

Hydroformylation en milieu biphasique

La synthèse oxo

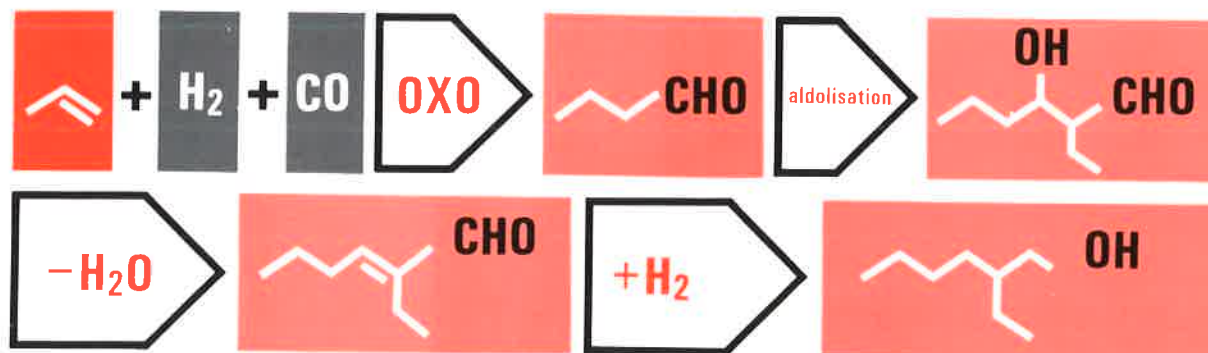
La réaction d'hydroformylation revêt une importance cruciale pour la synthèse de grands intermédiaires chimiques puisque environ $5 \cdot 10^6$ tonnes

d'aldéhydes sont fabriquées chaque année. Cette réaction peut s'écrire simplement :



Suivant la régiosélectivité, on obtient l'aldéhyde linéaire ou son isomère ramifié. Les usages principaux comme plastifiants, solvants, additifs, détergents... nécessitent d'obtenir le dérivé linéaire ; en

particulier, la plus grosse production concerne l'éthyl-2 hexanol, principal alcool des esters plastifiants qui requiert l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde :



A l'issue de la découverte de cette réaction, en 1938, par O. Roelen et de l'installation de la première unité en 1947, les procédés industriels ont eu recours à l'origine au cobalt (Ruhchemie, BASF, Shell) et font de plus en plus appel au rhodium (Ruhchemie, Union Carbide) du fait de sa plus grande activité. Le procédé basse pression, développé par Union Carbide, Davy Mc Kee, Johnson

Matthey, utilise le complexe $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, étudié par Wilkinson et coll. à partir de 1965, et permet d'atteindre une sélectivité de 98 % en aldéhyde et une linéarité de 92 %. La présence d'un large excès de triphénylphosphine rend le complexe thermiquement stable, lui confère une grande durée de vie, limite l'hydrogénation (0,9 %) et oriente la réaction vers le n-butanal recherché.

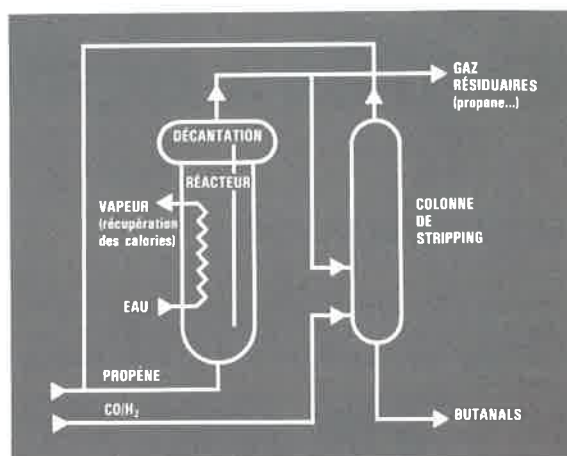
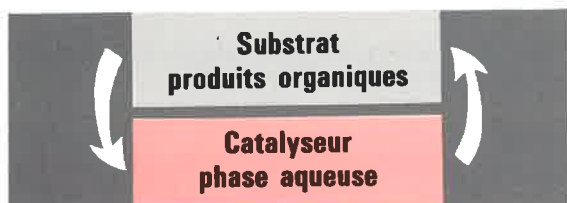
Le problème de la récupération du catalyseur

Tout procédé industriel qui met en œuvre un catalyseur homogène exige que soit parfaitement résolu le délicat problème de la récupération du catalyseur. Les unités modernes d'hydroformylation font appel au rhodium, métal noble très cher (>300 F/g en 1989). Pour que les prix de revient des produits organiques préparés ne soient pas affectés par les pertes en métal, on ne tolère que des fuites inférieures à 0,5 ppm (0,5 g Rh par tonne de produit). Il faut donc que, non seulement les performances du catalyseur soient maintenues constantes, mais

qu'en plus la séparation des produits après réaction le restitue correctement pour recyclage.

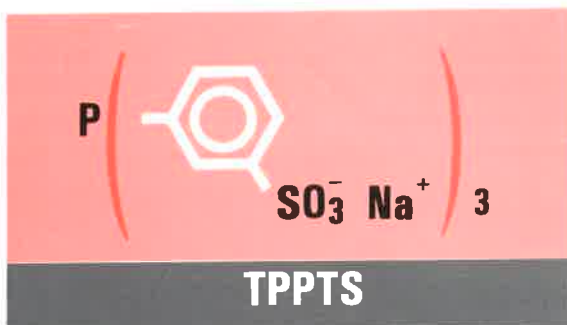
Si le substrat et le produit formé sont volatils, le complexe peut rester dans la phase organique lourde : c'est le cas, pour simplifier, du procédé basse pression d'hydroformylation qui contient PPh_3 fondue et des esters lourds. Le milieu réactionnel peut être soumis à une détente (un flash) qui vaporise une partie du produit, le catalyseur demeurant dans la phase liquide que l'on recycle au

réacteur. Cependant, cette méthode est limitée aux alcènes légers. Divers efforts ont été accomplis pour greffer le complexe sur un support inerte mais jusqu'ici sans grand résultat sur la maîtrise de la fuite en rhodium. On peut, également, utiliser l'osmose inverse ou utiliser le catalyseur en phase liquide supportée. Mais c'est de loin l'utilisation d'un réacteur biphasique qui a permis de régler le problème de la récupération du catalyseur (schéma ci-contre).



Le système biphasique

La méthode qui a montré toute son efficacité et qui, depuis 1984, est exploitée industriellement dans le procédé Ruhrchemie/Rhône-Poulenc est de faire en sorte que le catalyseur soit maintenu en milieu aqueux.



Pour ce faire le ligand tris(m-sulfophényl)phosphine, qui possède une solubilité de 1 100 g/l d'eau, a été utilisé.

Ce ligand confère au rhodium une solubilité très importante dans l'eau. L'hydroformylation du propène (≈ 20 à 60 bar, 125 °C), en présence d'un large excès de ligand TPPTS, permet des sélectivités en aldéhydes de 97 % et une linéarité (n/n + iso) supérieure à 95 % avec des pertes en rhodium inférieures à 0,1 ppm.

Le réacteur est conçu pour qu'une simple décantation recycle la phase aqueuse contenant le rhodium (figure). Ce système biphasique est suffisamment performant pour qu'une première unité de 100 000 t/an ait été démarrée en Allemagne par Ruhrchemie, en 1984, et qu'une seconde unité ait été mise en service en 1988.

Pour en savoir plus

- B. Cornils, in "New Syntheses with Carbon Monoxide" (J. Falbe Ed.), Springer-Verlag, **1980**.
- E.G. Kuntz, Homogeneous Catalysis in Water, *Chemtech*, **1987**, 570-575.
- E. Kuntz, M. Thiers, Y. Colleuille, J. Jenck, D. Morel et G. Mignani, in "L'oxyde de carbone, bilan des recherches Rhône-Poulenc" (J. Gauthier-Lafaye et R. Perron), *L'Actualité Chimique*, **1989**, 49-58.

Cette fiche a été préparée avec le concours de Ph. Kalck.