

Applications industrielles récentes de la catalyse homogène

Exemples choisis

Jean-François Carpentier et Michel Bulliard

Summary

Recent industrial applications of homogeneous catalysis: selected examples

Recent developments of transition metal-based homogeneous catalysis in industrial chemistry are illustrated via selected examples. For the production of commodities and specialities are described the Cativa process for the carbonylation of methanol, the INEOS process for the hydroesterification of ethylene and the Carilon process for ethylene/CO copolymerization. In the field of fine chemicals are discussed the asymmetric hydrogenation processes for the production of Metolachlor, Paradisone and hydroxyesters, the Venpure process for hydrosilylation/reduction of carbonyl compounds, and the hydrolytic kinetic resolution (HKR) procedure for the joined production of chiral epoxides and 1,2-diols.

Mots-clés

Catalyse homogène, chimie industrielle, chimie fine, chimie de coordination.

Key-words

Homogeneous catalysis, industrial chemistry, fine chemicals, coordination chemistry.

La catalyse homogène par les métaux de transition permet la réalisation d'une grande variété de transformations chimiques en combinant de hautes activités et sélectivités dans des conditions douces. Sa mise en œuvre à l'échelle industrielle a néanmoins souvent été problématique. Bien que l'on estime que plus de 85 % des procédés catalytiques de l'industrie chimique relèvent encore de la catalyse hétérogène, l'impact de la catalyse homogène est de plus en plus sensible [1-2]. Une des raisons à l'origine de ce phénomène est que l'écart entre ces deux cultures que sont la catalyse hétérogène et la catalyse homogène tend justement à se resserrer jour après jour. Les développements enregistrés ces dernières années dans le domaine des catalyses biphasiques (aqueuse, fluorée, sels ioniques) et celui de l'hétérogénéisation contrôlée de catalyseurs « moléculaires » (organométalliques greffés, colloïdes) permettent de concilier les avantages intrinsèques de la catalyse homogène à la praticité des procédés hétérogènes, en minimisant les investissements pour l'adaptation des unités industrielles existantes [2-3]. L'hydroformylation du propylène en milieu biphasique aqueux à l'aide d'un complexe rhodium-phosphine hydrosoluble (Rhône-Poulenc/RuhrChemie) [4] et la récente polymérisation stéréospécifique d' α -oléfines par des métallocènes du titane et du zirconium supportés sur silice [5] en sont deux parfaites illustrations.

Néanmoins, la catalyse homogène a toujours su s'affirmer dans le monde industriel sans pour autant se travestir. Parmi les grandes étapes qui ont jalonné son développement, nous retiendrons l'hydroformylation (Ruhrchemie, 1938), la trimérisation du butadiène (Hüls, 1955), la métathèse des

oléfines (Standard Oil, 1957), l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde (Wacker, 1959), le couplage butadiène-éthylène (DuPont, 1961), la carbonylation du méthanol en acide acétique (Monsanto, 1970), l'hydrocyanation du butadiène en adiponitrile (DuPont, 1971) et l'isomérisation asymétrique des allylamines pour la synthèse du menthol (Takasago, 1985). Ce dernier exemple est symbolique, car c'est indéniablement dans le domaine de la chimie fine que le plus grand nombre d'applications industrielles de la catalyse homogène a vu le jour ces dix dernières années. L'explosion des secteurs des arômes et parfums, et surtout de la pharmacie et de l'agrochimie, avec la montée en puissance des principes actifs chiraux [6], ont largement contribué aux développements tant académiques qu'industriels de la catalyse homogène¹. Il est vrai que c'est dans ces domaines très exigeants en matière de sélectivité et à forte valeur ajoutée que la catalyse par les complexes de coordination peut exprimer au mieux ses qualités. Pour autant, les grands intermédiaires, commodités et spécialités ne sont pas en reste et ces dernières années ont vu la mise en place de nouvelles réactions catalytiques homogènes comme de nouveaux catalyseurs aux performances singulièrement améliorées. L'objectif de cet article est d'illustrer ces développements industriels marquants de la catalyse homogène au travers de quelques exemples choisis. Pour la production de polyoléfines, nous renverrons à l'article de R. Spitz et C. Boisson dans ce même numéro. A notre connaissance, la fabrication de polyéthylène par les catalyseurs du titane dits à géométrie contrainte (CGC) constitue le seul procédé purement homogène exploité industriellement.

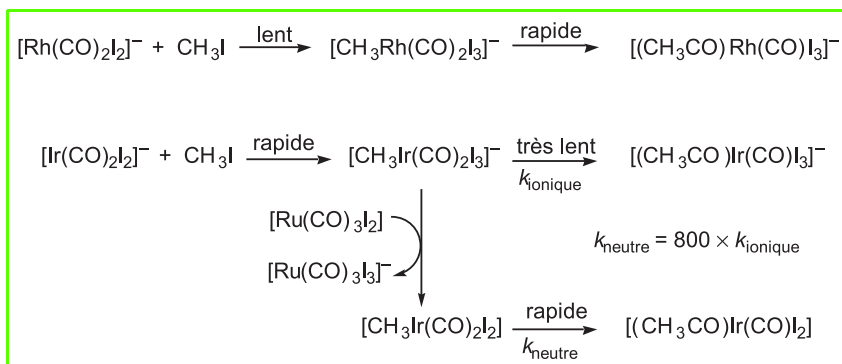


Schéma 1 - Étapes cinétiquement limitantes des procédés Monsanto (Rh) et Cativa (Ir) : la solution des espèces neutres.

Grands intermédiaires, commodités et spécialités : catalyseurs améliorés et nouveaux procédés

Carbonylation du méthanol

Pour des produits aussi essentiels que l'acide acétique et son anhydride, le remplacement du cobalt comme catalyseur de carbonylation de l'acétate de méthyle dans l'ancien procédé BASF par le rhodium dans le procédé Monsanto de carbonylation du méthanol, au début des années 70, avait constitué une révolution importante. Le rhodium faisait son entrée dans l'industrie chimique et la matière première essentielle à l'acide acétique passait de l'acétaldéhyde au méthanol, condamnant à terme le procédé Wacker d'oxydation de l'éthylène. Le procédé Monsanto présente néanmoins des problèmes dus à l'utilisation de quantités relativement élevées d'eau (8 %), induisant un surcoût pour son élimination ainsi qu'une perte de CO en CO₂ et H₂, et d'iodure, promoteur fortement corrosif. BP-Chemicals a développé le procédé Cativa™, sur catalyseur à base d'iridium, qui permet de réduire les quantités de ces deux composés et donc de limiter ces inconvénients, tout en augmentant la productivité globale du procédé de carbonylation². Du point de vue catalytique, l'innovation repose sur plus qu'une simple transposition du système à base de rhodium à l'iridium. Les espèces ioniques à base d'iridium sont en effet nettement moins actives que leurs homologues rhodiées et c'est le passage à des espèces actives neutres, grâce à l'ajout d'un promoteur ruthénié, qui a permis de débloquent le système (schéma 1) [7]. Le procédé Cativa™ a été implanté dès 1997 sur d'anciens sites type Monsanto et sur de nouvelles unités en 2000 (Malaisie, 500 000 t/an). Toutefois, l'avenir de la carbonylation du méthanol pourrait bien être contrarié à court terme par la transformation intégrée du gaz de synthèse issu de la gazéification du charbon en acide acétique (Tennessee-Eastman) et surtout par l'oxydation directe de l'éthane sur catalyseur hétérogène (SABIC/Bayer).

Méthacrylate de méthyle (MAM)

Le méthacrylate de méthyle est un gros intermédiaire de l'industrie chimique (~ 2 millions t/an), principalement pour la synthèse de polymères bien connus tels l'Altuglass® ou le Plexiglass®. Il est encore largement produit selon l'ancien procédé acétone-cyanhydrine, mais celui-ci est condamné à

court terme du fait d'un rendement limité à 80 % et d'une production de 2,4 tonnes de déchets par tonne de MAM. Les procédés plus récents d'oxydation catalytique hétérogène de l'isobutène (Mitsubishi-Rayon) et de la méthacroléine (BASF) restent très dépendants des coûts des matières premières, en particulier, dans le second cas, de la disponibilité de propanal bon marché issu de l'hydroformylation de l'éthylène. Dans ce contexte, deux voies d'accès au MAM ont récemment été développées par catalyse homogène avec des complexes du palladium.

En 1996, le groupe Shell a proposé l'hydroestérification du propyne par un système associant Pd(OAc)₂ à un ligand 2-pyridyl-diphénylphosphine (schéma 2) [8]. Dans des conditions douces (T = 45-60 °C, P = 10-60 bar), le MAM est produit avec des productivités de 20 à 50 000 mol/molPd/h et une sélectivité de 99,95 % ! Bien que ne générant aucun sous-produit, l'application commerciale de ce procédé reste conditionnée à la disponibilité de propyne pur. Celui-ci est présent à des teneurs de 0,2 à 1 % dans les coupes issues du vapocraquage de naphthas.

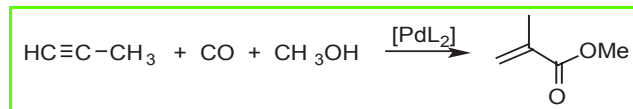


Schéma 2 - Le procédé Shell de synthèse du MAM.

La voie développée par INEOS semble être la plus prometteuse à l'heure actuelle ; elle repose sur l'hydroestérification de l'éthylène en propionate de méthyle, suivie par la condensation du formaldéhyde et de la déshydratation de l'adduit en MAM (schéma 3). L'étape clé du procédé est la carbonylation de l'éthylène qui est aussi réalisée par un catalyseur palladium-phosphine avec des productivités de 50 000 mol/molPd/h et une sélectivité finale en propionate de méthyle de 99,98 % [9]. Le procédé serait en voie d'industrialisation à hauteur de 100 à 200 000 t/an.

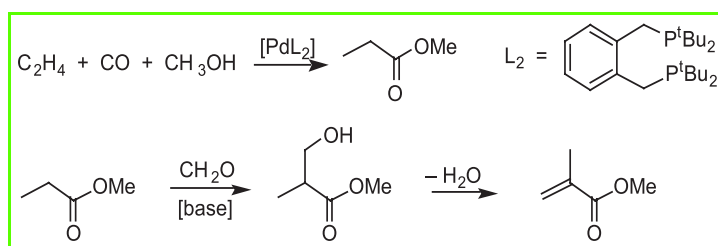


Schéma 3 - Le procédé INEOS de synthèse du MAM.

Copolymérisation éthylène-CO

En étudiant la réaction précédente d'hydroestérification de l'éthylène, des chercheurs de Shell ont observé que l'utilisation d'une diphosphine chélatante telle que la 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (DPPP) conduisait, dans les mêmes conditions, non pas au propionate de méthyle, mais à un copolymère éthylène/CO, parfaitement alterné, avec une sélectivité proche de 100 % et de hautes activités

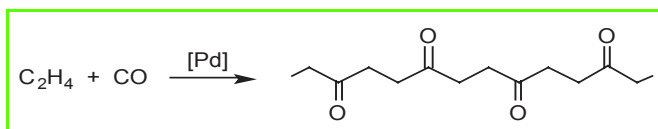


Schéma 4 - Le procédé Carilon de Shell de synthèse de polycétones.

(6 000 g/g de Pd/h). Ces résultats ont été bien rationalisés sur le plan mécanistique [10]. De cette découverte fortuite, Shell a développé le procédé Carilon™ de synthèse des « polycétones » qui opère dans des conditions douces (90 °C, 45 bar) avec des rendements supérieurs à 106 g de copolymère/g de Pd (schéma 4). Le copolymère produit a un haut point de fusion (~ 260 °C) et, malgré une masse molaire peu élevée ($M_n \sim 20\,000$), est insoluble dans la plupart des solvants et précipite lors de sa formation. Une unité de 30 000 t/an a été construite aux Pays-Bas mais son activité a été arrêtée, apparemment suite à des problèmes commerciaux liés aux qualités du produit lui-même.

Chimie fine : l'avènement de la catalyse asymétrique ?

Hydrogénations asymétriques

La synthèse par Monsanto, au début des années 70, de l'anti-parkinsonien L-DOPA par hydrogénation d'un déhydroaminoacide à l'aide d'un complexe rhodium-diphosphine chirale fut la première application commerciale (~ 200 t/an) de la catalyse asymétrique (schéma 5) [11]. Bien que celle-ci soit aujourd'hui arrêtée³, l'hydrogénation asymétrique constitue toujours l'une des méthodes de choix de la chimie fine de par son efficacité atomique de 100 % qui lui confère des avantages indéniables sur le plan économique et environnemental. Ces dernières années ont vu apparaître de nouvelles applications commerciales qui en témoignent.

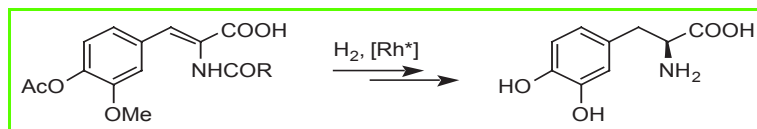


Schéma 5 - Le procédé Monsanto de préparation de la L-DOPA.

Le métolachlor constitue désormais l'application la plus importante en tonnage de la catalyse asymétrique, devant l'isomérisation des allylamines pour la production du menthol [12]. Commercialisé en 1976 sous forme d'un mélange de quatre stéréoisomères, il a été démontré dès 1982 que l'activité herbicide du métolachlor (Dual®) repose à 95 % sur les deux diastéréoisomères 1'S (schéma 6). Après des recherches intenses, un mélange enrichi à près de 90 % de ces diastéréoisomères a été mis sur le marché en 1997. L'étape clé du nouveau procédé Ciba-Geigy/Novartis repose sur l'hydrogénation asymétrique d'une imine par un catalyseur généré *in situ* à partir de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ et de la ferrocényl-diphosphine Xyliphos. Cette réaction fut appréhendée avec des catalyseurs à base de rhodium, mais ceux-ci s'avèrent peu actifs et seulement énantiosélectifs à des températures jugées trop basses pour un procédé industriel. Le passage à des catalyseurs à base d'iridium associés à des diphosphines classiques conduisit à des sélectivités aussi bonnes que celles des meilleurs complexes rhodiés et

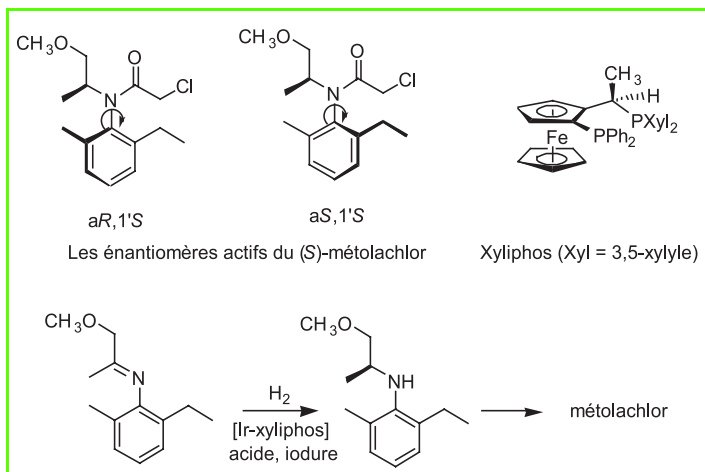


Schéma 6 - Le procédé Novartis de préparation du métolachlor.

surtout des activités environ 100 fois supérieures, mais peu stables dans le temps. C'est la mise au point d'une nouvelle famille de ferrocényl-diphosphines et la découverte simultanée en 1993 de l'effet exceptionnel d'activation induit par l'ajout d'acide dans le milieu qui permet d'aboutir au système catalytique actuel. Le procédé optimisé (50 °C, 80 bar, substrat/catalyseur $\geq 1\,000\,000$) permet d'atteindre des conversions totales en 3-4 h avec des fréquences de rotation du catalyseur de $1\,800\,000\text{ h}^{-1}$ et une énantiosélectivité de l'ordre de 80 %. Près de 15 000 tonnes de métolachlor sont ainsi produites annuellement.

La préparation industrielle du (+)-*cis*-dihydrojasmonate de méthyle est une autre application récente et marquante d'une ferrocényl-diphosphine en hydrogénation asymétrique [13]. Ce principe odorant utilisé en parfumerie était autrefois commercialisé sous la forme d'un mélange racémique contenant environ 90 % du diastéréoisomère *trans* et 10 % du *cis*. Néanmoins, seul l'isomère (+)-*cis* possède les propriétés olfactives recherchées et il était donc particulièrement intéressant de pouvoir l'obtenir sélectivement. Le procédé Paradisone® de Firmenich consiste en l'hydrogénation d'un β -cétoester vinylique par un catalyseur rhodié associé à la diphosphine Josiphos (schéma 7). A 25 °C et sous une pression de 90 bar, le (+)-*cis*-dihydrojasmonate de méthyle est obtenu diastéréosélectivement (> 98 %) avec 88 % d'excès énantiomérique. Le catalyseur est utilisé à raison de 0,05 % mol et offre des activités de l'ordre de 100 h^{-1} , pour la production de plusieurs dizaines de tonnes/an de Paradisone.

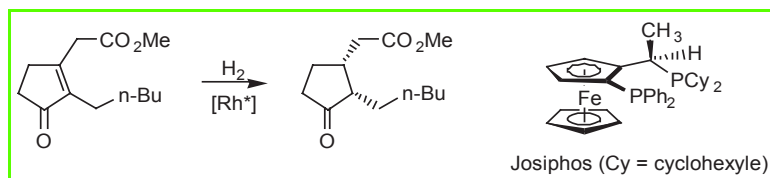


Schéma 7 - Le procédé Firmenich de préparation de la Paradisone.

L'hydrogénation asymétrique des cétones constitue une voie d'accès privilégiée aux alcools chiraux fonctionnels. Bien qu'en constante compétition avec la réduction enzymatique, plusieurs procédés industriels basés sur des catalyseurs ruthénium-diphosphine sont appliqués actuellement (schéma 8). PPG-Sipsy, Chemi et Takasago

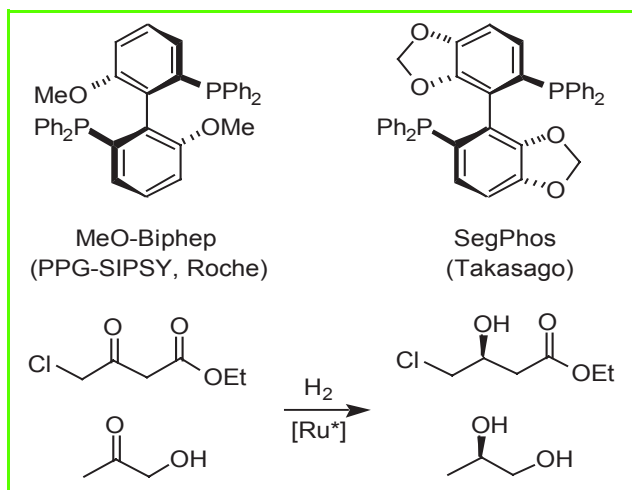


Schéma 8 - Applications industrielles de l'hydrogénation asymétrique de cétones fonctionnelles.

préparent ainsi le chlorohydroxybutyrate d'éthyle par hydrogénation du β -cétoester correspondant pour un marché estimé à 150-300 t/an. La préparation du propylène-glycol par hydrogénation de l'acétol (hydroxyacétone) constitue une autre application industrielle des catalyseurs Ru-{MeO-Biphep} et Ru-{SegPHOS}.

Réduction de dérivés carbonylés par le polyméthylhydrosiloxane

La réduction simple des dérivés carbonylés est aussi une réaction clé en chimie fine. Si de nombreux systèmes existent pour la réduction des cétones et des aldéhydes, celle des esters requiert en général l'emploi de conditions dures ou alors de réducteurs minéraux, notamment LiAlH_4 ou le sodium fondu, dont les inconvénients majeurs sont la dangerosité et le coût (celui du réducteur lui-même et celui qu'induit le traitement des déchets minéraux). Dans ce contexte, Firmenich a récemment développé le procédé Venpure™ pour la réduction catalytique de composés carbonylés qui est en fait une hydrosilylation utilisant le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) (schéma 9) [14]. Le PMHS est un sous-produit de l'industrie des silicones, très bon marché et stable, contrairement aux hydrosilanes moléculaires. Dans ce procédé, le PMHS est activé par un système catalytique simple et inusuel, préparé par action d'un hydrure minéral sur un carboxylate de zinc. Ce système réduit très sélectivement aldéhydes, cétones, esters, lactones et époxydes, sans causer la formation de sous-produits siliconés solides. Il est appliqué industriellement à

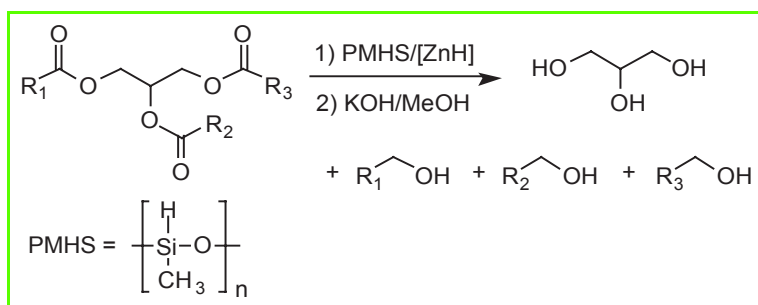


Schéma 9 - Le procédé Venpure™ de Firmenich pour la réduction des dérivés carbonylés.

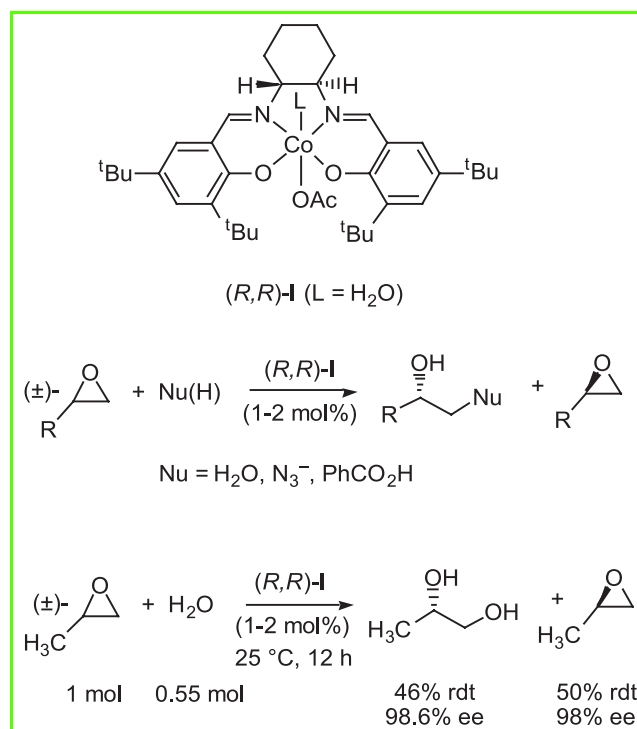


Schéma 10 - Le procédé Rhodia-ChiRex de résolution des époxydes.

l'échelle de plusieurs dizaines de tonnes par la société Morton Int. pour la réduction de triglycérides en alcools gras entrant dans la fabrication de cosmétiques.

Époxydation asymétrique et résolution cinétique des époxydes par ouverture

Les époxydes terminaux comptent parmi les réactifs les plus versatiles en chimie organique, intervenant dans de très nombreux schémas de synthèse. Par conséquent, la préparation des époxydes chiraux a donc retenu une attention considérable lors de la montée en puissance de la chimie fine asymétrique ces dernières années. Parmi les diverses voies qui ont été explorées, l'époxydation des alcools allyliques par le système de Sharpless, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ /tartrate de diéthyle/ $^t\text{BuOOH}$, fut la première à atteindre le stade industriel dès la fin des années 80 [15]. Néanmoins, cette méthode présente des inconvénients (dilution, faible turnover...) et reste limitée aux alcools allyliques, alors que la demande en époxydes chiraux est beaucoup plus diversifiée.

Jacobsen a apporté une avancée considérable dans le domaine grâce à la résolution cinétique des époxydes terminaux par ouverture (hydrolytic kinetic resolution, HKR) (schéma 10) [16]. L'ouverture sélective d'un des deux énantiomères d'un époxyde racémique par un nucléophile approprié, catalysée par une faible quantité de complexe $\text{Co}(\text{salen})$, permet la préparation conjointe d'époxydes terminaux simples et d'alcools fonctionnels. L'excellente capacité de résolution du système catalytique ($k_{\text{res}} \leq 500$) permet d'accéder simultanément à la matière première recherchée – les époxydes – et à des produits plus élaborés, tels que des α -amino-alcools ou des diols-1,2, tous deux avec des

rendements quasi quantitatifs (soit 50 % pour chacun) et d'excellentes puretés énantiomériques. A ce jour, ce système a été appliqué industriellement à l'échelle de plusieurs tonnes par Rhodia-ChiRex pour l'hydrolyse de l'oxyde propylène et celle de l'épichlorhydrine qui, de façon notable, ne requièrent qu'un très léger excès d'eau. Cette voie d'accès aux diols-1,2 optiquement actifs apparaît très performante vis-à-vis de la dihydroxylation directe d'oléfines par le système de Sharpless, $\text{OsO}_4/\text{tBuOH-H}_2\text{O}/\text{quinine}$, dont l'adaptation à l'échelle industrielle s'est toujours révélée problématique.

Les quelques exemples présentés ici démontrent le dynamisme actuel de la catalyse homogène en chimie fine et suggèrent que de nouvelles réactions franchiront rapidement le cap de l'application industrielle. Parmi celles les plus fréquemment évoquées¹, nous citerons en premier lieu les différentes réactions pallado-catalysées de formation de liaisons C–C et C–N utilisant le large panel d'intermédiaires très bon marché que constituent les chlorures d'aryle [17].

Notes

¹Malheureusement, force est de constater que c'est aussi dans ce domaine qu'il est le plus difficile d'obtenir des informations exactes sur la nature des procédés mis en œuvre. Dans la majorité des cas, cette méconnaissance s'explique conjointement par les faibles volumes de production de ces molécules à haute valeur ajoutée, la durée de vie souvent limitée des produits et donc des procédés spécifiques, et aussi par la culture du secret d'une industrie hautement compétitive.

²Le problème de l'excès d'eau a été aussi traité par Hoechst-Celanese et appliqué industriellement dès 1995.

³D'autres hydrogénations asymétriques ont été conduites industriellement, parfois à des échelles plus modestes et/ou pendant des périodes variables. Leur arrêt signifie souvent qu'un autre procédé plus compétitif s'est imposé, qui repose soit sur une catalyse globalement plus performante, souvent de type bioenzymatique, et/ou requiert des produits de départ plus accessibles. En effet, le coût du substrat à hydrogéner est un des critères les plus souvent mis en avant lors du renoncement à un système d'hydrogénation catalytique.

Références

- [1] Herrmann W.A., Cornils B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, p. 1048.
 [2] Cornils B., Herrmann W.A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.

- [3] Cornils B., *Org. Proc. Res. Dev.*, **1998**, *2*, p. 121.
 [4] Kunz E., *Info Chimie*, **2000**, *421*, p. 51.
 [5] Voir article de R. Spitz et C. Boisson dans ce même numéro.
 [6] Collins H.N., Sheldrake G.N., Crosby J., *Chirality in Industry*, Wiley, Chichester, **1992**.
 [7] Maitlis P.M. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, p. 1023.
 [8] Drent E., Jager W.W., Keijsper J.J., Niele F.G.M., réf [2], p. 1119.
 [9] Clegg W., Eastham G.R., Elsegood M.R.J., Tooze R.P., Wang X.L., Whiston K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, p. 1877.
 [10] Drent E., Budzelaar P.H.M., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, p. 663.
 [11] Knowles W.A., *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, p. 106.
 [12] Spindler F., Pugin B., Jalett H.P., Buser H.P., Pittelkow U., Blaser H.U., *Chem. Ind., Dekker*, **1996**, *68*, p. 153.
 [13] Dobbs D.A., Vanhessche K.P.M., Brazi E., Rautenstrauch V., Lenoir J.-Y., Genêt J.-P., Wiles J., Bergens S.H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1992.
 [14] Mimoun H., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 2582.
 [15] Johnson R.A., Sharpless K.B., *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima (éd.), VCH, Weinheim, **1993**, p. 103 et références citées.
 [16] Jacobsen E.N., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 421.
 [17] Stürmer R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 3307.



J.-F. Carpentier

Jean-François Carpentier

est professeur au Laboratoire organométalliques et catalyse de l'université de Rennes I*.

Michel Bulliard

est directeur commercial chez Synkem**.



M. Bulliard

* Institut de Chimie, UMR 6509 Organométalliques et catalyse, Campus de Beaulieu, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex.

Tél. : 02 23 23 59 50. Fax : 02 23 23 69 39.

E-mail : jean-francois.carpentier@univ-rennes1.fr

** 47 rue de Longvic, BP 50, 21301 Chenôve Cedex.
 Tél. : 03 80 44 74 36. Fax : 03 80 44 74 20.

E-mail : m.bulliard@fournier.fr