

SYNTHESIS REPORT

FOR PUBLICATION

CONTRACT No : BREU-CT91-0458 (DOEO) .

PROJECT N° : BE-4561-90

TITLE : CARBONYLATION REACTIONS OF INDUSTRIAL INTEREST
CATALYSED BY SUPPORTED METALS

PROJECT
COORDINATOR : POLITECNICO DI MILANO (Italy)

PARTNERS : E.H.I.C.S. STRASBOURG (France)
C.L.A.L. PARIS (France)
E.N.S.C.T. TOULOUSE (France)
I.Q.S. BARCELONE (Spain) '
Università degli Studi BRESCIA (Italy)

STARTING DATE : 1/9/91

DURATION : 42 MONTHS

PROJECT FUNDED BY THE EUROPEAN
COMMISSION UNDER THE BRITE/EURAM
PROGRAMME

PROJET BRITE EURAM CT91-0458 (DOEO)

SYNTHESIS REPORT

1. INTRODUCTION

Le projet de recherche pour le développement de la réaction de carbonylation du méthanol s'est articulé autour des points suivants :

- obtention d'un mélange d'acides et/ou d'alcools supérieurs par carbonylation du méthanol
- obtention d'un acide ou d'un alcool spécifique (C_2 à C_6) par une croissance de chaîne en cascade : $C_n \longrightarrow C_{n+1}$
- estérification totale de l'acide ou du mélange d'acides suivie d'une hydrogenation de l'ester pour l'obtention des alcools correspondants
- synthèse d'acide acétique par carbonylation du méthanol, à basse pression, via un procédé hétérogène en phase vapeur
- carbonylation directe de l'acide acétique en acide ayant un carbone supplémentaire
- définition du schéma de procédé capable d'assurer la transformation méthanol $\longrightarrow$ acides supérieurs $\longrightarrow$ alcools supérieurs.

L'ensemble de ces travaux s'est déroulé en phases successives comportant :

A) La mise au point de formulations catalytiques incluant un métal du groupe VIII (Rh) et des supports variés qui peuvent être classés en trois familles :

- a). Rh/SiO₂, Rh/ZrO₂, Rh/Terres rares (La, Ce, Pr)
- b) Rh/charbon active
- c) Rh/résines

Le métal (Rh) doit impérativement être fixé sur le catalyseur le plus efficacement possible pour éviter au maximum les pertes de rhodium au cours de la réaction (point clé de la réussite du projet).

B) La caractérisation des systèmes catalytiques préparés.

C) L'étude sous moyenne (6-8 MPa) et haute pression (21 MPa) de l'obtention d'un mélange d'acides supérieurs C_2 à C_6 . Deux voies ont été successivement étudiées :

- a) synthèse directe à partir d'un mélange CO, H₂ et méthanol
- b) hydrocarbonylation de l'acide acétique

D) i-es aspects mécanistiques

E) Les essais préliminaires de recuperation du rhodium

F) La transformation des acides C_2-C_6 en alcools correspondent. Mise au point d'un procédé en continu via la formation des esters homologues et leur hydrogénation.

Pour la réalisation de ces objectifs, un partenaire industriel (Comptoir Lyon Alemand Louyot) et cinq partenaires académiques : Politecnico di Milano (Pr. L. Guiffre, coordinateur Pr. C. Mazzocchi), ENSCT-INP Toulouse (Pr. Ph. Kacik), Institut Quimica de Saria Barcelone (Pr. R. Noreen), University de Brescia (Pr. E. Tempesti) et EHICS Strasbourg (Pr. A. Kiennemann) ont été associés.

II. DESCRIPTION TECHNIQUE

A) Reactivate

1) Carbonylation du methanol

Les catalyseurs ont été testés en réacteur batch puis en réacteur lit fixe en continu a 8 et 21 MPa. Les tests en batch ont permis une première approche des conditions opératoires a utiliser en fonction de la nature des produits désirés et de confirmer les résultats indiqués dans un brevet préliminaire (1).

- temperature : égale a 180-200°C pour l'acide acétique, 230-250°C selon le support pour les acides supérieurs
- pression : 6 MPa pour la formation de l'acide acétique, 21 MPa pour la formation des acides supérieurs
- rapport H_2/CO : 0.8 a 2
- rapport CH_3OH/CH_3I compris entre 5 et 20 molaire
- debit des réactifs liquides compris entre 0.4 et 5 $ml\ h^{-1}g.cat^{-1}$

Le montage haute pression est **schematise** sur la figure 1

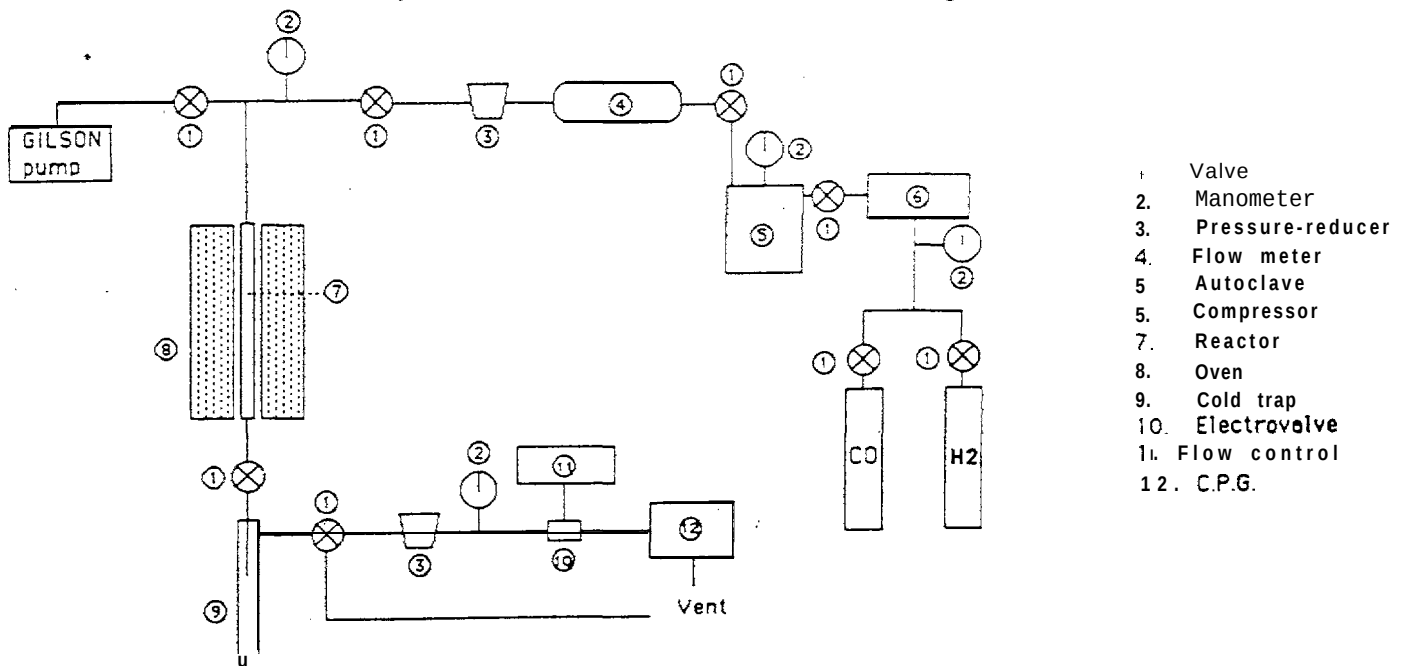


Figure 1: Schema du réacteur haute pression (23 MPa).

2) Carbonylation de l'acide acétique

La carbonylation de l'acide acétique a été réalisée en lit fixe sous pression dans des conditions voisines de celle du méthanol et en réacteur batch dans les conditions suivantes : $P = 20 \text{ MPa}$, rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, rapport $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HI}$ compris entre 8 et 12 molaire, température 220°C , réacteur agité : 1500 tours rein-l. Le schéma du réacteur batch est donné sur la figure 2.

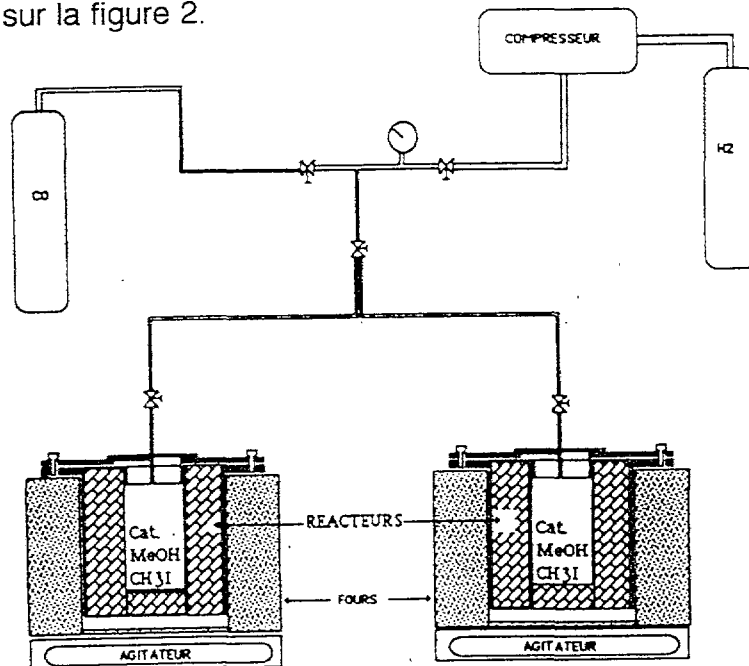


Figure 2: Schéma du réacteur batch haute pression

3) Estérification des acides obtenus - Hydrogenation des esters

Le réacteur utilisé est un réacteur batch travaillant à pression constante 19 MPa, à 250°C avec une vitesse d'agitation de 2000 rpm pour un rapport massique catalyseur/acide ou ester de 15 et un volume initial de liquide de 250 ml. Le catalyseur retenu est un catalyseur commercial à base de Cu, Cr et Mn.

III RESULTATS

A) Mise au point de formulations catalytiques

1) A base de rhodium

Un effort particulier a été mené pour préparer des catalyseurs supportés de façon reproductible afin de pouvoir relier leur structure à leur réactivité. Il s'est rapidement avéré que la difficulté principale était de réussir à ancrer fortement le rhodium sur la surface de façon à réduire au maximum les fuites de rhodium du système catalytique. C'est pourquoi tous les catalyseurs Rh/oxyde (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , oxydes de terres rares) ont été successivement abandonnés pour ne conserver que deux types de supports : les résines polymériques et le carbone. L'ancrage du rhodium sur le support s'est effectué sur le polymère par greffage et sur le carbone, par impregnation ou par déposition en phase vapeur de complexes organométalliques du rhodium. L'impregnation est une technique classique que nous ne détaillerons pas dans ce résumé. Les deux autres techniques ont donné lieu au dépôt de deux brevets (2)(3).

a) Rhodium supporté par dépôt chimique en phase vapeur

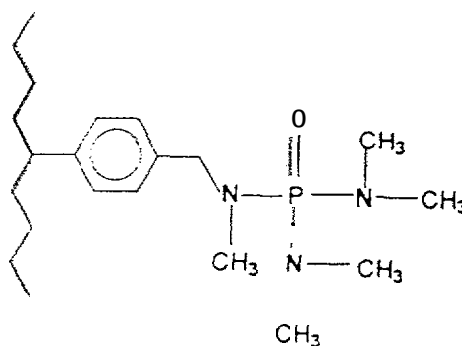
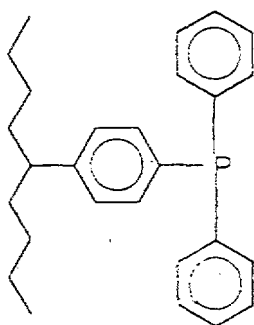
Ce nouveau procédé de préparation de catalyseurs au rhodium a été mis au point au cours de ce contrat. Le principe en est le suivant : le support est maintenu en lit fluidisé et mis au contact de vapeurs d'un précurseur approprié du rhodium. $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$, $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ et $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ont une tension de vapeur suffisante à 40-50°C et perdent leur ligand à 100-130°C dans le lit fluidisé en conduisant à un dépôt de rhodium métallique. L'introduction d'hydrogène dans le flux gazeux permet de former des espèces métal-hydrure très réactives (élimination des ligands) facilitant la décomposition des précurseurs du rhodium. Sur silice, l'ancrage du rhodium implique la formation de liaisons covalentes du rhodium, celui-ci étant aux degrés d'oxydation I et III. Ce procédé de préparation a fait l'objet d'un dépôt de brevet (3) au cours du présent travail.

b) greffage du rhodium sur des résines polymériques

On sait que l'on peut utiliser des polymères organiques fonctionnalisés par des groupements PPh_2 pour greffer des complexes organométalliques où le métal est à un degré d'oxydation donné. Plusieurs approches de fonctionnalisation ont été élaborées. Il a ainsi été possible de préparer de façon originale des résines carboxyliques (R_1 et R_2 :

par exemple par copolymérisation de l'éthanedithiol avec l'acide bis (acrylamido)acétique) ou **polyamides** contenant un groupement phosphoré en bout de chaîne (BISPP : par copolymérisation de la phénylphosphine et de la bis(acrylamido) pipérazine). Deux sequences de fonctionnalisation originals ont également été mises au point a partir de résines **commerciaux** (MERRIFIELD) poly(styrène-divinylbenzène) chlorométhylées.

Sans aucune **modification structural** on a aussi employé une résine **commercial** possédant des fonctions phosphoriques (D5 467 C) et, en particulier, deux autres résines commerciales, Yune étant un poly(styrène-divinylbenzène) fonctionnalisé par des groupements PPh_2 et désigné SDT et l'autre (HEXA) caractérisée par la presence de groupes hexaméthylphosphoramides.



Le **rhodium** greffé a été introduit, soit en employant un précurseur inorganique dissous en phase aqueuse ($RhCl_3 \cdot 3H_2O$), soit a partir de précurseurs organométalliques ($(Ph_3P)_3Rh(CO)H$; $Rh(Ph_3P)_3RhCOCl$; $Rh_2Cl_2(CO)_4$ ou $Rh_4(CO)_{12}$ dissous dans une phase organique. Pour certaines résines, CH_3I a été greffé préalablement.

c) catalyseur d'hydrogénation des esters

Le système retenu est un catalyseur commercial composé de chromite de cuivre dope par le manganèse (Engelhard Cu-1950 P) initialement peu cristallisé, de surface BET $35 \text{ m}^2/\text{g}$, de volume poreux : $0,187 \text{ cm}^3/\text{g cat}$ ($\times 10^3$), de surface de volume poreux de $34,1 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un rayon moyen de pores de $109 \text{ \AA}$.

B) Caractérisation des systèmes catalytiques.

a) Rh/polymères

Les analyses de teneur en rhodium montrent que les teneurs peuvent être modulées sans trop de difficulté entre 1 et 50%. Les techniques de thermogravimétrie (ATD-ATG) et de FT-IR montrent que les résines sont stables jusqu'à des températures supérieures à celles utilisées en réactivate (230°C). L'examen des catalyseurs (FT-IR) après 100 heures de réactivate sous pression à 230°C confirme la bonne tenue thermique des résines sélectionnées (figure 3) Ceci nous semble être un acquis primordial.

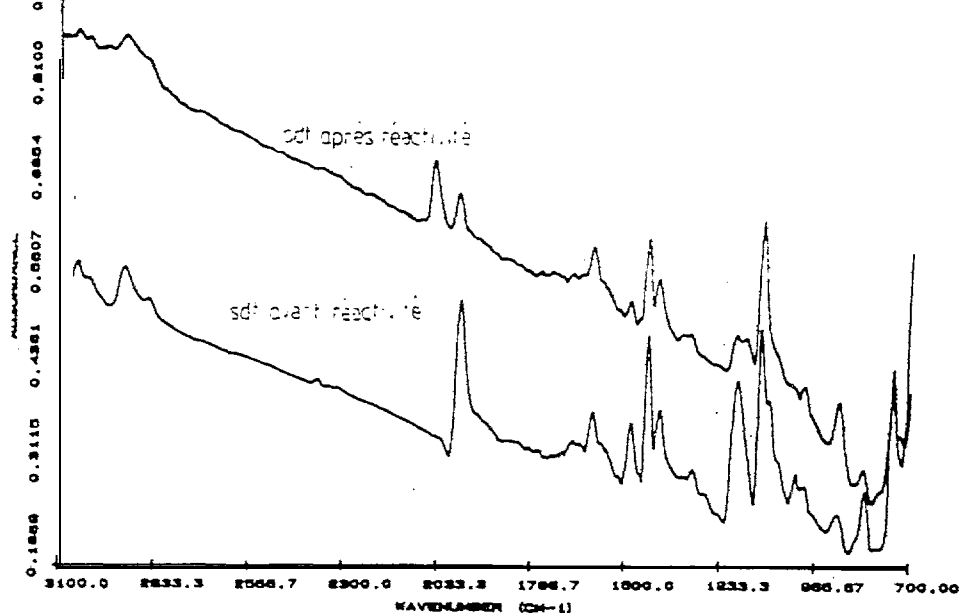


Figure 3: Spectre IRFT des résines SDT + $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ avant et après réactivée a 230°C

b) Rhodium supporté par dépôt chimique en phase vapeur

L'analyse physicochimique (RX, XPS, MEB, MET, dosage des teneurs en rhodium) a montré qu'une dispersion allant jusqu'à 90% peut être obtenue et qu'il est possible de moduler la taille des particules métalliques (10 à 20 Å et plus).

C) Réactivité catalytique

1) Hydrocarbonylation du méthanol

a) Réactivité moyenne pression (8 MPa)

Les catalyseurs Rh/C sont prometteurs du point de vue activité et vieillissement du système. Il a en particulier été remarqué qu'il était possible, en modulant le débit de méthanol d'orienter la réaction vers l'acide acétique ou vers l'acetate de méthyle. Un pourcentage de 4% de Rh est trop élevé pour une productivité optimum. Il peut être ramené à 2 voire 1 % en poids.

Avec les catalyseurs Rh/polymères et en particulier avec la résine SDT, il a pu être montré que la conversion de méthanol atteignait 100% avec une sélectivité stable et importante en composé oxygéné (99%) et ceci sans formation de diméthyléther. La pression utilisée (8 MPa) ne permet cependant pas de mettre en évidence une croissance de chaîne acide significative.

Le tableau 1 donne un aperçu des résultats obtenus (catalyseur Rh) et la figure, 4 montre la flexibilité de la sélectivité en modifiant la vitesse spatiale.

Tableau 1 : Reactivate a moyenne pression en lit fixe*.

T(°C)	P(bars)	durée d'activité (hrs)	% selectivity		productivity (g/gcat/h ⁻¹)
			acide C ₂	acide C ₃	
180	80	24	95,0	1,0	3,00

* La conversion du methanol est totale et la sélectivité en oxygène est de 99%.

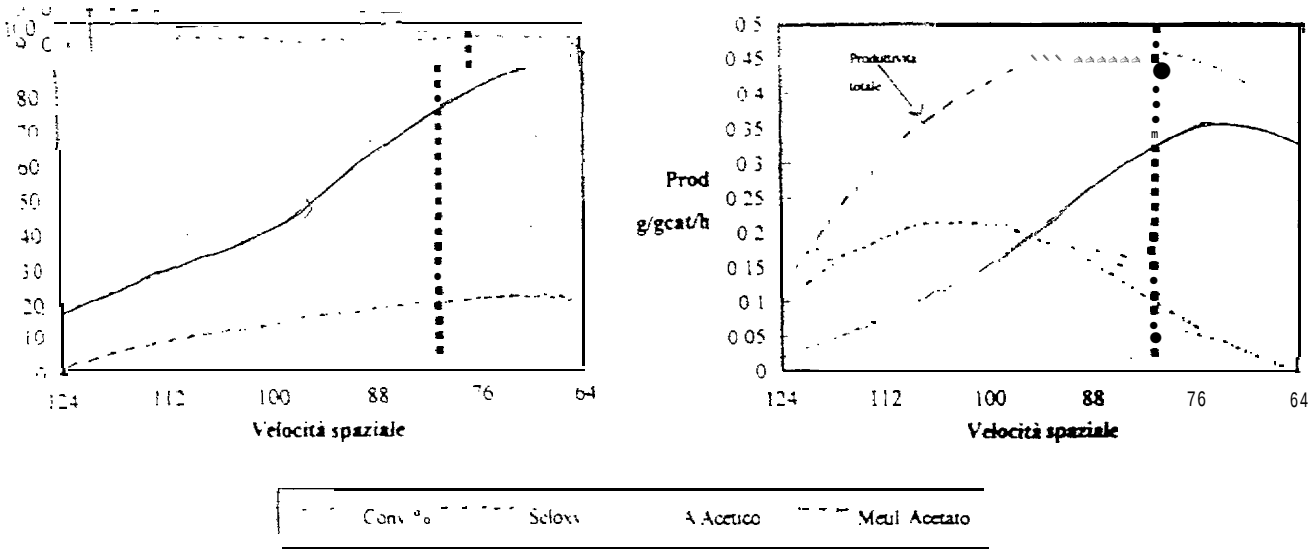


Figure 4: Evolution de la conversion et de la sélectivité en fonction de la vitesse spatiale

2) Reactivate sous pression élevée (21 MPa)

L'étude sur les catalyseurs oxydes a montré, dans les conditions indiquées qu'une croissance de chaîne jusqu'en C₄ était possible. Les acides supérieurs suivent une distribution de type ASF. Cependant, les pertes de rhodium sur tous les supports mais aussi le passage du support en solution (acétate de lanthane) ne permet pas une exploitation des systèmes Rh/oxydes (oxydes : SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, oxydes de terres rares).

Il a pu être montré, et ceci dès 8 MPa, que sur l'ensemble des catalyseurs au rhodium, le rendement de la réaction calculé à partir du méthanol introduit pouvait dépasser 200%. Ceci indique clairement, et ceci est important pour l'économie du procédé, qu'une quantité de MeOH significative est produite in-situ.

a) Catalyseurs Rhodium/polymères

Toutes les résines préparées ne présentent pas la même résistance à la température ni les mêmes qualités d'ancrage du rhodium.

Par exemple, la résine Hexa, après 100 heures de fonctionnement, conduit à un départ de rhodium du catalyseur de l'ordre de 50%. Ceci nous a conduit à examiner plus en détail le pourquoi de ces fuites de rhodium sur une résine SDT. Une conclusion

importance pour une étude ultérieure est qu'une partie du rhodium présent sur Rh/polymère est moins fortement retenue sur le catalyseur. Cette partie peut être, préalablement à toute réactivité, enlevée du système catalytique par un traitement approprié. Le rhodium restant (~1%) est fortement ancré et les pertes après 100 h de réactivation sont alors comprises entre 5 et 10%. Ceci nous semble très encourageant, car d'une part nous avons indiqué qu'une quantité de 1% de Rh nous paraît suffisante, et d'autre part le traitement du catalyseur avant réactivation n'a pas été optimisé. Le tableau 2 donne un aperçu des résultats obtenus en réactivation à différentes températures

Tableau 2: Exemples de réactivation d'un catalyseur Rh/SDT.

Catalyseur	T (°C) de réaction	Durée (h)	% MeOH restant	Selectivity (%)						Productivité g/g.cat/h
				AcMe	AcEt	C2	C3	C4	C5	
SDT + Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ + CH ₃ I	200	6	18,2	13,0	3,4	79	4,0	0,2	0,1	0,25
	200	21		4,2	2,2	89	4,2	0,6	-	0,84
	210	30		5,7	2,3	90	2,4	-	-	0,84
	220	45		2,4	3,0	91	3,5	0,1	0,1	0,78
	230	52		8,2	3,2	82	6,1	0,2	0,1	1,1
SDT + Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄	200	18"		8,4	3,0	87	1,3	-	-	0,61
	210	25		6,6	1,8	86	5,8	0,1	0,1	0,64
	220	42		0,3	3,8	89	6,6	0,2	0,2	0,65
	230	49		5,9	3,2	81	9,1	0,4	0,1	1,3
SDT + Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄	230	16		14,0	3,8	74	8,1	0,3	0,1	
	230	24		1,0	3,2	82	13,0	1,2	0,1	
	230	-		4,0	2,8	84	8,7	0,4	0,1	

Conditions opératoires : P = 210 MPa, CO/H₂ = 60/40, débit gaz = 1,5 l/h, MeOH/CH₃I = 7,7/1 molaire, débit réactifs = 0,21 ml/h, quantité de cata = 500 mg

Le tableau 3 donne les résultats obtenus sur le catalyseur Rh/SDT après traitement pour éliminer une partie du rhodium.

Finalement, pour ce catalyseur, nous avons montré l'évolution de la productivité en acides et de la perte de rhodium en fonction du temps de réaction. On peut remarquer que la perte de rhodium se situe en début de réactivation ce qui signifie que le traitement du catalyseur avant réaction n'a pas été suffisamment optimisé et peut être amélioré pour rendre ces pertes de rhodium encore plus minimales.

Tableau 3 : Reactivate du catalyseur Rh/SDT après elimination d'une partie du rhodium

Catalyseur	Durée (h)	% MeOH restant	Selectivity (%)						Productivity g/g. cat/h
			AcMe	AcEt	C2	C3	C4	C5	
SDT +	19	-	0,1	3,4	89,1	7,1	0,22	0,1	0,65
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄	27		3	3,6	86,7	6,4	0,22	0,1	0,73
après	45		2,1	4	87	6,6	0,2	0,1	0,7
traitement a 1	54		3,4	3,4	85,4	7,4	0,3	0,1	0,5
bar sous	69		2,4	3,1	86,3	7,7	0,3	0,2	0,72
CH ₃ I/CH ₃ OH	78		3,8	3,22	86,1	6,6	0,22	0,1	0,83
	92		2,6	3,3	86,4	7,2	0,4	0,1	0,7

Conditions opératoires : P = 210 bar, CO/H₂ = 60/40, débit gaz = 1,5 l/h, MeOH/CH₃I = 7,7/1 molaire, débit réactifs = 0,21 ml/h, quantité de cata = 500 mg

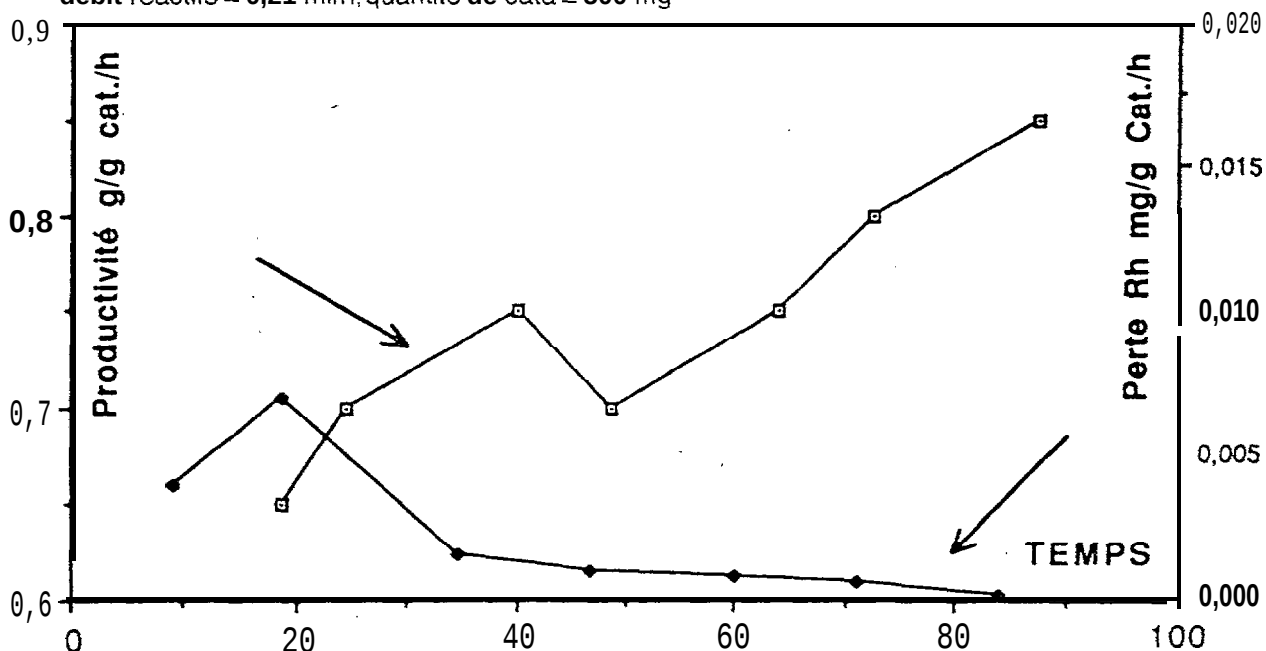


Figure 5; Productivity et vitesse de perte de Rh sur catalyseur Rh/polymère en fonction du temps de réaction.

b) Catalyseurs Rh/Charbon

Le tableau 4 donne un aperçu des résultats obtenus sur Rh/charbon.

On peut voir que, quelle que soit la méthode de préparation, les catalyseurs Rh/charbon conduisent à la croissance de chaîne la plus importance avec une productivity comparable à celle des catalyseurs Rh/polymère. Sur les catalyseurs Rh/charbon il est possible de travailler jusqu'à 250°C, ce qui permet de favoriser la croissance de chaîne et d'obtenir jusqu'à 20% d'acide propionique clans le mélange.

Sur ces catalyseurs, les pertes de rhodium sent plus consequences (~ 400/0), mais ceci est saris traitement préalable du catalyseur. Ce traitement préalable nous semble

indispensable pour une meilleure utilisation des catalyseurs Rh/charbon et pour une optimisation du vieillissement de ces catalyseurs.

Tableau 4: Reactivate des catalyseurs Rh/charbon.

Catalyseur	Preparation	Durée reactivite (h)	% MeOH restant (0%)	Sélectivité (%)							Prod uc-tivité g/g.cat/h
				AcMe	AcEt	AcPr	C2	C3	C4	C5	
2% Rh/C Strasbourg 9	C Engelhardt RhCl3 impré.	10	0,4	0,6	4,5	0,3	85	8,7	0,5	0,1	0,81
		28		0,2	2,1	0,2	87	9,7	0,5	0,1	0,76
		33		6	2 , 8		83	7,8	0,2	-	1,44
2% R h/C 1 Toulouse"	C Engelhardt CVD	16		5,8	3	0,1	88	3,1	0,1	0,1	0,6
		24		5.4	2 , 5		88	3,4	0,2	0,1	0,79
20% Rh/C 2 Toulouse	C Engelhardt CVD	8	0,3	12	3,62,	0,2	76	7,1	0,4	0,1	0,51
				3 , 1	2	0,2	88	6,5	0,4	0,1	-
2% Rh/C Milan	C Engelhardt exCO impré.	16		5,9,	3,3	0,1	84	6,7	0,3	0,2	0,63
		24		4,4	1,7		86	7,2	0,3	0,2	0,8
		40		1,2	2 , 3		87	9,4	0,3	0,1	0,73

Conditions opératoires : P = 210 MPa, T = 230°C, CO:H₂ = 60/40, débit gaz = 1,5 l/h, MeOH/CH₃I = 7,7/1 molaire, débit réactifs = 0,23 ml/h, quantité de cata = 500 mg.

C o n c l u s i o n s g é n é r a l e s s u r l e s c a t a l y s e u r s t e s t é s (c a r b o n y l a t i o n d u m e t h a n o l)

De [l'ensemble des etudes de reactivite sur la carbonylation du méthanol, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ies reactions en batch, si elles permettent une croissance de chaîne des acides, conduisent toutes a un passage **du rhodium en solution** proche **de 100%**
- les **reactions de carbonylation a pression modérée en lit fixe (8MPa)** permettent la carbonylation du rhodium uniquement en acide acétique et/ou acetate de méthyle. La croissance de chaîne au-delà est limitée à 1 et 2%. Scion les essais, et en fonction de l'activité du catalyseur et des paramètres expérimentaux, il est **possible de diriger la reaction, soit vers la formation** d'acide acétique, **soit vers** celle d'acétate de méthyle avec

une **conversion de méthanol quasi totale, une selectivity en oxygénée proche de 100%**. Il **faut signaler de plus que le méthanol présent au départ n'intervient que pour 50% clans l'acide acétique formé**. Cela indique qu'une **quantité importance de méthanol est formée a partir du gaz de synthèse CO-H₂, ce qui valorise les résultats obtenus**

- les **reactions de carbonylation en lit fixe à pression élevée (25 MPa) ont été réalisées sur trois types de support : oxyde, charbon et polymère.**

Sur ces trois types de support, la croissance de chaîne est plus importance qu'à 8 MPa. i_e support charbon qui résiste le mieux a la temperature (250 voire 280°C au lieu de 230°C) permet une croissance de chaîne de C₂ a C₅ avec 20% (molaire) de produits C₃+.

- les **supports oxydes (La₂O₃, ZrO₂, CeO₂) doivent être éliminés car ils ne permettent pas un ancrage suffisant du rhodium**. Certains, comme les catalyseurs Rh/La₂O₃, **présentaient des activités initiates importances.**

- **deux supports peuvent être conserves pour une etude ultérieure :**

Rh/polymère

R h/charbon.

Nos **travaux ont montré qu'un choix judicieux du polymère permettait :**

- **de travailler jusqu'à 230°C saris deterioration de la résine polymère**

- **d'ancrer le rhodium plus fortement.**

Un point important mis en évidence est la presence sur ies catalyseurs Rh/polymère et probablement Rh/charbon de deux types d'ancrage du rhodium. En conséquence, un pretraitement effectué sur Rh/polymère permet d'éliminer, avant le test catalytique, le rhodium le moins fortement ancré et de diminuer ainsi ies pertes de rhodium de plus de 40% a moins de 10% après un test haute pression de plus de cent heures, et ceci saris perte apparente d'activité. Nous pensons que ce type de pretraitement devrait être optimisé (ce qui n'a pas pu être fait clans ce travail). Cela nous semblé être la voie interessante pour une poursuite ultérieure du travail.

2) Reaction de carbonylation de l'acide acétique

Dans la mesure où la carbonylation du méthanol passe par la formation du compose acétyle CH₃COI qui est rapidement hydrolysé en acide acétique, on peut imaginer que s'il est possible d'engendrer CH₃COI a partir de l'acide acétique, une hydrocarbonylation permettra l'obtention d'acides supérieurs. Pour ce faire, il 'est nécessaire d'ajouter un promoteur iodé, celui-ci ayant pour rôle de transformer l'acide acétique en iodure d'acétyle.

Les essais en batch' ont permis de fixer ies parametres react ionnels et de montrer que l'ensemble des catalyseurs au rhodium testes avec ies supports oxydes, résines polymères ou charbon, permettait un passage

de l'acide acétique vers l'acide propionique et au-delà. Dans l'ensemble de ces essais, les pertes de rhodium varient entre 50 et 95%. A nouveau le support résines polymériques est celui montrant les meilleures aptitudes a conserver le rhodium. Il est suivi du support carbone comme pour les essais $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2$.

Les meilleurs essais en continu ont été obtenus sur un catalyseur 2% Rh/C préparé par OMCVD. Les résultats sont donnés dans le tableau 5. Ils sont comparés à ceux obtenus sur résine SDT.

Tableau 5 : Hydrocarburation de l'acide acétique sur supports charbon et résines.

Catalyseur	Durée de Reactive (h) (h)	Acide C ₂ * restant (O/.) restant	Sélectivité (%)				
			AcMe	AcEt	C3	C4	C5
2% Rh/C	16	65,3	51,2	10,9	32,9	4,8	0,2
	24	75,3	16,8	5,3	62,8	13,3	1,8
	64	74,3		2,7	78,5	17,2	1,7
	88	71,5		1,5	72,6	22,6	3,3
Rh/SDT	15	58,8	60,5	17,3	21	0,6	0,4
	24	80,1		15,1	74,9	9,7	0,5
	47	73,7		9,5	78,4	11,5	2,1
	48	76,2		11,8	75,1	12,4	0,6

* CH_3COOH ou $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ P = 21 MPa, T = 230°C, CO/H_2 = 60/40, C_2/RI 7,7/1 molaire,

débit liquide 0,21 ml/h, 0,5g de catalyseur

L'ensemble des catalyseurs support charbon donne des résultats équivalents indépendamment du sel de départ et de la méthode de préparation. Les catalyseurs supportés sur résines sont également très performants. Il faut cependant remarquer que seulement 20% de l'acide acétique s'est transformé contre 100% de méthanol dans des conditions identiques. Les essais réalisés avec des complexes du rhodium soluble en réacteur batch ont montré la possibilité de travail à partir des complexes homogènes du rhodium.

Conclusion : Il apparaît que l'acide acétique constitue un bon vecteur de la préparation des acides en C₃-C₅ dans des conditions de température et de pression aisément accessible industriellement. Cette réaction d'homologation peut aussi bien être conduite en phase hétérogène et en continu qu'en phase homogène.

D) Aspects mécanistiques de la carbonylation du méthanol en phase hétérogène

Cette étude a confirmé qu'en catalyse hétérogène les études faites en catalyse homogène montrent l'insertion de CO dans une entité Rh-CH₃ pour former l'espèce acyle. L'ensemble des intermédiaires réactionnels (acyl en particulier) a été caractérisé par FTIR. De plus un second mécanisme permettant de transformer le formiate de méthyle en acide acétique par isomérisation sur le support a été mis en évidence sur les supports oxyde de terre rare. Cet aspect fait l'objet de la publication no 3.

E) Dosage et essais préliminaires de récupération de rhodium

Les dosages des quantités de rhodium présent sur le catalyseur avant et après réactivité ainsi que le rhodium présent dans les produits formés ont permis d'évaluer la perte en rhodium au cours de la réaction. Ceci ne constitue nullement un bilan rhodium global, ce dernier ne pouvant être valablement effectué que sur une installation de taille plus importante.

Les essais de récupération du rhodium dans les solutions organiques ont été entrepris avec, comme critère de base, la non destruction des composés organiques. Les essais préliminaires ont été réalisés qualitativement à partir de solutions témoins sur des résines chélatantes et par électrolyse. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec la résine 62U. Ils devront être confirmés sur des solutions plus proches de la réalité et sur le mélange des produits effectivement formés. Un point acquis est la non destruction des composés organiques de la solution.

F) Transformation des acides en alcools

a) estérification

La première stratégie envisagée comportait l'hydrogénation directe des acides en alcools. Très rapidement cette stratégie s'est révélée impossible, l'activité catalytique d'hydrogénation des acides étant nulle même dans des conditions de tests dures (voir description technique).

Le schéma de principe de la transformation a donc été modifié de manière à procéder en deux étapes : estérification des acides et puis hydrogénation des esters obtenus.

Dans les conditions réactionnelles de l'hydrogénation des acides décrites ci-dessus l'estérification est rapide et complète avec le méthanol. L'hydrogénation des esters méthyliques en alcools pose cependant problème. En effet, il a été mis en évidence que le rendement de l'hydrogénation diminue avec l'augmentation du méthanol libre. De plus au cours de la réaction d'hydrogénation des mélanges d'esters, il y a des réactions de transestérification conduisant à un mélange complexe dont, les conditions

d'hydrogénation pour chaque constituant sent très differences. La nouvelle stratégie mise au point implique une étape préliminaire d'estérification des acides non pas en présence de méthanol mais en présence d'un excès alcool auxiliaire qui permet d'obtenir un mélange d'ester facile a hydrogéner et qui sera recyclé pour des estérifications ultérieures.

Par un choix judicieux de cet alcool, l'estérification ne pose pas de problèmes et l'hydrogénation peut être réalisée a 1000A sur un catalyseur Cu-Cr-Mn.

Different essais provenant de mélanges issus de la carbonylation du méthanol ont alors été testés. Pour ces mélanges, plus la quantité d'eau est faible et plus la transformation du méthanol est complète au cours de la carbonylation, plus l'esterification est efficace. Les mélanges fournis par les partenaires et obtenus par exemple sur les catalyseurs Rh/résines ont conduit respectivement a 98,8°A et 1000A d'estérification pour l'acide acétique et les acides propionique ou butyrique.

b) hydrogenation des esters ,

La vitesse d'hydrogenation des acetates augmente selon la sequence.

AcOEt < AcOMe < Ac Pent < AcOPr < AcOBu < AcOHex.

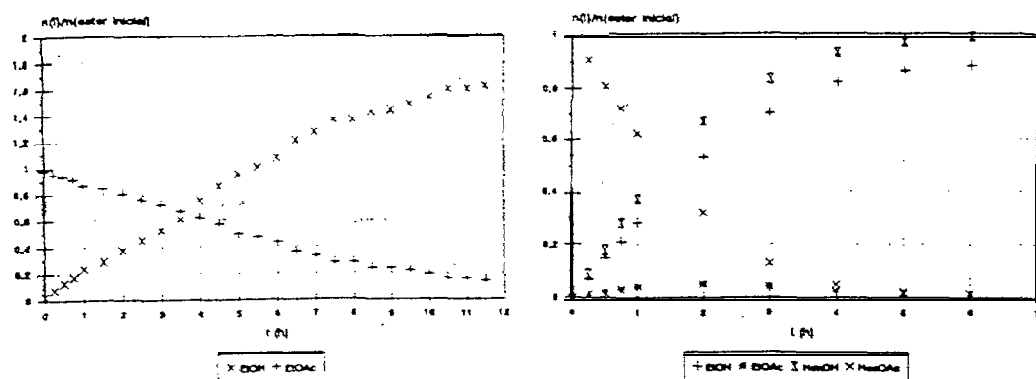


Figure 6: Hydrogenation de l'acétate d'éthyle et d'hexyle en fonction du temps.

La presence d'acétate d'éthyle clans la reaction d'hydrogenation des autres acetates est, principalement, due a la reaction de transestérification de l'acétate a hydrogéner avec

l'éthanol formé pendant le précède. Le graphique suivant montre la cinétique de formation et l'hydrogénation postérieure de l'acétate d'éthyle pendant l'hydrogénation de l'acétate d'hexyle.

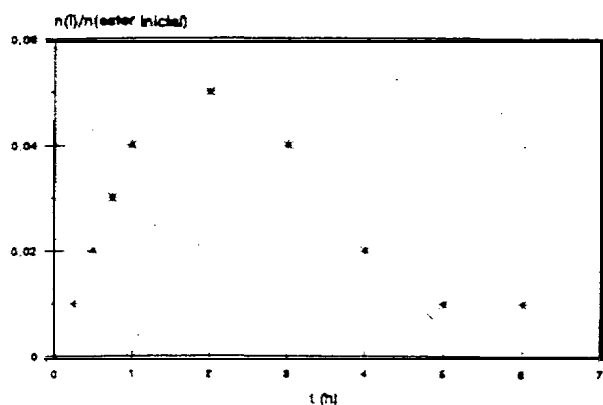


Figure 7 : Hydrogénation de l'acétate d'éthyle en présence d'acétate d'hexyle.

Les paramètres de la réaction (température, pression d'hydrogène, temps de réaction) ont alors pu être optimisés de façon à obtenir une conversion très proche de 100% pour l'hydrogénation des esters en alcools. Le catalyseur reste opérationnel pour plusieurs cycles réactionnels. La sélectivité de la réaction vers les alcools a pu également être ajustée à près de 100%.

c) L'ensemble de ces résultats a été modélisé. Ceci a nécessité une étude complète de la solubilité de l'hydrogène dans les alcools et les esters. Il a été proposé un modèle cinétique du précède global sur la base des équations du modèle de Langmuir-Hinshelwood. La validité du modèle est vérifiée pour différentes conditions réactionnelles. Sur la figure ci-dessous est représenté l'évolution en fonction du temps de la disparition des réactifs (acétates d'éthyle et d'hexyle) et de l'apparition des produits [hexanol et ethanol].

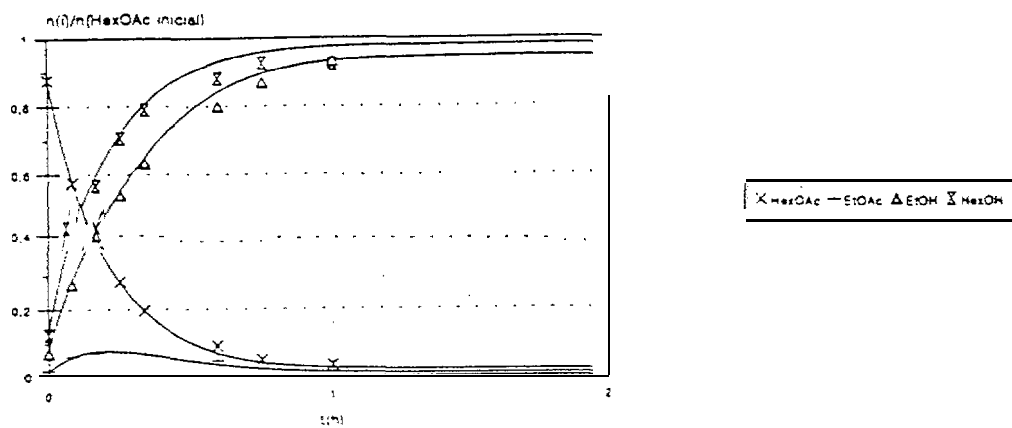


Figure 8: Hydrogenation des acetates d'éthyle et d'héxyle en fonction du temps.

d) Après cette modélisation, nous avons propose un schema global pour a reaction.

Conclusion générale

Ce travail a montré la possibilité de croissance de chaîne dans la réaction de carbonylation du méthanol en présence de promoteurs iodés en catalyse hétérogène, avec des catalyseurs Rh supportés.

Le problème crucial de cette étape est le départ de rhodium du support catalytique. Ce projet a pu mettre en relief deux supports : carbone et résines polymériques capables, grâce à un ancrage fort du rhodium, de diminuer fortement ces pertes. Il a été montré que les résines choisies étaient capables de travailler à températures (230°C) et pressions élevées (21 MPa) sans altération de leurs qualités. Sur les résines, il apparaît que le rhodium serait fixé sur deux types de sites : un site d'ancrage fort (greffage), un site moins fort (dépôt). Un traitement préalable du catalyseur permet d'éliminer la majeure partie du rhodium faiblement retenu et de diminuer ainsi les pertes ultérieures.

Une étude thermodynamique exhaustive nous a permis de trouver les conditions de travail en phase vapeur dans lesquelles on peut éviter la condensation soit des réactifs soit des produits : cela élimine une ultérieure possibilité de perte de rhodium.

Le problème de la récupération du rhodium passe en solution a été abordé. Une seconde voie d'obtention des acides supérieurs passant par l'hydrocarbonylation des acides a été proposée. Sa potentialité a été démontrée.

La seconde étape du procédé consiste en l'estérification des acides obtenus. Celle-ci est complète si le choix de l'agent d'estérification récupéré et recycle dans le précédent est judicieux.

L'hydrogénation des esters a été optimisée et est quantitative avec un catalyseur commercial à base de Cu-Cr et Mn.

Un schéma global du procédé a été proposé compte tenu de l'ensemble des résultats du contrat.

Bibliographic

1) E. Tempesti, A. Kiennemann, S. Rapagna, G. Jenner, L. Giuffrè and C. Mazzocchia
Italien Patent no 207467 A/89.

2) E. Tempesti, A. Kiennemann, P. Ferruti, L. Chateau, G. Airoidi and C. Mazzocchia
Italien Patent MI.94 A 001277.

3) Ph. Serp, R. Feurer, Ph. Kalck, R. Morancho, J. L. Molinier et J. P. Guerlet.
Brevet no 93.08656, au nom de la Communauté Européenne.