

## REACTIONS CO-H<sub>2</sub> EN CATALYSE HOMOGENE. HYDROCARBONYLATION DE BUTANOLS EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU COBALT ET AU RUTHENIUM

P. ANDRIANARY et G. JENNER\*

*Laboratoire de Piézochimie, Chimie Organique Appliquée, ENSCS, 1, rue Blaise Pascal,  
67008 Strasbourg (France)*

(Reçu le 23 septembre 1986)

### Summary

The four butanols were converted into C<sub>5</sub> homologous alcohols in the presence of cobalt-ruthenium binary catalysts. The behaviour of each alcohol was examined against catalyst composition and promoting agent. The best results were obtained with Co/Ru molar ratios close to 5. The chain-lengthening mechanism is supposed to involve an olefinic intermediate (at least for s- and t-butanol) which is subsequently hydroformylated. The cocatalytic effect of ruthenium is, however, still unclear.

### Résumé

L'hydrocarbonylation des quatre butanols en présence de catalyseurs mixtes (cobalt-ruthénium) a été étudiée en vue de leur homologation en pentanols. Le comportement de chaque alcool a été examiné en fonction de la composition du système catalytique et du promoteur. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport molaire Co/Ru voisin de 5. Le mécanisme de formation des pentanols semble impliquer un intermédiaire oléfinique (au moins pour ce qui concerne les butanols secondaire et tertiaire) qui subirait ensuite une hydroformylation. L'effet cocatalytique du ruthénium reste cependant obscur.

---

### Introduction

La synthèse d'alcools supérieurs par hydrocarbonylation de leurs homologues inférieurs peut constituer une voie intéressante pour la préparation d'additifs aux essences [1]. A ce titre, nous avons examiné l'homologation de l'éthanol [2] par analogie avec la réaction correspondante du méthanol. Toutefois, les catalyseurs au cobalt utilisés avec succès dans le cas du méthanol ne conduisent qu'à de très faibles vitesses pour les alcools supérieurs [3]. De même les tentatives d'homologation des

butanols sont restées peu probantes: Ziesecke [4] utilisant un catalyseur à base de cobalt ou de cobalt-fer obtient, dans des conditions sévères (100 MPa, 225°C, 69 h), une conversion de 38% du butanol-1 avec formation de 13.7% de pentanols. Dans les mêmes conditions (sauf pour la durée: 28 h), le butanol-2 est converti à 70% (dont 55% de pentanols et d'hexanols [5]). En présence d'un système catalytique composé de cobalt et d'iode, le butanol-1 est transformé à 17.2% en donnant 5.3% de pentanols (40 MPa, 220°C, 3 h) [6]. L'homologation du t-butanol est beaucoup plus facile [7]. On a postulé un intermédiaire oléfinique pour expliquer la formation simultanée du diméthyl-2,2 propanol et du méthyl-3 butanol-1 [8].

Tout ceci démontre les difficultés considérables (sauf pour le t-butanol) rencontrées dans l'homologation des butanols.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats dans l'homologation de l'éthanol, lorsque la réaction est effectuée en présence de systèmes catalytiques binaires à base de cobalt et de ruthénium, avec, cependant, un très large excès du premier métal. Ces catalyseurs doivent être impérativement promus par un iodure ( $I_2$ ,  $CH_3I$ ,  $KI$ ...) dont la nature (covalente ou ionique) ne semble pas indifférente. Il nous a paru souhaitable de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans l'homologation des quatre butanols, d'une part pour tenter de généraliser le processus, d'autre part pour dégager le rôle du type d'alcool en fonction de sa ramification et de la position du groupement hydroxyle dans la molécule. Les butanols répondent bien à ces conditions: butanol-1 (alcool linéaire primaire), méthyl-2 propanol-1 (alcool ramifié primaire), butanol-2 (alcool linéaire secondaire), méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiaire).

## Partie expérimentale

Le processus expérimental n'a pas été modifié par rapport à celui utilisé dans les études antérieures [2]. Il convient cependant de relever qu'à l'issue de la réaction, il s'est formé deux phases provenant d'une démixtion eau-alcools. Les deux phases ont été soigneusement isolées et analysées en CPV après addition de diglyme (témoin chromatographique) dans chaque phase.

L'analyse chromatographique a été faite avec trois colonnes (Porapak R, 3 m,  $\varnothing$  1/8", 65–230°C, 2°C/min), (combinaison de IGEPAL-CO 880 à 10% sur Chromosorb W HMDS 80/100, 4m,  $\varnothing$  1/8" et de DEGS à 10% sur Chromosorb W HMDS 80/100, 8 m,  $\varnothing$  1/8", 35–120°C, 2°C/min), (Chromosorb 101, 4 m,  $\varnothing$  1/8", 80–240°C, 3°C/min). Cette dernière colonne a été utilisée pour l'identification des produits par spectrométrie de masse (LKB 9000S).

### Symbolisme

Aldéhyde: t-BuCHO (pivalaldéhyde)

Alcools: BuOH-1, BuOH-2 (butanol-1, butanol-2), i-BuOH (méthyl-2-propanol-1), t-BuOH (méthyl-2-propanol-2), AmOH (pentanol-1),  $Me_2$ BuOH (méthyl-2-butanol-1), DMePrOH (diméthyl-2,2-propanol-1).

Esters: AcBu, AciBu, ActBu (acétate de butyle, d'isobutyle, de t-butyle), AciAm (acétate d'isoamyle), AmBu, AmAm (valérate de butyle, d'amyle), iAmiBu (isovalérate d'isobutyle).

$\tau$ : rapport molaire  $Co/(Co + Ru)$ .

## Résultats

Le présent travail ne reprend pas l'étude systématique des paramètres qui a été abordée à l'occasion de l'homologation de l'éthanol [2] où nous avons noté l'influence déterminante de la composition du système catalytique, de la pression et de la nature du promoteur iodé. Nous examinerons ici le premier et le troisième point.

Les conditions expérimentales constantes dans toute cette étude ont été les suivantes; alcools (5.1 ml), catalyseur (0.9 mmole de métal), iode (1.5 mmoles), pression (42–45 MPa), température (200°C), durée (2 h), CO/H<sub>2</sub> (1/2).

### 1. Influence du rapport Co/Ru (rapport $\tau$ )

L'association de ruthénium acétylacétonate Ru(acac)<sub>3</sub> et d'acétate de cobalt tétrahydraté Co(ac)<sub>2</sub> dans un rapport molaire Co/Ru 5 en présence d'iode moléculaire permet l'homologation des butanols. Le Tableau 1 présente les différents produits.

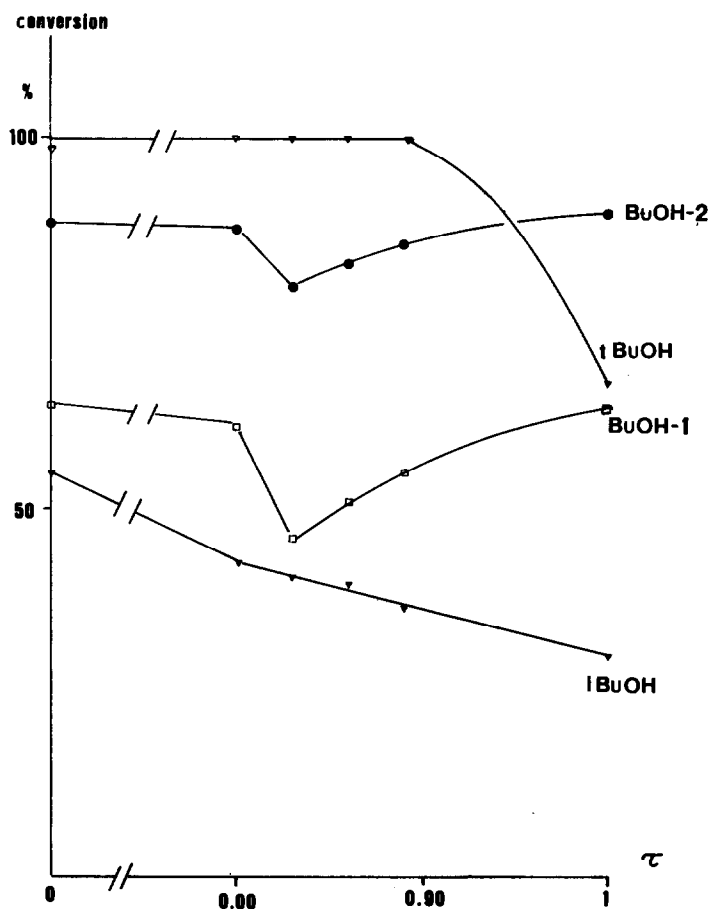


Fig. 1. Influence de la composition du système catalytique sur la conversion des butanols.

TABLEAU 1  
HOMOLOGATION DES BUTANOLS EN PRESENCE DU SYSTEME CATALYTIQUE Co-Ru-I<sub>2</sub><sup>a</sup>

Butanol	Produits <sup>b</sup>										
	Éther	Me <sub>2</sub> BuOH	AmOH	AcBu	AmBu	AmAm	Nonanone-5	Autre	Butane	Butènes	Pentanes
BuOH-1	10.4	3.5	12.3	3.4	6.0	3.8	4.5	1.0	1.0	traces	0.1
BuOH-2	éther <sup>c</sup> 1.0	Me <sub>2</sub> BuOH 20.1	AmOH 14.6	AcBu <sub>2</sub> <sup>d</sup> 2.5	Me <sub>2</sub> BuBu <sub>2</sub> <sup>d</sup> 1.1		autres <sup>e</sup> 11.8		butane 26.1	butènes 3.0	pentanes 0.2
i-BuOH	éther 3.7	Me <sub>3</sub> BuOH 6.7	DMePROH 2.6	AcBu 5.3	AcAm 0.5	iAmiBu 4.8	isobutylcétone 5.5	autres 1.5	isobutane 9.6	isobutène 0.1	isopentane 0.3
t-BuOH		Me <sub>3</sub> BuOH 38.7	DMePROH 4.2	i-BuCHO 0.7	t-BuCHO 0.1	AcAm 4.3	AcBiBu 0.2	autres 18.1	isobutane 29.0	isobutène traces	isopentane traces

<sup>a</sup> Conditions indiquées dans le texte (Co/Ru 5). <sup>b</sup> Rendements basés sur la quantité de butanol consommée. <sup>c</sup> Ether symétrique dérivé du substrat. <sup>d</sup> Acétate de butyle-2 et Méthyle-2 butyrate de butyle-2. <sup>e</sup> Dont une cétone qui pourrait être la cétone symétrique (diméthyl-3,5 heptanone-4).

TABLEAU 2

VITESSES D'HYDROCARBONYLATION DES BUTANOLS (pour le rapport Co/Ru 5)

Alcool	$v_a^a$	$\rho_a^b$	$\rho_b^c$
Butanol-1	14.3	0.30	0.37
Butanol-2	29.0	0.65	0.58
Isobutanol	12.6	0.28	0.30
t-Butanol	44.3	1.00	1.00

<sup>a</sup> Vitesse de réaction basée sur la transformation du substrat (moles alcool transformé/moles catalyseur/h). <sup>b</sup> Rapport des vitesses par référence au t-butanol. <sup>c</sup> Idem (vitesses de réaction basées sur la consommation du gaz de synthèse).

On notera qu'il se forme des éthers, des cétones et des alcools en C<sub>5</sub>. Dans notre étude précédente [2], nous avons montré que le rapport Co/Ru 5 était le rapport optimum pour la synthèse des alcools supérieurs. Pour la présente étude, nous avons, en conséquence, réduit le nombre des points au voisinage de la valeur optimum et, à titre de référence, nous donnons les résultats des essais effectués en présence du seul catalyseur au cobalt ou au ruthénium.

L'influence de la composition du système catalytique s'exerce à tous les niveaux.

(i) du point de vue de la conversion du substrat (Fig. 1), on remarque que la conversion maximum est obtenue en présence du seul catalyseur au ruthénium et que, du moins pour les deux alcools linéaires, les courbes présentent un minimum pour le rapport Co/Ru 5 (soit pour  $\tau$  0.83).

Pour ce même rapport, on obtient les vitesses suivantes comme rapporté dans le Tableau 2.

t-BuOH est l'alcool le plus réactif, suivi du butanol-2. Le butanol-1 et l'i-BuOH présentent la plus faible réactivité. L'ordre de réactivité des quatre alcools s'écrit donc alcool tertiaire > alcool secondaire > alcool primaire, en conformité avec les données de la littérature [3]. On observera cependant que, parmi les alcools linéaires, l'alcool ramifié est légèrement moins réactif que l'alcool linéaire. Les différences de  $\rho_a$  et  $\rho_b$  sont moindres que celles auxquelles on aurait pu s'attendre au égard à la structure de l'alcool [3], les vitesses variant au plus de 1 à 3.5. Par ailleurs, la comparaison des vitesses basées d'une part sur la transformation du substrat, d'autre part sur le gaz ayant réagi, montre une concordance plutôt satisfaisante.

(ii) Du point de vue de la formation de l'alcool supérieur, la Fig. 2, montre que, à l'instar de l'homologation de l'éthanol, les meilleurs rendements en alcools supérieurs sont obtenus pour le rapport Co/Ru 5. Ce résultat suggérerait un mécanisme similaire en totalité ou en partie à celui régissant l'homologation de l'éthanol (en cours d'étude). Pour les butanols-1 et -2, l'influence de la composition du système catalytique est très nette. Pour le t-butanol aussi, à priori, tant qu'on considère le rendement en alcools. En réalité, si on inclut les rendements en aldéhydes C<sub>5</sub> (isovaléraldéhyde et pivalaldéhyde), on obtient une autre portion de courbe au fur et à mesure que le catalyseur s'enrichit en cobalt. Lorsque le ruthénium disparaît du système, le rendement global en produits en C<sub>5</sub> reste constant à un niveau élevé. Dans ce cas, la présence de ruthénium n'introduit pas de synergie, mais son rôle apparaît essentiellement comme un catalyseur d'hydrogénation. Dans tous les autres cas, même pour l'isobutanol qui présente néanmoins une aptitude à l'homologation assez faible, une synergie se manifeste pour l'homologation en alcools supérieurs,

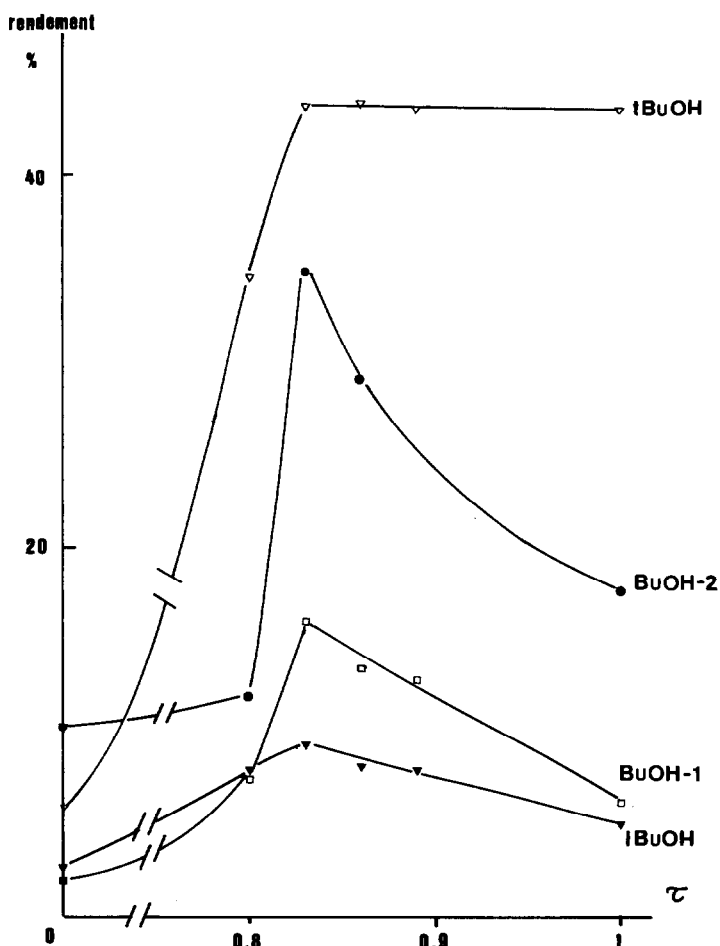


Fig. 2. Influence du système catalytique sur le rendement en pentanols.

essentiellement en alcools en  $C_5$ , car on ne relève que des traces d'hexanols dans tous les essais.

(iii) Dans la Fig. 1, nous obtenons deux types de courbes de conversion: pour les butanols linéaires, il apparaît un minimum (bien qu'on obtienne, pour cette valeur de  $\tau$ , les meilleurs rendements en pentanols); alors que pour le t-butanol et l'isobutanol, la conversion décroît au fur et à mesure que le catalyseur s'appauvrit en ruthénium. En fait, une explication possible pourrait se dégager des courbes de la Fig. 3 où on note, également pour  $\tau \approx 0.83$  un minimum du rendement en hydrocarbures (gazeux et liquides). Tout se passe comme si les espèces catalytiques intermédiaires réagissaient plus rapidement avec le gaz de synthèse pour donner les produits d'homologation, plutôt que de se prêter à l'hydrogénation produisant des hydrocarbures. Cet intéressant résultat sera discuté ultérieurement. Retenons simplement que pour  $\tau \approx 0.83$  l'hydrocarbonylation des butanols linéaires donne peu d'hydrocarbures (surtout pour le butanol-1).

(iv) Enfin, le système catalytique exerce peu ou pas d'influence sur la distribution des alcools en  $C_5$ , pour ce qui concerne l'isobutanol et le t-butanol (Tableau 3). Pour

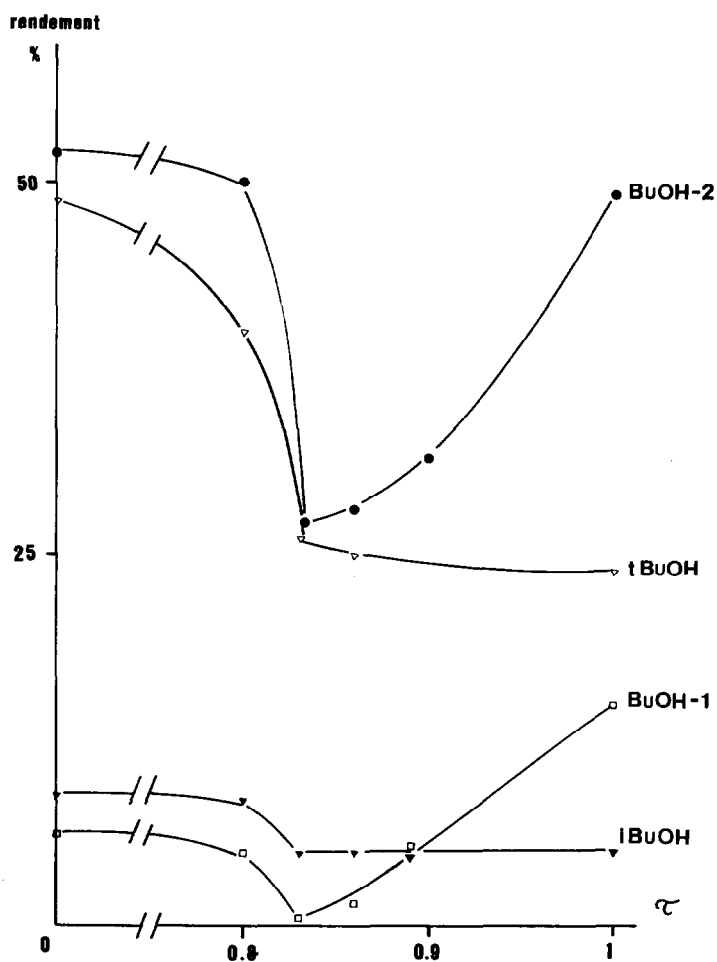


Fig. 3. Influence du système catalytique sur la formation d'hydrocarbures (butanes, butènes, pentanes).

TABLEAU 3

INFLUENCE DU SYSTEME CATALYTIQUE SUR LA DISTRIBUTION DES PENTANOLS (rapport  $z$ )<sup>a</sup>

$\tau$	Substrat			
	Butanol-1	Butanol-2	Isobutanol	t-Butanol
0	0.95	0.49	0.74	0.85
0.80	0.81	0.40	0.73	0.89
0.83	0.78	0.42	0.72	0.90
0.86	0.70	0.35	0.74	0.90
1	0.71	0.50	0.77	0.88

<sup>a</sup>  $z$  (rapport molaire).  $z = \text{AmOH} / \Sigma \text{C}_5\text{OH}$  (BuOH-1, BuOH-2).  $z = \text{Me}_3\text{BuOH} / \Sigma \text{C}_5\text{OH}$  (i-BuOH, t-BuOH).

TABLEAU 4  
EFFET DU PROMOTEUR IODE <sup>a</sup>

Alcool	Promoteur	Sans	I <sub>2</sub>	KI + I <sub>2</sub> <sup>b</sup>	KI
Butanol-1	Conversion	–	46%	15%	–
	Ether	–	5.36	0.38	–
	Me <sub>2</sub> BuOH	–	1.91	1.60	–
	AmOH	–	6.76	3.94	–
Butanol-2	Conversion	0	81%	8%	–
	Ether	0	0.28	0.22	–
	Me <sub>2</sub> BuOH	0	11.14	1.61	–
	AmOH	0	8.11	1.51	–
Isobutanol	Conversion	1% <sup>c</sup>	41%	2%	–
	Ether	0	1.35	0.28	–
	Me <sub>3</sub> BuOH	0	3.73	0.17	–
	DMePrOH	0	1.19	0	–
t-Butanol	Conversion	85%	99%	99%	95%
	Me <sub>3</sub> BuOH	37.72	21.45	39.28	37.49
	DMePrOH	3.07	2.31	3.44	4.06

<sup>a</sup>  $\tau = 0.83$ . Produits en mmoles. <sup>b</sup> KI (0.90 mmole), I<sub>2</sub> (0.12 mmole). <sup>c</sup> Acétate d'isobutyle.

les deux autres alcools, le système mixte Co-Ru entraîne une diminution du rapport  $z = \text{alcool le moins substitué} / \text{somme des pentanols}$ .

### 2. Influence du promoteur iodé (Tableau 4)

Nous n'avons pas fait d'étude approfondie de la nature du promoteur iodé. En nous basant sur l'étude effectuée dans le cas de l'éthanol, nous avons considéré le système mixte (iode + iodure alcalin) qui avait donné les meilleures sélectivités en propanols.

L'absence de promoteur conduit à une absence de résultats sauf dans l'homologation du t-butanol. Pour ce dernier, les conversions sont élevées quelle que soit la nature du promoteur. Le rendement en pentanols est similaire dans les trois essais, alors que la présence d'iode réduit ce rendement. Signalons que dans l'essai effectué avec I<sub>2</sub>, le rendement en hydrocarbures avoisine 30% (cf. Fig. 3) alors qu'il est beaucoup plus faible dans les trois autres essais (de 1 à 9%). Le rapport des deux alcools isomères produits reste sensiblement indépendant de la nature du promoteur. Pour les trois autres butanols, le système mixte KI + I<sub>2</sub> est néfaste à l'homologation (surtout pour ce qui concerne le butanol-2 et l'isobutanol).

Pour le butanol-1, le mélange de promoteurs iodés réduit considérablement la conversion, principalement en inhibant la formation de l'éther butylique et des autres sous-produits. L'homologation en pentanols est moins affectée, améliorant par voie de conséquence, la sélectivité en pentanols (de 34.3 à 65.5%, sélectivité basée sur le pourcentage d'alcool transformé).

### 3. Commentaire

Ainsi qu'il ressort de cette étude, le système catalytique mixte cobalt-ruthénium permet l'homologation des quatre butanols à des degrés divers. Dans tous les cas, on obtient deux pentanols isomères suggérant la formation d'un intermédiaire oléfinique



qui subirait ensuite une réaction d'hydroformylation suivie de l'hydrogénation des aldéhydes résultants. L'oléfine correspondant au substrat a d'ailleurs été mise en évidence dans l'homologation du butanol-2 (formation de butènes-1 et -2) et de l'isobutanol (formation d'isobutène) (cf. Tableau 1).

La déshydratation d'un alcool tertiaire est connue pour se faire facilement selon un mécanisme  $E_1$  typique. En fait, dans l'homologation du t-butanol, le ruthénium ou le cobalt employés séparément conduisent aussi aux alcools ou aux aldéhydes en  $C_5$ . La présence d'un promoteur iodé n'est pas du tout nécessaire.

Pour les autres butanols, l'iode moléculaire semble indispensable à la réaction, peut-être parce que la formation de l'oléfine implique la formation préalable d'une espèce alkyl- (ou acyl-)cobalt dont on sait qu'elle s'effectue selon un mécanisme  $S_N2$  entre l'alcool protoné par  $HCo(CO)_4$  formé in situ et l'ion iodure. Cependant, dans ce cas, les iodures devraient être plus efficaces que  $I_2$ . C'est pourquoi nous doutons de l'existence d'un mécanisme  $S_N2$  exclusif dans le processus d'homologation.

Si on retient l'hypothèse d'un intermédiaire oléfinique, on devrait trouver tous les produits typiques de l'hydroformylation des butènes [9]. Tel est le cas: on obtient ainsi, à côté des alcools, des hydrocarbures, des cétones (pour les butanols-1 et -2 et l'isobutanol), des esters (formés par réaction de Tischenko ou de Cannizzaro). Les acétates produits dans l'homologation des quatre butanols proviennent du reste acétate du catalyseur au cobalt. En effet, si on remplace l'acétate de cobalt utilisé dans ce travail, par  $Co_2(CO)_8$ , il ne se forme plus d'acétates.

Le rôle du ruthénium n'est pas clairement élucidé. Il semblerait qu'il intervienne à plusieurs stades, dont celui de l'hydroformylation. En effet, Hidai [10] a récemment montré que la vitesse d'hydroformylation du cyclohexène était notablement accélérée en présence de catalyseurs mixtes Co-Ru. Une réflexion approfondie est en cours pour la proposition d'un schéma cohérent valable pour l'homologation des alcools (de  $C_1$  à  $C_4$ ) en présence de systèmes catalytiques bimétalliques.

Comme dernière remarque, nous citerons le résultat curieux, mais intéressant obtenu dans l'homologation de l'isobutanol qui conduit non seulement à l'alcool isoamylique, mais aussi au néopentanol dans un rapport variant entre 3/1 et 4/1 selon la composition du catalyseur. Si le mécanisme impliquait la formation d'isobutène, l'hydroformylation devrait produire un rapport d'environ 40/1, en raison du facteur stérique [11].

## Remerciements

Les auteurs apprécient le soutien financier du Greco Co et remercient Madame S. Libs pour ses analyses chromatographiques.

## Bibliographie

- 1 P. Courty, J.P. Arlie, A. Convers, P. Mikitenko et A. Sugier, L'Actualité chimique, No. 11, 19, 1983.
- 2 G. Jenner et P. Andrianary, J. Catal., sous presse.
- 3 H. Bahrmann et B. Cornils, J. Falbe (Ed.), New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 226.
- 4 K.H. Ziesecke, Brennst. Chem., 33 (1952) 385.
- 5 Ces chiffres concernent la phase liquide. Le rendement réel doit être, à notre sens, plus faible en raison de la transformation partielle des alcools en hydrocarbures (non rapportés par Ziesecke).
- 6 M. Kuraishi, S. Asano et Y. Shirozaki (Commercial Solvents), US 3 387 043, 1968.

- 7 I. Wender, R. Levine et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4160.
- 8 I. Wender, J. Feldman, S. Metlin, B.H. Gwynn et M. Orchin., *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5760.
- 9 B. Cornils, J. Falbe (Ed.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 138.
- 10 M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu et Y. Uchida, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 516.
- 11 J.E. Knapp, N.R. Cox et W.R. Privette, *Chem. Engin. Prog.*, 62 (1966) 4.