

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 523 959**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 05269**

(54) Procédé de préparation de l'anhydride acétique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 53/12, 51/56.

(22) Date de dépôt..... 23 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 30-9-1983.

(71) Déposant : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. — FR.

(72) Invention de : Jacques Gallucci, Jean Gauthier-Lafaye, Philippe Leconte et Robert Perron.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

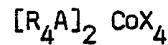
(74) Mandataire : Monique Varnière-Grange, Rhône-Poulenc Recherches, service brevets,  
Centre de recherches de Saint-Fons, BP 62, 69190 Saint-Fons.

PROCEDE DE PREPARATION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'anhydride acétique.

05 Elle a plus particulièrement pour objet un perfectionnement au procédé de préparation de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle, mettant en oeuvre des composés du cobalt comme catalyseurs.

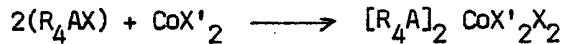
10 Le brevet américain n° 2 730 546 décrit la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique en présence d'un catalyseur choisi parmi les complexes du cobalt de formule générale :



15 dans laquelle X représente un atome de brome ou d'iode, A un atome d'azote ou de phosphore et R représente un radical alkyle inférieur, par exemple.

Ces complexes peuvent être formés in-situ en chargeant d'une part un halogénure du cobalt ( $CoX'_2$ ) et d'autre part un halogénure d'ammonium (ou de phosphonium) quaternaire ( $R_4AX$ ). La formation des complexes en question peut alors être représentée par la réaction

20 suivante :



Néanmoins, ce type de procédé, dont l'intérêt de principe n'est pas contesté, n'a pu déboucher sur une réalisation industrielle, en raison notamment des pressions extrêmement élevées nécessairement appliquées pour que ce système catalytique développe une activité appréciable.

En effet des pressions de l'ordre de 200 à 300 bars sont préconisées ; les exemples montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec des pressions de l'ordre de 650 bars pour des températures de 180 à 190°C.

De ce fait, les recherches dans ce domaine se sont orientées vers des systèmes catalytiques distincts.

35 Plus récemment, il a été proposé des techniques de carbonylation

de l'acétate de méthyle, dans lesquelles la catalyse est basée essentiellement sur l'utilisation des composés du rhodium.

Ainsi, le brevet français n° 2.242.362 (correspondant aux demandes américaines n° 394 220 et n° 467 977, respectivement du 4 05 septembre 1973 et du 8 mai 1974) décrit un procédé de préparation de l'anhydride acétique en deux stades, dans lequel, lors d'une première étape, le bromure, ou de préférence l'iodure, de méthyle est carbonylé pour obtenir l'halogénure d'acétyle correspondant, cet halogénure d'acétyle étant à son tour mis à réagir sur de l'acétate de méthyle pour 10 conduire, dans une deuxième étape, à l'anhydride acétique, ce qui correspond au schéma réactionnel suivant, dans le cas où l'iodure de méthyle est la matière de départ :

- Etape 1 :



15 - Etape 2 :



Comme ce schéma le fait apparaître clairement, l'iodure de méthyle, matière de départ de l'étape 1, est "ré générée" dans l'étape 2. L'étape 1 est avantageusement conduite en présence de catalyseur à base 20 de rhodium ; l'étape 2 serait favorisée par la présence de lithium et/ou de chrome. Les deux étapes peuvent être réalisées dans une même zone réactionnelle qui renfermera alors de l'iodure de méthyle, de l'acétate de méthyle, du rhodium et le cas échéant du lithium et/ou du chrome, voire de l'iodure d'acétyle, zone dans laquelle on introduira également 25 du monoxyde de carbone.

Le brevet américain n° 4 115 444 propose un perfectionnement de la technique décrite dans le brevet français précité, perfectionnement qui consiste à ajouter au milieu réactionnel un composé organique du phosphore ou de l'azote, dans lequel le phosphore ou l'azote est 30 trivalent et confirme l'intérêt potentiel des systèmes catalytiques à base de rhodium, voire de palladium ou d'iridium, et de chrome dans cette réaction.

Le brevet français n° 2 303 788 (correspondant aux demandes américaines n° 556 750 et n° 654 661 respectivement du 10 mars 1975 et du 35 5 février 1976) montre que la présence d'une quantité importante

d'hydrogène dans le milieu réactionnel défini ci-avant influe de manière notable sur l'orientation de la réaction. En effet on obtient dans ces conditions un mélange renfermant une proportion prépondérante d'acide acétique, des quantités variables de diacétate d'éthylidène, d'anhydride acétique et d'accétaldéhyde.

L'intérêt principal de ces procédés mettant en oeuvre des catalyseurs à base de rhodium, voir de palladium ou d'iridium, les systèmes basés sur le couple (rhodium-chrome) paraissant être les plus actifs, réside essentiellement dans la possibilité qu'ils offrent, 10 d'accéder à l'anhydride acétique au départ d'acétate de méthyle en utilisant des pressions partielles de monoxyde de carbone plus basses que celles requises dans les procédés antérieurs.

Néanmoins, les tentatives de développement de ce type de procédés, même sur une simple échelle pré-industrielle, se heurtent à des 15 difficultés non-négligeables.

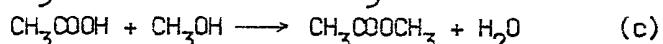
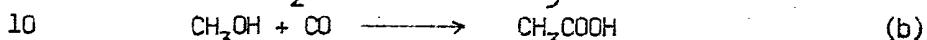
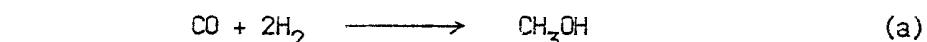
Une première série de difficultés réside dans le fait que les catalyseurs à base de rhodium ou de palladium, voir d'iridium, métaux extrêmement rares et coûteux, se désactivent notamment lors des traitements nécessaires à la récupération du (ou des) produit(s) de la réaction. En 20 raison du coût de ces catalyseurs il est indispensable de les régénérer. Par ailleurs les conditions nécessaires pour transformer ces composés métalliques en espèces catalytiquement actives dans la réaction de carbonylation sont le plus souvent incompatibles avec celles nécessaires au maintient des cocatalyseurs, à base de chrome, sous leur forme active 25 dans cette même réaction. Par ailleurs les pertes en rhodium, par exemple, qui paraissent inévitables dans les divers points d'une unité industrielle grèvent lourdement l'économie d'un tel procédé.

Une seconde série de difficultés trouve sa source dans la présence nécessaire au bon déroulement de la réaction et à la 30 stabilisation du rhodium, de grandes quantités d'iodure de méthyle (ou d'acétyle) qui implique des risques importants de corrosion dans les divers points d'une installation industrielle.

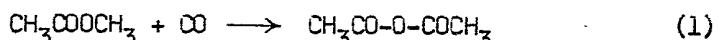
Les divers problèmes, délicats à résoudre, associés à ce type de procédés apparaîtront plus clairement à la lecture des brevets français 35 n° 2 438 023 et n° 2 438 024 (correspondant respectivement aux demandes

américaines n° 949 344 et n° 949 345 déposées le 6 octobre 1978) et du brevet américain n° 4 241 219.

Par ailleurs, il est bien connu que l'acétate de méthyle peut être obtenu par réaction de l'acide acétique et du méthanol, l'acide 05 acétique pouvant être produit par carbonylation du méthanol et le méthanol pouvant à son tour fabriqué par hydrogénéation du monoxyde de carbone. Les réactions en cause sont susceptibles d'être représentées comme suit :



La carbonylation de l'acétate de méthyle en milieu sensiblement anhydre permet d'obtenir l'anhydride acétique selon la réaction suivante :

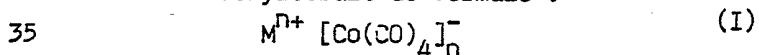


15 Ainsi, l'intérêt d'un procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique (l) apparaît clairement lorsqu'on considère également les réactions (a) à (c) ci-avant, puisque globalement cet ensemble revient à un procédé par lequel l'anhydride acétique est produit au départ de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

20 D'autre part, le cobalt étant un métal courant, on conçoit aisément l'intérêt potentiel de son utilisation dans un procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle. Il est donc étonnant de constater que toutes les solutions antérieures proposées récemment reposent sur la préconisation de systèmes catalytiques à base de rhodium.

25 Il a maintenant été trouvé de manière tout à fait surprenante qu'il est possible de carbonyler efficacement l'acétate de méthyle, dans un milieu pratiquement anhydre, en faisant appel à un catalyseur à base de cobalt, dans des conditions de pression et de température nettement plus douces que celles jusqu'alors requises avec ce type de catalyseurs.

30 La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle, en phase liquide pratiquement anhydre caractérisé en ce que la réaction de carbonylation est conduite en présence d'un sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt de formule :



dans laquelle n est un entier égal à 1 ou 2 et  $M^{n+}$  est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les cations des métaux alcalino-terreux, les cations  $Ag^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , les cations ammonium quaternaire et les cations phosphonium quaternaire,

05 et d'un iodure métallique de formule :



dans laquelle p est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4 et  $A^{p+}$  est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les cations des métaux alcalino-terreux, les cations des métaux du groupe des 10 lanthanides, les cations des métaux du groupe des actinides et le cation  $Al^{3+}$ , à une température inférieure à 170°C et sous une pression totale en température inférieure à 200 bars.

Le procédé selon la présente invention est mis en oeuvre en phase liquide pratiquement anhydre. Par phase liquide pratiquement 15 anhydre la Demanderesse entend un milieu liquide dans les conditions de la réaction, qui renferme le moins d'eau possible compte-tenu des diverses contraintes industrielles. On notera toutefois que la présence de quantités mineures d'eau telles que celles susceptibles d'être apportées dans la charge ou l'alimentation par des réactifs de qualité 20 technique est tolérable, mais non souhaitable.

Comme indiqué ci-avant, la réaction est conduite en présence d'un sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt de formule :



dans laquelle n est un entier égal à 1 ou 2 et  $M^{n+}$  est un cation choisi 25 dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les cations des métaux alcalino-terreux, les cations  $Ag^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , les cations ammonium quaternaire et les cations phosphonium quaternaire.

Les cations ammonium et phosphonium quaternaire peuvent être représentés respectivement par les formules  $N^+ R^1 R^2 R^3 R^4$  et 30  $P^+ R^1 R^2 R^3 R^4$  dans lesquelles  $R^1$  à  $R^4$ , identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, des radicaux cycloalkyles comportant de 3 à 8 atomes de carbone, des radicaux phényle ( $C_6H_5^-$ ), des radicaux  $C_6H_5-C_xH_{2x}-$  ou  $C_xH_{2x+1}-C_6H_4^-$ , x étant un entier compris 35 entre 1 et 6.

La Demanderesse, sans pour autant vouloir se lier par une quelconque explication, est amenée à penser que l'anion  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  joue un rôle important dans le déroulement du processus réactionnel et que la nature précise du cation  $M^{n+}$  n'est pas fondamentale dans le 05 cadre du présent procédé. Le choix parmi les différents cations possibles est avant tout orienté par des considérations d'ordre pratique relatives à la préparation des sels correspondants.

Ces sels peuvent être préparés extemporanément ou in-situ. Les sels de l'hydrure de tétracarbonylcobalt, qui sont préparés de préférence 10 au moment de leur emploi, sont pour la plupart des composés connus. Diverses méthodes de préparation de ces composés sont décrites dans la littérature. Ainsi, on pourra se reporter utilement à l'article de J.A. GLADYSZ et coll. paru dans "Inorganic Chemistry, vol. 18, n° 3, 1979, pages 553-558" pour la préparation des sels alcalins de l'hydrure 15 tétracarbonylcobalt (tétracarbonylcobaltates de lithium, de potassium ou de sodium), ou à l'article de D.H. GIBSON et coll., paru dans "Journal of Organometallic Chemistry, 206, 1981, pages C17-C20", pour la préparation des sels d'ammonium quaternaire de l'hydrure de tétracarbonylcobalt. Cette dernière méthode peut être utilisée également pour la préparation 20 des sels de phosphonium quaternaire de l'hydrure de tétracarbonylcobalt. (La modification à apporter à la méthode décrite apparaîtra immédiatement à l'homme de métier).

D'autre part le dicobaltoctacarbonyle  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  peut constituer une source appropriée de tétracarbonylcobaltate dans les 25 conditions de la réaction.

Les sels de l'hydrure de tétracarbonylcobalt peuvent être employés à l'état solide ou bien sous forme de leur solution dans un solvant approprié, n'interférant pas avec la réaction de carbonylation.

Comme indiqué ci-avant, la nature précise du cation  $M^{n+}$  du sel 30 de l'hydrure de tétracarbonylcobalt n'est pas critique. A titre d'exemples de sels utilisables dans le cadre du présent procédé on peut citer : le tétracarbonylcobaltate de sodium, le tétracarbonylcobaltate de lithium, le tétracarbonylcobaltate de potassium et le tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium.

35 La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre n'est pas

fondamentale et peut varier dans de larges limites. Toutefois pour une bonne mise en oeuvre de l'invention la quantité de cobalt, exprimée en milliatomes-grammes par litre de milieu réactionnel (mat-g/l), sera comprise entre 0,1 et 200 mat-g/l et, de préférence entre 5 et 05 100 mat-g/l.

Pour mettre en oeuvre le présent procédé il est également fait appel à un iodure métallique de formule :



dans laquelle  $p$  est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4 et  $A^{p+}$  est un cation 10 choisi dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les cations des métaux alcalino-terreux, les cations des métaux du groupe des lanthanides, les cations des métaux du groupe des actinides et le cation  $Al^{3+}$ .

La Demanderesse a constaté que, de manière tout à fait 15 surprenante par rapport à l'enseignement de l'art antérieur, l'emploi d'iodure de méthyle ou d'iodures de phosphonium (ou d'ammonium) quaternaire ne permet pas de carbonyler efficacement l'acétate de méthyle en présence de cobalt dans les conditions de pression et de température spécifiées en tête du présent mémoire.

20 Parmi les composés de formule (II) ci-avant, la Demanderesse préconise l'emploi d'iodures alcalins ou d'iodures des métaux du groupe des lanthanides. L'iodure de lanthane (III) convient bien à la mise en oeuvre de la présente invention. L'iodure de lithium s'avère particulièrement efficace dans le cadre du présent procédé.

25 La quantité d'iodure métallique exprimée en ions-grammes d' $I^-$  par litre de milieu réactionnel (mol/l) est en général comprise entre 0,05 et 5 mol/l et, de préférence entre 0,1 et 2,5 mol/l.

30 Comme indiqué en tête du présent mémoire, la température de réaction doit être inférieure à 170°C. Elle est avantageusement comprise entre 80 et 165°C, et pour une bonne mise en oeuvre de l'invention, elle sera comprise entre 90 et 140°C.

La pression totale en température qui est inférieure à 200 bars est avantageusement comprise entre 10 et 100 bars et pour une bonne mise en oeuvre de l'invention elle sera supérieure ou égale à 30 bars.

35 Pour carbonyler l'acétate de méthyle, on fait appel, de

préférence, à du monoxyde de carbone sous forme essentiellement pure, tel qu'il se présente dans le commerce. Toutefois la présence d'impuretés telles que du dioxyde de carbone, de l'oxygène, du méthane et de l'azote peut être tolérée. La présence d'hydrogène n'est pas nuisible, même en 05 des proportions relativement importantes n'excédant toutefois pas 50 % molaire dans le mélange gazeux.

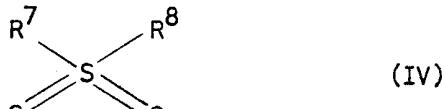
Selon une variante avantageuse du présent procédé, la phase liquide pratiquement anhydre, qui renferme l'acétate de méthyle, un sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt, défini précédemment, et un fragment 10 iodé apporté par un iodure métallique, dont la nature a été spécifiée en tête du présent mémoire, comporte en outre de 10 à 90 % et de préférence, de 20 à 75 % (en volume) d'un solvant organique aprotique. De nombreuses classes de tels solvants, conviennent à la mise en oeuvre de cette variante.

15 Plus spécifiquement, conviennent à la mise en oeuvre du présent procédé les solvants couramment appelés "solvants aprotiques dipolaires" qui correspondent au type n° 4 dans le schéma de classification des solvants selon BRONSTED figurant dans "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", vol. III, pages 13-16 Edité par J.J. LAGOWSKI, 1970 (Academic 20 Press), ainsi que les éthers, ou les mélanges de ces différents composés.

Le solvant en question peut être choisi parmi les éthers cycliques tels que le dioxanne, le tétrahydrofurane, les éthers macrocycliques plus couramment appelés éthers-couronnes ou bien parmi les éthers alkyliques de polyéthylèneglycols de formule :

25  $R^5 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_y - R^6$  (III)  
dans laquelle  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles linéaires ayant au maximum 4 atomes de carbone,  $y$  étant un entier compris entre 1 et 8. A titre d'exemples d'éthers alkyliques de polyéthylèneglycols utilisables dans le cadre du présent procédé on peut 30 citer : l'éther diméthyle de l'éthylèneglycol (couramment appelé glyme), l'éther diméthyle du diéthylèneglycol, l'éther diéthyle du diéthylèneglycol, l'éther dibutylique du diéthylèneglycol, l'éther éthylique-butylique du diéthylèneglycol, l'éther diméthyle du triéthylèneglycol et l'éther diméthyle du tétraéthylèneglycol 35 (tétraglyme).

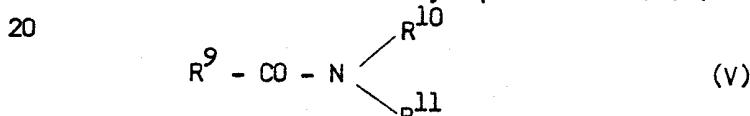
Le solvant peut aussi être choisi, de manière appropriée, parmi les sulfones de formule :



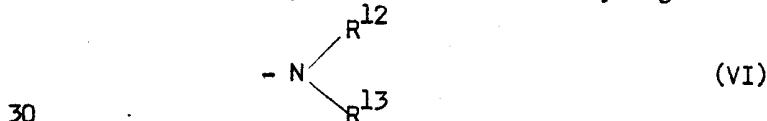
- 0  0

5 dans laquelle  $R^7$  et  $R^8$ , identiques ou différents, ont la signification donnée précédemment pour  $R^1$  ;  $R^7$  et  $R^8$  peuvent en outre former ensemble un radical unique divalent -alkylène ou alcénylène- comportant de 3 à 6 atomes de carbone (par exemple, un radical 10 tétraméthylène ou hexaméthylène) et le cas échéant 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, ledit radical pouvant comporter 1 à 3 substituants alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Convient à la mise en oeuvre de l'invention, notamment les dialkylsulfones, composés de formule (IV) ci-avant dans laquelle  $R^7$  et  $R^8$  identiques sont des radicaux alkyles 15 linéaires, et plus particulièrement, la tétraméthylènesulfone, la méthyl-3 tétraméthylènesulfone, la diméthyl-2,4 tétraméthylènesulfone et leurs mélanges.

Le solvant peut, par ailleurs, tout aussi bien être choisi parmi les amides d'acides carboxyliques de formule :



- 25 dans laquelle  $R^9$ ,  $R^{10}$  et  $R^{11}$ , identiques ou différents, ont la signification donnée précédemment pour  $R^1$  ; deux des radicaux  $R^9$ ,  $R^{10}$  ou  $R^{11}$  peuvent par ailleurs constituer ensemble un radical unique divalent  $-(CH_2)_z-$ ,  $z$  étant un entier compris entre 3 et 12 ;  $R^9$  peut en outre représenter un atome d'hydrogène ou un radical de formule :



- dans laquelle  $R^{12}$  et  $R^{13}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux alkyles ayant au maximum 4 atomes de carbone. A titre d'exemples de tels solvants on peut citer :

- le N,N-diméthylacétamide,
- le N,N-diéthylacétamide,
- le N,N-dicyclohexylacétamide,
- le N,N-diméthylpropionamide,
- 05 le N,N-diéthylpropionamide,
- le N,N-diéthyl-n-butyramide,
- le N,N-diméthylbenzamide,
- le N,N-dicyclohexylbenzamide,
- le N,N-diéthyl-m-toluamide,
- 10 la N-acétylpyrrolidine,
- la N-acétylpipéridine,
- la N-(n-butyryl)pipéridine,
- la N-méthylpyrrolidone-2,
- la N-éthylpyrrolidone-2,
- 15 la N-méthylpipéridone-2,
- le N-méthyl-epsilononcaprolactame.

Le solvant peut également être choisi parmi les nitriles de formule :

- $$R^{14} - CN \quad (VII)$$
- 20 dans laquelle  $R^{14}$  a la signification donnée précédemment pour  $R^1$ . A titre d'exemples de tels composés on peut citer l'acetonitrile et le benzonitrile.

- Le choix parmi ces nombreuses catégories de solvants sera avant tout orienté par des considérations d'ordre pratique telles que la
- 25 solubilité des matières premières utilisées et la facilité de séparation du produit, dans le solvant considéré.

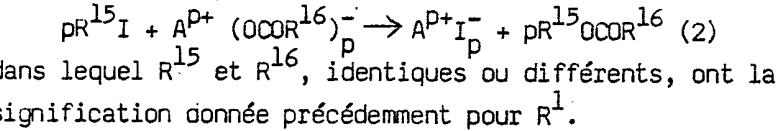
On opère, avantageusement, avec un solvant choisi parmi la tétraméthylènesulfone et la N-méthylpyrrolidone-2.

- Le recours à un solvant organique aprotique, dans le cadre de
- 30 cette variante, permet une plus grande souplesse dans la mise en pratique du procédé selon l'invention. En effet, la présence de traces d'eau ou d'acide acétique susceptible de se former par hydrolyse de l'anhydride acétique, peut être mieux tolérée. Par ailleurs, dans le cadre de cette variante, l'iodure métallique de formule (II) défini précédemment peut
  - 35 être formé in-situ dans les conditions de la réaction, par action d'un

iodure d'alkyle sur un sel du métal A correspondant au cation  $A^{P+}$ .

Ainsi il est possible, notamment lorsque l'iodure métallique de formule (II) n'est pas disponible dans le commerce, de le former in-situ par action d'un iodure d'alkyle et d'un carboxylate correspondant (ce dernier

05 pouvant être disponible dans le commerce) selon le schéma réactionnel :



Bien entendu, il conviendra de veiller à ce que la quantité 10 d'iodure de méthyle (ou d'iodure d'alkyle) chargée n'excède pas de plus de 10 % (molaire) la quantité théoriquement nécessaire d'après le schéma (2) ci-avant, pour transformer le carboxylate (ou tout autre sel) métallique.

Dans l'hypothèse où l'on recourt à un tel mode opératoire et où 15 l'on souhaite effectuer la réaction de carbonylation à une température supérieure à 110°C, selon la présente invention, il s'avère préférable d'opérer en deux stades : dans un premier stade l'acétate de méthyle, le sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt, l'acétate (ou tout autre sel) métallique, l'iodure de méthyle (ou d'alkyle) en quantité appropriée, le 20 solvant choisi et le monoxyde de carbone seront mis à réagir à une température inférieure à 100°C, en phase liquide, pendant un temps suffisant pour opérer la transformation selon le schéma de principe (2) ci-avant, puis, dans un second stade la température sera portée au dessus de 110°C.

25 Par ailleurs l'utilisation d'un solvant permet de conférer une plus grande stabilité au catalyseur à base de cobalt.

Un avantage du présent procédé réside dans la possibilité de préparer de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle, à basse pression tout en faisant appel à un catalyseur à base de 30 cobalt.

Un autre avantage du présent procédé réside dans la disparition des diverses contraintes associées à l'utilisation des systèmes catalytiques récemment proposées pour réaliser cette carbonylation.

En fin d'opération, l'anhydride acétique obtenu peut être 35 récupéré par tout moyen approprié, par exemple, par distillation.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention.

Dans les exemples 1 à 29 ainsi que dans les essais témoins (a) à (e) le mode opératoire utilisé est le suivant :

Dans un autoclave de 125 ml de capacité, on charge de l'acétate de méthyle, le catalyseur, l'iodure métallique et, le cas échéant un solvant. Après fermeture de l'autoclave on admet du monoxyde de carbone, éventuellement en mélange avec de l'hydrogène.

L'agitation par un système de va-et-vient est mise en route et l'autoclave est alors porté à la température choisie désignée par T, en 10 25 minutes environ. La pression totale en température, désignée par P(T), est maintenue sensiblement à la valeur indiquée par des recharges successives de monoxyde de carbone renfermant au maximum 1 % en volume d'hydrogène. Après une durée d'essai désignée par t, on refroidit l'autoclave et on le dégaze. Le mélange réactionnel est alors analysé par 15 chromatographie en phase gazeuse ou par potentiométrie.

Les conventions suivantes sont utilisées dans les exemples :

- CO (%) est le pourcentage molaire de monoxyde de carbone contenu dans le mélange gazeux introduit après fermeture de l'autoclave et avant la mise en température,  
20 - P (CO) est la pression de monoxyde de carbone introduite dans l'autoclave avant la mise en température et mesurée à 20°C,  
- Pr désigne la productivité exprimée en grammes d'anhydride acétique par heure et par litre de milieu réactionnel.

## 25 EXEMPLE 1

Dans un autoclave en tantale on réalise un essai sur une charge constituée par :

- 50 ml (632 mmol) d'acétate de méthyle  
- 1 mmol de tétracarbonylcobaltate de  
30 méthyltriphenylphosphonium  
- 50 mmol d'iodure de lithium

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- CO (%) : 99  
- P(CO) : 36 bars  
35 - T : 110°C

- P (T) : 50 bars
- t : 120 mn

En fin d'essai l'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel renferme 49,3 mmol d'anhydride acétique ;  $Pr = 50$ .

#### EXEMPLE 2

On reproduit l'exemple 1 ci-avant en utilisant un autoclave en Hastelloy B2. En fin d'essai, toutes conditions égales par ailleurs, on détecte par chromatographie en phase gazeuse la présence de 53,8 mmol d'anhydride acétique ;  $Pr = 55$ .

#### EXEMPLE 3

Dans un autoclave en tantale on réalise un essai sur une charge constituée par :

- 30 ml (379 mmol) d'acétate de méthyle
- 20 ml de N-méthylpyrrolidone-2
- 1 mmol de tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium
- 50 mmol d'idodure de lithium

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- CO (%) : 99
- P (CO) : 37 bars
- T : 120°C
- P (T) : 50 bars
- t : 480 mn

En fin d'essai l'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel renferme 193 mmol d'anhydride acétique ;  $Pr = 49$ .

#### EXEMPLE 4

On reproduit l'exemple 3 ci-avant avec les 2 modifications suivantes :

L'autoclave utilisé est en Hastelloy B2,  $t = 150$  mn.

Toutes conditions égales par ailleurs, on dose en fin d'essai par chromatographie en phase gazeuse, 65,8 mmol d'anhydride acétique ;

Pr = 53

05 Ces exemples montrent que la nature de l'autoclave n'a pas d'influence sensible sur le déroulement de la réaction.

EXEMPLES 5 à 11 - Essais témoins (a) à (c) - :

Dans le tableau I ci-après, on a rassemblé les conditions 10 particulières et les résultats obtenus lors d'une série d'essais réalisés dans un autoclave en Hastelloy B2, sur une charge constituée par 632 mmol (50 ml) d'acétate de méthyle, du tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium et de l'iodure de lithium, en principe.

Dans l'essai témoin (a) qui figure également dans ce tableau on 15 n'a pas chargé d'iodure de lithium, mais on a introduit 49,5 mmol d'iodure de méthyle.

Dans l'essai témoin (b) on a remplacé 2 ml d'acétate de méthyle par de l'acide acétique.

Dans l'essai témoin (c) on n'a pas chargé d'iodure de lithium 20 mais on a introduit 50,8 mmol d'iodure de méthyle et 50 mmol d'acétate de lithium.

Dans l'exemple 8 on a utilisé du monoxyde de carbone pur [CO (%)] = 100]. Dans tous les autres essais CO (%) = 99.

Dans l'exemple 7, on a chargé en outre 15 bars d'hydrogène à 25 20 °C.

Les différents mélanges réactionnels sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

## TABLEAU I

ANHYDRIDE ACETIQUE:											
05	: Ex. : Co	: Li I	: P (CO)	: T	: P (T)	: t	-----	-----	-----	-----	-----
	: n° : mat-g	: mmol	: bars	: (°C)	: bars	: mn	: mmol	: Pr			
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	: 5 : 1	: 50	: 67	: 120	: 95	: 120	: 60,9	: 62			
	: a : "	: 0	: "	: "	: 95	: 137	: 0	: 0			
10	: 6 : "	: 50	: 39	: 90	: 50	: 720	: 112	: 19			
	: 7 : "	: "	: 37	: 110	: 70	: 120	: 43,5	: 44			
	: 8 : "	: "	: 36	: "	: 50	: 120	: 42,9	: 43			
	: 9 : "	: "	: 67	: "	: 95	: 210	: 98	: 57			
	: 10 : 2	: "	: 36	: "	: 50	: 165	: 51,7	: 38			
15	: b : 1	: "	: "	: "	: "	: 120	: 11,3	: 11			
	: c : "	: 0	: "	: "	: "	: "	: 13,2	: 14			
	: 11 : "	: 10	: "	: "	: "	: "	: 6,3	: 6			
	: 2 : "	: 50	: "	: "	: "	: "	: 53,8	: 55			
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

20

EXEMPLES 12 à 21 - Essais témoins (d) et (e) :-

Dans le tableau II ci-après, on a rassemblé les conditions particulières et les résultats obtenus lors d'une série d'essais réalisée 25 dans un autoclave soit en tantale soit en Hastelloy B2 (respectivement indiqué par TA et HB2 dans la colonne intitulée "AUT"), sur une charge constituée en principe de 30 ml (379 mmol) d'acétate de méthyle, de 20 ml de N-méthylpyrrolidone-2, d'iodure de lithium et de tétracarbonylcobaltate de méthyltriphénylphosphonium.

30 Dans l'exemple 13, on a remplacé dans la charge, 2 ml d'acétate de méthyle par 2 ml d'acide acétique.

Dans l'exemple 14 on n'a pas chargé d'iodure de lithium mais 44,6 mmol d'iodure de méthyle et 50 mmol d'acétate de lithium.

Dans l'essai témoin (d) on a ajouté à la charge 11,8 mmol 35 d'iodure de méthyle : on n'observe aucune absorption à la température de

110°C.

Dans l'essai témoin (e) on n'a pas chargé d'iodure de lithium, mais on a introduit 50 mmol d'iodure de méthyltriphénylphosphonium : on n'observe aucune absorption.

05      Dans l'exemple 16, la charge renferme 30 ml de N-méthyl-pyrrolidone-2 et 20 ml (253 mmol) d'acétate de méthyle.

Dans l'exemple 21, on n'a pas chargé d'iodure de lithium, mais on a introduit 49,9 mmol d'iodure de méthyle et 50 mmol d'acétate de lithium.

10      Dans tous les exemples CO (%) = 99 et l'analyse est faite par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le tableau ND signifie "non-déterminé".

TABLEAU II

15

ANHYDRIDE ACETIQUE:									
			(x)						
Ex.	AUT	Co	Li I	T	t				
n°		mat-g	mmol	(°C)	mn	mmol	Pr		
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
20	12	HB2	1,0	50	110	345	88	31	:
	13	"	"	"	"	1380	177	16	:
	14	TA	"	0	"	340	71	26	:
	15	"	"	100	120	150	108	88	:
	(d)	HB2	"	50	110	120	4,7	ND	:
25	(e)	TA	"	0	120	150	0	0	:
	16	"	"	100	"	330	177	66	:
	17	HB2	0,5	50	110	270	58,1	26	:
	18	"	2,0	"	"	140	21,5	19	:
	19	TA	1,0	30	120	270	40	18	:
30	20	"	"	70	"	240	196	100	:
	21	HB2	"	0	"	120	73,0	74	:
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(x) : chargé

EXEMPLE 22

On reproduit l'exemple 3 ci-avant avec les 2 modifications suivantes :

- on remplace l'iodure de lithium par la même quantité (50 mmol) d'iodure de sodium,
- la durée de l'essai en température est de 312 minutes.

En fin d'essai on dose par chromatographie en phase gazeuse, 9 mmol d'anhydride acétique

$$- \text{Pr} = 3,5$$

10

EXEMPLE 23

On reproduit l'exemple 4 ci-avant en remplaçant la N-méthylpyrrolidone par le même volume (20 ml) de tétraméthylène sulfone. Toutes conditions égales par ailleurs on détermine en fin d'essai par chromatographie en phase gazeuse la présence de 74,2 mmol d'anhydride acétique.

$$- \text{Pr} = 61$$

EXEMPLE 24

On reproduit l'exemple 3 ci-avant avec les 2 modifications suivantes :

- on remplace le tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium par 0,75 mmol de dicobaltoctacarbonyle,

- la durée de l'essai en température est de 172 mn

Toutes conditions égales par ailleurs, on détermine en fin d'essai par chromatographie en phase gazeuse la présence de 91,5 mmol d'anhydride acétique

$$- \text{Pr} = 65$$

EXEMPLE 25 :

30 Dans un autoclave en Hastelloy B2 on réalise un essai sur une charge constituée par :

- 30 ml (379 mmol) d'acétate de méthyle
- 20 ml de N-méthylpyrrolidone-2
- 0,75 mmol de dicobaltoctacarbonyle
- 1 mmol d'iodure de sodium

35

- 17 mmol d'iodure d'aluminium.

Les conditions sont les suivantes :

- CO (%) = 99
- T = 140 °C
- P (T) = 50 bars
- t = 260 mn.

05

En fin d'essai, on détecte par chromatographie en phase gazeuse la formation de 42 mmol d'anhydride acétique.

Pr = 20.

10

EXEMPLE 26 :

Dans un autoclave en tantale on réalise un essai sur une charge constituée par :

15

- 30 mmol (379 mmol) d'acétate de méthyle
- 20 ml de N-méthylpyrrolidone-2
- 1 mmol de tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium
- 50 mmol d'acétate de magnésium
- 47,9 mmol d'iodure de méthyle.

20

Les conditions sont les suivantes :

- CO (%) = 99
- T = 120 °C
- P (T) = 50 bars
- t = 74 mn.

25

En fin d'essai, on détecte par potentiométrie la formation de 55 mmol d'anhydride acétique.

Pr = 91.

EXEMPLES 27 à 29 :

Dans un autoclave en tantale on a réalisé une série d'essais au cours desquels on a enregistré l'absorption du monoxyde de carbone en fonction du temps en température, sur une charge comprenant 30 ml (379 mmol) d'acétate de méthyle, 20 ml de N-méthylpyrrolidone-2, de l'iodure de lithium, du tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium (sauf mention contraire), dans les conditions communes suivantes :

35

- CO (%) : 99

- P (T) : 50 bars.

On observe qu'au bout d'un certain temps en température, il n'y a plus d'absorption de monoxyde de carbone, ce temps, indiqué dans le tableau III ci-après, étant d'autant plus court que la température est 05 élevée.

Les conditions particulières figurent dans le tableau III ci-après. On a rappelé dans ce tableau les conditions particulières de l'exemple 19, au cours duquel on n'observe pas de chute d'absorption, même en prolongeant la durée de l'essai de quelques heures. Dans 10 l'exemple 29, on a remplacé le tétracarbonylcobaltate de méthyltriphénylphosphonium par 0,75 mmol de dicobaltoctacarbonyle et 1 mmol d'iodure de sodium.

TABLEAU III

15

:	:	:	:	:	:
: Ex. :	Co	: Li I	: T	: Durée d'absorption	:
: n° :	mat-g	: mmol	: °C		:
-----	-----	-----	-----	-----	-----
20	: 19	: 1	: 30	: 120	: "infinie"
	: 27	: "	: "	: 136	: supérieure à 360 mn
	: 28	: "	: "	: 155	: 60 mn
	: 29	: 1,5	: 15	: 167	: 20 mn
	-----	-----	-----	-----	-----

25

EXEMPLES 30 à 33 - Essais témoins (f) et (g) :

On réalise une série d'essais selon le mode opératoire ci-après.

Dans un autoclave en Hastelloy B2 de 125 ml de capacité, on introduit 30 ml (379 mmol) d'acétate de méthyle, 20 ml de 30 N-méthylpyrrolidone, de l'iodure de méthyle, un acétate métallique, du cobalt soit sous forme de tétracarbonylcobaltate de méthyltriphénylphosphonium (exemple 30), soit sous forme de dicobaltoctacarbonyle (essais témoins f et g, exemples 31 à 33). Dans les exemples 31 et 32 et dans l'essai (f), on introduit également 1 mmol 35 d'iodure de sodium.

Après fermeture de l'autoclave on admet du monoxyde de carbone renfermant au maximum 1 % en volume d'hydrogène. L'agitation par un système de va-et-vient est mise en route et l'autoclave est alors porté à 70 °C en 25 minutes environ, au moyen d'un four annulaire. La pression totale en température est de 41 bars et elle est maintenue à cette valeur par des recharges successives de monoxyde de carbone renfermant au maximum 1 % en volume d'hydrogène. Après un temps  $t_1$  à cette température, on porte l'autoclave à la température T, la pression totale à cette température, P (T), est maintenue à cette valeur comme indiqué précédemment. Après un temps  $t_2$  à cette température on refroidit l'autoclave, et on le dégaze. Le mélange réactionnel est analysé par potentiométrie (exemple 30) ou par chromatographie en phase gazeuse (exemples 31 à 33). Les conditions particulières et les résultats obtenus figurent dans le tableau IV ci-après.

15

TABLEAU IV

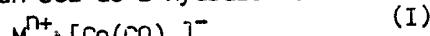
30

(\*) : on n'observe aucune absorption.

35

REVENDICATIONS

1° - Procédé de préparation de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle, en phase liquide pratiquement anhydre caractérisé en ce que la réaction de carbonylation est conduite 05 en présence d'un sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt de formule :



dans laquelle  $n$  est un entier égal à 1 ou 2 et  $M^{n+}$  est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les cations des métaux alcalino-terreux, les cations  $Ag^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , 10  $Co^{2+}$ , les cations ammonium quaternaire et les cations phosphonium quaternaire, et d'un iodure métallique de formule :



dans laquelle  $p$  est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4 et  $A^{p+}$  est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations des métaux alcalins, les 15 cations des métaux alcalino-terreux, les cations des métaux du groupe des lanthanides, les cations des métaux du groupe des actinides et le cation  $Al^{3+}$ , à une température inférieure à  $170^{\circ}C$  et sous une pression totale en température inférieure à 200 bars.

20 2° - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'iodure métallique est choisi parmi les iodures des métaux alcalins et les iodures des métaux du groupe des lanthanides.

3° - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce 25 que l'iodure métallique est l'iodure de lithium.

4° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 80 et  $165^{\circ}C$ .

30 5° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression totale en température est comprise entre 10 et 100 bars.

6° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel renferme de 10 à 90 (%) d'un solvant organique aprotique.

05 7° - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la N-méthylpyrrolidone-2 et la tétraméthylène sulfone.

8° - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 précédentes, caractérisé en ce que le sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt est le tétracarbonylcobaltate de lithium.

9° - Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 précédentes, caractérisé en ce que le sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt est le tétracarbonylcobaltate de méthyltriphenylphosphonium.

10° - Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 précédentes, caractérisé en ce que le sel de l'hydrure de tétracarbonylcobalt est formé in situ à partir de dicobalt octacarbonyle.

11° - Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que l'iodure métallique est formé in-situ à partir d'iodure de méthyle et de l'acétate métallique correspondant, l'iodure de méthyle n'excédant pas 25 de plus de 10 % (molaire) la quantité théoriquement nécessaire pour transformer l'acétate métallique.

12° - Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisé en ce que la concentration du cobalt est comprise entre 0,1 et 200 mat-g/l.

13° - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'iodure métallique ( $I^-$ ) est comprise entre 0,05 et 5 mol/l.