

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

XII *. HOMOLOGATION DU METHANOL PAR DES CATALYSEURS HOMOGENES DERIVES DU RHODIUM **

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 12 février 1979)

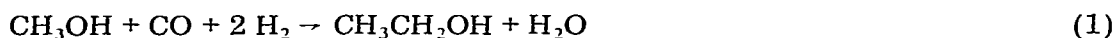
Summary

Reaction of methanol, carbon monoxide and hydrogen in the presence of a rhodium catalyst gives the homologization product, ethanol, with a selectivity of up to 50%, for a H₂/CO ratio equal to 40. A mechanism for the reaction is suggested.

Résumé

Le réaction du méthanol avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène, en présence d'un catalyseur au rhodium, donne le produit d'homologation, l'éthanol, avec une sélectivité s'élevant à 50% quand le rapport H₂/CO est égal à 40. Un mécanisme expliquant la formation des produits de la réaction est suggéré.

La réaction d'homologation du méthanol en éthanol a fait l'objet de travaux nombreux, en raison notamment de son utilisation éventuelle dans l'industrie.



L'éthanol ainsi produit peut en effet être converti en éthylène.

Bien que l'emploi de catalyseurs hétérogènes à base de fer soit décrit [1], ce sont essentiellement des catalyseurs homogènes à base de cobalt qui ont été étudiés [2–6]. Ainsi le dicobalt octacarbonyle transforme à 185°C, et sous 275 bars le méthanol en éthanol avec un rendement de 29,5% [2], et une sélectivité médiocre. Pour améliorer cette sélectivité l'emploi de promoteurs iodés a été

* Articles précédents XI réf. 22 X réf. 23

** Dédié au Professeur Henri Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

TABLEAU I

No de l'essai ^a		1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ /CO		0	2,5	5	10	40	60	5	5
conversion de l'oxyde de carbone		65	55	55	65	43	44	49	70
Rendements par rapport à l'oxyde de carbone	MeOEt	0	0	1,4	6,1	13	15	0	0,65
	AcH	0,52	3,2	0,36	0	5,8	5,9	1,8	6,9
	EtOH	0,038	0,037	8,6	20	21	21	0,062	2,0
	AcOMe	35	29	25	29	15	2,2	45	39
	AcOEt	0	0,62	2,4	2,6	trace	0	0	0,36
	AcOH	30	22	17	7,6	0	0	1,3	21

^a Essai No 1 P totale = P(CO) = 35 bars autres essais P totale = 120 bars

préconisé [3-5], et plus récemment celui de phosphines tertiaires [6]

La réaction 2 de carbonylation du méthanol en acide acétique catalysée par les composés du rhodium (procédé MONSANTO) [7,8] ne fait en principe appel qu'à l'emploi de CO



Néanmoins il a pu être montré [7] que l'emploi du mélange CO/H₂ (1/1) ne modifiait en rien le cours de la réaction 2. Le présent travail indique toutefois que, dans certaines conditions, en utilisant le catalyseur au rhodium du procédé MONSANTO, on peut transformer directement le méthanol en éthanol avec des rendements et des sélectivités satisfaisants, en opérant dans des conditions plus douces que celles que nécessitent les catalyseurs au cobalt

Résultats

Le système catalytique est celui qu'avaient décrit Roth et Paulik [8] pour la réaction 2 (voir partie expérimentale). On a fait varier le rapport H₂/CO de 0 à

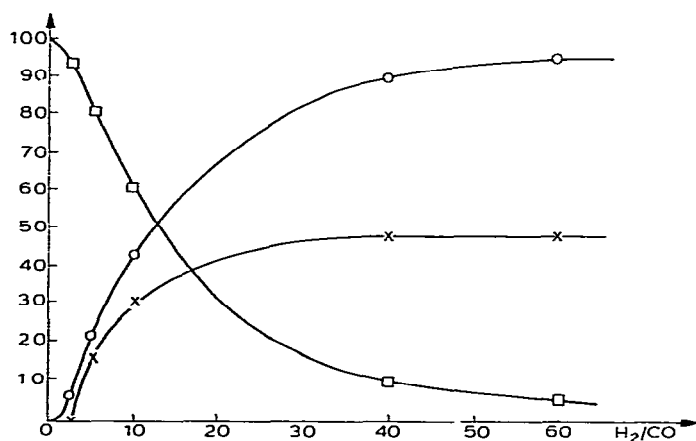


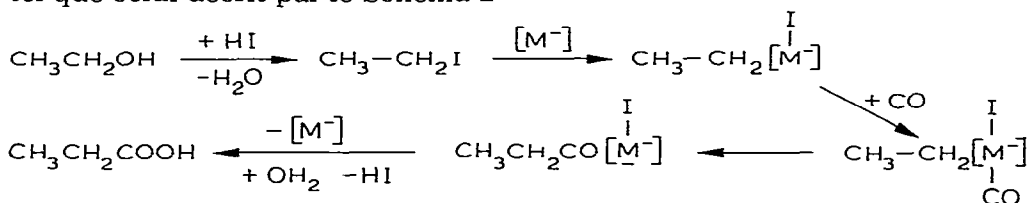
Fig 1 ○ Produits de réduction MeOEt + AcH + EtOH + AcOEt × EtOH □ Produits de carbonylation AcOMe + AcOEt + AcOH

60 en maintenant la pression totale constante (120 baies) Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 et sur la Fig 1 On voit que la sélectivité en éthanol atteint 15% pour un rapport H_2/CO de 5 et plafonne vers 50% à partir d'un rapport H_2/CO de 40, alors que la sélectivité en produits de réduction de CH_3COOR croît constamment jusqu'à atteindre 95%

L'emploi comme solvant d'acétophénone, qui augmente la vitesse de la réaction 2 [9] provoque une forte diminution du rendement en éthanol et autres produits de réduction de CH_3COOR (essai No 7) Enfin l'emploi de $RhH(CO)(PPh_3)_3$, catalyseur très actif de l'hydroformylation [10], ralentit la réduction et la bloque au stade de l'aldéhyde acétique (essai No 8)

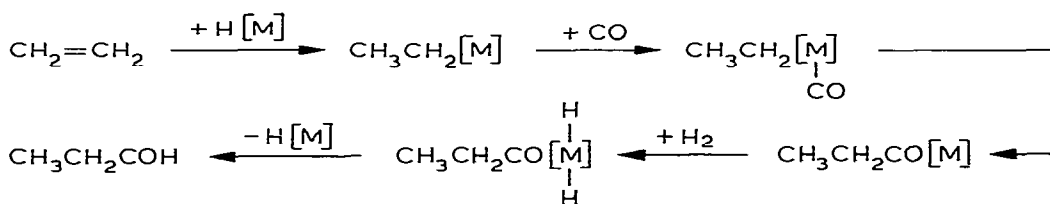
Discussion

Le mécanisme de la carbonylation du méthanol (réaction 2) est maintenant bien étudié aussi bien en catalyse hétérogène [11] qu'en catalyse homogène [12-14] et qu'en catalyse supportée [15] Il a été montré tout récemment [16] que la carbonylation de l'éthanol se faisait selon un mécanisme analogue à celui de la carbonylation du méthanol Ceci suggère que l'on peut écrire un mécanisme tel que celui décrit par le Schéma 1



SCHEMA 1

Ces métaux acyles interviennent également dans l'hydroformylation des alcènes (Schéma 2) catalysée par les composés du cobalt [17] et du rhodium [18]



SCHEMA 2

Il est tentant de prendre en considération ces deux schémas et d'admettre qu'ils entrent en compétition dans la transformation du méthanol en acide acétique d'une part, en aldéhyde acétique et en éthanol d'autre part.

Un dérivé acétylé du rhodium $CH_3CO(Rh)$ pourrait subir soit une solvolysse en composés CH_3COOR , soit une hydrogénéolyse en aldéhyde, qui serait réduit in situ en éthanol. L'effet du rapport H_2/CO est bien en accord avec la première partie de l'interprétation (solvolysse ou hydrogénéolyse) mais on a vérifié dans le présent travail que l'aldéhyde acétique n'était que très peu réduit dans les conditions employées (cf. partie expérimentale), on devrait donc observer une accumulation d'aldéhyde, que l'on n'observe pas (cf. Tableau 1). Ce résultat est d'ailleurs

en accord avec l'observation que l'hydroformylation de l'hexène-1 dans des conditions proches du présent travail (100°C 85 bars, H₂/CO = 6, catalyseur au rhodium), mais en solvant inerte (phtalate de dioctyle), ne donne pas d'heptanols [19]

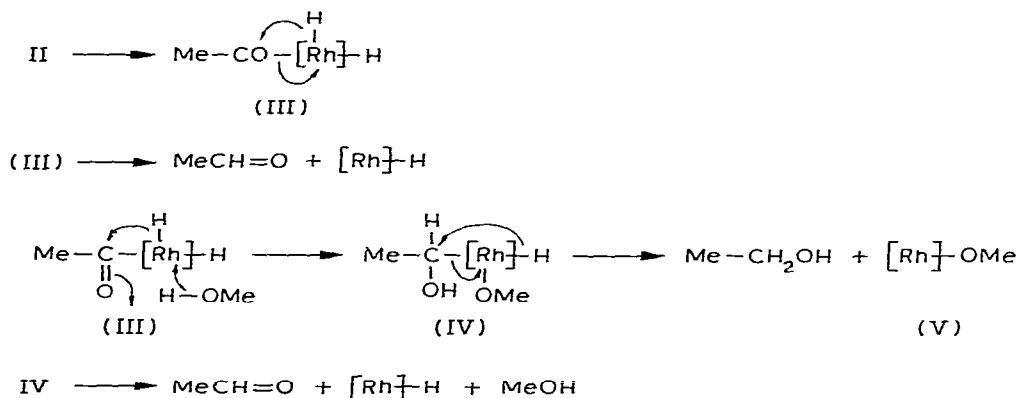
L'intervention d'un complexe de l'aldéhyde tel que I qui serait éventuellement réduit en alcool paraît donc exclue et l'on doit essayer de rendre compte



des résultats à partir de l'acylrhodium II. Les résultats de Piacenti et al [20] sur le mode de formation des alcools lors de l'hydroformylation des oléfines en présence de cobalt permettent par ailleurs d'écarter la possibilité d'une réduction bimoléculaire d'un métal-acyle par un hydruure métallique (éq. 3)



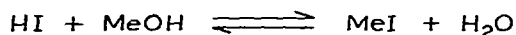
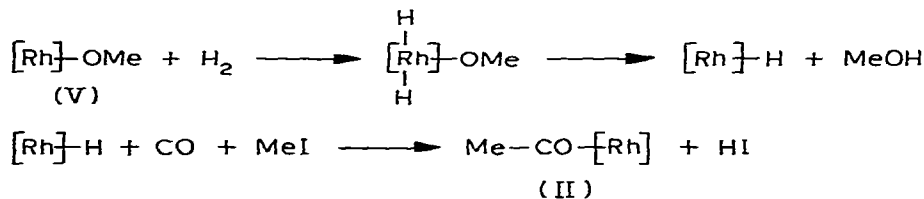
Dans l'état actuel de la question le schéma le plus acceptable paraît être le Schéma 3. L'hydrogénation de II peut donner l'hydruure III. Cet hydruure peut se



SCHEMA 3

décomposer directement en aldéhyde dans les solvants inertes (hydroformylation: réf. 19) ou donner, en présence d'un solvant protolytique (eau ou méthanol) l'hydroxyalkylrhodium IV. Le composé IV peut conduire à l'éthanol (réaction principale?) ou à l'aldéhyde (réaction secondaire, cf. réf. 21)

L'acyl rhodium II peut être régénéré à partir du dérivé méthoxylé V selon le Schéma 4



SCHEMA 4

Un travail sur des modèles du Schéma 3 est en cours dans le laboratoire afin d'éclaircir cet aspect de la réaction. En tout état de cause ce travail montre que le passage du méthanol à l'éthanol est possible dans des conditions relativement douces, avec une sélectivité assez bonne, que l'on cherche à améliorer.

Partie expérimentale

Les expériences ont été réalisées dans un autoclave de 300 ml du type Magne Drive d'Autoclave Engineers, Inc.

L'autoclave est en acier inoxydable du type AFNOR Z6CND18-12

Conduite d'une manipulation

Après introduction des réactifs et fermeture de l'autoclave, 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 (110°C) demande environ 30 min.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi brutalement, au moyen d'un circuit de refroidissement. 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, Gaz vecteur Azote, Détecteur Flamme, Phase Porapak T-80/100 mesh, Longueur 2 m, Diamètre 1/8", Température programmée 70–210°C, gradient 3°C/min. L'isopropanol est utilisé comme étalon.

Conditions expérimentales 1 mole méthanol, 1 mole eau (18 ml), 80 mmol iodure de méthyle, 0,4 millimole RhCl_3 , 3 H_2O , 110°C, 5 h, $P = P(\text{CO}) + P(\text{H}_2) = 120$ bars.

L'essai No 7 utilise 18 ml d'acétophénone à la place de 18 ml d'eau. L'essai No 8 utilise 0,4 mmol de $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ à la place de 0,4 mmol de RhCl_3 , 3 H_2O .

Réduction de l'aldéhyde acétique Nous donnons ici un exemple d'essai de réduction de l'aldéhyde acétique en éthanol dans les conditions de la réaction d'homologation: 115°C, 24 h, 158 bars, $\text{H}_2/\text{CO} = 19$, taux de conversion de l'aldéhyde acétique 28%, rendement en éthanol 7,5%, sélectivité en éthanol 27%. Les autres produits sont essentiellement dus à la réaction d'aldolisation-crotonisation.

Remerciement

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

Bibliographie

- 1 H. Kolbel et F. Engelhardt (Reinpreussen A.G.) brevet US 2 786 863 1957
- 2 I. Wender, A. Friedel et M. Orchin, Science 113 (1951) 206
- 3 J. Berty, L. Marko et D. Kallo, Chem. Tech. (Berlin), 8 (1956) 260
- 4 G.N. Butter (Commercial Solvent Corp.), brevet belge 618.413 1963
- 5 T. Mizoroki et M. Nakayama Bull. Chem. Soc. Japan 37 (1964) 236
- 6 L.H. Slauch (Shell) brevet néerlandais 76/6138 1976

- 7 J F Roth J H Craddock, A Hershman et F E Paulik *Chemtech* 1 (1971) 600
- 8 F E. Paulik et J F Roth *J Chem Soc Commun* (1968) 1578 brevet belge 713 296 1968
- 9 T. Matsumoto K. Mori T Mizoroki et A Ozaki *Bull Chem Soc Japan* 50 (1977) 2337
- 10 D E. Morris et H B Tinker, *Chem tech* 2 (1972) 554
- 11 A Krzywicki, G Pannetier *Bull Soc Chim France* (1975) 1093 (1977) 64
- 12 J Hjortkjaer et V.W Jensen *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 15 (1976) 46
- 13 D Brodzki, C Leclere B Denise et G Pannetier *Bull Soc Chim France* (1976) 61
- 14 D J Forster *J Amer Chem Soc* 98 (1976) 846
- 15 M S Jarrel et B C Gates, *J Catalysis* 40 (1975) 255
- 16 J Hjortkjaer et J C A Jorgensen *J Mol Catal* 4 (1978) 199
- 17 R F Heck et D S Breslow *J Amer Chem Soc* 83 (1961) 4023
- 18 G Yagupsky, C K Brown et G Wilkinson *J Chem Soc (A)* (1970) 1392
- 19 J H Craddock, A Hershman F E Paulik et J F Roth *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 8 (1969) 291
- 20 F. Piacenti M Bianchi et E. Benedetti *Chim Ind (Milan)*, 49 (1967) 245
- 21 J A. Gladysz J C Selower et C E Strouse *J Amer Chem Soc* 100 (1978) 6766
- 22 J. Levisalles H. Rudler et D Villemain *J Organometal Chem* 164 (1979) 251
- 23 J Levisalles, H Rudler, D Villemain J Daran Y Jeannin et L Martin *J Organometal Chem* 155 (1978) C1