

Sur la chimie du gaz de synthèse

J. Gauthier-Lafaye ¹,
R. Perron ¹
et Y. Colleuille ¹

Les nouvelles synthèses des produits en C-2 oxygénés au départ de méthanol et de gaz de synthèse

Les crises pétrolières de 1973 et 1977 ont, à un moment, fait craindre une pénurie et/ou un renchérissement insupportable des matières premières d'origine pétrolière. Les grandes sociétés chimiques ont alors lancé de vastes programmes de recherches sur le monoxyde de carbone, pour essayer de trouver de nouvelles voies d'accès aux grands intermédiaires et de permettre une diversification chimique et géographique des sources d'approvisionnement.

Il faut insister sur le caractère à la fois MONDIAL et STRATÉGIQUE des recherches entreprises :

• mondial, parce que tous les grands pays développés (U.S.A., Japon, R.F.A., G.-B., France...) et toutes les grandes sociétés chimiques (GULF, SHELL, MOBIL, EXXON, mais aussi I.C.I.,

HCECHST, MITSUBISHI, MITSUI, RHÔNE-POULENC...) ont au même moment fait le même pari;

• stratégique, parce qu'il s'agissait d'assurer la survie pure et simple de la chimie occidentale face au défi pétrolier.

Ces recherches ont été menées dans une multitude de directions différentes, chaque pays, chaque entreprise privilégiant tel ou tel objectif, selon la nature de ses approvisionnements, sa structure industrielle et ses spécificités énergétiques et « historiques ». Il est hors de question de faire un tour d'horizon complet de l'ensemble des efforts entrepris dans le cadre de cet article. Nous nous limiterons donc aux seules synthèses des MOLÉCULES en C-2 OXYGÉNÉES obtenues par carbonylation du MÉTHANOL ou de ses dérivés directs.

1. Les préparations industrielles du gaz de synthèse

Bien que le thème de la gazéification du charbon soit actuellement fort à la mode, cette technique ne constitue aujourd'hui qu'une source négligeable du gaz de synthèse, qui est essentiellement obtenu par reformage à la vapeur du gaz naturel (tableau 1).

Tableau 1. Les différentes préparations industrielles du gaz de synthèse

Procédé	Matière première	Rapport H ₂ /CO du gaz synthèse obtenu	Importance dans la production mondiale
Gazéification *	Charbon	1/1	< 5 %
Reformage vapeur . . .	Gaz naturel	3/1	80 %
Reformage vapeur . . .	Naphta	2/1	} 15 %
Oxydation partielle . . .	Résidus pétroliers (RSV)	1/1	

* Oxyvapo-gazéification.

Certaines industries (la sidérurgie, par exemple) et certains procédés chimiques peuvent être source de gaz résiduels riches en monoxyde de carbone. Ces sources ne sont pas significatives au niveau mondial, mais peuvent ponctuellement s'avérer très intéressantes. C'est ainsi que l'unité Rhône-Poulenc de préparation d'acide acétique installée à Pardies, sur un procédé Monsanto de carbonylation du méthanol, est alimentée par un CO résiduel de la synthèse de l'acétylène.

Quelle que soit, par ailleurs, la matière première utilisée (elle doit être désulfurée pour un réformeur), le gaz de synthèse issu du réformeur ou du gazéifieur doit être purifié. Il est tout d'abord désulfuré puis lavé dans une solution de soude ou dans un solvant organique (méthanol, NMP ou éther de polyéthylène-glycol..., selon que l'on opte pour un procédé Rectisol, Purisol, Selexol...).

Comme la nature du procédé de préparation a une forte influence sur la composition du mélange H₂/CO (tableau 1), un rééquilibrage est souvent nécessaire. Il est effectué :

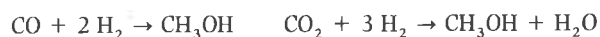
• pendant la gazéification (ou le reformage) en faisant varier le rapport « charge »/H₂O du gazéifieur (ou du réformeur),
• après la gazéification (ou le reformage) par la réaction du gaz à l'eau quand on veut augmenter le rapport H₂/CO, par séparation sélective de l'hydrogène quand on veut diminuer ce rapport.

La préparation d'un CO pur, exempt d'hydrogène, passe soit par une distillation cryogénique du mélange, soit par un procédé de lavage au cuivre (C.O.S.O.R.B.).

¹ Centre de recherches des Carrières, Rhône-Poulenc, 69190 Saint-Fons.

2. La préparation industrielle du méthanol

Le méthanol est préparé industriellement par hydrogénation du monoxyde de carbone et de CO₂



La réaction est effectuée en phase vapeur,

- sous haute pression (300 à 350 atm) à 325-375 °C sur des catalyseurs à base de zinc et de chrome (1). Industrialisé dès 1921 par B.A.S.F., le procédé a l'avantage d'être peu sensible aux poisons habituels et notamment au soufre (2).

- Sous basse pression (50 à 100 bars) à 270-300 °C sur des catalyseurs à base de cuivre, de zinc et d'aluminium ou de chrome (1). Industrialisé, en 1966, par I.C.I. et nettement plus avantageux que le précédent sur le plan énergétique, ce procédé présente l'inconvénient d'être extrêmement sensible au soufre. Il s'est néanmoins imposé au plan industriel pour la majorité des unités actuellement montées ou projetées.

La production mondiale oscille, en 1983, autour de 12 millions de tonnes (Mt) (dont 4 à 5 Mt pour les seuls U.S.A. et 3 Mt pour l'Europe). Le marché est en forte croissance : une unité de 2 000 t/jour est aujourd'hui courante, en attendant les 5 à 10 000 t/jour (3).

Les principales utilisations du méthanol sont résumées dans le tableau 2; les chiffres sont de fin 1979 (4).

A côté de ces utilisations maintenant « classiques », d'autres

Tableau 2. Les principales utilisations du méthanol (1979)

Synthèse du formaldéhyde	52 %
Synthèse du diméthyl téréphtalate	4 %
Synthèse du méthyl méthacrylate	4 %
Synthèse des chlorures de méthyle }	8 %
Synthèse des méthylamines }	
Synthèse de l'acide acétique	6 %
Synthèse du méthyl <i>t</i> -butyléther	4 %
Solvant	8 %
Divers	14 %
	100 %

débouchés sont possibles; nous citerons entre autres son utilisation :

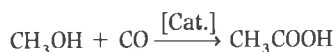
- comme carburant en mélange avec l'essence avec un compatibilisant (alcool butylique tertiaire...) ou, mais les tonnages sont alors énormes, en substitution pure et simple de celle-ci [procédé Mobil (5, 6), de conversion du méthanol en essence sur zéolite ZSM, par exemple];
- comme matière première de la synthèse des oléfines et/ou des aromatiques (procédé Mobil et dérivés);
- comme matière première des molécules en C-2 oxygénées (déjà 6 % de la production pour l'acide acétique).

3. Le méthanol matière première des molécules en C-2 oxygénées

Suivant la nature du catalyseur et des conditions opératoires, les réactions de carbonylation (CO), d'hydrocarbonylation (CO + H₂) et de carbonylation oxydante (CO + O₂) du méthanol peuvent conduire, en une ou plusieurs étapes, à des produits aussi différents que l'acide acétique (AcOH), l'éthanol (EtOH), l'acétate de vinyle (AVM), l'anhydride acétique (Ac₂O), l'acétaldéhyde (AcH), l'acétate d'éthyle (AcOEt) et le glycol. Ces différentes synthèses sont résumées sur la figure 1.

3.1. La synthèse de l'acide acétique

La réaction s'écrit :



Les premiers catalyseurs brevetés [B.A.S.F. (7)] étaient à base de cobalt, de nickel ou de fer; de nombreux autres métaux ont été décrits depuis : le palladium, le platine, l'iridium, l'osmium, le ruthénium, le rhodium (7 bis).

Les catalyseurs à base de cobalt : industrialisés en Allemagne par B.A.S.F., la réaction est effectuée à 250 °C sous 680 bars de pression en présence de dérivés iodés (7 ter). Il a été récemment montré (8) que l'adjonction de Pd, Pt, Ru ou Cu permettait de réduire les températures et pressions nécessaires (150 à 200 °C-150 à 300 bars).

Les catalyseurs à base de rhodium : découverte en 1967 par Monsanto et industrialisée dès 1972 (9), la réaction est effectuée en phase liquide hydro-acétique à 170-190 °C, sous 20 à 40 bars de

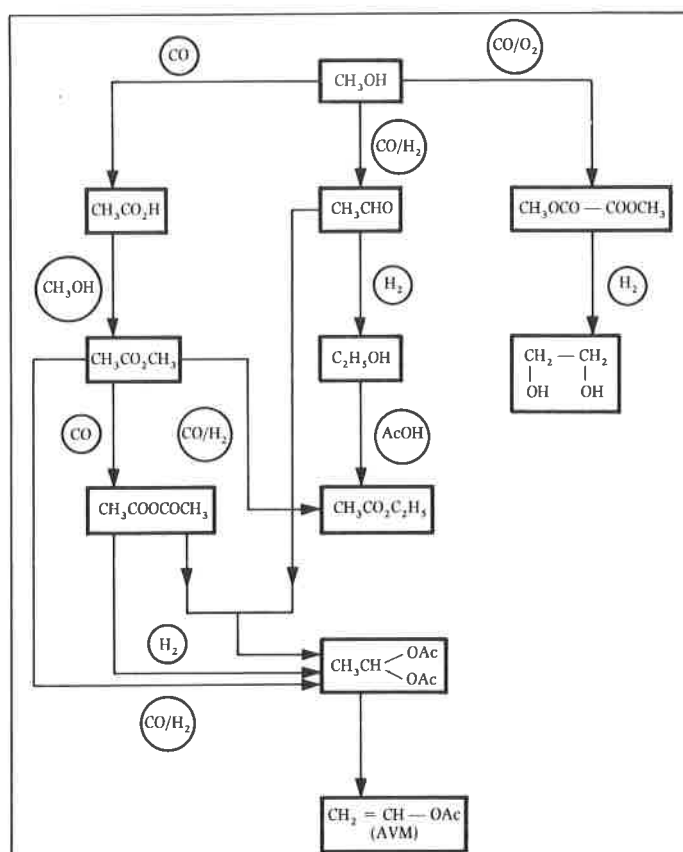


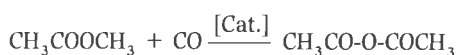
Figure 1

pression. L'excellente activité intrinsèque du rhodium et la présence de quantités importantes d'iode de méthyle assurent une productivité maximale et permettent d'opérer avec de très faibles concentrations du catalyseur. Les caractéristiques principales du procédé sont données dans le tableau 3 et comparées à celles du procédé B.A.S.F. au cobalt.

Les catalyseurs à base de nickel : Halcon (10), Mitsubishi-Gas (11) et Rhône-Poulenc (12, 13) ont récemment démontré que le nickel anciennement utilisé par B.A.S.F. sous 300 à 700 bars de pression était en fait actif sous 20 à 70 bars de CO à condition d'opérer en présence de co-catalyseurs et/ou de solvants spécifiques. Les productivités et sélectivités obtenues sont excellentes (tableau 4). Très travaillés au stade « pilote », ces résultats récents ne sont pas encore industrialisés; ils constituent dès maintenant une alternative sérieuse au procédé rhodium.

3.2. La synthèse de l'anhydride acétique

La carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique



a été tout d'abord effectuée par B.A.S.F. (14) sous 500 à 700 bars de CO, avec des catalyseurs à base de cobalt, de nickel ou de fer. La réaction est maintenant possible sous de beaucoup plus faibles pressions, grâce aux travaux récents de Halcon, Hœchst, Mitsubishi-Gas et Rhône-Poulenc.

Les catalyseurs à base de rhodium : simultanément découverts par Showa-Denko (19) et Ajinomoto (20) en 1973, et surtout développés par Halcon (15) et Hœchst (16), ces catalyseurs sont actifs sous faible pression (moins de 90 bars) à condition d'opérer

en présence de quantités importantes d'iode de méthyle et d'au moins un co-catalyseur (lithium, aluminium, chrome... pour Halcon, phosphine, amine hétérocyclique... pour Hœchst). La présence d'un solvant du type acide acétique (16), ainsi que l'utilisation d'une faible pression partielle d'hydrogène (21) semblent améliorer la tenue du catalyseur en solution; le mécanisme intime de la réaction fait intervenir un intermédiaire iode d'acétyle peu stable, d'où la formation de goudrons difficiles à éliminer. Les résultats obtenus demeurent excellents, surtout au niveau de la productivité du système.

Les catalyseurs à base de nickel : des progrès spectaculaires ont été réalisés par rapport aux premiers résultats de B.A.S.F. Il a ainsi été démontré que l'utilisation de chrome et de phosphines ou d'amines [Halcon, (22)], de phosphines ou d'amines dans un solvant acide carboxylique [Mitsubishi-Gas (17)], de sels alcalins et/ou alcalino-terreux [Rhône-Poulenc (28)] permettait d'effectuer la réaction sous 30 à 70 bars de CO seulement avec un catalyseur à base de nickel et d'iode de méthyle. Les productivités obtenues sont bonnes (de 200 à 400 g/h.l) et les sélectivités excellentes (supérieures à 99 %).

Les catalyseurs à base de cobalt : Les travaux entrepris à Rhône-Poulenc (23) sur cette catalyse au cobalt ont permis d'améliorer sensiblement les résultats anciens de la B.A.S.F. En présence de co-catalyseurs métalliques (Ru, Fe, Ti, Cr), la réaction est maintenant possible sous des pressions de l'ordre de 25 à 250 bars. Les productivités obtenues, notamment avec le système cobalt-ruthénium à 200 C sous 150 à 200 bars de CO, sont excellentes (environ 600 g/h.l). L'absence d'iode de méthyle dans le système rend, par ailleurs, le milieu réactionnel peu corrosif et devrait permettre l'emploi d'aciers inoxydables moins chers que les Hastelloy.

Nous avons résumé l'ensemble de ces résultats dans le tableau 5. Une unité de 240 000 t/an d'anhydride acétique est actuellement en construction à Kingsport dans le Tennessee (U.S.A.) pour le compte d'Eastman-Kodak, sur la base du procédé Halcon au rhodium.

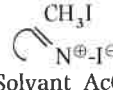
Tableau 3. Les principales caractéristiques des procédés B.A.S.F. et Monsanto

Procédé	Catalyseurs		Conditions		Sélectivité	
	Nature	Concentration	Température °C	Pression (bars)	sur MeOH	sur CO
B.A.S.F.	Co	≈ 0,1 M	250	500 à 700	90 %	≈ 85 %
Monsanto	Rh	≈ 0,001 M	180	20 à 40	> 99 %	90 %

Tableau 4. Les principaux systèmes catalytiques à base de nickel, actifs sous faible pression

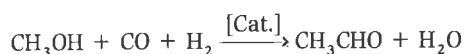
Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Solvant	Conditions (°C bars)	Productivité AcOH (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)
Halcon	Ni	CH ₃ I PR ₃ ou SnR ₃	AcOMe	150-60	400
Mitsubishi-Gas	Ni	CH ₃ I PR ₃ ou NR ₃	AcOH	200-60	450
Rhône-Poulenc	Ni	CH ₃ I I [⊖]	NMP	150-60	400
Rhône-Poulenc	Ni	CH ₃ I alcalin ou Cr ou V ou terre rare	AcOH	200-60	400 à 800

Tableau 5. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse de l'anhydride acétique

Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C-bars)	Anhydride (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	Références
Halcon	Rh	CH ₃ I Li, Al, Cr	180-40	300	(15)
Höchst	Rh	 Solvant AcOH	180-60	800	(16)
Halcon	Ni	CH ₃ I Cr phosphine	150-50	200	(22)
Mitsubishi-Gas	Ni	CH ₃ I phosphine Solvant AcOH	200-45	100	(17)
Rhône-Poulenc	Ni	CH ₃ I NaI et Li ⁺ Solvant : NMP ou AcOH	180-70	200	(18)
Rhône-Poulenc	Co	P ⁺ I ⁻ ou LiI Ru	219-100 à 250	300 à 800	(23)

3.3. La synthèse de l'acétaldéhyde

Première étape de l'homologation du méthanol, la réaction :



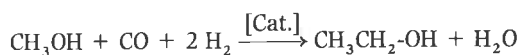
n'est jamais totalement sélective, les principaux sous-produits étant l'éthanol, l'acide acétique et le méthane. De plus, l'acétaldéhyde est généralement obtenu en mélange avec son diméthylacétal.

De très nombreux catalyseurs ont été essayés (Co, Rh, Pd, Ir, Mn, Os...) mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec le cobalt, vers 200 °C sous 200 à 400 bars. L'activité est améliorée par addition d'iodure de méthyle (24) et de ruthénium (30), la sélectivité par addition de co-catalyseurs organiques [stibines (25), arsines (26)...] ou minéraux [iodures (27), fer (28), nickel (29)...].

Les meilleurs résultats actuellement publiés sont résumés dans le tableau 6.

3.4. La synthèse de l'éthanol

L'homologation du méthanol s'écrit :



Comme la précédente, cette synthèse pose de difficiles problèmes de sélectivité, l'éthanol étant toujours accompagné des éthers de méthyle et d'éthyle, d'acétaldéhyde, d'acide acétique et de méthane.

Découverte en 1929 par H. Dreyfus en phase vapeur (32), la réaction est en général effectuée en phase liquide avec des catalyseurs à base de cobalt.

Les catalyseurs à base de cobalt : utilisés pour la première fois, en 1943, par la B.A.S.F. (34), leur activité est augmentée par addition d'iodure de méthyle et leur sélectivité par ajout de phosphines, d'amines et surtout de dérivés de l'osmium et du ruthénium (33).

Tableau 6. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse de l'acétaldéhyde

Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C-bars)	Acétaldéhyde		Références
				Sélectivité	Productivité (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	
Mitsubishi-Gas	Co	Ir, AcOMe	160-200	95 %	300	(31)
Rhône-Poulenc	Co	CH ₃ I, KI	200-250	94 %	200	(27)
Rhône-Poulenc	Co	CH ₃ I, KI, Ru	200-100	90 %	100	(30)
U.R.B.K.	Co	HI, Ni, Phosphine	200-300	92 %	250	(29)
Exxon	Co	CH ₃ I, Fe, ⁺ NR ₄	180-270	83 %	500	(28)

Tableau 7. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse de l'éthanol

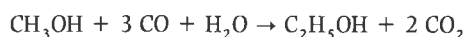
Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C-bars)	Éthanol *		Références
				Sélectivité	Productivité (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	
B.P.	Co	CH ₃ I-phosphine	200-200	93 %	240	(36)
Commercial-Solvts	Co	Ru-CH ₃ I	200-400	89 %	350	(37)
Gulf	Co	Ru-CH ₃ I-phosphine	210-280	85 %	220	(38)
Rhône-Poulenc	Co	Ru-CH ₃ I-NaI	210-150	94 %	150	(35)

* Éthanol réalisable.

Dans certains cas, une synergie Co/Ru a été mise en évidence (35). Les conditions opératoires sont dures : environ 200 °C sous 200 à 400 bars de CO/H₂ et ne semblent pas, pour le moment, pouvoir être adoucies. Les principaux résultats publiés sont résumés dans le tableau 7.

Les autres catalyseurs :

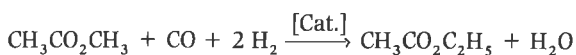
- le rhodium (39) est actif en homologation à condition d'être utilisé avec un gaz de synthèse très riche en hydrogène (H₂/CO ≈ 40); les productivités restent faibles pour une sélectivité ne dépassant pas 70 à 75 %;
- le ruthénium (40, 41) et le rhénium (42) sont sélectifs, mais malheureusement peu actifs;
- des résultats remarquables ont récemment été obtenus avec le fer (42) en milieu aqueux basique, sans iodure de méthyle. La réaction s'écrit alors :



c'est-à-dire que l'hydrogène nécessaire à l'homologation est synthétisé *in situ* par réaction du gaz à l'eau. Les productivités obtenues sont encore faibles (inférieures à 50 g/h.l), d'autant plus que le méthane coproduit semble important.

3.5. Synthèse de l'acétate d'éthyle

De la même façon que l'on homologue le méthanol en éthanol, on peut homologuer l'acétate de méthyle en acétate d'éthyle :



La réaction est effectuée à 180-220 °C sous 150 à 600 bars de

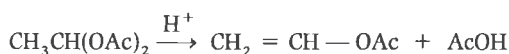
CO/H₂ avec des catalyseurs à base de cobalt, de ruthénium ou d'un mélange cobalt-ruthénium (tableau 8).

Les résultats obtenus, notamment par Rhône-Poulenc, sont excellents; le gain de productivité observé s'expliquerait par une synergie Co-Ru inhabituelle. Les seuls sous-produits décelés sont ici l'acétaldéhyde (recyclable), l'acide acétique et le méthane; l'hydrolyse du brut réactionnel pourrait donc conduire à une synthèse sélective de l'éthanol, débarrassé des éthers habituels.

La réaction a été étendue à la synthèse de l'acétate d'éthyle ex-diméthyléther (44) ainsi qu'à l'homologation d'autres esters (45). Des brevets récents font par ailleurs état de nouveaux catalyseurs à base de ruthénium et de rhodium [pressions de l'ordre de 70 à 80 bars seulement mais faible productivité (46)] ou de manganèse [200 g/h.l mais pressions supérieures à 300 bars (47)].

3.6. Les synthèses du diacétate d'éthylidène (D.A.E.)

Le diacétate d'éthylidène conduit à l'acétate de vinyle par simple craquage en milieu acide :



Il peut être préparé ex-méthanol et dérivés de trois façons différentes.

a) Hydrocarbonylation directe de l'acétate de méthyle

La réaction stœchiométrique impose une co-production de D.A.E. et

Tableau 8. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse de l'acétate d'éthyle

Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C bars)	Acétate d'éthyle		Références
				Sélectivité	Productivité (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	
Imhausen	Co	I ₂	180-600	80 %	200	(43)
Montedison	Ru	NaI, AcOH	200-250	80 %	< 50	(44)
Rhône-Poulenc	Co, Ru	CH ₃ I Li ou Cr ou V	210-250	80 %	600	(45)

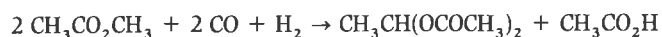
Tableau 9. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse du D.A.E. par carbonylation directe de l'acétate de méthyle

Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C bars)	D.A.E. Productivité (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	Références
Halcon	Rh ou Pd	CH ₃ I, Cr, Phosphine	150-70	100	(48)
Höchst	Rh ou Pd	CH ₃ I, Mn, $\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}$	170-80	1 000	(49)

Tableau 10. Exemples de résultats obtenus dans la synthèse du D.A.E. par hydrogénation de l'anhydride acétique

Société	Catalyseurs	Co-catalyseurs	Conditions (°C bars)	D.A.E.		Références
				Sélectivité	Productivité (g.h ⁻¹ .l ⁻¹)	
Chevron	Pd sur C	H ⁺	100-105	98 %	250	(54)
Mitsubishi-Gas	Pd sur C	CH ₃ I	175-30	100 %	220	(52)

d'acide acétique :



Elle est effectuée à 150-170 °C sous 50 à 100 bars de CO/H₂ avec des catalyseurs à base de rhodium ou de palladium (tableau 9), le nickel étant peu actif (50, 51).

Le schéma de principe d'une installation A.V.M. ex-CO/H₂ basée sur cette synthèse du D.A.E. est donné sur la figure 2 A.

b) Hydrogénation de l'anhydride acétique

La réaction :



est catalysée par le palladium en milieu acide [l'iodure de méthyle et le trichlorobenzène utilisés par certains (52, 53) sont sources de HI/HCl dans les conditions de la réaction], à 90-100 °C sous 1 à 75 bars d'hydrogène (tableau 10).

L'anhydride acétique nécessaire à cette synthèse du D.A.E. pouvant lui-même provenir d'une carbonylation de l'acétate de méthyle, le schéma de principe d'une installation A.V.M. ex-CO/H₂ basée sur cette hydrogénation de l'anhydride est donné sur la figure 2 B.

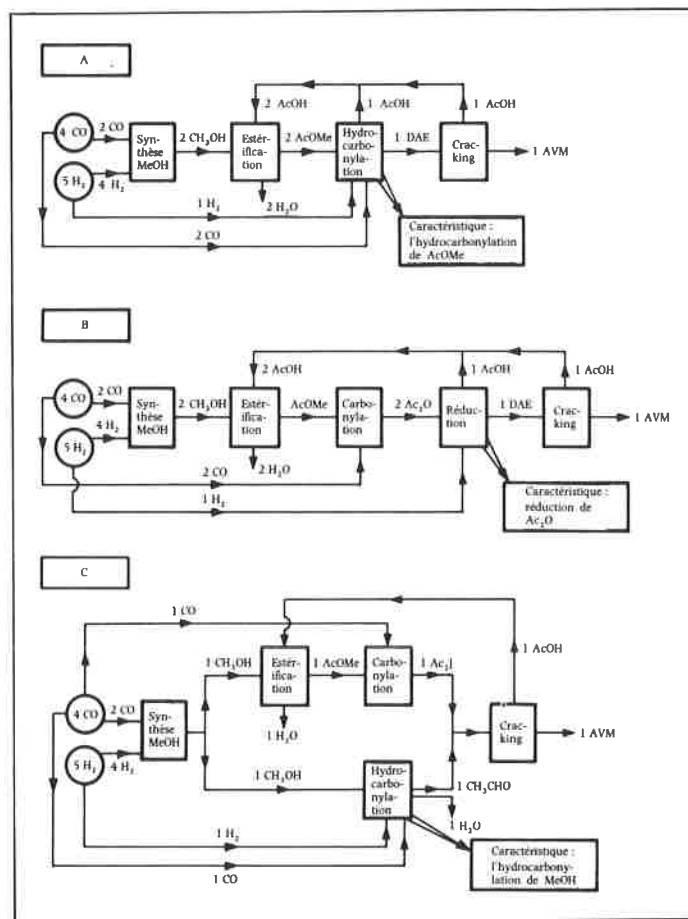
c) Condensation de l'acétaldéhyde sur l'anhydride acétique

L'acétaldéhyde, issu de l'hydrocarbonylation du méthanol, et l'anhydride acétique, provenant de la carbonylation de l'acétate de méthyle, peuvent réagir ensemble pour conduire au D.A.E. :



Le schéma d'une installation A.V.M. ex-CO/H₂ basée sur ce principe est donné sur la figure 2 C.

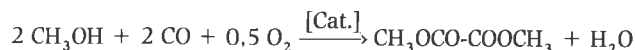
Bien qu'aucun de ces procédés ne soit encore industrialisé, les scénarios 2 A et 2 B constituent des solutions intéressantes.



Figures 2. Les schémas de principe d'installations A.V.M. ex-CO/H₂

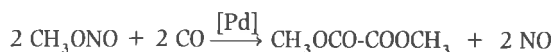
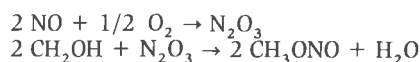
3.7. La synthèse de l'oxalate de méthyle

L'oxalate de méthyle peut être préparé par carbonylation oxydante du méthanol :



en présence de palladium, de chlorure de cuivre ou de fer (55), et d'un agent déshydratant qui piège l'eau formée, évitant ainsi la formation de quantités trop importantes de carbonate de méthyle.

La réaction a été beaucoup travaillée par Montedison, Atlantic-Richfield et Ube, avant qu'on ne découvre que le couple $\text{CuCl}_2\text{-O}_2$ nécessaire pour réoxyder le palladium pouvait être remplacé par le couple NO-O_2 (56); elle s'écrit alors :



Les trois étapes peuvent être réalisées simultanément dans le même réacteur, en phase liquide à 120 °C sous 50 bars ou en phase gazeuse à 115 °C sous 1 bar.

Les résultats obtenus avec ce système Pd/NO/O_2 sont bons et la réaction est industrialisée depuis 1978 chez Ube : 6 000 t/an d'acide oxalique provenant de l'hydrolyse de l'oxalate d'octyle (le *n*-octanol a été préféré au méthanol parce qu'il forme avec l'eau un azeotrope qui facilite les séparations).

3.8. La synthèse du glycol-1,2

Le glycol-1,2 peut être préparé à partir de CO et l'hydrogène par trois voies complètement différentes résumées par la figure 3 ci-dessous :

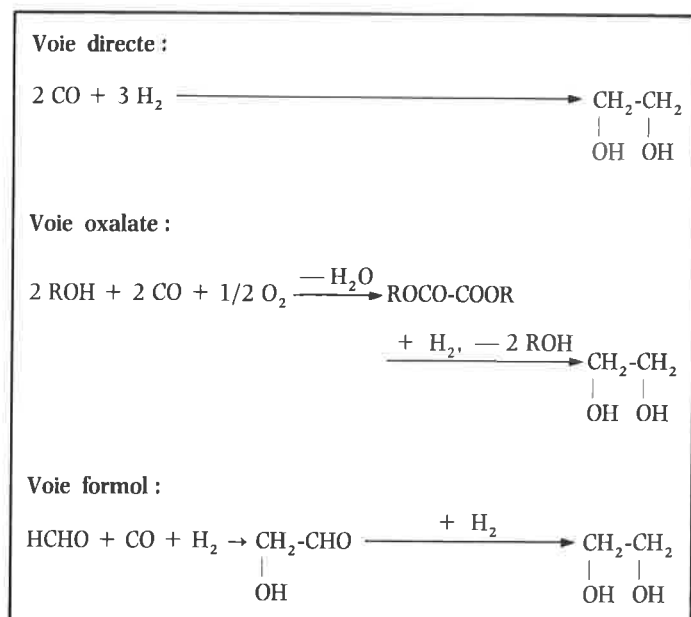


Figure 3. Les trois principales voies d'accès au glycol-1,2

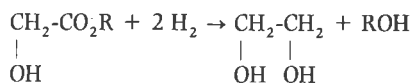
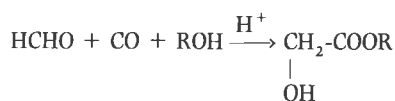
• **La voie directe :** surtout étudiée par Union-Carbide (57), en phase liquide, avec un catalyseur à base de rhodium, la réaction est peu sélective. Des pressions de l'ordre de 800 à 2 000 atm sont par

ailleurs nécessaires, sans doute pour stabiliser les espèces rhodium-carbonyles actives (58). Le ruthénium actuellement travaillé par Texaco (59) et Gulf (60) pose les mêmes problèmes de sélectivité mais présente l'avantage d'être actif sous de plus faibles pressions. Quoi qu'il en soit, de gros efforts de recherche et de substantielles améliorations seront nécessaires pour que cette synthèse puisse être développée.

• **La voie oxalate :** l'hydrogénation des esters oxaliques en glycol est possible avec des catalyseurs à base de ruthénium (61), de chromite de cuivre (62)... La réaction est actuellement très étudiée au Japon, notamment par U.B.E., en collaboration avec Union-Carbide (67).

• **La voie formol :** Monsanto aurait récemment (63) obtenu d'excellents résultats dans l'hydrocarbonylation du formol en glycolaldéhyde. Le système catalytique rhodium/phosphine utilisé est connu depuis plusieurs années (64, 66) et les progrès annoncés (taux de transformation élevés, bonne sélectivité, solvants usuels) doivent provenir d'un bon réglage du rapport P/Rh dans un milieu rendu basique par addition d'une amine.

Une variante à cette voie formol existe par ailleurs qui consiste à carbonyler le formaldéhyde en acide ou ester glycolique, ensuite hydrogéné en glycol :



La carbonylation des aldéhydes en milieu acide est connue depuis les travaux de Du Pont, en 1936. Elle a été étudiée récemment par Mitsubishi (68), Montedison (69), P.P.G. Ind. (70), Chevron (71) et Exxon (63).

Comme précédemment pour les oxalates, la réduction des esters glycoliques en glycol est réalisée sur des catalyseurs au ruthénium (72) ou au chromite de cuivre (73).

L'intérêt économique de cette synthèse a été étudié par Chem. System. (74) sur la base des brevets Chevron en milieu acide fluorhydrique. Bien que le rendement global en glycol soit excellent (96 %), les investissements nécessaires sont jugés trop importants pour que la réaction soit industriellement rentable.

4. Conclusion

Au début de cet article, nous avons insisté sur le caractère mondial et stratégique des recherches CO entreprises depuis 1973 dans le monde occidental. Après avoir résumé l'essentiel des résultats obtenus depuis lors dans le domaine particulier des C-2 oxygénés, il est temps de s'interroger sur l'avenir de cette recherche, ses débouchés probables et ses retombées.

Les bouleversements économiques récents (désordre monétaire, difficulté de l'O.P.E.P., crise industrielle...) ont rendu caduques les prévisions faites dans les années 1973-1975 et les surcapacités actuelles rendent moins urgents les révisions stratégiques décidées au plus fort de la crise.

Ce qui ne veut pas dire que des transformations radicales n'auront pas lieu : elles se feront sûrement (exemples : procédé acétique de Monsanto, procédé anhydride acétique d'Eastman-Kodak), mais au coup par coup et étalées dans le temps.

De stratégique, la recherche « CO » s'est banalisée pour devenir une

recherche « normale » ou chaque avancée, chaque avantage doit être soigneusement comptabilisé et comparé aux techniques classiques. Il ne s'agit plus de faire à n'importe quel prix tel ou tel produit demain introuvable mais de faire mieux et moins cher un produit que l'on fabrique aujourd'hui dans des unités éprouvées qui ne risquent plus d'être demain privées de leurs matières premières pétrolières.

Remerciements : Nous tenons à remercier Mlle R. Gourdon, MM. C. Allandrieu, Cl. Doussain, J. Guivier, A. Juillard et J. Roucart qui ont su réaliser le travail technique sans lequel notre recherche n'aurait pas été; nous tenons par ailleurs à reconnaître l'aide décisive que nous ont rapportée les services techniques du Centre de recherche de Saint-Fons : l'Analyse, la Propriété industrielle, la Documentation, l'Instrumentation, la Mécanique... Enfin, nous remercions Mlle Momoki et M. K. Kihara (R. P. Japon) pour leur excellente traduction de la référence (56).

Bibliographie

- (1) P. L. Rogerson, « Imperial Chem. Industries. Low Pressure Methanol Plant, in Methanol Technology and Economics » (G. A. Danner, Ed.), *Am. Inst. Chem. Eng.*, 1970, p. 28.
- (2) H. F. Woodward in « Encyclopedia of Chem. Technology » (H. F. Mark, Ed.) Wiley-Interscience, N. Y. 1966, p. 370.
- (3) J. L. Ehrler et B. Juran, *Chemtech*, mars 1983, p. 188.
- (4) The F. Kennedy and D. Shanks in « Monohydric Alcohols » (Ed. J. Wickson, ed.), *A.C.S. Symposium Series*, 1981, 159, 19.
- (5) S. E. Woltz et J. J. Wise in « Development Studies on Conversion of Methanol and Related Oxygenates to Gasoline » E.R.D.A. Report FE-1773-25, nov. 1976.
- (6) S. Yurchak, S. E. Voltz et J. P. Warner, *Ind. Eng. Chem. Process. Des.-Dev.*, 1979, 18, 527.
- (7 a) Brevets B.A.S.F., DT 847.849 (1941), DT 763.693 (1941).
- (7 b) N. Von Kutepow, N. Himmele et W. Hohenschutz, *Chem. Ingr.-Tech.*, 1965, 37, 383.
- (7 bis) A. Muller in « New Syntheses with Carbon Monoxide » (J. Falbe, Ed.), Springer-Verlag, 1980, p. 243.
- (7 ter) H. Hohenschutz, N. Von Kutepow et W. Himmele, *Hydrocarbon Process*, 1966, 45 (11), 141.
- (8) Brevet B.A.S.F. De Offen. 2.303.271 (1973).
- (9) D. Forster, *Advances in Organomet. Chem.*, 1979, 17, 255.
- (10) Brevets Halcon, FR 2.370.023 et FR 2.370.024 (1976).
- (11) Brevet Mitsubishi-Gas, FR 2.404.618 (1977).
- (12) Brevet Rhône-Poulenc, EP. 18.927 (1979).
- (13) Brevets Rhône-Poulenc, EP 35.458, EP 37.354, EP 39.652, EP 39.653 (1980).
- (14) Brevets B.A.S.F., US 2.729.651 (1952) et FR 1.073.437 (1951).
- (15) Brevets Halcon, FR 2.242.362 (1973) et FR 2.303.587 (1975).
- (16) Brevets Hoechst, FR 2.289.480 (1974) et EP 8.396 (1978).
- (17) Brevet Mitsubishi-Gas, FR 2.408.571 (1977).
- (18) Brevets Rhône-Poulenc, EP 48.210, EP 50.084, EP 55.970 et EP 55.192 (1980).
- (19) Brevets Showa-Denko, JA 47.922/75 et JA 47.921/75 (1973).
- (20) Brevet Ajinomoto, JA 30.280/75 (1973).
- (21) Brevet Halcon, FR 2.438.023 (1978).
- (22) Brevets Halcon, FR 2.336.366 et FR 2.336.367 (1975).
- (23) Brevets Rhône-Poulenc, EP 67.777, EP 70.787 et EP 70.788 (1981).
- (24) J. Berty, L. Marks et D. Kalls, *Chem. Techn. Heft*, 1956, 5, 260.
- (25) Brevet B.P., EP 1.936 (1977).
- (26) Brevet Gulf, US 4.239.705 (1978).
- (27) Brevet Rhône-Poulenc, EP 11.042 (1978).
- (28) Brevet Exxon, EP 27.000 (1979).
- (29) Brevet U.R.B.K., FR 2.453.127 (1979).
- (30) Brevet Rhône-Poulenc, EP 22.735 (1979).
- (31) Brevet Mitsubishi-Gas, GB 2.079.846 (1980).
- (32) Brevet FR 697.726 (1929) et FR 697.727.
- (33) M. E. Fakley et R. A. Head, *Appl. Catal.*, 1983, 5, 3.
- (34) Brevet B.A.S.F., DT 877.598 (1943).
- (35) Brevet Rhône-Poulenc, EP 22.038 (1979).
- (36) Brevet B.P., UK 2.053.915 (1979).
- (37) Brevet Commercial Solvents, US 3.285.948 (1961).
- (38) Brevet Gulf, EP 55.887 (1980).
- (39) H. Dumas, J. Levisalles et H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, 1979, 177, 239.
- (40) G. Braca, L. Paladini, G. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich et G. Gregovio, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, 20, 115.
- (41) Brevet Mitsubishi-Gas, J 52.073.804 (1975).
- (42) Brevet US. Dept of Energy, US 4.301.312 (1980).
- (43) Brevet Imhausen, BE 868.981 (1977).
- (44) Brevet Montedison, FR 2.359.811 (1976).
- (45) Brevets Rhône-Poulenc, EP 31.784 (1979), EP 46.120 (1980).
- (46) Brevet Shell, EP 031.606 (1979).
- (47) Brevet Mitsubishi-Gas, GB 2.078.219 (1980).
- (48) Brevet Halcon, FR 2.303.788 (1975).
- (49) Brevet Hoechst, DE 2.941.232 (1979).
- (50) Brevet Mitsubishi-Gas, EP 25.702 (1979) et JP 56.150.042 (1980).
- (51) Brevet Halcon, FR 2.496.650 (1980).
- (52) Brevet Mitsubishi-Gas, EP 34.062 (1980).
- (53) Brevet Halcon, FR 2.482.089 (1980).
- (54) Brevet Chevron, BE 879.178 (1978).
- (55) D. M. Fenton et coll., *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2034; 1973, 38, 3192 et 1974, 39, 701.
- (56) T. Yasui, « Oxydative carbonylation reactions » in *Shokubai.*, 1981, 23, n° 1.
- (57) R. L. Pruett, J. Vidal et W. Walker, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 1979, 3, 499.
- (58) A. Deluzarche, R. Kieffer, J. P. Hindermann, G. Jenner, A. Kienneman, G. Lefèvre et A. Chauvel, *L'actual. chim.*, 1982, 23, n° 10.
- (59) B. D. Dombeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 136 et 6855.
- (60) Brevets Gulf, US 4.170.605 et US 5.170.606 (1978).
- (61) Brevet Montedison, DT 2.936.700 (1978).
- (62) Brevet Mitsubishi-Gas, J 5 8.015.930 (1981).
- (63) C et E.N. du 11 avril 1983, p. 41.
- (64) Brevet National Distillers, FR 2.363.538 (1976).
- (65) Brevet Chevron, US 4.144.401 (1976).
- (66) Brevet Monsanto, EP 2.908 (1977).
- (67) J. Commerce, 18 septembre 1981.
- (68) Brevet Mitsubishi, J 49.055.617 (1972).
- (69) Brevet Montedison, FR 2.280.624 (1974).
- (70) Brevet P.P.G. Ind., FR 2.308.612 (1975).
- (71) Brevets Chevron, US 3.911.003 et US 4.016.208 (1977).
- (72) Brevet Mitsubishi Chem, J 58.013.527 (1981).
- (73) Brevet Chevron, BE 864.567 (1977).
- (74) Chem. System. n° 6 (1977).

Erratum

Dans l'article intitulé : « La photoacoustique : une résurrection réussie », pages 22 et 23 du numéro d'octobre 1983 de *L'actualité chimique*, les figures 3 et 6 sont inversées; les légendes, en revanche, sont en bonne place.