

## CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

### XIV \*. HOMOLOGATION DU METHANOL PAR DES CATALYSEURS HOMOGENES DERIVES DU COBALT \*

H. DUMAS, J. LEVISALLES et H. RUDLER

*Laboratoire de Chimie Organique, ERA No. 127, Université Pierre et Marie Curie, 75230  
 Paris, Cedex 05 (France)*

(Reçu le 20 juillet 1979)

#### Summary

Selectivity for ethanol in the cobalt-catalysed methanol homologation reaction is increased by addition of borates and decreased by addition of hard cations. The influence of borates is assigned to an increase in carbenoid character of the intermediate acylcobalt, which should make hydrogenolysis easier.

#### Résumé

La sélectivité en éthanol de la réaction d'homologation du méthanol catalysée par le cobalt est augmentée par l'addition de borates et diminuée par addition de cations durs. L'influence des borates est attribuée à une augmentation du caractère carbénoïde de l'acyl cobalt intermédiaire, qui faciliterait l'hydrogénolyse.

---

Un des inconvénients de la réduction du monoxyde de carbone selon Fischer—Tropsch réside dans son manque de sélectivité en composés renfermant plus d'un atome de carbone. Dans le cas des catalyseurs à base de fer, ce manque de sélectivité a été expliqué [1] par une cinétique de polymérisation de Schulz—Flory, qui implique par exemple une sélectivité théorique maximum de 30% en éthylène pour la réaction 1.

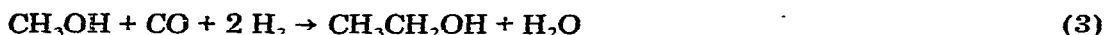


La réduction spécifique du monoxyde de carbone en méthanol (réaction 2), suivie de l'homologation du méthanol en éthanol (réaction 3) et de la déshydratation de l'éthanol en éthylène (réaction 4) représente une cascade de réactions

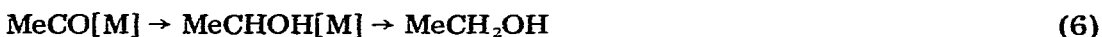
---

\* Article précédent voir réf. 18.

spécifiques, globalement équivalente à la réaction 1 et permettant de surmonter cette barrière théorique de sélectivité.



Il a été montré en effet que les produits secondaires de la réaction 3 d'homologation du méthanol en phase homogène ne sont pas le propanol, ni le butanol, ni leurs homologues supérieurs, mais sont l'acide acétique et ses esters, aussi bien avec des catalyseurs au cobalt [2-4] qu'au rhodium [5] \*. Cette absence d'alcools supérieurs est liée au mécanisme admis (voir réf. 5), qui suppose que le méthanol subisse les transformations décrites dans les schémas 5 et 6, où [M] représente le métal catalyseur et ses ligandes.



Pour l'éthanol le schéma 5 se transforme en 7:



Les réactions correspondantes sont probablement beaucoup plus lentes qu'avec le méthanol, ce qui assure la spécificité, et l'absence de polymérisation.

Par ailleurs le mécanisme de polymérisation ne saurait être invoqué dans la synthèse directe du glycol (réaction 8) qui se fait avec une excellente sélectivité sous très haute pression au moyen de catalyseurs au rhodium [7].



Certains additifs comme les borates de tris(hydroxyalkyl)amines améliorent encore la sélectivité, tout en autorisant l'emploi de pressions plus basses [8].

Le présent travail reprend l'étude de la réaction 3 avec des catalyseurs au cobalt, et montre certaines analogies avec la réaction 8, notamment dans l'influence qu'exercent des additifs tels que les borates ou les cations métalliques.

## Résultats

Le substrat utilisé est le méthanol aqueux et le système catalytique est un de ceux que Slauch [4] a décrits, c'est-à-dire  $\text{CoI}_2/\text{Bu}_3\text{P}$ . Les produits sont le méthane (qui n'a pas été dosé), l'éthanol, l'éthanal, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle.

Dans ce qui suit,  $\Sigma\text{EtOH}$  représente la somme des rendements ou des sélectivités rapport à CO, en éthanol, acétate d'éthyle (multiplié par 0.5) et éthanal (considéré comme éthanol potentiel);  $\Sigma\text{AcOH}$  représente la somme des rendements ou des sélectivités par rapport à CO en acétate de méthyle et acétate d'éthyle (multiplié par 0.5).

\* L'addition de benzoate de césium a un effet favorable sur la sélectivité en méthanol lorsque l'on opère en présence de diols et sans promoteur iodé, sous haute pression [6].

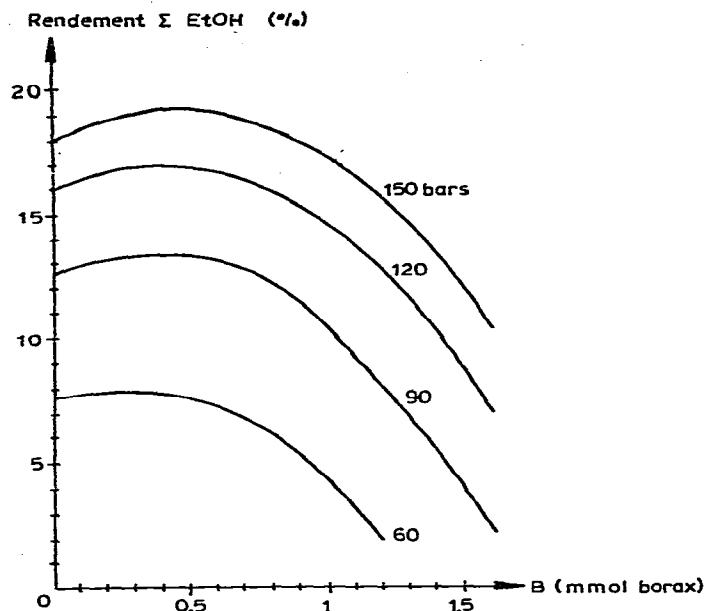


Fig. 1. Variations du rendement  $\Sigma$ EtOH avec la quantité de  $B_4O_7Na_2$  ajoutée et la pression totale ( $CoI_2$  4 mmol)

### (1) Influence de l'addition de borates

Les résultats sont présentés par les Fig. 1 et 2 et proviennent de l'exploitation d'un plan d'expériences à deux variables: pression  $P$  et quantité de borax  $B$  (cf. partie expérimentale). A faible concentration, l'addition de borax ( $B_4O_7Na_2$ ,

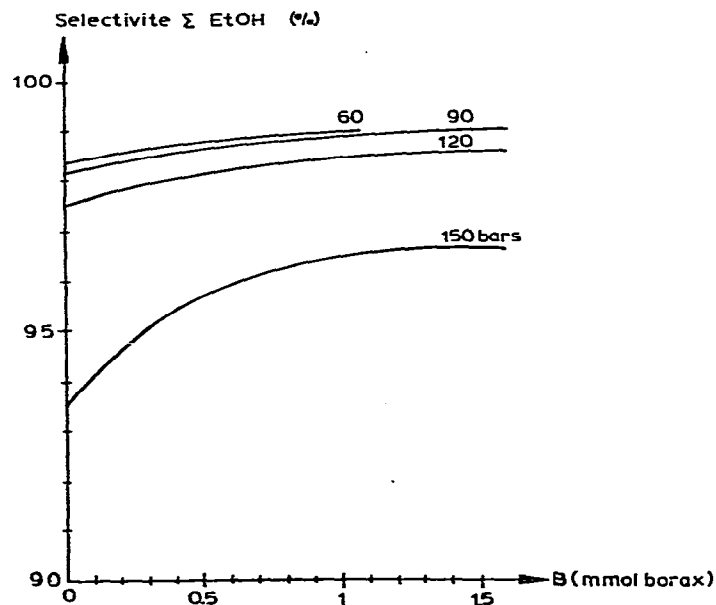


Fig. 2. Variations de la sélectivité  $\Sigma$ EtOH avec la quantité de  $B_4O_7Na_2$  ajoutée et la pression totale ( $CoI_2$  4 mmole)

TABLEAU 1

## INFLUENCE DU CATION ALCALIN SUR LA PRODUCTION D'ETHANOL EN PRESENCE DE BORATE

Cation <sup>a</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Rendement $\Sigma$ éthanol <sup>b</sup>	11.0	10.2	11.0
Sélectivité $\Sigma$ éthanol	95.5	96.0	95.3

<sup>a</sup> 0.5 mmol M<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> pour 4 mmol CoI<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Calculé par rapport au monoxyde de carbone

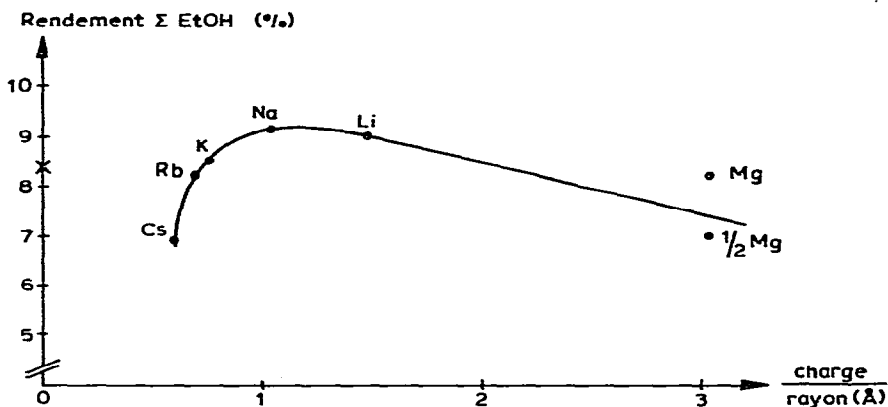


Fig. 3. Variation du rendement  $\Sigma$ EtOH avec le rapport charge/rayon du cation ajouté; X = Rendement sans cation ajouté; Quantité: CoI<sub>2</sub> 4 mmol; MI 1 mmol; MgI<sub>2</sub> 1 et 0.5 mmol; Rayons ioniques: réf. 19.

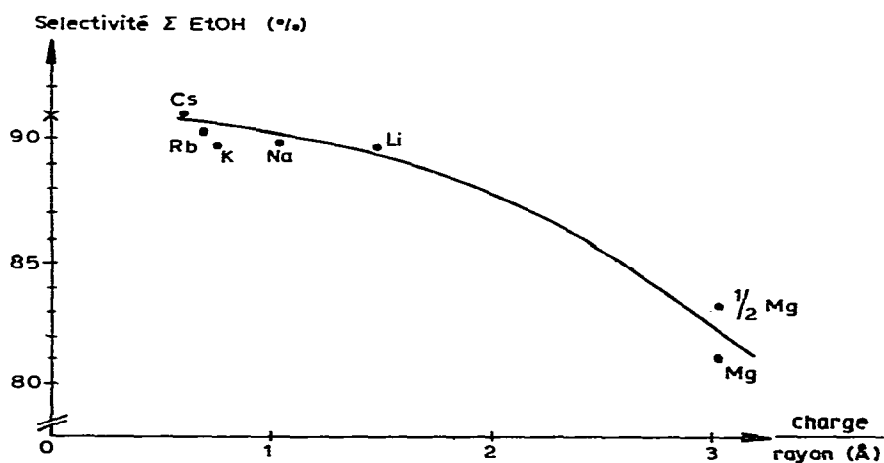


Fig. 4. Variation de la sélectivité  $\Sigma$ EtOH avec le rapport charge/rayon du cation ajouté; X = Rendement sans cation ajouté; quantités: CoI<sub>2</sub> 4 mmol; MI 1 mmol; MgI<sub>2</sub> 1 et 0.5 mmol; Rayons ioniques: réf. 19.

10 H<sub>2</sub>O) améliore légèrement le rendement en éthanol. La sélectivité en éthanol, calculée en négligeant la production de méthane, croît constamment avec la quantité de borax ajoutée. En revanche la nature du cation associé avec l'anion borate n'a pas d'influence discernable sur les rendements et sélectivités en éthanol, comme le montre le Tableau 1.

## (2) Influence des cations métalliques

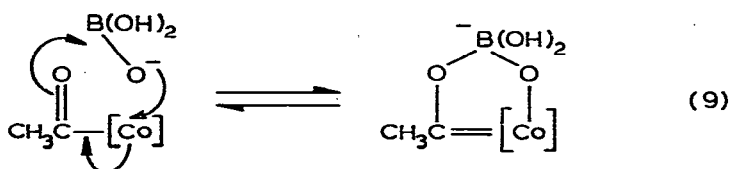
En l'absence de borate, la nature des cations (autre que le cobalt) présents dans la solution a en revanche une influence discernable, comme le montrent les Fig. 3 et 4; dans le cas de la sélectivité, où l'influence est la plus nette, l'addition d'un cation a d'autant plus d'effet qu'il est plus dur, et cet effet est défavorable.

## Discussion

L'influence des cations indique que le catalyseur actif pourrait être une espèce anionique [MeCOCo(CO)<sub>m</sub>(PBU<sub>3</sub>)<sub>m</sub>I<sup>-</sup>] ou un cluster [Co]<sub>n</sub><sup>-</sup>. L'importance des paires d'ions dans les réactions mettant en jeu des complexes organométalliques a été mise en évidence par l'équipe de Collman [9-12]; c'est ainsi que la transformation R[Fe] → RCO[Fe] est favorisée par les cations durs. L'effet opposé observé ici, comme aussi dans le cas de la synthèse du glycol [8], montre que ces cations doivent intervenir dans une autre étape du processus.

La faiblesse des effets observés de Cs<sup>+</sup> à Li<sup>+</sup> rend difficile une interprétation précise dans l'état actuel de la question. En revanche l'abaissement de la sélectivité avec Mg<sup>2+</sup> peut probablement être attribué à l'apparition de produits secondaires (non dosés précisément), qui abaisse cette sélectivité: acide acétique, crotonaldéhyde, butanol-1.

L'influence de l'ion borate peut être due à une complexation du bore par les électrons du groupement CO de MeCO[M] intermédiaire, donnant ainsi à la liaison métal-carbonyle un certain caractère carbénoïde comme l'ont observé Collman et Winter [10] (schéma 9)



Il a été montré par ailleurs que les carbènes comportant des doubles liaisons C=W ou C=Cr, peuvent être hydrogénéolysés [13] ou hydrolysés en milieu acide [14-15]. Les espèces du type CH<sub>3</sub>C(OR)= [Co] donneraient de l'éthanol par hydrogénéolyse et de l'éthanal par hydrolyse, mais ne donneraient en aucune façon de l'acide acétique. On peut expliquer ainsi qu'en favorisant la formation de carbénoïdes par addition d'acides de Lewis, on défavorise la formation d'acide acétique et donc que la sélectivité en éthanol soit améliorée.

En ce qui concerne la synthèse de l'éthylène glycol, des explications similaires pourraient être avancées.

Des études sont en cours pour vérifier ces hypothèses sur des composés modèles.

## Partie expérimentale

Les expériences ont été effectuées dans un autoclave de 300 ml du type Magne Drive (Autoclave Engineers, Inc.) en acier inoxydable Z6 CND 18-12 dans la norme AFNOR.

**Conduite d'une manipulation.** Après introduction des réactifs, l'autoclave est fermé et l'air résiduel est chassé par un courant d'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont successivement introduits aux pressions désirées. L'agitation est fixée à 1000 tours/min. La mise en température de l'autoclave (200°C) demande environ 45 min. En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi brutalement au moyen d'un circuit d'eau froide. La solution est récupérée après dégazage et ouverture de l'autoclave.

**Analyse chromatographique.** La solution est analysée par chromatographie en phase vapeur. Appareil de CPV: GIRDEL 75; gas vecteur: azote; détecteur: flamme; phase: Porapak T 80/100 mesh; longueur: 2 m; diamètre: 1/8"; température programmée: 70–210°C, gradient: 3°C/mm min. L'isopropanol est utilisé comme étalon.

**Conditions expérimentales.** Mélange réactionnel: 1 mol méthanol; 1 mol eau, 4 mmol iodure de cobalt et 14 mmol tributylphosphine. Température 200°C; durée 5 h; rapport H<sub>2</sub>/CO 2.

## Résultats expérimentaux

### (1) Influence de l'addition de borax (Tableau 2)

Une description générale de la théorie et de l'utilisation des plans d'expériences peut être trouvée dans les références 16 et 17.

Domaine d'étude: 60 < P < 150 bars; 0.25 < B < 1.25 mmol.

TABLEAU 2

ESSAIS REPETITIFS (X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = 0)

Rendements (%) AcH	0.409	0.361	0.432	0.552	1.31
Rendements (%) EtOH	15.6	9.72	12.7	14.6	15.7
Rendements (%) AcOMe	0.216	0.117	0.183	0.229	0.299
Rendement ΣEtOH	16.0	10.1	13.1	15.2	17.0
Σéthanol/Σacétique	74.1	86.3	71.6	66.4	56.9
Sélectivité Σéthanol	98.7	98.9	98.6	98.5	98.3

AUTRES ESSAIS

X <sub>1</sub>	-1	-1	+1	+1	-√2	+√2	0	0
X <sub>2</sub>	-1	+1	-1	+1	0	0	-√2	+√2
Rendement (%) AcH	1.71	0.117	1.61	0	0.01	0.820	0.453	0.229
Rendements (%) EtOH	6.59	3.82	18.8	15.1	0.948	16.1	14.1	2.97
Rendements (%) AcOMe	0.117	0	1.72	0.943	0	1.26	0.276	0
Rendements ΣEtOH	8.30	3.94	20.4	15.1	0.96	16.9	14.6	3.20
Σéthanol/Σacétique	70.9	100 <sup>a</sup>	11.9	16.0	100 <sup>a</sup>	13.4	52.9	100
Sélectivité ΣEtOH	98.6	99.0 <sup>a</sup>	92.2	94.1	99.0 <sup>a</sup>	93.1	98.1	99.0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Cette valeur est estimée. Σéthanol = AcH + EtOH; Σacétique = AcOMe (des traces d'acétate d'éthyle sont observées).

On pose:  $X_1 = \frac{P-105}{45}$  et  $X_2 = \frac{B-0.75}{0.5}$ . Les rendements sont exprimés par

rapport à CO.

$$\begin{aligned} \text{Rendement en } \Sigma\text{éthanol} &= 14.2795 + 6.1758X_1 - 2.7729X_2 \\ &= 4.02865 + 0.045746P - 5.5458B \\ \Sigma\text{éthanol}/\Sigma\text{acétique} &= 71.0621 - 33.5615X_1 + 12.1018X_2 \\ &= 131.2198 - 0.2486044P + 24.2036B \end{aligned}$$

## (2) Influence des cations

*Anion iodure (Tableau 3).* Une millimole d'iodure métallique est additionnée au mélange réactionnel.

*Anion borate (Tableau 4).* Une millimole de borate alcalin est additionnée au mélange réactionnel.

TABLEAU 3

	Cation							
	Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+ a</sup>	
Rendement (%) AcH	2.53	4.25	3.48	5.19	3.68	2.02	2.20	2.25
Rendement (%) EtOH	4.278	3.84	4.81	3.63	5.06	5.11	3.99	5.93
Rendement (%) AcOMe	0.552	0.706	0.721	0.698	0.777	0.893	0.629	0.646
Rendement (%) AcOEt	0.262	0.362	0.498	0.654	0.552	2.02	1.56	0.412
Rendement Σéthanol	6.93	8.27	8.54	9.15	9.02	8.14	6.97	8.39
Σéthanol/Σacétique	10.1	9.32	8.80	8.88	8.59	4.28	4.94	9.85
Sélectivité ΣEtOH	91.0	90.3	89.8	89.9	89.6	81.1	83.2	90.8

<sup>a</sup> 1/2 mmol d'iodure de magnésium; Σéthanol = AcH + EtOH + 1/2 AcOEt; Σacétique = AcOMe + 1/2 AcOEt. Avec l'iodure de magnésium, on observe des traces de crotonaldéhyde, de butanol et d'acide acétique.

TABLEAU 4<sup>a</sup>

	cation		
	Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Rendements (%) AcH	2.10	2.09	0.698
Rendement (%) EtOH	8.87	8.13	10.3
Rendement (%) AcOMe	0.540	0.422	0.524
Rdt Σéthanol	11.0	10.2	11.0
Σéthanol/Σacétique	20.4	24.2	21.0
Sélectivité ΣEtOH	95.3	96.0	95.5

<sup>a</sup> On observe des traces d'acétate d'éthyle.

## Remerciements

Nous remercions la SNEA(P) pour le soutien financier de cette étude.

**Bibliographie**

- 1 G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *Angew. Chem. Intern. Ed. Eng.*, 15 (1976) 136.
- 2 I. Wender, A. Friedel et M. Orchin, *Science*, 113 (1951) 206.
- 3 T. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, (1964) 236.
- 4 L.H. Slauch (Shell), brevet néerlandais 76/6138, 1976.
- 5 H. Dumas, J. Levisalles et H. Rudler, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 239.
- 6 A. DeFuzarche, G. Jenner et A. Kiennemann, *Tetrahedron Lett.*, 40 (1978) 3797.
- 7 R.L. Pruett et W.E. Walker (Union Carbide), brevet allemand 2 262 318, 1973.
- 8 L. Kaplan (Union Carbide), brevet U.S. 3 944 588, 1976.
- 9 J.P. Collman, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5905.
- 10 J.P. Collman et S.R. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4089.
- 11 J.P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 8 (1975) 842.
- 12 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2515.
- 13 C.P. Casey et S.M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1651.
- 14 E.O. Fischer, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 15.
- 15 U. Schubert et E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3882.
- 16 W.G. Cochran et G.M. Cox, *Experimental Design*, Wiley, London, 1957.
- 17 O.L. Davies, *Design and Analysis of Industrial Experiments*, Oliver and Boyd, London, 1957.
- 18 J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan et Y. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) 233.
- 19 R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, Cleveland, 51st Edn. 1971. p. F152.