

50376
1992
242

N° d'ordre 960

62732

50376
1992
242

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LIILE
FLANDRE ARTOIS

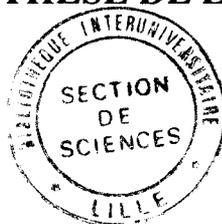
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET
MACROMOLECULAIRE

par

Bruno SEUILLET
INGENIEUR E.N.S.C.L.

**HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE
DE METHYLE CATALYSEE AU RHODIUM
EXTENSION A LA SYNTHESE DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE**



Soutenue le 14 Septembre 1992 devant la commission d'examen :

MM.	M. BLANCHARD	Président et Rapporteur
	Y. CASTANET	Rapporteur
	M. JEANNEAU	Examineur
	A. MORTREUX	"
	F. PETIT	"
	J. VERGER	"

A mes parents

A Carole

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, U.R.A. CNRS 402 de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail.

Monsieur M. BLANCHARD, Professeur à l'Université de Poitiers, a bien voulu juger ce travail et me faire l'honneur de présider ce jury, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je dois remercier tout particulièrement Monsieur Y. CASTANET avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant trois ans. Les résultats exposés dans ce mémoire sont en grande partie le fruit de notre travail en commun.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, pour son aide efficace.

Je remercie Messieurs M. JEANNEAU, Directeur Technique et Métallurgique de SOLLAC groupe Nord et J. VERGER du Service Industrie et Matières premières de l'ADEME qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir siéger dans ce jury.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs B. MOUCHEL et A. DELANNOY qui ont assuré avec compétence la réalisation des études spectroscopiques du présent travail.

Je remercie Madame N. VANDENBERGHE et Mademoiselle E. BERNARD pour la participation à la frappe de ce mémoire, Madame C. MELLIET pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L et particulièrement Madame M. BEAUMAREZ, qui par leur gentillesse m'ont toujours permis d'effectuer mon travail dans d'excellentes conditions.

Merci à tous les camarades de laboratoire, et particulièrement Messieurs MATHE, LEGRAND, PENNEQUIN et OLONDE pour leur amitié, leur entrain et leur bonne humeur.

PLAN :

INTRODUCTION

p 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .

A : LES SYNTHESSES DU FORMIATE DE METHYLE :

- Carbonylation du méthanol. p 5
- Déshydrogénation du méthanol. p 6
- Oxydation du méthanol. p 6
- Dimérisation du formaldéhyde. p 7
- A partir du gaz de synthèse. p 7
- Hydrocondensation du dioxyde de carbone sur le méthanol. p 7

B : LE FORMIATE DE METHYLE : UN INTERMEDIAIRE CHIMIQUE VERSATILE :

- Activation de la liaison C-H du formiate de méthyle. p 8
- Activation de la liaison C-O-C du formiate de méthyle. p 11
- Isomérisation du formiate de méthyle. p 14

C : L'ACETATE DE METHYLE : PRINCIPALES VOIES D'UTILISATION :

- Homologation de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle. p 18
- Carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique p 19
- Synthèse du diacétate d'éthylidène. p 19

CHAPITRE II : HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE DE METHYLE: CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE .

A : CHOIX DU CATALYSEUR :

- Complexes peu actifs. p 25
- Complexes actifs qui induisent une décarbonylation et une décarboxylation du formiate de méthyle. p 27
- Complexes actifs qui induisent la formation sélective d'acide acétique et d'acétate de méthyle. p 28

B : CHOIX DU PROMOTEUR HALOGENE :

- Promoteur halogéné de nature ionique. p 35
- Promoteur halogéné de nature covalente. p 37
- Mélange d'iodures ionique et covalent. p 39

C : CHOIX DU SOLVANT :

- Solvants qui induisent la formation d'acide acétique. p 43
- Amides. p 44

CHAPITRE III : HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE DE METHYLE : OPTIMISTION.

A : OPTIMISATION DES PARAMETRES PHYSIQUES :

- Influence de la pression. p 50
- Influence de la température. p 54

B : OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DU SYSTEME CATALYTIQUE :

- Etude du rapport substrat / solvant. p 57
- Etude du rapport promoteur iodé / catalyseur. p 60
- Variation de la concentration en catalyseur. p 64

C : LES SOUS-PRODUITS DE LA REACTION :

- Formation du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle. p 66
- Formation de l'acide formique. p 67
- Formation du diméthylether et de l'eau. p 67

D : GENERALISATION AUX FORMIATES D'ALKYLES LOURDS :

p 68

CHAPITRE IV : APPROCHE CATALYTIQUE.

A : HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE DE METHYLE:

- Rôle du solvant. p 77
- Schéma mécanistique. p 84
- Détermination du mode d'activation du formiate de méthyle. p 90

B : ISOMERISATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACIDE ACETIQUE :

p 96

C : CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETALDEHYDE :

p 98

CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE A PARTIR DU FORMIATE DE METHYLE.

A : ANHYDRIDE ACETIQUE :

- Etude bibliographique. p 110
- Carbonylation de l'acétate de méthyle : Résultats expérimentaux. p 144
- Compabilité du formiate de méthyle avec la production d'anhydride acétique. p 118
- Synthèse de l'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle. p 123

B : SYNTHÈSE DU BUTANAL :

p 131

CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE.

A : REACTIFS ET SOLVANTS :

- Les gaz. p 137
- Les réactifs. p 137
- Les solvants. p 137

B : TECHNIQUES DE LABORATOIRE :

- Rampe. p 137
- Réacteur. p 138
- Réduction électrochimique. p 140

C : PROTOCOLE OPERATOIRE :

- Synthèse de l'acétate de méthyle. p 140
- Synthèse de l'anhydride acétique. p 141
- Test catalytique. p 141
- Mise en oeuvre d'un bilan matière. p 142

D : METHODES D'ANALYSE :

- Chromatographie en phase gazeuse. p 144
- Spectrométrie de masse. p 145
- Résonance magnétique nucléaire. p 145
- Infra-rouge. p 146

E : EXPRESSION DES RESULTATS :

- Taux de transformation global : TTG. p 146
- Taux de transformation utile : TTU. p 147
- Sélectivité. p 147
- Productivité massique. p 148
- Vitesse de cycle. p 148

F : SYNTHÈSE :

- Formiate deutéré : DCO_2CH_3 . p 149
- Formiate deutéré : HCO_2CD_3 . p 149
- Formiate marqué au ^{13}C : $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{CH}_3$. p 149
- Anhydride mixte acétique formique : $\text{HCO}_2\text{COCH}_3$. p 150

CONCLUSION

p 151

GLOSSAIRE :

HCO_2Me = Formiate de méthyle.

MeOH = Méthanol.

AcH = Acétaldéhyde.

AcOMe = Acétate de méthyle.

AcOH = acide acétique.

But. = Butanal.

Crot. = Crotonaldéhyde.

HCO_2Et = Formiate d'éthyle.

AcOEt = Acétate d'éthyle.

EtOH = Ethanol.

MeOMe = Diméthylether.

$(\text{Ac})_2\text{O}$ = Anhydride acétique.

DAE = Diacétate d'éthylidène.

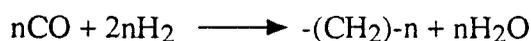
NMP = N-méthylpyrrolidinone.

INTRODUCTION

La chimie du monoxyde de carbone est extraordinairement variée. En effet, le CO réagit en présence de catalyseurs avec la majorité des fonctions organiques et peut permettre d'accéder aux produits les plus divers :

- grands dérivés de la pétrochimie classique (éthylène, propène...)
- majorité des produits de la chimie de base (méthanol, glycol, acide acétique)
- nombreux composés de la chimie fine (acide oxalique, malonates, isocyanate...).

Initiée par SABATIER et SENDERENS en 1902, la chimie du monoxyde de carbone a fait l'objet de recherches intensives qui ont débouché sur de grandes réussites techniques, tel que le procédé FISCHER et TROPSCH :



L'arrivée massive des produits pétroliers du Moyen Orient a ôté tout intérêt économique à cette chimie. Il a fallu les crises pétrolières de 1973 et 1979 pour que le monde industriel, brusquement inquiet de son avenir et de son indépendance énergétique, redécouvre le gaz de synthèse et organise une fantastique course poursuite à la recherche de procédés nouveaux lui permettant l'indispensable diversification chimique et géographique de ses sources d'approvisionnement.

Le gaz de synthèse, d'où est extrait le monoxyde de carbone, est actuellement produit principalement par les procédés de reformage à la vapeur (catalytique ou autothermique) et de gazéification du charbon. Les complexes sidérurgiques tel celui de Dunkerque produisent actuellement du gaz d'acierie qui contient environ 75% de CO.

Les travaux exposés dans cette thèse, entrent dans le cadre d'une valorisation de ce gaz qui est actuellement, souvent utilisé comme combustible.

Cette valorisation accès sur la chimie du formiate de méthyle a notamment permis au laboratoire de décrire la synthèse sélective d'acétaldéhyde :



Dans ce mémoire, nous décrivons deux synthèses originales effectuées à partir du formiate de méthyle :

- celle de l'acétate de méthyle :



- celle de l'anhydride acétique :



- ◇ La première partie concerne le choix du système catalytique le plus favorable à la synthèse de l'acétate de méthyle.
- ◇ La deuxième partie traite de l'optimisation de la synthèse précédente.
- ◇ La troisième partie est consacrée à son étude mécanistique
- ◇ La dernière partie décrit la synthèse d'anhydride acétique in situ à partir du formiate de méthyle.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LE FORMIATE DE METHYLE : NOUVEL INTERMEDIAIRE STRATEGIQUE DE LA CHIMIE DES C1

Le formiate de méthyle est un ester de l'acide formique qui peut être synthétisé relativement facilement par de nombreux procédés.

Ce composé liquide dans les conditions ambiantes est soluble dans l'eau, comme dans la plupart des solvants organiques. Ces propriétés physiques font que ce produit peut être manipulé, stocké et transporté facilement. Le formiate de méthyle est peu corrosif, mais assez toxique car il paralyse les centres du système nerveux.

Bien qu'il puisse être utilisé comme solvant ou insecticide, sa principale application industrielle reste, pour l'instant, la synthèse des formamides et de l'acide formique par hydrolyse.

A. LES SYNTHÈSES DU FORMIATE DE METHYLE

Plusieurs synthèses (résumées dans le schéma I-1) sont connues pour l'obtention du formiate de méthyle :

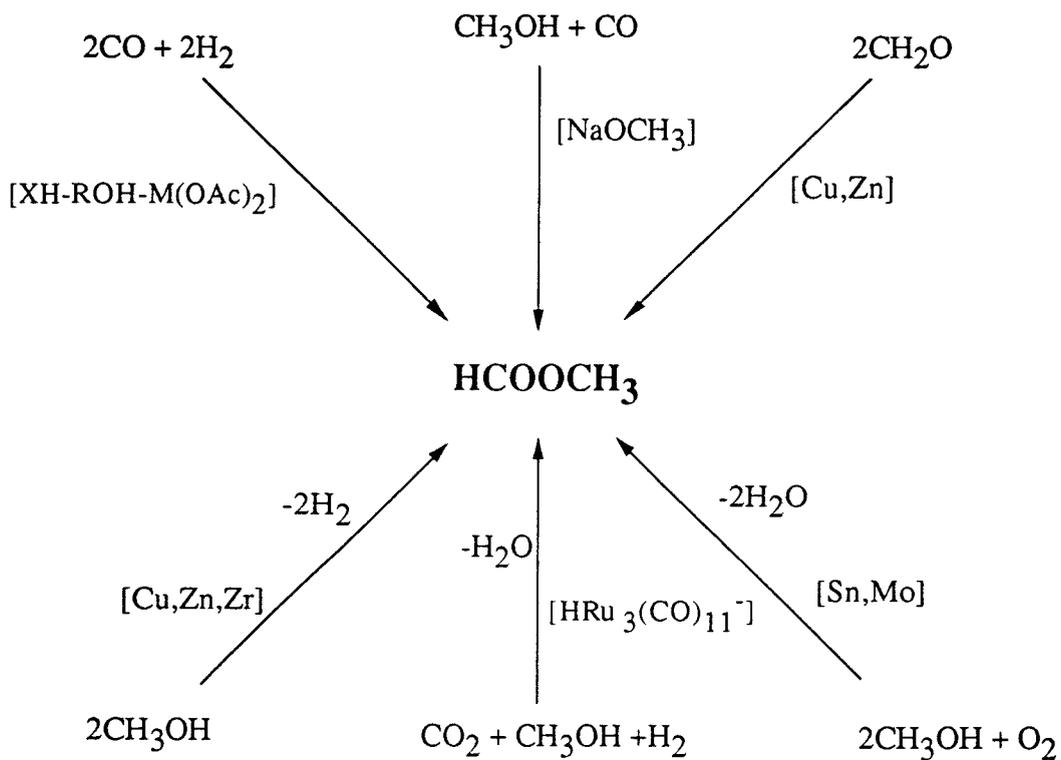
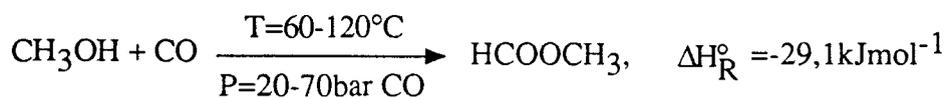


Schéma I-1. LES SYNTHÈSES DU FORMIATE DE METHYLE

A. 1. Carbonylation du méthanol

La liaison oxygène-hydrogène du méthanol est activée par une base forte, générant ainsi un ion méthylate qui réagit ensuite avec le monoxyde de carbone [1] :



Bien que les performances de ce système soient très satisfaisantes (sélectivité en formiate de méthyle de 99% pour une conversion en méthanol de 30%), l'extrême sensibilité du catalyseur, à l'eau et au CO₂, est très gênante. Dans ce contexte, de nouveaux systèmes catalytiques à base de ruthénium [2], platine [3], tungstène [4] et des systèmes non métalliques (guanidines) [5], ont récemment fait leur apparition.

A. 2. Déshydrogénation du méthanol

La déshydrogénation du méthanol en phase vapeur sur lit catalytique à base de cuivre [6], fer [7] et tungstène [8] conduit de façon sélective au formiate de méthyle.



Mitsubishi emploie actuellement un système catalytique à base de cuivre-zinc-zirconium et d'aluminium [9] qui donne de bons résultats : 90% de sélectivité en formiate de méthyle pour une conversion en méthanol de 50%.

A. 3. Oxydation du méthanol

La déshydrogénation oxydante du méthanol est une réaction thermodynamiquement très favorable :



Les systèmes catalytiques utilisés sont à base de chrome [10], de ruthénium [11], ou d'un mélange SnO₂-MoO₃ [13].

(Ce dernier système donnant pour un taux de conversion en méthanol de 72% une sélectivité en formiate de méthyle de 90%).

Contrairement au procédé de déshydrogénation, le co-produit majoritaire est le formaldéhyde, qui est supposé être le produit primaire de la réaction conduisant au formiate de méthyle.



A. 4. Dimérisation du formaldéhyde

La dimérisation du formaldéhyde pour donner du formiate de méthyle est une réaction du type Tischenko (Oxydation - réduction intermoléculaire) :



Cette réaction peut être effectuée très avantageusement en phase vapeur sur Cu-Zn [13], Cu/SiO₂ [14] ou SnO₂-WO₃ [15].

A. 5. A partir du gaz de synthèse

La synthèse du formiate de méthyle à partir du gaz de synthèse s'effectue, sous haute pression (1000-2000 bar), en phase liquide :

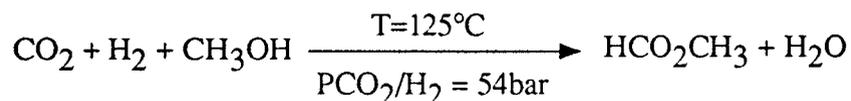


Le formiate de méthyle, mais aussi le méthanol, sont produits sélectivement à partir de complexes au cobalt [16], ruthénium [17], iridium [18], ou de systèmes hétérogènes à base de Cu-ZnO-Al₂O₃ [19].

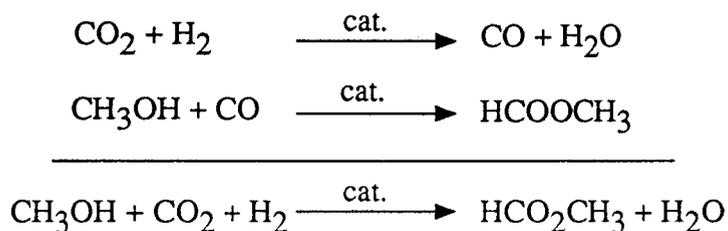
Les performances de ces systèmes ne justifient pas encore une application industrielle.

A. 6. Hydrocondensation du dioxyde de carbone sur le méthanol

Le formiate de méthyle peut être synthétisé à partir de méthanol, CO₂ et H₂ dans le benzène en présence de complexes de ruthénium, rhodium, palladium, platine et iridium [20].



Il est possible que cette réaction passe tout d'abord par la réaction du gaz à l'eau, suivie d'une carbonylation du méthanol :



B. LE FORMIATE DE METHYLE : UN INTERMEDIAIRE CHIMIQUE VERSATILE

De part sa structure, le formiate de méthyle peut induire deux types de réaction catalytique :

- Réactions qui proviennent d'une activation de la liaison C-H formyle, la partie ester restant intacte.

- Réactions qui proviennent d'une rupture de la liaison formyle-oxygène (HC(O)-O) ou méthyle-oxygène (O-CH₃).

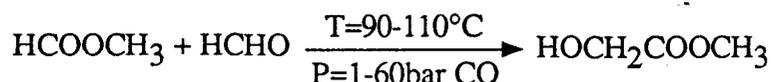
La transformation du formiate de méthyle en acide acétique est apparemment une isomérisation et sera traitée séparément.

B. 1. Activation de la liaison C-H du formiate de méthyle

Le proton du radical formyle du formiate de méthyle peut être activé par une base forte, un acide, ou un composé organométallique :

B. 1. 1. En présence d'un composé contenant un groupement carbonyle

La réaction du formiate de méthyle avec du formaldéhyde ou du trioxane, en présence d'acide sulfurique, d'acide sulfonique organique [21], d'acide de Lewis ou de résine échangeuse de cation [22], conduit à du glycolate de méthyle :

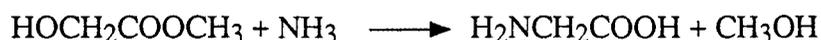


Ce composé est intéressant car en présence d'un système catalytique à base de cuivre [23], il est hydrogéné avec de très bons rendements (95%) en éthylène glycol.

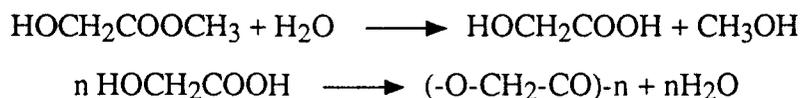
Le glycolate de méthyle, peut aussi conduire, par carbonylation, au malonate de méthyle, intermédiaire important pour les synthèses des pesticides et produits pharmaceutiques :



En présence d'ammoniac, le glycolate de méthyle peut aussi mener à l'acide aminé correspondant : la DL-glycine :

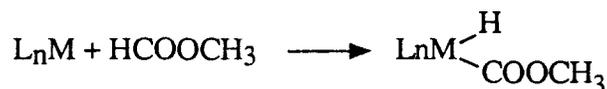


Enfin, l'hydrolyse du glycolate donne l'acide glycolique, qui peut s'autopolycondenser en polyglycolate :

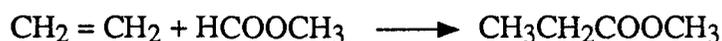


B. 1. 2. En présence d'oléfine

La liaison C-H du groupe formyle du formiate de méthyle, peut être activée par addition oxydante sur un complexe organométallique [24] :



Ce complexe peut alors réagir avec une oléfine pour donner un ester. Ainsi l'éthylène réagit sur le formiate de méthyle dans des solvants polaires, en présence de système catalytique à base de ruthénium [25] ou d'iridium [26] pour donner du propanoate de méthyle :

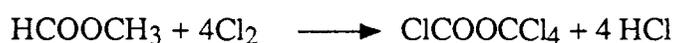
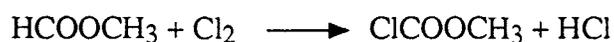


De récents travaux dans le laboratoire montrent que l'activité de cette synthèse peut être fortement améliorée [27].

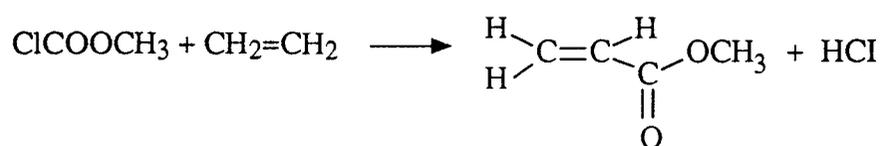
Une extension de cette synthèse aux oléfines d'ordre supérieur, a montré que l'ester correspondant pouvait être obtenu, mais avec de faibles rendements :

B. 1. 3. Halogénéation du formiate de méthyle

Le formiate de méthyle, irradié par des U.V. en présence d'un système catalytique à base de PCl_3 , peut être soit monochloré [29], soit totalement chloré [30] :



Le chloroformiate est un produit intéressant car il peut réagir avec de nombreux produits comme l'éthylène pour donner des composés ayant un groupement méthoxycarbonyle comme dans l'exemple suivant :



Le produit résultant de la chloration complète (diphosgène) en présence de charbon actif ou de fer, peut être très facilement converti en phosgène. Pour cette raison, il peut être considéré comme un stockage potentiel du phosgène, difficilement transportable et manipulable.

B. 1. 4. Oxydation du formiate de méthyle

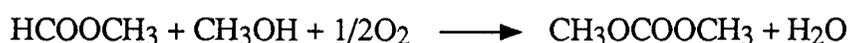
Le formiate de méthyle en présence d'un système catalytique à base de Pd-HNO₃ [31], peut être oxydé pour conduire à l'oxalate de méthyle :



Cette réaction est importante car une réduction de l'oxalate de méthyle peut conduire à l'éthylène glycol [32] :



En présence de sélénium métallique et de méthanol, dans le THF [33], le formiate de méthyle peut aussi induire la formation de diméthylcarbonate :



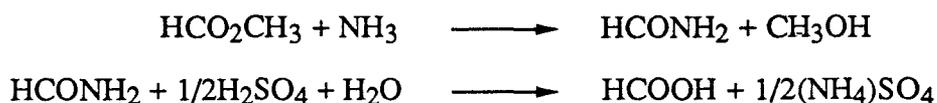
Ce produit présente un grand intérêt car il peut remplacer le phosgène dans de nombreuses réactions de carbonylation et le sulfate de diméthyle dans les réactions de méthylation.

B. 2. **Activation des liaisons C-O-C du formiate de méthyle**

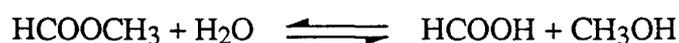
Dans ce type de réaction, le groupement formyle du formiate de méthyle est principalement décarbonylé ou décarboxylé :

B. 2. 1. Hydrolyse du formiate de méthyle

Dans les années 30, un procédé développé par BASF [34] a permis, par ammonolyse du formiate de méthyle suivie d'une hydrolyse à l'acide sulfurique, d'obtenir l'acide formique :

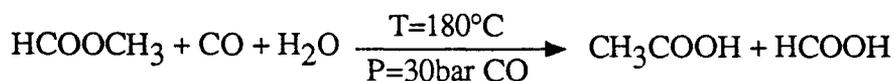


La production d'un coproduit, économiquement peu attrayant, comme le sulfate d'ammonium, a été la cause principale du remplacement de ce procédé par une hydrolyse directe du formiate de méthyle :



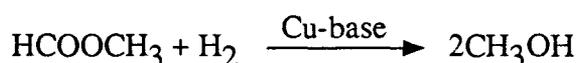
Cette réaction limitée par l'équilibre thermodynamique, peut être améliorée par l'ajout d'une amine de faible basicité [35] pour protéger l'acide formique formé. Ainsi des sélectivités de 99 % en acide formique peuvent être obtenues pour des taux de conversion en formiate de méthyle de 64 %.

Plus récemment, un brevet [36] reporte l'utilisation d'un système catalytique à base de Rh-I, permettant ainsi d'améliorer le taux de conversion en formiate de méthyle (88 %) :



B. 2. 2. Hydrogénolyse du formiate de méthyle

CHRISTIANSEN [37] a le premier, décrit l'hydrogénolyse du formiate de méthyle pour conduire au méthanol.



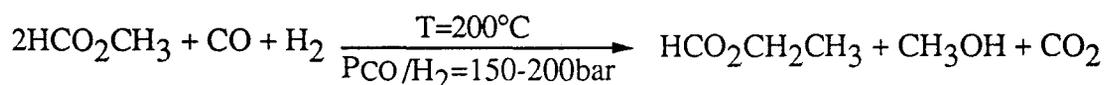
Comparé à la synthèse directe du méthanol à partir du gaz de synthèse, ce procédé offre l'avantage d'un équilibre thermodynamique plus favorable, donc de conditions de réaction plus douces.

Des travaux effectués par EVANS [38] ont montré que l'on pouvait ainsi obtenir, pour des taux de conversion en formiate de méthyle de 80 %, du méthanol avec une sélectivité proche de 90 %.

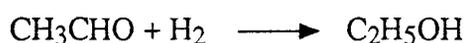
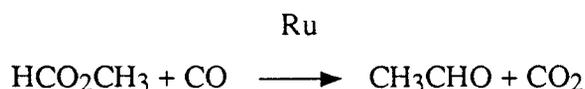
B. 2. 3. Homologation du formiate de méthyle

L'homologation de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle a longuement été étudiée (cf. p.18). Etrangement, cette réaction étendue à d'autres esters comme le formiate de méthyle, n'a reçu que très peu d'attention, dans les années qui suivirent.

Dans ce contexte, KEISTER [39] et BRACA [40] ont cependant montré que l'homologation du formiate de méthyle en formiate d'éthyle pouvait être catalysée par du ruthénium en présence de promoteur iodé et de triphénylphosphine :



Le mécanisme proposé, passe par les étapes intermédiaires suivantes :



L'acétaldéhyde et l'éthanol, qui sont supposés être les produits intermédiaires, peuvent être synthétiser à partir de formiate de méthyle, par l'utilisation d'un système catalytique à base de fer [41] ou de cobalt [42]. Dans ces deux synthèses, leur sélectivité respective sont très moyenne, et l'acide formique coproduit reste le produit majoritaire de la réaction.

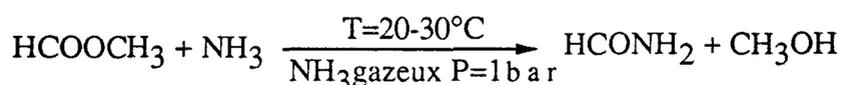
Plus récemment, des travaux effectués dans le laboratoire [43] ont montré que la synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle pouvait être rendue sélective (80%) avec un catalyseur au rhodium. Notre travail pouvant être considéré comme une extension de ces résultats, nous reviendrons plus en détails sur cette synthèse d'acétaldéhyde.

Généralement, l'homologation du formiate de méthyle est mal comprise. En effet, de nombreuses réactions telles que l'hydrogénation, la décarbonylation du groupe formyle peuvent se produire simultanément à la réaction d'homologation du groupement méthyle.

B. 2. 4. Transfert d'un groupement carbonyle

Les réactions de ce type proviennent d'une décarbonylation du formiate de méthyle. Elles ne produisent pas de monoxyde de carbone gazeux, mais carbonylent d'autres substrats tels les amines [44].

Ainsi la réaction du formiate de méthyle avec de l'ammoniac conduit au formamide [45] :

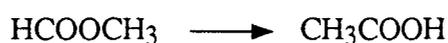


Les conditions opératoires de cette réaction sont plus douces que celles requises par l'emploi de monoxyde de carbone, dans la synthèse directe du formamide.

B. 3. Isomérisation du formiate de méthyle :

L'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique est une réaction qui est connue depuis 1929 [46].

Bien que stoechiométriquement, cette réaction ne consomme pas de monoxyde de carbone, celle ci doit être conduite en phase liquide sous pression de CO :



Les différents systèmes catalytiques permettant cette isomérisation sont résumés dans le tableau I-1 suivant :

Tableau I-1 : SYSTEMES CATALYTIQUES ACTIFS LORS DE L'ISOMERISATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACIDE ACETIQUE

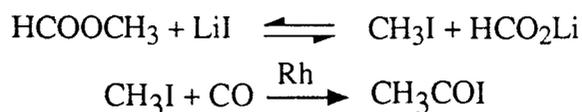
Catalyseur	Promoteur	Solvant	PCO en bar	Temp. °C	Conv. molaire(%)	Sélectivité CH ₃ COOH	Productivité tr/h	Référence
Ru(acac) ₃	CH ₃ I/PPh ₃	CH ₃ COOH	20	185	36	100	173	47
RuCl ₃	CH ₃ I	CH ₃ COOH	250	220	86	100	15	48
CoI ₂	LiI	NMP	150	230	94	100	43	49
Co(OAc) ₂	CH ₃ I	CH ₃ COOH	200	200	4	17	4	48
RhCl(PPh ₃) ₃	CH ₃ I	-	15	200	95	100	448	50
RhCl(PPh ₃) ₃	CH ₃ I	CH ₃ COOH	33	200	94	100	235	48
[Ir(COD)Cl] ₂	CH ₃ I	C ₂ H ₅ COOH	1	190	76	100	168	51
IrCl ₃	CH ₃ I	CH ₃ COOH	70	235	100	100	500	48
NiCl ₂	CH ₃ I	PhCOCH ₃	10	180	95	100	14	52
Pd(OAc) ₂	CH ₃ I	PhCOCH ₃	50	200	86	100	42	47
Pd(acac) ₂	CH ₃ I	CH ₃ COOH	70	230	29	12	5	48

Cette réaction semble avoir un mécanisme qui varie en fonction du type de catalyseur utilisé.

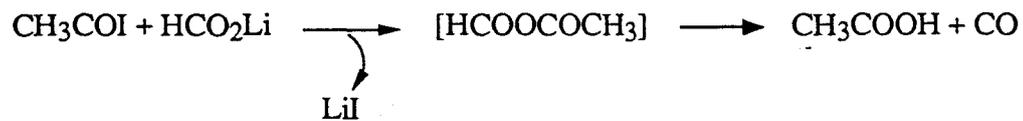
Dans le cas d'une catalyse au rhodium, BRYANT et al [53] supposent une décarbonylation préalable du formiate de méthyle, suivi d'une carbonylation du méthanol ainsi formé :



Dans le cas où l'iodure de lithium est utilisé comme promoteur, WEGMAN et al [50] proposent les étapes mécanistiques suivantes :



L'acide acétique serait ensuite obtenu par une action de l'iodure d'acétyle sur le formiate de lithium, produisant ainsi un anhydride mixte, qui en raison de la température, se décompose en acide acétique :



Les différentes synthèses décrites dans ce chapitre peuvent être résumées dans le schéma I-2 suivant :

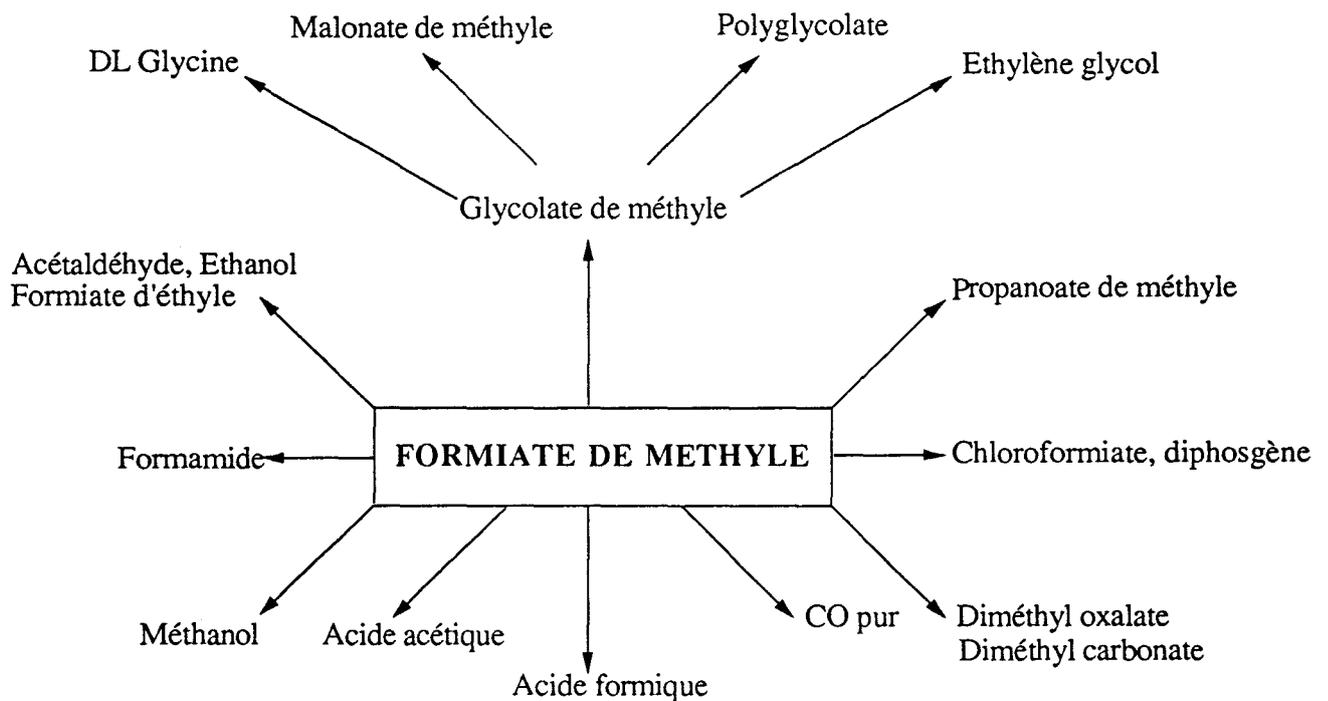
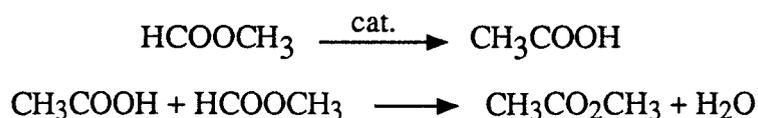


Schéma I-2 : LE FORMIATE DE METHYLE : UN INTERMEDIAIRE CHIMIQUE VERSATILE

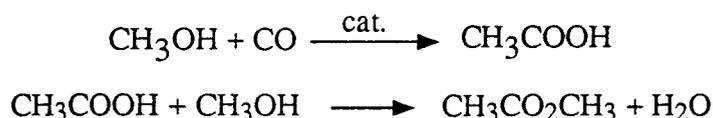
C. L'ACETATE DE METHYLE : PRINCIPALES VOIES D'UTILISATION

La synthèse d'acétate de méthyle par homologation du formiate de méthyle n'a jamais été décrite dans la littérature. Actuellement la formation de ce composé est obtenue par :

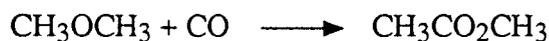
- transestérification de l'acide acétique pouvant provenir d'une isomérisation du formiate de méthyle [50] :



- estérification de l'acide acétique provenant d'une carbonylation du méthanol [54] :



- carbonylation du diméthyléther :



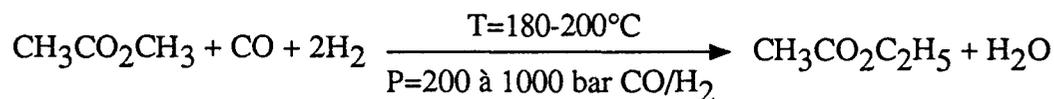
Les premières publications [55] relatives à cette dernière synthèse, décrivent dans les années 50, des systèmes catalytiques à base de nickel et d'iode moléculaire. Les taux de conversion en éther relativement faibles, ont été, par la suite, améliorés par les travaux de BRACA [56] qui à partir de ruthénium, obtient l'acétate de méthyle avec des sélectivités de l'ordre de 60 %.

Il est important de noter que dans les deux premières synthèses, l'acétate de méthyle n'est pas le produit principale de la réaction. C'est un sous-produit, dont la sélectivité n'est jamais très importante.

L'acétate de méthyle est un produit couramment utilisé comme solvant, mais depuis quelques années, celui ci est de plus en plus souvent considéré comme réactif permettant d'accéder à de grands intermédiaires de la chimie organique : tels l'anhydride acétique ou l'acétate d'éthylidène.

C. 1. L'homologation de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle :

Alors que l'homologation du méthanol est connue depuis plus de cinquante ans, l'homologation directe d'un ester de méthyle n'a été découverte qu'en 1977. Deux brevets, simultanément déposés, décrivent alors l'hydrocarbonylation de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle, catalysée par le ruthénium [57] ou le cobalt [58] :



Cette réaction, ainsi décrite, n'est jamais sélective. En effet, la formation d'acétate d'éthyle est généralement accompagnée de quantités plus ou moins importantes d'acétaldéhyde, d'acide acétique et de méthane (Schéma I-3) :

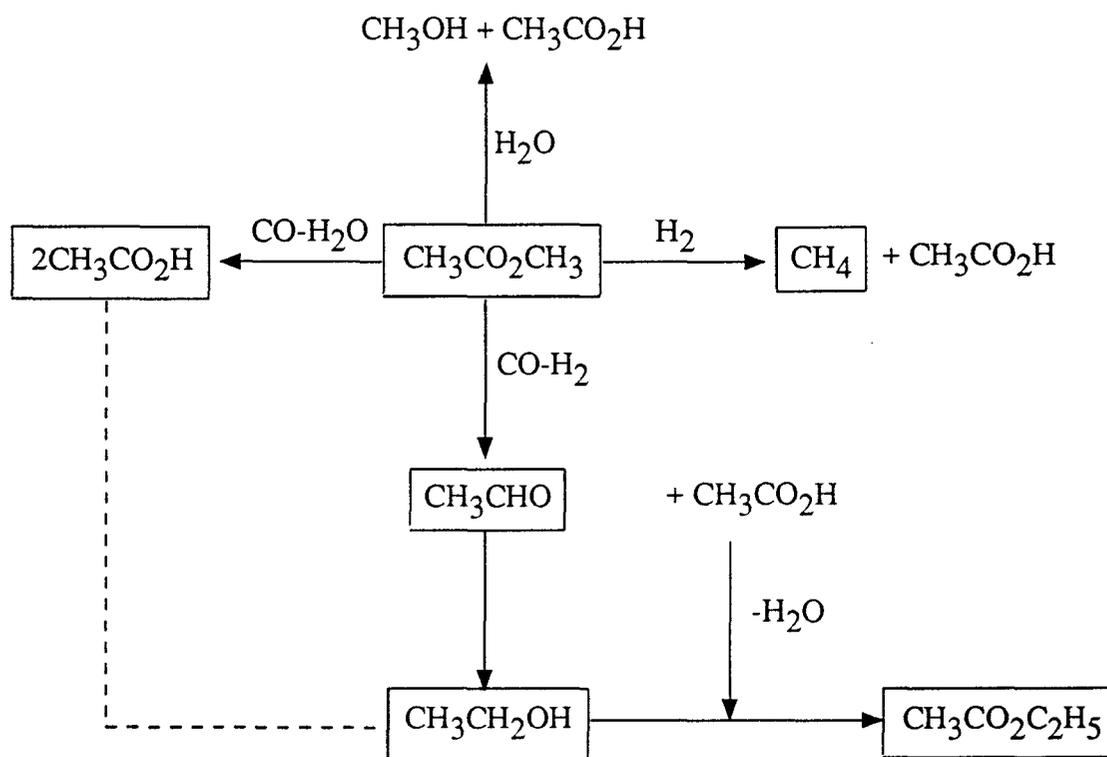
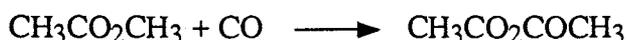


Schéma I-3. : FORMATION ET FILIATION DES PRINCIPAUX PRODUITS DE L'HYDROCARBONYLATION DE L'ACETATE DE METHYLE

Actuellement, les meilleures sélectivités en acétate d'éthyle (90 %) sont obtenus avec des systèmes bimétalliques à base de ruthénium auquel on associe soit du cobalt [59], soit du manganèse [60], soit du rhodium [61] ou du palladium [62].

C. 2. Carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique :

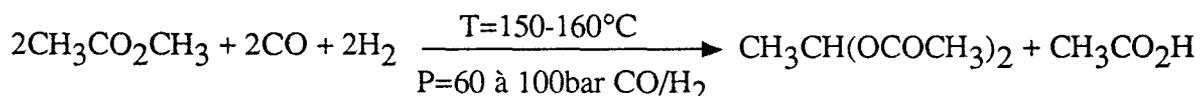
Cette réaction, découverte dans les années 50 représente la principale voie d'utilisation de l'acétate de méthyle.



L'étude de cette réaction, faisant en partie l'objet du chapitre V, nous reviendrons plus en détails sur les différents systèmes catalytiques décrits dans la littérature.

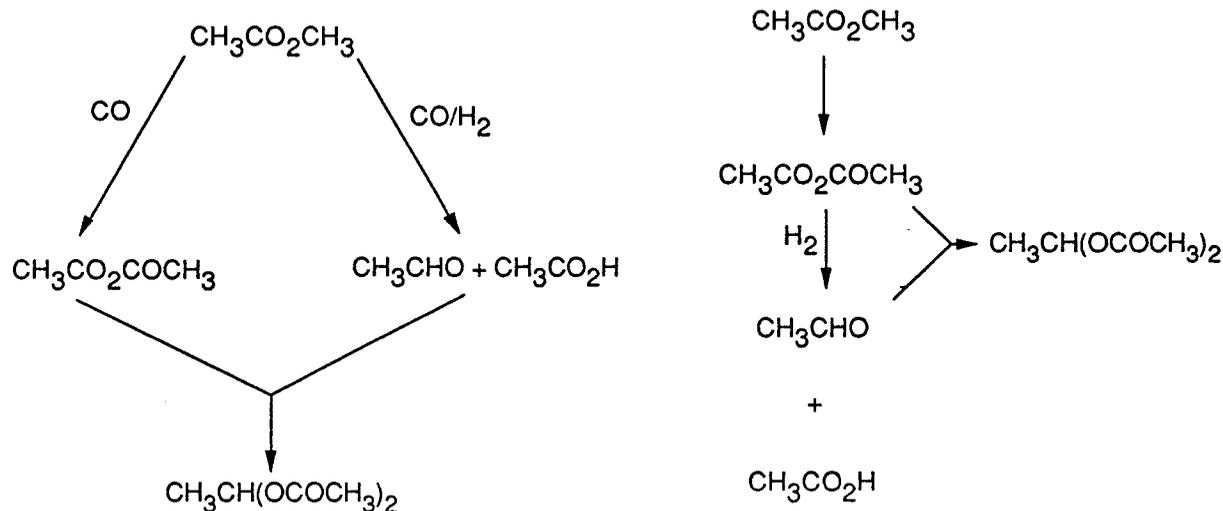
C. 3. La synthèse du diacétate d'éthylidène : D.A.E.

L'hydrocarbonylation directe de l'acétate de méthyle en diacétate d'éthylidène (DAE) a été découverte en 1975 par HALCON [63] :



Cette réaction n'est jamais totalement sélective et conduit à un mélange de DAE, d'acide et d'anhydride acétique. Elle est généralement effectuée à l'aide d'un système catalytique composé de rhodium ou de palladium[64], associé à de l'iodure de méthyle et à un sel d'ammonium ou de phosphonium.

Au vu des résultats ainsi obtenus, deux hypothèses mécanistiques, illustrées dans le schéma suivant, ont été proposées.



La synthèse du diacétate d'éthylidène est une réaction importante, car le D.A.E. représente une des principales voies d'accès à l'acétate de vinyle [65], grand intermédiaire de l'industrie chimique :



Cette étude bibliographique a montré le grand nombre de voie de synthèse du formiate de méthyle. Le procédé basé sur la carbonylation du méthanol reste encore le plus apte à une large application industrielle, cependant un plus grand développement de celui-ci nécessiterait la mise au point d'un catalyseur plus tolérant vis à vis de l'humidité et du CO_2 .

Ce chapitre a mis en évidence la grande versatilité du formiate de méthyle, qui de part sa structure, peut induire un nombre de réactions variées. Comparées aux synthèses classiques, à partir des gaz de synthèse, ces réactions nécessitent une étape de plus : la synthèse du formiate de méthyle lui-même. Toutefois cette étape supplémentaire peut être compensée par les nombreux avantages liés à l'utilisation du formiate de méthyle (transport, manipulation et stockage plus aisé, conditions opératoires plus douces).

Cependant, les grandes potentialités de cette branche de la chimie des C1 n'ont pas toutes été explorées. C'est dans ce contexte, que nous allons décrire l'homologation sélective du formiate de méthyle en acétate de méthyle : composé intéressant, car il représente une voie d'accès à de grands intermédiaires (anhydride acétique, diacétate d'éthylidène).

Références Bibliographiques du Chapitre I

- [1] L. J. Kaplan ; Chem. Eng., 89, 71, (1982)
- [2] G. Jenner et G. Bitsi ; J. Mol. Catal., 45, 235, (1988)
- [3] R. A. Heao et M. I. Tabb ; J. Mol. Catal., 26, 149, (1984)
- [4] D. J. Darensbourg, R. L. Gray, C. Ovalles, M. Polla ; J. Mol. Catal., 29, 285, (1985)
- [5] Eur. Patent, 104 875, (1984)
- [6] Y. Morikawa, T. Goto, Y. Moro-Oka, T. Ikawa ; Chem. Lett., 1669, (1982)
- [7] U. S. Patent, 4 052 424, (1977)
- [8] E. Miyazaki, I. Kojima, M. Orita ; J. Chem. Soc., Chem. Com., 108, (1985)
- [9] U. S. Patent, 4 149 009, (1979)
- [10] Eur. Patent Appl., 60 718, (1982)
- [11] T. A. Smita, R. A. Alpin et P. Maitlis ; J. Organomet. Chem., 291, 13, (1989)
- [12] M. Ai ; J. Catal., 77, 279, (1982)
- [13] W. Kotowski ; Chem. Tech (Berlin), 19, 418, (1967)
- [14] K. Takahashi, N. Takezawa et H. Kubahashi ; Chem. Lett, 1061, (1983)
- [15] M. Ai ; Appl. Catal. ; 9, 371, (1981)
- [16] R. B. King, A. D. King et K. Tanaka ; J. Mol. Catal., 10, 75, (1981)

- [17] S. S. Bradley, G. B. Ansell et E. W. Hill ; J. Am. Chem. Soc., 101, 7419, (1979)
- [18] W. Keim, M. Berger et J. Schupp ; J. Catal, 61, 359, (1980)
- [19] W. Kotowski ; Chem. Tech. (Berlin), 17, 210, (1965)
- [20] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, M. E. Vol'pin ; Izv. Akad. SSSR, Ser Khim, 2329, (1972)
- [21] Ger. Patent, 2 652 072, (1978)
- [22] Jpn. Patent, 122 321, (1981)
- [23] U. S. Patent, 2 316 564, (1943)
- [24] W. Keim, J. Becker et A. M. Trzeciak ; J. Organomet. Chem., 372, 431, (1989)
- [25] W. Keim et J. Becker ; J. Mol. Catal., 54, 95, (1989)
- [26] Eur. Patent Appl., 92 350, (1983)
- [27] Fr. Patent , 90-038 035, (1990)
- [28] W. Weda, T. Yokoyama, Y. Morikawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa ; J. Mol. Catal., 44, 197, (1988)
- [29] V. Grignard et E. Urbain ; Compt. Rend., 169, 1074, (1919)
- [30] V. Grignard et E. Urbain ; Compt. Rend., 169, 1143, (1919)
- [31] D. M. Fenton et K. L. Oliver ; Chem. Tech., 4, 221, (1972)
- [32] U. S. Patent, 4 112 245, (1978)
- [33] K. Kondo, N. Sonoda et H. Sakurai ; Tetrahedron Lett., 803, (1974)
- [34] H. Pichler Brenstoff ; Chem., 24, 27-31, (1943)
- [35] Ger. Patent, 2 744 313, (1979)
- [36] Jpn. Patent, 159 736, (1982)
- [37] U. S. Patent, 1 302 011, (1919)
- [38] J. W. Evans, N. W. Cant, D. L. Trimm, M. S. Mainwright ; Appl. Catal., 6, 355, (1983)
- [39] J. P. Keister et R. Gentile ; J. Organomet. Chem., 222, (1981)
- [40] G. Braca, G. Gualnal, A. M. Raspoll, G. Sbrana, G. Valentini ; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 409, (1984)
- [41] U. S. Patent 4 301 312, (1981)
- [42] Jpn. Patent, 19 286, (1973)
- [43] D. Vanhoye, S. Melloul, Y. Castanet, A. Mortreux, et F. Petit ; Angew. Chem., 100, 711, (1988)
- [44] N. S. Gordienko ; Vopr. Khim. Technol., 56, 37, (1979)
- [45] H. Kiefer et H. Lang ; in Ullmann's Encyclopaedie de Technischem chemie vol 11, 4th Ed. Verlag chemie, Weinheim, 703, (1976)
- [46] U. S. Patent, 1 697 109, (1929)
- [47] Ger. Patent, 3 046 899, (1981)
- [48] M. Roper, E. O. Elvevoll, M. Lütgendorf ; Erdel Kohle, Erdgas, Petrochem., 38, 38, (1985)
- [49] U. S. Patent, 3 839 428, (1970)
- [50] D. J. Schreck, D. C. Busby et R. W. Wegnan ; J. Mol. Catal., 47, 117, (1988)
- [51] R. L. Pruet et R. T. Kacmarcik ; Organometallics, 1, 1693, (1982)
- [52] Jpn. Patent, 83 439, (1981)
- [53] F. J. Bryant, W. R. Johnsson et T. C. Singleton ; Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc., 18, 193, (1973)
- [54] D. Forster ; Adv. Organomet. Chem., 17, 255-267, (1979)
- [55] W. Reppe, H. Kroper, N. Cutepow et H. J. Pistor ; Ann. Chem., 582, 72, (1953)
- [56] G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini ; J. Am. Chem. Soc., 100 (19), 6238, (1978)
- [57] Montedison JPA-FR.; 235 9811, (1976)
- [58] Imhausen Fabriken GMBH-BE ; 868 981, (1977)
- [59] G. Jenner ; J. Mol. Catal., 18 (1), 61-71, (1983)
- [60] Mitsubishi Gas. Chem. Ind-GB ; 2 078 219, (1980)
- [61] Shell Int. Res. Mis. BV-EP ; 31 606, (1979)
- [62] Shell International Research Maatschppij b. -Res. Discl.; 208, 327, (1981)
- [63] Halcon Int. Ing-FR.; 2 303 788, (1976)
- [64] Mitsubishi Gas ; Chem. Ind-J, 56 150 031, (1980)
- [65] K. Weissermel et H. J. Arpe ; Industrial Organic Chemistry, 378, DM68, (1976)

CHAPITRE II

HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE
EN ACETATE DE METHYLE :

CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE

Il y a quelques années, le laboratoire entreprit un vaste programme de recherche sur le formiate de méthyle. Une telle politique, motivée par les grandes potentialités de ce composé (qui peut être considéré comme un condensé liquide de méthanol et de monoxyde de carbone), se révéla rapidement fructueuse.

Ainsi, D.VANHOYE puis S.MELLOUL [1] montrèrent que l'utilisation d'un système catalytique à base de rhodium, d'iodure alcalins et de N-méthylpyrrolidinone, permettait d'obtenir sélectivement l'acétaldéhyde par carbonylation réductrice du formiate de méthyle.



Ces travaux mirent aussi en évidence qu'une variation des conditions opératoires, pouvait entraîner la formation d'un coproduit : l'acétate de méthyle.



TTU max = 40%

Afin d'améliorer les résultats (productivité, sélectivité) d'une telle synthèse, inédite jusqu'alors, nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à définir le système catalytique le plus favorable à la formation de cet ester.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à définir qualitativement les paramètres du système catalytique permettant la synthèse sélective d'acétate de méthyle : catalyseur, promoteur halogéné et solvant.

II. A. CHOIX DU CATALYSEUR

Pour effectuer une telle étude, nous avons testé différents métaux des groupes VIB, VIIB et VIII. Au vu des résultats expérimentaux nous pouvons classer ces catalyseurs en trois catégories :

- métaux peu actifs : le taux de conversion du formiate de méthyle reste faible.
- métaux actifs mais qui induisent une décomposition partielle du formiate de méthyle en méthanol et monoxyde de carbone.
- métaux actifs qui permettent la formation sélective d'acide acétique et d'acétate de méthyle.

Tous les résultats, exprimés dans les différents tableaux qui suivent, ne prennent en compte que la phase liquide de la réaction. L'analyse de la phase gazeuse, effectuée sur détecteur à catharomètre, n'est citée que lorsque celle ci apporte une quelconque indication sur l'évolution de la réaction, en particulier sur la production éventuelle de CH₄, CO₂ et CO

A. 1. Complexes peu actifs :

Le cobalt, le nickel, l'osmium, le tungstène et le rhénium, utilisés dans de telles conditions (Tableau II-1), sont des catalyseurs très peu actifs:

Tableau II-1 : REACTIVITE DE QUELQUES COMPLEXES

N°	Catalyseur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
1	NiCl ₂	5	6,4	0	100	0	0
2	Os(NH ₃)Br	5	3,1	0	100	0	0
3	W(CO) ₆	5	5,8	50,9	49,1	0	0
4	Re(CO) ₁₀	5	17,6	18,8	55,5	0	25,7(a)
5	CoI ₂	4	15,7	11,5	83	0	5,5(b)
6	CoBr ₂	4	20,5	8,1	86	0	5,9(b)
7	CoI ₂ (OPPh ₃) ₂	4	16	4	96	0	0

Conditions opératoires :

HCOOCH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 ml ; Catalyseur = 0,15 mmol ;

LiI = 7,5 mmol ; T = 195°C ; P_{co} = 10 bar

(a) = (Sel. MeOH = 21,1 et Sel. But = 5,6)

(b) = Sel. MeOH

Bien que médiocres au point de vue activité ces résultats peuvent néanmoins attirer notre attention sur les complexes au cobalt, qui génèrent sélectivement l'acétate de méthyle pour des taux de conversion en formiate de méthyle de 15 à 20 % (exp 6 et 7).

Le cobalt, qui est un catalyseur souvent utilisé dans diverses réactions, [hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde [2], isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique [3], carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique (voir chapitre V)], a vu son développement limité par la mise en oeuvre de catalyseur à base de métaux plus nobles (rhodium), plus actifs et sélectifs à basse température.

Actuellement les impératifs économiques, liés à la hausse des prix du rhodium, redonnent au cobalt un regain d'intérêt.

Dans ce contexte, une étude un peu plus approfondie a donc été menée (Tableau II 2). Nous constatons ainsi que l'activité du cobalt est directement liée à sa concentration dans le milieu .

Tableau II-2 : MANIPULATION COMPLEMENTAIRE AU COBALT

N°	CoI ₂ (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
8	1,6	5	71	7,15	89,3	0	3,5(a)
9	3,2	5	80,1	5,9	92,6	0	1,5(a)
10	8	5	90,4	0,3	98,3	0	1,4(a)

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; LiI = 7,5 mmol ; T = 195°C
Pco = 10 bar
(a) = formiate d'éthyle

De bons résultats peuvent donc être obtenus avec le cobalt, mais l'amélioration du taux de conversion en formiate de méthyle se fait au détriment de la vitesse de cycle du catalyseur (5,5 h⁻¹ pour l'exp. 10).

Malgré ce fait et au vu des écarts de prix considérables entre le cobalt et le rhodium, un tel procédé d'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle catalysé au cobalt, pourrait être néanmoins économiquement compétitif.

A. 2. Complexes actifs qui induisent une décarbonylation et une décarboxylation du formiate de méthyle :

Cette étude étendue à d'autres métaux montre, que dans de telles conditions opératoires, le platine mais surtout l'iridium et le ruthénium, conduisent très rapidement à la formation en autres, de méthanol, d'acétaldéhyde et d'éthanol (Tableau II-3) :

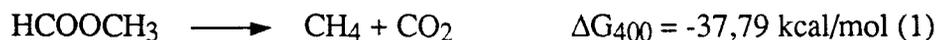
Tableau II-3 : METAUX QUI INDUISENT UNE DECARBONYLATION PARTIELLE DU FORMIATE DE METHYLE

N°	Catalyseur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)					
				AcH	AcOMe	AcOH	MeOH	EtOH	Autres
11	Ir(Cl)CO(PPh ₃) ₂	1,5	90,9	15	5,9	42,3	20,9	5	10,9(a)
12	RuCl ₃ .3H ₂ O	1,5	81,4	14,4	47,5	0	27,2	10,9	0
13	Ru ₃ (CO) ₁₂	1,5	87,5	7,2	44,9	0	27,9	20	0
14	PtCl ₂	5	82,3	20,9	32,1	5,5	21,1	20,4	0

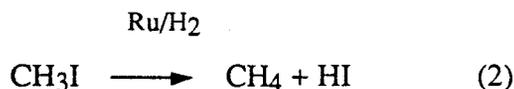
Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; Catalyseur = 0,15 mmol ;
LiI = 7,5 mmol ; T = 185°C ; P_{co} = 10 bar
(a) = (Sel. HCO₂Et = 5,3 et Sel. BuI = 5,6)

L'analyse de la phase gazeuse de ces différentes manipulations montre une concentration en CH₄ et en CO₂ très importante. Ainsi, pour l'exp.11, la phase gazeuse après deux heures de réaction est constituée de : %CO=11,3, %CO₂=39,3 et %CH₄=49,4.

Ce pourcentage élevé de méthane peut s'expliquer par une décarboxylation du formiate de méthyle (1) (réaction thermodynamiquement favorisée) :



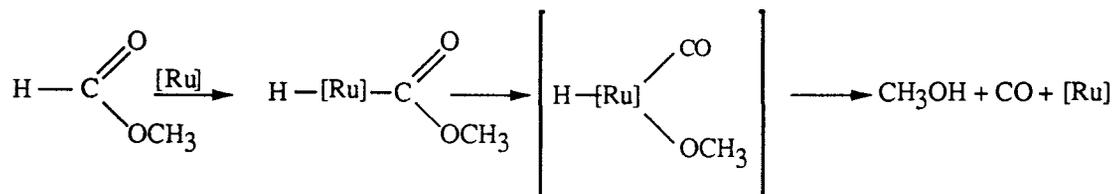
Il est connu en effet, que de tels métaux favorisent cette réaction et permettent notamment l'hydrogénolyse de l'iodure de méthyle présent en solution (2), accentuant ainsi la formation de méthane [4].



L'iridium [5] et le ruthénium [6] sont aussi décrits dans la littérature, comme étant des catalyseurs de décarbonylation du formiate de méthyle (3), expliquant ainsi la quantité notable de méthanol observée lors de ces manipulations :



Récemment, JENNER [7] a montré que l'utilisation d'un système catalytique à base de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ associé à une phosphine permettait d'obtenir sélectivement le méthanol, suivant un mécanisme qui est supposé passer par une activation de la liaison C-H du formiate de méthyle :



Ces métaux ne feront l'objet d'aucun complément d'étude car en favorisant une décarboxylation du formiate de méthyle en méthane. Ils nuisent à l'obtention d'une sélectivité acceptable en acétate de méthyle.

A. 3. Complexes actifs qui induisent la formation sélective d'acide acétique et d'acétate de méthyle :

Des complexes à base de rhodium et de palladium permettent d'obtenir sélectivement l'acétate de méthyle et l'acide acétique (Tableau II-4).

Tableau II-4 : COMPLEXES ACTIFS A BASE DE RHODIUM ET DE PALLADIUM

N°	Catalyseur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
15	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5	94,8	2,7	87,5	3,3	6,5(a)
16	$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$	5,5	61,3	6,8	88	0	5,2(b)
17	$[\text{RhCl}(\text{cod})_2]_2$	5	58,1	6,7	86,7	0	6,6(c)
18	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	2	88,7	5,7	47,9	45,4	2(d)
19	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2	84,5	3,7	48,2	46,4	1,7(d)
20	PdCl_2	1	91	4,4	31,5	62,6	1,5(d)

Conditions opératoires :

$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$; $\text{NMP} = 15 \text{ mL}$; Catalyseur = $0,15 \text{ mmol}$;

$\text{LiI} = 7,5 \text{ mmol}$; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$

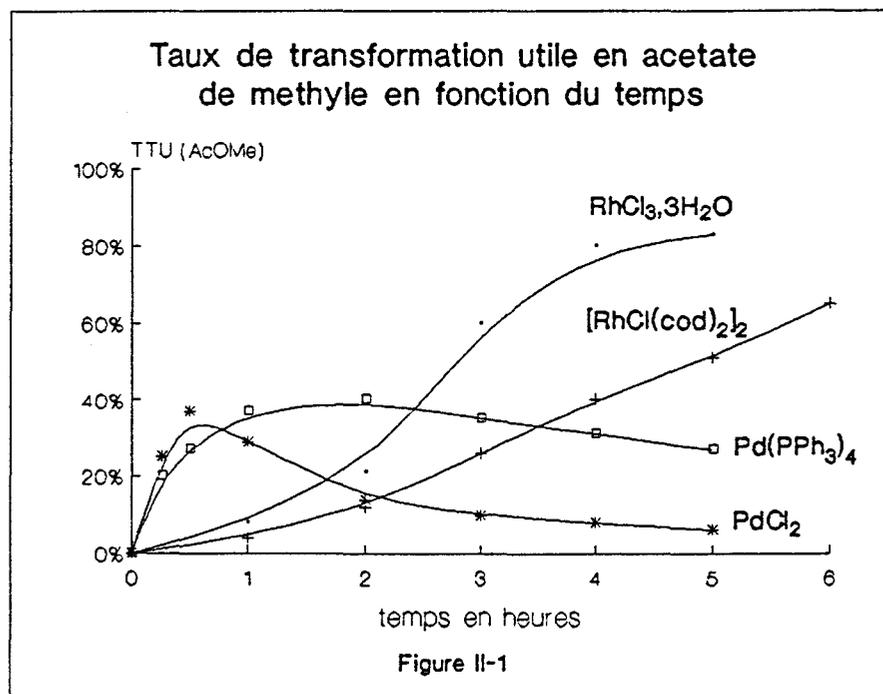
(a) = ($\text{Sel.}_{\text{HCO}_2\text{Et}} = 3,5$ et $\text{Sel.}_{\text{AcOEt}} = 3$)

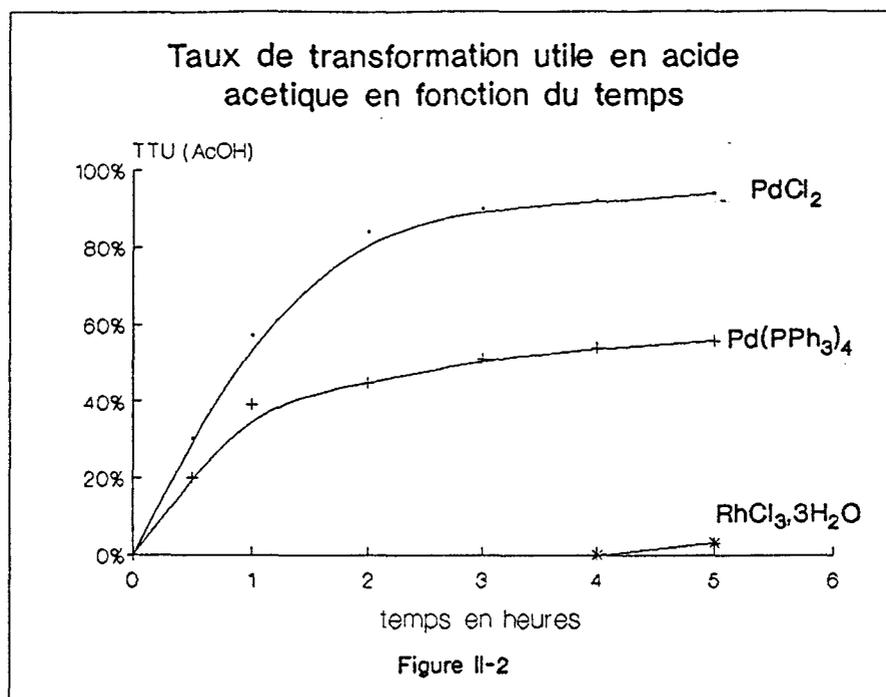
(b) = ($\text{Sel.}_{\text{HCO}_2\text{Et}} = 4,5$ et $\text{Sel.}_{\text{AcOEt}} = 0,7$)

(c) = ($\text{Sel.}_{\text{HCO}_2\text{Et}} = 5,3$ et $\text{Sel.}_{\text{AcOEt}} = 1,3$)

(d) = formiate d'éthyle

L'évolution en fonction du temps des taux de transformation utiles en acétate de méthyle (Figure II-1) et en acide acétique (Figure II-2) pour quelques uns de ces complexes sont les suivants :





Les résultats obtenus avec le rhodium et notamment $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont très intéressants, car ils montrent que pour un taux de conversion en formiate de méthyle très élevé, l'acétate de méthyle peut être obtenu avec une sélectivité proche de 90 %. De plus l'analyse de la phase gaz laisse apparaître un rapport CO_2/CH_4 de 10, nous indiquant ainsi une décarbonylation minimale du formiate de méthyle (la provenance du dioxyde de carbone sera mise en évidence dans la partie expérimentale). La nature du complexe de rhodium utilisé ne semble avoir que très peu d'influence sur les différents paramètres de la réaction (activité, sélectivité en acétate de méthyle...).

Les systèmes catalytiques à base de palladium fournissent des résultats moins probants au niveau des sélectivités en acétate de méthyle, mais engendrent pour cet ester d'excellentes productivités massiques (Tableau II-5).

Tableau II-5 : PRODUCTIVITES OBTENUS POUR DIFFERENTS COMPLEXES DE PALLADIUM ET DE RHODIUM

Catalyseur	temps (h)	Productivités massiques (g/h.l)		VR (h ⁻¹)
		AcOMe	AcOH	
PdCl ₂	1	89	285	477
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	2	65	101	354
RhCl ₃ .3H ₂ O	5	51	3	276
[RhCl(Cod) ₂] ₂	5	31	0	168

Comme l'illustre ce tableau, le palladium est un catalyseur très actif, qui de plus, n'occasionne que très peu la formation de coproduits tels l'éthanol, le formiate d'éthyle...

Pour toutes ces raisons, il nous a semblé judicieux d'effectuer une étude complémentaire sur ce métal (Tableau II-6):

Tableau II-6 : ETUDE COMPLEMENTAIRE POUR DES COMPLEXES DE PALLADIUM

N°	PdCl ₂ (mmol)	LiI (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
					AcH	AcOMe	AcOH	Autres
20	0,15	7,5	1	91	4,42	31,5	62,6	1,5(a)
21	0,15	3	1	49,9	6,1	51,7	40,8	1,4(a)
22	0,15	1,5	5	29,5	16,3	82,5	0	1,2(a)
23	1,1	7,5	1	61,7	7,3	58,1	33,6	1,3(a)

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; P_{co} = 10 bar ; T = 195°C
(a) = formiate d'éthyle

Ces résultats montrent que pour obtenir une amélioration de la sélectivité en acétate de méthyle, il faut limiter la conversion du formiate de méthyle. L'utilisation d'un tel métal nous impose donc, à isoconversion, de favoriser soit la productivité massique en acétate de méthyle, soit sa sélectivité.

Lors de cette étude, trois métaux ont permis d'obtenir sélectivement l'acétate de méthyle à partir du formiate de méthyle :

- le cobalt utilisé en grosse quantité, d'où une baisse de la vitesse de cycle du catalyseur.

- le palladium avec qui une bonne sélectivité en acétate de méthyle se fait au détriment de sa productivité massique.

- le rhodium qui fournit d'excellents résultats, et qui sera choisi comme catalyseur de référence pour la suite de notre étude.

Tous ces résultats sont résumés dans le (Tableau II-7) suivant :

Tableau II-7 : TABLEAU RECAPITULATIF

Catalyseur	Concentration (mmol/l)	temps (h)	Sélectivité molaire (%)	Productivité massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
CoI ₂	266	3,5	99	52	5
PdCl ₂	37	1	58,1	108	79
RhCl ₃ .3H ₂ O	5	3	97,2	60	324

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; LiI = 7,5 mmol
Pco = 10 bar; T = 195°C
Conversion en formiate de méthyle = 60 %

II. B. CHOIX DU PROMOTEUR HALOGENE

Les manipulations relatives à l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle, ont montré la nécessité d'opérer en présence d'un promoteur halogéné.

L'étude qui suit tient compte de l'évolution de cette réaction, en fonction de la nature de ce promoteur.

Le système catalytique de référence est donc constitué d'un promoteur halogéné, de rhodium et de N-méthylpyrrolidinone.

B. 1. Promoteur halogéné de nature ionique :

Pour mener à bien cette étude, nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à étudier l'influence du contre-ion d'un iodure ionique, puis, nous avons fait varier la nature de l'halogène pour différents sels de lithium et de sodium.

B.1.1. L'influence du contre-ion :

Les résultats relatifs à l'utilisation de différents iodures alcalins et alcalino-terreux sont représentés dans le tableau II-8 qui suit :

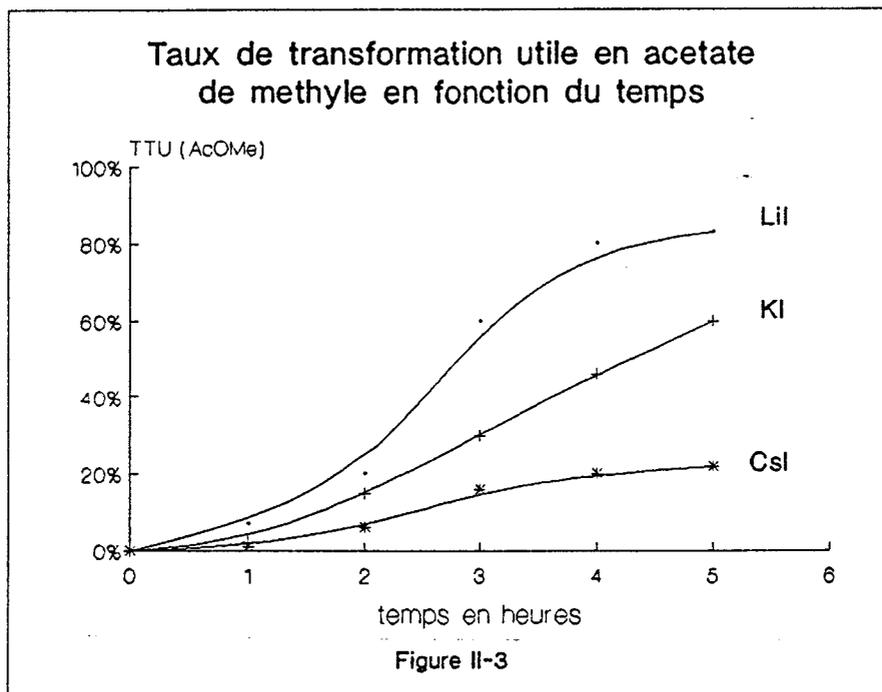
Tableau II-8 : REACTIVITE DE QUELQUES IODURES IONIQUES

N°	Promoteur iodé	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				MeOH	AcH	AcMe	AcOMe	AcOH
24	LiI	5	94,8	0	2,7	0	87,5	3,3
25	NaI	5	83,2	2,6	3,5	6	82	0
26	KI	5	78,5	4	4,8	10,2	77	0
27	CsI	5	43,57	14,3	7,9	29,2	46,6	0
28	BaI ₂	5	80,2	0	3,2	0	66,2	30,6
29	LaI ₃	5	88,3	0	0	0	38,4	61,6

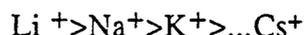
Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol
(sauf N° 28 = 2,5 mmol et N° 29 = 1,9 mmol) ; P_{co} = 10 bar ; T = 195°C

Nous constatons que la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la taille du contre-ion pour les iodures alcalins, comme l'illustre la figure II-3 :



Nous pouvons donc dresser l'ordre de réactivité suivant :



La liaison A-B d'un promoteur halogéné peut toujours être considérée comme préalablement polarisée. La N méthylpyrrolidinone qui par son doublet électronique disponible sur l'atome d'oxygène, est un donneur d'électrons, peut ioniser cette liaison, favorisant ainsi la réaction d'halolyse (étape déterminante de notre mécanisme, voir chapitre V) :



F.MADAULE AUBRY [8] a montré que dans de tels solvants, les cations étaient solvatés, et ceci d'autant plus qu'ils étaient petits. Une telle observation peut donc expliquer le sens des variations observées dans le tableau précédent.

Enfin nous constatons que l'utilisation d'iodure alcalino-terreux et de lanthanide déplace la réaction vers la production d'acide acétique.

B. 1. 2. Influence de l'halogène

Le tableau II-9 résume les différents résultats obtenus lors de l'utilisation de différents sels de lithium :

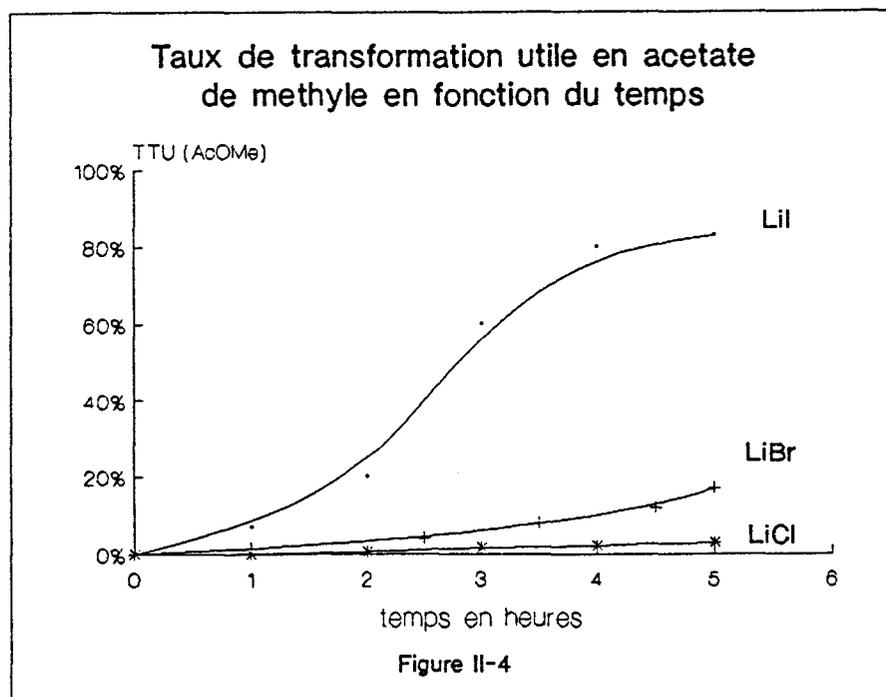
Tableau II-9 : REACTIVITE DES SELS DE LITHIUM

N°	Promoteur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				MeOH	AcH	AcMe	AcOMe	AcOH
30	LiI	5	94,8	0	2,7	0	87,5	3,3
31	LiBr	5	25,6	0	7	35,6	57	0
32	LiCl	5	70,6	80,6	0	6,5	3,4	0

Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ;
Promoteur = 7,5 mmol ; Pco = 10 bar ; T = 195°C.

Tous les sels de lithium ne sont pas équivalents. Au niveau de la sélectivité en acétate de méthyle, l'accroissement de la taille de l'halogène est très bénéfique à la réaction. Les meilleurs résultats sont donc obtenus avec l'iodure de lithium, comme l'illustre la figure II-4 :

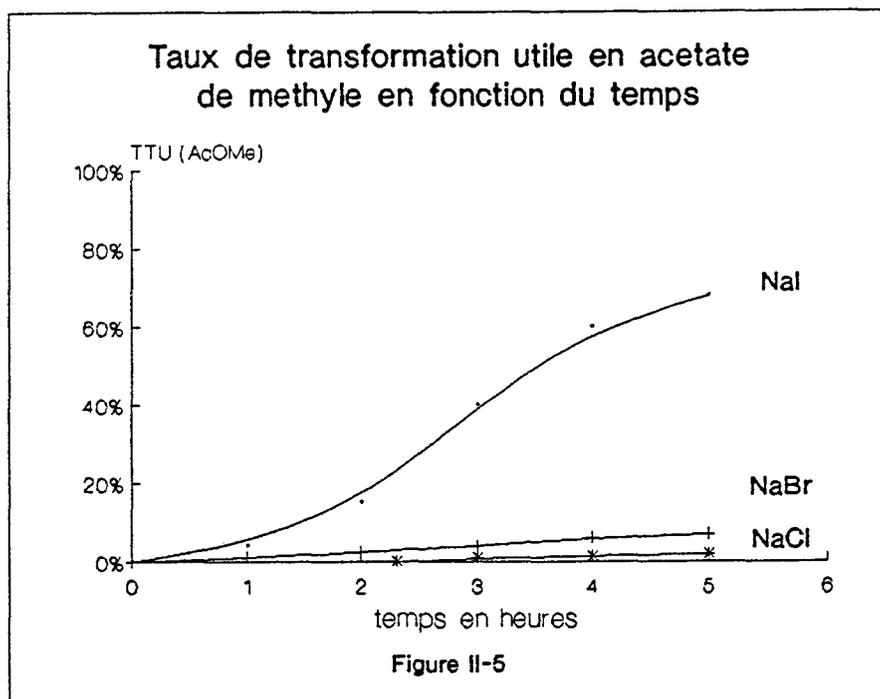


La même étude effectuée sur des sels de sodium donne des résultats similaires (Tableau II-10 et Figure II-5) :

Tableau II-10. REACTIVITE DES SELS DE SODIUM

N°	Promoteur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				MeOH	AcH	AcMe	AcOMe	AcOH
33	NaI	5	83,2	2,6	3,5	6	82	0
34	NaBr	5	58,5	40	0	27,3	15,3	0
35	NaCl	5	19,3	86	0	2	2,5	0

Conditions opératoires :
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$; $\text{NMP} = 15 \text{ mL}$; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$;
 Promoteur = $7,5 \text{ mmol}$; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195^\circ\text{C}$



Nous pouvons cependant noter le comportement inattendu des chlorures ioniques (exp. 32 et 35) qui induisent une décarbonylation, plus ou moins avancée, du formiate de méthyle en méthanol.

B. 2. Promoteur halogéné de nature covalente

L'iodure de méthyle, l'iode moléculaire et l'acide iodhydrique fournissent des résultats similaires, et engendrent sélectivement la formation d'acide acétique (Tableau II-11).

Tableau II-11 : REACTIVITE DE QUELQUES IODURES COVALENTS

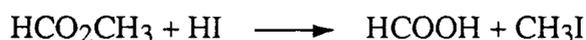
N°	Promoteur	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
36	CH ₃ I	5	90,8	0	20	79	1(a)
37	I ₂	5	88,5	0,2	41,3	57	1,5(a)
38	HI aqueux à 57 %	5	99,2	0	7,5	92,5	0
39	CH ₃ I/NEt ₃ = 2	5	94,1	0	43,3	44,2	12,5

Conditions opératoires :

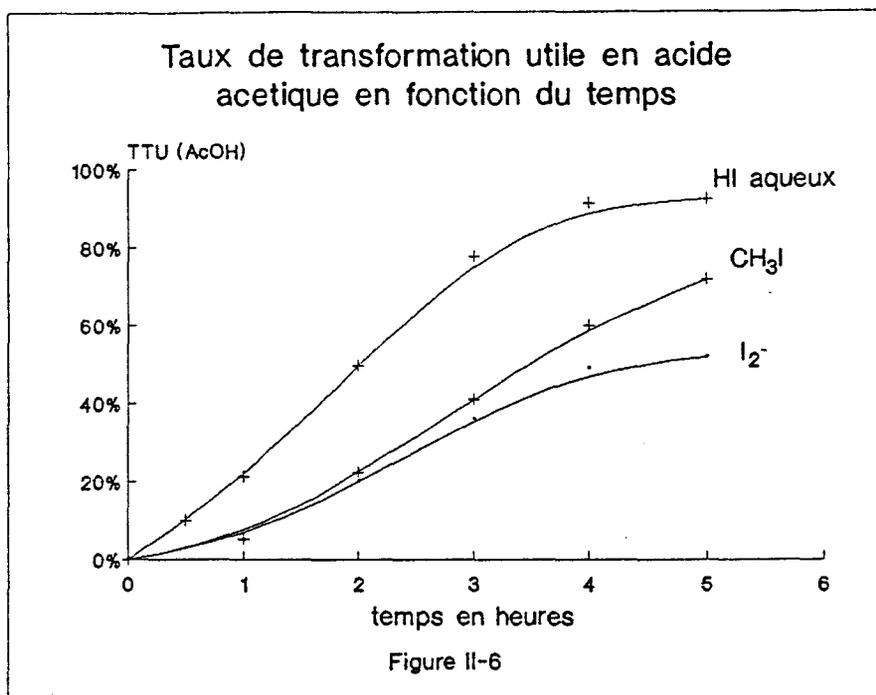
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ;
 T=195°C promoteur = 7,5 mmol (sauf N° 38 = 1 mL) ; Pco = 10 bar.
 (a) = formiate d'éthyle ;
 (b) = (Sel. HCO₂Et = 7,5 et Sel. AcOEt = 5)

Cette similitude des résultats est surprenante car les différences de propriétés chimiques existantes entre ces trois composés (CH₃I, I₂, HI) sont réelles. On peut donc supposer que la formation d'acide acétique est le résultat de leur transformation en un intermédiaire commun : l'iodure de méthyle.

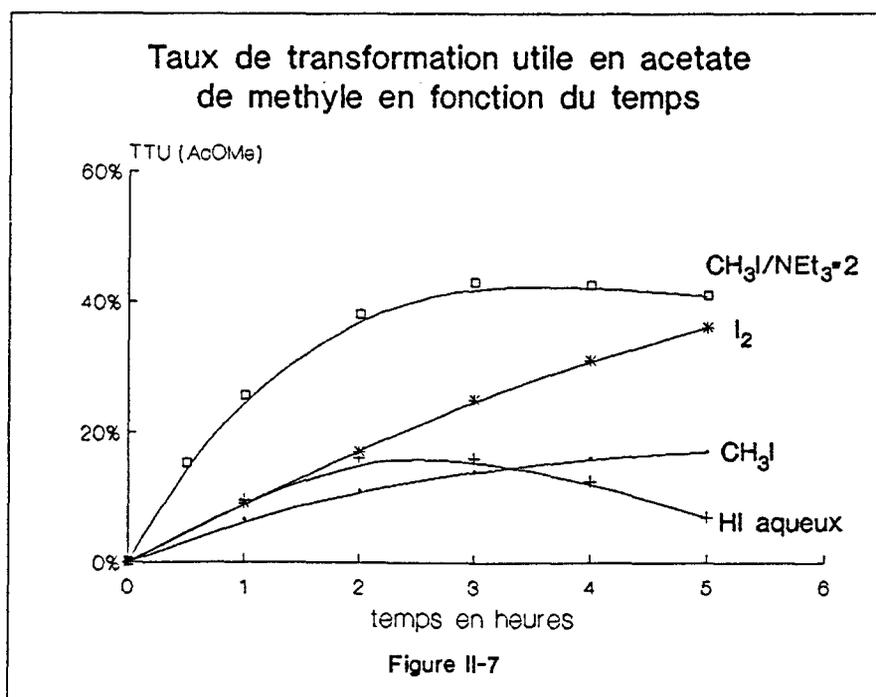
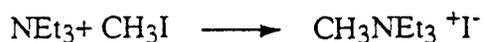
En effet, l'action de l'iode moléculaire et de l'acide iodhydrique sur le formiate de méthyle est décrit dans la littérature [9], comme génératrice d'iodure de méthyle :



L'utilisation d'acide iodhydrique en solution aqueuse donne les meilleures sélectivités en acide acétique (figure II-6) : En effet, la présence d'eau est décrite dans la littérature [10] comme étant très favorable à l'isomérisation directe du formiate de méthyle en acide acétique.



Les sélectivités en acétate de méthyle restent néanmoins faibles pour de tels promoteurs. Celles ci peuvent être améliorées (Figure II-7) par l'ajout à notre système catalytique de triéthylamine (exp. 39), qui en étant quaternisée par l'iodure de méthyle, permet d'en diminuer la concentration dans le milieu :



Ce résultat est important, car il nous permet de penser que l'ajout de tout composé, susceptible de pouvoir contrôler la concentration en iodure de méthyle dans le milieu, est bénéfique à l'obtention d'une sélectivité correcte en acétate de méthyle.

Dans le cas précédent (exp. 39), l'ajout de triéthylamine conduit donc à un mélange d'iodures ionique et covalent. Il était donc intéressant d'étudier l'éventualité d'un effet de synergie, sur la synthèse de l'acétate de méthyle, pour un tel mélange.

B. 3. Mélange d'iodures ionique et covalent :

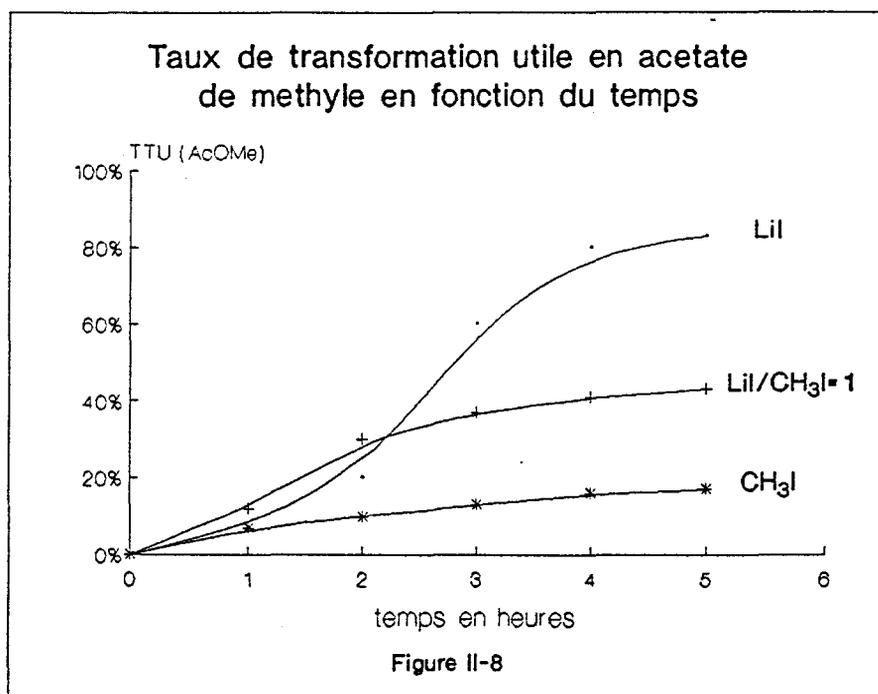
Cette étude, menée pour un taux d'iodure constant, montre que l'ajout d'iodure de méthyle n'est jamais bénéfique à notre synthèse (Tableau II-12), et oriente la réaction vers une isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique :

Tableau II-12 : MELANGE D'IODURES IONIQUE ET COVALENT

N°	LiI (mmol)	CH ₃ I (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
					AcH	AcOMe	AcOH
40	7,5	0	5	94,8	2,7	87,5	3,3
41	5,6	1,9	5	87	1,7	70,1	26
42	3,75	3,75	5	76,3	1,4	56	42
43	1,9	5,6	5	88,3	0,9	34	63
44	0	7,5	5	90,8	0	20	79

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 = mL ; T = 195°C
RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; P_{co} = 10 bar

La figure II-8 nous donne l'évolution des taux de transformation en acétate de méthyle pour différentes manipulations :



Ces résultats sont intéressants car ils montrent que l'iodure de méthyle, quelque soit sa concentration dans le milieu, déplace irrémédiablement la synthèse d'acétate de méthyle vers la formation d'acide acétique. Il existe cependant une exception à cette observation ; en effet, lorsque la concentration en iodure de méthyle est très faible, ce qui est le cas lorsque un iodure ionique est mis en présence de formiate de méthyle (voir p.78), la formation d'acide acétique est pratiquement inexistante.

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence l'utilisation avantageuse de l'iodure de lithium, qui par la nature de ses constituants, est très bénéfique à la synthèse de l'acétate de méthyle. Pour cette raison, cet iodure ionique sera retenu comme promoteur halogéné de référence dans toutes les manipulations qui vont suivre.

II. C. CHOIX DU SOLVANT :

Vers les années 60, naissait dans les laboratoires de recherche un intérêt considérable pour les solvants nouveaux : Les solvants aprotiques. Les études qui suivirent [11] ont montré que leurs principales propriétés sont :

- Un pouvoir de solvation des cations très important, ce qui leur permet de polariser de nombreuses liaisons.

- Une grande sensibilité vis à vis des liaisons hydrogène.

- Une absence pratiquement totale de solvation des anions par liaison hydrogène.

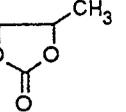
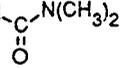
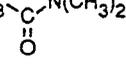
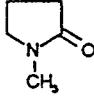
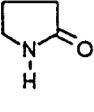
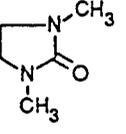
Ces derniers ne peuvent plus être solvatés que par effets électrostatiques et sont donc, de ce fait, extrêmement réactifs.

La N-méthylpyrrolidinone, solvant couramment utilisé dans de nombreuses réactions de carbonylation [12] et d'hydrocarbonylation [13] fait partie de ce type de solvant.

Pour étudier l'influence des solvants sur notre synthèse, nous avons testé quelques solvants ayant des caractéristiques voisines de celles de la NMP, et d'autres, qui lui était très différents.

Les constantes physiques, des différents solvants utilisés figurent dans le tableau II-13 :

Tableau II-13 : CONSTANTES PHYSIQUES DE DIFFERENTS SOLVANTS

Solvant	Structure	Sigle	E (°C)	F (°C)	d ₂₀	Viscosité 25°C (cp)	Point éclair (°C)	Constante diélectrique	μ (D)
γbutyrolactone		/	204	-42	1,13	1,7	-102	39,1	4,1
Carbonate de propylène		CP	241,7	-48,8	1,2	2,8	132	65,1	5
Diméthylformamide		DMF	153	-61	0,94	0,8	67	36,7	3,86
Diméthylacétamide		DMA	166	-20	0,94	0,92	70	37,8	3,72
N-méthylpyrrolidinone		NMP	202	-24,4	1,03	1,65	95	31,5	4,09
Pyrrolidinone		/	245	25	1,1	13,3	145		2,3
Diméthylimidazolidinone		DMI	220	8	1,04	1,94	80	37,6	4,09
Formiate de méthyle	HCO_2CH_3	FoMe	32	-99,8	0,97	0,35	-17	8,5	1,77
Toluène			110,6	-95	0,86	0,59	4,4	2,37	0,3
Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	/	1,25	-56,7	0,7	0,55	13	1,94	0

C. 1. Solvants qui induisent la formation d'acide acétique :

L'utilisation de lactones, de carbonates et de solvants peu polaires, testés dans les mêmes conditions opératoires, permet d'obtenir sélectivement l'acide acétique (Tableau II-14) :

Tableau II-14 : INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT : LACTONES ET SOLVANTS PEU POLAIRES.

N°	Solvant	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
45	γ Butyrolactone	5	99,4	0	19,2	80,4	0,4(a)
46	Carbonate de propylène	5	57,7	2,7	25,5	6,2	65,6(b)
47	Octane	5	95,3	0,4	39,3	60,3	0
48	Toluène	4	50	0	23	77	0
49	formiate de méthyle	5	25,4	0,5	86,3	13,2	0

Conditions opératoires :
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 325 \text{ mmol}$; Solvant = 10 mL ; LiI = 9,3 mmol
 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195^\circ\text{C}$
 (a) = formiate d'éthyle ;
 (b) = Sel. acétone = 58,3 et Sel. MeOH = 7,3

Le carbonate de propylène (exp. 46) fournit des résultats particuliers, dans la mesure où, dans de telles conditions opératoires, ce solvant se dégrade pour donner l'acétone.

Dans ces solvants, la sélectivité en acétate de méthyle reste faible. Celle-ci peut être améliorée par l'utilisation d'une quantité d'iodure moins importante en début de manipulation. (Tableau II-15) Malheureusement, cette amélioration se fait au détriment de l'activité de la réaction (baisse très prononcée dans le cas de l'octane) :

Tableau II-15. : COMPLEMENT D'ETUDE POUR QUELQUES SOLVANTS

N°	Solvant	LiI (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
					AcH	AcOMe	AcOH	Autres
50	γ butyrolactone	7,5	5	83,8	0	68,5	30,1	1,4
51	γ butyrolactone	3,75	5	59,9	1,1	83,1	12,8	3(a)
52	γ butyrolactone	1,86	5	32,6	2,3	89,4	3,6	4,7(b)
53	Octane	7,5	5	95,3	0,4	39,3	60,3	0
54	Octane	3,75	4	16,4	8,53	57,9	30,4	3,2(a)
55	Octane	0,75	5	5,6	15	64,5	0	20,5(c)

Conditions opératoires :

$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$; Solvant = 15 mL ; Rh $\text{Cl}_3,3 \text{ H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$

$\text{Pco} = 10 \text{ bar}$; $\text{T} = 195^\circ\text{C}$.

(a) = formiate de méthyle ;

(b) = Sel. $\text{MeOH} = 1,5$ et Sel. $\text{HCO}_2\text{Et} = 3,2$;

(c) = méthanol

Ces résultats montrent que l'influence du solvant, lors de l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle, n'est pas du, pour l'essentiel, aux caractéristiques physiques de ces solvants (polarité, basicité...), mais plutôt à leur structure chimique. En effet, tous ces solvants ont un point commun : ils ne possèdent aucun site susceptible de réagir avec l'iodure de méthyle en solution. Celui-ci, affranchi de ce type de coordination, se trouve alors en concentration importante dans le milieu, ce qui entraîne l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

Cette hypothèse peut être corroborée par l'utilisation d'amide comme solvant, possédant un ou plusieurs atomes d'azote donc pouvant subir une alkylation de la part de l'iodure de méthyle en solution.

C. 2. Amides

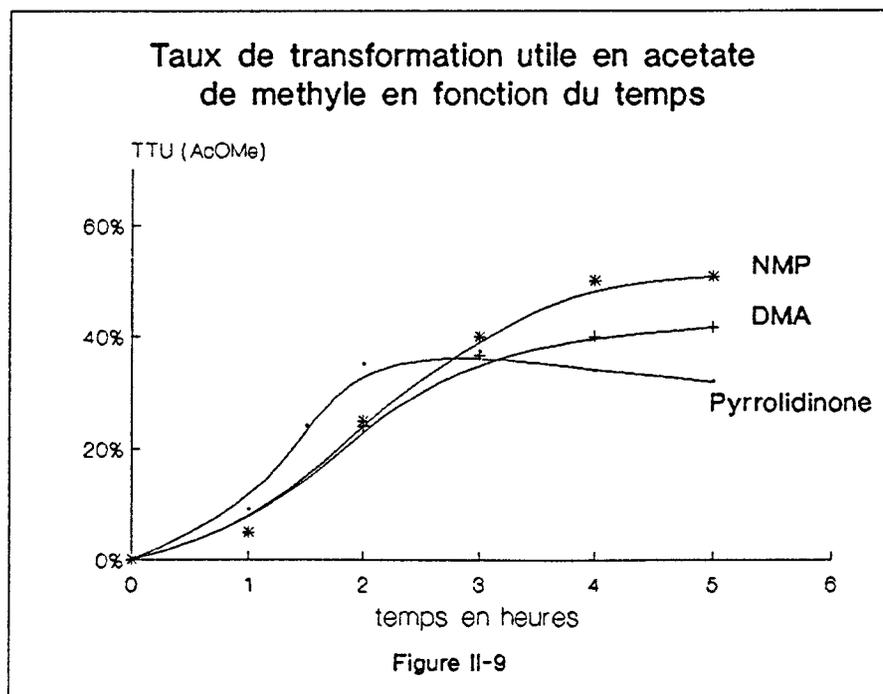
Comme prévu, l'utilisation de solvant de type amide, permet d'obtenir l'acétate de méthyle de façon plus sélective (Tableau II-16) :

Tableau II-16. : INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT : AMIDES

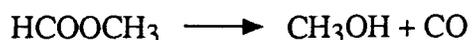
N°	Solvant	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				AcH	AcOMe	AcOH	Autres
56	Diméthylformamide	4	48,5	3,7	49,5	11,3	35,5(a)
57	Diméthylacétamide	4	49,9	2	81,2	0	16,8(b)
58	N-méthylpyrrolidinone	5	89,53	1,3	56,6	40,6	1,5(c)
59	Pyrrolidinone	3	94,3	0,4	39,5	57,6	2,5(c)
60	Diméthylimidazolidinone	4	87,4	10	27	0	63(d)

Conditions opératoires :
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 325 \text{ mmol}$; solvant = 10 mL ; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$;
 $\text{LiI} = 9,3 \text{ mmol}$; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$;
 (a) = Sel. $\text{MeOH} = 26,6$ et Sel. $\text{HCO}_2\text{Et} = 8,9$;
 (b) = Sel. $\text{MeOH} = 12,4$ et Sel. Acétone = 4,4 ;
 (c) = formiate d'éthyle
 (d) = Sel. $\text{MeOH} = 61,5$ et Sel. $\text{EtOH} = 1,5$.

La figure II-9 suivante, donne les taux de transformation utiles en acétate de méthyle pour différents amides :



Certains de ces composés (exp. 56 et 57), notamment la diméthylimidazolidinone (exp. 60) (solvant très basique), occasionne la décarbonylation du formiate en méthanol:



Cette réaction est en effet connue pour être favorisée par un système catalytique basique [13].

Nous pouvons aussi constater le rôle activant des amides cycliques, qui induisent un taux de conversion en formiate de méthyle très élevé.

Il est très intéressant de constater que les solvants testés, ne conduisent qu'à une très faible formation d'acétaldéhyde.

Seul le diméthylimidazolone, possédant deux atomes d'azote, permet d'obtenir cet aldéhyde en quantité notable.

Nous pouvons donc affirmer, que dans de telles conditions opératoires :

- un solvant ne pouvant réagir avec l'iodure de méthyle (exp.45) favorise l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

- un solvant, ayant un site de coordination potentiel de cet iodure (exp. 58), favorise l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle.

- un solvant, ayant plusieurs sites potentiels de coordination (exp. 60), déplace la réaction précédente vers la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

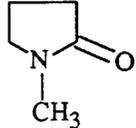
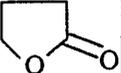
Les travaux effectués dans les chapitres qui suivent, notamment l'étude de la réaction d'halolyse (p.78), vont nous permettre d'utiliser ces arguments pour effectuer des hypothèses mécanistiques sur le déroulement de ces réactions.

Cette étude a montré qu'un solvant n'était pas seulement un "milieu" dans lequel se déroule une réaction, mais agit aussi comme un réactif par certaines actions spécifiques. A ce titre, l'utilisation de la N-méthylpyrrolidinone nous permet d'allier un taux de conversion élevé en formiate de méthyle à une bonne sélectivité en acétate de méthyle.

Pour ces différentes raisons, la NMP sera retenue comme solvant de référence pour la suite de nos travaux.

Pour clôturer ce chapitre, les différents constituants du système catalytique, le plus favorable à l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle, sont récapitulés dans le Tableau II-17 :

Tableau II-17. : CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE POUR LA SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE METHYLE

$2 \text{HCO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{"HCOOH"}$		
Catalyseur	Promoteur halogéné	Solvant
<u>à base de rhodium:</u> $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<u>promoteurs ioniques:</u> $\text{A}^+ \text{X}^-$	<u>amides cycliques:</u> NMP 
<u>à base de palladium :</u> PdCl_2	$\text{A}^+ : \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$	<u>lactones :</u> γ Butyrolactone 
<u>à base de cobalt :</u> CoI_2	$\text{X}^- : \text{I}^- >> \text{Br}^- > \text{Cl}^-$	
$\text{Rh} >> \text{Co} > \text{Pd}$		$\text{NMP} > \gamma \text{ butyrolactone}$

De cette étude, il ressort que :

- le système catalytique doit être ternaire (précurseur catalytique, promoteur halogéné, solvant, doivent être utilisés) .
- la frontière séparant l'acétate de méthyle de l'acide acétique est étroite.
- la quantité d'iodure de méthyle présente en solution est déterminante pour la nature des produits obtenus.

Une étude systématique des différents constituants du système catalytique, devrait nous permettre de mieux cerner les domaines de prédominance des différents composés synthétisés dans ce chapitre et donc d'optimiser la synthèse de l'acétate de méthyle.

Cette étude fait l'objet du chapitre qui suit.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] D. Vanhoye, S. Melloul, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit ; *Angew. Chem.* 27(5), 683, (1988)
- [2] L. Cassar, G.P. Chiusoli, F. Guerrieri ; *Synthesis* (9), 509-523, (1973)
- [3] U.S. Patent, 3 839 428, (1970)
- [4] J.B. Keister, R. Gentile ; *J. Org. Chem.*, 222, 143-153, (1981)
- [5] H.A. Zahalka, H. Alper, Y. Sasson ; *Organometallics*, 5, 2497, (1986)
- [6] T. Kondo, S. Tantayanon, Y. Tsuji, Y. Watanabe ; *Tetrahedron Lett.*, 30, 4137, (1989)
- [7] G. Jenner, M. Nahmed, H. Leismann ; *J. Org. Chem.*, 387, 315-321, (1990)
- [8] F. Madaule-Aubry ; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1456, (1966)
- [9] R.K. Solly, S.W. Benson ; *Int. J. Chim. Kinet.*, 1, 427, (1969)
- [10] R.L. Pruett et R.T. Kacmarcik ; *Organometallics*, 1(12) 1693-1699, (1982)
- [11] C. Agami ; *Chimie et Industrie -Génie Chimique* ; 103(9), 1053-1061, (1970)
- [12] Rhône-Poulenc IND ; Ep. 18 927, (1979)
- [13] Commercial Solvents Corp. US ; 3 285 948, (1961)
- [14] M.P. Czaikowski, A.R. Baine ; *Hydrocarbon Process*, 59(11), 103, (1980)

CHAPITRE III

HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE DE METHYLE :

OPTIMISATION

Le chapitre précédent nous a permis de choisir qualitativement un système catalytique, permettant de synthétiser l'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle.

La première partie de ce chapitre étudie quantitativement l'influence des différents éléments du système catalytique :

- paramètres physiques de la réaction : température et pression en monoxyde de carbone

- autres paramètres du système catalytique : concentration en rhodium, promoteur iodé, solvant et formiate de méthyle.

Ces travaux vont ainsi nous permettre d'optimiser la synthèse de l'acétate de méthyle.

Dans la deuxième partie, nous définirons la nature et la quantité des principaux sous produits obtenus, puis nous généraliserons cette réaction aux formiates d'alkyle lourds.

A. OPTIMISATION DES PARAMETRES PHYSIQUES :

Les paramètres physiques de la réaction sont la pression en monoxyde de carbone et la température. Ces paramètres sont importants car ils définissent, pour l'essentiel, les dépenses énergétiques, donc le coût économique d'un procédé.

A.1. Influence de la pression

Les premiers travaux [1] effectués dans le laboratoire décrivant la formation d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle, ont été réalisés sous des pressions de monoxyde de carbone de 80 bar.

L'influence de cette pression sur la réaction, a donc été étudiée dans un domaine de pression allant de 0 à 60 bar de CO (Tableau III-1) :

Tableau III-1 : INFLUENCE DE LA PRESSION EN MONOXYDE DE CARBONE

N°	Pco (bar)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
				AcH	AcOMe	AcOH	autres		
61	0	1	97	0	16	84	0	48	258
62	5	3	98	0,2	20,3	79,5	0	20	111
63	10	5	94,8	2,7	87,5	3,3	6,5(a)	51	276
64	20	5	74,2	6,3	83,3	0	10,4(b)	38	206
65	30	5	71,3	12,5	67,3	0	20,2(c)	30	160
66	60	5	73,5	19,3	37,4	0	43,3(d)	17	92

Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ;

LiI = 7,5 mmol ; T = 195 °C

(a) = (Sel._{HCO₂Et} = 3,5 ; S_{AcOEt} = 3)

(b) = (Sel._{MeOH} = 2,3 ; Sel._{EtOH} = 1 ; Sel._{HCO₂Et} = 5,6 ; Sel._{AcOEt} = 1,5)

(c) = (Sel._{MeOH} = 6,2 ; Sel._{EtOH} = 3 ; Sel._{HCO₂Et} = 9,3 ; Sel._{AcOEt} = 1,7)

(d) = (Sel._{MeOH} = 9,2 ; Sel._{EtOH} = 5,5 ; Sel._{HCO₂Et} = 14,4 ; Sel._{AcOEt} = 4,2)

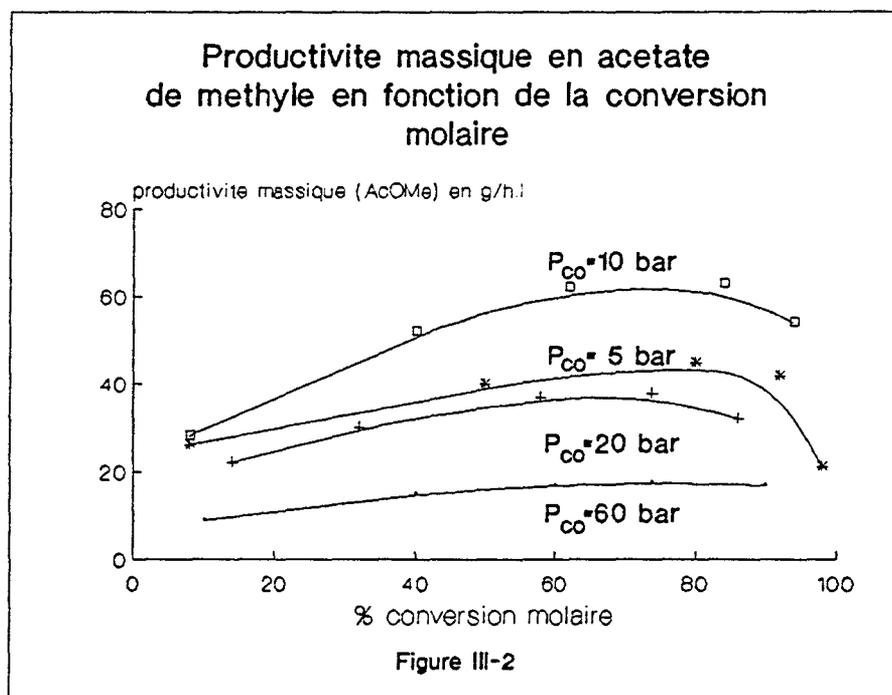
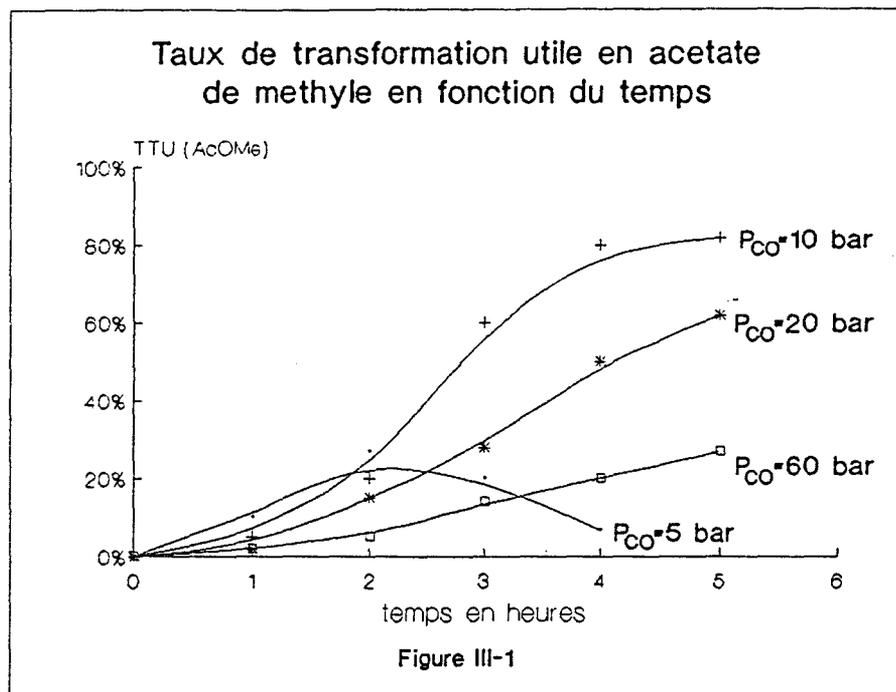
Ces résultats montrent, qu'une pression minimale de monoxyde de carbone est nécessaire à la formation sélective d'acétate de méthyle.

Dans nos conditions opératoires, cette pression minimale est de l'ordre de 10 bar.

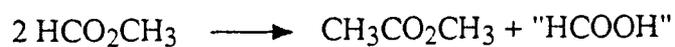
- Lorsque la pression en monoxyde de carbone initialement introduite est inférieure à cette valeur minimale, la réaction s'oriente vers une isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique. Un tel résultat est à rapprocher des observations de la littérature [2] présentant l'effet bénéfique d'une diminution de la pression de CO sur la carbonylation du méthanol en acide acétique avec un système catalytique voisin.

- Quand la pression en monoxyde de carbone initialement introduite est supérieur à 10 bar, toute augmentation de la pression favorise la réduction du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

L'évolution des taux de transformation utiles en acétate de méthyle et les productivités massiques pour différentes pressions de CO sont illustrées par les figures III-1 et III-2 suivantes :



Stoichiométriquement, la présence de monoxyde de carbone n'est pas nécessaire à la formation d'acétate de méthyle :



Pour cette raison, nous avons effectué une étude en substituant le monoxyde de carbone par de l'azote (Tableau III-2) :

Tableau III-2 : INFLUENCE DE LA PRESSION D'AZOTE

N°	P _{N2} (bar)	LiI (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcH	AcOMe	AcOH	autres		
67	10	7,5	2	91,1	0	30,3	69,7	0	43	230
68	10	0,75	5	7,4	0	65	0	35(a)	3	16
69	10	1,5	4	96,5	0	56,4	43	0,6(b)	42	226
70	40	1,5	4	96,1	0	55,1	44,9	0	41	221
71	100	1,5	4	93,8	0	38,7	61,3	0	28	151

Conditions opératoires :

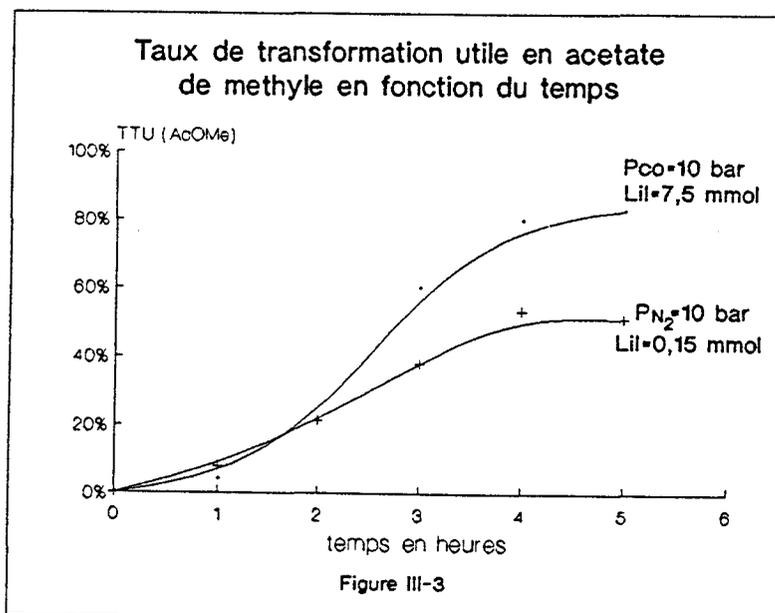
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃·3H₂O = 0,15 mmol ; T = 195 °C

(a) = (Sel._{MeOH} = 24 ; Sel._{HCO₂Et} = 11)

(b) = formiate d'éthyle

Les résultats obtenus montrent que la pression d'azote ne semble pas avoir d'influence. Seule une baisse de la teneur en iodure permet d'améliorer sensiblement la sélectivité en acétate de méthyle, mais au détriment de l'activité (exp .68).

Comme l'illustre la figure III-3, ces résultats obtenus à partir d'une pression d'azote, sont toutefois moins sélectifs en acétate de méthyle, et par conséquent, mettent en évidence le rôle bénéfique de l'ajout d'une quantité minimale de monoxyde de carbone, sur notre synthèse.



Cette étude a mis en évidence l'importance, au niveau de la phase liquide, du rapport $[CO/I^-]$.

- Si celui ci est insuffisant, nous observons la production massive d'acide acétique, obtenu par isomérisation du formiate de méthyle.

- Si celui ci est trop grand, la réaction s'oriente vers la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

Dans nos conditions opératoires, une pression initiale de 10 bar en monoxyde de carbone semble la plus favorable à la synthèse de l'acétate de méthyle.

A. 2. Influence de la température

Cette étude est effectuée pour des températures comprises entre 185 et 240°C (la stabilité du catalyseur devenant problématique au delà [3]).

Classiquement, l'augmentation de la température se traduit par un accroissement de l'activité catalytique du système, sans toutefois induire de décarbonylation du formiate de méthyle (Tableau III-3) :

Tableau III-3 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

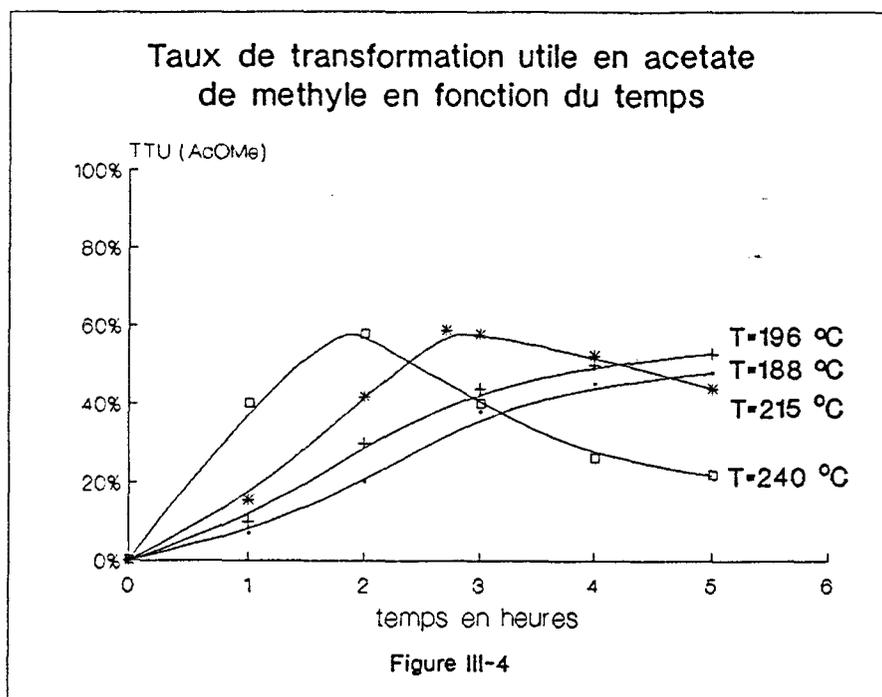
N°	Temp. (°C)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
				AcH	AcOMe	AcOH	autres		
72	188	5	60,3	2,4	75,6	19	3(a)	38	152
73	196	5	89,5	1,3	56,6	40,6	1,5(a)	42	169
74	215	5	100	0,6	46,4	52,5	0,5(a)	38	155
75	240	5	100	0	23	77	0	19	77

Conditions opératoires:

$HCO_2CH_3 = 333$ mmol ; NMP = 10 mL ; $RhCl_3 \cdot 3H_2O = 0,15$ mmol ;

LiI = 9,3 mmol ; $P_{CO} = 10$ bar.; (a) = formiate d'éthyle.

L'évolution du taux de transformation utile en acétate de méthyle pour différentes températures, est illustrée dans la figure III-4 suivante :



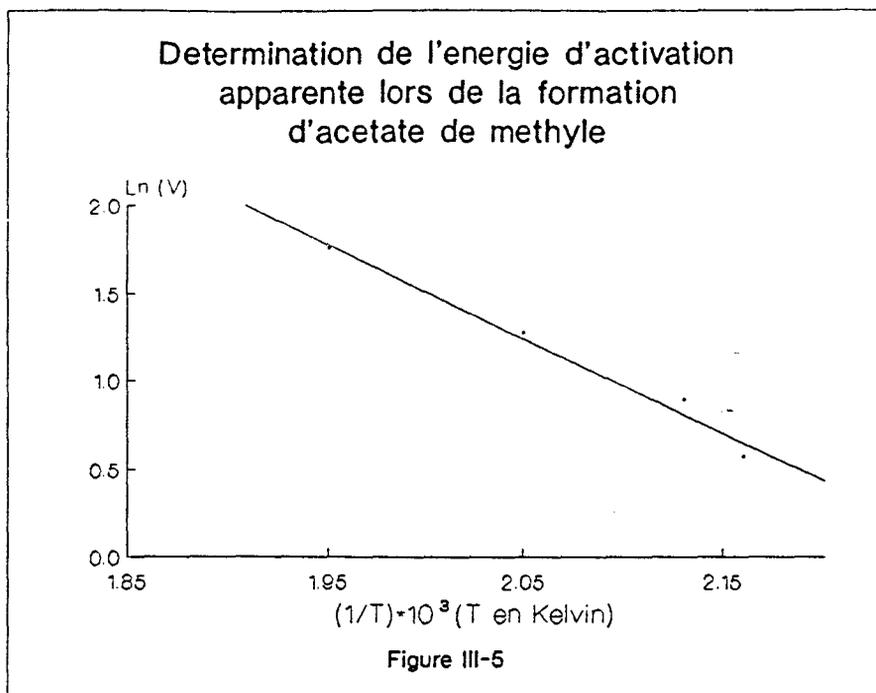
Si nous revenons sur la figure précédente, le calcul de la pente de chaque courbe, nous permet de déterminer les différentes vitesses de la réaction, en fonction de la température (Tableau III-4) :

Tableau III-4 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE LA REACTION

Température (°C)	vitesse v (mol/l.h)	Ln v
188	1,77	0,57
196	2,44	0,89
215	3,56	1,27
240	5,76	1,75

Ces vitesses nous permettent, d'après la loi d'Arrhénius, de calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction figure III-5 :

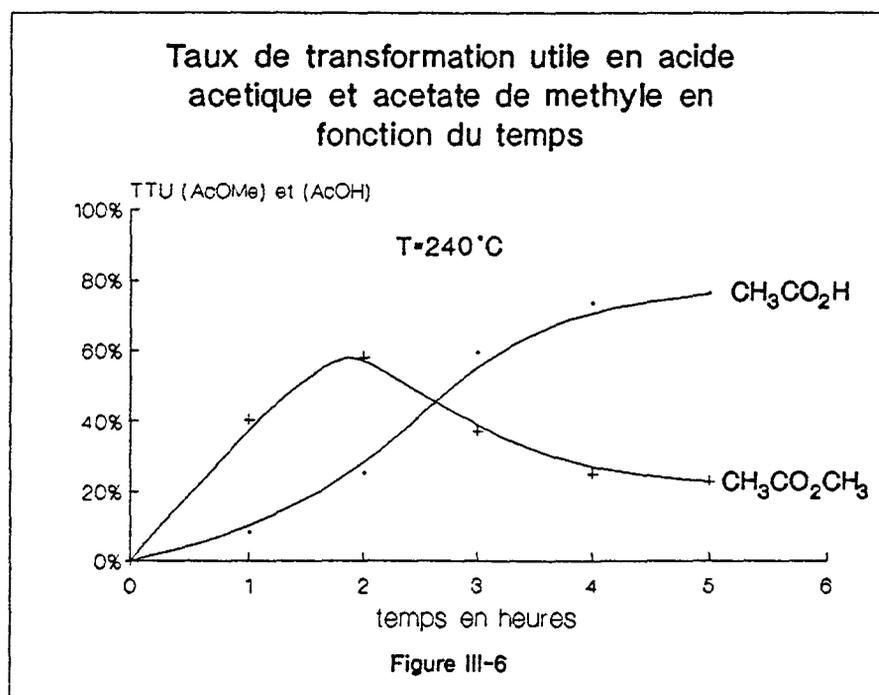
$$v = k_0 \exp \left[-\frac{E_{act}}{RT} \right] \quad \text{d'ou} \quad \text{Ln } v = -\frac{E_{act}}{RT} + \text{Ln } k_0 \quad (\text{T en Kelvin})$$



La pente de cette droite qui est égale à $-\frac{E_{act}}{R}$ nous donne donc une énergie d'activation apparente de 11,5 kcal/mol

La même étude [4] effectuée, dans des conditions opératoires favorisant la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde, a donné une énergie d'activation de 22 kcal/mol.

De plus, il est intéressant de tracer sur une même figure III-6, l'évolution du taux de transformation utile en acetate de methyle et en acide acetique.



En effet, nous constatons que si :

- dans un premier temps, il est possible que les 2 réactions de formation d'acide acétique et d'acétate de méthyle soient compétitives.

- Quand il n'y a pratiquement plus de formiate en solution, la synthèse d'acide acétique s'accompagne d'une consommation de l'acétate de méthyle. Les 2 réactions précédentes deviennent consécutives.

Cette étude nous a donc permis de montrer qu'une augmentation de la température n'avait, à isoconversion en formiate de méthyle, que peu d'influence sur la sélectivité de la réaction .

Une température de 195°C, permettant d'obtenir une conversion en formiate de méthyle pratiquement totale pour des temps de manipulation de 5 heures, sera donc retenu comme température d'étude pour la suite de nos travaux.

B. OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DU SYSTEME CATALYTIQUE

Le chapitre précédent nous a permis de montrer la nécessité d'opérer à l'aide d'un système catalytique ternaire (catalyseur, promoteur iodé, solvant).

L'optimisation de ce système concerne essentiellement trois grandeurs caractéristiques : la sélectivité et la productivité massique en acétate de méthyle, et la vitesse de cycle du catalyseur.

Dans ce but, nous avons étudié, dans un premier temps, l'influence des différents rapports molaires, existants entre les différents constituants de ce système, notamment :

- le rapport substrat / solvant : S
- le rapport promoteur iodé / catalyseur : R

B. 1. Etude du rapport substrat / solvant

L'importance de la nature du solvant a été mise en évidence précédemment. Une étude, menée à volume total constant, a eu pour objet de suivre l'évolution de la réaction en fonction du rapport molaire formiate de méthyle / N-méthylpyrrolidinone (Tableau III-5) :

Tableau III-5 : INFLUENCE DU RAPPORT SUBSTRAT/SOLVANT : S

N°	HCO ₂ Me (mmol)	NMP (mmol)	S	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
						AcH	AcOMe	AcOH	autres		
76	150	212	0,7	5	96,9	7,5	58,3	0	34,2(a)	21	113
77	200	181	1,1	5	91,9	3,6	86,8	5,6	4,2(b)	39	212
78	250	151	1,65	5	92,3	2,5	81,2	13,3	3(b)	46	250
79	333	101	3,3	5	89,5	1,3	56,6	40,6	1,5(b)	42	225
80	500	0	/	5	25,4	0,5	86,3	13,2	0	27	146

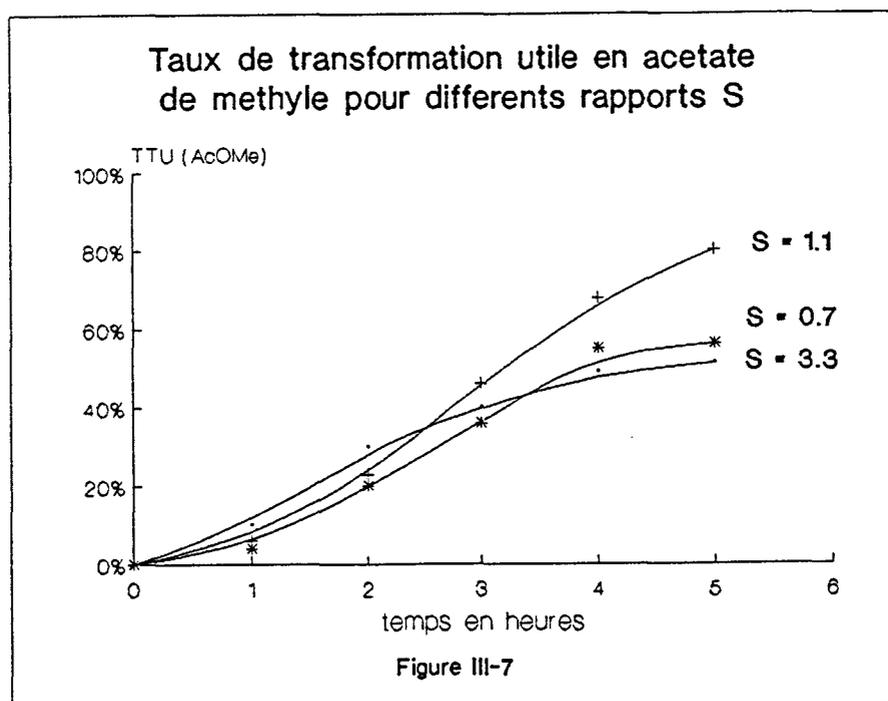
Conditions opératoires :

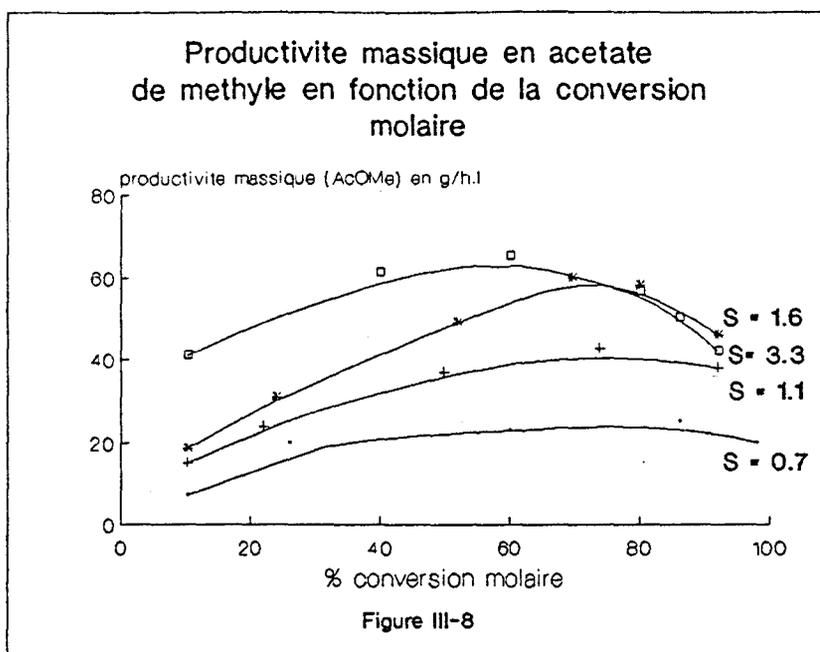
RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 9,33 mmol ; P_{co} = 10 bar ; T = 195°C

(a) = (Sel._{MeOH} = 3,7 ; S_{EtOH} = 2,9 ; Sel._{HCO₂Et} = 21,7 ; Sel._{AcOEt} = 5,9)

(b) = formiate d'éthyle

Les taux de transformations utiles et les productivités massiques en acétate de méthyle sont illustrés dans les figures III-7 et III-8 :



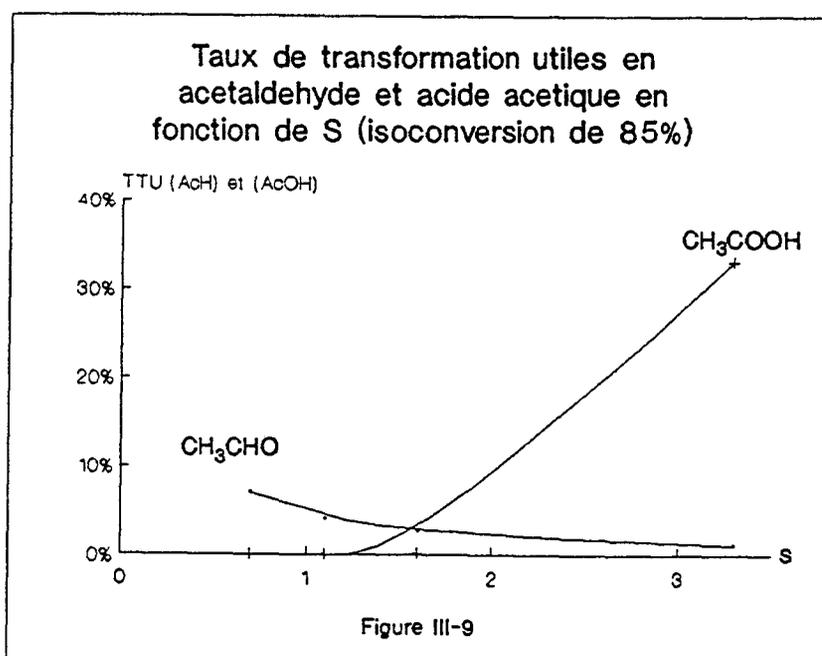


Nous constatons qu'il existe un domaine où le rapport molaire substrat / solvant est favorable à la réaction.

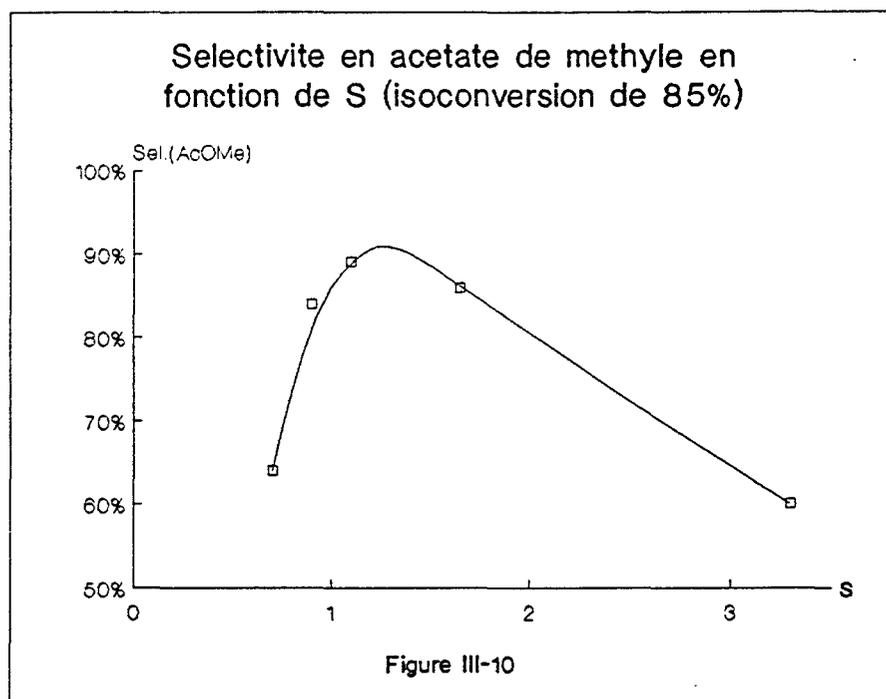
Toute augmentation de ce rapport correspondant à une quantité de solvant moins importante accroît la vitesse de transformation du formiate de méthyle. Néanmoins, l'augmentation de la productivité massique qui en résulte, s'effectue au détriment de la sélectivité.

De même, une diminution importante de ce rapport, entraîne la formation d'acétaldéhyde, obtenu par carbonylation réductrice du formiate de méthyle.

La figure III-9, donnant les taux de transformations utiles en acétaldéhyde et acide acétique en fonction de ce rapport : S, montre clairement l'existence d'un domaine opératoire privilégié pour lequel la sélectivité en acétate de méthyle est optimale :



Ainsi, si l'on se place dans des conditions opératoires où S est compris entre 1 et 1,5, la formation des sous-produits est partiellement inhibée \rightarrow l'acétate de méthyle est alors obtenu de façon très sélective (Figure III-10) :



Ces résultats montrent que toute diminution de la concentration en solvant, favorise l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique. Ce point pourra être retenu comme élément capital lors de l'élaboration du mécanisme réactionnel.

B. 2. Etude du rapport promoteur iodé / catalyseur

Cette étude, menée pour une concentration en rhodium constante, donne les résultats figurant dans le tableau III-6.:

Tableau III-6 : INFLUENCE DU RAPPORT PROMOTEUR IODE/CATALYSEUR :R

N°	LiI (mmole)	R	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcH	AcOMe	AcOH	autres		
81	1,9	12	5	87,7	7,9	66,5	0	25,6(a)	36	194
82	3,7	25	5	83	4	86,4	0	9,6(b)	43	239
83	7,5	50	5	94,8	2,7	87,5	3,3	6,5(c)	51	276
84	15	100	4	98,3	0,3	22	77,7	0	13	90

Conditions opératoires:

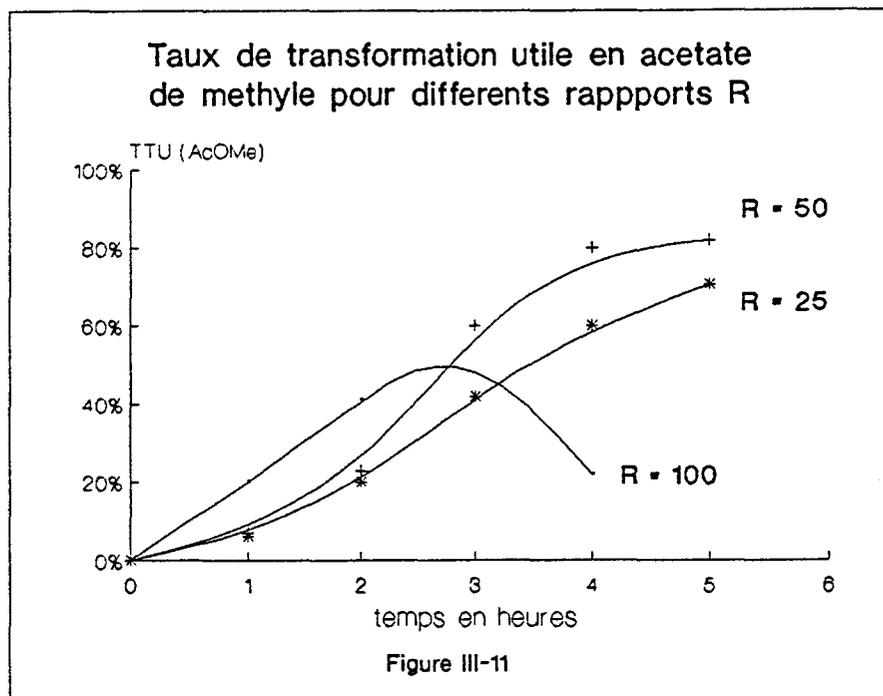
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; Pco = 10 bar ;
T = 195 °C

(a) = (Sel.MeOH = 3 ; Sel.EtOH = 1,2 ; Sel.HCO₂Et = 18,4 ; Sel.AcOEt = 3)

(b) = (Sel.MeOH = 0,6 ; Sel.HCO₂Et = 9)

(c) = (Sel.HCO₂Et = 3,5 ; Sel.AcOEt = 3)

Les taux de transformation utiles en acétate de méthyle sont représentés dans la figure III-11 :

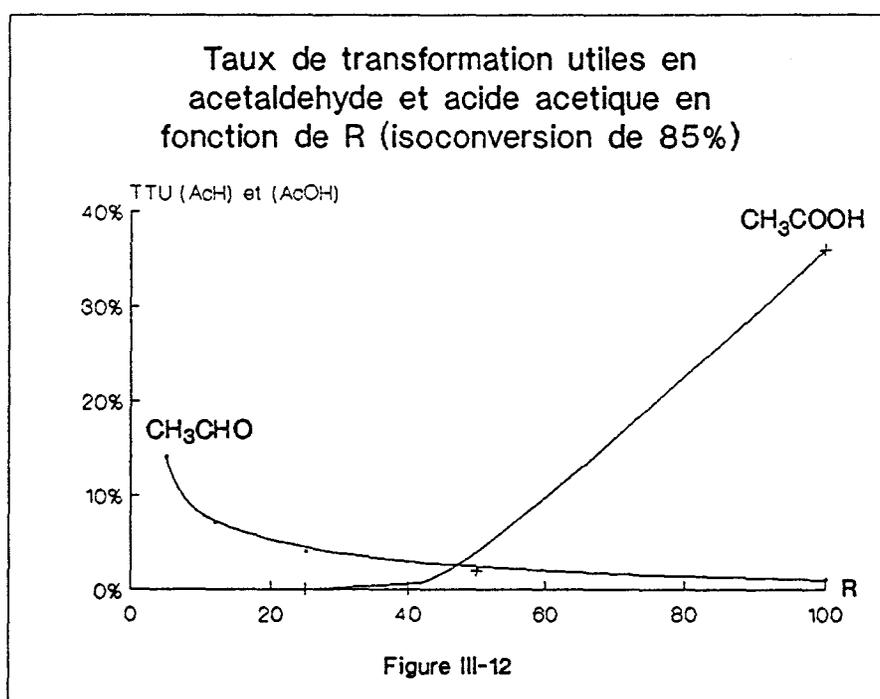


Comme précédemment, nous constatons l'existence d'une valeur optimale du rapport molaire ($R \sim 40-50$, dans de telles conditions opératoires):

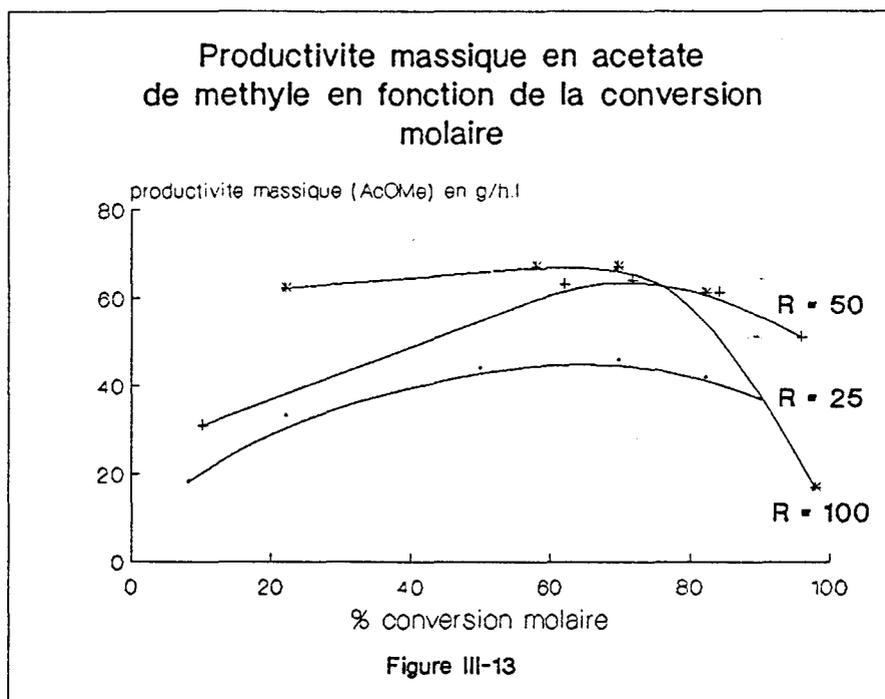
- Si la teneur en iodure est insuffisante, nous nous retrouverons dans des conditions favorables à la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

- Si elle est trop conséquente, l'acétate de méthyle n'est plus le produit majoritaire et la formation d'acide acétique devient prépondérante.

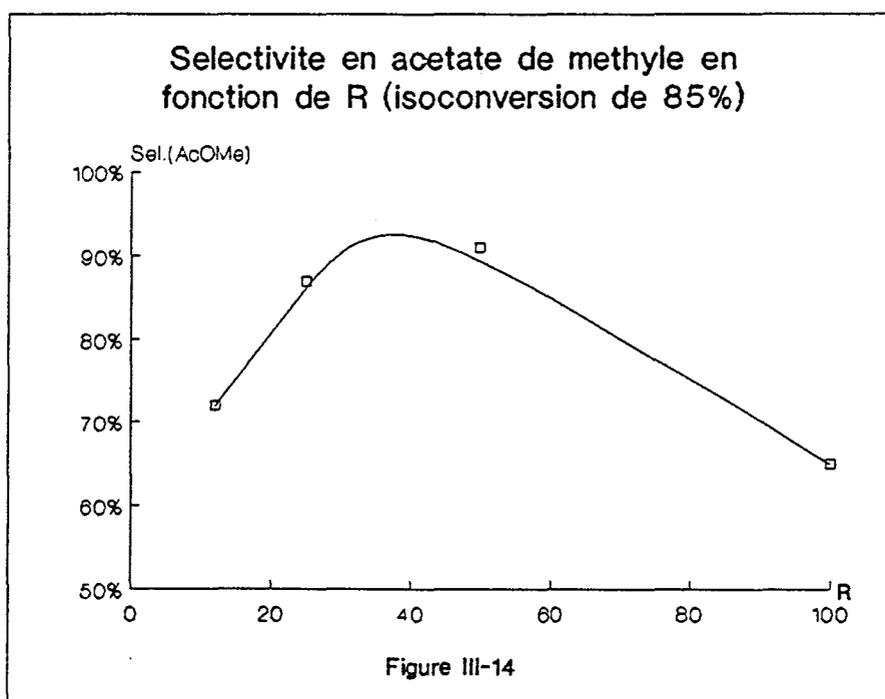
Ces remarques peuvent être illustrées par la figure III-12 représentant les taux de transformation utiles en acétaldéhyde et acide acétique en fonction du rapport promoteur iodé / catalyseur.



On notera que l'augmentation de la teneur en iodure dans le milieu est toujours favorable à la productivité massique en acétate de méthyle, tant que le taux de conversion en formiate de méthyle n'est pas trop élevé figure III-13 :



Ces travaux nous ont permis de mettre en évidence un domaine opératoire où le rapport molaire promoteur iodé sur le catalyseur était très favorable à la synthèse sélective d'acétate de méthyle ($R \sim 40-50$), comme l'illustre la figure III-14 :



La similitude des résultats obtenus lors des deux précédentes études montre que dans notre milieu, toute augmentation de la quantité d'iodure est équivalente à une diminution de la concentration en solvant.

L'optimisation des rapports substrat / solvant et promoteur iodé / catalyseur nous a ainsi permis d'obtenir, des sélectivités de 90 % en acétate de méthyle et des productivités massiques de l'ordre de 50 g/h.l, pour des taux de conversion en formiate proche de 100 %.(la vitesse du cycle du catalyseur étant alors voisine de 280 h⁻¹).

Concrètement, l'augmentation de cette vitesse de cycle relève d'une optimisation de la quantité de catalyseur utilisé.

Aussi avons nous étudié l'évolution de la réaction à différentes teneurs en rhodium.

B. 3. Variation de la concentration en catalyseur

Cette étude effectuée pour différentes teneurs en rhodium, tout en conservant un rapport molaire promoteur iodé sur catalyseur de 50, donne les résultats (Tableau III-7 et Figure III-15) suivants :

Tableau III-7 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RHODIUM

N°	RhCl ₃ .3H ₂ O (mmol)	LiI (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcH	AcOMe	AcOH	autres		
85	0,075	3,75	5	87,8	4,7	72	0	23,3(a)	38	411
86	0,15	7,5	5	94,8	2,7	87,5	3,3	6,5(b)	51	276
87	0,3	15	5	99,7	0,9	58,6	38,4	2,1(c)	36	97

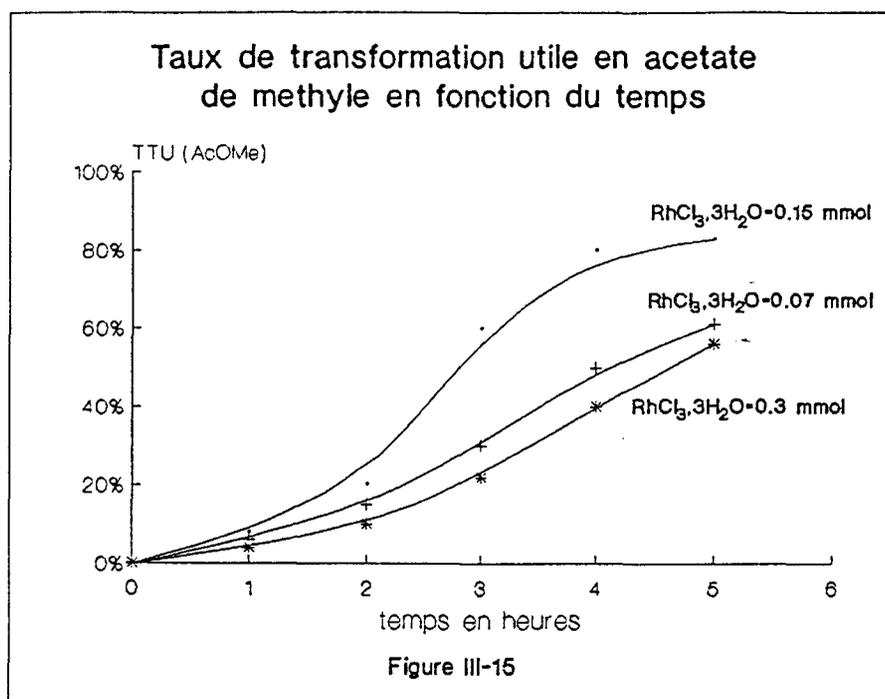
Conditions opératoires:

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; P_{co} = 10 bar ; T = 195 °C

(a) = (Sel._{MeOH} = 3,3 ; Sel._{MeOMe} = 12,1 ; Sel._{HCO₂Et} = 4,8 ; Sel._{AcOEt} = 1,1)

(b) = (Sel._{HCO₂Et} = 3,5 ; Sel._{AcOEt} = 3)

(c) = (Sel._{HCO₂Et} = 1 ; Sel._{AcOEt} = 1,1)



- Pour des concentrations en rhodium faibles ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < 0,15 \text{ mmol}$)
 → $[\text{Rh}] < 5 \text{ mmol/l}$) l'amélioration de la vitesse de cycle du catalyseur se fait au détriment de la sélectivité et de la productivité massique en acétate de méthyle.

- Si la concentration en rhodium est trop importante ($> 5 \text{ mmol/l}$) l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle est partiellement inhibée, la formation d'acide acétique devient alors prépondérante.

Dans le domaine de pression choisi (10 bar), une teneur en rhodium de 0,15 mmol permet d'obtenir de bonnes sélectivités en acétate de méthyle (88 %) pour des vitesses de cycle de 280 h^{-1} .

Les hausses récentes du prix du rhodium pourraient justifier une étude complémentaire, effectuée dans le but d'optimiser la synthèse d'acétate de méthyle pour des teneurs en rhodium plus faibles.

Ce chapitre nous a donc montré la nécessité de conjuguer les concentrations relatives de tous les constituants du système catalytique. Tous ces paramètres (exception faite de la température) sont dépendants les uns des autres et de ce fait, rendent d'autant plus étroites les frontières séparant l'acétaldéhyde, l'acétate de méthyle et l'acide acétique.

C. LES SOUS-PRODUITS DE LA REACTION

La nature et les quantités des sous-produits formés au cours d'une réaction sont souvent déterminantes dans l'analyse technique et économique d'un procédé industriel.

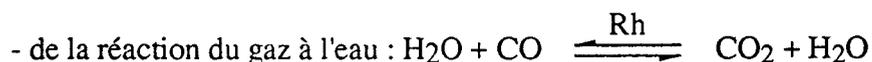
L'intérêt économique et l'avenir potentiel d'un procédé de préparation de l'acétate de méthyle par homologation du formiate de méthyle ne peuvent être jugés sans une parfaite connaissance de la nature des sous-produits, de leur mode de formation et des quantités formées.

C. 1. Formation du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle

Lorsque l'on se place dans des conditions opératoires très favorables à la synthèse de l'acétate de méthyle (exp.83), les sous-produits formés sont essentiellement du formiate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle. En fin de manipulation, leurs sélectivités molaires représentent 3 % de la phase liquide. Ils peuvent être synthétisés, en particulier le formiate d'éthyle, en quantité plus importante, lorsqu'on oriente la réaction vers une carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde (exp76). Leur formation s'accompagne d'une production notable d'éthanol, résultant vraisemblablement de l'hydrogénation de l'acétaldéhyde.



L'hydrogène nécessaire pouvant provenir :



- de la décomposition des intermédiaires réactionnels (voir Chapitre IV).

L'homologation du formiate de méthyle en formiate d'éthyle [6] et de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle [7] sont des réactions décrites dans la littérature, qui sont généralement effectuées à partir de mélange gazeux CO /H₂.

Le fait que ces deux produits se forment dans nos conditions opératoires, c'est-à-dire en présence de monoxyde de carbone, met en évidence le rôle hydrogénant du formiate de méthyle, ce qui pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie.

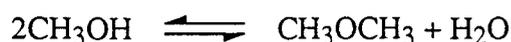
C. 2. Formation de l'acide formique

Lors de la synthèse sélective de l'acétate de méthyle, l'acide formique n'est jamais détecté en chromatographie. Celui-ci n'apparaît que lorsque l'on oriente la réaction vers une isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique, c'est-à-dire pour une augmentation de la teneur en iodure dans le milieu. Il est probable qu'il provienne d'une transestérification entre l'acide acétique produit et le formiate de méthyle n'ayant pas encore réagi :



C. 3. Formation du diméthylether et de l'eau

Les hautes températures nécessaires à l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle provoquent la formation de diméthylether [5] :



Dans nos conditions opératoires, le peu de méthanol présent en solution (qui provient d'une décarbonylation minimale du formiate de méthyle) fait que l'on ne détecte que très peu de diméthylether dans la phase liquide.

L'eau présente en solution, peut se former en cours de réaction de plusieurs façons (décomposition des intermédiaires réactionnels, réaction du gaz à l'eau ...).

Lorsque l'acétate de méthyle est obtenu de façon sélective la concentration en eau dans le milieu n'est jamais très importante (concentration molaire < 8 %).

Si dans le cadre de notre synthèse, cette eau n'est pas gênante, elle le sera en revanche d'avantage lorsque l'on envisagera la formation d'anhydride acétique à partir du formiate de méthyle (Chapitre V).

Tous les sous-produits énumérés dans ce chapitre, nuisent très peu à l'intérêt économique du procédé de préparation d'acétate de méthyle, dans la mesure où leurs concentrations respectives ne sont jamais très importantes. Ainsi pour l'exp.83, les concentrations molaires des différents constituants de la phase liquide sont :

CONCENTRATIONS MOLAIRES EN %									
H ₂ O	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HCO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ OH	HCO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ CO ₂ CH ₃	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃ COOH
3,8	0,7	2,7	3,6	7,9	0,8	2,8	69,8	2,4	5,5

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 ml ; RhCl₃ · 3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 7,5 mmol ;
T = 195 °C ; PCO = 10 bar ; temps = 5 heures de réactions

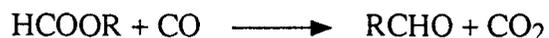
D. GENERALISATION AUX FORMIATES D'ALKYLE LOURDS

La généralisation d'une réaction à des molécules plus lourdes valorise considérablement l'intérêt économique d'un procédé. Un certain nombre de réactions liées à l'utilisation du formiate de méthyle ont ainsi fait l'objet d'une extension, notamment :

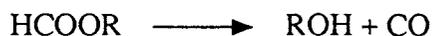
- L'isomérisation des formiates d'alkyle en acide carboxylique [8] :



- La carbonylation réductrice des formiates d'alkyle en aldéhyde [9]:



- La décarbonylation des formiates d'alkyle en alcool [10] :



Une étude similaire, effectuée dans des conditions comparables à celles de la synthèse de l'acétate de méthyle par homologation du formiate de méthyle, donne les résultats (Tableau III-9) suivants :

Tableau III-9 : EXTENSION AUX FORMIATE D'ALKYLE LOURDS : HCOOR

N°	temps (h)	HCOOR R	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				RCHO	RCOOR	RCOOH	autres
91	5	CH ₃	94,8	2,7	87,5	3,3	6,5
92	6	C ₂ H ₅	25,8	12,2	47,6	0	40,2
93	6	C ₃ H ₇	20,2	20,8	18,3	0	60,9
94	6	C ₄ H ₉	17,6	15,7	19	0	65,3

Conditions opératoires:

HCOOR = 15 mL ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol
LiI = 7,5 mmol ; Pco = 10 bar ; T = 195 °C

Au vu de ceux ci, nous constatons une chute spectaculaire de l'activité de la réaction lorsqu'augmente la taille du groupement alkyle du formiate.

Plus celui ci est important, plus la réaction induit la formation d'une gamme de produits variés, donc une baisse de la sélectivité en ester. Néanmoins une étude complémentaire sur la formation des esters par homologation des formiates d'alkyle lourds, pourrait être à envisager :



Ce chapitre nous a permis de définir les conditions opératoires optimales pour l'obtention de l'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle. Il nous a montré la nécessité de conjuguer les concentrations relatives de quatre éléments indispensables à la réaction : le rhodium, l'iode, la N-méthylpyrrolidone, le monoxyde de carbone.

Au vu des résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1- Une quantité minimale de monoxyde de carbone est nécessaire à la réaction. La décarbonylation du formiate de méthyle en période de chauffe n'est pas suffisante pour fournir cette teneur minimale de CO indispensable à la synthèse sélective de l'acétate de méthyle.

Bien que n'intervenant pas stoechiométriquement sur la réaction, le monoxyde de carbone, à une importance considérable sur le comportement du catalyseur [11] donc sur la nature des produits obtenus.

Ainsi, dans nos conditions opératoires, une pression de monoxyde de carbone de 10 bar, semble favorable à la synthèse d'acétate de méthyle :

- Toute augmentation de pression favorise la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde :



- Au contraire, toute diminution, oriente notre réaction vers une isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique :

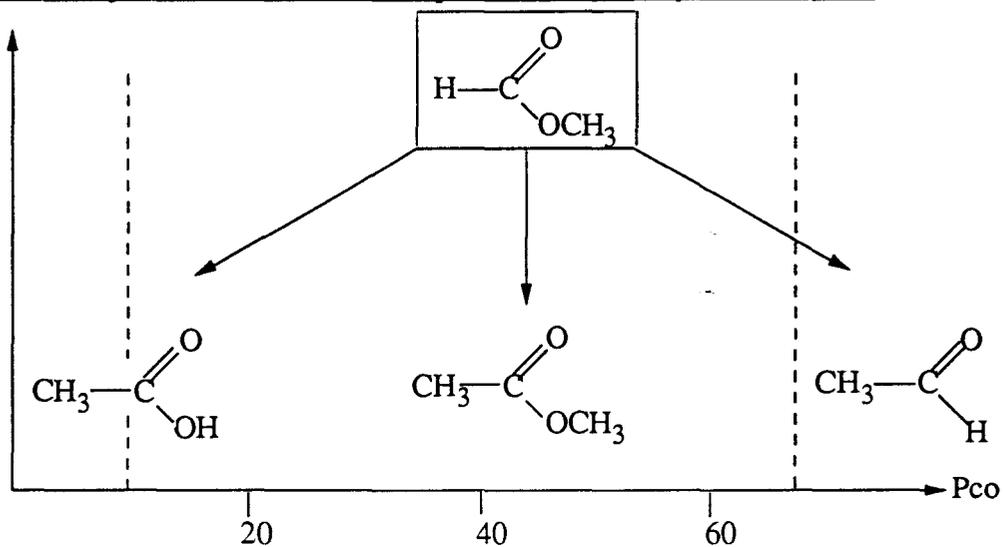


2- La concentration en iode dans le milieu est aussi un paramètre capital. Il existe un domaine opératoire où le rapport molaire iode sur rhodium, noté R, est le plus favorable à notre synthèse (R ~40-50).

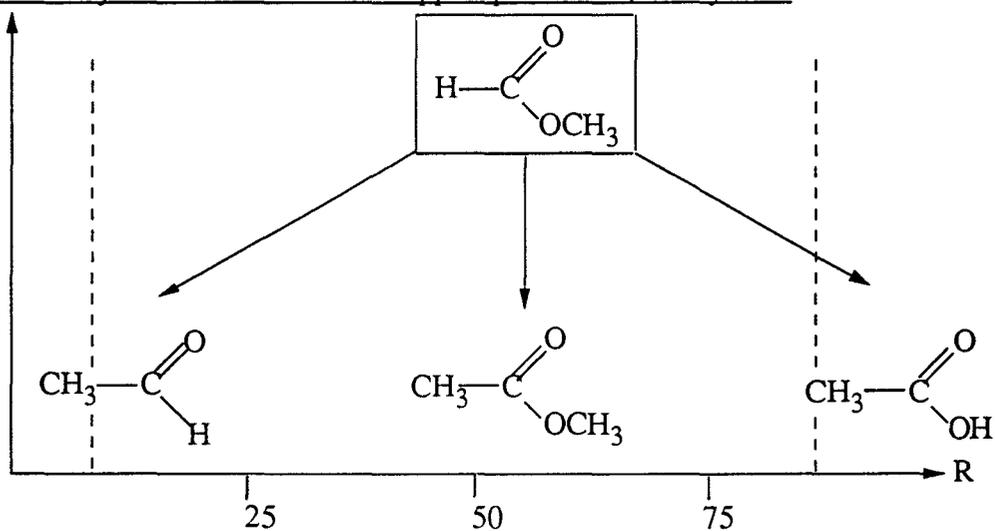
Comme précédemment, toute variation de ce rapport favorise soit la formation d'acétaldéhyde, soit celle d'acide acétique.

Ce chapitre nous a aussi permis de montrer que ce rapport, donc la teneur en iode dans le milieu, était totalement dépendant de la nature et de la concentration du solvant utilisé. Toutes les observations ainsi décrites, peuvent être résumées dans les schémas suivants :

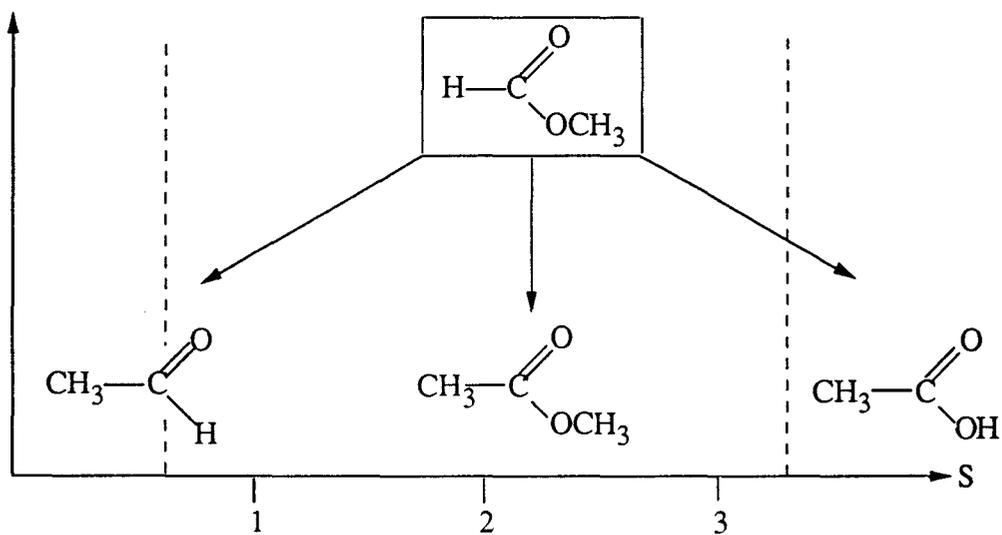
* Produit majoritaire en fonction de la pression de monoxyde de carbone:



* Produit majoritaire en fonction du rapport promoteur / catalyseur :



* Produit majoritaire en fonction du rapport substrat / solvant :



Les résultats de ce chapitre sont intéressants à plusieurs titres :

- Ils montrent que l'on peut obtenir l'acétate de méthyle de façon très sélective et ceci pour des taux de conversion en formiate de méthyle proche de 100 %.

- Ils confirment la versatilité et les potentialités du formiate de méthyle, qui à partir de conditions opératoires voisines (Tableau III-10), permet d'obtenir sélectivement une gamme de produits très différents.

Tableau III-10 : COMPARAISON DES DIFFERENTES SYNTHES A BASE DE FORMIATE DE METHYLE

Produit synthétisé	Acétaldéhyde	Acétate de méthyle	Acide acétique
Substrat (mmol)	$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 81$	$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250$	$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250$
Solvant (mL)	NMP = 50	NMP = 15	NMP = 15
Catalyseur (mmol)	$\text{RhCl}_3,3\text{H}_2\text{O} = 0,15$	$\text{RhCl}_3,3\text{H}_2\text{O} = 0,15$	$\text{RhCl}_3,3\text{H}_2\text{O} = 0,15$
Promoteur iodé (mmol)	$\text{LiI} = 2$	$\text{LiI} = 7,5$	$\text{LiI} = 15$
Pco (bar)	80	10	10
Température (°C)	180	195	195
Temps (h)	3	5	5
Conv.molaire (%)	60,5	94,8	99,6
Sélectivité molaire (%)	81,3	87,5	83,2
Prod.massique (g/h.l)	11	51	83
VR(h ⁻¹)	89	276	277

Tous ces travaux, nous ont fait entrevoir le mécanisme de l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle, que d'autres manipulations expérimentales viendront, sinon confirmer, du moins éclaircir, dans le prochain chapitre.

Références Bibliographiques du Chapitre III

- [1] D. Vanhoye, S. Melloul, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (5), 683, (1988)
- [2] Rhône. Poulenc Industries. EP. ; 18 927 (1979).
- [3] G.Wft et M. Scrod ; *J. Mol. Cat.*, 20(2), 175-184, (1983)
- [4] B. Seuillet ; D. E. A. (Lille), (1988)
- [5] J. Gauthier-Lafaye et R.Perron ; "Méthanol et carbonylation", 83, (1984)
- [6] G. Braca, G. Gualnal, M. Raspolli, G. Sbrana, G. Valentini ; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 409-417, (1984)
- [7] G. Jenner et al ; *J. Mol. Cat.*, 18(1), 61-71, (1983)
- [8] Union Carbide Corp. US ; 632 837, (1984)
- [9] J. Cordier, B. Dussart, F. Petit, Y. Castanet, S. Melloul, A. Mortreux ; *Sollac : B. F.*, 87 10044, (1988)
- [10] G. Jenner, M. Nahmed, H. Leismann ; *J. Org. Chem.* 387, 315-321, (1990)
- [11] R.Eisenberg, E. Backer, D. E. Hendriksen ; *J. Am. Chem. Soc.*, 102(3), 1020, (1980)

CHAPITRE IV

APPROCHE CATALYTIQUE

En 1970, les performances exceptionnelles du procédé Monsanto, utilisant un système catalytique à base de rhodium associé à un promoteur iodé, ont ouvert de nouvelles perspectives pour la carbonylation des composés en C₁, tel le méthanol.

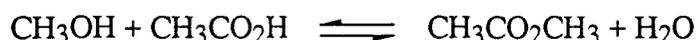
Cette chimie nouvelle, étudiée en détail par D. Forster [1] a inspiré de nombreuses publications scientifiques, notamment celles se référant à l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique [2].

Tous ces travaux, associés à nos propres remarques expérimentales nous ont permis de mieux cerner l'influence de la concentration en iodure sur les modes de transformation possibles du formiate de méthyle : (carbonylation réductrice, homologation, isomérisation), et de mettre en avant un mécanisme s'appliquant à l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle.

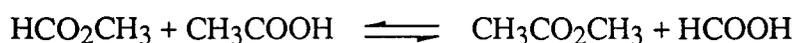
IV. A. HOMOLOGATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETATE DE METHYLE

L'acétate de méthyle est un composé, souvent cité dans la littérature, qui peut être obtenu comme un sous-produit :

- Par estérification lors de la carbonylation du méthanol en acide acétique [3].



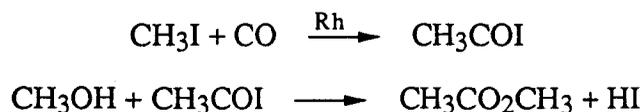
- Par transestérification lors de l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique [2] :



Afin de vérifier que l'acétate de méthyle formé n'était pas synthétisé suivant une de ces deux voies, il était important d'étudier l'influence du méthanol et de l'acide acétique sur notre milieu réactionnel.

* Influence du méthanol

Dans nos conditions opératoires, la substitution du formiate de méthyle par du méthanol, n'engendre en aucun cas l'acétate de méthyle. Celui-ci peut être formé sélectivement à partir d'un système MeOH / CH₃I, mais sa production s'accompagne d'une quantité notable d'acide iodhydrique :



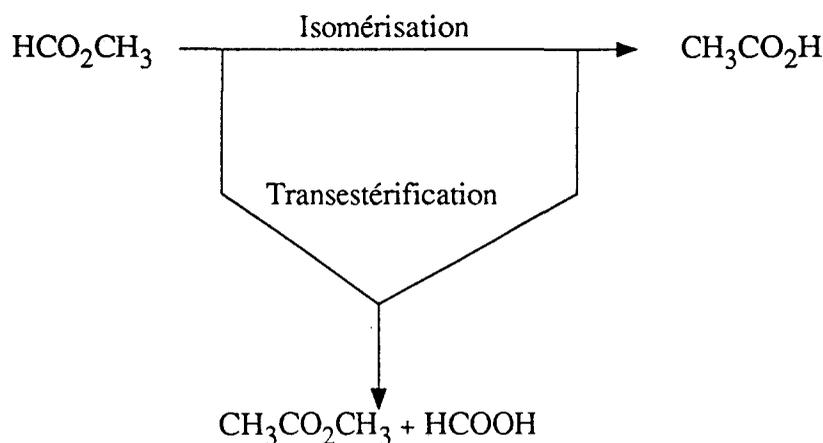
L'acide iodhydrique en présence de formiate de lithium conduit très rapidement à l'acide formique (1) or lors de l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle, on ne détecte pas d'acide formique en solution.



Il est donc peu probable que l'acétate de méthyle se forme suite à une estérification entre le méthanol, obtenu par décarbonylation du formiate [4], et l'acide acétique résultant d'une carbonylation de ce méthanol.

* Influence de l'acide acétique

Deux types de manipulations nous permettent, dans nos conditions opératoires, d'écarter l'hypothèse d'une transestérification entre l'acide acétique et le formiate de méthyle, comme mode principal de synthèse de l'acétate de méthyle :



1) Une manipulation effectuée à partir d'un mélange initial de formiate de méthyle et d'acide acétique (Tableau IV-1) montre que, l'acide formique qui se forme est relativement stable :

Tableau IV-1 : ETUDE DE LA TRANSESTERIFICATION ENTRE LE FORMIATE DE METHYLE ET L'ACIDE ACETIQUE

temps (h)	Concentrations molaires (%)					
	H ₂ O	MeOH	HCO ₂ Me	AcOMe	HCO ₂ H	AcOH
0	0	0	66,4	0	0	33,6
0,5	0	0,2	56,8	10,5	3,5	29
2	5	0,3	30,3	29,4	8	27
4	6,4	0,4	11,2	39,9	11,6	30,5

Conditions opératoires:

HCO₂CH₃ = 166 mmol ; CH₃CO₂H = 83 mmol ; NMP = 20 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 7,5 mmol ; P_{co} = 15 bar ; T = 195 °C

Or lorsque l'on se place dans des conditions idéales de synthèse sélective d'acétate de méthyle, l'acide formique n'est jamais détecté en chromatographie.

2) Dans de telles conditions optimales, le fait de ne jamais également détecter d'acide acétique, devrait donc, si l'on place dans l'hypothèse d'une transestérification, désigner l'isomérisation du formiate en acide acétique comme étape cinétiquement déterminante, la transestérification étant rapide. Or l'injection, en cours de manipulation, d'une petite quantité d'acide acétique, ne se traduit par aucune disparition notable de ce dernier.

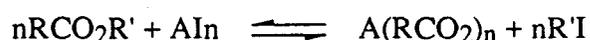
Pour ces raisons, il semble peu probable que l'acétate de méthyle soit le résultat d'une transestérification.

A. 1. Rôle du solvant

Les chapitres précédents ont montré l'importance qualitative et quantitative du solvant lors de la synthèse de l'acétate de méthyle. Les différentes possibilités d'intervention du solvant lors de cette synthèse font l'objet de l'étude qui suit :

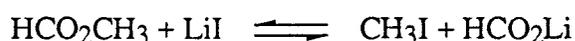
A. 1. 1. Etude de la réaction d'halolyse :

On appelle halolyse la réaction d'un halogénure ionique sur un ester organique :



L'iodure ionique peut être minéral (LiI, NaI...) ou organique ($\text{R}_4\text{N}^+\text{I}^-$, $\text{R}_4\text{P}^+\text{I}^-$).

Dans notre cas, la réaction d'halolyse s'écrit :



Au cours de la synthèse d'acétate de méthyle, nous ne détectons que très peu d'iodure de méthyle en solution. L'ajout d'acide iodhydrique permet de déplacer cet équilibre et donc de mieux quantifier cette quantité d'iodure :



Une manipulation effectuée à 180°C, sous pression d'azote et sans catalyseur, nous permet ainsi d'observer une quantité conséquente d'acide formique et d'iodure de méthyle.

* Influence de la nature du solvant sur la réaction d'halolyse:

L'halolyse est une réaction réversible, dont la constante d'équilibre K, dépend de la nature du solvant, de l'ester et de l'iodure ionique :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{I}] [\text{HCO}_2\text{Li}]}{[\text{LiI}] [\text{HCO}_2\text{CH}_3]} \approx \frac{[\text{CH}_3\text{I}]^2}{[\text{LiI}] [\text{HCO}_2\text{CH}_3]}$$

Les précédents chapitres ont montré que la nature du solvant favorise, soit la formation d'acétate de méthyle (NMP), soit celle d'acide acétique (octane, toluène...). L'étude de la réaction d'halolyse dans différents solvants (Tableau IV-2) met en évidence une corrélation entre la teneur en CH_3I dans le milieu et la nature des produits obtenus.

Tableau IV-2 : CALCUL DE LA CONSTANCE D'HALOLYSE DANS LES DIFFERENTS SOLVANTS.

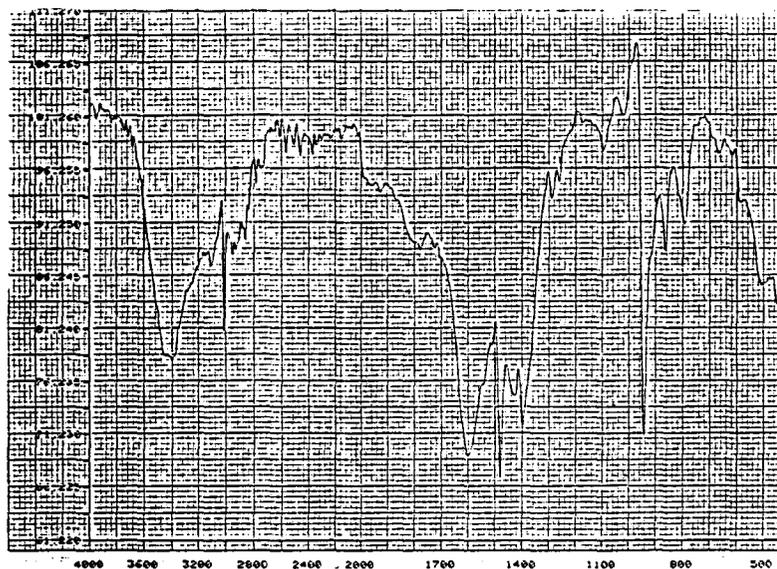
Solvant	Concentrations molaires (%)		K.10 ⁻³
	HCO ₂ Me	CH ₃ I	
NMP	96,15	0,32	4,3
Octane	92,6	2,86	356
HCO ₂ Me	96,2	1	42

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; solvant = 15 mL ;
LiI = 7,5 mmol ; T = 195°C ; P_{azote} = 35 bar

Bien que qualitatifs, ces résultats démontrent l'effet du milieu réactionnel sur la réaction d'halolyse. L'importance d'une bonne connaissance des constantes d'halolyse est évidente ; elles définissent la concentration en iodure de méthyle dans le milieu. A ce titre la N-méthylpyrrolidinone, peut être considéré comme un "régulateur" de cette réaction d'halolyse, capable d'en déplacer l'équilibre et donc d'induire une concentration en iodure de méthyle dans le milieu favorable à la synthèse de l'acétate de méthyle.

Cette régulation peut s'expliquer par une intervention directe de la NMP. En effet, nous constatons en fin de manipulation dans l'autoclave, la formation d'un produit minéral cristallisé.

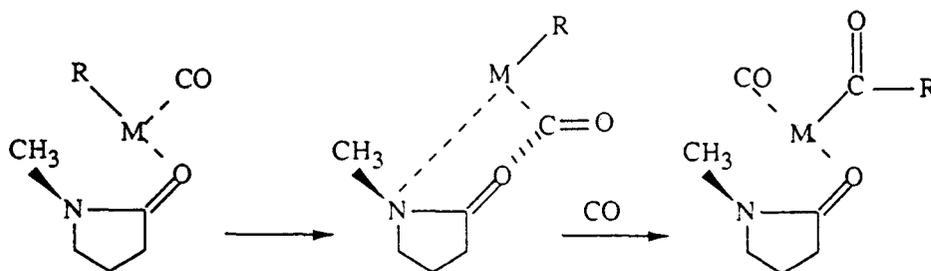
L'analyse par infra rouge (spectre IV-1) et RMN de ce produit, laisse supposer qu'une petite partie de la NMP se dégrade, et réagit avec l'iodure de méthyle en solution, pour former un sel d'ammonium quaternaire : N(CH₃)₄⁺I⁻



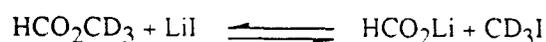
Spectre IV-1 : PRODUIT CRISTALLISE IDENTIFIE PAR INFRA ROUGE

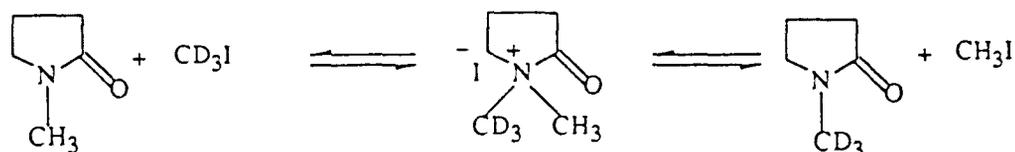
A. 1. 2. Un solvant activant :

La N-méthylpyrrolidinone, amide tertiaire, se présente de part son oxygène, comme un ligand de type L. Elle peut donc favoriser l'insertion d'un motif C=O dans une liaison alkyle-métal, comme le suggère G. WILKINSON, dans le cas d'un complexe de nickel [5] :

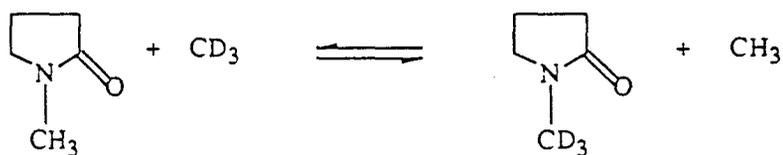


L'utilisation de formiate deutérié, nous permet d'observer les échanges possibles entre le groupe méthyle de la NMP et celui du formiate :

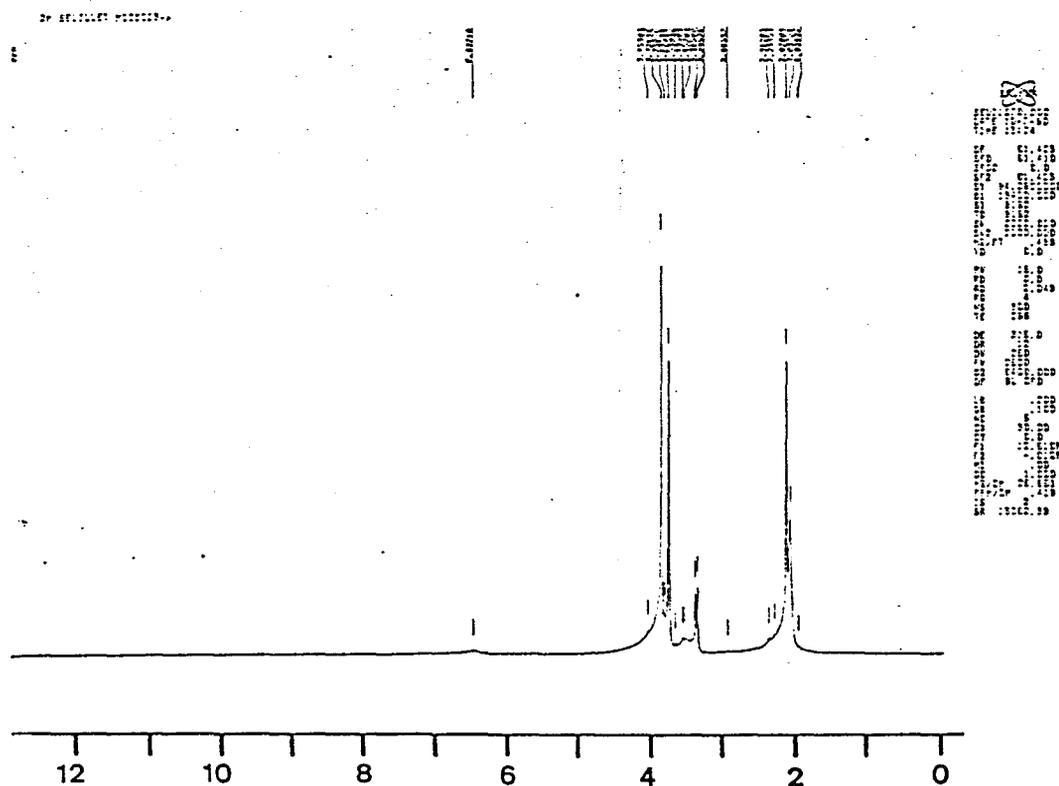




Soit comme bilan :



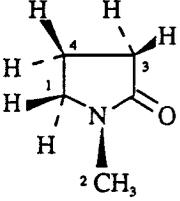
De tels échanges devraient aboutir à la formation d'acétate de méthyle partiellement ou non marqués. Nous avons donc effectués un test catalytique avec du formiate de méthyle HCO_2CD_3 , et analysé les produits de la réaction par RMN ^2H (Spectre IV-2) et spectrométrie de masse.



Spectre IV-2 : RMN ^2H RESULTAT DE L'HOMOLOGATION DE HCO_2CD_3

A titre de comparaison, les déplacements chimiques du proton des différents composés intervenant dans la réactions sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : DEPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) EN RMN DU PROTON

COMPOSES	SH ₁	SH ₂	SH ₃	SH ₄
H ¹ COOCH ₂ ³	8,71	3,78	---	---
CH ₃ ¹ OH ²	3,30	---	---	---
CH ₃ ¹ COOCH ₂ ³	2,08	3,68	---	---
CH ₃ ¹ CH ₂ ² O	2,67	10,5	---	---
H ¹ COOH ²	---	9,5	---	---
CH ₂ ¹ COOH ²	2,04	9,5	---	---
	3,61	2,99	2,42	2,20

L'étude par spectrométrie de masse du pourcentage d'acétate de méthyle marqué (Tableau IV-4) donne les résultats suivants :

Tableau IV-4 : RAPPORT ISOTOPIQUE DE L'ACETATE RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE HCO₂CD₃

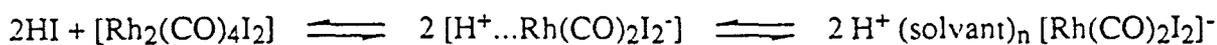
Isotopes (masse en g)	Acétate de méthyle deutérié (% molaire)
74	0,2
77	1,5
80	98,3

Comme l'attestent, le spectre du deutérium précédent et le spectre de masse de la NMP, les échanges entre la NMP et le formiate au niveau du groupement méthyle sont très faibles voir inexistants.

A. 1. 3. un solvant coordinant :

La NMP est un solvant aprotique qui possède une forte constante diélectrique, un moment dipolaire important, et qui solvate aisément les cations.

Récemment P. MAITLIS [7] a montré le rôle de tels solvants, capables de complexer l'hydrogène d'un métal et de l'extraire de la sphère de coordination de ce dernier :



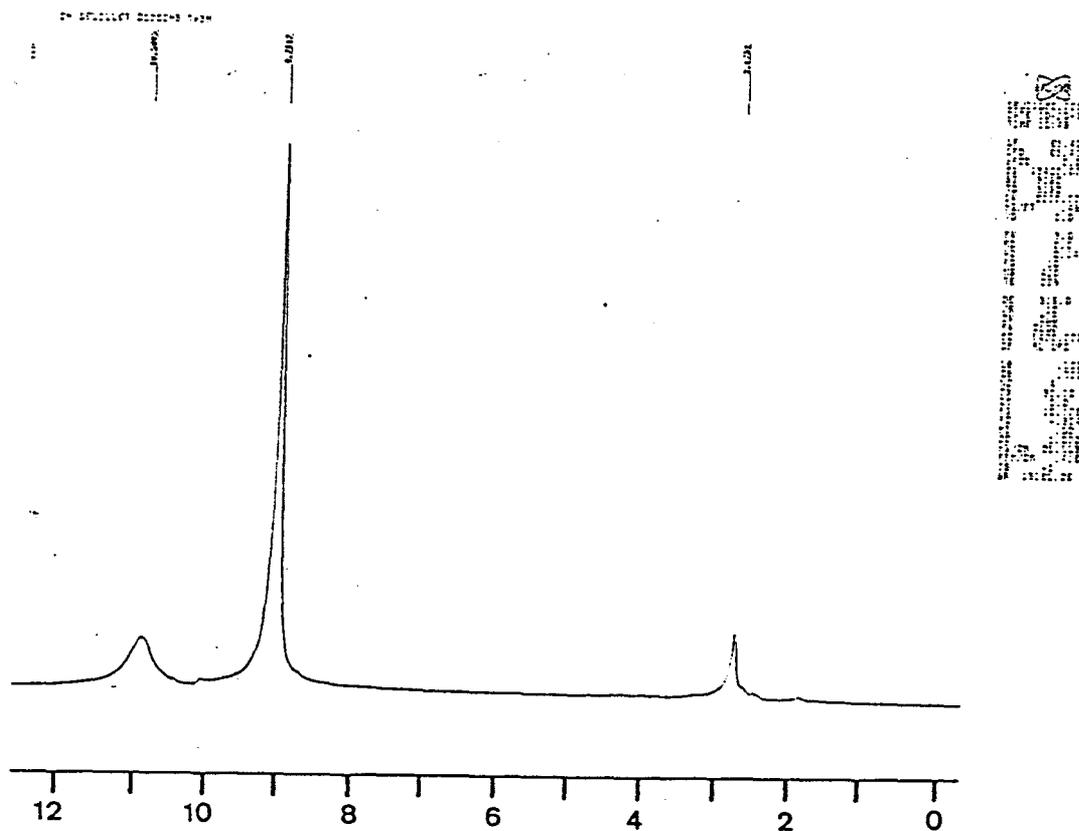
L'auteur montre qu'en présence d'iodure de lithium, le même phénomène se produit pour conduire au complexe : $\text{Li} (\text{solvant})_n^+ [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$

Le complexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ est considéré comme l'espèce active dans les réactions de carbonylation utilisant un système catalytique à base de rhodium et promoteur iodé. MOSER a notamment mis cette espèce en évidence, lors de la carbonylation du méthanol en acide acétique, par l'utilisation d'un autoclave traversé par une cellule reliée à un infra-rouge à transformé de Fourier permettant de tracer des spectres à haute température et haute pression [6].

La nature du contre-anion demeure néanmoins obscure.

A partir de ces considérations, il était intéressant d'effectuer un test catalytique à base de formiate deutérié : $\text{D-CO}_2\text{CH}_3$, afin d'observer les échanges potentiels entre l'hydrogène du formiate et la NMP.

Le spectre du deutérium relatif à cette manipulation est le suivant :



Spectre IV-3 : RMN ^2H RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE DCO_2CH_3

Sur ce spectre n'apparaissent que les signaux correspondant à la présence d'acétaldéhyde deutérié (CH_3CDO et CH_2DCHO). Un agrandissement de ce dernier ne montre aucune marque sur le solvant. Ce résultat confirmé par la spectrométrie de masse, nous laisse à penser que les échanges entre l'hydrogène du formiate et la NMP sont très faibles sinon inexistantes.

L'étude par spectrométrie de masse (Tableau IV-5) du pourcentage d'acétate de méthyle marqué donne les résultats suivants :

Tableau IV-5 : RAPPORT ISOTOPIQUE DE L'ACETATE DE METHYLE RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE $\text{D-CO}_2\text{CH}_3$.

Isotopes (masse en g)	Acétate de méthyle deutérié (% molaire)
74	95,2
75	4,6
76	0,2

Ces différentes études ont montré que les échanges entre le substrat et le solvant étaient infimes. Par contre, la récupération en fin de manipulation d'un sel d'ammonium quaternaire, semble indiquer qu'une petite partie du solvant se dégrade, intervenant directement sur la réaction d'halolyse, par un contrôle de la concentration en iodure de méthyle en solution.

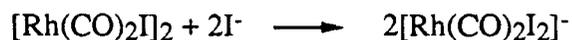
A. 2. Schéma mécanistique :

Partant des résultats précédents, deux mécanismes, qui ne diffèrent que par la nature de l'activation du formiate de méthyle, sont possibles :

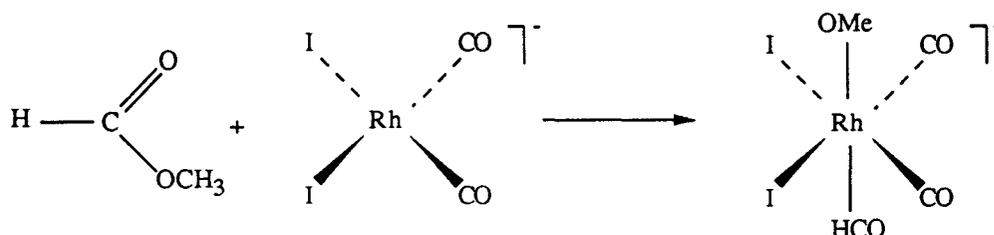
A. 2. 1. Activation de la liaison C-O du formiate :

Un halogénure de rhodium III, sous pression de monoxyde de carbone et en présence d'un iodure ionique, engendre selon la littérature le dimère $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ [8].

En présence d'un excès d'iodure, ce dernier est connu pour donner l'espèce catalytique $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ [9] :

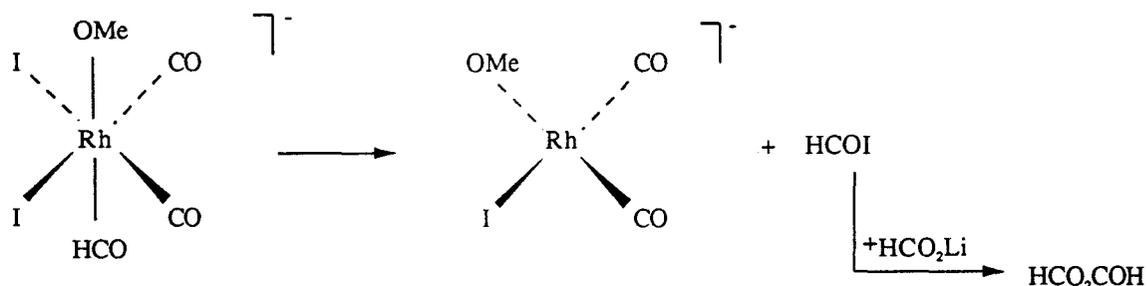


- Le formiate de méthyle, par coupure de sa liaison C-O, réagit sur le métal pour former un complexe méthoxy :

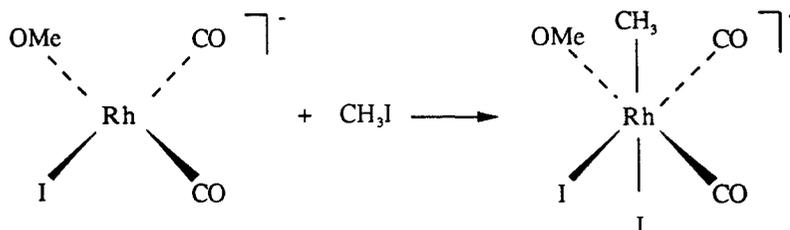


Cette coupure C-O, a notamment été mise en évidence par H. Alper [10], qui dans des conditions similaires, définit le formiate de méthyle comme un agent favorable à un transfert de groupement méthoxy.

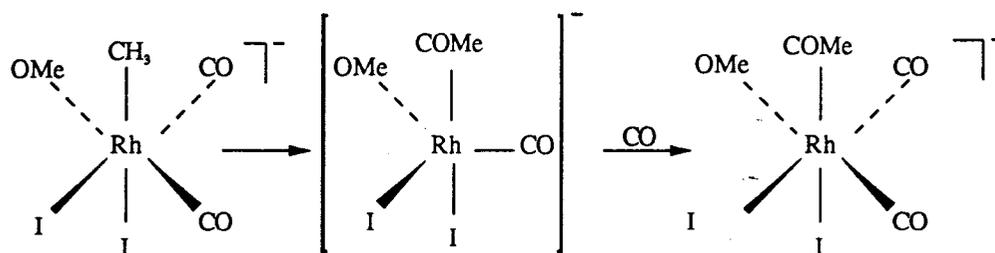
- L'iodure de formyle, obtenu par élimination réductrice, réagit sur le formiate de lithium issu de la réaction d'halolyse, pour générer l'anhydride formique.



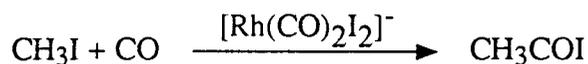
- L'étape suivante consiste en l'addition oxydante de l'iodure de méthyle, entraînant ainsi la formation d'une liaison σ métal-alkyle :



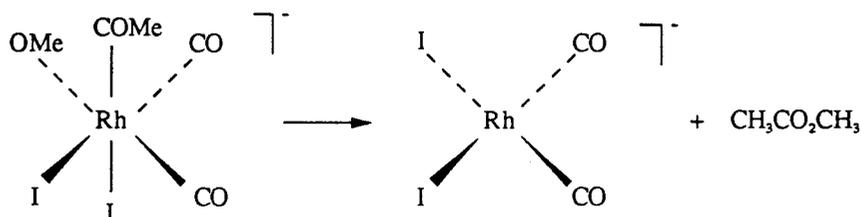
Puis après migration du groupement alkyle ou insertion d'un motif carbonyle, nous obtenons le complexe suivant :



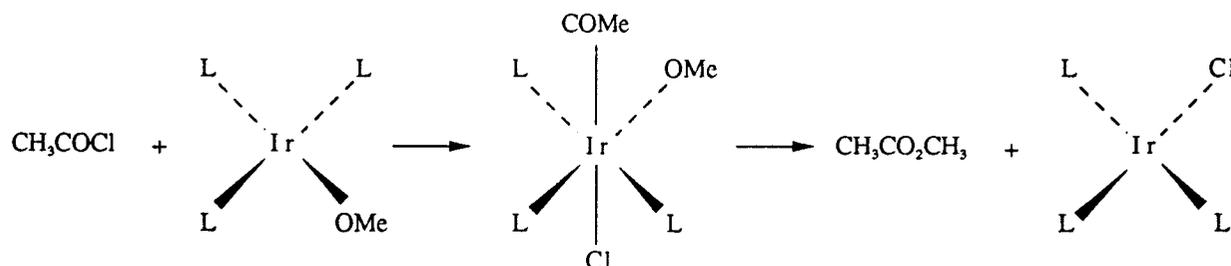
Le rhodium est en effet connu comme étant le catalyseur par excellence de la carbonylation de l'iodure de méthyle en iodure d'acétyle.



- L'acétate de méthyle est ensuite obtenu, par élimination réductrice.

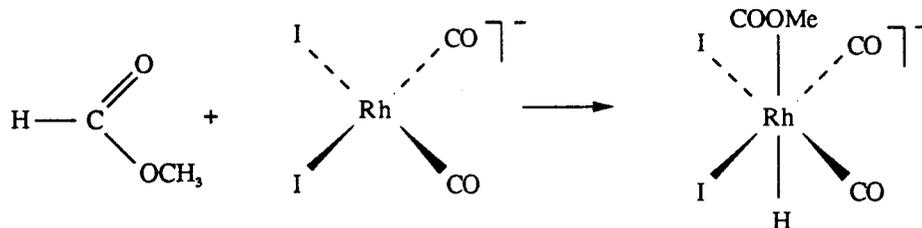


Un tel mécanisme est en accord avec les travaux de J. Atwood [11] qui montre que l'addition d'un chlorure d'acétyle sur un complexe alkoxyiridium conduit sélectivement à l'acétate de méthyle :

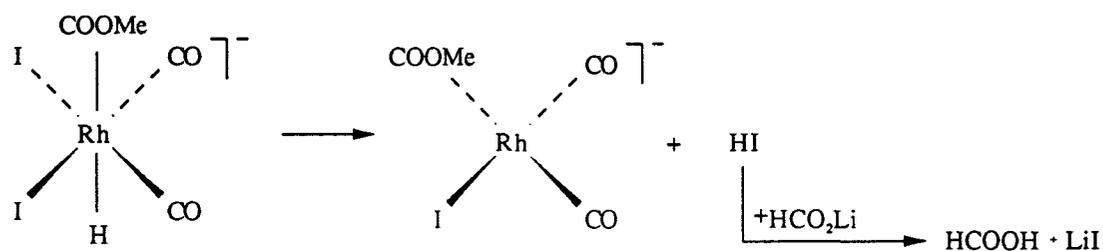


A. 2. 2. Mécanisme 2 : Activation de la liaison C-H du formiate :

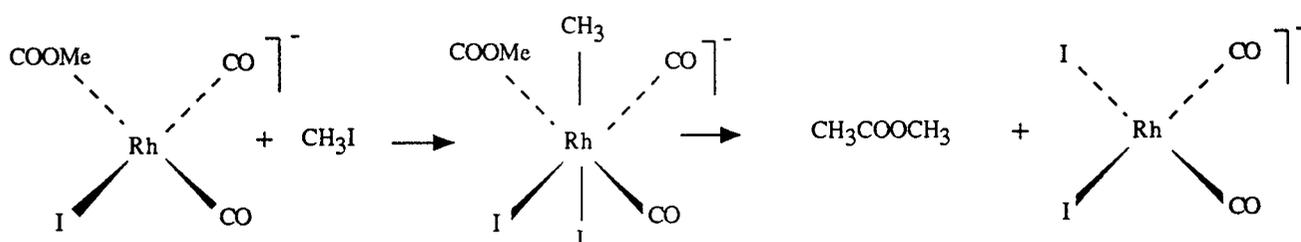
Dans ce cas la coupure de la liaison C-H du formiate, conduit à un complexe carbométhoxy :



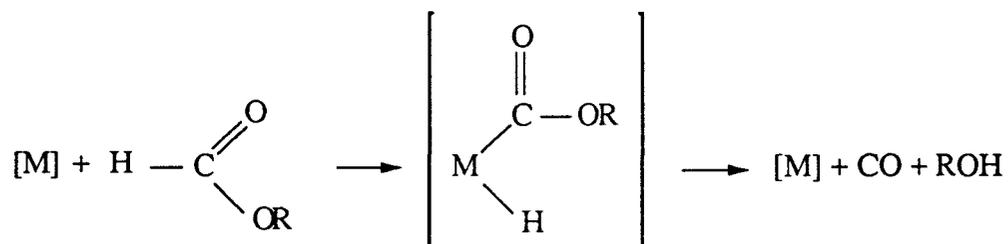
- L'acide iodhydrique qui se forme ensuite, réagit avec le formiate de lithium pour donner l'acide formique :



- L'acétate de méthyle est ensuite obtenu, par addition oxydante de l'iodure de méthyle :

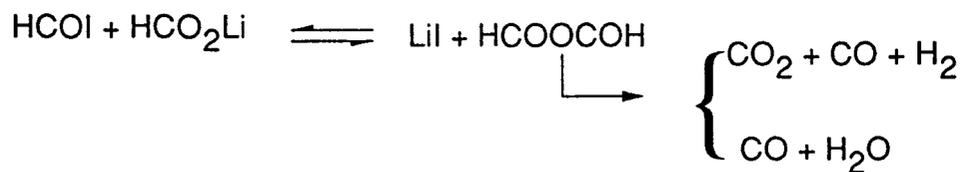
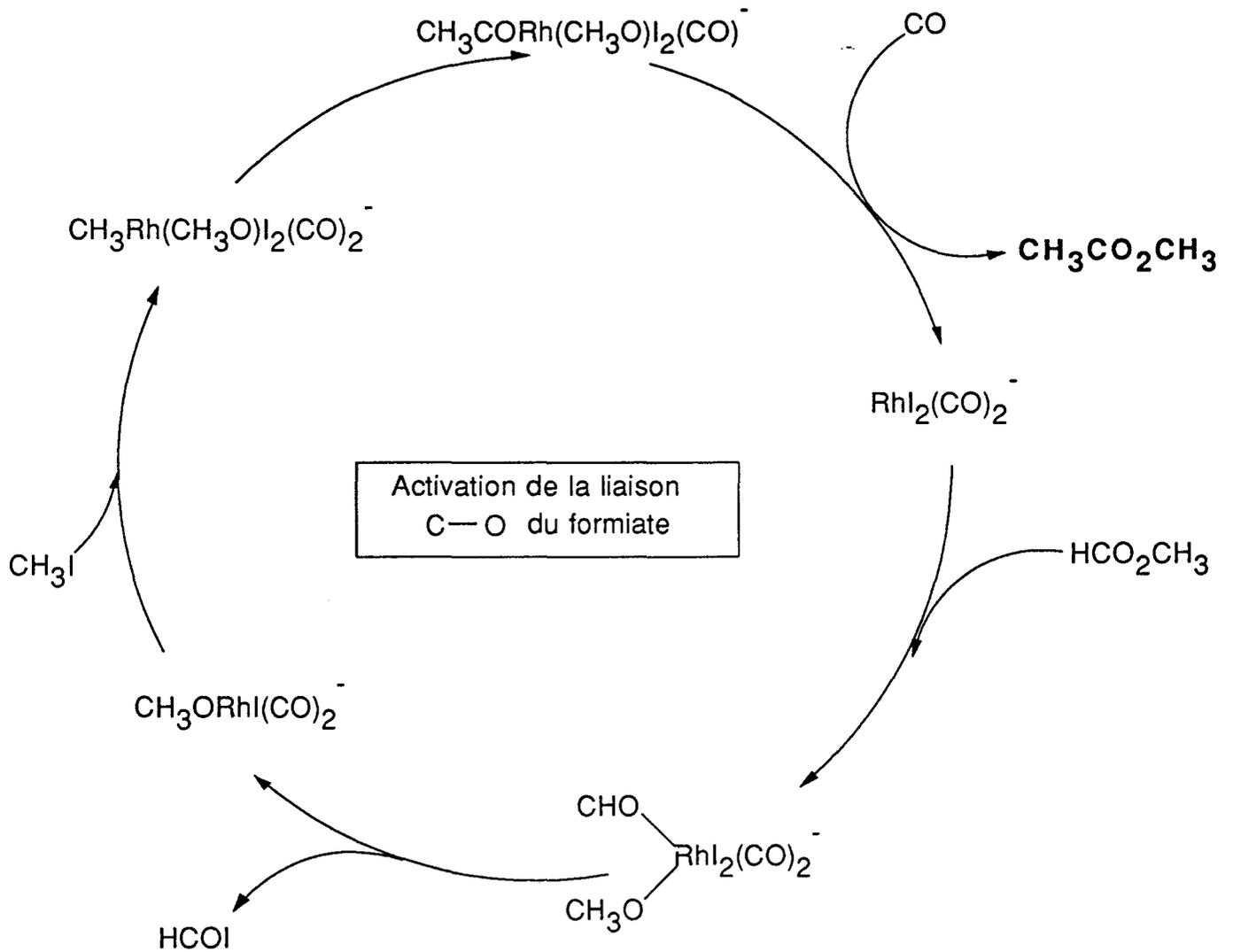
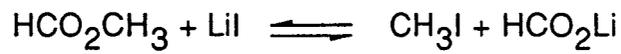


Une telle activation (C-H) du formiate de méthyle, a été décrite dans la littérature [12]. Mais les auteurs montrent, qu'en pareilles circonstances, le complexe carbométhoxy formé, subit une désinsertion du groupement carbonyle, suivie de l'élimination réductrice de l'alcool :

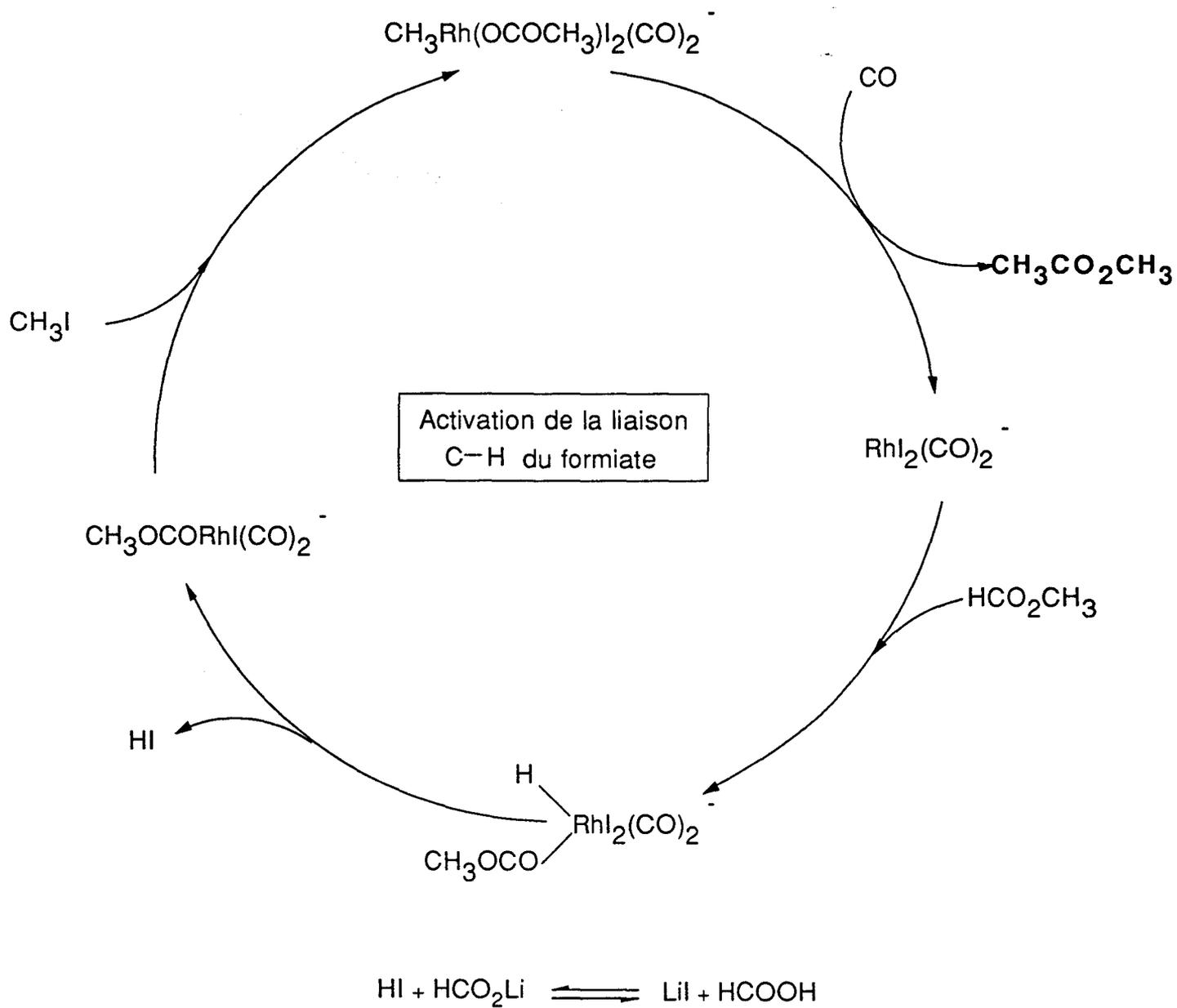


Ces deux mécanismes sont résumés dans les schémas qui suivent :

MECANISME 1:



MECANISME 2:

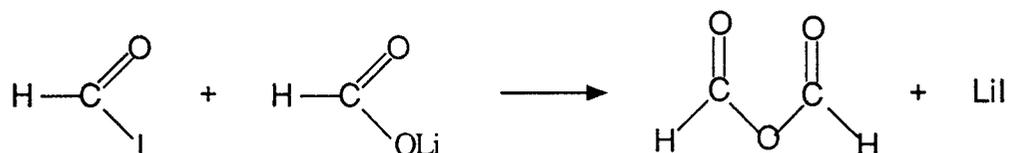


A. 3. Détermination du mode d'activation du formiate de méthyle :

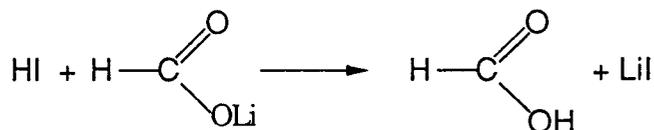
A. 3. 1. Coproduit :

Une différence fondamentale entre ces 2 mécanismes réside dans la nature du coproduit obtenu :

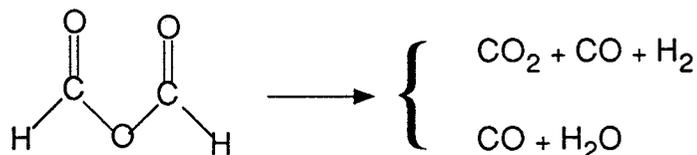
-L'iodure de formyle (H-COI) dans le mécanisme 1, qui réagit sur le formiate de lithium pour donner l'anhydride formique :



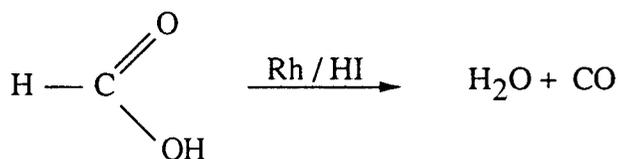
- L'acide iodhydrique (HI) dans le mécanisme 2, qui réagit sur le formiate de lithium pour donner l'acide formique :



Dans nos conditions expérimentales (195°C), l'anhydride formique, stable à basse température (-10°C) [13], se décompose vraisemblablement très rapidement en CO, CO₂, H₂O et H₂.

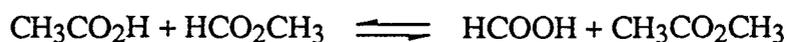


En ce qui concerne l'acide formique, il est connu qu'un système catalytique à base de rhodium, associé à l'acide iodhydrique [14], induit sa décomposition :



Nous avons cependant vérifié par l'injection d'une petite quantité d'acide formique, en cours de manipulation, que ce produit est en majeure partie stable dans nos conditions opératoires. De même une manipulation classique de synthèse d'acétate de méthyle, à laquelle est ajouté dès le départ de l'acide formique, montre encore la relativement grande stabilité de ce produit dans notre système.

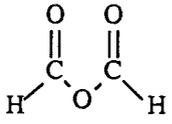
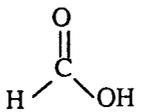
Enfin, lorsque l'on se place dans des conditions favorables à la synthèse d'acide acétique, l'acide formique formé par transestérification apparaît clairement en chromatographie :



De ces différentes observations, nous concluons à la stabilité de l'acide formique, dans notre système, ce qui semble condamner le mécanisme 2 qui conduirait à sa formation.

Le tableau IV-6 résume ces différentes observations :

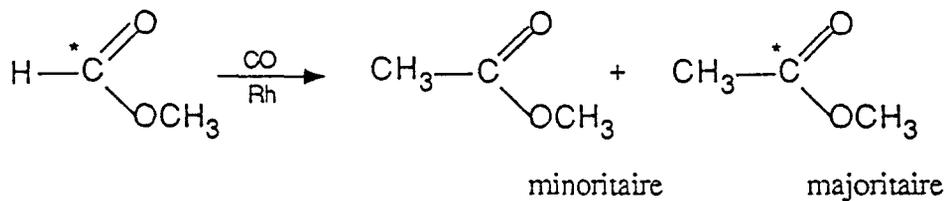
Tableau IV-6 : STABILITE DES COPRODUITS POTENTIELS DANS NOS CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Produit	Stabilité	Produit de décomposition
 anhydride formique	instable	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \end{array} \right.$
 acide formique	stable	/

A. 3. 2. Utilisation de formiate de méthyle marqué au ^{13}C : $\text{H}-^{13}\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

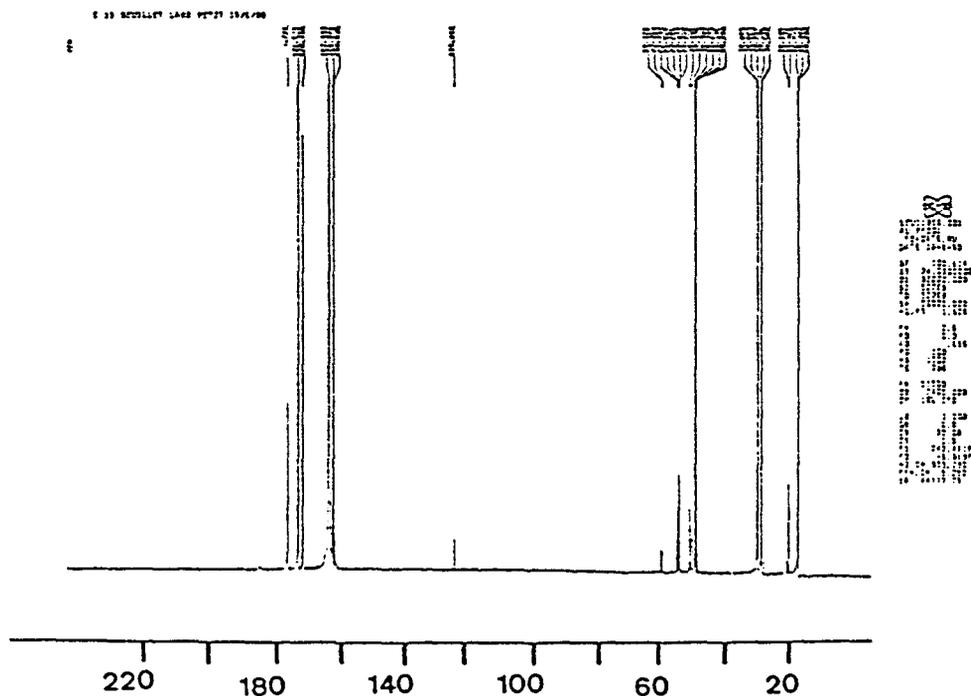
L'utilisation de formiate de méthyle marqué au ^{13}C permet d'apporter des éléments de réponse nouveaux en faveur d'un des mécanismes :

- Si l'on se réfère au mécanisme 2 (qui suggère une activation de la liaison C-H du formiate), l'utilisation de formiate de méthyle totalement marqué au ^{13}C , sur le carbone du groupement formyle doit induire la formation d'acétate de méthyle marqué sur le groupement carbonyle :



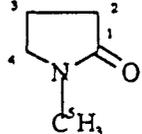
Nous avons donc effectué une manipulation, en partant de formiate marqué à $\approx 50\%$ en ^{13}C (voir tableau IV-9).

Le spectre RMN carbone 13 de la solution obtenu est le suivant :



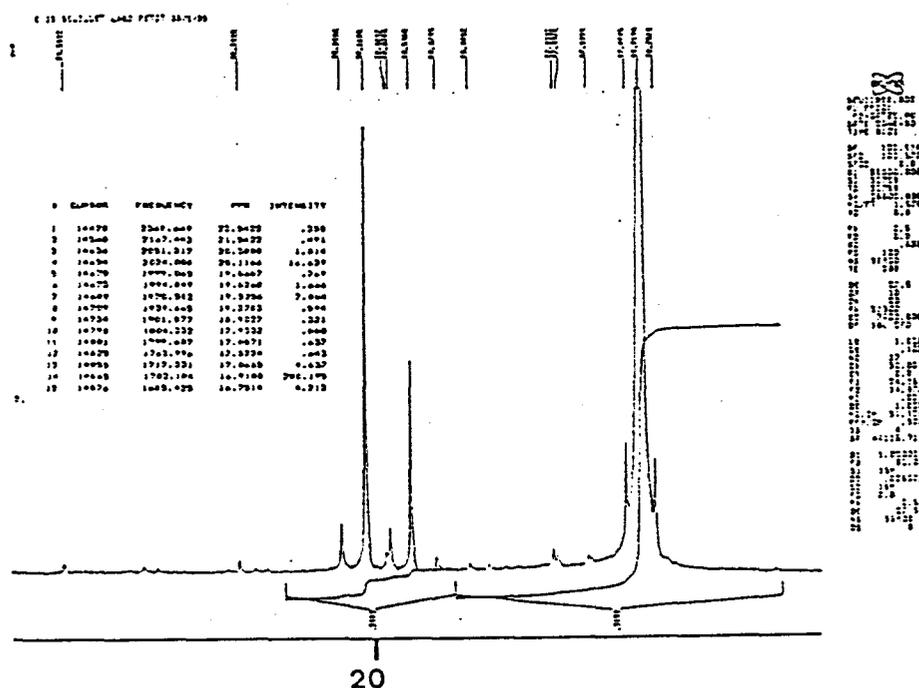
Spectre IV-4 : RMN ^{13}C RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{CH}_3$

Tableau IV-7 : DEPLACEMENT CHIMIQUE (PPM) EN RMN DU ^{13}C

COMPOSES	SC ¹	SC ²	SC ³	SC ⁴	SC ⁵
$\text{HC}^1\text{OOC}^2\text{H}_3$	161	49,7	---	---	---
HC^1OOH	162,4	---	---	---	---
$\text{C}^1\text{H}_3\text{C}^2\text{OOC}^3\text{H}$	20,1	170,2	50,6	---	---
$\text{CH}^1_3\text{C}^2\text{OOH}$	19,6	174,8	---	---	---
	171,9	29,9	16,9	48,8	28

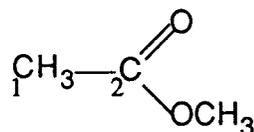
Pour quantifier le pourcentage d'acétate de méthyle marqué, nous disposons de deux méthodes : Utilisation de la RMN ^{13}C et de la spectrométrie de masse.

En élargissant le spectre précédent dans un domaine allant de 15 à 22 ppm (région dans laquelle sont localisés les signaux des groupements méthyles en α du carbonyle de l'acide acétique, et de l'acétate de méthyle), nous obtenons le spectre suivant :



Spectre IV-5 : RMN ^{13}C (AGRANDISSEMENT) RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{CH}_3$

La molécule d'acétate de méthyle, présente au niveau du groupement méthyle, un signal dédoublé, dû au couplage $^2J_{1-2}$ entre ce dernier et le groupement carbonyle marqué :



Par contre, pour une molécule d'acétate de méthyle, non enrichie en ^{13}C , ce couplage n'existe pas, et le signal sort sous forme d'un singulet.

Ainsi, le rapport des intensités relatives de chacun de ces signaux nous donne le pourcentage d'acétate de méthyle marqué :

Tableau IV-8 : QUANTIFICATION DE L'ACETATE DE METHYLE MARQUE

Intensité du Singulet	Intensité du Doublet	Pourcentage d'acétate marqué	Pourcentage d'acétate non marqué
16,64	3,48	17,3 %	82,7 %

Ce résultat, lié à la précision de l'intégration, peut être confirmé par l'utilisation de la spectrométrie de masse (Tableau IV-9) :

Tableau IV-9 : VALEURS DES ISOTOPES DE L'ACETATE DE METHYLE RESULTANT DE L'HOMOLOGATION DE FORMIATE MARQUE à 50 % EN ^{13}C .

COMPOSES	ISOTOPES (masse en g)	RAPPORT D'ABONDANCE ISOTOPIQUE	
		COMPOSE ISSU DE LA REACTION	COMPOSE NATUREL
Formiate de méthyle	60	54,9	97,2
	61	43,6	2,3
	62	1,5	0,4
Acétate de méthyle	74	79,9	96,1
	75	19,2	3,4
	76	0,9	0,4

Cette étude nous apprend qu'environ un tiers de l'acétate de méthyle formé est marqué au ^{13}C . Nous pouvons donc conclure que le motif $\text{C}=\text{O}$, s'insérant dans la liaison métal-alkyle, vient pour les 2/3 du monoxyde de carbone dissous en solution et pour 1/3 de la dégradation de l'anhydride formique.

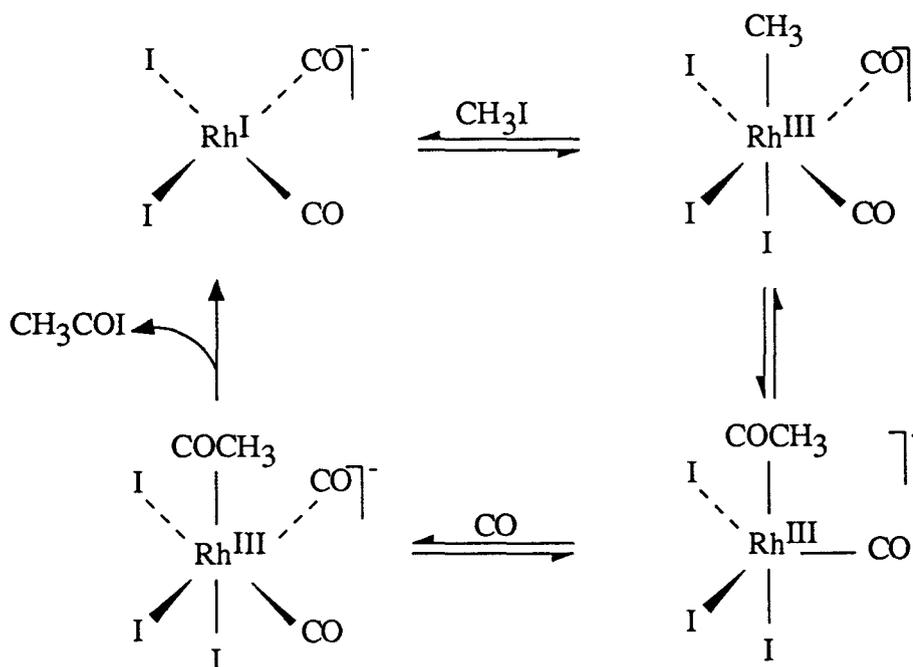
Ces résultats associés à ceux relatifs à la stabilité de l'acide formique en solution, vont dans le sens d'une activation de la liaison $\text{C}-\text{O}$ du formiate de méthyle. Pour ces raisons, nous préconisons le mécanisme 1 comme schéma réactionnel de l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle.

IV. B. ISOMERISATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACIDE ACETIQUE

Lorsque la concentration en iode augmente dans notre système, la réaction s'oriente vers la production sélective d'acide acétique.

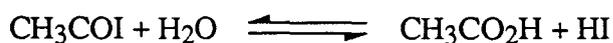
L'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique est une réaction qui a été longuement étudiée (voir p.14).

Le mécanisme décrit dans la littérature [16], passe dans un premier temps par la synthèse de l'iodure d'acétyl qui se forme dans notre milieu lorsque la teneur en iode de méthyle est importante :

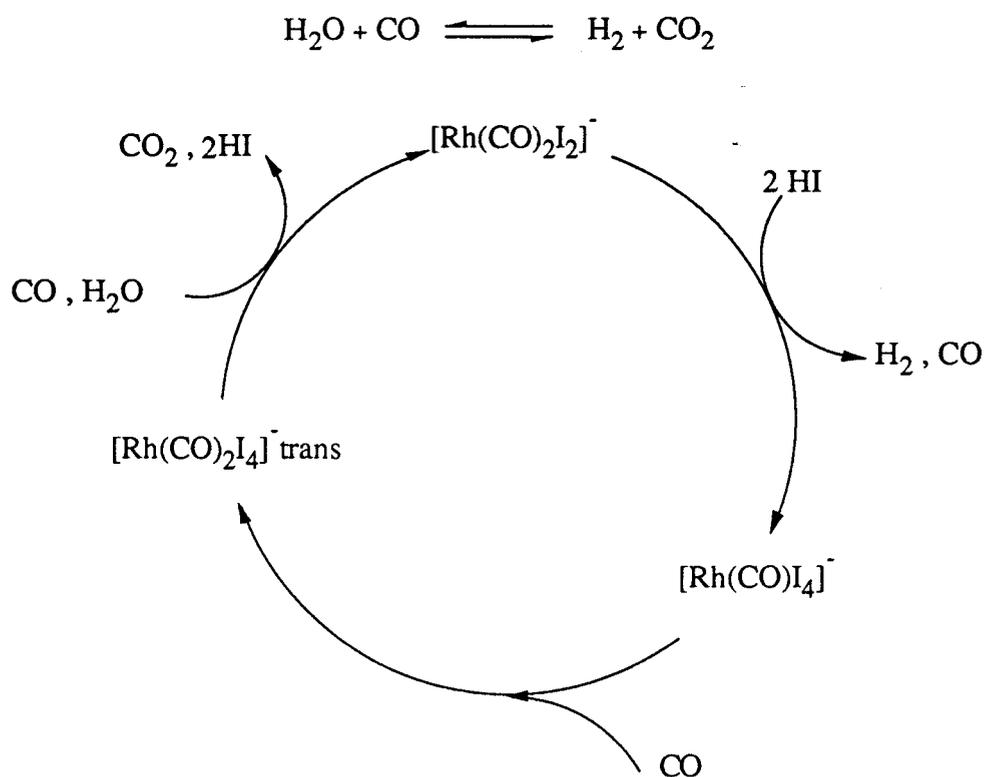


L'iodure d'acétyl peut ensuite conduire à l'acide acétique, par réaction :

- avec l'eau présente dans le milieu :

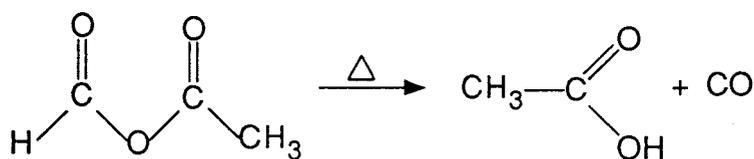
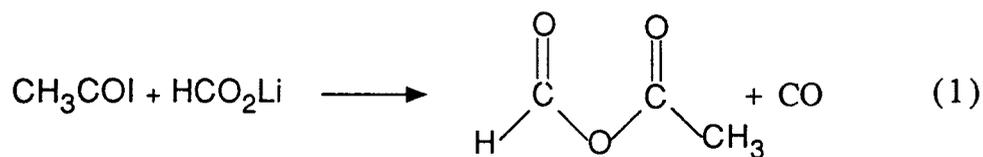


En effet un tel système catalytique favorise la réaction du gaz à l'eau, étudiée en détail par Eisenberg [17].



La quantité d'eau présente en solution, n'est toutefois jamais très importante, quelques soient les conditions opératoires.

L'iodure d'acétyle peut aussi réagir directement avec le formiate de lithium pour donner l'anhydride mixte (1) qui se décompose à chaud en monoxyde de carbone et acide acétique [17] :



Cette réaction, connue pour être fortement favorisée par l'emploi de solvant de type amine [18], a été récemment proposée par R. Wegman [2], comme étant la dernière étape de l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

IV. C. CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE DE METHYLE EN ACETALDEHYDE.

En 1985, les travaux entrepris par D. Vanhoye ont permis de découvrir une nouvelle voie d'accès à l'acétaldéhyde, par carbonylation réductrice du formiate de méthyle :



Cette synthèse, rendue sélective par les travaux de S. Melloul [19], s'opère à l'aide d'un système catalytique identique à celui de l'acétate de méthyle, à deux exceptions près : la concentration en iodure, approximativement 10 fois moins importante et une pression en monoxyde de carbone de 80 bar.

L'étude mécanistique, rapportée par ce dernier, a permis de mettre en évidence :

- La labilité de l'hydrogène du formiate :

Tableau IV-10 : VALEURS DES ISOTOPES DE L'ACÉTALDEHYDE RESULTANT DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE DE DCOOCH₃.



ISOTOPES (masse en g)	Acétaldéhyde deutérié (% molaire)	Acétaldéhyde naturel (% molaire)
44	28,5	97
45	38,7	2,7
46	24,6	0,25
47	8,6	0

- La migration privilégiée du carbone marqué du formiate de méthyle sur le dioxyde de carbone :

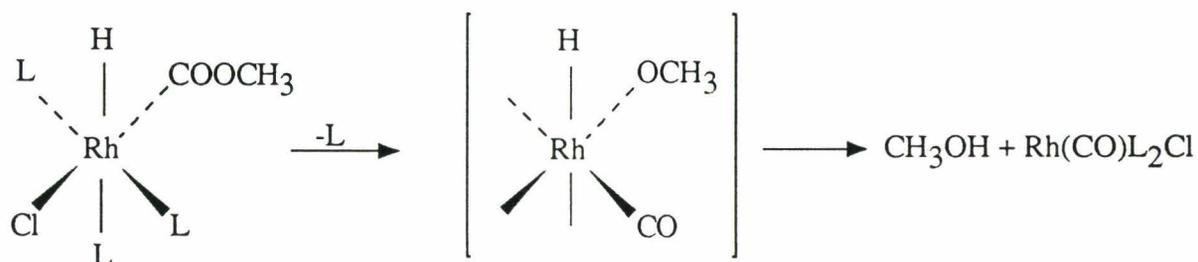


Tableau IV-11: TAUX D'ENRICHISSEMENT DES PRODUITS EN ¹³C IDENTIFIE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

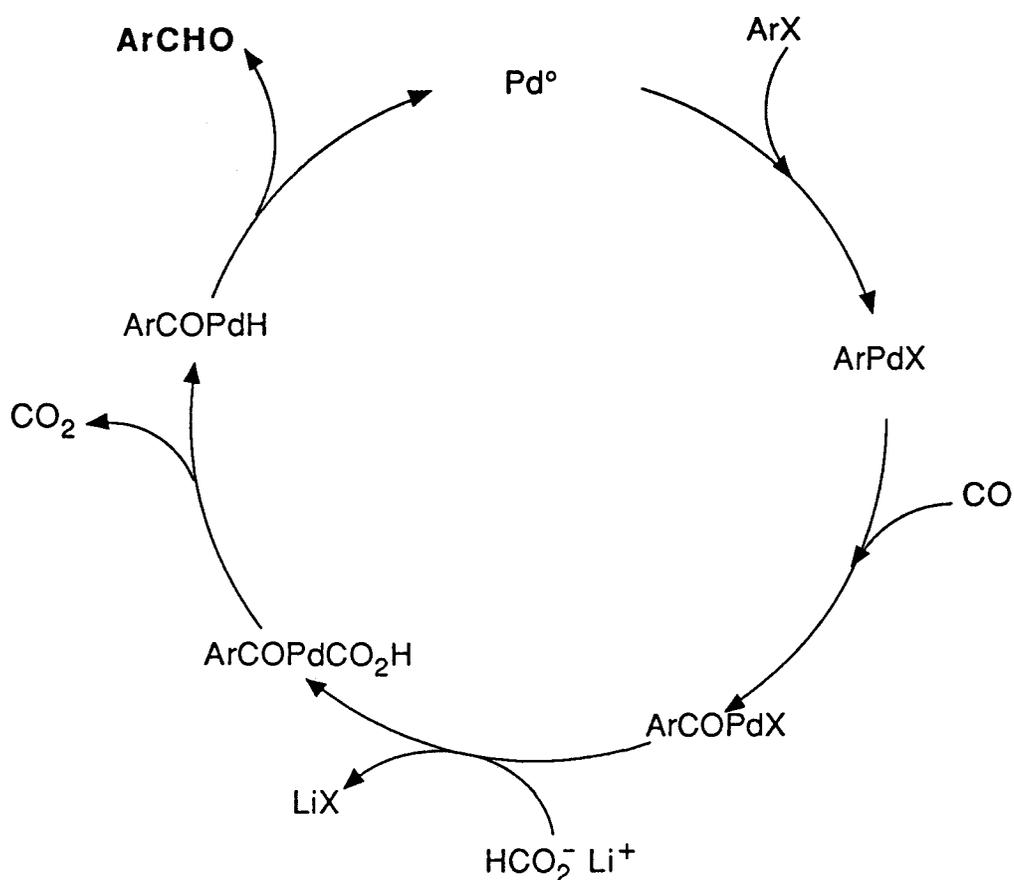
COMPOSES	MANIPULATION ETALON (%)	MANIPULATION MARQUEE (%)
CH ₃ CHO	3,1	3,3
HCO ₂ CH ₃	3,2	91,3
CO ₂	1,1	75,3

S'il semble probable que le mécanisme de cette synthèse sélective passe par la formation d'un hydrure de rhodium, il paraît peu vraisemblable que ce dernier, se forme suite à l'activation de la liaison C-H du formiate.

En effet, comme le montre D. Milstein [20], un complexe carbométhoxy est très favorable à la production de méthanol :

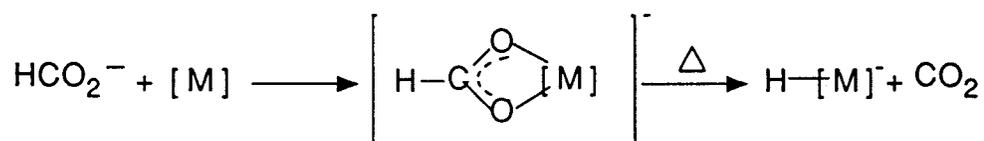


De plus, la nécessité d'effectuer cette carbonylation en présence d'un iodure ionique ou d'un précurseur de l'iodure ionique (iodure covalent associé à une phosphine) semble désigner le sel du formiate comme intermédiaire de la réaction. Dans ce contexte, des publications récentes ont décrit la synthèse sélective de benzaldéhyde à partir de sel de formiate, catalysée au palladium [21], suivant le schéma réactionnel :



Les propriétés particulières du formiate de lithium comme précurseur d'hydrure sont connues. Elles ont été étudiées en détail par W.R. Roper et al.[22].

Le formiate de lithium réagit sur le métal par l'intermédiaire de ses électrons π délocalisés, et se comporte comme un ligand bidentate.



Partant de ces considérations, il était intéressant d'étudier le comportement d'un sel de formiate vis à vis du rhodium, dans des conditions stoechiométriques en fonction de la teneur en iodure dans le milieu (Tableau IV-12) :

Tableau IV-12 : INFLUENCE DU TAUX D'IODURE SUR LA DECARBOXYLATION D'UN SEL DE FORMIATE

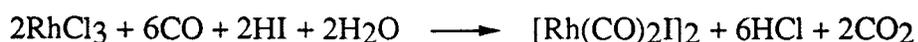
LiI (mmol)	LiI/Rh	temps (h)	phase gazeuse	
			% CO	% CO ₂
12	96	2	99,4	0,6
0,34	2,8	2	97,6	2,4

<p>Conditions opératoires :</p> <p>NMP = 4 mL ; HCOONa = 0,5 mmol ;</p> <p>RhCl₃.3H₂O = 0,125 mmol ; P_{co} = 10 bar ; T = 170°C</p>
--

Ces résultats montrent qu'un rapport LiI/Rh élevé n'est pas favorable à une décarboxylation du sel de formiate. Au contraire si ce rapport est voisin de celui conduisant à la synthèse d'acétaldéhyde (LiI/Rh ~3), une décarboxylation notable du formiate de lithium se produit.

Il est possible d'expliquer ces résultats de la façon suivante :

- Un système composé de rhodium, d'iodure et de monoxyde de carbone, engendre selon la littérature [10], le dimère : [Rh(CO)₂I]₂



Ce complexe, en présence de monoxyde de carbone, réagit pour donner une entité catalytique permettant de rendre possible une substitution nucléophile :



- Le même système, mis en présence d'un excès d'iodure, favorise la formation de l'ion [Rh(CO)₂I₂]⁻ [8].



Cet ion, étant défavorable à la formation d'un hydrure à partir de sel de formiate, par substitution nucléophile, on n'observe pas de décarboxylation.

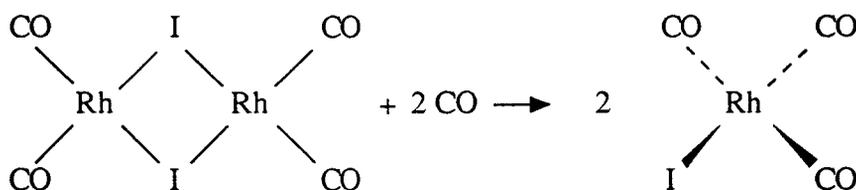
L'introduction à chaud, d'iodure de méthyle, dans un milieu contenant du rhodium et du formiate de sodium en quantité stoechiométrique, sous pression de monoxyde de carbone, conduit très rapidement à la formation d'acétaldéhyde, mais aussi au formiate de méthyle. La présence de ce dernier, nous empêche de conclure si ce composé réagit en tant que tel, ou sous forme de sel.

L'analyse, par RMN, n'a malheureusement jamais permis de mettre en évidence l'hydrure de rhodium précité.

* Schéma Mécanistique :

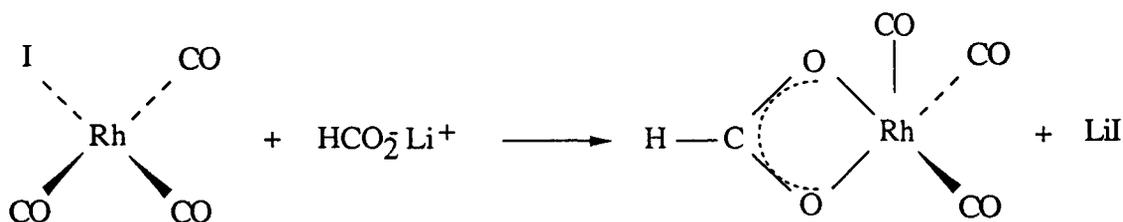
S'appuyant sur les références bibliographique et les remarques expérimentales, il est possible de dégager un mécanisme :

- Synthèse de l'entité catalytique :

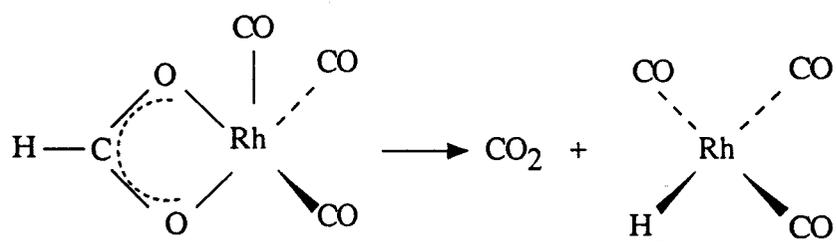


On peut alors supposer la formation de la liaison hydrogène-métal selon les étapes développées ci-dessous.

- Substitution nucléophile :

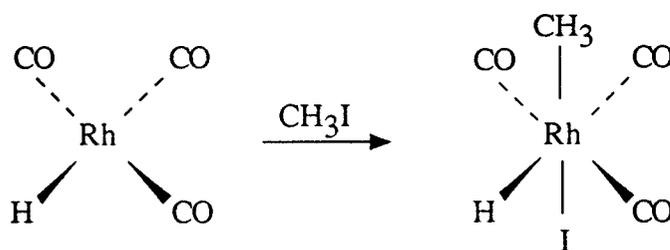


- Décarboxylation :

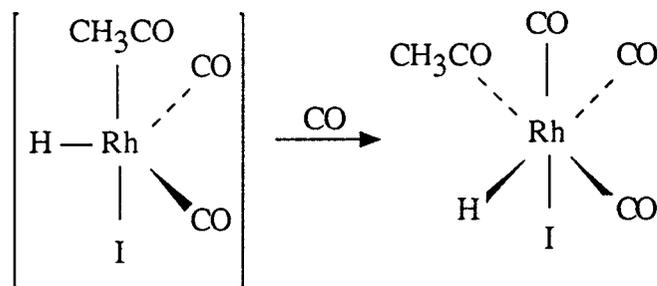


On obtient ensuite l'acétaldéhyde par :

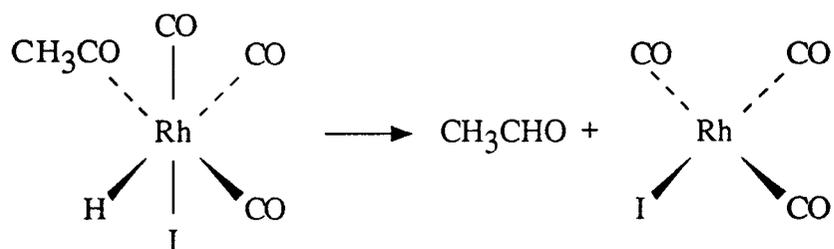
- Addition oxydante de l'entité réactive : CH_3I



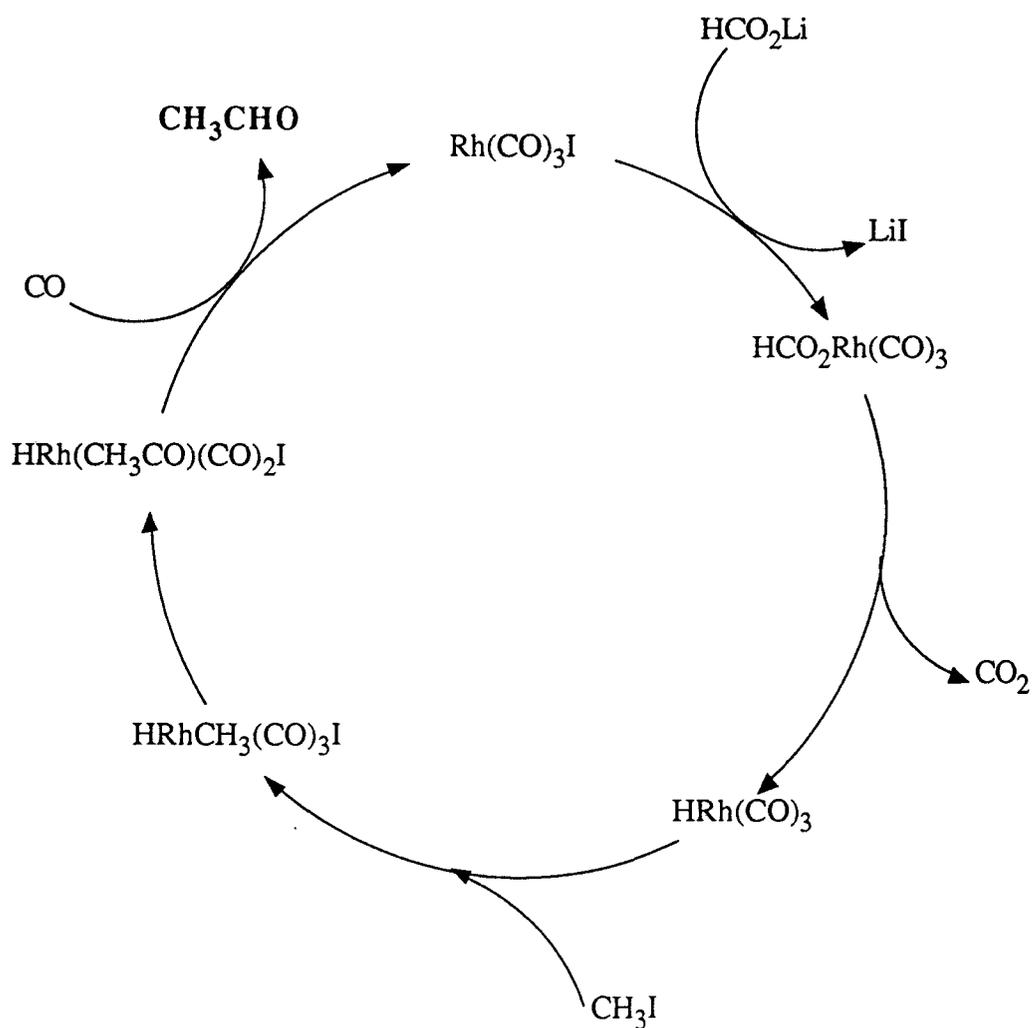
- Migration du groupement alkyle, suivi d'une carbonylation :



- Puis élimination réductrice de l'acétaldéhyde :

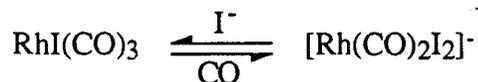


Toutes ces étapes sont exposées dans le cycle catalytique suivant :



CONCLUSION

L'influence du taux d'iodure sur la versatilité du formiate de méthyle peut s'expliquer par l'équilibre :



- Pour une concentration en iodure constante, l'augmentation de la pression en monoxyde de carbone favorise la formation de $\text{RhI}(\text{CO})_3$. Le sel de formiate, formé par halolyse, peut alors réagir sur l'espèce catalytique par substitution nucléophile, pour conduire à l'acétaldéhyde.

- Pour une pression en monoxyde de carbone constante, l'augmentation du taux d'iodure favorise la formation de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Le formiate de méthyle réagit alors sur cette espèce par activation de sa liaison C-O, conduisant ainsi à l'acétate de méthyle.

- Pour un taux d'iodure très important, c'est l'iodure de méthyle en excès qui réagit préférentiellement sur l'espèce active $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, favorisant ainsi la formation d'acide acétique.

Les frontières entre l'acétaldéhyde et l'acétate de méthyle d'une part, l'acétate de méthyle et l'acide acétique d'autre part, sont étroites. L'utilisation de la N-méthylpyrrolidinone comme solvant, permet de réguler la réaction d'halolyse, donc d'élargir ces frontières, contribuant ainsi à une meilleure sélectivité pour le produit désiré.

Ces mécanismes, qui s'appuient sur des faits expérimentaux, demandent néanmoins confirmation. Celle-ci pourrait être notamment fournie par la caractérisation des espèces catalytiques, au moyen d'une étude infra rouge haute température, haute pression.

Références Bibliographiques du Chapitre IV

- [1] Monsanto FR 1 573 130, (1967) ; FR 2 022 110, (1968)
D. Forster et T. C. Singleton ; J. Mol. Catal., 17 (2-3), 299-314, (1982)
- [2] D. J. Schreck, D. Busby, R. Wegman ; J. Mol. Catal., 47, 117-121, (1988)
- [3] D. J. Drury ; Aspects Homog. Catal., 5, 197, (1984)
- [4] G. Jenner, M. Nahmed, H. Leismann ; J. Org. Chem., 387, 315-321, (1990)
- [5] G. Wilkinson, J. R. Blackborow, R. J. Darooa ; Coordination Chemistry Reviews., 43, 17-38, (1982)
- [6] W. R. Moser, J. Cnossen, W. Wang ; J. Catal., 95, 21-32, (1985)
- [7] P. M. Maitlis, A. Fulford ; J. Org. Chem., 366, C20-C22, (1989)
- [8] D. Forster ; J. Am. Chem. Soc., 97(4), 951-952, (1975)
- [9] H. Alper, N. Hamel, D. Smith, B. Woell ; Tetrahedron Lett., 26(19), 2273-2274, (1985)
- [10] H. Alper, C. Buchan, N. Hamel, B. Woell ; J. Chem. Soc., Chem. Comm., 167, (1986)
- [11] J. Atwood, A. Bernard ; Organometallics, 6, 1133-1134, (1987)
- [12] C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobi ; J. Org. Chem., 348, 9-11, (1988)
- [13] D. De Leeuw, R. Mooyman, A. De Lange ; Chem. Phys. Lett., 63 (1), 57-60, (1979)
- [14] R. L. Pruett, R. T. Kacmarcik ; Organometallics, 1 (12), 1693-1699, (1982)
R. S. Coffey ; J. Chem. Soc., Chem. comm., 923, (1967)
- [15] I. Muramutsu, M. Murakami, T. Yoneda, A. Hagitani ; J. Org. Chem., 38(2), 244-246, (1965)
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson ; Advanced Inorganic Chemistry, (5eme édition), (1988)
- [17] R. Eisenberg, E. Backer, D. E. Hendriksen ; J. Am. Chem. Soc., 102(3), 1020, (1980)
D. Forster, T. W. Dekleva ; March 63(3), 204 (1986)
- [18] P. Strazzolini, A. G. Guimanini, S. Caucy ; Tetrahedron., 46(4), 1081-1118, (1990)
- [19] S. Melloul, These Lille, (1989)
- [20] D. Milstein ; J. Am. Chem. Soc., 108, 3526-3527, (1986)
- [21] O. Buchman, I. Pri-Bar ; J. Org. chem., 53(3), 624-626, (1988)
- [22] W. R. Roper, L. J. Wright ; J. Org. Chem., 234, C5-C8, (1982)
W. R. Roper, P. J. Brothers ; J. Org. Chem. 258, 73-79, (1983).

CHAPITRE V

SYNTHESE DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE A PARTIR DU FORMIATE DE METHYLE

Les travaux exposés précédemment, associés à ceux déjà réalisés dans le laboratoire, nous ont permis de mettre en évidence et de cerner les domaines de prédominance des réactions conduisant à l'acétaldéhyde, à l'acétate de méthyle et à l'acide acétique, obtenus à partir d'un même composé : le formiate de méthyle.

Ces produits présentent, d'un point de vue industriel, un intérêt considérable, dans la mesure où ils peuvent être utilisés soit en tant que solvant, soit comme précurseurs dans de nouvelles synthèses, notamment celles:

- de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle,

- du butanal par aldolisation de l'acétaldéhyde.

A ce titre, ces composés peuvent être considérés comme de grands intermédiaires.

Si le butanal peut être obtenu directement à partir de formiate de méthyle, lorsque l'on se place dans des conditions favorables à la carbonylation réductrice en acétaldéhyde, la présence d'anhydride acétique n'a jamais pu être détectée, quel que soient les conditions opératoires.

Dans ce cinquième chapitre, nous avons essayé, dans un premier temps, de comprendre les raisons d'une telle absence, puis nous avons modifié le système catalytique en conséquence, afin d'obtenir directement l'anhydride acétique à partir du formiate de méthyle.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons évoqué le rôle du formiate de méthyle, lors de la synthèse du butanal.

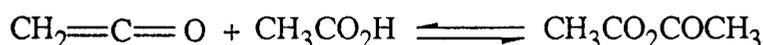
A. ANHYDRIDE ACETIQUE

L'anhydride acétique est un intermédiaire très important de la chimie organique, dont une des principales utilisations est la fabrication de l'acétate de cellulose. Ce composé peut être obtenu selon 3 procédés industriels :

- oxydation de l'acétaldéhyde:



- déshydratation de l'acide acétique via le cétène:



- carbonylation de l'acétate de méthyle :



Cette dernière voie de synthèse est très intéressante dans la mesure où les systèmes catalytiques utilisés présentent une grande similitude avec nos propres systèmes, qui nous ont permis de rendre sélective l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle.

Il était donc permis de penser que l'anhydride acétique puisse, dans certaines conditions, être synthétisé directement à partir du formiate de méthyle.

Pour mener à bien cette étude, notre démarche a été la suivante :

- Dans un premier temps, nous avons rappelé les systèmes catalytiques décrits dans la littérature pour la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique.

- Cette réaction a ensuite été étudiée dans les conditions opératoires permettant la synthèse sélective de l'acétate de méthyle (domaine de pression et de température, solvant...).

- Dans une troisième partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la réaction précédente, consécutive à l'ajout du formiate de méthyle.

- Enfin, après avoir tiré un certain nombre de conclusions, nous avons tenté de synthétiser directement l'anhydride acétique à partir du formiate de méthyle.

A. 1. Etude bibliographique

Les premiers brevets relatifs à la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique font état dès 1951, d'une réaction effectuée en phase liquide, sous haute pression, avec des catalyseurs à base de cobalt [1], de nickel [2] ou de fer [3]. Les résultats obtenus sont médiocres et la sévérité des conditions opératoires ôte tout intérêt industriel.

Suite au procédé Monsanto, cette réaction a été simultanément étudiée au Japon [4], aux Etats Unis [5], et en Allemagne [6] avec des catalyseurs à base de rhodium qui se sont révélés particulièrement actifs. Un procédé "rhodium" est aujourd'hui industrialisé par Eastman-Kodak [7] aux Etats-Unis (240 000 T/an).

L'annonce en 1975, par la Société Halcon, d'une réaction effectuée sous basse pression avec un catalyseur à base de Nickel [8] a par ailleurs ravivé l'intérêt des industriels pour ce métal.

Récemment, le cobalt a fait l'objet d'études approfondies par Rhône Poulenc [9]. Des résultats intéressants ont été obtenus, sous haute pression (150 à 250 bar), avec des systèmes cobalt/ruthénium habituellement utilisés en hydrocarbonylation.

A. 1. 1 : Catalyseur à base de rhodium

Le catalyseur, en général sous sa forme trichlorure hydratée, doit toujours être utilisé en association avec un activateur iodé, et un promoteur organique ou minéral.

La présence d'iodure de méthyle (ou d'un précurseur de l'iodure de méthyle : HI, CH₃COI, C₂H₅I) en quantité importante est indispensable.

L'activité catalytique du système Rh/CH₃I peut être considérablement améliorée par l'addition de promoteurs métalliques (Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, groupe du Ti ou Cr) ou de promoteurs organiques (ligands de type amine, phosphine, arsine, sels d'ammonium ou de phosphonium).

Quelques exemples de systèmes catalytiques à base de rhodium sont répertoriés dans le tableau V-1 :

Tableau V-1 : SYSTEMES CATALYTIQUES A BASE DE RHODIUM

Société	Catalyseur	Système catalytique			référence
		Activateur iodé	Promoteur organique	Promoteur minéral	
Ajinomoto	Rh	CH ₃ I	Phosphine	-	4
Schowa Denko	Rh	CH ₃ I	Phosphine	Sel (Li,Na,K,Mg....)	10
Halcon	Rh	CH ₃ I, CH ₃ COI	-	Sel (Li,Mg,Al,Cr....)	5
	Rh	CH ₃ I	Pyridine,Picoline....	Cr(CO) ₆	11
	Rh	CH ₃ I	Arsine	Zr, Hf métallique	12
Hoechst	Rh	CH ₃ I	Phosphine, Amine	-	6
	Rh	CH ₃ I	Sel d'ammonium	-	13
	Rh, Pd	CH ₃ I	Sel de phosphonium	Sel de Zr(+4)	14

Le cycle catalytique (Schéma V-1) décrit par Eastman Kodak [15] est le suivant :

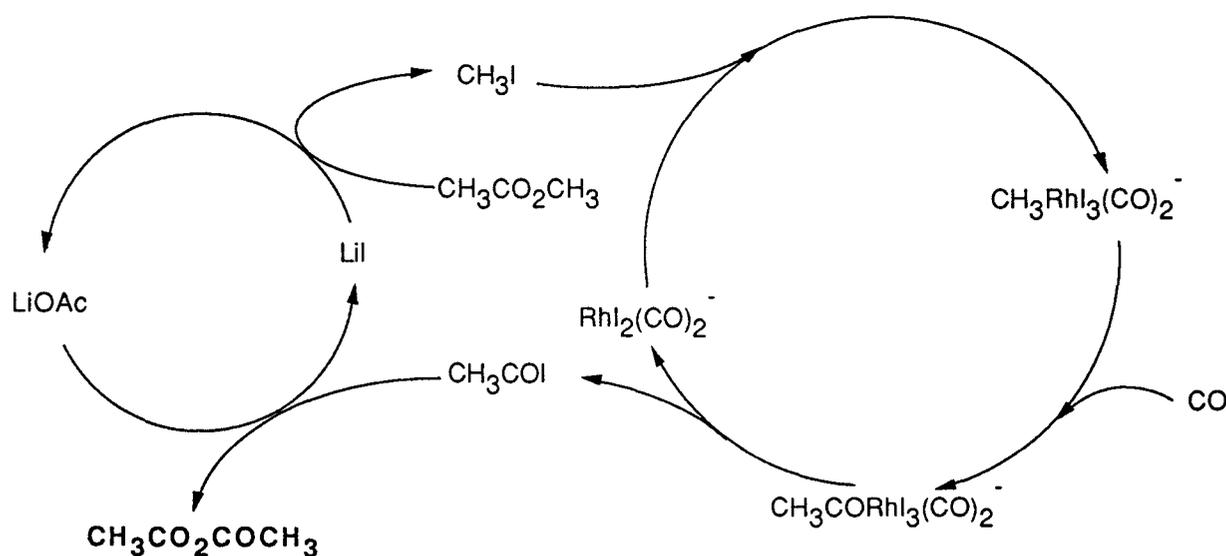
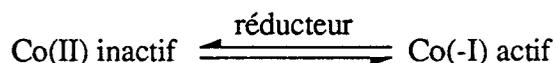


Schéma V-1 : MECANISME DE LA CARBONYLATION DE L'ACETATE DE METYLE CATALYSEE AU RHODIUM

A. 1. 2. Catalyseur à base de Cobalt :

Les systèmes catalytiques à base de cobalt sont composés d'un promoteur métallique et d'un iodure ionique. Le rôle assigné au promoteur métallique est de réduire le cobalt inactif de degré (II), en cobalt (-I) actif :



Ce réducteur peut être soit un ruthénium associé à un mélange CO/H₂, soit du fer ou du chrome au degré d'oxydation zéro.

La présence d'un promoteur iodé, de nature alcaline ou sous forme d'iodure d'ammonium, de phosphonium ou d'onium est indispensable.

Il est à noter l'effet inhibiteur de l'iodure de méthyle, qui déséquilibre la réaction d'halolyse (1) et appauvrit le milieu réactionnel en ions acétates nécessaires à la dernière étape de l'acétoxy-carbonylation (2) :



Les principaux systèmes catalytiques à base de cobalt sont résumés dans le tableau V-2 :

Tableau V-2 : SYSTEMES CATALYTIQUE A BASE DE COBALT

Société	Système catalytique		Pression bar	(Ac) ₂ O g/h.l	Référence
	Catalyseur	Cocatalyseur			
BASF	CoX ₂	R ₄ N ⁺ X ⁻	600	80	16
Rhône-Poulenc	Co ₂ (CO) ₈	Ru/H ₂ , A ⁺ I ⁻	250	750	17
	Co ₂ (CO) ₈	Fer, A ⁺ I ⁻	250	600	18
	Co ₂ (CO) ₈	Cr, A ⁺ I ⁻	250	550	19

Le cycle catalytique (Schéma V-2) décrit par J. GAUTHIER LAFAYE [20] est le suivant :

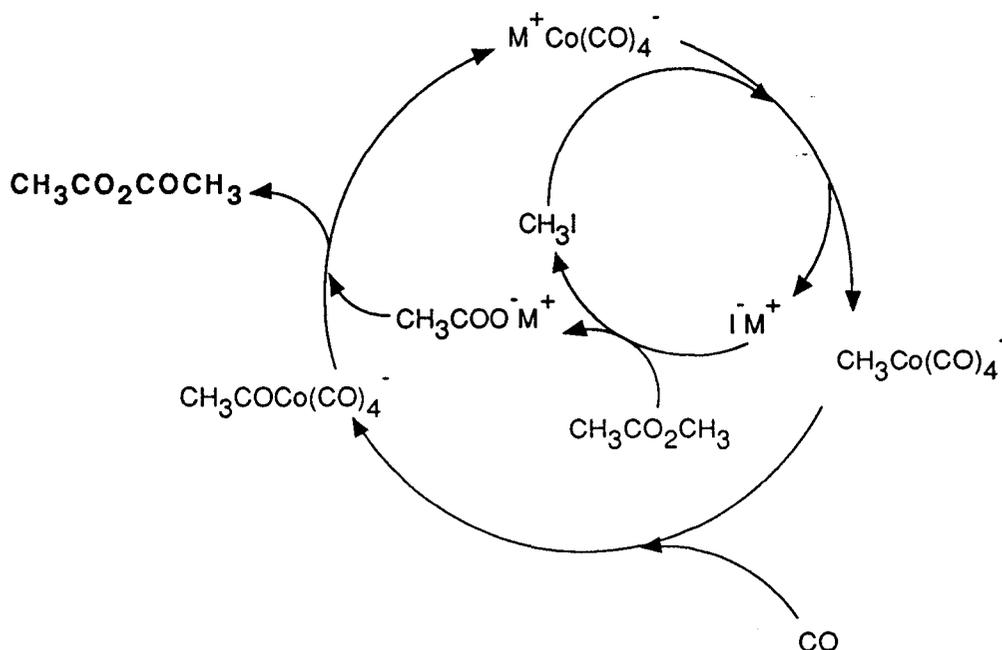


Schéma V-2 : MECANISME DE LA CARBONYLATION DE L'ACETATE DE METHYLE CATALYSEE AU COBALT

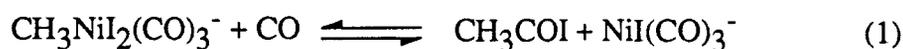
A. 1. 3. : Catalyseurs à base de nickel :

Les systèmes catalytiques sont tous des systèmes quaternaires à base de nickel, d'iodure de méthyle, d'un iodure qui complexe le catalyseur, et d'un promoteur métallique.

Si la nature du sel de nickel ne semble pas avoir d'influence, celui ci doit obligatoirement être couplé avec un iodure ionique. La présence d'ions I^- en excès est nécessaire pour transformer le nickel tétracarbonyle inactif en anion $NiI(CO)_3^-$ actif.

Cette présence est assurée par addition d'iodures de phosphonium ou d'ammonium, de phosphines ou d'amines (quaternisées "in situ" par l'iodure de méthyle en excès), d'iodures alcalins et de dérivés de l'étain.

L'usage de promoteurs métalliques évite au catalyseur d'être immobilisé par l'équilibre (1) et donc accélère la transformation de l'iodure d'acétyle en anhydride acétique (2).



Les principaux systèmes catalytiques figurent dans le Tableau V-3 :

Tableau V-3 : SYSTEMES CATALYTIQUES A BASE DE NICKEL

Société	Système catalytique			Solvant	référence
	Catalyseur	Activateur iodé	Promoteur		
Halcon	Ni	CH ₃ I	Cr(CO) ₆ , PR ₃ , NR ₃	-	8
Mitsubishi	Ni	CH ₃ I	PR ₃ , NR ₃ , SbR ₃	AcOH	21
	Ni	CH ₃ I	LiOAc, Sn(OAc) ₂	AcOH	22
Rhône-Poulenc	Ni	CH ₃ I	R ₄ P ⁺ I ⁻ , R ₄ N ⁺ I ⁻	-	23
	Ni	CH ₃ I	NaI, KI, R ₄ P ⁺ I ⁻	AcOH	24
	Ni	CH ₃ I	Li ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	NMP, TMS	25

Cette approche bibliographique a montré la grande similitude des systèmes catalytiques utilisés dans la synthèse de l'anhydride acétique et celle de l'acétate de méthyle à partir du formiate (Rh-CO, iodure).

Dans la partie qui suit nous avons donc cherché à extrapoler les données de la littérature à nos propres conditions opératoires.

A. 2. Carbonylation de l'acétate de méthyle : Résultats expérimentaux

Pour étudier cette carbonylation, nous nous sommes donc placés dans des conditions opératoires similaires à celles définies lors de la synthèse de l'acétate de méthyle, qui est maintenant utilisé comme substrat de départ.

A. 2. 1. Catalyse au cobalt :

Les publications scientifiques traitant de ce sujet, montrent l'intérêt d'associer le cobalt avec un promoteur métallique. Les résultats expérimentaux, relatifs à l'utilisation de quelques uns de ces principaux promoteurs sont présentés dans le tableau V-4 :

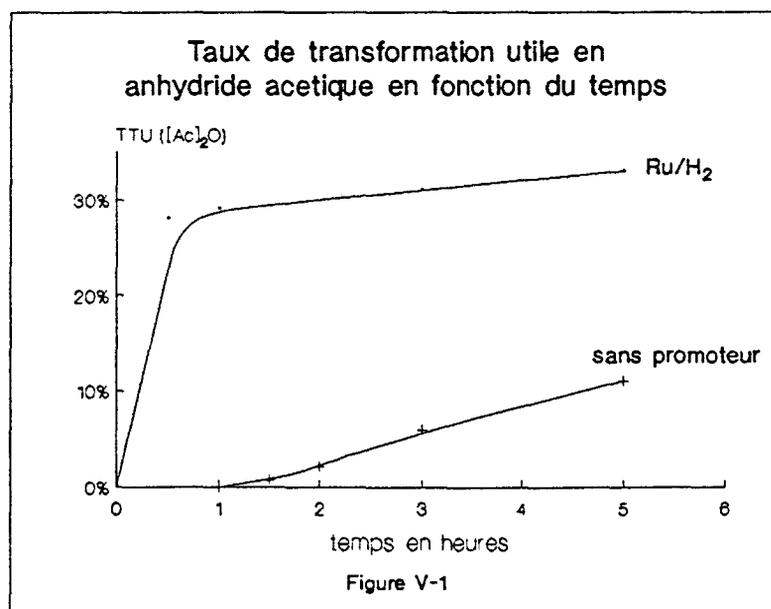
Tableau V-4 : INFLUENCE DE QUELQUES PROMOTEURS METALLIQUES

N°	Catalyseur (mmol)	Promoteur (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcOH	(Ac) ₂ O		
95	9,1	sans	5	20	46	54	7	0,5
96	0,5	Fer(poudre)=27	3	47,8	45	55	30	37
97	3,2	Cr(CO) ₆ =4,5	5	8,2	81,7	8,3	0,5	0,1
98	3,2	RuCl ₃ .3H ₂ O=0,15	5	56,4	33,5	58,5	22	4

Conditions opératoires :
 CH₃CO₂CH₃ = 200 mmol ; NMP = 15 mL ; LiI = 7,5 mmol ;
 catalyseur = CoI₂ sauf n°95 = CoBr₂ ; T = 195 °C ; P_{co} = 60 bar
 sauf n°98 : P_{co} = 54 bar et P_{H₂} = 6 bar

Ces promoteurs, exception faite du chrome, améliorent considérablement l'activité du cobalt.

Comme le montre la figure V-1, le ruthénium associé à de l'hydrogène fournit de bons résultats :



Ce métal utilisé avec un mélange CO/H₂ est connu pour induire la formation d'espèces hydridoruthénium carbonyles, capables de catalyser la réduction du cobalt (+ II) par l'hydrogène.

Bien que l'ajout de tels promoteurs métalliques soit bénéfique, la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique, catalysée au cobalt, n'est jamais ni très sélective, ni très active. (Sélectivité en anhydride acétique de 58% pour des conversions en acétate de méthyle de 55%)

A. 2. 2. Catalyse au rhodium :

La carbonylation de l'acétate de méthyle, catalysée au rhodium, présente une voie de synthèse de l'anhydride acétique particulièrement active [15] :

Une telle réaction effectuée avec notre système catalytique donne les résultats suivants (Tableau V-5) :

Tableau V-5 : INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA SYNTHESE DE L'ANHYDRIDE

N°	LiI mmol	CH ₃ I mmol	temps h	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcOH	(Ac) ₂ O		
99	7,5	0	5	0	0	0	0	0
100	3,7	4	6	38,7	32	68	15	58
101	2	5,6	6	42,4	20	77	19	73
102	7,5	16	4	53,3	22,9	73,1	33	130
103	7,5	16	4	88	40	54	41	160

Conditions opératoires :

CH₃CO₂CH₃ = 200 mmol ; NMP = 15 mL ; T = 195°C ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; P_{co} = 50 bar ; sauf n°100 et 101 = 100 bar ; n°103 = Cr(CO)₆ = 0,45 mmol

Ces résultats montrent que :

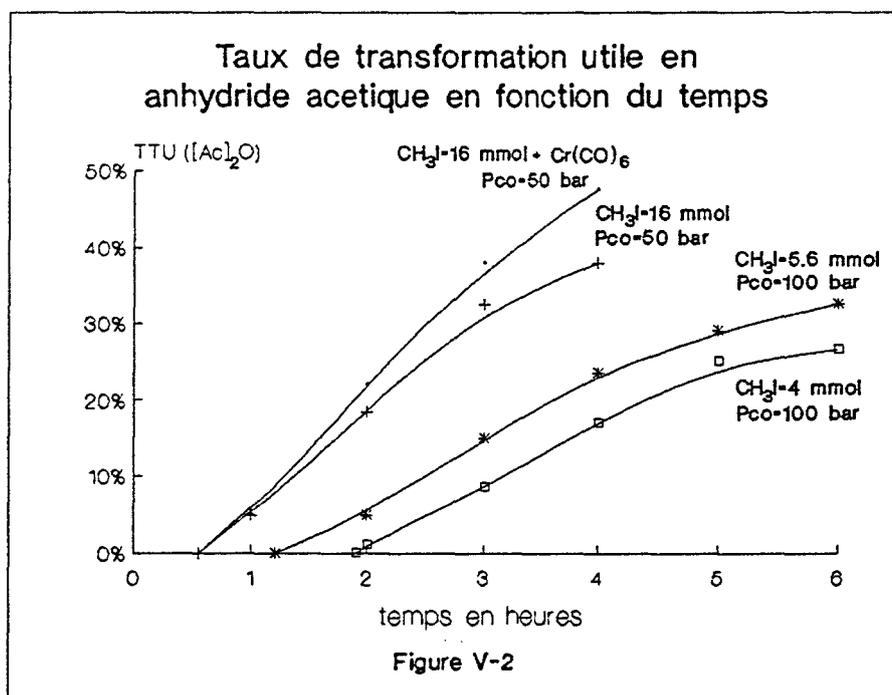
- Une quantité minimale d'iodure de méthyle est nécessaire ; En effet l'iodure de lithium (LiI), qui par halolyse est un précurseur de l'iodure de méthyle, n'engendre pas ce dernier en quantité suffisante pour induire la formation d'anhydride ou d'acide acétique.

- L'activité de la réaction est proportionnelle à la concentration en iodure de méthyle dans le milieu.

- L'ajout d'une petite quantité de chrome hexacarbonyle est très bénéfique à cette activité. G. LUFT et M. SCHROD [26] ont montré que le chrome favorise la réaction d'halolyse, donc accélère la condensation de l'iodure d'acétyle sur l'acétate de méthyle, libérant ainsi une partie de rhodium neutralisé par l'équilibre :



La figure V-2 résume ces différentes observations :



Lors de la synthèse d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle, la phase gazeuse, en fin de manipulation est principalement composée de dioxyde de carbone ($\approx 60\%$). Partant de ce fait expérimental, nous avons étudié l'influence de ce gaz (Tableau V-6) sur la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique.

Tableau V-6 : INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE

N°	P _{co} (bar)	P _{co₂} (bar)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
					AcOH	(Ac) ₂ O		
104	30	0	2	30	15	85	43	170
			5	45	13	87	26	104
105	30	30	2	37	20	80	50	197
			5	45	11	89	27	107
106	15	30	2	21	14	86	31	120
			5	31	18	82	17	68

Conditions opératoires :
 CH₃CO₂CH₃ = 200 mmol ; NMP = 15 mL ; LiI = 7,5 mmol ;
 RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; CH₃I = 16 mmol ;
 Cr(CO)₆ = 0,45 mmol ; T = 195 °C

De ces résultats, nous pouvons conclure que la présence de dioxyde de carbone, ne fait en aucun cas obstacle à la formation d'anhydride acétique, dont la cinétique ne dépend que de la pression partielle en monoxyde de carbone.

Le rhodium permet donc d'accéder sélectivement à l'anhydride acétique, et ceci pour des taux de conversion en acétate de méthyle pouvant être élevés (85%).

De plus, l'acide acétique, autre produit de la réaction observé en quantité notable, est décrit dans la littérature [27] comme étant bénéfique à cette carbonylation, notamment en évitant la formation des goudrons.

A. 3. Compatibilité du formiate de méthyle avec la production d'anhydride acétique.

Après avoir étudié la compatibilité du milieu réactionnel avec la carbonylation de l'acétate de méthyle, nous nous sommes intéressés à l'évolution de cette réaction, consécutive à l'ajout de formiate de méthyle.

A. 3. 1. L'influence du formiate de méthyle sur la carbonylation de l'acétate de méthyle :

Nous nous sommes replacés dans les conditions opératoires de l'expérience N° 96, mais à ce système catalytique nous avons ajouté une petite quantité de formiate de méthyle ([AcOMe]/[HCO₂Me]= 12,5) :

Tableau V-7 : INFLUENCE DU FORMIATE DE METHYLE

N°	HCO ₂ CH ₃ (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
				AcOH	(Ac) ₂ O		
96	0	3	47,8	45	55	29	36
107	16	3	25,2	60,3	39,7	11	14

Conditions opératoires :
 CH₃CO₂CH₃ = 200 mmol ; NMP = 15 mL ; CoI₂ = 0,48 mmol ;
 LiI = 7,5 mmol ; Fer = 27 mmol ; P_{co} = 60 bar ; T = 195 °C

L'ajout de formiate de méthyle se traduit par l'apparition d'une période d'induction de 2 heures, durant laquelle le formiate de méthyle réagit pour donner l'acide acétique. Lorsque la concentration de celui ci est pratiquement nulle, alors seulement apparaît l'anhydride acétique, dont la cinétique de formation est équivalente à celle de l'expérience N°96 (Figure V-3) :

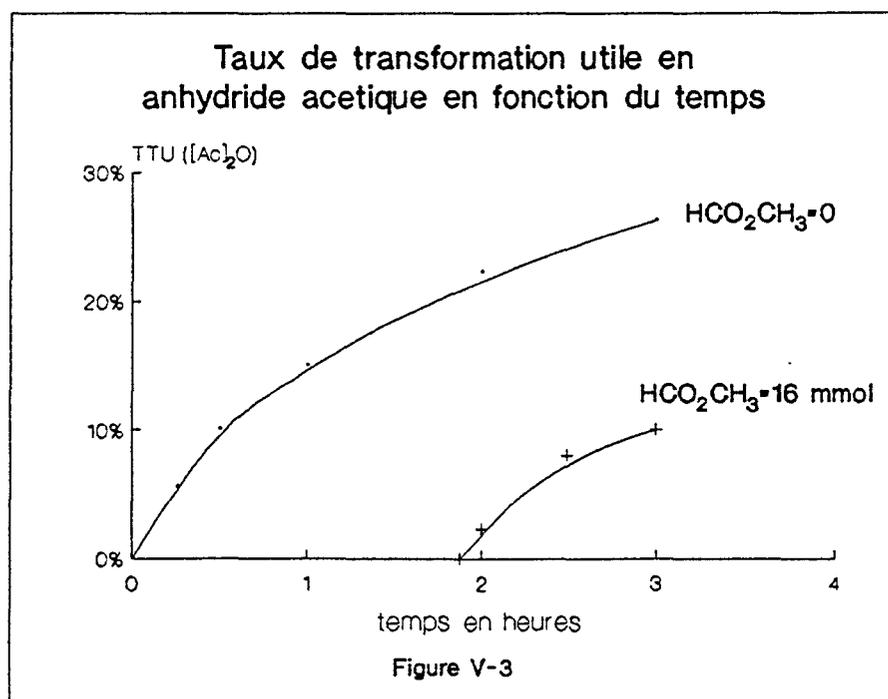


Tableau V-8 : INFLUENCE DE LiI SUR LA REACTIVITE D'UN MELANGE : HCO₂Me + (Ac)₂O

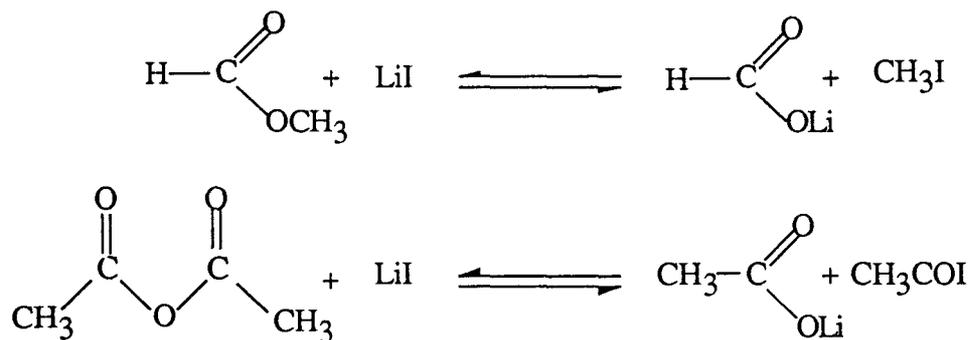
N°	LiI (mmol)	temps (h)	Concentrations molaires (%)			
			HCO ₂ Me	AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
108	0	0	70	0	0	30
		1	70	0	0	30
109	7,5	0	70	0	0	30
		1	39	27	31	3

Conditions opératoires :
 HCO₂CH₃ = 250 mmol ; CH₃CO₂COCH₃ = 100 mmol ;
 NMP = 20mL ; P_{co} = 20 bar ; T = 190 °C

La phase gazeuse de l'expérience N° 109 est constituée pour 99% de monoxyde de carbone et 1% de méthane, ce qui interdit l'hypothèse d'une dégradation de ces produits.

Ces résultats montrent la grande réactivité d'un tel mélange, qui en présence d'un iodure ionique, induit la formation d'acétate de méthyle et d'acide acétique. Cette réactivité peut s'expliquer par une double réaction d'halolyse entre ces deux produits, suivie d'une recombinaison préférentielle :

1 - Réactions d'halolyse :

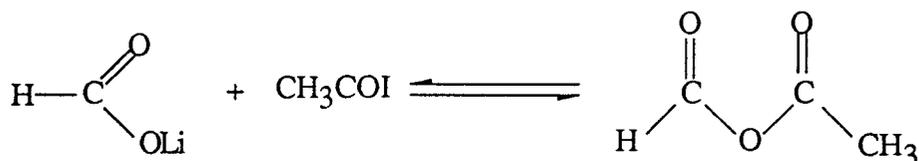


2 - Recombinaison :

- L'acétate de lithium et l'iodure de méthyle forment l'acétate de méthyle :



- Le formiate de lithium et l'iodure d'acétyle forment l'anhydride mixte formique-acétique :



Cet anhydride, instable à chaud se décarboxyle ensuite en acide acétique, déplaçant ainsi les équilibres d'halolyse:



Ces observations sont importantes car elles montrent que dans nos conditions de synthèse, la présence simultanée de formiate de méthyle et d'anhydride acétique est incompatible.

Dans l'optique d'une synthèse d'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle, ces résultats impliquent un taux de conversion de ce dernier maximum, afin d'éviter une trop grande formation d'acide acétique.

A. 4. Synthèse de l'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle

Les manipulations précédentes confirment, l'influence bénéfique de promoteurs métalliques sur la carbonylation de l'acétate de méthyle, et mettent en évidence :

- La grande réactivité d'un mélange de formiate de méthyle et d'anhydride acétique en présence d'un iodure ionique.

- L'ordre de réactivité des deux réactions compétitives pouvant intervenir sur le métal lorsque celui ci est en présence de formiate et d'acétate de méthyle.

Partant de ces observations et des systèmes catalytiques optimisés dans les chapitres précédents, nous nous sommes attachés à obtenir directement l'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle.

A. 4. 1. Catalyse au cobalt

L'ajout de promoteurs métalliques comme le fer ou le ruthénium induit des comportements différents du formiate de méthyle (Tableau V-9) :

Tableau V-9 : INFLUENCE DES PROMOTEURS METALLIQUES

N°	CoI ₂ (mmol)	Réducteur (mmol)	P _{co} (bar)	P _{H₂} (bar)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
							AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
110	3,2	Fer(poudre) = 18	10	0	5	10,9	97,5	0	0
111	2,2	RuCl ₃ ,3H ₂ O = 0,08	50	0	5	94,2	13,7	75	0
112	4,8	RuCl ₃ ,3H ₂ O = 0,15	15	3	5	96,5	40	18,9	0
113	4,8	RuCl ₃ ,3H ₂ O = 0,15	82	8	5	94,4	8,1	89,5	0

Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; LiI = 7,5 mmol ; T = 195 °C

Le ruthénium permet d'accéder sélectivement à l'acide acétique, par isomérisation du formiate, mais aussi, au formiate d'éthyle et à l'acétate d'éthyle (exp. N° 111). Si celui ci est introduit en cours de réaction, l'anhydride acétique ne se forme pas d'avantage et l'acide est synthétisé très sélectivement (Tableau V-10) :

Tableau V-10 : INTRODUCTION DU REDUCTEUR EN COURS DE REACTION

N°	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
			AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
114	4	96,3	12,4	83,7	0
115	9	100	6	90,3	0

Conditions opératoires :
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$; $\text{NMP} = 15 \text{ mL}$; $\text{CoI}_2 = 4,8 \text{ mmol}$; $\text{LiI} = 7,5 \text{ mmol}$; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195^\circ\text{C}$;
 Puis après 1 heure (N°114) et 6 heures (N°115) de réaction on introduit : $0,15 \text{ mmol RuCl}_3,3\text{H}_2\text{O}$ et 40 bar de CO

De tels résultats étaient prévisibles dans la mesure ou :

- Un système bimétallique ruthénium/cobalt permet l'homologation de l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle [28].
- Un système catalytique à base de ruthénium et d'iodure de méthyle est connu pour isomériser le formiate en acide acétique [29].

*** Voie électrochimique :**

Des travaux récents effectués dans le laboratoire [30], montrent l'utilisation avantageuse d'un autoclave électrochimique, permettant de générer in situ l'entité catalytique $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ par réduction électrochimique d'un sel de cobalt (II).

Dans notre cas, tous les essais effectués avec ce type d'appareillage se sont soldés par des échecs. Il est cependant à noter que la formation d'anhydride acétique peut être observée, lorsqu'une certaine quantité de ce composé est introduite initialement (Tableau V-11), ce qui permet ainsi une consommation rapide du formiate de méthyle (cf. p.121) :

Tableau V-11 : AJOUT D'ANHYDRIDE ACETIQUE AU MILIEU REACTIONNEL

N°	temps (h)	Concentrations molaires (%)			
		HCO ₂ Me	AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
116	0	70	0	0	29,6
	5	6,9	41,2	51,9	0
	15	0	1,7	67,4	27,7

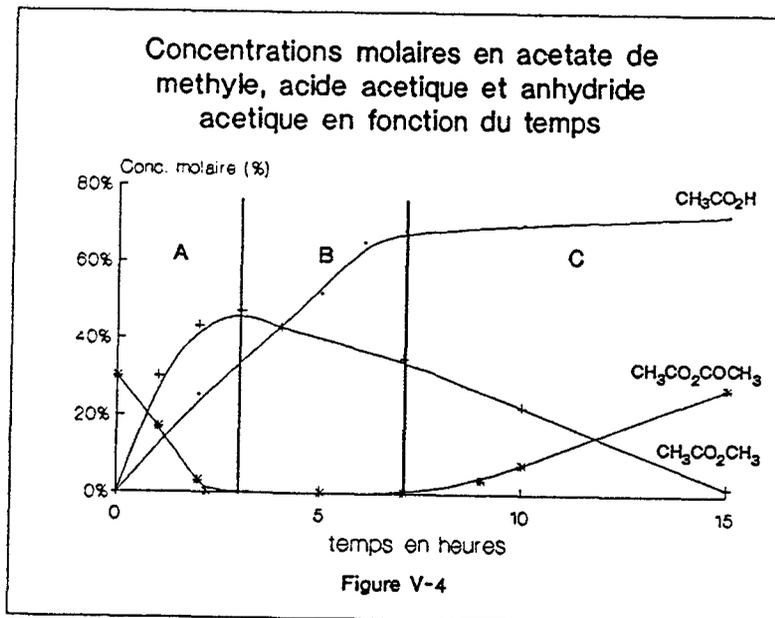
Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 333 mmol ; CH₃CO₂COCH₃ = 150 mmol ;

NMP = 25 mL ; CO₂ = 8 mmol ; Lil = 12,6 mmol ; Pco = 45 bar ;

T = 195 °C ; branchement de l'électrolyse après 2h30

Si l'on s'intéresse à l'évolution des différents produits de la réaction en fonction du temps, on obtient la figure V-4 :



L'étude de cette figure laisse apparaître 3 zones distinctes :

- zone A : la conversion du formiate de méthyle est accélérée par la présence d'anhydride.

- zone B : l'acétate de méthyle commence à réagir sur le catalyseur et génère la formation d'iodure d'acétyle qui en présence d'eau engendre la formation d'acide acétique.

- zone C : le milieu est anhydre, l'anhydride acétique formé n'est plus consommé, et apparaît en chromatographie.

La catalyse au cobalt n'a malheureusement jamais permis d'obtenir l'anhydride acétique directement à partir de formiate de méthyle.

Trois raisons peuvent expliquer cet échec :

- La carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique dans nos conditions opératoires, n'est jamais une réaction très active (conversion molaire maximum en acétate de méthyle = 56 %).

- Les promoteurs métalliques habituellement utilisés lors de cette carbonylation sont aussi de bons catalyseurs d'hydrocarbonylation, mais surtout d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

- Le cobalt n'est pas un catalyseur qui favorise la réaction du gaz à l'eau : l'eau présente en solution est donc plus disponible pour hydrolyser l'anhydride acétique formé.

A. 4. 2. Catalyse au rhodium :

Malgré leurs effets bénéfiques sur la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique, la présence d'iodure de méthyle et de chrome hexacarbonyle ne suffit pas pour induire la formation d'anhydride acétique à partir du formiate (Tableau V-12) :

Tableau V-12 : ESSAIS DE SYNTHÈSE D'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

N°	LiI (mmol)	CH ₃ I (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
					AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
117	5,6	2	6	93,4	87	7,4	0
118	3,7	4	6	93,1	65,4	18,8	0
119	7,5	4	6	97,4	68,7	30,2	0

Conditions opératoires :
HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; Cr(CO)₆ = 0,45 mmol ; P_{co} = 10 bar ; T = 195 °C

Ces conditions opératoires, bien qu'insuffisantes pour induire la formation d'anhydride, sont malheureusement limitées. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en iodure de méthyle (bénéfique à la synthèse de l'anhydride) serait incompatible avec une bonne sélectivité en acétate de méthyle car elle favoriserait une isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

Pour espérer résoudre cette difficulté, il paraît nécessaire d'accroître le teneur en CH_3I seulement lorsque la conversion du formiate de méthyle est élevée.

Ceci peut être réalisé par l'utilisation d'un autoclave équipé d'un ballast (voir partie expérimentale), nous permettant ainsi d'ajouter l'iodure de méthyle en cours de réaction.

L'augmentation de la quantité d'iodure en cours de manipulation a pour effet la disparition rapide du formiate de méthyle restant soit :

- par isomérisation en acide acétique
- par réaction avec l'anhydride acétique qui se forme, conduisant ainsi à l'acétate de méthyle et à l'acide acétique.

Les manipulations précédentes (chapitre III) ayant montré qu'après 6 heures de manipulation la conversion du formiate de méthyle était presque totale, nous avons choisi cet instant pour injecter l'iodure de méthyle (Tableau V-13) :

Tableau V-13 : AJOUT DE CH_3I EN COURS DE MANIPULATION

N°	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
			AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O
120	6	91,6	76,4	0	0
	9	100	46	30	0

Conditions opératoires :
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$; $\text{NMP} = 15 \text{ mL}$; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$; $\text{LiI} = 7,5 \text{ mmol}$; $\text{Cr}(\text{CO})_6 = 0,45 \text{ mmol}$
 $P_{\text{co}} = 10 \text{ bar}$; $T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$; après 6 heures : $\text{CH}_3\text{I} = 8 \text{ mmol}$

Bien que n'aboutissant pas à l'anhydride acétique cette manipulation est intéressante, car elle montre que la formation d'acide acétique s'accompagne de la disparition de l'eau présente en solution, et d'une consommation de l'acétate de méthyle et du monoxyde de carbone. Nous pouvons donc penser que dans un premier temps, l'anhydride acétique ou son précurseur (CH_3COI) se forment par carbonylation de l'acétate et réagissent avec l'eau présente en solution pour donner l'acide acétique. Quand tout le monoxyde de carbone a été consommé, la formation d'anhydride acétique devient impossible bien que le milieu soit anhydre.

Cette hypothèse est confirmée par une étude sur l'influence de la pression en monoxyde de carbone, que l'on fait varier au moment d'injecter l'iodure de méthyle, c'est à dire après six heures de réaction (Tableau V-14) :

Tableau V-14 : INFLUENCE DE LA PRESSION EN CO

N°	Pco après 6 heures (bar)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			Prod. massique (g/h.l)	VR (h^{-1})
				AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O		
121	105	11	100	11	28	50	19	76
122	82	11	100	14	29,5	46,8	18	71
123	25	11	100	46	30	0	0	0

Conditions opératoires :

$\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 250 \text{ mmol}$, $\text{NMP} = 15 \text{ mL}$; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ mmol}$; $\text{LiI} = 7,5 \text{ mmol}$;
 $\text{Cr}(\text{CO})_6 = 0,45 \text{ mmol}$; $\text{Pco} = 10 \text{ bar}$; $\text{T} = 195^\circ\text{C}$; Puis après 6 heures : $\text{CH}_3\text{I} = 8 \text{ mmol}$

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir l'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle, mais qu'une telle synthèse est tributaire, dans nos conditions opératoires, de l'ajout d'iodure de méthyle et de monoxyde de carbone en cours de réaction.

Une étude quantitative du taux d'iodure de méthyle introduit, donne les résultats suivants (Tableau V-15) :

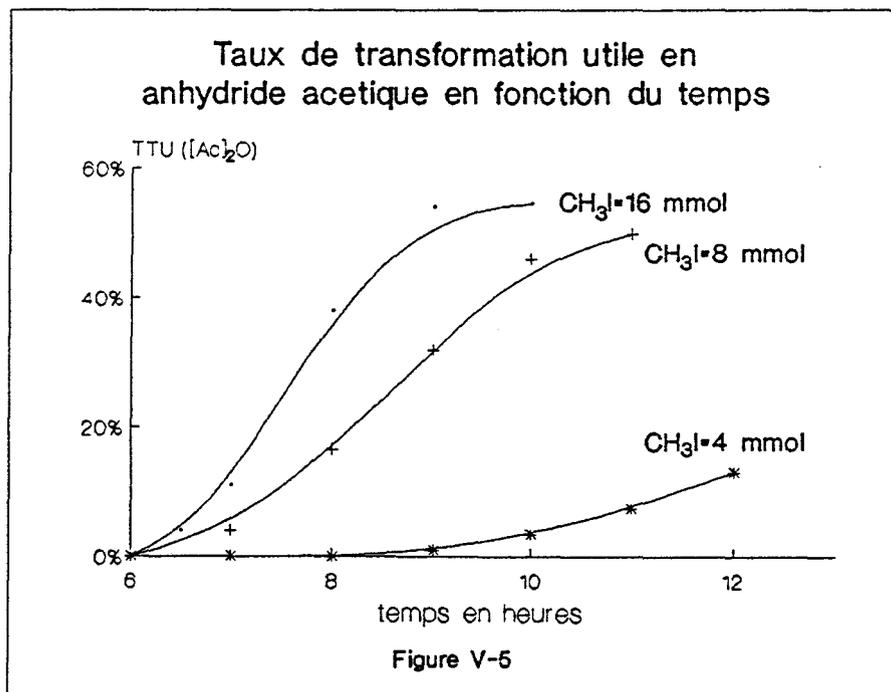
Tableau V-15 : INFLUENCE DE LA QUANTITE D'IODURE DE METHYLE

N°	CH ₃ I (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			Prod. massique (g/h.l)	VR (h ⁻¹)
				AcOMe	AcOH	(Ac) ₂ O		
124	0	11	100	69	23,8	0	0	0
125	4	11	100	45,7	27	8	3	12
126	8	11	100	11	28	50	19	76
127	16	9	100	11,5	24	54	26	100

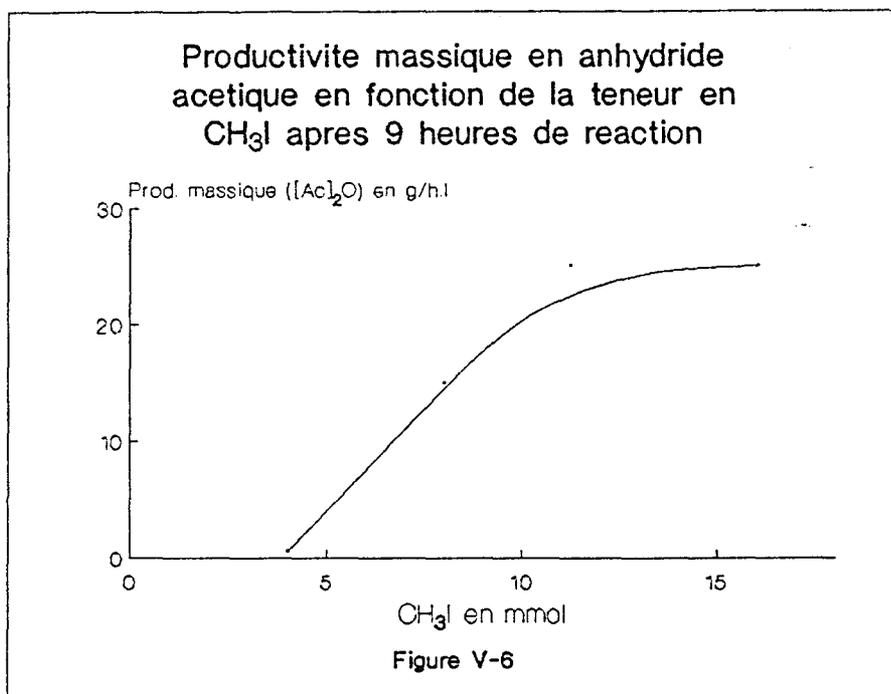
Conditions opératoires :

HCO₂CH₃ = 250 mmol ; NMP = 15 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 7,5 mmol ;
Cr(CO)₆ = 0,45 mmol ; P_{CO} = 10 bar ; T = 195 °C ; P_{total} = 110 bar dont 96% CO .

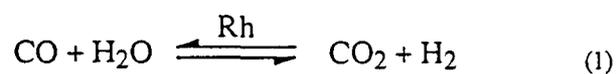
Les taux de transformation utile en anhydride acétique sont représentés sur la figure V-5:



Ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en iodure de méthyle favorise l'activité de la réaction mais ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité en anhydride acétique. La productivité massique en anhydride acétique est donc totalement dépendante de la concentration en iodure de méthyle introduite (Figure V-6) :

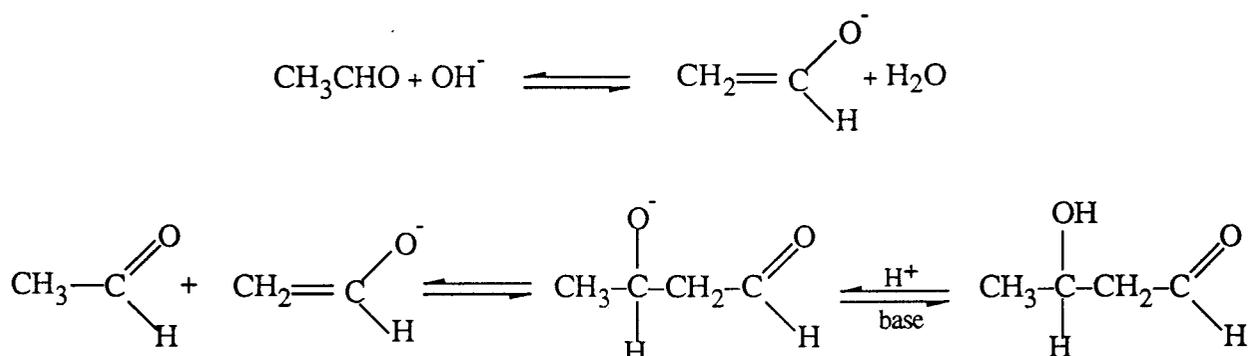


La catalyse au rhodium nous a donc permis d'obtenir l'anhydride acétique directement à partir du formiate de méthyle. La sélectivité en anhydride est tributaire de la concentration en eau dans le milieu. Une optimisation de la réaction du gaz à l'eau (1) catalysée au rhodium, pourrait éventuellement nous permettre de consommer l'eau présente en solution, donc d'améliorer cette sélectivité.

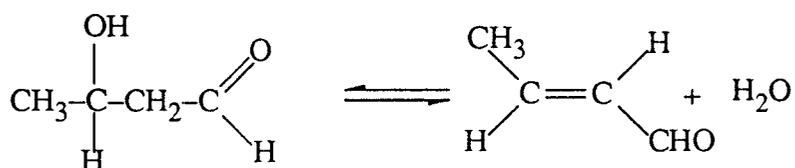


B. SYNTHÈSE DU BUTANAL

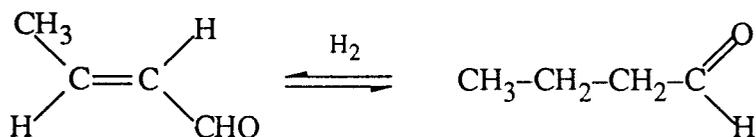
L'addition d'énolates sur le carbonyle d'un aldéhyde constitue un ensemble important de réactions organiques. Ces additions généralement initiées par une base sont appelées condensations aldoliques. Dans le cas de l'acétaldéhyde, il s'agit d'une autocondensation qui conduit à l'acétaldol :



Les aldols simples sont relativement stables en milieu basique mais se déshydratent en milieu acide :



Le crotonaldéhyde ainsi formé peut être hydrogéné en butanal.



Ainsi, lorsque l'on se place dans des conditions opératoires favorables à la carbonylation réductrice du formiate de méthyle nous observons après quelques heures de réaction la formation de butanal, obtenu par aldolisation de l'acétaldéhyde.

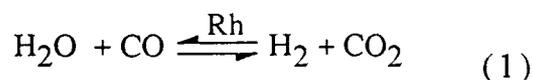
L'étude de l'influence des divers constituants de notre milieu réactionnel sur la synthèse du crotonaldéhyde à partir d'acétaldéhyde, donne les résultats suivants (Tableau V-16) :

Tableau V-16 : SYNTHÈSE DU CROTONALDÉHYDE

N°	Pco (bar)	LiI (mmol)	temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)	
					But.	Crot.
128	35	0,93	4	24,7	0	100
129	35	0,93	4	35	3,5	96,5
130	80	0,93	4	29	6,7	93,3
131	35	0,3	4	32,4	9,6	90,4
132	35	0,93	4	16,8	0	100

Conditions opératoires :
 CH₃CHO = 68 mmol ; NMP = 27 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ;
 (sauf N°132 = RhCl₃.3H₂O = 0) ; T = 195°C (sauf N° 128 :
 T = 175°C)

Au vu de ces résultats, nous constatons qu'en présence de rhodium, une petite partie de crotonaldéhyde est hydrogénée en butanal. Cette hydrogénation peut être rendue possible par l'hydrogène produit par la réaction du gaz à l'eau (1).



En effet l'expérience N° 132 montre que l'absence de catalyseur inhibe la formation du butanal.

Une étude sur l'influence de l'hydrogène (Tableau V-17) montre que pour un rapport CO/H₂=1 (la pression totale étant maintenue à 50 bar), le crotonaldéhyde, hydrogéné en butanal, n'est pratiquement plus détecté en chromatographie.

Tableau V-17 : SYNTHÈSE DU BUTANAL A PARTIR DE CO/H₂

N°	P _{co} (bar)	P _{H₂} (bar)	Temps (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)	
					But.	Crot.
133	25	25	4	31	96,1	3,9
134	35	15	4	37,9	49,7	50,3
135	45	5	4	39,7	28,5	71,5

Conditions opératoires :
 CH₃CHO = 68 mmol ; NMP = 27 mL ; T. = 190°C ;
 RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 0,93 mmol ;

Afin d'étudier l'influence du formiate de méthyle sur une telle synthèse, nous avons effectué des manipulations en faisant varier le rapport AcH/HCO₂Me tout en conservant un volume réactionnel constant. (Tableau V-18) :

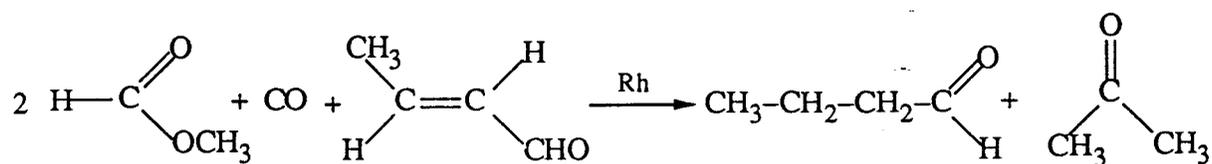
Tableau V-18 : INFLUENCE DU FORMIATE SUR LA SYNTHÈSE DU BUTANAL

N°	HCO ₂ Me (mmol)	AcH (mmol)	Temps (h)	Sélectivités molaires (%)				
				AcH	HCO ₂ Me	But.	Crot.	Autres
136	0	91	5	82,7	0	1,2	16,1	0
137	16,7	68	5	52,4	4,5	21,1	7,2	14,8
138	33,3	45,4	5	51,1	7,7	18,1	0	23,1
139	50	22,7	5	49,8	12,5	12,6	0	25,1
140	66,7	0	5	49,9	7,8	12,2	0	30,1

Conditions opératoires :
 NMP = 26 mL ; RhCl₃.3H₂O = 0,15 mmol ; LiI = 0,93 mmol ; P_{co} = 35 bar ;
 T = 195 °C

Ces résultats montrent clairement que dans de tels conditions opératoires, le formiate de méthyle est un excellent donneur d'hydrogène. Ainsi nous constatons qu'une augmentation de la concentration en formiate inhibe totalement la stabilité du crotonaldéhyde, totalement hydrogéné en butanal.

L'analyse de la phase gaz pour l'expérience N°138 (CO = 76,7%, CO₂ = 20%, CH₄=3,6%) ainsi que la nature des coproduits obtenus (principalement de l'acétone), laissent à penser que l'hydrogénation du crotonaldéhyde est de nature catalytique plutôt que la conséquence d'une dégradation du formiate de méthyle :



Le manque de publications scientifiques relatives à ce rôle hydrogénant du formiate de méthyle ainsi que le grand nombre de réactions pouvant intervenir lors de cette synthèse, font que les rouages d'un tel mécanisme demeurent néanmoins obscurs.

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence la similitude des systèmes catalytiques relatifs à l'homologation du formiate de méthyle et à la carbonylation de ce dernier en anhydride acétique, confirmant ainsi un peu plus les hypothèses mécanistiques décrites précédemment.

Les résultats traitant d'une synthèse directe de l'anhydride acétique à partir du formiate de méthyle, pour une catalyse au rhodium, sont intéressants car ils confirment que le formiate est bien un grand intermédiaire stratégique ($C_2 \longrightarrow C_4$).

Cette étude mériterait certainement d'être étendue à des mélanges gazeux CO/H_2 , permettant probablement d'obtenir, dans des conditions opératoires similaires, le diacétate d'éthylidène.

Références Bibliographiques Chapitre V

- [1] Basf. Fr., 107 3437, (1951)
- [2] Basf. U. S., 272 9651, (1952)
- [3] Basf. Ge., 100 6847 (1959)
- [4] Ajinomoto KK-J., 500 30820, (18 juillet 1973)
- [5] Halcon Int. Inc. Fr., 2 242 362, (4 septembre 1973)
- [6] Hoechst Ag. Fr., 228 9480, (26 octobre 1974)
- [7] Chem. Week, 126, 3, (16 janvier 1980) 40
- [8] Halcon Int. Inc. Fr., 233 6367 (22 décembre 1975)
- [9] Rhône Poulenc Chim. Ep. ; 89 908, (23 mars 1982)
- [10] Showa Denko KK J. ; 500 47921, (24 août 1973)
- [11] Halcon Int. Inc. Fr., 230 3597, (10 mars 1975)
- [12] Halcon Res. Dev. Co. Fr., 247 2555, (26 décembre 1979)
- [13] Hoechst Ag. Ep. ; 8396, (17 août 1978)
- [14] Hoechst Ag. Ep. ; 26 280, (2 octobre 1979)
- [15] S. W. Polinchnowski ; J. Chem. Ed., 63(63), 206-209, (1986)
- [16] Basf. U. S., 278 9137, (1952)
- [17] Rhône Poulenc Chim. Ep. ; 67 777, (12 juin 1981)
- [18] Rhône Poulenc Chim. Ep. ; 70 787, (17 juillet 1981)
- [19] Rhône Poulenc Chim. Ep. ; 70 788, (17 juillet 1981)
- [20] J. Gauthier, Lafaye et R. Perron ; Méthanol et carbonylation, (1986)
- [21] Mitsubischi Gas. Chem. Ind. Fr., 240 8571, (11 octobre 1977)
- [22] Mitsubischi Gas. Chem. Ind. KK-Ep., 70 180, (6 novembre 1981)
- [23] Rhône Poulenc Industries Ep. ; 55 970, (24 décembre 1980)
- [24] Rhône Poulenc Industries Ep. ; 55 192, (24 décembre 1980)
- [25] Rhône Poulenc Industries Ep. ; 50 084, (9 octobre 1980)
- [26] G. Luft et M. S. Rod. ; J. Mol. Catal., 20 (2) 175-184, (1983)
- [27] Eastman Kodak co. Ep., 64 986, (21 novembre 1980)
- [28] G. Jenner et al. ; J. Mol. Catal., 18(1) 61-71, (1983)
- [29] M. Roper, E. O. Elevevol et M. Lutgendorf, Erdel Kohle ; Erdgas, Petrochem, 38, (1985)
- [30] S. Pellegrini résultats non publiés, (1990)

CHAPITRE VI

PARTIE EXPERIMENTALE

A. REACTIFS ET SOLVANTS

A. 1. Les gaz

Le monoxyde de carbone (N20) , l'hydrogène (N55) et l'azote (U) proviennent de la société ALPHAGAZ et sont utilisés sans autre purification.

A. 2. Les réactifs

- Le formiate de méthyle, qui contient 3% de méthanol, est utilisé sans purification préalable

- Les promoteurs halogénés (LiI , CH₃I) sont utilisés anhydres et conservés dans un tube de Schlenk sous azote.

- Les catalyseurs conservés sous azote , sont pesés à l'air et dégazés dans la N-méthylpyrrolidinone. Compte tenu de leur caractère hydrophyle marqué, ces complexes, notamment RhCl₃.3H₂O, sont régulièrement séchés par léger chauffage sous vide.

A.3 .Les solvants

Tous les solvants utilisés proviennent de la société JANSSEN, et n'ont subit aucun traitement de purification, à l'exception de la N-méthylpyrrolidinone qui a été déperoxydée sur alumine basique activée WOELM. Elle a ensuite été distillée et conservée sous azote.

B. TECHNIQUES DE LABORATOIRE

B. 1. Rampe

Lors de la mise en oeuvre d'une réaction, toutes les opérations s'effectuent à l'aide d'une rampe mixte comprenant une ligne à vide et une ligne à azote (Schéma VI-1) :

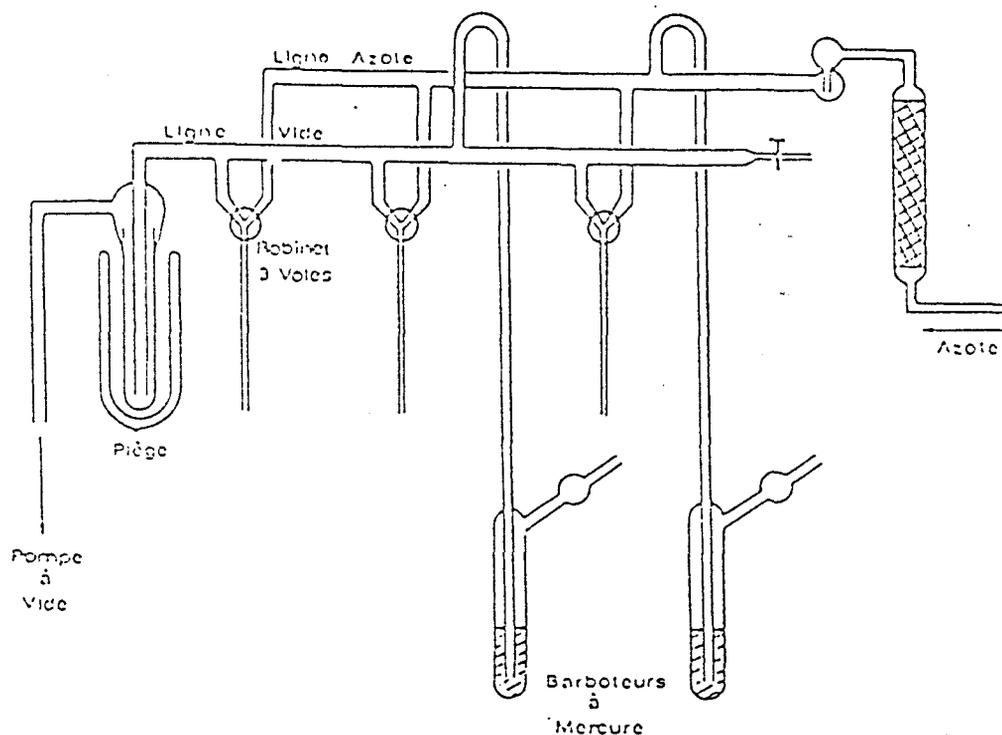


Schéma IV--1 : RAMPE MIXTE AZOTE-VIDE

B. 2. Réacteur

Les manipulations relatives à la synthèse d'acétate de méthyle ont été effectuées dans un réacteur SOTELEM d'une capacité de 100 mL (Schéma VI-2), pouvant supporter des pressions de 200 bar et des températures de 300°C. Ce réacteur est équipé :

- d'un manomètre 0-200 bar
- d'une pastille d'éclatement
- d'une prise de température
- d'une prise d'échantillon liquide
- d'une vanne pour l'introduction des gaz
- d'un orifice permettant l'introduction des produits
- d'une agitation mécanique.

Le chauffage est assuré par un four électrique relié à un boîtier contenant un régulateur P.I.D et une sécurité arrêtant le système en cas de surchauffe.

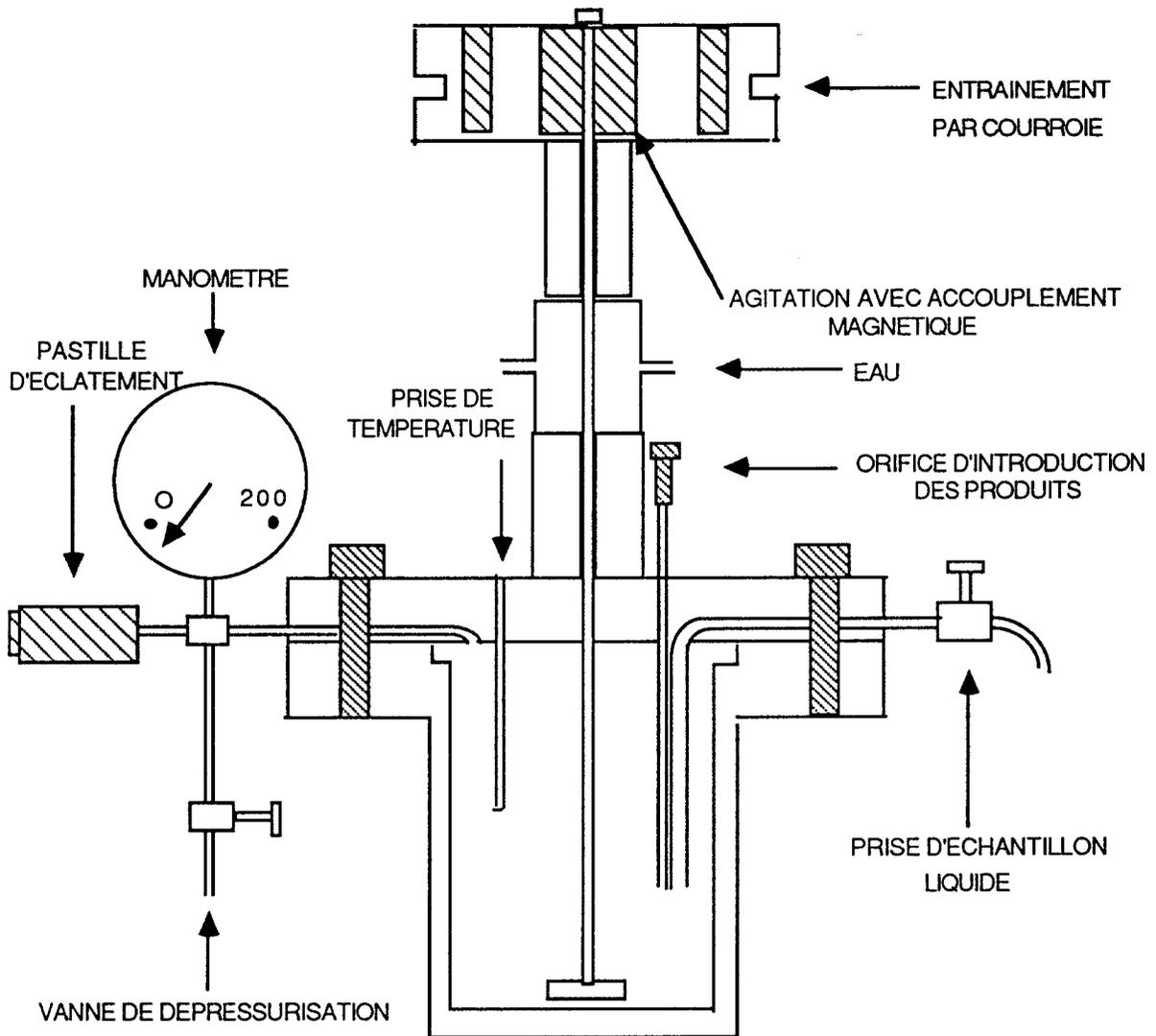


Schéma VI-2 : REACTEUR SOUS PRESSION EN COUPE

B. 3. Réduction électrochimique

Les manipulations relatives à la synthèse de l'anhydride acétique qui ont nécessité la réduction électrochimique du cobalt in situ, ont été effectuées dans un réacteur électrochimique équipé de deux électrodes :

- l'électrode de travail (cathode) en acier inoxydable.
- la contre-électrode (anode) en aluminium.

Ces deux électrodes sont reliées à une alimentation stabilisée PC FONTAINE MC 400 (Schéma VI-3) qui permet d'imposer entre elles une intensité de 50 mA. Un intégrateur coulométrique TACUSSEL de type IG6-M est monté en série dans le circuit :

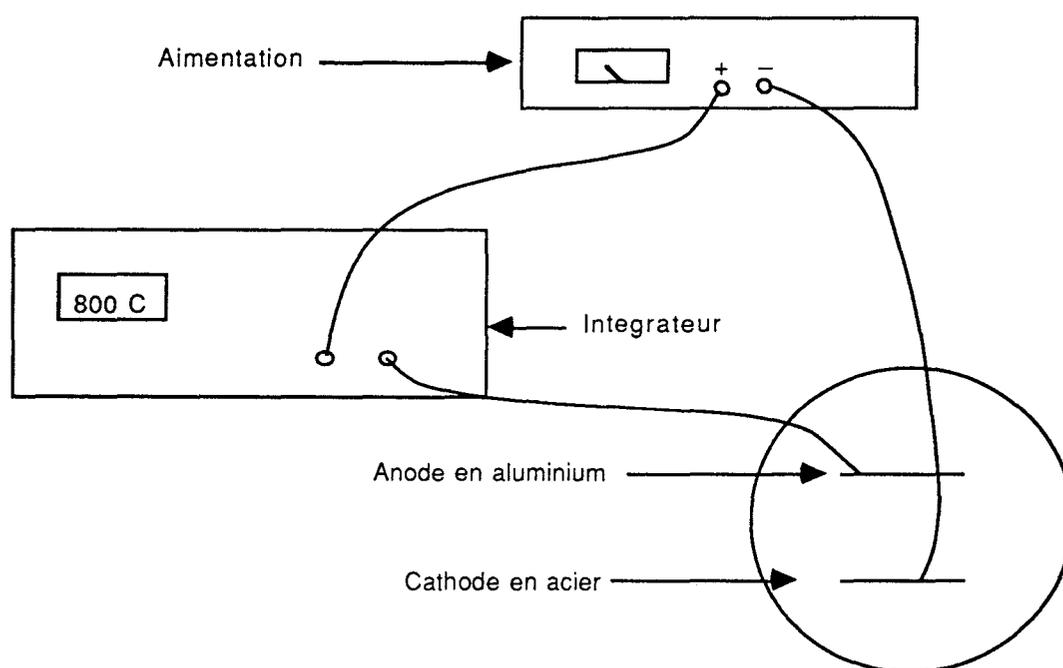


Schéma VI-3 : MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

C. PROTOCOLE OPERATOIRE

C. 1. Synthèse de l'acétate de méthyle

Dans un tube de Schlenk contenant 15 mL de solvant (N-méthylpyrrolidinone) nous dissolvons 0,15 mmoles de catalyseur ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et 7,5 mmoles de promoteur iodé (LiI) sous atmosphère inerte, puis après refroidissement, nous ajoutons le formiate de méthyle.

Une fois le réacteur fermé et purgé, nous introduisons, toujours sous atmosphère inerte, le milieu réactionnel.

Après avoir introduit le gaz à la pression désirée (10 bar de CO) nous déclenchons le chauffage du four électrique et l'agitation mécanique. La montée en température s'effectue alors en 1 heure jusqu'à 195°C. Le temps $t = 0$ de la réaction est choisi lorsque la température atteint 170°C.

Des prélèvements gazeux et liquides sont alors effectués à intervalles de temps réguliers (en général toutes les heures), puis rapidement analysés par chromatographie en phase gazeuse. Après 6 heures de réaction, (temps à partir duquel le substrat est généralement consommé) l'autoclave est refroidi, dépressurisé et nettoyé.

C. 2. Synthèse de l'anhydride acétique

Le protocole opératoire reste similaire au précédent à deux exceptions près :

- la solution introduite initialement contient 0,45 mmol de chrome hexacarbonyle $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ en plus.

- Après 6 heures de réaction, on introduit à l'aide d'un ballast 8 mmol d'iodure de méthyle et on rajoute 30 bar de monoxyde de carbone.

Après 10 heures de réaction, la manipulation est arrêtée et le réacteur soigneusement nettoyé.

Il faut cependant noter que l'iodure de méthyle est un produit très corrosif. Son emploi demande en fin de manipulation un examen attentif de toutes les parties du réacteur ayant été en contact avec le milieu réactionnel, afin de déceler une éventuelle corrosion.

C. 3. Test catalytique

Les manipulations relatives à l'utilisation de formiate de méthyle marqué (deutérium ou carbone 13) ont été effectuées dans un réacteur SOTELEM d'une capacité de 50 mL, dans lequel est placé un insert en téflon, de façon à réduire le volume utile à 5 mL. Le mélange réactionnel, contenant : 17 mmol de formiate de méthyle marqué, 2 mL de NMP, 0,075 mmol de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 3 mmol de LiI, est introduit dans le réacteur sous atmosphère inerte. Ce dernier préssurisé à 20 bar en monoxyde de carbone, est ensuite plongé dans un bain d'huile. L'agitation est assurée à l'aide d'un barreau aimanté. Après 3 heures de réaction à 170 °C, la manipulation est arrêtée et les produits de la réaction sont identifiés par RMN, spectrométrie de masse et chromatographie phase gazeuse.

C. 4. Mise en oeuvre d'un bilan matière:

Les premières manipulations relatives à la synthèse de l'acétate de méthyle par homologation du formiate de méthyle ont fait l'objet de bilan matière dont nous donnons le protocole opératoire dans l'exemple suivant :

Les quantités de formiate de méthyle (250 mmol) et de monoxyde de carbone (84 mmol) initialement introduites, sont déterminées avec exactitude par pesée et dépressurisation de l'autoclave, lors d'une manipulation à blanc, dans un système de vase de Mariote. La manipulation effectuée dans un système catalytique contenant : 15 mL de NMP, 0,15 mmol de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 7,5 mmol de LiI est ensuite arrêtée après 4 heures de réaction. La quantité totale de gaz présent dans l'autoclave, est déterminée par dépressurisation, puis analysée à l'aide d'un chromatographe phase gaz, préalablement étalonné (Tableau VI-1):

Tableau VI-1 : COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE

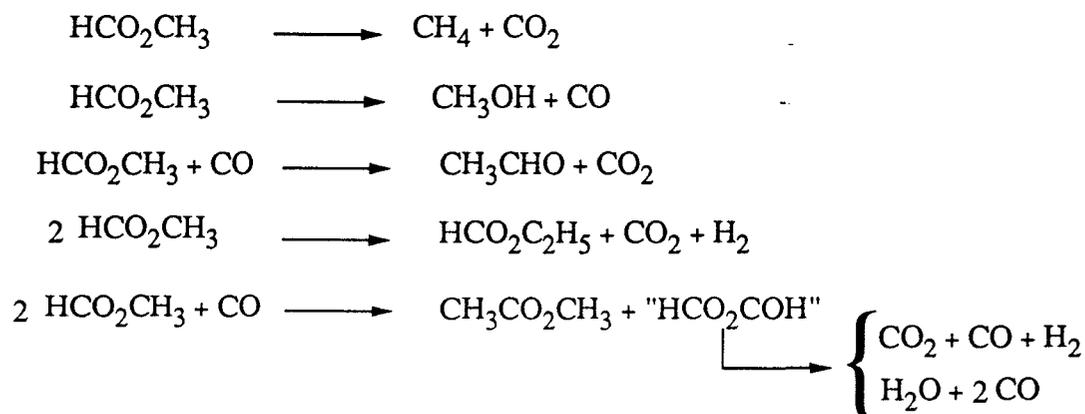
temps (h)	CO (mmol)	CO ₂ (mmol)	CH ₄ (mmol)
0	80,4	0	0
4	104	88	16

De même, une analyse chromatographique utilisant la méthode de l'étalon interne permet de quantifier les constituants de la phase liquide (Tableau VI-2) :

Tableau VI-2. : COMPOSITION DE LA PHASE LIQUIDE

temps (h)	H ₂ O (mmol)	MeOH (mmol)	AcH (mmol)	HCO ₂ Me (mmol)	HCO ₂ Et (mmol)	HCO ₂ Et (mmol)
0	0	13	0	236	0	0
4	12	15	5	76	4	61

Les réactions aboutissant aux différents produits identifiés ont la stoechiométrie proposée ci dessous:



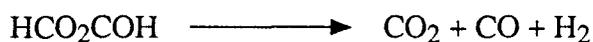
Le bilan matière s'établit donc ainsi:

Tableau VI-3. : BILAN MATIERE

Nombre de mmoles de formiate de méthyle consommé	Nombre de mmoles de formiate de méthyle transformé
236 - 76 = 160	16 CH ₄
	2 CH ₃ OH
	5 CH ₃ CHO
	8 HCO ₂ C ₂ H ₅
	122 CH ₃ CO ₂ CH ₃
TOTAL 160	153

Ce bilan matière est donc bouclé à 5,6% près. (cette différence pouvant être attribuée à la multiplication des sources d'erreurs provenant des analyses chromatographiques).

De plus un examen de la nature et de la quantité des gaz formés semble nous indiquer une décomposition préférentielle de l'anhydride formique (coproduit de la réaction d'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle) en CO₂, CO et H₂:



D. METHODES D'ANALYSE

D. 1. Chromatographie en phase gazeuse :

D. 1. 1. Analyse de la phase gazeuse de la réaction

L'analyse des gaz de la réaction est effectuée à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9000 équipé de 2 colonnes :

- une colonne capillaire poraplot Q en silice (longueur : 25 m, diamètre : 0,53 mm, température : 30°C) permettant de doser le CO et le CO₂.

- une colonne capillaire plot tamis moléculaire en silice (longueur : 25 m, diamètre : 0,53 mm, température : 30°C) permettant de doser le CO, CH₄, O₂ et N₂.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur à microcatharomètre et le gaz vecteur utilisé est l'hélium (débit : 4 cm³/mn)

D. 1. 2. Analyse de la phase liquide de la réaction

* Synthèse de l'acétate de méthyle

La phase liquide des manipulations relatives à la synthèse de l'acétate de méthyle, est analysée à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9000 équipé d'une colonne capillaire poraplot Q en silice (longueur : 25 m, diamètre : 0,53 mm, température : 185°C) Le détecteur est toujours un microcatharomètre et le gaz vecteur utilisé est l'hélium (débit : 4 cm³/mn).

L'utilisation d'une telle colonne avec ce type de détecteur permet en outre, de détecter l'eau et l'acide formique présents en solution.

Les prélèvements de la phase liquide, effectués en cours de manipulation à l'aide d'une prise d'essai, sont analysés. Le chromatographe est ensuite corrigé à l'aide de coefficients déterminés par étalonnage (Tableau IV-4).

Ainsi, dans le cadre de la synthèse de l'acétate de méthyle, les temps de rétention et les coefficients correctifs des différents produits dosés, peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI-4 : TEMPS DE RETENTION ET COEFFICIENTS CORRECTIFS DES PRODUITS DOSES.

Produits	temps de rétention (mn)	coefficients correctifs
eau	6,85	2,8
méthanol	8,1	1,52
acétaldéhyde	8,5	1,7
formiate de méthyle	9,1	1
éthanol	10,8	1,2
formiate d'éthyle	13,45	0,83
acétate de méthyle	13,7	0,85
Acide formique	15,6	2,3
acétate d'éthyle	22,2	0,7
acide acétique	25,5	1,21

* Synthèse de l'anhydride acétique

Pour les manipulations relatives à la synthèse de l'anhydride acétique, l'analyse de la phase liquide a été effectuée sur un chromatographe GIRDEL série 30 équipé d'une colonne en verre (longueur 5 m) phase stationnaire XE 60 à 5%, OV 210 à 10% sur Chromosorb WPH 80/100 MESH. La programmation du four démarre à 80°C puis augmente de 5°/mn jusqu'à 200°C. Le gaz vecteur utilisé est l'azote (débit : 20 cm³/mn). Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

D. 2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RIBERMAG R10-10B quadripolaire couplé à un chromatographe phase gazeuse (hélium) de type GIRDEL série 30.

D. 3. Résonance magnétique nucléaire

Les études RMN¹H, RMN²H et RMN¹³C des produits de la réaction ont été réalisées sur un spectromètre BRUCKER AM 400 à des fréquences de :

- 400,13 MHz pour les spectres proton
- 61,4 MHz pour les spectres deutérium
- 100,6 MHz pour les spectres carbone 13

D. 4. Infra-rouge

Les spectres des solides ont été enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr.

L'appareil utilisé est un spectromètre infra rouge PERKIN-ELMER 882.

E. EXPRESSION DES RESULTATS

Considérons la réaction suivante qui va nous aider à illustrer la méthode de calcul utilisée :

L'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle est effectuée à l'aide d'un système catalytique contenant : 0,250 mmol de HCO_2CH_3 , 0,15 mmol de catalyseur, 7,5 mmol de promoteur iodé et 15 mL de solvant. Après 5 heures de réaction, on dose le mélange réactionnel qui contient :

- 15 mmol de formiate de méthyle

- 20 mmol d'acétaldéhyde : $\text{HCO}_2\text{CH}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}_2$

- 49 mmol d'acide acétique : $\text{HCO}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

- 83 mmol d'acétate de méthyle :



E. 1. Taux de transformation global : TTG

Le taux de transformation global en substrat est défini comme étant le rapport du nombre moles de substrat ayant réagi sur le nombre de moles de substrat initial. Ce nombre peut aussi être nommé : pourcentage de conversion molaire en substrat.

$$\text{TTG} = \frac{(\text{Moles de substrat S initial} - \text{moles de substrat S final})}{\text{Moles de substrat S initial}} \times 100$$

Dans notre exemple le taux de transformation global en formiate est donc :

$$\text{TTG} = [(250 - 15) / 250] \times 100 = 94 \%$$

E. 2. Taux de transformation utile : TTU

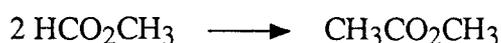
On définit le taux de transformation utile en produit A comme étant le rapport du nombre de moles de substrat qui s'est transformé en produit A sur le nombre de moles de substrat initial :

$$\text{TTU} = \frac{\text{Moles de substrat S ayant donné le produit A}}{\text{Moles de substrat S initial}} \times 100$$

Ainsi pour l'exemple considéré les taux de transformation utile des différents produits synthétisés sont :

- pour l'acétaldéhyde : $\text{TTU} = (20 / 250) \times 100 = 8 \%$
- pour l'acide acétique : $\text{TTU} = (49 / 250) \times 100 = 19,6 \%$
- pour l'acétate de méthyle : $\text{TTU} = (2 \times 83 / 250) \times 100 = 66,4 \%$

Dans cette dernière expression le facteur 2 représentent le coefficient stoechiométrique de la réaction :



E. 3. Sélectivité

La sélectivité en produit A représente le rapport du nombre de moles de substrat qui s'est transformé en produit A sur le nombre de moles de substrat ayant réagi. La sélectivité est donc égale au rapport du taux de transformation utile sur le taux de transformation global.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Moles de substrat S ayant donné le produit A}}{(\text{Moles de substrat S initial} - \text{Moles de substrat S final})} \times 100$$

Dans notre exemple, les sélectivités des différents produits obtenus sont donc :

- pour l'acétaldéhyde : $\text{Sel.} = [20 / (250 - 15)] \times 100 = 8,5 \%$
- pour l'acide acétique : $\text{Sel.} = [49 / (250 - 15)] \times 100 = 20,9 \%$
- pour l'acétate de méthyle : $\text{Sel.} = [2 \times 83 / (250 - 15)] \times 100 = 70,6 \%$

E. 4. Productivité massique

On définit la productivité massique en produit A comme étant le nombre de gramme de produit A formé par litre de milieu réactionnel et par heure (g / h.l).

$$\text{Productivité massique} = \frac{\text{Moles de produit A formé} \times \text{masse molaire de A}}{\text{durée de la réaction (h)} \times \text{volume (l) du mélange réactionnel}}$$

Soit dans notre exemple :

$$\text{Productivité massique de l'acétaldéhyde} = (20 \times 44) / (5 \times 30) = 6 \text{ g / h.l}$$

$$\text{Productivité massique de l'acide acétique} = (40 \times 60) / (5 \times 30) = 20 \text{ g / h.l}$$

$$\text{Productivité massique de l'acétate de méthyle} = (83 \times 74) / (5 \times 30) = 41 \text{ g / h.l}$$

Bien que très utile, cette définition a des limites évidentes :

- elle n'est indépendante du taux de transformation que pour les réactions d'ordre 0.

- le volume du mélange réactionnel initial à 20°C ne tient compte ni de la dilatation du mélange réactionnel, ni de l'aération de la phase liquide par les réactifs gazeux.

E. 5. Vitesse de cycle

On définit la vitesse de cycle du catalyseur, exprimée en h⁻¹, comme étant le nombre de moles de substrat transformé en produit A par mole de catalyseur et par heure.

$$\text{VR (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Moles de substrat ayant donné du produit A}}{\text{Moles de catalyseur} \times \text{durée de la réaction (h)}}$$

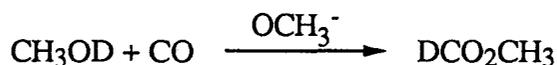
Ainsi dans notre exemple, la vitesse de cycle pour la synthèse de l'acétate de méthyle est :

$$\text{VR} = (83 \times 2) / (0,15 \times 5) = 221 \text{ h}^{-1}$$

F. SYNTHÈSE

F. 1. Formiate deutéré : DCO_2CH_3

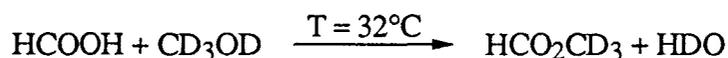
Le formiate de méthyle deutéré en C_1 a été synthétisé en autoclave, selon la procédure décrite par WAINWRIGHT [1], par carbonylation du méthanol deutéré:



Le formiate ainsi préparé a été purifié par distillation sur colonne à bandes tournantes, puis identifié par RMN et spectrométrie de masse.

F. 2. Formiate deutéré : HCO_2CD_3

Le formiate de méthyle deutéré en C_2 a été synthétisé par esterification entre l'acide formique et du méthanol totalement deutéré :



Le formiate deutéré ainsi produit a été purifié comme précédemment par distillation, puis identifié par RMN et spectrométrie de masse.

F. 3. Formiate marquée au ^{13}C : $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{CH}_3$

Pour étudier le mode d'activation du formiate de méthyle lors de la synthèse d'acétate de méthyle, deux types de manipulations étaient envisageable :

-Utilisation du monoxyde de carbone marqué au ^{13}C :

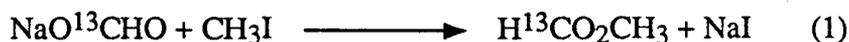


Cette voie est très difficile à mettre en oeuvre car elle nécessite l'utilisation d'un appareillage sophistiqué, tel qu'un microcompresseur; aussi avons nous opté pour un autre type de manipulation :

-Utilisation du formiate de méthyle marqué au ^{13}C :



Le formiate de méthyle ainsi marqué, qui peut être synthétisé par réaction entre le sel de formiate ($\text{NaO}^{13}\text{CHO}$) et l'iodure de méthyle (1), a été fourni par le C.E.A.



F. 4. Anhydride mixte acétique formique : $\text{HCO}_2\text{COCH}_3$

L'anhydride mixte a été synthétisé par réaction entre le chlorure d'acétyle et un sel de formiate de sodium :



Cette synthèse s'effectue selon le mode opératoire suivant [2] :

Dans un ballon contenant 250 mL d'ether anhydre et 445 mL de chlorure d'acétyle est ajouté par petites portions 500 g de formiate de sodium ; de façon à ce que la température du mélange réactionnel ne dépasse jamais 27°C . Après 5,5 h d'agitation la solution est filtrée, puis évaporée sous léger vide à une température inférieure à 20°C , de façon à éliminer le solvant.

L'anhydride ainsi formé est identifié par RMN et spectrométrie de masse.

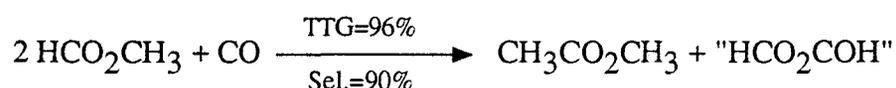
Référence bibliographique du chapitre VI

- [1] S. P. Tonner, D. L. Trimm et M. S. Wainwright ; J. Mol. Catal., 18, 215-222, (1983)
- [2] I. Muramatsu, M. Murakami, T. Yoneda, A. Hagitani ; J. Org. Chem., 38(2), 244-246, (1965).

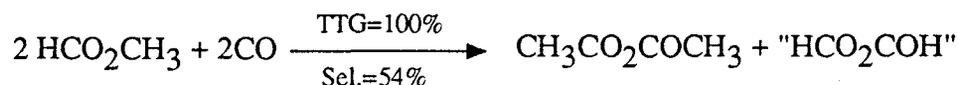
CONCLUSION

Le travail décrit dans ce mémoire a porté sur l'étude et l'optimisation de deux synthèses sélectives et originales dont les systèmes catalytiques composés de rhodium, d'iodure et de N-méthylpyrrolidinone, ne diffèrent principalement l'un de l'autre que de par la teneur en iodure de méthyle dans le milieu :

- l'homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle :



- la préparation de l'anhydride acétique à partir de formiate de méthyle :



Les résultats ainsi reportés ont été obtenus suite à une étude qualitative et quantitative des constituants du système catalytique, qui a fait apparaître une corrélation entre la concentration en iodure de méthyle dans le milieu et le comportement des espèces catalytiques, donc la nature des produits synthétisés.

S'il semble vraisemblable que la synthèse de l'acétate de méthyle s'opère par le biais d'une activation de la liaison C-O du formiate de méthyle, la description de l'espèce catalytique reste néanmoins à confirmer.

Dans ce contexte, l'utilisation d'une méthode d'analyse plus sophistiquée (IR haute température, haute pression) devrait nous apporter d'autres éléments de réponses.

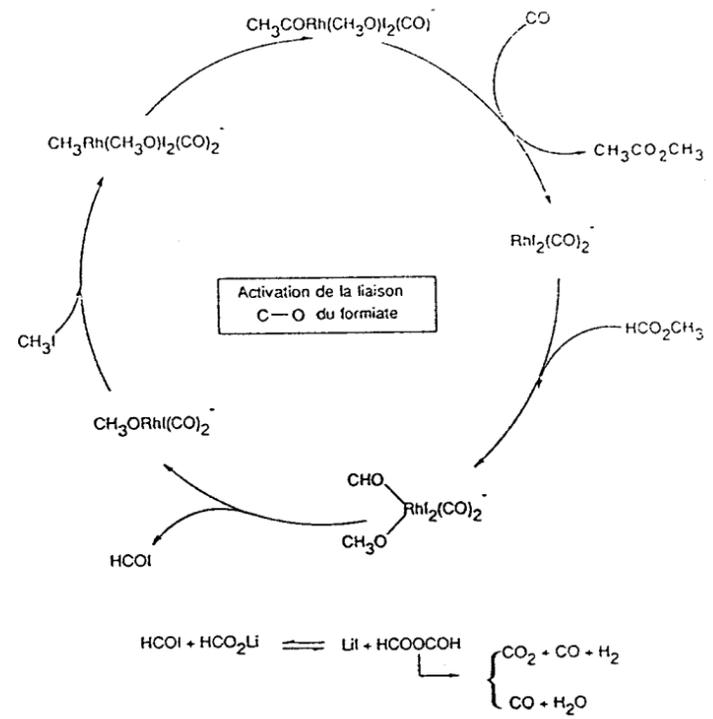
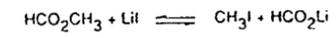
Ce mémoire nous a ainsi permis d'élargir la gamme déjà étendue des produits accessibles à partir d'un même substrat : le formiate de méthyle, et par la même pourrait contribuer au développement "aval" de ce composé.

Il est important de noter que toutes les synthèses ainsi exposées diffèrent de la carbonylation du méthanol en formiate de méthyle, par le fait qu'elles sont totalement insensibles à la présence de dioxyde de carbone (ce dernier étant par ailleurs produit en quantité notable lors de ces réactions), et ne dépendent que de la pression partielle du monoxyde de carbone.

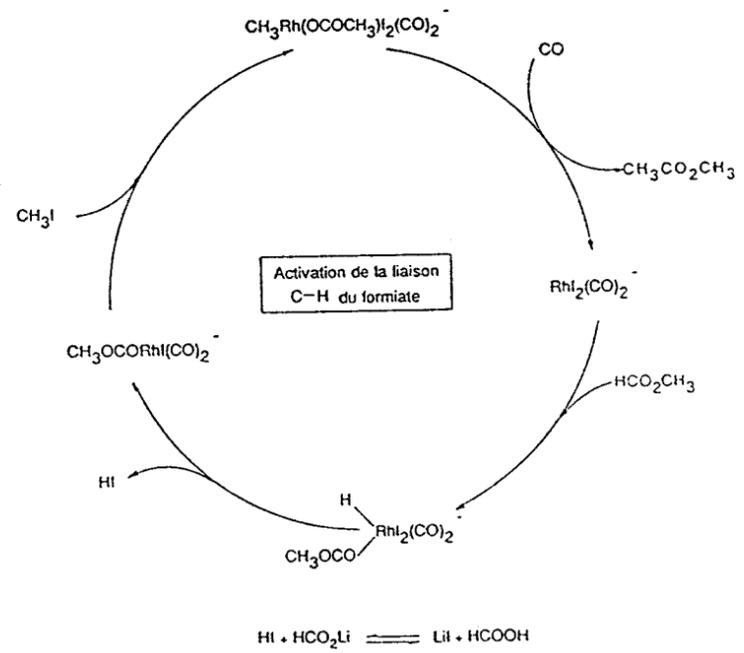
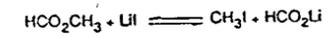
La mise au point d'un catalyseur plus tolérant vis à vis du dioxyde de carbone lors de la synthèse du formiate permettrait, non seulement une plus large valorisation du gaz d'acierie tel celui de SOLLAC Dunkerque (qui contient 75% de CO et 14% de CO₂), mais aussi une ouverture à de nouvelles voies de synthèse.

Dans cette optique optimiste, il n'est pas interdit d'imaginer qu'un jour le méthanol puisse être relié à l'anhydride acétique, via des carbonylations successives effectuées à partir de ce gaz d'acierie.

MECANISME 1:



MECANISME 2:



Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation du gaz d'acierie par l'intermédiaire du formiate de méthyle.

Deux réactions originales partant de ce substrat ont été étudiées :

- Homologation du formiate de méthyle en acétate de méthyle.
- Synthèse de l'anhydride acétique à partir du formiate de méthyle.

Acétate de méthyle:

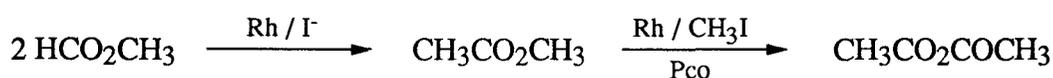
Cette synthèse s'opère par le biais d'un système catalytique composé de rhodium et d'iodure ionique dans un solvant de type lactame tel que la N-méthylpyrrolidinone. Une optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'obtenir ce composé avec une sélectivité de 90% pour une conversion en formiate de méthyle de 95%.

L'étude mécanistique conduite à l'aide de formiate de méthyle marqué semble indiquer que la réaction procède par activation de la liaison HCO-OCH₃ du substrat.



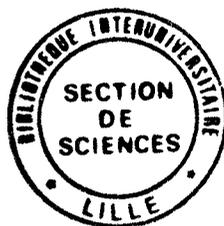
Anhydride acétique:

Une modification du système catalytique décrit précédemment permet d'accéder à l'anhydride acétique, via l'acétate de méthyle, avec une sélectivité de 55% pour une conversion totale du formiate de méthyle.



Mots clés :

Formiate de méthyle
Acétate de méthyle
Anhydride acétique
Etude mécanistique



Catalyse au rhodium
Iodure de lithium
N-méthylpyrrolidinone