Dans une forme de réalisation appréciée du procédé de l'invention, l'alcanol inférieur est produit in situ directement par réaction d'hydrogène avec l'oxyde de carbone au cours de la production d'alcanols en C₂+. 5

Dans une autre forme de réalisation appréciée du procédé de l'invention, les atomes d'azote de substitution du composé aromatique sont des groupes amino ou constituant une partie d'une structure cyclique d'imidazole. 10

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, du rhodium est prévu dans le système catalyseur pour favoriser la formation d'alcanols en C₃+. 15

L'invention a trait à l'utilisation de systèmes catalyseurs contenant du ruthénium, du cobalt, un halogénure et un composé aromatique disubstitué en ortho par de l'azote. Dans une forme de réalisation facultative, l'invention couvre l'utilisation, dans le système catalyseur, d'une quantité catalytique de rhodium. L'invention concerne également l'utilisation de ces systèmes catalyseurs pour convertir efficacement du gaz de synthèse directement en alcools et la transformation d'alcools en alcools homologues de poids moléculaire supérieur. Les systèmes catalyseurs de l'invention produisent sélectivement des alcools et forment très peu de produits indésirables tels que des formiates et des acétates. Les systèmes catalyseurs de l'invention produisent des alcools en C₂+ en proportion notablement plus grande que d'autres systèmes catalysant la transformation du gaz de synthèse en alcools. 20 25 30

Le procédé de l'invention est principalement axé sur la production d'alcools supérieurs qui, au sens de l'invention, sont des alcanols contenant deux ou plus de deux atomes de carbone, par exemple l'éthanol, le propanol, 35

l'isopropanol, les butanols, etc. Ces alcools supérieurs ont une plus grande valeur, du point de vue commercial, que le méthanol qui, au sens de l'invention, constitue l'alcool inférieur. L'invention couvre un procédé efficace de transformation du méthanol en alcools homologues supérieurs. L'invention couvre également un procédé efficace de production de méthanol directement à partir de gaz de synthèse tout en transformant une partie du méthanol ainsi formé en alcools homologues supérieurs, en produisant ainsi conjointement les alcools inférieurs et les alcools supérieurs. L'invention permet l'incorporation du système catalyseur à base de rhodium en offrant ainsi un procédé qui engendre des quantités renforcées d'alcools en C_3+ tels que les propanols, le butanol, les pentanols et les autres représentants de la série homologue.

Le procédé de l'invention concerne l'utilisation d'un système catalyseur complexe qui implique divers composants variés qui coopèrent cependant pour faire réagir le gaz de synthèse en vue de la formation de méthanol et pour transformer le méthanol en un ou plusieurs alcanols homologues en C_2+ . L'invention peut aussi être utilisée pour transformer du méthanol en alcanols homologues en C_2+ .

Le procédé de l'invention comprend normalement la formation d'un mélange en phase liquide homogène du système catalyseur et de gaz de synthèse. Tout composant hétérogène présent dans le mélange réactionnel est en général un composant précurseur en attente de solubilisation dans la mise en oeuvre du procédé par réaction avec un autre composant du système réactionnel tel que le gaz de synthèse ou l'oxyde de carbone.

Le ruthénium entrant dans la composition du système catalyseur de l'invention peut être tout composé de ruthénium qui peut être solubilisé dans le milieu de réaction. En règle générale, les catalyseurs au ruthénium peuvent être obtenus aisément comme composants solubles et

peuvent être utilisés sous la forme de composés non volatils possédant une grande stabilité thermique et déployant une haute activité catalytique aux températures élevées. D'un point de vue pratique, les propriétés
5 physiques et chimiques du catalyseur au ruthénium (catalyseur soluble, non volatil et doué d'une grande stabilité thermique) permettent la séparation du produit par distillation.

Le choix d'un composé de ruthénium convenable
10 pour apporter l'activité catalytique destinée à la réaction de formation d'homologues et à la réaction directe de transformation de gaz de synthèse en alcool n'est pas étroitement déterminant. On peut utiliser efficacement la quasi-totalité des composés de ruthénium pour la conduite
15 de ces réactions. On considère que la condition première pour engendrer de tels catalyseurs et l'activité catalytique désirée réside dans les précurseurs du catalyseur au ruthénium qui peuvent être convertis en un complexe de ruthénium-carbonyle. Le procédé de la présente invention
20 peut être mis en oeuvre avec une très grande série de composés de ruthénium. Même dans les cas où le composé de ruthénium est trop stable pour catalyser la réaction, la catalyse peut être effectuée par l'incorporation d'un composé qui n'exerce pas d'influence défavorable sur la
25 réaction du gaz de synthèse et la réaction de formation d'homologues et qui stimule la transformation du composé de ruthénium en une espèce douée d'activité catalytique. Par exemple, le chlorure de ruthénium est un catalyseur à action lente, mais il est rendu très actif par l'addition
30 d'un alcali tel qu'un sel de métal alcalin d'un acide carboxylique, par exemple l'acétate de sodium. Il n'est pas présumé que de simples sels de ruthénium constituent le catalyseur ou que de nombreux composés de ruthénium utilisés selon l'invention pour conduire la réaction
35 catalytique constituent le catalyseur. On ne réalise pas le

ou les composés exacts contenant du ruthénium qui constituent le catalyseur de la présente invention, mais ce que l'on réalise est que de nombreux composés de ruthénium peuvent être utilisés pour engendrer le catalyseur in situ.

5 La diversité du choix des composés de ruthénium que l'on peut utiliser avantageusement comme précurseurs de catalyseurs dans le procédé de l'invention est très large ; à titre d'illustration, les composés précurseurs peuvent aller du ruthénium fixé sur un support tel que le ruthénium

10 fixé sur du carbone, de l'alumine, etc., jusqu'à l'acétyl-acétonate de ruthénium (III) en passant par des ruthénium-carbonyles.

Dans les conditions de la réaction, le ruthénium est présent sous la forme d'un complexe qui

15 contient de l'oxyde de carbone en liaison directe avec du ruthénium (ruthénium-carbonyle). Le composé de ruthénium qui est apporté à la réaction n'est pas nécessairement sous une forme qui catalyse efficacement la réaction même s'il est en liaison avec un ligand à l'oxyde de carbone. Les

20 composés de ruthénium tels que des sels de ruthénium, des oxydes de ruthénium et des agrégats de ruthénium-carbonyle peuvent être introduits dans la réaction dans une condition qui permet leur solubilisation, et dans des conditions réactionnelles, ils sont convertis en un complexe de

25 carbonyle qui catalyse efficacement la réaction.

La composition et la structure du complexe de ruthénium-carbonyle qui catalyse la réaction désirée ne sont pas spécialement connues. Il peut s'agir d'un composé contenant un seul ou plusieurs atomes de ruthénium. Des

30 exemples de composés contenant plusieurs atomes de ruthénium sont les agrégats de ruthénium bien connus. Toutefois, l'addition d'un agrégat contenant seulement un ligand carbonyle, tel que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, ne crée pas à elle seule le catalyseur, ni ne provoque ainsi la réaction

35 catalytique. Une certaine modification de cette structure

est nécessaire, peut-être la destruction de la structure de l'agrégat en une structure de ruthénium mononucléaire. Les facteurs devant être pris en considération pour obtenir le catalyseur sont les paramètres de réaction et le choix du solvant. Du fait que la diversité des conditions réactionnelles et des solvants, avec et sans promoteurs, a pour résultat la présence de quantités différentes des produits désirés du procédé, et des différences de vitesses, d'efficacités et/ou de rendements, on présume que chacun de ces facteurs crée un environnement catalytique différent et distinct.

Les substances contenant du ruthénium qui peuvent être utilisées dans la pratique de la présente invention pour former le catalyseur dans les conditions du procédé comprennent celles qui sont décrites, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 535 060 au nom de Gresham, colonne 2, de la ligne 38 à la ligne 48, et des composés de ruthénium-carbonyle. Il n'est pas judicieux de disposer des composés ou des substances contenant du ruthénium sur une matière de support en vue de leur utilisation dans le procédé de la présente invention, parce que cela n'offre aucun avantage par rapport à la solubilisation de ces composés de ruthénium en association avec un solvant. En outre, on peut s'attendre à ce que du ruthénium déposé sur une matière de support soit solubilisé dans le système réactionnel à phase liquide homogène de la présente invention au moment de sa mise en contact avec de l'oxyde de carbone. Le ruthénium métallique, en présence du solvant, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, peut lui aussi être converti en un complexe de ruthénium-carbonyle qui est soluble. Les oxydes de ruthénium tels que le dioxyde, le sesquioxyde ou le tétraoxyde sont capables, dans des conditions appropriées, d'être solubilisés et convertis en un complexe de carbonyle qui peut être utilisé pour former le catalyseur dans les conditions de ce procédé. Toutefois,

lorsqu'on utilise ces composés de ruthénium insolubles, ils doivent tout d'abord être solubilisés, avant la mise en oeuvre effective du procédé de la présente invention.

Les composés de ruthénium-carbonyle (qui
5 comprennent les hydrures de ruthénium-carbonyle ou des agrégats de ruthénium-carbonyle) sont déjà pourvus d'un ligand carbonyle, et dans les conditions de la réaction, ils peuvent être suffisamment modifiés pour que l'effet catalytique recherché soit atteint. Des sels de ruthénium
10 tels que des sels d'acides organiques peuvent être utilisés dans la pratique de la présente invention pour produire le catalyseur. En plus des composés de ruthénium décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 535 060 précité, on peut utiliser des composés de ruthénium de ligands
15 bidentés, des complexes allyliques, des complexes d'arènes, des halogénures et des complexes d'alkyle. Le choix des composés de ruthénium est varié et n'est pas déterminant pour la présente invention. Un certain nombre de complexes de ruthénium sont connus pour leur plus grande stabilité
20 envers la présence de l'oxyde de carbone que d'autres composés de ruthénium, et l'homme de l'art peut déterminer quel composé de ruthénium particulier pourrait prendre davantage de temps pour déclencher une réaction que d'autres composés de ruthénium. Sur cette base, on peut
25 choisir, pour la commodité, le composé de ruthénium particulier que l'on doit utiliser pour former le catalyseur. Toutefois, du ruthénium qui est associé à une molécule organique ou complexé avec de l'oxyde de carbone est très facilement solubilisé en formant le catalyseur de
30 ruthénium destiné à ce procédé.

Les précurseurs de catalyseurs au ruthénium peuvent affecter de nombreuses formes différentes. Par exemple, le ruthénium peut être ajouté au mélange réactionnel sous la forme d'un oxyde, comme dans le cas par exemple
35 de l'hydrate d'oxyde de ruthénium(IV), du dioxyde de ru-

thénium(IV) anhydre et du tétr oxyde de ruthénium(VIII). A titre de variante, il peut être ajouté sous la forme du sel d'un acide minéral, comme dans le cas de l'hydrate de chlorure de ruthénium(III), du bromure de ruthénium(III), de l'iodure de ruthénium(III), de l'iodure de tricarbonyl-ruthénium(II), du chlorure de ruthénium(III) anhydre et du nitrate de ruthénium, ou sous la forme du sel d'un acide carboxylique organique convenable, par exemple l'acétate de ruthénium(III), le naphténate de ruthénium, le valérate de ruthénium et des complexes de ruthénium avec des ligands contenant des groupes carbonyle, tels que l'acétylacétonate de ruthénium(III). Le ruthénium peut aussi être introduit dans la zone de réaction sous la forme d'un dérivé carbonylique ou hydrocarbonylique. Des exemples convenables comprennent en l'occurrence le triruthénium-dodécacarbonyle et d'autres hydrocarbonyles tels que $H_2Ru_4(CO)_{13}$ et $H_4Ru_4(CO)_{12}$, et des espèces carbonyliques substituées telles que le dimère du chlorure de tricarbonyl-ruthénium(II), $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$.

Le composant du système catalyseur contenant du cobalt peut provenir d'un nombre quelconque de sources dont beaucoup sont connues de l'homme de l'art. Ainsi, il n'est pas nécessaire, pour la compréhension de l'invention, d'énumérer spécialement tous les types convenables et tous les composés particuliers, puisque l'un quelconque des composés connus peut être utilisé. Le cobalt favorise la formation d'alcools supérieurs en présence d'iodure et d'un composé aromatique disubstitué en ortho par des atomes d'azote. On considère généralement que la forme effective du composé de cobalt comprend du cobalt-carbonyle ; toutefois, l'introduction directe d'un complexe de cobalt-carbonyle dans le milieu réactionnel n'est pas exigée. Néanmoins, quelques exemples des sources utiles de cobalt comprennent les carboxylates de cobalt connus tels que le formiate de cobalt, l'acétate de cobalt, le benzoate de

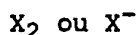
cobalt, le toluate de cobalt, le propionate de cobalt, le butyrate de cobalt, le valérate de cobalt, l'hexanoate de cobalt, le cyclohexylbutyrate de cobalt, etc. ; les cobalt-carbonyles tels que le dicobalt-octacarbonyle, l'acétyl-
5 cobalt-tétracarbonyle, le tricobalt-dodécacarbonyle, etc., y compris leurs analogues à substituants phosphine dont beaucoup sont connus de l'homme de l'art ; les oxydes de cobalt tels que l'oxyde de cobalt ; l'hydroxyde de cobalt, des halogénures de cobalt tels que l'iodure de cobalt ; le
10 carbonate de cobalt ; le bicarbonate de cobalt ; le cobalt. On peut aussi utiliser n'importe quels complexes de cobalt connus. On peut utiliser des mélanges de composés de cobalt. Par exemple, l'introduction de tout composé de cobalt(II) qui peut être converti in situ en dicobalt-
15 octacarbonyle et/ou en cobalt-hydrocarbonyle dans les conditions réactionnelles utilisées et qui ne produit pas d'effets secondaires désavantageux, est suffisante. Diverses autres espèces de cobalt-carbonyle en plus de celles qui ont été nommées peuvent être produites dans les
20 conditions réactionnelles et peuvent, en totalité ou en partie, constituer des composants efficaces du système catalyseur. Toutes ces espèces reçoivent la dénomination de "cobalt-carbonyle" dans le présent mémoire.

La présence d'un halogénure dans la réaction
25 est essentielle pour la production d'alcools supérieurs. Le composant halogénure du système catalyseur de l'invention peut être amené sous la forme d'un composé halogéné tel qu'un halogénure d'hydrogène, un halogénure d'alkyle ou d'aryle, un halogénure métallique, un halogénure d'am-
30 monium, de phosphonium, d'arsonium et de stibonium, et il peut par exemple être un composant halogéné qui est ou non le même que celui qui existe dans le composé de ruthénium, de cobalt ou le composé aromatique substitué dans des positions adjacentes (à savoir les positions 1,2) du noyau
35 par des atomes d'azote, qui sont des constituants du

système catalyseur. Des composés halogénés ou des halogénures sont en général convenables pour le système catalyseur, mais on apprécie ceux qui contiennent de l'iode et du brome, l'iodure d'hydrogène constituant le représentant
 5 préféré. En conséquence, des composés convenables apportant le composant halogénure du système catalyseur de la présente invention peuvent être choisis dans la liste suivante d'halogènes et/ou de composés halogénés préférés :



- 10 où n a une valeur de 1 à 3, X représente l'un des éléments Cl, Br et I, R peut être tout groupe alkyle, alkylène ou aryle, cette formule couvrant donc des composés tels que, par exemple CH_3I , C_2H_5Br , CH_3CH_2I , ICH_2CH_2I , etc. ;



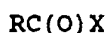
- 15 où X est l'un des éléments Cl, Br et I, ce qui couvre donc des molécules et des ions tels que, par exemple, Br_2 , I_2 , I^- .



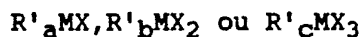
- où X est l'un des éléments Cl, Br et I, ce qui représente
 20 des composés tels que, par exemple HBr et HI.



- où X est l'un des éléments Cl, Br et I, Alk est un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Be, Sr et Ba, ce qui représente des composés tels que,
 25 par exemple, LiBr, KI et MgI_2 .



- où X est l'un des éléments Cl, Br et I, et R peut être n'importe quels groupes alkyle, alcényle ou aryle, ce qui représente des composés tels que, par exemple, $CH_3C(O)I$,
 30 etc. ;



- où X représente l'un des éléments Cl, Br et I, R' est un ou plusieurs représentants de la classe comprenant l'hydrogène ou tous groupes alkyle ou aryle, M est l'un des éléments N,
 35 P, As et Sb, et a , b et c représentent la valence libre de

M, ce qui donne des composés tels que, par exemple, NH_4I , PH_4I , PH_3I_2 , PH_3Br_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PI}_2$, et d'autres combinaisons de R, M et X.

Des variations dans le choix de l'halogénure
 5 peuvent exercer un effet plus bénéfique sur le procédé de
 l'invention. Certains halogénures sont plus efficaces dans
 la production d'alcools supérieurs en général, et d'autres
 sont plus efficaces dans la production d'alcools en C_3+ en
 particulier. Par exemple, il a été prouvé que le bromure de
 10 tétrabutylphosphonium, dans certains systèmes catalyseurs
 rentrant dans le cadre de la présente invention, pouvait
 être plus efficace que, par exemple, KI et LiI, dans la
 production d'alcools en C_3+ .

L'activité catalytique et la sélectivité envers
 15 les alcools supérieurs sont favorisées par la présence du
 composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans le
 système catalyseur de l'invention. L'association entre le
 composé aromatique substitué par des atomes d'azote et le
 composant du type halogénure s'est révélée essentielle pour
 20 accroître l'activité et la sélectivité du système cataly-
 seur en vue de la production d'alcools supérieurs à partir
 de gaz de synthèse. Le composé aromatique substitué dans
 des positions adjacentes du noyau par des atomes d'azote
 peut être toute structure aromatique soluble dans le milieu
 25 réactionnel qui possède le groupement



dans lequel les atomes de carbone appartiennent à un noyau
 30 aromatique et les doubles liaisons représentent une non-
 saturation aromatique, et l'azote et ses valences libres
 appartiennent à tout groupe capable de former une structure
 cyclique imidazolique dans les conditions de réaction du
 gaz de synthèse et de réaction de formation d'homologues ou
 35 qui appartiennent à une structure cyclique imidazolique. Le
 composant aromatique du composé peut avoir une structure

monocyclique ou polycyclique. Il peut contenir une substitution halogénure, alkyle, aryle, alkoxy, aroxy, etc. Mis à part le fait que le composé aromatique nécessite la disposition adjacente des atomes de carbone sur le noyau, 5 il n'existe essentiellement aucune autre limitation, en matière de structure, considérée comme importante pour le choix du composé.

Des exemples simples de ces composés aromatiques substitués par des atomes d'azote comprennent l'ortho- 10 (o)-phénylènediamine et les o-phénylènediamines substituées. Des exemples de ces dernières comprennent des o-phénylènediamines dans lesquelles 1 à 4 atomes d'hydrogène sur le noyau benzénique sont substitués avec des groupes tels qu'halogéno, alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, 15 alkoxy, hydroxy, carboxyle, amino et nitro, et les atomes de carbone cycliques restants sont liés à des atomes d'hydrogène. On apprécie parmi ces o-phénylènediamines substituées des composés dans lesquels un à quatre atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont substitués avec des 20 groupes alkyle.

Des exemples particuliers de phénylènediamines appréciées comprennent la o-phénylènediamine, le 3,4-diaminotoluène, la 4,5-diméthyl-o-phénylènediamine et le 2,3-diaminonaphtalène.

25 Comme on l'a indiqué ci-dessus, du rhodium peut être ajouté au système catalyseur de l'invention pour favoriser la production d'alcanols en C_{3+} . Le composant renfermant du rhodium du système catalyseur de l'invention peut être tout composé de rhodium qui peut être solubilisé 30 dans le milieu réactionnel. En règle générale, le composant contenant du rhodium est facile à obtenir sous la forme d'un composé soluble et peut être utilisé sous la forme de composés non volatils possédant une grande stabilité thermique et déployant une haute activité catalytique aux 35 températures élevées dans le système catalyseur, pour

favoriser la production d'alcools en C_3+ .

On peut utiliser efficacement la quasi-totalité des composés de rhodium pour favoriser la production d'alcools supérieurs. On considère que la principale
5 exigence pour l'activité catalytique désirée du composant contenant du rhodium réside dans des précurseurs du catalyseur au rhodium qui puissent être convertis en un composé complexe de rhodium-carbonyle. Le procédé de la présente invention peut être mis en pratique avec un grand
10 nombre de composés de rhodium. Même dans les cas où le composé de rhodium est trop stable pour catalyser la réaction, la catalyse peut être effectuée par l'incorporation d'un composé qui n'exerce pas d'influence défavorable sur la réaction du gaz de synthèse et la réaction de
15 formation d'homologues et qui stimule le composé de rhodium devant être converti en une espèce douée d'activité catalytique. Par exemple, le chlorure de rhodium est un catalyseur paresseux, mais il est rendu tout à fait actif par l'addition d'un alcali tel qu'un sel de métal alcalin
20 d'un acide carboxylique, par exemple l'acétate de sodium. On ne présume pas que de simples sels de rhodium constituent le catalyseur ou que de nombreux composés de rhodium utilisés dans la présente invention pour conduire la réaction catalytique constituent le catalyseur. Le ou
25 les composés exacts contenant du catalyseur qui constituent le catalyseur de la présente invention ne sont pas évidents, mais ce dont on se rend compte est que de nombreux composés de rhodium peuvent être utilisés pour engendrer le catalyseur in situ. La diversité du choix des
30 composés de rhodium qui peuvent être utilisés avantageusement comme précurseurs de catalyseurs dans le procédé de l'invention est tout à fait large.

Dans les conditions de la réaction, le rhodium est présent sous la forme d'un complexe qui contient de
35 l'oxyde de carbone en liaison directe avec du rhodium

(rhodium-carbonyle). Le composé de rhodium qui est mis en jeu dans la réaction n'est pas nécessairement sous une forme qui catalyse efficacement la réaction même s'il contient de l'oxyde de carbone attaché à lui comme ligand.

- 5 Des composés de rhodium tels que des sels de rhodium, des oxydes de rhodium et des agrégats de rhodium-carbonyle peuvent être introduits dans la réaction dans un état qui permet leur solubilisation et, dans les conditions réactionnelles, ils sont convertis en un complexe de
10 carbonyle qui catalyse efficacement la réaction.

La composition et la structure du complexe de rhodium-carbonyle qui catalyse la réaction désirée ne sont pas spécialement connues. Il peut s'agir d'un composé contenant un seul ou plusieurs atomes de rhodium. Des
15 exemples de composés contenant plusieurs atomes de rhodium sont les agrégats de rhodium bien connus. Toutefois, l'addition d'un agrégat contenant seulement un ligand carbonylique tel que $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ne crée pas à elle seule le catalyseur et, par conséquent, ne provoque pas seule la
20 réaction catalytique. Une certaine modification de cette structure est nécessaire, éventuellement la destruction de la structure groupée en une structure mononucléaire contenant du rhodium. Les facteurs à prendre en considération dans l'obtention du catalyseur sont les paramètres
25 réactionnels et le choix du solvant. Du fait que la diversité des conditions réactionnelles et des solvants, avec et sans promoteurs, permette d'obtenir des quantités différentes des produits désirés du procédé, et des vitesses de réaction, des efficacités et/ou des rendements
30 différents, on présume que chacun d'eux crée un environnement catalytique différent et distinct.

Les substances contenant du rhodium qui peuvent être utilisées dans la mise en pratique de la présente invention pour former le catalyseur dans les conditions
35 opératoires comprennent celles qui sont décrites par

exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 833 634 au nom de Pruett et collaborateurs, du 3 septembre 1974, qui illustre cet aspect - les composés précurseurs peuvent aller du rhodium fixé sur un support tel que le rhodium fixé sur du carbone, de l'alumine, etc., jusqu'au dimère du chloro-(1,5-cyclo-octadiène)rhodium(I) en passant par un rhodium-carbonyle. Il n'est pas judicieux de fixer des composés de rhodium ou des substances contenant du rhodium sur une matière de support en vue de leur utilisation dans le procédé de la présente invention parce que cela n'offre aucun avantage par rapport à la solubilisation des composés de rhodium en association avec un solvant. En outre, on peut s'attendre à ce que du rhodium déposé sur une matière de support soit solubilisé dans le système réactionnel à phase liquide homogène de la présente invention au moment de sa mise en contact avec de l'oxyde de carbone. Même du rhodium métallique en présence du solvant, d'oxyde de carbone et d'hydrogène peut être converti en un complexe de rhodium-carbonyle qui est soluble. Des oxydes de rhodium tels que le dioxyde, le sesquioxyde ou le tétroxyde, sont capables, dans des conditions appropriées, d'être solubilisés et convertis en un complexe carbonylique qui peut être utilisé pour former le catalyseur dans les conditions de mise en oeuvre de ce procédé. Toutefois, lorsqu'on utilise de tels composés de rhodium insolubles, ils doivent tout d'abord être solubilisés avant de pouvoir contribuer efficacement à la mise en oeuvre du procédé de la présente invention.

Des composés de rhodium-carbonyle (qui comprennent des hydrures de rhodium-carbonyle ou des agrégats de rhodium-carbonyle) sont déjà pourvus d'un ligand carbonylique, et dans les conditions de la réaction, ils peuvent être modifiés suffisamment pour produire l'effet catalytique recherché. Des sels de sodium tels que des sels d'acides organiques peuvent être utilisés dans la

pratique de la présente invention pour produire le catalyseur. En plus des composés de rhodium décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 833 634 précité, on peut utiliser des composés de rhodium de ligands bidentés, des complexes allyliques, des complexes d'arènes, des halogénures et des complexes d'alkyle. Le choix des composés de rhodium est varié et n'est pas déterminant pour l'invention. On connaît un certain nombre de complexes de rhodium qui sont plus stables envers la présence d'oxyde de carbone que d'autres composés de rhodium, et l'homme de l'art peut déterminer quel composé de rhodium particulier pourrait demander plus de temps pour déclencher une réaction que d'autres composés de rhodium. Sur cette base, on peut choisir commodément le composé de rhodium particulier devant être utilisé dans la formation du catalyseur. Toutefois, du rhodium qui est associé à une molécule organique ou complexé avec de l'oxyde de carbone est très aisément solubilisé pour former le catalyseur au rhodium de ce procédé.

Les précurseurs de catalyseur au rhodium peuvent affecter de nombreuses formes différentes. Par exemple, le rhodium peut être ajouté au mélange réactionnel sous la forme d'un oxyde, comme dans le cas par exemple de l'hydrate d'oxyde de rhodium(IV), du dioxyde de rhodium(IV) anhydre et de l'oxyde de rhodium(III). A titre de variante, il peut être ajouté sous la forme du sel d'un acide minéral comme dans le cas de l'hydrate du chlorure de rhodium(III), du bromure de rhodium(III), de l'iodure de rhodium(III), de l'iodure de tricarbonyl-rhodium(II), du chlorure de rhodium(III) anhydre et du nitrate de rhodium, ou sous la forme du sel d'un acide carboxylique organique convenable, par exemple l'acétate de rhodium(III), le naphténate de rhodium, le valérate de rhodium et des complexes de rhodium avec des ligands contenant le groupe carbonyle, comme l'acétylacétonate de rhodium(III). Le

rhodium peut aussi être introduit dans la zone de réaction sous la forme d'un dérivé de carbonyle ou d'hydrocarbonyle. En l'occurrence, des exemples convenables comprennent le tétrarhodium-dodécacarbonyle et l'hexarhodium-hexadécacarbonyle, et des espèces carbonyliques substituées telles que le dimère de chlorodicarbonylrhodium(I) de formule $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$.

Dans certaines conditions, l'addition du composant contenant du rhodium dans la réaction entraîne une baisse de l'activité catalytique. Cette baisse peut être efficacement compensée par l'augmentation de la quantité de composés aromatiques substitués par des atomes d'azote dans le milieu réactionnel, par conséquent dans le système catalyseur.

La quantité de catalyseur au ruthénium que l'on utilise n'est pas étroitement déterminante et on peut la faire varier dans une large plage. En général, le procédé est avantageusement mis en oeuvre en présence d'une quantité catalytiquement efficace de l'espèce active contenant du ruthénium qui donne une vitesse de réaction convenable et raisonnable. La réaction peut s'effectuer lorsqu'on n'utilise qu'environ 1×10^{-6} % en poids et des quantités encore moindres de ruthénium sur la base du poids total de mélange réactionnel (c'est-à-dire le mélange réactionnel liquide). La limite supérieure de concentration peut être tout à fait élevée, par exemple d'environ 30 % en poids de ruthénium et plus, et la limite supérieure réelle dans la mise en pratique de l'invention semble être dictée et influencée par des conditions économiques liées au coût du ruthénium. Etant donné que la vitesse de transformation du gaz de synthèse peut dépendre de la concentration du ruthénium utilisée, des concentrations élevées donnant des vitesses élevées, de grandes concentrations peuvent alors apparaître comme une forme de réalisation très avantageuse de l'invention. En fonction de divers facteurs tels que les

concentrations en promoteur, les pressions partielles de gaz de synthèse, la pression totale de travail du système réactionnel, la température de travail, le choix du solvant éventuellement utilisé et d'autres considérations, une
5 concentration en catalyseur d'environ 1×10^{-3} à environ 20 % en poids de ruthénium (présent dans le catalyseur complexé) sur la base du poids total du mélange réactionnel, est généralement acceptable dans la mise en pratique de l'invention.

10 Les quantités de cobalt, d'ion halogénure et de composé azoté aromatique disubstitué en ortho sont suffisantes pour favoriser la réaction des alcools supérieurs. L'expression "alcools supérieurs" utilisée dans le présent mémoire désigne les alcools qui comptent au
15 moins 2 atomes de carbone. Le méthanol est un alcool inférieur. Les proportions ruthénium:cobalt:halogénure:composé aromatique azoté ortho-disubstitué:rhodium utilisées dans la mise en pratique du procédé de l'invention peuvent aller d'environ 0,001 mole à environ 1 mole de
20 Ru:environ 0,001 mole à environ 1 mole de Co:environ 0,001 mole à environ 1 mole d'halogénure (teneur en ion halogénure):environ 0,1 mole à environ 10 000 moles, de préférence environ 10 à environ 1000 moles de composé azoté aromatique disubstitué en ortho:0 à environ 1 mole de rhodium.

25 La réaction selon l'invention est conduite dans une atmosphère d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le rapport molaire H_2/CO du gaz de synthèse introduit dans la réaction peut aller d'environ 0,1:1,0 à environ 10:1,0, notamment de 0,2:1,0 à 5:1,0. Il est souvent avantageux
30 d'utiliser des rapports à peu près équimolaires, ou tous rapports qui sont convenablement disponibles dans le gaz de synthèse. La réaction de production d'éthanol utilise de préférence 2 moles d'hydrogène par mole d'oxyde de carbone, mais il n'est pas nécessaire que les corps réactionnels
35 soient présents dans un rapport stoechiométrique. L'oxyde

de carbone contribue à la stabilité du catalyseur et une pression appréciable d'oxyde de carbone est donc généralement utilisée, par exemple une pression d'environ 3,5 à environ 140 MPa ou davantage, et la réaction est avantageusement conduite sous une pression totale d'au moins environ 7 à environ 105 MPa, et souvent, avantageusement, d'environ 14 à environ 35 MPa. La somme des pressions d'oxyde de carbone et d'hydrogène constitue souvent approximativement la pression totale, et les plages mentionnées ci-dessus s'appliquent à cette somme.

La température à laquelle la réaction est conduite peut s'abaisser à environ 100-400°C. La température la plus avantageuse peut aller d'environ 180 à environ 260°C.

La réaction catalytique peut être conduite en présence ou en l'absence d'un solvant liquide. Lorsqu'on utilise un solvant liquide, ce dernier peut être tout composé organique tel qu'un hydrocarbure saturé ou non saturé, des alcools, des acétates, des éthers, des acides, des amines ou des sels d'ammonium ou de phosphonium de bas point de fusion, etc. Le catalyseur peut fonctionner en l'absence d'un solvant, parce que la o-phénylènediamine est une matière solide de bas point de fusion qui peut elle-même jouer le rôle de solvant lorsqu'elle est à l'état fondu.

Le procédé est mis en oeuvre pendant une période suffisante pour former les alcools constituant les produits désirés. En général, la durée de contact pour former les produits désirés peut varier d'un certain nombre de minutes à un certain nombre d'heures, par exemple de quelques minutes à 24 heures et davantage. On conçoit aisément que la période (durée) de contact est influencée à un certain degré par la température de réaction, la concentration et le choix des promoteurs, de la source de ruthénium, de la pression totale de gaz et de la pression

partielle exercée par ses composants, de la concentration et du choix du solvant, et d'autres facteurs. La synthèse du ou des produits désirés par réaction de l'hydrogène avec l'oxyde de carbone est avantageusement conduite dans des conditions opératoires qui donnent des vitesses de réaction et/ou des taux de transformation raisonnables.

Le procédé peut être mis en oeuvre en discontinu, en semi-continu ou en continu. On peut conduire la réaction dans une seule zone de réaction ou dans plusieurs zones de réaction, en série ou en parallèle, ou bien on peut la conduire de façon intermittente ou continue dans une zone tubulaire allongée ou dans une série de telles zones. Le matériau de construction doit être choisi de manière qu'il soit inerte pendant la réaction et l'appareillage doit être à même de résister à la température et à la pression de réaction. La zone de réaction peut être équipée d'un ou plusieurs échangeurs de chaleur internes et/ou externes afin de régler ainsi des fluctuations indésirables de température, ou d'empêcher toute "excursion" possible de la température de réaction par suite de la nature exothermique de la réaction. Dans les formes préférées de mise en oeuvre de l'invention, on peut utiliser avantageusement des moyens permettant de faire varier le degré d'agitation du mélange réactionnel. Une agitation conduite par vibration, secousses, agitation mécanique, rotation, oscillation, par les ultrasons, etc., illustre les différents types de moyens d'agitation que l'on envisage. Ces moyens sont disponibles et bien connus dans l'art antérieur.

Le système catalyseur peut être introduit initialement dans la zone de réaction selon un mode discontinu, ou bien il peut être introduit en continu ou de façon intermittente dans de telles zones pendant la réaction de synthèse. Des moyens permettant d'introduire les corps réactionnels et/ou d'ajuster leur introduction,

par intermittence ou en continu, dans la zone de réaction au cours de la réaction peuvent être utilisés avantageusement dans le procédé, en particulier pour maintenir les proportions molaires désirées des corps réactionnels et les pressions partielles exercées par eux.

Comme on l'a indiqué dans ce qui précède, les conditions opératoires peuvent être ajustées afin d'optimiser la transformation du produit désiré et/ou l'économie du procédé. Dans un procédé continu, par exemple, si l'on préfère opérer à des taux de transformation relativement bas, il est généralement souhaitable de recycler le gaz de synthèse n'ayant pas réagi avec ou sans oxyde de carbone et hydrogène d'appoint au réacteur. En outre, le méthanol ou les alcools supérieurs formés par le procédé peuvent être recyclés ou maintenus dans le réacteur de manière à les transformer en alcools homologues de plus haut point d'ébullition. Le produit désiré peut être recueilli par des opérations bien connues dans la pratique, telles que distillation, fractionnement, extraction, etc. Une fraction comprenant le complexe catalyseur, généralement contenu dans des sous-produits et/ou dans le solvant peut être recyclée éventuellement à la zone de réaction. La totalité ou une portion de cette fraction peut être déchargée en vue de la récupération des composants du catalyseur ou de leur régénération, le cas échéant. Des composants neufs du catalyseur et/ou du solvant neuf peuvent être ajoutés par intermittence au courant recyclé ou directement dans la zone de réaction, lorsque cela est nécessaire.

30

Exemple 1

Un système catalyseur contenant 4,7 mmoles de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 7,0 mmoles de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 30 mmoles de KI et 92 mmoles de o-phénylènediamine a été chargé dans un autoclave de 300 ml ainsi que 37,5 ml d'éther de diphenyle. L'autoclave a été purgé à l'azote puis au gaz de synthèse.

35

Après sa mise sous pression de 7 MPa avec du gaz de synthèse formé de CO et de H₂ dans le rapport de 1:1, l'autoclave a été chauffé à la température de réaction de 230°C. La pression a ensuite été portée à 35 MPa et elle a
5 été maintenue à cette valeur $\pm 1,4$ MPa par rétablissement périodique de la pression dans le système à mesure qu'une absorption de gaz avait lieu. Au bout de 3,0 heures, le système a été refroidi rapidement à la température ambiante au moyen d'un serpentin de refroidissement. Après détente
10 de la pression, le liquide a été analysé par chromatographie en phase gazeuse et on a trouvé qu'il contenait 12,7 g (397 mmoles) de méthanol, 6,45 g (140 mmoles) d'éthanol, 0,48 g (8 mmoles) de n-propanol, 0,1 g (1 mmole) de n-butanol, 0,55 g (9 mmoles) d'éthylène-glycol et 0,25 g
15 (4 mmoles) d'acétate de méthyle. La vitesse moyenne d'obtention des produits liquides totaux a été de 5,0 moles/h. La sélectivité envers les alcools, déterminée par les proportions molaires, a été de 98 %.

Exemple 2

20 On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 mais en se servant de 45 ml de tétrahydrofuranne comme solvant au lieu d'éther de diphenyle, conformément au mode opératoire décrit dans l'Exemple 1. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré
25 la formation de 11,2 g (350 mmoles) de méthanol, 5,0 g (109 mmoles) d'éthanol, 0,3 g (5 mmoles) de n-propanol, 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle et 0,5 g (8 mmoles) d'éthylène-glycol.

Exemple 3

30 On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 mais en se servant de 35 ml de Sulfolane comme solvant à la place d'éther de diphenyle conformément au mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 avec une durée de réaction de 2,0 h. L'analyse
35 par chromatographie gazeuse a montré la formation de 2,4 g

(75 mmoles) de méthanol, 4,6 g (100 mmoles) d'éthanol, 0,7 g (12 mmoles) de n-propanol et 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle.

Exemple 4

5 On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 mais en se servant de 45 ml d'éthanol comme solvant à la place de l'éther de diphényle conformément au mode opératoire décrit dans l'Exemple 1. L'analyse par chromatographie gazeuse a
10 montré la formation de 11,5 g (359 mmoles) de méthanol, 3,6 g (78 mmoles) d'éthanol (gain net), 2,12 g (35 mmoles) de n-propanol et 0,35 g (5 mmoles) de n-butanol.

Exemple 5

15 On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 mais en se servant de 45 ml de méthanol comme solvant à la place de l'éther de diphényle conformément au mode opératoire décrit dans l'Exemple 1. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré une perte de 5,0 g (156 mmoles) de méthanol et la formation
20 de 11,4 g (247 mmoles) d'éthanol, 1,2 g (20 mmoles) de propanol, 0,2 g (3 mmoles) de n-butanol et 0,4 g (5 mmoles) d'acétate de méthyle.

Exemple 6

25 On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur et le même solvant que dans l'Exemple 1, en suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 mais en utilisant comme pression maximale une pression de 28 MPa. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré la formation de 8,4 g (263 mmoles) de méthanol, 4,3 g
30 (94 mmoles) d'éthanol, 0,3 g de n-propanol (5 mmoles) et 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle.

Exemple 7

On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur et le même solvant que dans l'Exemple 1
35 en suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, mais

en choisissant une pression maximale de 21 MPa. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré la formation de 4,7 g (147 mmoles) de méthanol, 0,64 g (139 mmoles) d'éthanol et 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle.

5

Exemple 8

On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur et le même solvant que dans l'Exemple 1, en suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 mais en utilisant une pression maximale de 14 MPa. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré la formation de 2,4 g (75 mmoles) de méthanol, 0,1 g (2 mmoles) d'éthanol et 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle.

Exemple 9

On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 et du THF comme solvant conformément au mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, mais en opérant à une température de 245°C. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré que le produit contenait 9,9 g (309 mmoles) de méthanol, 6,0 g (130 mmoles) d'éthanol, 0,50 g (8 mmoles) de n-propanol, 0,3 g (4 mmoles) de n-butanol, 0,1 g (1 mmole) d'acétate de méthyle et 0,2 g (3 mmoles) d'éthylène-glycol.

Exemple 10

On a effectué un essai en utilisant le même système catalyseur que dans l'Exemple 1 et du THF comme solvant en suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1 mais en opérant à une température de 215°C. L'analyse par chromatographie gazeuse a montré la formation de 5,6 g (175 mmoles) de méthanol, 1,8 g (39 mmoles) d'éthanol, 0,2 g (3 mmoles) de n-propanol, 0,2 g (3 mmoles) d'acétate de méthyle, 0,5 g (8 mmoles) d'éthylène-glycol.

Exemples 11-15

Ces exemples illustrent les effets exercés par l'utilisation de différents solvants sur les quantités de produits. Le système catalyseur contient 14 mmoles de Ru,

14 mmoles de Co, 93 mmoles de o-phénylènediamine et 30 mmoles de KI dans 40 g de solvant. Les essais ont été effectués sous pression de gaz de synthèse à 1:1 de 35 MPa, à 230°C pendant 3,0 heures, sauf spécification contraire.

TABLEAU 1

Exemple	Solvant	MeOH	ROH, C ₂₊	Autres Ox ³	ROH, %	ROH C ₂₊ , %	Vitesse de production
11	Ether de phényle	12,7 g	7,1 g	0,8 g	96 %	35 %	5,0 M/h
12	THF	11,2 g	5,3 g	0,6 g	96 %	38 %	3,5 M/h
13	Sulfolane ¹	2,4 g	5,3 g	0,1 g	99 %	68 %	2,1 M/h
14	Ethanol	11,5 g	6,0 g ²	0,8 g	96 %	33 %	3,3 M/h
15	Méthanol	-5,0 g	12,8 g	0,4 g	97 % ⁴	97 %	0,8 M/h ⁵

1. Durée de réaction, 2,0 h.

2. Gain net d'éthanol.

3. Autres produits liquides oxygénés.

4. Aucune formation nette de méthanol.

5. Rendement directement à partir du gaz de synthèse seulement : le rendement en alcools en C₂₊ est de 2,0 M/h.

EXEMPLES 16-19

Ces exemples 16 à 19 sont tirés respectivement des exemples 1 et 6 à 8 pour démontrer l'effet produit par différentes pressions de gaz de synthèse sur la quantité d'alcool formée comme produit. Comme indiqué précédemment, le système catalyseur contenait 14 mmoles de Ru, 14 mmoles de Co, 93 mmoles de o-phénylènediamine et 30 mmoles de KI dans 37,5 ml d'éther de diphényle.

TABLEAU 2

30

Exemple	Pression	MeOH	ROH, C ₂₊	Autres Ox ⁶	ROH, %	ROH, C ₂₊ , %	Rendement total
16	5000	12,7 g	7,1 g	0,80 g	96 %	35 %	5,0 M/h
17	4000	8,4 g	4,6 g	0,1 g	99 %	35 %	3,2 M/h
18	3000	4,7 g	0,64 g	0,1 g	98 %	12 %	1,4 M/h
19	2000	2,4 g	0,1 g	0,1 g	96 %	4 %	0,7 M/h

6. Autres produits liquides oxygénés.

EXEMPLES 20-22

Ces exemples illustrent la quantité de produits formés à différentes températures. Le système catalyseur contenait 14 mmoles de Ru, 14 mmoles de Co, 93 mmoles de o-phénylènediamine et 30 mmoles de KI dans 45 ml de THF.

TABLEAU 3

31

Exemple	Température	MeOH	ROH, C ₂ +	Autres Ox ⁷	ROH, %	ROH, C ₂ +, %	Rendement total
20	245°C	9,9 g	6,8 g	0,3 g	98 %	40 %	3,5 M/h
21	230°C	11,2 g	5,3 g	0,6 g	96 %	31 %	3,5 M/h
22	215°C	5,6 g	2,0 g	0,7 g	92 %	24 %	1,7 M/h

7. Autres produits liquides oxygénés.

EXEMPLES 23-24

Ces exemples illustrent l'utilisation de bromure de tétra-n-butylphosphonium comme solvant et comme source d'halogénure ou les deux, dans la mise en pratique du procédé de l'invention.

TABLEAU 4

Exemple	23	24
Catalyseur	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ru ₃ (CO) ₁₂
mmoles	4,7	4,7
Solvant	P(n-Bu) ₄ Br	DMEU ₁₀
ml	38	38
Additif	Co/P(n-Bu) ₄ Br/o-PhDA ⁸	Co/P(n-Bu) ₄ /o-PhDA
mmoles	7,0/118/93	7,0/59/93
Pression, MPa	28	28
Température, °C	230	230
Temps, heures	1,5	1,5
H ₂ /CO	1,0	1,0
MeOH, g	3,1	4,0
EtOH, g	3,5	3,1
n-PROH, g	2,6	2,0
N-BuOH, g	0,7	0,4
Acétates	0,5	1,2
Produit total, g	10,4	10,7
Rendement total, M/h	3,0 M/kg-h ⁹	4,3
Alcools en C ₂ +, %	56(23 % C ₃ +) 9	43(16 % C ₃ +) 9

8. o-phénylènediamine

9. Rendement exprimé en moles de produits par kilogramme de P(n-Bu)₄Br

10. 1,3-diméthyléthylèneurée

EXEMPLES 25-28

Ces exemples illustrent l'utilisation de rhodium (sous forme de rhodium-carbonyle) comme composant additionnel du système catalyseur.

TABLEAU 5

Exemple	25	26	27	28
Catalyseur	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ru ₃ (CO) ₁₂
mmoles	4,7	4,7	4,7	4,7
Solvant	1,3-DMEU	1,3-DMEU	1,3-DMEU	1,3-DMEU
ml	38	38	38	38
Additif	Co/Rh/LiI/3,4-DAT ¹¹	Co/Rh/LiI/3,4-DAT	Co/Rh/KI/3,4-DAT	Co/Rh/KI/3,4-DAT
mmoles	4,4/0,5/30/93	7,0/1,0/30/93	7,0/1,0/30/93	7,0/1,0/30/93
Pression, MPa...	35	35	35	35
Température, °C	230	230	230	230
Temps, heures	1,5	1,5	1,5	3,0
H ₂ /CO	1,0	1,0	1,0	1,0
MeOH, g	7,3	5,9	5,6	4,9
EtOH, g	5,8	6,5	5,7	10,2
n-PrOH, g	0,5	1,0	0,9	2,1
n-BuOH, g	0,3	0,6	0,4	1,6
Acétates	0,5	0,9	0,9	2,3
Produit total, g	14,4	13,9	13,5	21,1
Rendement total, M/h	6,5	6,3	5,9	4,04
Alcools en C ₂ +, %	37(3,5 % C ₃ +) 33	46(7 % C ₃ +) 33	43(6 % C ₃ +) 33	61(12 % C ₃ +) 33

11. 3,4-diaminotoluène.

Dans ce qui précède, le terme "rendement", sauf spécification contraire, désigne le rendement de production d'alcools exprimé en termes de nombre de moles de produits par litre de solution de catalyseur par heure de durée de
5 réaction.

REVENDEICATIONS

1. Procédé en phase liquide pour la production d'alcanols en C_{2+} , caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir de l'hydrogène avec de l'oxyde de carbone en
5 présence d'un catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé contenant un halogénure, et un composé aromatique substitué dans des positions adjacentes du noyau par des atomes d'azote.

2. Procédé suivant la revendication 1,
10 caractérisé en ce que l'alcanol inférieur est produit in situ directement par réaction d'hydrogène avec de l'oxyde de carbone.

3. Procédé en phase liquide pour la production d'alcanols en C_{2+} , caractérisé en ce qu'il consiste à faire
15 réagir de l'hydrogène avec de l'oxyde de carbone en présence d'un alcanol inférieur et d'un catalyseur contenant du ruthénium, du cobalt, un composé contenant un halogénure et un composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans des positions adjacentes du noyau à une
20 pression d'environ 3,5 MPa à environ 140 MPa et à une température d'environ 100°C à environ 450°C.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que du rhodium est apporté à la réaction.

25 5. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'alcanol inférieur contient moins d'atomes de carbone que les alcanols en C_{2+} qui sont produits.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1
30 et 3, caractérisé en ce que le composé contenant un halogène renferme au moins l'un des éléments chlore, brome et iode.

7. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce que le composé halogéné et le composé
35 aromatique sont les mêmes.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est conduite dans un mélange réactionnel en phase liquide.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange réactionnel en phase liquide est homogène.

10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en continu.

11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans des positions adjacentes du noyau est un composé à structure aromatique soluble dans le milieu réactionnel, qui renferme la structure



dans laquelle les atomes de carbone appartiennent à un noyau aromatique et les doubles liaisons représentent une non-saturation aromatique, et l'azote et ses valences libres constituent une partie d'un groupe quelconque capable de former une structure cyclique imidazolique dans les conditions de la réaction du gaz de synthèse et de la réaction de formation d'homologues ou constituent une partie d'une structure cyclique d'imidazole.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le composé aromatique substitué par des atomes d'azote dans des positions adjacentes du noyau est l'ortho-phénylènediamine ou le 3,4-diaminotoluène.

13. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le ruthénium et le cobalt sont sous la forme de complexes de carbonyle.

14. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le ruthénium, le cobalt et le rhodium sont sous la forme de complexes de carbonyle.