

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 491 458

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 18437**

(54) Procédé de préparation catalytique de l'acétaldéhyde, par réaction de l'hydrogène sur l'anhydride acétique en phase liquide bouillante.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 47/06; B 01 J 23/44; C 07 C 45/41.

(22) Date de dépôt 30 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 6 octobre 1980, n° 194.330.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : THE HALCON SD GROUP, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : David Moy.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Simonnot,
49, rue de Provence, 75442 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne la préparation de l'acétaldéhyde et, plus particulièrement, la préparation de l'acétaldéhyde par transformation de l'anhydride acétique.

L'acétaldéhyde est un produit chimique commercial bien connu, utilisé surtout comme intermédiaire dans la production de produits chimiques organiques, et il est produit à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années, par exemple par hydratation de l'acétylène et oxydation catalytique de l'alcool éthylique, de l'éthylène et d'hydrocarbures saturés comme le butane. Plus récemment, il a été découvert que l'on peut produire l'acétaldéhyde par l'action du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur des alcools, des éthers et des esters en présence de catalyseurs à base de métaux du huitième Groupe du Tableau Périodique. De telles réactions sont décrites, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 727 902, N° 3 285 948 et N° 3 356 734, et dans la demande de brevet japonais publiée sous le N° 48-19286, et elles exigent l'utilisation de pressions très fortement supérieures à la pression atmosphérique. Le brevet belge N° 839 321, qui est la contrepartie de la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 654 662, décrit la préparation de l'acétaldéhyde comme sous-produit de la fabrication du diacétate d'éthylidène par la réaction du monoxyde de carbone et de l'hydrogène avec l'acétate de méthyle à des pressions modérément supérieures à la pression atmosphérique. La sélectivité d'obtention de l'acétaldéhyde décrite dans ces publications est, cependant, relativement basse en général et cela constitue bien évidemment un inconvénient lorsque l'acétaldéhyde est le produit voulu. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 579 566 propose de traiter des anhydrides d'acides organiques, comme l'anhydride acétique, par l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un complexe d'un métal noble du Groupe VIII avec un coordinat à deux attaches choisi dans le groupe constitué par des trihydrocarbyl-phosphines, -arsines et -stibines. Les exemples de ce dernier brevet montrent principalement la préparation du diacétate d'éthylidène à partir de l'anhydride acétique par cette technique. La présence de faibles

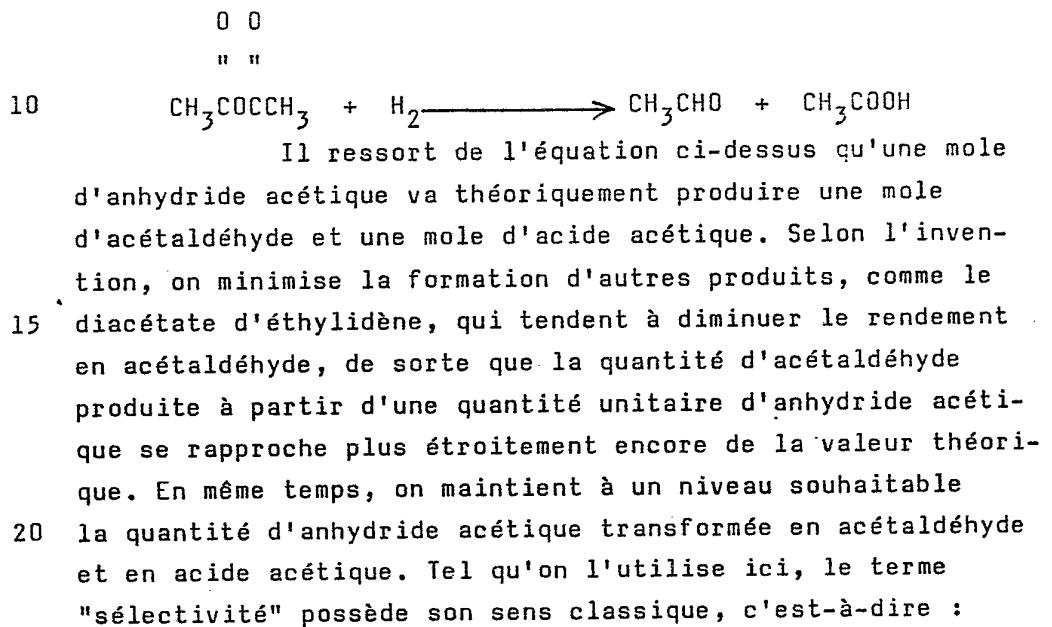
quantités d'acétaldéhyde est également citée dans ce dernier brevet, mais les quantités produites sont inadéquates lorsqu'on souhaite que l'acétaldéhyde soit le produit principal avec l'acide acétique. Le brevet belge N° 879 178 décrit la 5 transformation d'anhydrides en 1,1-diesters avec de l'hydrogène en présence de certains métaux sur des supports, notamment des métaux du Groupe VIII du Tableau Périodique, et en présence d'un acide protonique fort comme les acides chlorhydrique et fluorhydrique. Aucune formation d'acétal-10 déhyde n'est indiquée.

La présente invention vise donc à proposer un procédé de préparation de l'acétaldéhyde, dans lequel la sélectivité d'obtention de l'acétaldéhyde est nettement augmentée et dans lequel la réaction peut être réalisée sous 15 des pressions modérément élevées.

Selon la présente invention, on parvient à ces buts et à d'autres encore en faisant réagir l'anhydride acétique avec l'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de métal noble du Groupe VIII dans une zone de réaction à 20 l'ébullition, de préférence en opérant de façon continue avec une introduction continue d'anhydride acétique ainsi que d'hydrogène dans la zone de réaction à l'ébullition. Une zone de réaction à l'ébullition est une zone qui fonctionne dans des conditions de température et de pression telles 25 que les corps destinés à réagir et les produits présents sont en ébullition continue, c'est-à-dire qu'ils sont continuellement vaporisés et que l'effluent comportant le produit de réaction est enlevé à l'état de vapeur de la zone de réaction, ce qui distingue de réactions classiques en phase 30 liquide dans lesquelles l'effluent contenant le produit est soutiré sous forme d'un courant liquide. La zone de réaction à l'ébullition se distingue également d'une zone en phase vapeur dans laquelle les corps destinés à réagir et les produits de réaction sont essentiellement tous et à tout 35 moment en phase vapeur. Il a été découvert avec surprise que lorsqu'on utilise un catalyseur à base d'un métal noble du Groupe VIII, notamment du palladium, du rhodium, du ruthénium et/ou du platine, et tout particulièrement du palladium, et que

l'on effectue la réaction dans une zone de réaction à l'ébullition de la nature décrite ci-dessus, la sélectivité d'obtention de l'acétaldéhyde est nettement accrue et peut se rapprocher de sa valeur maximale théoriquement possible.

- 5 La réaction de l'hydrogène sur l'anhydride acétique pour produire l'acétaldéhyde peut s'illustrer par l'équation suivante :



$$\% \text{ de sélectivité} = \frac{\text{Moles d'acétaldéhyde produites}}{\text{Moles d'anhydride acétique ayant réagi}} \times 100$$

- 25 Il ressort de l'équation ci-dessus que la sélectivité théorique d'obtention de l'acétaldéhyde est de 100 % lorsqu'on produit une mole d'acétaldéhyde et une mole d'acide acétique par mole d'anhydride acétique ayant réagi.

Le catalyseur à base de métal noble du Groupe VIII peut être fourni et utilisé sous toute forme commode, c'est-à-dire au degré nul de valence ou sous n'importe quel degré supérieur de valence. Par exemple, le catalyseur peut être le métal lui-même sous forme finement divisée, ou bien il peut se présenter sous forme d'un carbonate, oxyde, hydroxyde, bromure, iodure, chlorure, alcoolate inférieur (méthylate), phénate de métal ou carboxylate de métal dans lequel l'ion carboxylique provient d'un acide alcanoïque

ayant 1 à 20 atomes de carbone. De préférence, on utilise le métal noble du Groupe VIII sous forme d'un sel ou sous forme correspondant à un degré nul de valence. Dans ce but, des sels typiques comprennent le bromure de palladium
5 (PdBr_2), le chlorure de palladium (PdCl_2), le chlorure de palladium dihydraté ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le trifluorure de palladium (PdF_3), l'iodure de palladium (PdI_2), le nitrate de palladium ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), le sulfate de palladium ($\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de palladium, etc. Ces exemples, donnés à titre
10 illustratif, sont typiques des formes d'autres métaux nobles du Groupe VIII que l'on peut utiliser, par exemple le chlorure de rhodium (RhCl_3), l'iodure de rhodium (RhI_3), le chlorure de ruthénium (RuCl_3), le bromure de platine
15 (PtBr_2), le chlorure de platine (PtCl_3), etc. Lorsque le catalyseur est à un degré nul de valence, il est de préférence sur un support, c'est-à-dire qu'il est dispersé sur un support de type classique comme de l'alumine, de la silice, du carbure de silicium, de l'oxyde de zirconium, du carbone, de la bauxite, de l'attapulgite, etc. Les constituants du catalyseur peuvent être appliqués sur les supports de façon classique, par exemple par imprégnation du support à l'aide d'une solution du catalyseur, ou du mélange de catalyseurs, opération suivie d'un séchage. Si on le désire, le catalyseur peut être préactivé, par exemple
20 par son chauffage en présence d'hydrogène. La concentration du ou des constituants du catalyseur sur le support peut largement varier, par exemple entre 0,01 % en poids et 10 % en poids, ou même une valeur plus élevée.

La quantité du catalyseur à base de métal noble
30 du Groupe VIII n'est nullement fondamentale et ne constitue pas un paramètre du procédé de l'invention ; cette quantité peut varier dans une large gamme. Comme le sait bien l'homme du métier, la quantité du catalyseur que l'on utilise est celle qui assure la vitesse voulue, convenable et raisonnable, de réaction puisque la vitesse de réaction subit l'influence de la quantité de catalyseur. Cependant, essentiellement n'importe quelle quantité de catalyseur va faciliter la réaction de base et peut être considérée comme

une quantité catalytiquement efficace. De manière typique, cependant, on utilise le catalyseur en une proportion de 1 mole pour 50 à 5000 moles d'anhydride acétique, de préférence 1 mole pour 300 à 2500 moles d'anhydride acétique et 5 encore mieux 1 mole pour 1000 à 2000 moles.

On utilise de préférence l'hydrogène sous forme essentiellement pure, , notamment par rapport au monoxyde de carbone, tel qu'il est disponible dans le commerce, mais des diluants inertes comme l'azote, le méthane, et des 10 gaz nobles, peuvent être présents éventuellement. La présence de diluants inertes n'influe pas sur la réaction, mais cette présence rend nécessaire d'augmenter la pression totale pour maintenir la pression partielle voulue pour l'hydrogène. L'hydrogène est de préférence essentiellement 15 exempt de CO. L'hydrogène doit être aussi essentiellement sec, c'est-à-dire que l'hydrogène et les autres corps mis en réaction doivent être raisonnablement exempts d'eau. La présence de quantités mineures d'eau, comme on peut en trouver dans les formes industrielles des corps destinés à 20 réagir est, cependant, entièrement tolérable.

Le procédé de la présente invention peut être mis en oeuvre en présence d'un solvant ou diluant, si on le désire. Le solvant ou diluant peut être n'importe quel solvant organique qui est inerte dans l'environnement du 25 procédé, mais on utilise de préférence des hydrocarbures paraffiniques à point d'ébullition relativement élevé, comme l'hexadécane et la décaline, des hydrocarbures aromatiques comme le biphenyle, le phénanthrène, l'anthracène et la téraline, des hydrocarbures halogénés comme les 30 chlorobenzènes, par exemple du trichlorobenzène, ou des acides carboxyliques, par exemple ceux contenant jusqu'à 16 atomes de carbone comme l'acide acétique, ou des esters à point d'ébullition relativement élevé , ainsi que l'acétate de "Cellosolve", etc. Des solvants préférés sont du 35 trichlorobenzène, la décaline, l'anthracène et la téraline. On peut aussi utiliser des mélanges de solvants. En général, on a trouvé que des solvants à point élevé d'ébullition conviennent le mieux lorsqu'on utilise un solvant dans le pro-

cédé. On choisit avantageusement un solvant ou diluant dont le point d'ébullition diffère suffisamment de celui des autres constituants du mélange réactionnel pour que ce solvant ou diluant puisse être facilement séparé par distillation, comme cela apparaît facilement à l'homme du métier.

On choisit la température du mélange réactionnel de manière à maintenir ce mélange réactionnel dans des conditions d'une ébullition continue, c'est-à-dire de façon à maintenir une vaporisation continue du mélange liquide de réaction, à la pression totale et au débit total de gaz que l'on utilise. D'ordinaire, la température se situe entre 100° et 225°C. On peut utiliser une température plus élevée, mais il n'y a aucun avantage particulier à cela. Le temps de réaction ne constitue pas un paramètre du procédé et il dépend dans une large mesure de la température utilisée.

On alimente de façon appropriée la zone de réaction en gaz, c'est-à-dire en hydrogène et en gaz de recyclage, en dirigeant le gaz dans le milieu réactionnel liquide à l'ébullition, de manière que le gaz traverse ce milieu en un trajet ascendant. Cela assure non seulement une agitation mais facilite aussi le réglage de la pression partielle du gaz. On effectue la réaction sous une pression supérieure à la pression atmosphérique mais des pressions excessivement élevées, qui exigent un équipement spécial pour pressions élevées, ne sont pas nécessaires. En général, on réalise efficacement la réaction en utilisant une pression partielle d'hydrogène qui se situe de préférence entre 3,5 et 210 bars et encore mieux entre 3,5 et 21 bars, bien qu'on puisse utiliser aussi une pression partielle d'hydrogène se situant dans la gamme plus large allant de 0,7 à 700 bars. La pression totale est celle nécessaire pour permettre la pression partielle d'hydrogène voulue et celle nécessaire pour maintenir l'existence de la phase liquide, mais permettre les conditions assurant l'ébullition. Typiquement, on utilise des pressions manométriques totales pouvant aller jusqu'à environ 245 bars. La réaction peut avantageusement être mise en oeuvre dans un autoclave ou dans

un appareil semblable.

Il apparaît bien que les réactions précitées sont effectuées dans des conditions essentiellement anhydres. Cependant, la présence de faibles quantités d'eau, comme 5 on peut en trouver dans les corps destinés à réagir et disponibles à l'échelle commerciale, est tolérable. Normalement, cependant, il convient d'éviter la présence de plus de 5 moles % d'eau dans l'un quelconque ou dans plusieurs des corps destinés à réagir ; on souhaite que l'eau 10 représente moins de 3 moles %, et l'on préfère que l'eau ne soit présente qu'à raison de moins d'une mole %.

L'effluent sortant de la zone de réaction est entièrement gazeux, c'est-à-dire qu'il est composé des gaz non condensables du système de réaction, par exemple de 15 l'hydrogène, ainsi que des composés organiques vaporisés, ce qui comprend l'acétaldéhyde produit, l'anhydride acétique inaltéré, de l'acide acétique et du solvant, s'il y en a.

On retire continuellement de la zone de réaction le mélange réactionnel vaporisé et on le condense partiellement pour séparer les constituants à point élevé d'ébullition et pour obtenir un produit net consistant en de 20 l'acétaldéhyde, qui est condensé séparément ou récupéré au-trement du constituant gazeux non condensable, par exemple l'hydrogène, comme mentionné antérieurement. La réaction 25 décrite ci-dessus se prête facilement à un fonctionnement continu au cours duquel on introduit continuellement dans la zone de réaction les corps destinés à réagir, par exemple l'anhydride acétique et l'hydrogène et, après enlèvement de l'acétaldéhyde comme décrit ci-dessus, on recycle 30 continuellement vers la zone de réaction les autres constituants de l'effluent vaporisé, aussi bien gazeux que liquides, notamment l'anhydride acétique et l'hydrogène inaltérés. Le catalyseur relativement non volatil reste dans la zone de réaction à tout moment et seul l'effluent en forme de 35 vapeur est retiré. On peut prélever de façon classique une purge sur les gaz de recyclage pour éviter l'accumulation d'impuretés gazeuses risquant d'être présentes dans l'hydrogène d'alimentation du système, comme l'azote, ou qui peuvent

avoir été produites au cours de la réaction elle-même.

Les exemples suivants vont servir à permettre une compréhension plus complète de l'invention, mais il va de soi qu'ils ne sont donnés qu'à titre illustratif seulement et ne doivent nullement être considérés comme limitant l'invention. Sauf indication contraire, les pourcentages sont sur base molaire dans les exemples.

Exemple 1

Dans le présent exemple, on utilise comme réacteur une bombe de Parr à chemisage de verre et à agitation magnétique, de 200 ml de capacité. Le récipient comporte un conduit de départ de vapeur contenant un régulateur de pression qui est réglé pour maintenir à tout moment dans le récipient la pression manométrique à 7 bars, soit 8 bars au total. On place dans le récipient 30 g d'anhydride acétique et 0,5 g de palladium sur du charbon (à 5 % en poids) ainsi que 30 cm³ environ de trichlorobenzène ; on soumet le récipient à un balayage à l'argon et on y fait régner à l'aide d'hydrogène une pression manométrique de 7 bars. On place ensuite le réacteur dans un bain d'huile à la température ambiante et on le porte en environ 10 minutes à 160°C. Dans ces conditions, le mélange réactionnel bout et l'on soutire les vapeurs qui se dégagent. En même temps, on introduit dans le réacteur de l'hydrogène à un débit (30 l à l'heure) permettant de compenser l'hydrogène soutiré avec l'effluent et permettant de maintenir la pression indiquée. Au bout d'une heure, on arrête la réaction. Au cours de la réaction, l'effluent est soumis à une première condensation pour séparer les parties de l'effluent dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'acétaldéhyde, et l'acétaldéhyde est ensuite condensé pour le séparer du constituant gazeux non condensable. On trouve que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est de 0,33 et que l'on obtient un rendement de 25,8 % en acétaldéhyde. Le présent exemple illustre un fonctionnement discontinu au cours duquel la totalité de l'anhydride acétique est introduite dès le début.

Exemple 2

On répète l'exemple 1, mais l'on opère à une température de 185°C. On trouve que le rendement en acétal-

déhyde est de 63 % et que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est de 0,68.

Exemple comparatif A

On répète l'exemple 2, sauf que l'on ajoute 5 à la charge environ $0,25 \text{ cm}^3$ d'acide orthophosphorique. On trouve que le rendement en acétaldéhyde tombe à 5 % seulement et que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est inférieur à 0,1 seulement. On trouve que la majeure partie de l'anhydride acétique est transformée en diacétate 10 d'éthylidène. Cet exemple illustre l'effet adverse exercé sur la formation de l'acétaldéhyde par des acides protoniques forts.

Exemple 3

Dans le présent exemple et dans les exemples 15 suivants, on met en œuvre le procédé de l'invention avec une introduction continue des corps devant réagir. En utilisant un réacteur tel que celui décrit à l'exemple 1, on introduit initialement dans le récipient le catalyseur qui est sur un support et qui est constitué par 0,5 g de 20 palladium sur du charbon actif (5 % en poids) ainsi que 30 cm^3 environ de trichlorobenzène ; on balaie le récipient à l'argon et l'on y fait régner une pression manométrique de 7 bars par introduction d'hydrogène. On porte ensuite le réacteur à 185°C en 10 minutes environ et dès que le mé- 25 lange réactionnel commence à bouillir, on commence à introduire continuellement de l'anhydride acétique à un débit de 20 cm^3 par heure et de l'hydrogène est continuellement introduit à raison de 20 l par heure. On continue la réac- tion à la pression manométrique de 7 bars durant 1 heure 30 et demie . On récupère l'acétaldéhyde comme décrit à l'exemple 1, et l'on trouve qu'il a été produit avec un rendement de 57 % et un rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique de 0,74.

Exemple 4

35 On répète l'exemple 3, mais l'on réduit à 4,2 bars la pression de réaction, le débit d'introduction de l'anhydride acétique est de $18,7 \text{ cm}^3$ par heure et le débit d'introduction de l'hydrogène est de 40 l par heure.

Après une période de réaction d'une heure, on trouve que le rendement en acétaldéhyde est de 63 % et que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est de 0,64.

Exemple 5

5 On répète l'exemple 4, sauf que l'on réduit à 12,4 cm³ par heure le débit d'introduction de l'anhydride acétique et que l'on porte à 2 heures le temps de réaction. L'acétaldéhyde est produit avec un rendement de 70 % et un rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique égal à 1.

10 Exemple 6

On répète le procédé de l'exemple 3, sauf que l'on porte à 1,1 g la quantité de palladium à 5 % sur du charbon actif et que l'on porte à 40 l par heure le débit d'introduction de l'hydrogène. Au bout d'une heure et quart de réaction, on trouve que le rendement en acétaldéhyde est de 80 % et que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est égal à 1. Dans une autre expérience effectuée durant 1,33 heure avec un débit d'introduction de l'acide acétique de 18,8 cm³ par heure, on obtient un rendement en acétaldehyde de 70 % et un rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique égal à 1.

Exemple 7

En utilisant l'appareil et le mode opératoire décrits à l'exemple 3, on effectue la réaction en présence 25 d'un catalyseur sous forme de 0,7 g de chlorure de palladium à la température de 185°C, avec une pression d'hydrogène de 7 bars, un débit d'introduction de l'anhydride acétique de 17,6 cm³ par heure et un débit d'introduction de l'hydrogène de 77 l par heure. Après 1,42 heure de réaction, on trouve 30 que le rendement en acétaldéhyde est de 57 % et l'on détermine que le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est égal à 0,89.

Exemple comparatif B

On répète l'exemple 4, mais en opérant en présence 35 de 0,25 cm³ d'acide orthophosphorique. Après 1,32 heure de réaction, on trouve que le rendement en acétaldéhyde n'est que de 16 %. Le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est égal à 0,51.

Exemple comparatif C

On répète l'exemple 7 en utilisant 2 g de chlorure de palladium plus 1 cm³ d'acide orthophosphorique.

Dans ce cas, le rendement chute nettement à 1 %, et le rapport de l'acétaldéhyde à l'acide acétique est inférieur à 0,1.

Il va de soi que, sans sortir du cadre de l'invention, de nombreuses modifications peuvent être apportées au procédé décrit ci-dessus pour la préparation catalytique de l'acétaldéhyde.

REVENTICATIONS

1. Procédé de préparation de l'acétaldéhyde, selon lequel on fait réagir l'anhydride acétique avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de métal noble du Groupe VIII, procédé caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en phase liquide mais en maintenant le mélange réactionnel dans des conditions d'ébullition, et en ce que la totalité de l'effluent de réaction est sous forme de vapeur.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 100°C et 225°C et sous une pression partielle d'hydrogène de 3,5 à 21 bars.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal noble du Groupe VIII est le palladium.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur à base de palladium est constitué par du palladium, au degré de valence nul, sur un support.