

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 11787

(54) Procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle.

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

(22) Date de dépôt..... 12 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 17-12-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Gauthier-Lafaye et Robert Perron.

(73) Titulaire : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE, résidant en France.

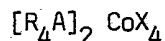
(74) Mandataire : Monique Varnière-Grange, service brevets, Rhône-Poulenc Industries,
Centre de recherches de Saint-Fons, BP 62, 69190 Saint-Fons.

PROCEDE DE CARBONYLATION DE L'ACETATE DE METHYLE

La présente invention a pour objet un procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle dans un milieu pratiquement anhydre.

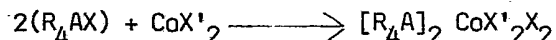
05 La présente invention a plus particulièrement pour objet un perfectionnement au procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle dans un milieu pratiquement anhydre, mettant en oeuvre un catalyseur à base de cobalt.

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 :



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
15 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 :



Toutefois, l'efficacité de ces catalyseurs à base de cobalt
25 paraît relativement faible. Ce type de procédé, dont l'intérêt de principe n'est pas contesté, n'a pu déboucher sur une réalisation industrielle.

Le brevet français n° 2 242 362 (correspondant aux demandes américaines n° 394 220 et n° 467 977, respectivement du 4 septembre 1973
30 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'acétylène correspondant, cet halogénure d'acétylène étant à son tour mis à réagir sur de l'acétate de méthyle pour conduire, dans une
35 deuxième étape, à l'anhydride acétique, ce qui correspond au schéma

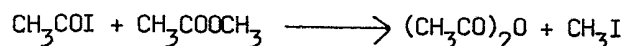
réactionnel suivant, dans le cas où l'iodure de méthyle est la matière de départ :

- Etape 1 :



05

- Etape 2 :



Comme ce schéma le fait apparaître clairement, l'iodure de méthyle, matière de départ de l'étape 1, est "régénéré" dans l'étape 2. L'étape 1 est avantageusement conduite en présence de catalyseur à base 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 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 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 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'acétaldéhyde.

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, 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.

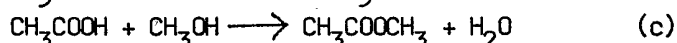
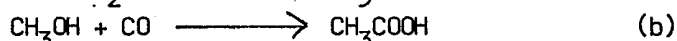
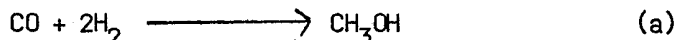
Néanmoins, les tentatives de développement de ce type de procédés, même sur une simple échelle pré-industrielle, se heurtent à des
05 difficultés non-négligeables.

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
10 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 maintien des cocatalyseurs, à base de chrome, sous leur forme active
15 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.

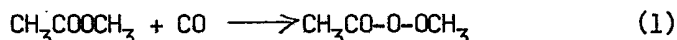
Une seconde série de difficultés trouve sa source dans la présence nécessaire au bon déroulement de la réaction et à la
20 stabilisation du rhodium, de grandes quantités d'iodure de méthyle (ou d'acétylène) qui implique des risques importants de corrosion dans les divers points d'une installation industrielle. Par ailleurs l'iodure de méthyle et/ou certains de ses dérivés formés dans le milieu réactionnel sont responsables d'une contamination intolérable du (ou des) produit(s)
25 réactionnel(s) qui nécessite la mise en oeuvre d'étapes supplémentaires pour éliminer les iodures dont la présence s'avère indésirable dans les produits de réaction. Ces dérivés iodés présents en grandes quantités non seulement dans les produits mais aussi dans divers effluents issus de la zone réactionnelle doivent, pour des raisons économiques évidentes, être
30 récupérés ce qui implique des stades de traitement additionnels.

Les divers problèmes, délicats à résoudre, associés à ce type de procédés apparaîtront plus clairement à la lecture des brevets français 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
35 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 acétique pouvant être produit par carbonylation du méthanol et le méthanol pouvant être à son tour fabriqué par hydrogénation 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 :



Ainsi, l'intérêt d'un procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique (1) 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.

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.

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 système catalytique à base de cobalt.

La présente invention a donc pour objet un procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle en phase liquide homogène, dans un milieu pratiquement anhydre en présence :

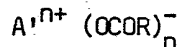
- (a) d'une source de cobalt,
- (b) d'une source de ruthénium,
- (c) d'un iodure ionique de formule :



dans laquelle A^+ est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations onium quaternaire dérivant des éléments du groupe de l'azote et

les cations des métaux alcalins,

- (d) le cas échéant, d'un carboxylate de formule :



dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et A'^{n+} a la signification donnée

- 05 ci-avant pour A^+ , A'^{n+} et A^+ pouvant par ailleurs être identiques ou différents, A'^{n+} pouvant, en outre, représenter un cation alcalino-terreux, et R est un radical alkyle, aralkyle ou aryle ayant au maximum 8 atomes de carbone,
et - (e) d'hydrogène,

- 10 la quantité totale de composés halogénés présente dans le milieu réactionnel (exprimée en atome-gramme d'halogène et désignée par X_T dans ce qui suit) étant telle que le rapport atomique $X_T/(A^+ + n.A'^{n+})$ soit inférieur ou égal à 1.

- Le présent procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle est
15 remarquable en divers points. En effet il a été trouvé de manière tout à fait inattendue que l'adjonction d'une source de ruthénium et d'hydrogène au milieu réactionnel renfermant des ingrédients du type (a), du type (c) et, le cas échéant, du type (d) mentionnés ci-avant, permet d'obtenir notamment de l'anhydride acétique, avec une productivité horaire
20 particulièrement élevée, alors que dans les mêmes conditions réactionnelles, le cobalt, seul, ne possède qu'une médiocre activité carbonylante dans la réaction envisagée et que le ruthénium, seul, dans ces mêmes conditions, ne développe pratiquement aucune activité carbonylante.

- 25 La Demanderesse, sans pour autant être liée par une quelconque explication (ou mécanisme réactionnel), est conduite par ces faits surprenants à penser que l'activité carbonylante doit être attribuée, dans le présent procédé, à la source de cobalt qui, dans les conditions réactionnelles, se transformerait en une espèce de catalytiquement
30 active, dont la nature précise n'est pas totalement élucidée.

- Le second constituant métallique du système (source de ruthénium), qui ne possède en lui-même pratiquement aucune activité carbonylante, ne servirait apparemment qu'à augmenter l'activité et/ou la concentration en espèce active du cobalt. La raison de cette influence
35 remarquable est inconnue mais pourrait cependant résider dans un

changement du degré d'oxydation et/ou de la disposition, voire de la nature, des coordnats de l'atome central de cobalt. En d'autres termes, la source de ruthénium aurait pour fonction de faciliter l'apparition dans le milieu réactionnel de la forme active du cobalt.

05 Par ailleurs il a été trouvé de manière tout à fait surprenante que, contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, l'efficacité du présent procédé n'est pas liée à la présence de grandes quantités d'iodure de méthyle. Au contraire, lorsqu'on ajoute de l'iodure de méthyle lors de la mise en oeuvre du présent procédé, on observe une
10 baisse notable de son efficacité.

La raison précise de l'influence négative de l'iodure de méthyle, phénomène en contradiction totale avec l'enseignement de l'art antérieur, est inconnue. La Demanderesse, sans pour autant être liée par une quelconque explication, suppose que l'iodure de méthyle, lorsqu'il
15 est présent en quantités notables, rompt les équilibres complexes qui seraient notamment à l'origine de la très grande réactivité du cobalt dans les conditions décrites.

Par contre l'activité carbonylante du système précédemment défini n'est pas liée à la nature précise du ou des composés du cobalt
20 chargés initialement. N'importe quelle source de cobalt susceptible de réagir avec l'oxyde de carbone dans le milieu de réaction pour donner des complexes carbonyles du cobalt peut être utilisée dans le cadre du présent procédé. Les sources typiques du cobalt sont par exemple le cobalt métallique finement divisé, des sels inorganiques de cobalt
25 (nitrate, carbonate, halogénures ...) ou des sels organiques en particulier des carboxylates. Peuvent également être employés les cobalt-carbonyles ou hydrocarbonyles. Parmi les dérivés du cobalt convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut citer le formiate, l'acétate et plus particulièrement le dicobaltoctacarbonyle.

30 La quantité précise de cobalt engagée à la réaction n'est pas fondamentale. En général, on opère avec une quantité de cobalt telle que la concentration dans le milieu réactionnel exprimée en milliatomes-grammes par litre (mAt-g/l) soit comprise entre 0,1 et 100 et de préférence entre 0,5 et 50 mAt-g/l.

35 Un avantage du présent procédé réside dans le fait qu'il est

possible d'obtenir de bons résultats avec une faible concentration en cobalt.

Pour mettre en oeuvre le présent procédé il est également fait appel à une source de ruthénium. La forme précise sous laquelle le
 05 ruthénium est chargé dans le milieu réactionnel initial n'est pas fondamentale. Des sources typiques de ruthénium sont par exemple le ruthénium métallique finement divisé, les carboxylates de ruthénium (notamment l'acétate), l'acétylacétonate de ruthénium, les ruthénium carbonyles (en particulier, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$).

10 La quantité de ruthénium présente dans le milieu réactionnel initial n'est pas fondamentale. De manière générale cette quantité sera telle que le rapport atomique Ru/Co soit compris entre 0,005 et 25. Pour une bonne mise en oeuvre du présent procédé le rapport atomique Ru/Co sera compris entre 0,02 et 10 et de préférence entre 0,2 et 5.

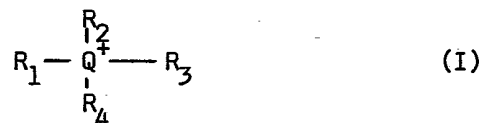
15 Le procédé selon la présente invention nécessite également la présence d'un iodure ionique de formule :



dans laquelle A^+ est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations onium quaternaire dérivant des éléments du groupe de l'azote et
 20 les cations des métaux alcalins.

Par cations onium quaternaire dérivés des éléments du groupe de l'azote on entend des cations formés à partir d'azote, de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine et de quatre groupements hydrocarbonés monovalents, identiques ou différents, dont la valence libre est portée
 25 par un atome de carbone, chaque groupement étant relié à l'élément précité par ladite valence libre, deux quelconques de ces groupements pouvant par ailleurs former ensemble un radical unique divalent.

Parmi ces composés la Demanderesse préconise l'emploi d'iodures de phosphonium (ou d'ammonium) quaternaire. Les cations de ces iodures
 30 peuvent être représentés de manière commode par les formules (I) à (III) ci-après :

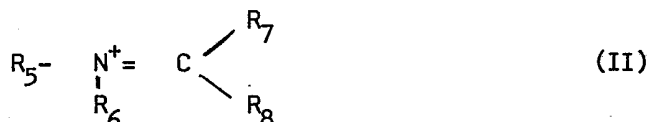


35 dans laquelle Q représente un atome d'azote ou de phosphore, R_1 , R_2 ,

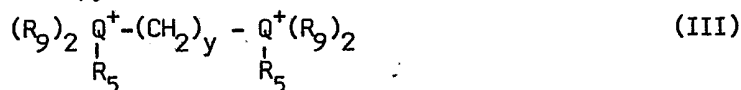
R_3 et R_4 , pouvant être identiques ou différents représentent des radicaux organiques dont la valence libre est portée par un atome de carbone, deux quelconques de ces divers radicaux pouvant éventuellement former ensemble un radical unique divalent.

- 05 Plus spécifiquement R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent représenter des radicaux alkyles linaires ou ramifiés, des radicaux cycloalkyles, aralkyles (par exemple benzyle) ou aryles monocycliques, ayant au plus 16 atomes de carbone, pouvant le cas échéant être substitués par 1 à 3 radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; deux des radicaux
- 10 R_1 à R_4 pouvant éventuellement former ensemble un radical unique divalent - alkylène ou alcénylène - comportant 3 à 6 atomes de carbone (par exemple un radical tétraméthylène ou hexaméthylène) et le cas échéant 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, ledit radical pouvant porter 1 à 3 substituants alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15



- dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 identiques ou différents représentent des radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, l'un
- 20 des radicaux R_7 ou R_8 pouvant en outre représenter l'hydrogène, R_7 et R_8 pouvant éventuellement former ensemble un radical unique divalent alkylène comportant de 3 à 6 atomes de carbone, tétraméthylène ou hexaméthylène par exemple ; R_6 et R_7 ou R_8 peuvent former ensemble un radical unique divalent - alkylène ou alcénylène - comportant 4 atomes
- 25 de carbone et le cas échéant 1 ou 2 doubles liaisons éthyléniques, l'atome d'azote étant alors inclus dans un hétérocycle, pour constituer, par exemple, un cation pyridinium.



- 30 dans laquelle R_5 et Q^+ ont la signification donnée précédemment, R_9 pouvant être identique à R_5 représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle, et y est un entier compris entre 1 et 10 inclus et de préférence entre 1 et 6 inclus. A titre d'exemple d'iodures d'ammonium quaternaire convenant à la mise en oeuvre du présent
- 35 procédé on peut citer les iodures

- de tétraméthylammonium
de triéthylméthylammonium
de tributylméthylammonium,
de triméthyl(n-propyl)ammonium,
05 de tétraéthylammonium,
de tétrabutylammonium,
de dodécyltriméthylammonium,
de benzyltriméthylammonium,
de benzyldiméthylpropylammonium,
10 de benzyldiméthyl-octylammonium,
de diméthyl-diphénylammonium,
de méthyltriphénylammonium,
de N,N-diméthyl-triméthylèneammonium,
de N,N-diéthyl-triméthylèneammonium,
15 de N,N-diméthyl-tétraméthylèneammonium,
de N,N-diéthyl-tétraméthylèneammonium,
de N-méthylpyridinium
de N-éthylpyridinium
de N-méthylpicolinium
20 A titre d'exemple d'iodures de phosphonium quaternaire convenant
également à la mise en oeuvre du présent procédé, on peut citer les
iodures
de tétraméthylphosphonium,
d' éthyltriméthylphosphonium,
25 de triméthylpentylphosphonium,
d' octyltriméthylphosphonium,
de dodécyltriméthylphosphonium,
de triméthylphénylphosphonium,
de diéthyl-diméthylphosphonium,
30 de dicyclohexyl-diméthylphosphonium,
de diméthyl-diphénylphosphonium,
de cyclohexyltriméthylphosphonium,
de triéthylméthylphosphonium,
de méthyl-tri(isopropyl)phosphonium,
35 de méthyl-tri(n-propyl)phosphonium,

- de méthyl-tri(n-butyl)phosphonium,
- de méthyl-tri(méthyl-2 propyl)phosphonium,
- de méthyltricyclohexylphosphonium,
- de méthyltriphénylphosphonium,
- 05 de méthyltribenzylphosphonium,
- de méthyl-tri(méthyl-4 phényl)phosphonium,
- de méthyltrixylylphosphonium,
- de diéthylméthylphénylphosphonium,
- de dibenzylméthylphénylphosphonium,
- 10 d' éthyltriphénylphosphonium,
- de tétraéthylphosphonium,
- d'éthyl-tri(n-propyl)phosphonium,
- de triéthylpentylphosphonium,
- d' éthyltriphénylphosphonium,
- 15 de n-butyl-tri(n-propyl)phosphonium,
- de butyltriphénylphosphonium,
- de benzyltriphénylphosphonium,
- de (β-phényléthyl)diméthylphénylphosphonium,
- de tétraphénylphosphonium,
- 20 de triphényl(méthyl-4 phényl)phosphonium

La nature précise du cation ammonium ou phosphonium quaternaire n'est pas fondamentale dans le cadre du présent procédé. Le choix parmi ces composés est davantage orienté par des considérations d'ordre pratique, telles que la solubilité dans le milieu réactionnel, la

25 disponibilité et la commodité d'emploi.

A ce titre, les iodures d'ammonium ou de phosphonium quaternaire représentés soit par la formule (I) dans laquelle l'un quelconque des radicaux R_1 à R_4 est choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 4 atomes de carbone, soit par les formules (II) ou (III)

30 dans laquelle R_5 (ou R_6) est également un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, conviennent particulièrement bien.

En outre, parmi les iodures d'ammonium on préfère ceux dont les cations correspondent à la formule (I) dans laquelle tous les radicaux R_1 à R_4 sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ayant de 1

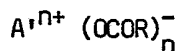
35 à 4 atomes de carbone et dont au moins trois d'entre eux sont identiques.

De même, parmi les iodures de phosphonium quaternaire, on préfère ceux dont les cations correspondent à la formule (I) dans laquelle l'un quelconque des radicaux R_1 à R_4 représente un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les trois autres
 05 radicaux étant identiques et choisis parmi les radicaux phényle, tolyle ou xylyle.

Les iodures des métaux alcalins conviennent également à la mise en oeuvre de la présente invention. Toutefois pour avoir un milieu réactionnel homogène dans le cas où de tels iodures sont mis en oeuvre il
 10 convient d'introduire également dans le milieu réactionnel un solvant choisi parmi la tétraméthylènesulfone, la N-méthylpyrrolidone et les amides d'acides monocarboxyliques, qui dérivent d'acides ayant au maximum 8 atomes de carbone, et dont l'atome d'azote comporte deux substituants alkyles ayant au maximum 4 atomes de carbone. Ce type de solvant est
 15 utilisé à raison de 10 à 50 % (en volume) du milieu réactionnel, bien que des proportions supérieures ou inférieures puissent être mises en oeuvre.

La quantité d'iodure ionique à mettre en oeuvre dans le cadre du présent procédé est en général telle que le rapport molaire I^-/Co soit supérieur ou égal à 5 et de préférence, supérieur ou égal à 10. Il n'est
 20 pas utile que ce rapport dépasse la valeur de 200. On fixera avantageusement le rapport molaire I^-/Co à une valeur comprise entre 15 et 100.

Comme indiqué en tête du présent mémoire, la présente invention peut être mise en oeuvre également en présence d'un carboxylate de
 25 formule :

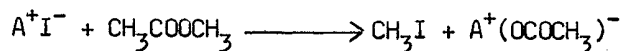


dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et A^{n+} a la signification donnée ci-avant pour A^+ , A^{n+} et A^+ pouvant par ailleurs être identiques ou différents, A^{n+} pouvant, en outre, représenter un cation
 30 alcalino-terreux, et R est un radical alkyle, aralkyle ou aryle ayant au maximum 8 atomes de carbone.

Ce mode d'exécution constitue une variante avantageuse du présent procédé lorsqu'on fait appel à un iodure alcalin. En effet les carboxylates en cause semblent limiter l'apparition in-situ d'iodure de
 35 méthyle (dont on a déjà signalé l'effet néfaste dans le présent procédé)

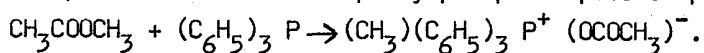
susceptible de se former par réaction d'un iodure alcalin sur l'acétate de méthyle (matière de départ) selon le schéma réactionnel ci-après, la formation d'iodure de méthyle étant plus importante au départ d'iodure de lithium qu'au départ d'une quantité équivalente d'iodure de sodium ou de

05 potassium :



Il n'est pas nécessaire que le carboxylate $A'^{n+}(OCOR)_n^-$ dérive du même cation que l'iodure ionique utilisé. Le carboxylate est avantageusement un acétate.

10 On constatera que certains acétates peuvent être considérés comme le produit d'addition de l'acétate de méthyle et d'une phosphine, d'une amine, d'une arsine ou d'une stibine selon le schéma donné dans le cas particulier de la triphénylphosphine pour simplifier l'exposé :



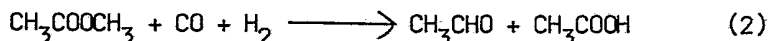
15 C'est la raison pour laquelle chaque mole de phosphine, d'amine, d'arsine ou de stibine, éventuellement chargée ou alimentée sera assimilée à un équivalent-gramme de cation A'^+ dans la condition reliant la quantité totale d'halogène (X_T) à celle des cations A^+ et A'^{n+} présente dans le milieu réactionnel.

20 Lorsqu'on utilise un carboxylate du type défini précédemment sa quantité est en général telle que le rapport molaire A'^{n+}/A^+ soit compris entre 0,01 et 20. De préférence, ce rapport sera compris entre 0,05 et 10 de manière avantageuse entre 0,1 et 5.

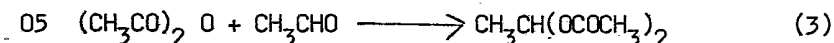
Enfin, la mise en oeuvre du présent procédé nécessite la

25 présence d'hydrogène. En général la pression partielle d'hydrogène déterminée à 25 °C sera d'au moins 1 bar et de préférence d'au moins 3 bars, et encore mieux, d'au moins 10 bars. La pression partielle maximale d'hydrogène admissible dans le cadre du présent procédé dépendra des autres conditions opératoires et pour une large mesure de la nature du
30 (ou des) produit(s) visé(s). En effet lorsque la pression partielle de l'hydrogène est fixée à une valeur proche du seuil minimal indiqué ci-avant, le procédé selon la présente invention permet d'accéder efficacement et sélectivement à l'anhydride acétique. Par contre en présence de quantités d'hydrogène bien supérieures au seuil dont il vient
35 d'être question, l'efficacité du procédé n'est pratiquement pas modifiée

mais on observe des réactions secondaires dont la plus importante peut être représentée comme suit :



ainsi que la réaction latérale suivante :



qui traduit la formation du diacétate d'éthylidène à partir de

l'anhydride acétique et de l'acétaldéhyde, ce dernier étant formé par la réaction secondaire (2). Les divers produits alors susceptibles de se former en plus de l'anhydride acétique ne sont toutefois pas dépourvus

10 d'intérêt. En effet le diacétate d'éthylidène est un intermédiaire de la synthèse de l'acétate de vinyle ; l'acide acétique peut être recyclé dans la préparation de l'acétate de méthyle et l'acétaldéhyde peut être hydrogéné en éthanol.

En général, la pression partielle d'hydrogène mesurée à 25 °C ne
15 dépassera pas 100 bars ; de manière avantageuse elle sera inférieure à 70 bars et, de préférence, inférieure à 50 bars.

Par milieu réactionnel pratiquement anhydre, la Demanderesse entend un milieu qui renferme le moins d'eau possible compte-tenu des diverses contraintes industrielles. On notera toutefois, que la présence
20 de quantités mineures d'eau telles que celles susceptibles d'être apportées dans la charge ou l'alimentation par des réactifs de qualité technique est tolérable.

Comme indiqué en tête du présent mémoire il est nécessaire que la quantité totale de composés halogénés présente dans le milieu
25 réactionnel (X_T , exprimée en atome-gramme d'halogène) soit telle que le rapport (atomique) $X_T/(A^+ + n \cdot A'^{n+})$ soit inférieur ou égal à 1.

Cette condition n'exclut pas la possibilité de faire appel à des halogènes (X_2), à des acides halogénés (HX), à des halogénures d'alkyle (RX), à des halogénures de cobalt (CoX_2) ou à des halogénures de
30 ruthénium (RuX_3), mais elle implique que si l'on charge ou alimente ces types de composés on devra nécessairement charger ou alimenter soit un carboxylate $[A'^{n+}(\text{OCOR})_n]^-$ défini précédemment, soit une phosphine, une amine, une arsine ou une stibine, en quantité au moins équivalente à la quantité d'atomes-grammes d'halogène (X) introduite, le
35 cas échéant, au moyen des composés halogénés mentionnés ci-avant. On

admet que dans les conditions réactionnelles, les composés halogénés X_2 , HX , CoX_2 et RuX_3 vont réagir sur l'acétate de méthyle pour donner naissance à un halogénure de méthyle, qui réagira à son tour (ainsi que les halogénures d'alkyle RX) sur la phosphine, l'amine, 05 l'arsine ou la stibine pour former l'halogénure d'onium quaternaire correspondant.

C'est la raison pour laquelle, dans l'hypothèse où on fait appel aux composés halogénés de types X_2 , HX , RX , CoX_2 et RuX_3 , chaque mole de phosphine, d'amine, d'arsine ou de stibine introduite pour 10 "neutraliser" en quelque sorte ces sources d'halogène sera considérée comme un équivalent-gramme de cation A^+ dans la condition reliant la quantité totale d'halogène (X_T) à celle des cations A^+ et A^{n+} présente dans le milieu réactionnel.

L'halogénure de méthyle CH_3X , au même titre que les 15 halogénures d'alkyle (RX) peut par ailleurs réagir sur les carboxylates $[A^{n+} (OCOR)_n^-]$ pour donner naissance aux halogénures ioniques correspondants ($A^{n+}X_n^-$).

Les phosphines, amines, arsines et stibines auxquelles on recourra, le cas échéant, peuvent être représentées par la formule (IV) 20 ci-après :



dans laquelle Q' représente un atome de phosphore, d'azote, d'arsenic ou 25 d'antimoine, et R_1 à R_3 ont la même signification que précédemment.

On recourt avantageusement à une phosphine, et plus particulièrement à la triphénylphosphine.

Selon une variante préférée de la présente invention, le milieu réactionnel initial renferme outre de l'acétate de méthyle et les divers 30 constituants du système catalytique définis dans le présent mémoire, un solvant choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques ayant au maximum 8 atomes de carbone. Parmi ces acides la Demanderesse préconise l'emploi de l'acide acétique. Pour une bonne mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'acide carboxylique représente de 1 à 75 % en volume 35 du milieu réactionnel, et encore mieux de 5 à 30 % (en volume) dudit

milieu.

Le milieu réactionnel initial peut également renfermer de 10 à 50 % en volume d'un solvant additionnel choisi dans le groupe constitué par la tétraméthylènesulfone, la N-méthylpyrrolidone et les amides
05 d'acides monocarboxyliques, qui dérivent d'acides ayant au maximum 8 atomes de carbone, et dont l'atome d'azote comporte deux substituants alkyles ayant au maximum 4 atomes de carbone et l'anhydride acétique.

La pression partielle du monoxyde de carbone mesurée à 25 °C est en général supérieure à 10 bars et, de préférence supérieure à 30 bars.

10 La température de réaction qui peut varier dans de larges limites est en général comprise entre 160 et 300 °C. On opère, de préférence, à une température comprise entre 180 et 240 °C, gamme dans laquelle le système catalytique développe une efficacité optimale.

Un avantage du présent procédé réside dans la possibilité de
15 carbonyler efficacement l'acétate de méthyle même avec une faible concentration de cobalt, de ruthénium et d'iodure ionique, sous une pression totale en température de l'ordre de 80 à 300 bars, qui est donc bien inférieure à celle habituellement préconisée pour des systèmes catalytiques à base de cobalt.

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

Comme les spécialistes concernés le savent parfaitement bien, l'acétate de méthyle, matière de départ dans le présent procédé, peut
25 être formé in-situ à partir de diméthyléther, aussi est-il tout à fait possible dans le cadre de la présente invention, de charger ou d'alimenter du diméthyléther ou un mélange de diméthyléther et d'acétate de méthyle.

En fin d'opération, les produits obtenus peuvent être aisément
30 séparés, par distillation fractionnée du mélange résultant, par exemple.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois en limiter le domaine ou l'esprit.

Dans les exemples 1 à 28 ainsi que dans les essais témoins (a) à (f) le mode opératoire utilisé est le suivant :

35 Dans un autoclave dont la nature et la capacité seront précisées

ci-après, on charge de l'acétate de méthyle, un ou plusieurs solvants, le cas échéant, et les divers constituants du système catalytique. Après fermeture de l'autoclave on admet une pression de monoxyde de carbone et une pression d'hydrogène, respectivement désignées par P (CO) et

05 P (H₂) (valeurs mesurées à 25 °C).

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

Les autoclaves utilisés, désignés dans ce qui suit par A, B et C
15 ont respectivement les caractéristiques suivantes :

- A : autoclave en tantale de 125 millilitres de capacité,
- B : autoclave en acier inoxydable Z-8 CNDT 17-12 (norme AFNOR) de 250 millilitres de capacité,
- C : autoclave en HASTELLOY B2 de 125 millilitres de capacité.

20 Dans les exemples les conventions suivantes sont utilisées :

- AcOMe : désigne l'acétate de méthyle
- AcOH : désigne l'acide acétique
- Ac₂O : désigne l'anhydride acétique
- TMS : désigne la tétraméthylènesulfone
- 25 - AcH : désigne l'acétaldehyde
- DAE : désigne le diacétate d'éthylidène
- Pr : désigne la productivité exprimée en gramme du produit considéré par heure et par litre
- meq : signifie milliéquivalent
- 30 - mAt-g : signifie milliatome-gramme
- mMol : signifie millimole

Toutes les pressions [P(CO), P(H₂) et P(T)] sont exprimées en bars.

EXEMPLES 1 à 9 - ESSAIS TEMOINS (a) à (d) :

Dans le tableau (I) ci-après on a rassemblé les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus lors d'une première série d'essais réalisée avec du dicobaltoctacarbonyle comme source de cobalt, 05 du triruthéniumdodécarbonyle comme source de ruthénium, de l'iodure de méthyltriphenylphosphonium comme iodure ionique ; dans l'autoclave A on a chargé 35 millilitres (ml) d'acétate de méthyle et 10 ml d'acide acétique ; dans l'autoclave B on a chargé 70 ml d'acétate de méthyle et 20 ml d'acide acétique.

10 Les essais témoins (a), (c) et (d) montrent que le cobalt seul ne développe qu'une médiocre activité carbonylante. L'essai témoin (b) montre que le ruthénium seul ne développe pratiquement aucune activité carbonylante.

15 L'exemple 1, notamment, démontre l'efficacité remarquable du présent procédé.

20

25

30

35

TABLEAU (I)

Ex. n°	(x)	Cobalt		Ru	Ru/Co	I ⁻	I ⁻ /Co	P(CO)	P(H ₂)	T (°C)	P(T)	t (min)	Ac ₂ O (g)	Pr	DAE (g)	ACH (g)
		mAl-g	mAl-g/l	mAl-g		meq										
a	A	1	20	0	0	15	15	130	10	210	250	36	1,61	54	0	0,08
b	"	0	0	1	-	"	"	"	"	"	"	35	0,39	13	0	0,23
1	"	1	20	0,5	0,5	"	"	"	"	"	"	20	8,37	500	0,25	0,19
2	B	2	"	1	"	30	"	"	"	"	"	"	17,86	535	0,57	0,54
3	"	"	"	0,04	0,02	"	"	"	"	"	"	50	14,28	170	1,07	0,69
4	"	"	"	0,2	0,1	"	"	"	"	"	"	33	14,90	270	0,62	0,61
5	"	"	"	2	1	"	"	"	"	"	"	20	19,99	600	0,69	0,42
6	"	0,45	20	1,3	2,89	15	33	"	"	"	"	"	25,40	760	0,47	0,67
c	A	2	40	0	0	22,5	11,2	54	4	180	100	"	1,1	45	ND	ND
7	"	"	"	1	0,5	"	"	"	"	"	"	"	3,48	140	"	"
d	"	"	"	0	0	"	"	39	3	210	"	"	0,58	23	"	"
8	"	"	"	1	0,5	"	"	"	"	"	"	"	2,97	120	"	"
9	"	"	"	1	"	"	"	135	10	180	250	"	6,06	240	"	"

(x) : type d'autoclave utilisé - ND : non déterminé.

EXEMPLES 10 à 15 - ESSAI TEMOIN (e) :

Dans le tableau (II) ci-après on a rassemblé les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus lors d'une seconde série d'essais réalisée dans l'autoclave C sur une charge constituée de :

- 05 - AcOMe : 25 ml
- AcOH : 5 ml
- TMS : 15 ml
- 1 mAt-g de cobalt sous forme de Co₂(CO)₈
(concentration en cobalt : 20 mAt-g/l)
- 10 - 1 mAt-g de ruthénium sous forme de Ru₃(CO)₁₂
(Ru/Co = 1)
- 15 mMol d'un iodure ionique dont la nature est précisée dans le tableau (II)
(I⁻/Co = 15)
- 15 - le cas échéant d'un acétate alcalin dont la nature et la quantité sont précisées dans le tableau (II).
- Les conditions opératoires communes sont les suivantes :
- 20 - P(CO) = 80 bars
- P(H₂) = 10 bars
- T = 180 °C
- P(T) = 150 bars
- t = 120 minutes.

Lors de certains essais on a dosé en fin d'essai la quantité d'iodure de méthyle présente dans le milieu réactionnel. Cette quantité exprimée en millimoles est indiquée dans la colonne du tableau (II) intitulée (CH_3I).

L'essai témoin (e) est réalisé en remplaçant dans la charge l'iodure ionique par 14 mMol d'iodure de méthyle.

TABLEAU (II)

Ex	A ⁺ I ⁻	A ⁺ n ⁺ (OCOCH ₃) ⁻ n		X _T /(A ⁺ +n.A ⁺ n ⁺)	Ac ₂ O (g)	(CH ₃ I)
		nature	mMol			
e	néant	-	0	-	0,3	10
10	Li ⁺ I ⁻	-	0	1	2,25	4,4
11	"	Li ⁺ (OAc) ⁻	15	0,5	3,57	3,5
12	Na ⁺ I ⁻	-	0	1	4,05	0,9
13	"	Na ⁺ (OAc) ⁻	15	0,5	5,3	0,2
14	"	"	60	0,2	3,57	"
15	K ⁺ I ⁻	-	0	1	1,78	ND
16	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ I ⁻	-	0	1	8,3	0,2

L'essai témoin (e) démontre le caractère néfaste de l'iodure de méthyle dans le présent procédé.

Les exemples (11) et (13) montrent l'avantage obtenu par l'introduction dans le milieu réactionnel d'un carbonylate lorsque l'on
05 fait appel aux iodures alcalins à titre d'iodure ionique.

EXEMPLES 17 à 28 - ESSAIS TEMOINS (f) et (g) :

Dans le tableau (III) ci-après on a rassemblé les conditions particulières ainsi que les résultats obtenus lors d'une troisième série d'essais réalisée dans l'autoclave B, en utilisant le diacétate de cobalt
10 tétrahydraté comme source de cobalt (la concentration en cobalt est de 4,5 mAt-g/l), l'iodure de méthyltriphenyl-phosphonium comme iodure ionique (l'exemple 23 étant toutefois réalisé en présence d'iodure de tétraéthylammonium), le triruthéniumdodécacarbonyle comme source de ruthénium (toutefois, dans l'exemple 18 on a fait appel à
15 l'acétylacétonate de ruthénium), l'acide acétique étant le solvant utilisé. Toutefois dans les exemples 20 et 21 on ajoute à la charge respectivement 20 et 35 ml d'anhydride acétique ; dans l'essai témoin (g) on a ajouté à la charge 15 mMol d'iodure de méthyle.

La température de réaction est de 210 °C (sauf dans l'exemple 26
20 où elle est de 197 °C) ; P(T) est de 250 bars (sauf dans l'exemple 22 où elle est de 150 bars seulement). La durée de réaction en température est de 20 mn (sauf dans les exemples 19 et 20 où elle est respectivement de 10 et 25 minutes).

Dans l'exemple 28 on a ajouté à la charge de 5 mMol de
25 triphénylphosphine [$X_T/(A^+ + n.A'^{n+}) = 0,81$].

Dans l'essai témoin (g) le rapport $X_T/(A^+ + n.A'^{n+})$ est égal à : 1,67.

TABLEAU (III)

Exemple n°	AcOme ml	AcOH ml	Cobalt mAt-g	Ru/Co	I ⁻ meq	I ⁻ /Co	P(CO)	P(H ₂)	Ac ₂ O		DAE		AcH
									g	Pr	g	Pr	(g)
17	70	20	0,45	2,88	45	100	70	70	11,80	350	6,33	190	2,80
18	"	"	"	"	"	"	"	"	11,23	335	5,52	165	4,35
19(+)	"	"	"	"	"	"	"	"	3,2	190	1,66	100	6,2
20	50	"	"	"	"	"	105	"	21,07	300	14,78	355	2,5
21	35	"	"	"	"	"	120	20	46,19	275	2,96	90	0,5
22	70	20	"	"	"	"	70	10	10,96	330	ND	ND	ND
23	"	"	"	"	"	"	125	15	16,32	490	ND	"	ND
24	"	"	"	0,75	"	"	130	10	10,04	300	"	"	"
f	"	"	"	"	"	"	140	0	3,0	90	"	"	"
25	45	0	0,23	2,87	22,5	98	125	15	1,94	115	"	"	"
26	35	10	"	"	"	"	70	70	4,9	290	"	"	"
27	"	"	"	"	15	65	120	20	10,40	620	"	"	"
28	"	"	"	"	22,5	98	"	"	11,12	670	"	"	"
g	"	"	"	"	"	"	125	15	2,04	120	"	"	"

(+) : dans cet essai P(Γ) a été maintenue constante par des recharges d'un mélange CO/H₂ : 1/1 (molaire)
 ND : non déterminé.

EXEMPLES 29 à 32 - ESSAI TEMOIN (h) :

Dans les exemples 29 à 32 ainsi que dans l'essai témoin (h) le mode opératoire est le suivant :

Dans un autoclave de 300 cm³ en acier inoxydable muni d'une
 05 agitation centrale à entraînement magnétique, chauffé et régulé
 électriquement, on introduit :

- Ac OMe : 77 g
- Ac OH : 17,4 g
- N-méthylpyrrolidone : 51,3 g
- 10 - Iodure de méthyltriphénylphosphonium : 50 mMol
- 1,64 mAt-g de cobalt sous la forme de diacétate tétrahydraté
- 1,64 mAt-g de ruthénium sous la forme d'acétylacétonate

puis on chauffe, sous balayage de monoxyde de carbone et d'hydrogène,
 jusqu'à une température de 200 °C. La pression dans l'autoclave est
 15 maintenue à 235 bars et le débit d'alimentation du mélange gazeux est de
 40 l/h (CNTP). Le pourcentage molaire d'hydrogène dans ce débit
 d'alimentation est maintenu constant et est indiqué dans le tableau (IV)
 ci-après.

On effectue périodiquement des prélèvements de la masse
 20 réactionnelle que l'on analyse.

Dans le tableau (IV) ci-après on a indiqué le pourcentage
 d'hydrogène dans l'alimentation par % H₂ ; TT Ac OMe est le pourcentage
 molaire d'acétate de méthyle transformé par rapport à la quantité
 chargée, respectivement au bout de 1 heure et de 4 heures de
 25 fonctionnement, RT (Ac₂O) est la quantité (exprimée en pourcents
 molaires) d'anhydride acétique formée par rapport à la quantité d'acétate
 de méthyle transformée, au bout de quatre heures de fonctionnement.
 RT (HYD) est la quantité (exprimée en pourcents molaires) de produits
 d'hydrocarbonylation (AcH et DAE) formée par rapport à la quantité
 30 d'acétate de méthyle transformée, au bout de 4 heures de fonctionnement.

TABLEAU IV

	:	:	:	TT Ac OMe	:	:	:
05	:	Ex.	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	% H ₂	:	:	RT (Ac ₂ O)	:	RT (HYD)
	:	n°	:	1h	4h	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
10	:	h	:	0	16	35	100
	:	:	:	:	:	:	0
	:	29	:	1	31	78	100
	:	:	:	:	:	:	0
	:	30	:	2	51	95	99,4
15	:	:	:	:	:	:	0,6
	:	31	:	5	59	96	94
	:	:	:	:	:	:	6
	:	32	:	10	59	97	84
	:	:	:	:	:	:	16
20	:	:	:	:	:	:	:

25

30

35

REVENDICATIONS

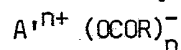
1. - Procédé de carbonylation de l'acétate de méthyle en phase liquide homogène, dans un milieu pratiquement anhydre en présence :

- 05 - (a) d'une source de cobalt,
 - (b) d'une source de ruthénium,
 - (c) d'un iodure ionique de formule :



10 dans laquelle A^+ est un cation choisi dans le groupe constitué par les cations onium quaternaire dérivant des éléments du groupe de l'azote et les cations des métaux alcalins,

- (d) le cas échéant, d'un carboxylate de formule :



15 dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et A'^{n+} a la signification donnée ci-avant pour A^+ , A'^{n+} et A^+ pouvant par ailleurs être identiques ou différents, A'^{n+} pouvant, en outre, représenter un cation
 alcalino-terreux, et R est un radical alkyle, aralkyle ou aryle ayant au maximum 8 atomes de carbone,
 et - (e) d'hydrogène,
 la quantité totale de composés halogénés présente dans le milieu
 20 réactionnel (exprimée en atome-gramme d'halogène et désignée par X_T) étant telle que le rapport atomique $X_T/(A^+ + n.A'^{n+})$ soit inférieur ou égal à 1.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'iodure ionique est un iodure alcalin.

25 3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire A'^{n+}/A^+ est compris entre 0,01 et 20 et, de préférence entre 0,05 et 10.

4. - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport molaire A'^{n+}/A^+ est compris entre 0,1 et 5.

30 5. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'iodure ionique est un iodure de phosphonium quaternaire ou d'ammonium quaternaire.

6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle d'hydrogène
 35 mesurée à 25 °C est supérieure ou égale à 1 bar et, de préférence,

supérieure ou égale à 3 bars.

7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle du monoxyde de carbone mesurée à 25 °C est supérieure ou égale à 10 bars et, de
05 préférence supérieure ou égale à 30 bars.

8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température est comprise entre 160 et 300 °C et, de préférence entre 180 et 240 °C.

9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications
10 précédentes, caractérisé en ce que la concentration en cobalt est comprise entre 0,1 et 100 mAt-g/l.

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel renferme un solvant choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques ayant au
15 maximum 8 atomes de carbone.

11. - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant est l'acide acétique.

12. - Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'acide carboxylique représente de 1 à 75 % et, de préférence de 5 à
20 30 % (en volume) du milieu réactionnel.

13. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle d'hydrogène mesurée à 25 °C est inférieure à 100 bars et, de préférence, inférieure à
70 bars.

25 14. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire I^-/Co est supérieur ou égal à 5 et, de préférence supérieur ou égal à 10.

15. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire I^-/Co est compris
30 entre 15 et 100.

16. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport atomique Ru/Co est compris entre 0,005 et 25 et, de préférence entre 0,02 et 10.

17. - Procédé selon l'une quelconque des revendications
35 précédentes, caractérisé en ce que le rapport atomique Ru/Co est compris

entre 0,2 et 5.

18. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en cobalt est comprise entre 0,5 et 50 mAt-g/l.

05 19. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle d'hydrogène mesurée à 25 °C est inférieure à 50 bars.