

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 564 090**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 07280**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 07 C 27/04.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11 mai 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 15 novembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE.* —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : François Hugues, Dominique Commereuc  
et Yves Chauvin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de carbonylation réductrice d'aldéhydes par l'intermédiaire d'hémiacétal-esters, catalysée par les com-  
plexes carbonyles du cobalt.

⑤7 L'invention concerne un procédé de carbonylation réduc-  
trice d'un aldéhyde dans lequel l'aldéhyde est mis en œuvre  
sous forme d'hémiacétal-ester, la réaction étant effectuée en  
présence d'un catalyseur qui est un complexe carbonyle du  
cobalt.

L'hémiacétal-ester peut être obtenu in situ par mise en  
réaction d'un acétal et d'un anhydride d'acide.

Le procédé permet d'obtenir préférentiellement des mono-  
éthers d'alkylène-glycols libres ou estérifiés pour un rapport  
H<sub>2</sub>/CO compris entre 1:1 et 3:1, et préférentiellement des  
alkoxy-2 aldéhydes pour un rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 0,1:1  
et 0,5:1.

FR 2 564 090 - A1

L'objet de la présente invention est un procédé de carbonylation réductrice d'aldéhydes par l'intermédiaire d'hémiacétal-esters d'aldéhydes permettant d'obtenir des dérivés d'alkylène-glycols, tels que les monoéthers d'alkylène-glycols, les monoéther-esters d'alkylène-glycols et les hydroxy- $\alpha$ -aldéhydes éthérifiés. La réaction est effectuée en présence d'un catalyseur à base de cobalt, à l'aide d'un gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les dérivés d'alkylène-glycols obtenus, peuvent être, si on le désire, facilement transformés en alkylène-glycols, par des méthodes classiques.

Diverses méthodes de synthèse d'alkylène-glycols, et en particulier d'éthylène-glycol ont été proposées dans la littérature.

Le brevet japonais JP-A-52-42809 décrit en particulier une méthode de synthèse de l'éthylène-glycol à partir d'un mélange gazeux contenant du monoxyde de carbone et d'hydrogène, en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Cependant cette méthode nécessite une pression élevée de l'ordre de 50 mégapascals (MPa) ou plus, et est donc peu attractive et difficile à exploiter industriellement.

Une autre méthode de synthèse d'éthylène-glycol a été décrite dans le brevet US-A-4087470.

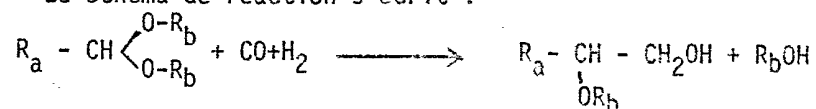
Cette méthode utilise une suite d'étapes à partir du formaldéhyde qui est tout d'abord transformé en acide glycolique par réaction  
 5 de carbonylation par le monoxyde de carbone; l'acide glycolique est ensuite converti en glycolate par estérification, et ce dernier est enfin hydrogéné en glycol.

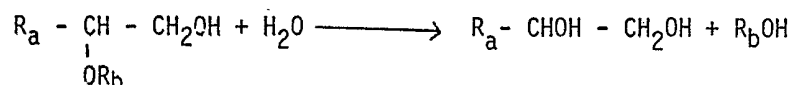
Cette méthode est également difficile à mettre en oeuvre industriellement l'étape de carbonylation du formaldéhyde nécessi-  
 10 tant des pressions élevées et étant effectuée en présence d'un catalyseur acide très corrosif tel que l'acide fluorhydrique.

On a proposé également d'obtenir directement l'éthylène glycol et des éthers d'éthylène-glycol à partir du formaldéhyde par réaction avec le gaz de synthèse en présence de catalyseurs à base de rhodium ou de cobalt et de rhodium, (US-A-4079085, US-A-4144401) la réaction  
 15 ayant lieu en présence d'un alcool comme solvant sous une pression de l'ordre de 20 MPa. La sélectivité en éthylène-glycol est faible et le rendement en éthylène-glycol libre et monoéthérifié ne dépasse pas 35% par rapport au formaldéhyde.

Récemment les acétals de formaldéhyde ou d'acétaldéhyde ont  
 20 été utilisés comme produits de départ pour obtenir, par réaction avec le gaz de synthèse, en présence d'un catalyseur contenant des dérivés carbonylés du cobalt, en particulier des monoéthers de l'éthylène-glycol ou du propylène-glycol. Ces monoéthers peuvent ensuite être  
 25 hydrolysés en milieu acide pour conduire aux glycols correspondants.

Le schéma de réaction s'écrit :





5 Ra représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, R<sub>b</sub> représente un groupe alkyle.

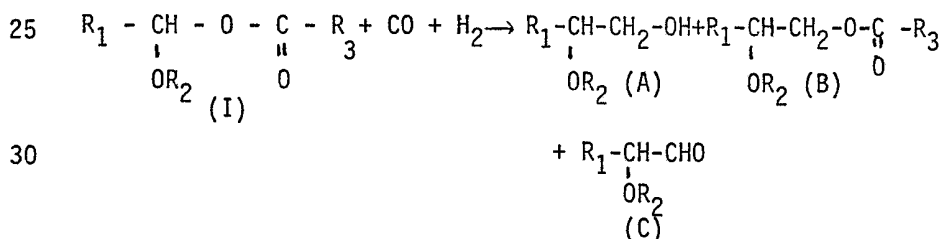
Le brevet britannique GB-A-2070002 décrit la carbonylation réductrice d'acétals de formaldéhyde en monoalkyl éthers de glycols qui sont ensuite hydrolysés en glycols.

10 Le rendement global en éthylène-glycol atteint 76%, cependant les conditions opératoires employées dans l'étape de carbonylation réductrice sont assez dures (température 180 à 190°C et pression de 20 à 30 MPa) ce qui constitue un gros désavantage dans un tel procédé.

La carbonylation réductrice des acétals de l'acétaldéhyde  
15 a été peu étudiée et nécessite des conditions opératoires sévères pour  
des rendements en éthers de propylène-glycol relativement faibles,  
comme on peut le voir dans les brevets US-A-4356327 et US-A-4390734.

De façon surprenante, on a découvert qu' il est possible d'obtenir avec de bons rendements, un mélange de monoéthers d'alkylène-glycols, de monoéther-esters d'alkylène-glycols et d'alkoxy-2-aldéhydes dans des conditions de pression et de température modérées, par carbonylation réductrice d'hémiacétal-esters d'aldéhydes en présence d'un complexe carbonylé du cobalt comme catalyseur.

Le schéma de réaction s'écrit :



Dans les formules ci-dessus  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de  $C_1$  à  $C_{12}$  par exemple, aryle de  $C_6$  à  $C_{14}$  par exemple, aralkyle de  $C_7$  à  $C_{14}$  par exemple ou cycloalkyle de  $C_3$  à  $C_{12}$  par exemple. Les groupes  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  peuvent éventuellement être porteurs de groupements fonctionnels tels que par exemple, amide, ester ou éther qui ne gênent pas la réaction de carbonylation.

Dans le procédé selon l'invention, les hémiacétal-esters de formule I peuvent être transformés en dérivés de glycols de formules A, B et C en discontinu dans un autoclave, ou dans une installation en continu. Les composés de formule I peuvent être préparés dans une étape préliminaire distincte suivant les méthodes connues de préparation de ces composés, par exemple, à partir d'un éther vinylique et d'un acide carboxylique ou par réaction d'un acétal de formule  $R_1 CH(OR_2)_2$  sur un anhydride d'acide comportant dans sa formule le radical  $R_3 COO^-$ . Les composés de formule I peuvent aussi être générés in situ dans le réacteur de carbonylation réductrice en particulier par réaction d'un acétal sur un anhydride d'acide comportant dans sa formule le radical  $R_3 COO^-$  et de préférence un anhydride d'acide carboxylique de formule  $R_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - R_4$  dans laquelle  $R_4$  identique ou différent de  $R_3$  a la signification donnée ci-dessus pour  $R_3$ .

Les composés de départ de formule I préférés sont ceux dans lesquels le groupe  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle; le groupe  $R_2$  représente un groupe alkyle de  $C_1$  à  $C_4$ : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, butyle secondaire ou tertiobutyle; le groupe  $R_3$  est un groupe alkyle de  $C_1$  à  $C_4$  et de façon particulièrement préférée un groupe méthyle.

Dans le cas où le composé de formule I est formé in situ à partir d'un acétal de formule  $R_1 CH(OR_2)_2$  et d'un anhydride de formule  $R_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - R_4$ ,  $R_1$  et  $R_2$  sont les groupes préférés énoncés ci-dessus et on utilise de préférence un anhydride dans lequel  $R_4$  est identique

à  $R_3$  et représente un groupe alkyle et de façon la plus préférée un groupe méthyle.

Les composés de formule A, B et C ci-dessus constituent les  
5 trois produits principaux de la réaction de carbonylation réductrice des substrats de formule I dans les conditions envisagées ci-dessus.

Comme on le montrera plus loin, et dans les exemples, suivant  
les conditions opératoires, et en particulier en fonction du rapport  
10  $CO/H_2$ , le composé C peut se former en proportion plus ou moins importante par rapport aux composés A et B.

De façon classique, le composé B peut facilement être transformé en composé A par hydrolyse. On peut de même hydrogéner facilement  
15 l'aldéhyde de formule C en un composé de formule A par des méthodes connues. Ces réactions d'hydrolyse et d'hydrogénation peuvent être effectuées sur le mélange obtenu par carbonylation réductrice sans séparation des composés ou sur les composés séparés préalablement, par exemple, par distillation.

Lorsqu'on désire obtenir un alkylène-glycol, le monoéther  
20 d'alkylène-glycol obtenu peut être hydrolysé par des méthodes classiques, on peut en particulier utiliser la méthode décrite dans GB-A-2070002.

Le procédé de la présente invention permet en particulier  
d'obtenir avec de bons rendements, dans des conditions relativement  
25 douces, des monoéthers d'éthylène-glycol ou de propylène-glycol libres ou estérifiés, et/ou des alkoxy-2 acétaldéhydes et/ou des alkoxy-2 propionaldéhydes.

Le catalyseur de carbonylation nécessaire à la mise en  
oeuvre du procédé selon la présente invention, est un complexe carbonylé du cobalt qui peut être introduit dans le milieu réactionnel  
30 par exemple sous forme de dicobalt octacarbonylé, d'hydruure de cobalt tétracarbonylé, d'acétate de cobalt ou de tout composé de cobalt, gé-

néralement utilisé dans les réactions dites "oxo", conduisant à la formation in situ d'un complexe carbonyle du cobalt dans les conditions de la réaction. La concentration en cobalt, exprimée par le rapport molaire cobalt/substrat de départ, peut être de 0,1 à 0,0001 mole/mole, de préférence 0,05 à 0,001 mole/mole. Des cocatalyseurs peuvent éventuellement être utilisés, notamment ceux qui ont été proposés dans la littérature antérieure pour les réactions de carbonylation des acétals.

La carbonylation réductrice peut être effectuée sur les substrats purs ou en solution dans un solvant organique qui peut être un hydrocarbure saturé, un hydrocarbure aromatique comme le benzène ou le toluène, un éther, un nitrile ou tout autre solvant ne présentant pas de réactivité dans les conditions de réactions, et qui peut ensuite être facilement séparé des produits obtenus.

Le gaz de synthèse utilisé pour la réaction est un mélange contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone dans un rapport molaire compris entre environ 0,05:1 et environ 10:1, de préférence entre environ 0,1:1 et environ 3:1. Lorsque le rapport  $H_2/CO$  est compris entre environ 0,05:1 et environ 0,5:1, la proportion d'alkoxy-2 aldéhydes formés est alors prépondérante. Lorsque l'on désire obtenir des alkoxy-2 aldéhydes le gaz de synthèse aura de préférence un rapport  $H_2/CO$  compris entre environ 0,1 :1 et environ 0,5:1.

Lorsque le rapport  $H_2/CO$  est compris entre environ 1:1 et environ 10:1 la proportion de monoéthers de glycols libres ou estérifiés formés est alors prépondérante. Lorsqu'on désire former des monoéthers de glycols libres ou estérifiés, on choisira de préférence un gaz de synthèse dans lequel le rapport  $H_2/CO$  est compris entre environ 1:1 et environ 3:1.

Lorsque le gaz de synthèse à un rapport intermédiaire, par exemple compris entre environ 0,5:1 et environ 1:1 on forme en général un mélange des composés A,B et C.

Dans le cas où le produit de formule I est formé in situ, à partir d'un acétal et d'anhydride d'acide, la formation de monoéthers de glycols estérifiés est favorisée par rapport à celle des produits non estérifiés lorsque l'on emploie un excès d'anhydride.

5 Les conditions de pression et de température sont variables suivant le substrat de départ mis en jeu mais se situent pour la pression entre 5 et 25 megapascals (MPa) et de préférence entre 7 et 18 MPa et pour la température entre 70 et 250°C et de préférence entre 100 et 170°C.

10 Dans le cas où le substrat de départ est formé par réaction d'un anhydride sur un acétal, le rapport molaire anhydride d'acide/acétal est utilement compris entre environ 0,5/1 et environ 20/1 et de préférence entre environ 1/1 et environ 4/1.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### Exemple 1.

20 Dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 300 cm<sup>3</sup>, équipé d'un dispositif de régulation de température par chauffage électrique et d'une agitation magnétique, on introduit 40 ml de benzène, 2 millimoles de dicobaltoctacarbonyle Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> et 0,1 mole d'acétate d'éthoxy-1 éthyle

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_3$$

25

On ferme le réacteur et on le purge quatre fois par 1 MPa de mélange monoxyde de carbone-hydrogène ayant un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à 1:1. On le pressurise ensuite à 14 MPa à température ambiante avec du gaz de synthèse ayant un rapport molaire CO/H<sub>2</sub> égal à 3,5:1, puis

30 on chauffe à 120°C.

Après six heures de réaction à 120°C, on refroidit l'autoclave à température ambiante. La baisse de pression relevée, ramenée aux conditions initiales, est de 2,4 MPa. On analyse le contenu liquide par chromatographie en phase vapeur (CPV). La conversion de l'hémiacétal-ester est de 100%. Les produits principaux obtenus et la sélectivité pour chacun d'eux sont les suivants :

|    | PRODUITS                                                                                                                     | SELECTIVITE MOLAIRES |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 10 | éthoxy-2 propionaldéhyde<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$    | 23,3%                |
| 15 | éthoxy-2 propanol<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 9,2%                 |
| 20 | acétate d'éthoxy-2 propanol                                                                                                  | 2,4%                 |

La sélectivité pour un produit donné est égale au pourcentage d'hémiacétal-ester ou d'acétal converti en ce produit.

#### Exemple 2

25 Dans le même appareillage et suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, on réalise la carbonylation réductrice de l'acétate d'éthoxy-1 éthyle à l'aide d'un gaz de synthèse ayant un rapport molaire CO/H<sub>2</sub> égal à 1:1, toutes les autres conditions étant par ailleurs identiques à celles de l'exemple 1.

30 On analyse le contenu liquide obtenu par CPV. La conversion est de 100%. Les produits principaux obtenus et la sélectivité pour chacun d'eux sont les suivants :

| PRODUITS                    | SELECTIVITE MOLAIRES |
|-----------------------------|----------------------|
| éthoxy-2 propionaldéhyde    | 8,0%                 |
| éthoxy-2 propanol           | 25,1%                |
| acétate d'éthoxy-2 propanol | 6,2%                 |

Exemple 3.

10 Dans le même appareillage et suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, on met en réaction 0,1 mole de diéthoxy-I,I' éthane, 0,11 mole d'anhydride acétique et 2 m.moles de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans 40 ml de benzène. La pression de l'autoclave est portée à 14 MPa avec du gaz de synthèse ayant un rapport molaire  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1:1 et la

15 température à 120°C.

Après six heures de réaction à 120°C, la conversion de l'acétal est de 80%. Les produits principaux obtenus sont les mêmes que dans l'exemple 1. L'analyse par CPV donne les résultats suivants :

| PRODUITS                    | SELECTIVITE MOLAIRES |
|-----------------------------|----------------------|
| éthoxy-2 propionaldéhyde    | 6,5%                 |
| éthoxy-2 propanol           | 17,5%                |
| acétate d'éthoxy-2 propanol | 8,5%                 |

Exemple 4.

Dans le même appareillage et suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, on met en réaction : 0,1 mole d'acétate de

méthoxy-1 méthyle  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  et 1m.mole de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans de benzène. La pression de l'autoclave est portée à 12 MPa avec 5 de synthèse ayant un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1/1 et la température

Après 7 heures de réaction, la conversion de l'hémiacétal est de 78%.

Les produits principaux obtenus et la sélectivité pour 10 l'un d'eux sont les suivants :

| PRODUITS                     | SELECTIVITE MOLAIRES |
|------------------------------|----------------------|
| méthoxy acétaldéhyde         | 10%                  |
| méthoxy-2 éthanol            | 30%                  |
| acétate du méthoxy-2 éthanol | 7%                   |

#### Exemple 5.

20 Dans le même appareillage et suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, on met en réaction : 0,1 mole de méthylal  
thylacétal du formaldéhyde  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , 0,1 mole d'anhydride acétique  
25 1 m.mole de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans 40 ml de benzène. La pression de l'autoclave est portée à 12 MPa avec du gaz de synthèse ayant un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  à 1:1 et la température à 120°C.

Après sept heures de réaction, la conversion de l'acétal est de 67%. Les produits principaux formés mis en évidence par CPV sont les suivants :

| 5  | PRODUITS                                                                                   | SELECTIVITE MOLAIRES |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|    | méthoxy-2 éthanol<br>$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$                      | 18,7%                |
| 10 | Acétate de méthoxy-2 éthanol<br>$\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-CH}_3$ | 32,5%                |

#### 15 Exemple 6 :

Cet exemple est donné à titre comparatif. Dans le même appareillage et suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, on met en réaction : 0,1 mole de méthylal et 1 m.mole de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans 40 ml de benzène. La pression de l'autoclave est portée à 12 MPa avec du gaz de synthèse ayant un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1:1 et la température à 120°C.

Après sept heures de réaction, la conversion de l'acétal est inférieure à 5%. L'analyse par CPV met en évidence des produits de carbonylation à l'état de traces.

La comparaison avec l'exemple 5 montre la plus grande réactivité du mélange acétal-anhydride acétique par rapport à l'acétal seul.

# REVENDEICATIONS

1. Procédé de carbonylation réductrice d'aldéhyde dans lequel on fait réagir l'aldéhyde avec un gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un complexe carbonyle du cobalt, caractérisé en ce que l'aldéhyde est mis en oeuvre sous forme d'un hémiacétal-ester.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hémiacétal-ester est préparé dans une étape distincte de l'étape de carbonylation réductrice par réaction d'un acétal avec un anhydride d'acide.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hémiacétal-ester est préparé in-situ en même temps que la réaction de carbonylation, par réaction d'un acétal avec un anhydride d'acide.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'hémiacétal ester est choisi dans le groupe des composés de formule
 
$$R_1-\underset{\underset{OR_2}{|}}{CH}-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_3$$
 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont choisis chacun dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe aralkyle et un groupe cycloalkyle.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel  $R_1$ , représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,  $R_2$  représente un groupe alkyle de  $C_1$  à  $C_4$  et  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de  $C_1$  à  $C_4$ .
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,  $R_2$  représente un groupe méthyle ou éthyle,  $R_3$  représente un groupe méthyle.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'hémiacétal ester est obtenu par réaction d'un acétal de formule
 
$$R_1-CH(OR_2)_2$$
 avec un anhydride de formule
 
$$R_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_4,$$
 dans les-

- 5       quelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ont la signification précédente,  $R_4$  identique ou différent de  $R_3$  est choisi parmi les mêmes groupes que  $R_3$ , le rapport molaire anhydride/acétal étant compris entre environ 0,5:1 et environ 20:1.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'anhydride est un anhydride symétrique,  $R_4$  étant identique à  $R_3$ , le rapport anhydride/acétal étant compris entre environ 1:1 et environ 4:1.
- 10    9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la température de réaction est de 70 à 250°C, la pression de 5 à 25 MPa, le gaz de synthèse ayant une composition telle que le rapport molaire  $H_2/CO$  soit de environ 1:1 à environ 10:1 de manière à  
15       former préférentiellement des monoéthers d'alkylène-glycols et leurs esters.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la température de réaction est de 70 à 250°C, la pression de 5 à 25 MPa, le gaz de synthèse ayant une composition telle que le rap-  
20       port molaire  $H_2/CO$  soit de environ 0,05:1 à environ 0,5:1 de manière à former préférentiellement des alkoxy-2 aldéhydes.