(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 953 828**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 06100**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 43/303*** *(2006.01), C 07 C 41/54, C 10 L 1/185*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 16.12.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 17.06.11 Bulletin 11/24.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** OLIVIER BOURBIGOU HELENE, MAGNA LIONEL, PRORIOL DAVID et SAUSSINE LUCIEN.

(73) **Titulaire(s) :** IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial.

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

(54) PROCEDE DE FABRICATION D'ADDITIFS POUR BASE CARBURANT EN UNE ETAPE PAR HYDROFORMYLATION D'UNE CHARGE CONTENANT AU MOINS UNE OLEFINE EN PRESENCE D'AU MOINS UN ALCOOL.

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'additifs pour carburant en une seule étape par une réaction d'hydroformylation d'une charge contenant au moins un composé oléfiniquement insaturé, en présence d'au moins un alcool. Ces additifs pour carburant préparés selon le procédé de l'invention contiennent au moins un acétal.

FR 2 953 828 - A1

Art antérieur :

L'amélioration de la qualité de l'air est aujourd'hui une priorité absolue de tous les grands pays industrialisés. Parmi les émetteurs de polluants référencés, le transport occupe une place qui demande que des mesures importantes soient prises pour en réduire la contribution. C'est ainsi que des trains de mesures réglementaires ont vu le jour depuis plusieurs années, avec de nouvelles contraintes dès 2000, notamment des spécifications sur la qualité des carburants. En effet, outre les caractéristiques classiquement spécifiées, de nouveaux règlements sur la composition chimique des carburants ont été établies, dans le but de limiter les précurseurs de certains polluants, tels que les particules, les composés réactifs vis-à-vis de l'ozone troposphérique ou les composés toxiques. Dans ce contexte, il est évident que toutes les démarches visant à améliorer la qualité des produits pour proposer des mélanges réduisant significativement les rejets polluants sont prometteuses.

L'amélioration de la qualité des carburants par l'addition de diverses substances est connu de l'art antérieur. Les substances oxygénés, comme par exemple les alcools, ont été utilisées, mais leur nombre reste limité. L'utilisation d'acétals comme composés de carburants a déjà fait l'objet d'études. A titre d'exemple, le brevet WO2008/050030 décrit l'utilisation d'acétals de glycérol comme additifs de carburant diesel.

Les acétals sont couramment obtenus par addition nucléophile d'un alcool sur un aldéhyde (réaction d'acétalisation ou de transacétalisation). Cette réaction est généralement catalysée par des acides et génère une mole d'eau par mole d'aldéhyde.

$$R_1R_2(C=O) + 2\ ROH \quad \text{-->} \quad R_1R_2C(OR)_2 + H_2O$$

La réaction d'hydroformylation (encore appelée synthèse oxo) est bien connue pour former des aldéhydes ou des alcools, contenant n+1 atomes de carbone, par réaction d'oléfines contenant n atomes de carbone, en présence de gaz de synthèse CO/H_2. Cette réaction est généralement catalysée par des complexes carbonyles des métaux de transition tels que le cobalt ou le rhodium ("New Synthesis with Carbon Monoxide", Ed. J. Falbe, Springler-Verlag, 1980). Cette réaction a fait l'objet d'un très grand

nombre de brevets. Elle est appliquée industriellement pour la production de plastifiants, savons, lubrifiants et autres produits.

Le brevet GB 1,173,568 mentionne la possibilité d'utiliser un solvant alcoolique pour réaliser la réaction d'hydroformylation d'oléfines catalysée par des complexes du rhodium. Dans ce cas, il est décrit que les aldéhydes formés lors de la réaction d'hydroformylation peuvent réagir avec l'alcool présent dans le milieu pour former des acétals. Il est en particulier décrit la formation de diéthylacétal/heptanal par réaction d'hydroformylation de l'hexène-1, catalysée par le complexe $Rh(PPh_3)_3Cl$, lorsque la réaction est réalisée dans un mélange éthanol/benzène, mais aucun rendement en acétal n'est mentionné.
La possibilité de former des acétals par réaction d'aldéhyde avec un excès d'alcool dans des conditions particulières des réactions homologation (basse température et basse conversion) est mentionnée dans "New Synthesis with Carbon Monoxide", Ed. J. Falbe, Springler-Verlag, 1980 page 237.

Dans le brevet US 2008/0237027 il est montré que des acétals et/ou des éthers insaturés peuvent être formés, par une réaction de catalyse acide, entre des alcools et des aldéhydes, ces derniers étant formés par réaction d'hydroformylation. La formation de ces acétals est utilisée pour améliorer la pureté des alcools, produits désirés lors de la réaction d'hydroformylation. Les alcools purifiés peuvent en effet être séparés par distillation. Cela permet d'éviter des étapes ultérieures d'hydrogénation dans ces procédés.

Le brevet français FR-1-1 576 890 décrit un procédé de préparation d'acétals par réaction d'un alcool contenant de trois à huit atomes de carbone avec un aldéhyde, tel que le trioxane, en présence d'une résine échangeuse d'ions acides.

Le brevet US-B1-6,486,362 décrit un procédé de synthèse de composés contenant au moins un atome d'oxygène lié à 2 atomes de carbone, tel qu'un acétal ou un éther, par un procédé d'enchaînement de 3 étapes telles que 1) une étape d'hydroformylation d'oléfines contenant de 4 à 7 atomes de carbone 2) une étape d'hydrogénation des aldéhydes formés dans 1) en alcools et 3) une étape de transformations des alcools en éthers ou acétals, en présence d'un catalyseur acide.

Les procédés décrits ci-dessus sont des procédés de préparation d'acétals multi-étapes. Un procédé de fabrication d'additifs ne comportant qu'une seule étape et

permettant de produire directement des additifs utilisables pour carburant gazole, semble donc particulièrement intéressant.

Il a maintenant été trouvé qu'il était possible de produire des additifs pour carburant gazole, en une seule étape, par un procédé d'hydroformylation d'une charge contenant au moins un composé oléfiniquement insaturé en présence d'au moins un alcool.

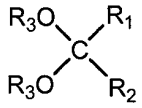
Au sens de la présente invention, on entend par "composé oléfiniquement insaturé" un composé qui contient au moins une double liaison carbone-carbone.

Le procédé selon l'invention peut permettre d'éliminer les oléfines contenues dans ces charges en les valorisant en acétals qui peuvent être utilisés comme additifs à haut indice de cétane pour carburant gazole.

Description détaillée de l'invention :

L'invention concerne un procédé de fabrication d'additifs pour carburant gazole en une seule étape par une réaction d'hydroformylation d'une charge contenant au moins un composé oléfiniquement insaturé, en présence d'au moins un alcool.

Ces additifs pour carburant préparés selon le procédé de l'invention contiennent au moins un acétal de formule générale **A**,



A

dans laquelle R1, R2, R3 identiques ou différents représentent des groupes hydrocarbyles. R1, R2, R3 comportent de préférence de 1 à 9 atomes de carbone.
R1 ou R2 peuvent représenter l'hydrogène.

Les composés oléfiniquement insaturés susceptibles d'être utilisées selon le procédé de l'invention sont choisis dans le groupe formé par les monooléfines et les dioléfines. Ces composés oléfiniquement insaturés peuvent être linéaires ou comporter des ramifications.
De préférence, ces composés oléfiniquement insaturés comportent de 3 à 10 atomes de carbone et sont issus des procédés conventionnels du raffinage tels que le craquage catalytique (FCC), le craquage à la vapeur (SC), l'oligomérisation. Les

charges contenant les oléfines peuvent aussi provenir des procédés de synthèse Fischer-Tropsch. Ces composés oléfiniques peuvent être mis en oeuvre purs ou dilués par des hydrocarbures saturés ou insaturés.

L'alcool utilisé selon le procédé de l'invention peut être linéaire ou ramifié.
De préférence, l'alcool comporte de 1 à 10 atomes de carbone.
L'alcool préféré est plus particulièrement l'ethanol.

Le rapport molaire entre l'alcool et le composé insaturé contenu dans la charge est compris entre 1 et 100 de préférence entre 1 et 50.

Le procédé d'hydroformylation est catalysé par un complexe du rhodium ou du cobalt. De préférence, le procédé d'hydroformylation est catalysé par des complexes du cobalt. Les composés du cobalt précurseurs du catalyseur sont choisis dans le groupe formé par les sels de cobalt , comme les acétylacétonates, les carboxylates et en particulier le formiate ou l'acétate, et les complexes carbonyles, comme le dicobalt-octacarbonyle $Co_2(CO)_8$, l'hydrure de cobalt-tétracarbonyle.

Préférentiellement, le procédé d'hydroformylation est catalysé par un complexe du cobalt carbonyle. Ce complexe du cobalt carbonyle peut être généré directement dans le réacteur d'hydroformylation en présence de gaz de synthèse.
Ces complexes de cobalt peuvent être associés à un ligand. Ces ligands pourront être choisis dans le groupe formé par les ligands azotés ou phosphorés.
Le rapport molaire entre le ligand et le composé du cobalt est compris entre 0,1 et 500, de préférence entre 1 et 100.

Le procédé d'hydroformylation peut être mis en oeuvre en présence d'un solvant, par exemple un solvant organique ou un liquide ionique non aqueux de formule Q+A- dans lequel Q+ represente un cation organique et A- un anion organique ou inorganique.
La concentration du complexe de cobalt ou de rhodium dans le milieu n'est pas critique.

Le rapport des pressions partielles de l'hydrogène au monoxyde de carbone utilisé dans le milieu réactionnel pour l'hydroformylation peut être de 10:1 à 1:10, de préférence dans un rapport 1:1, mais tout autre rapport peut être utilisé selon la mise en oeuvre du procédé.

La température à laquelle se fera l'hydroformylation sera comprise entre 30 °C et 200 °C. La pression peut être comprise entre 1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 2 MPa et 15 MPa.
La réaction catalytique d'hydroformylation des composés insaturés peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction.

L'additif ainsi produit par le procédé selon la présente invention est incorporé dans un carburant gazole. Le carburant considéré peut être d'origine pétrolière ou un mélange d'esters alkyliques dérivés d'huiles végétales.
Les compositions de carburants peuvent contenir les additifs en proportions variées.
L'additif sera introduit dans le carburant à une concentration telle qu'il est soluble dans ledit carburant . On utilise selon les cas des proportions de 1 à 40 %en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1

La solution catalytique est préparée en pesant 0,37g de cobalt carbonyl $Co_2(CO)_8$, 64,11 g d'éthanol et 20,62 g d'hexene-1 dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. La totalité de la solution est introduite, sous ciel d'argon, dans un réacteur sous pression muni d'une double enveloppe. Le milieu réactionnel est pré-activé pendant 30 min sous 15 bar de CO/H_2 à 60°C avec une faible agitation. Puis la température est portée à 90°C. Lorsque la consigne de température est atteinte, la pression du réacteur est ajustée à 90 bar et la vitesse d'agitation augmentée. La pression et la température sont maintenues durant toute la durée du test. Quand le test est terminé, le système est refroidi à température ambiante, puis dépressurisé à pression atmosphérique. Le mélange réactionnel prélevé est pesé. Une fraction de celui-ci est ensuite distillée et analysée par chromatographie en phase gazeuse.

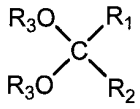
Exemple 2 :

La solution catalytique est préparée en pesant 0,37g de cobalt carbonyl, 129,94g d'éthanol, 10,18 g 2-méthylbutene-1 et 10,24 g de pentene-1 dans un tube de Schlenk. La totalité de la solution est introduite dans le réacteur sous ciel d'argon. Le milieu réactionnel est pré-activé pendant 30 min sous 30 bar de CO/H_2 à 60°C avec une faible agitation. Puis la température est portée à 95°C. Lorsque la consigne est atteinte, la pression du réacteur est ajustée à 65 bar et la vitesse d'agitation augmentée. La pression et la température sont maintenues durant toute la durée du test. Quand le test est terminé, le système est refroidi à température ambiante, puis dépressurisé à pression atmosphérique. Le mélange réactionnel prélevé est pesé. Une fraction de celui-ci est ensuite distillée et analysée par chromatographie en phase gazeuse.

Conditions opératoires	Exemple 1	Exemple 2
Précurseur du catalyseur	$Co_2(CO)_8$ 0,37g soit 0,00108 mole	$Co_2(CO)_8$ 0,37g soit 0,00108 mole
Oléfines	hexène-1 30 mL	2-méthylbutene-1 (15 mL) + pentène-1 (15 mL)
Alcool	EtOH 6éq. /oléfine (64,11 g)	EtOH (124,94 g)
Pression (CO/H2) (bar)	90	65
Température (°C)	90	95
Solvant	sans	sans
Durée réaction (heure)	6	6
Résultats		
Conversion des oléfines (%)	99,5	70,8 (2-méthylbutene-1) 99,6 (pentène-1)
Paraffines (%)	0,23	0,37
Aldéhydes (%)	9,85	3,36
Alcools (%)	0	0,24
Acétals (%)	78,31	81,25
Autres (%)	11,62	14,78

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'additifs comprenant au moins un acétal pour carburant gazole en une seule étape par une réaction d'hydroformylation d'une charge contenant au moins un composé oléfiniquement insaturé, en présence d'au moins un alcool, le dit acétal répondant à la formule générale A



A

dans laquelle R1, R2, et R3 identiques ou différents représentent des groupes hydrocarbyles, comportant de préférence de 1 à 9 atomes de carbone, R1 ou R2 pouvant représenter l'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les composés oléfiniquement insaturés susceptibles d'être utilisés sont choisis dans le groupe formé par les monooléfines et les dioléfines, linéaires ou ramifiés.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel les composés oléfiniquement insaturés comportent de 3 à 10 atomes de carbone et sont issus des procédés conventionnels du raffinage ou des procédés de synthèse Fischer-Tropsch.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel les composés oléfiniquement insaturés sont issus du craquage catalytique (FCC), du craquage à la vapeur (SC), ou de l'oligomérisation.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les composés oléfiniques sont mis en oeuvre purs ou dilués par des hydrocarbures saturés ou insaturés.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'alcool utilisé comporte de 1 à 10 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'alcool est l'éthanol.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport molaire entre l'alcool et le composé insaturé contenu dans la charge est compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la réaction d'hydroformylation est catalysée par un complexe du rhodium ou du cobalt

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la réaction d'hydroformylation est catalysée par un complexe du cobalt carbonyle, éventuellement généré directement dans le réacteur d'hydroformylation en présence de gaz de synthèse.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la réaction d'hydroformylation est mis en oeuvre en présence d'un solvant, tel qu'un solvant organique ou un liquide ionique non aqueux de formule Q+A- dans lequel Q+ represente un cation organique et A- un anion organique ou inorganique.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel le rapport des pressions partielles de l'hydrogène au monoxyde de carbone utilisé dans le milieu réactionnel pour la réaction d'hydroformylation est de 10:1 à 1:10, de préférence dans un rapport 1:1.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel la température et la pression à laquelle a lieu la réaction d'hydroformylation sont comprises respectivement entre 30 °C et 200 °C et entre 1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 2 MPa et 15 MPa.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 730271
FR 0906100

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2009/100854 A2 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]; BELLER MATTHIAS [DE]; KRAGL UDO [DE]; PAETZOL) 20 août 2009 (2009-08-20) * le document en entier * -----	1-13	C07C43/303 C07C41/54 C10L1/185

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C07C
C10L
C11C
C10G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 juillet 2010	Seelmann, Marielle

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0906100 FA 730271

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-07-2010
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009100854 A2	20-08-2009	DE 102008009103 A1	20-08-2009

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82