

REACTIONS CO/H₂ EN PHASE LIQUIDE. SYNTHÈSE DE PRECURSEURS DE L'ETHANOL PAR HOMOLOGATION DU METHANOL.

I. INFLUENCES DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

PHILIPPE ANDRIANARY, GÉRARD JENNER * et ALAIN KIENNEMANN

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (E.R.A. 826), Laboratoire de Piézo chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg (France)

(Reçu le 28 janvier 1983)

Summary

The CO/H₂ homologation of methanol to acetaldehyde and subsequently to its dimethyl acetal in the presence of cobalt acetate promoted by iodine was examined under various conditions. Temperature and pressure were found as critical parameters. High pressures (140 MPa) and low temperatures (160–170°C) give optimal yields and selectivity to acetaldehyde. According to pressure, temperature, contact time, gas ratio and ligand/catalyst ratio, the reaction is oriented towards acetaldehyde, its dimethyl acetal or methyl acetate.

Résumé

L'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde et en diméthylacétal de l'acétaldéhyde a été examinée en fonction de différents paramètres avec le système catalytique acétate de cobalt/iode. La température et la pression se sont avérées être des facteurs déterminants. On obtient les rendements et les sélectivités en acétaldéhyde les plus élevés, lorsqu'on associe à une haute pression (140 MPa) une température modérée (160–170°C). Selon la pression, la température, la durée de réaction, la composition du gaz de synthèse, le rapport promoteur/catalyseur, la réaction s'oriente vers l'acétaldéhyde, son acétal ou l'acétate de méthyle.

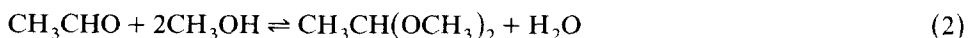
Introduction

La synthèse industrielle de l'éthanol par voie directe à partir du gaz de synthèse ou par homologation du méthanol est d'un intérêt économique indubitable. Il n'est donc pas étonnant que, depuis les travaux de Wender [1], une intense activité scientifique ait été déployée pour améliorer les rendements et les sélectivités. Ces travaux ont été principalement centrés sur la recherche des systèmes catalytiques, des

promoteurs et des ligands adéquats et ont été publiés, presque exclusivement, sous forme de brevets eu égard à l'enjeu financier évident [2]. Le problème majeur est d'obtenir une conversion intéressante et surtout de produire l'éthanol avec une sélectivité élevée. Nous avons abordé l'étude de l'homologation des alcools, il y a quelque temps [3,4], en explorant certains secteurs moins étudiés, par exemple l'effet d'additifs particuliers [4]).

De nombreux auteurs [2,5] ont suggéré que la réaction d'homologation du méthanol ne se fait pas directement, mais passe par l'acétaldéhyde intermédiaire dont la réduction conduit à l'éthanol. C'est ainsi que nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce travail à l'obtention sélective de l'acétaldéhyde. Celui-ci est en fait, en raison de sa grande réactivité, un composé relativement intéressant, servant de produit de base pour la synthèse organique. On le produit commercialement par différentes voies: oxydation de l'éthylène, oxydation d'alcane en C(3) et C(4), déshydrogénation et déshydrogénation oxydante de l'éthanol, hydratation de l'acétylène. La carbonylation réductive du méthanol est une voie alternative, peut-être celle qui sera retenue dans le futur. Elle s'apparente de très près au processus d'homologation du méthanol. La principale difficulté est l'utilisation de concentrations de catalyseurs et de promoteurs appropriés, afin d'obtenir une hydrogénation sélective s'arrêtant au stade de CH_3CHO . Les énergies libres de formation de CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ sont en effet similaires [6] et de ce fait une hydrogénation trop poussée conduit à l'éthanol, alors que l'acide acétique ou ses esters sont formés dans une hydrogénation incomplète. C'est pourquoi, on trouve dans la bibliographie des procédés de synthèse de CH_3CHO utilisant des ligands peu courants, destinés à modifier de façon appropriée la structure électronique et les propriétés liantes du site catalytique [7].

Un autre sous-produit de la réaction est le diméthylacétal de l'acétaldéhyde. En effet, l'acétaldéhyde qui se forme dans la réaction 1 est suffisamment réactif dans les conditions d'essai pour se recombiner avec le méthanol qui lui a donné naissance pour conduire au diméthylacétal (éq. 2).



Il est connu qu'à faible température, les aldéhydes ne sont pas réduits en alcools correspondants, mais réagissent avec un excès d'alcool pour former des acétals [8], l'équilibre étant déplacé vers la droite en présence d'ions H^+ .

C'est peut-être pourquoi la synthèse de l'acétaldéhyde a été relativement peu étudiée [9]. Cependant Pretzer et al. [7] obtiennent 71% de conversion avec 53% de sélectivité en CH_3CHO en utilisant le dimère du triphényl arsine-tricobaltcarbonyle et l'iode respectivement comme catalyseur et promoteur. Porcelli [10] décrit un procédé de synthèse de CH_3CHO (25% de conversion et 81% de sélectivité) à partir de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Un brevet récent [11] apporte des améliorations sensibles, lorsque l'homologation du méthanol est réalisée dans un milieu dit inerte (dioxanne): 80% de conversion et 75% de sélectivité. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Enfin, un brevet de Rhône-Poulenc indique qu'une très bonne sélectivité en acétaldéhyde peut être atteinte, avec une bonne productivité, par le choix judicieux des promoteurs iodés [12].

Le but de ce travail est de définir les conditions de synthèse de ces deux

précurseurs de l'éthanol: l'acétaldéhyde, produit le plus intéressant, et accessoirement son acétal.

Résultats

Une étude préalable, confirmée par la bibliographie, a montré que les catalyseurs préférentiels sont les composés du cobalt, dont la nature ne semble pas être un facteur prépondérant, les meilleurs promoteurs étant l'iode et les iodures. Nous avons adopté comme système catalytique, l'acétate de cobalt tétrahydraté et l'iode. D'autre part, l'un des paramètres fondamentaux pour la synthèse de CH_3CHO est la température qui doit être maintenue aussi basse que possible, tout en conservant au système une vitesse de réaction suffisante.

Dans les conditions de nos essais (température inférieure à 200°C), l'interprétation des chromatogrammes est particulièrement aisée, les produits formés étant en nombre limité: eau, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCO_2CH_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, plus un à deux produits non identifiés, appelés X, qui n'apparaissent que dans certains essais. L'analyse des gaz après réaction révèle d'une façon générale que la réaction d'homologation n'engendre que des traces de méthane et de gaz carbonique.

Nous avons examiné les paramètres suivants dans la synthèse de l'acétaldéhyde et de son acétal: température, pression, durée de contact, rapport (CO/H_2) , concentration et composition du système catalytique. Les résultats se rapportant aux trois premiers paramètres sont groupés dans le Tableau 1.

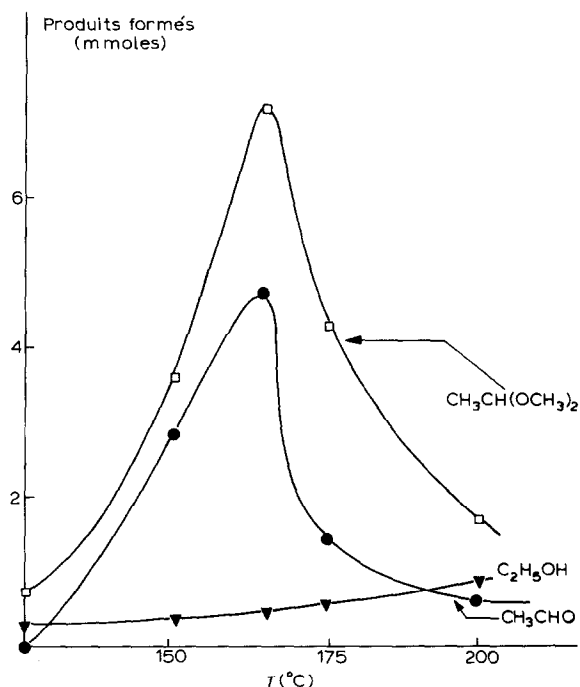


Fig. 1. Homologation du méthanol. Influence de la température (conditions du Tableau 1) P 30 MPa, t 2 h.

TABLEAU I
HOMOLOGATION DU MÉTHANOL ^a. SÉLECTIVITÉS MASSIQUES (%)

No. essai	Pression (MPa)	T (°C)	Durée (min)	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	acétal	HCO ₂ CH ₃	CH ₃ CO ₂ CH ₃	X	Conversion (%)
822	31	125	120	0	0	5.9	32.0	0	62.1	0	2
819	32.5	150	120	0	24.3	1.7	62.1	0.1	11.8	0	7
831	30	165	120	7.1	19.0	1.5	58.2	0.1	8.5	5.4	13
818	27.5	175	120	22.0	8.8	3.3	51.1	0.5	6.0	8.2	11
827	30	200	120	51.7	3.8	4.9	22.0	1.6	5.5	10.5	14
848	16.5	165	120	20.5	11.0	0.8	59.6	0	8.2	0	9
831	30	165	120	7.1	19.0	1.5	58.2	0.1	8.5	5.4	13
851	51.5	165	120	8.7	34.5	1.7	39.3	0.3	6.3	9.2	26
937	99	165	120	3.5	59.8	1.0	22.5	0.1	6.1	7.0	65
853	143	165	120	5.0	61.7	1.6	19.2	0.5	5.0	7.0	85
860	202.5	165	120	8.4	55.9	1.8	17.9	0.4	6.2	9.4	59
879	259	165	120	9.4	47.2	2.4	16.8	0	3.5	17.8	32
892	140	165	15	3.1	66.4	2.6	12.7	0	15.1	0	73
885	140	165	30	2.2	73.5	0.8	12.1	0	11.4	0	77
889	140	165	45	4.4	72.5	0.8	11.0	0	11.3	0	80
853	143	165	120	5.0	61.7	1.6	19.2	0.5	5.0	7.0	85
891	140	165	210	4.0	62.0	1.7	9.3	0	14.8	8.2	88

^a Méthanol (5 ml), catalyseur (0.075 mmole), promoteur (0.75 mmole), CO/H₂ 1/2.

1. Influence de la température (Fig. 1)

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie introductive, la température est un paramètre réellement critique pour la synthèse de CH_3CHO . La formation des deux précurseurs (sous-entendu: de l'éthanol) passe par un maximum vers $160\text{--}165^\circ\text{C}$ (pression: 29 MPa). Il est à remarquer que le domaine de température le plus favorable est relativement étroit (environ 10°C) et que l'acétal est le produit majoritaire. Si on durcit les conditions expérimentales, on sait que l'acétal peut réagir par une suite de réactions complexes pour donner des produits de condensation supérieurs [2b] (les produits X pourraient être ceux-là). Au-dessus de 165°C , le taux de transformation stagne, la formation de CH_3CHO et de l'acétal est défavorisée. L'éthanol voit cependant sa concentration progresser avec la température, mais il reste en quantité presque marginale. D'une façon générale, la conversion du méthanol reste faible même à 165°C (13%). Nous avons alors songé à élever sérieusement la pression.

2. Influence de la pression

L'effet de la pression a été examiné de 16 à 260 MPa ($1\text{ MPa} \approx 10\text{ bars}$). La Fig. 2 illustre les résultats obtenus. On observera avec intérêt que la conversion du méthanol est une fonction sensiblement linéaire de la pression jusqu'à 140 MPa.

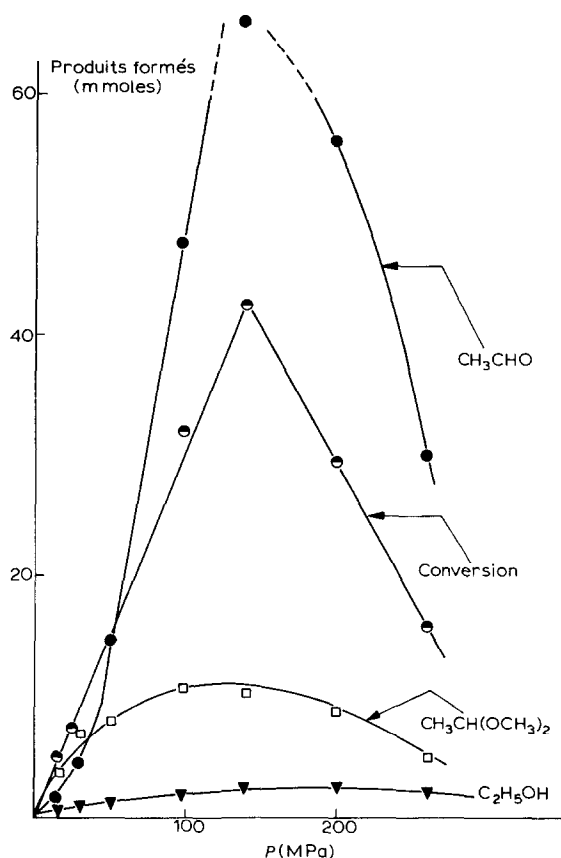


Fig. 2. Homologation du méthanol. Influence de la pression.

Jusqu'à cette pression, les synthèses de CH_3CHO et de l'acétal sont notablement favorisées par la pression. On observera que la courbe de formation de l'acétal montre une allure parabolique aux basses pressions, l'acétal représente toujours le produit prépondérant. Lorsque la pression augmente, la vitesse d'homologation du méthanol en acétaldéhyde croît d'une manière exponentielle jusqu'à 140 MPa environ, puis chute au-delà. La quantité d'éthanol croît faiblement avec la pression pour plafonner au-dessus de 140 MPa. Cette pression apparaît comme une valeur optimum, car au-delà, les rendements s'abaissent nettement (cf. essais 860 à 202.5 MPa et 879 à 259 MPa). Cette diminution de la conversion doit probablement être attribuée à un effet défavorable de la pression sur les divers équilibres du schéma réactionnel dont nous parlerons plus loin.

Sous haute pression, si on excepte l'eau, CH_3CHO est le produit largement majoritaire, la proportion d'acétal est relativement importante à basse pression, puis tend vers une limite après 100 MPa, une augmentation ultérieure de pression profitant presque exclusivement à CH_3CHO . Ce résultat est curieux, car la formation de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ devrait logiquement être favorisée par la pression, puisque l'acétal représente une phase condensée de l'acétaldéhyde. La formation de l'éther diméthylque semble peu affectuée par la pression (ce qui n'est pas le cas, lorsque la variable est la température), l'éther représente d'ailleurs un produit mineur. Par contre l'acétate de méthyle peut être présent en quantité non négligeable. Enfin l'éthanol et le formiate de méthyle sont des produits très minoritaires, même sous haute pression. Les produits non identifiés X apparaissent dès 30 MPa et leur concentration augmente avec une élévation de pression.

Ainsi le résultat le plus intéressant est qu'une haute pression (140 MPa) associée à une température relativement faible (160–165°C) permet avec une faible concentration en système catalytique d'atteindre une conversion proche de 85% [21] et une sélectivité en acétaldéhyde jusqu'à 62%. A ce stade, il est intéressant d'examiner la bibliographie relative aux essais d'homologation dans une zone de pressions similaire. En vérité, les travaux sont très réduits. Brooks [13] trouva une conversion maximum de 15% ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$) entre 20 et 150 MPa (200°C) avec des catalyseurs au cobalt (présence éventuelle et nature de promoteur non précisées), Ziesecke [5] obtint 60% de conversion avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sous 90 MPa à 225°C. Enfin Wietzel [14] en travaillant avec un système catalytique complexe sous 100 MPa à 180°C, arriva à une conversion de 71% (sélectivité en éthanol 67%).

Quel peut être le rôle de la pression dans la synthèse de l'acétaldéhyde? (a) On peut envisager à juste titre que la pression permet de maintenir la stabilité de l'espèce catalytique. On sait par exemple qu'à 200°C, il est nécessaire de disposer d'une pression partielle de CO de l'ordre de 10 MPa pour prévenir la décomposition de $\text{HCo}(\text{CO})_4$. L'addition de ligands adéquats peut stabiliser l'espèce et permettre une réduction de la pression; (b) il est possible qu'il s'agisse simplement d'un effet de concentration, puisque, opérant avec des mélanges CO/H_2 sans adjonction d'un gaz neutre diluant, on accroît la concentration en gaz de synthèse, ainsi que sa solubilité dans le méthanol; (c) on peut aussi penser à un effet thermodynamique ou un effet cinétique. Les nombreux équilibres qui s'établissent pendant le processus d'activation peuvent être très sensibles à une variation de pression. Les phases condensées sont favorisées par la pression, tandis que les équilibres permettant entre autres le départ d'un ligand (par exemple une molécule de CO initialement fixée à l'atome métallique) sont en principe déplacés dans le sens inverse. En réalité, au vu des

TABLEAU 2
EFFET CINÉTIQUE DE LA PRESSION ^a

No.	P (MPa)	Gaz	Produits (mg)						Conversion (%)	
			(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	acétal	HCO ₂ CH ₃	CH ₃ CO ₂ CH ₃		X
853	143	CO/H ₂	241	2953	77	917	24	240	336	85
873	139.5	CO/H ₂	232	3248	101	1096	17	304	382	92
862	142.5	CO/H ₂ + N ₂	259	2513	109	1419	9	266	386	86
875	138	CO/H ₂ + N ₂	361	2289	182	990	33	260	350	76

^a Conditions du Tableau 1 (T 165°C, durée; 2 h).

résultats obtenus dans ce travail, la situation semble être plus complexe.

Nous avons réalisé deux séries d'essais dans les mêmes conditions, la première a été effectuée avec un mélange CO/H_2 comprimé jusqu'à la pression d'expérience, la seconde a été faite avec une quantité de CO/H_2 constante (compression jusqu'à 23 MPa, pression à froid, soit la même quantité que dans les essais effectués à 165°C sous 30 MPa), la pression d'expérience étant obtenue par l'injection d'azote comprimé dans le réacteur. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.

On notera la reproductibilité plutôt satisfaisante des essais. La quantité d'acétaldéhyde produit dans les essais 862 et 875 est inférieure d'environ 20–30% à celle obtenue dans les essais sans gaz diluant. Ainsi l'accroissement de la vitesse de transformation de CH_3OH en CH_3CHO n'est pas dû (ou dans une faible mesure seulement) à l'augmentation de la concentration en gaz de synthèse.

3. Influence du temps de contact

La durée de réaction a une importance certaine, puisque la formation de CH_3CHO est inévitablement accompagnée de la transformation de ce dernier en acétal au cours du temps. La Fig. 3 illustre cette influence qui, effectivement, n'est pas négligeable.

Le produit primaire est CH_3CHO qui se forme rapidement après une brève

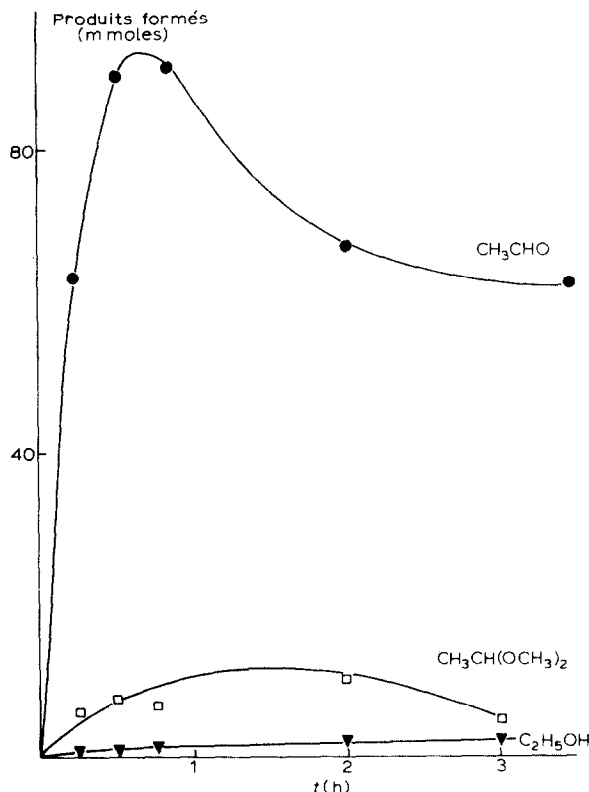


Fig. 3. Homologation du méthanol. Influence du temps de contact (conditions du Tableau 1) P 140 MPa, T 165°C.

TABLEAU 3
HOMOLOGATION DU MÉTHANOL. INFLUENCE DE DIVERS PARAMÈTRES^a

No. essai	10 ² C (mol/l)	λ	θ	Produits formés (m moles)					Conversion %
				(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	acétal	CH ₃ CO ₂ CH ₃	
909	1.5	5	1/1	3.7	76.6	1.2	7.7	11.5	72
889	1.5	5	1/2	5.3	90.7	1.0	6.7	8.6	80
869	1.5	5	1/5	1.7	3.5	0.4	4.9	0.4	8
897	3.0	5	1/2	3.8	111.6	1.6	10.1	14.6	100
889	1.5	5	1/2	5.3	90.7	1.0	6.7	8.6	80
898	0.75	5	1/2	1.2	11.4	0.2	6.6	3.1	11
889	1.5	5	1/2	5.3	90.7	1.0	6.7	8.6	80
901	1.5	1	1/2	0.3	0.6	0	2.1	1.6	5

^a Conditions du Tableau 1. Pression 140 MPa, T 165°C, durée 45 min. C (concentration), λ (rapport molaire: promoteur/catalyseur), θ (rapport CO/H₂).

période d'induction de l'ordre de 1—2 minutes. Au bout de quinze minutes, on note la formation de 63.7 mmoles de CH₃CHO et 90 mmoles après 30 minutes. Il existe un optimum pour une durée de contact entre 30 et 45 minutes, puis la quantité de CH₃CHO décroît au profit de l'acétal. Ce produit atteint son rendement maximum au bout de 2 h environ. Lorsque la réaction se prolonge, la concentration en CH₃CHO semble demeurer constante, celle de l'acétal diminue au profit d'autres produits plus lourds. CH₃CO₂CH₃ est toujours présent, mais sa concentration varie peu au cours de la réaction. La sélectivité en CH₃CHO, élevée au début de la réaction (67 à 75%), chute ensuite légèrement (62%).

4. Influence de divers autres paramètres

Dans ce paragraphe, nous considérerons l'influence du rapport θ CO/H₂, de la concentration C en catalyseur et du rapport molaire λ [promoteur]/[catalyseur].

Le rapport CO/H₂ exerce une influence sensible sur la formation des produits. Le rapport optimum est obtenu pour θ 0.5 (CH₃CHO atteint un maximum, tandis que l'acétal et CH₃CO₂CH₃ sont maintenus à une concentration modeste). Un mélange trop riche en hydrogène défavorise considérablement la synthèse de l'acétaldéhyde. Comme prévu, si le mélange est appauvri en hydrogène, on favorise la formation de l'acétate de méthyle aux dépens de l'acétaldéhyde.

La concentration en système catalytique est également un facteur non négligeable: ainsi quand la concentration passe de 7.5 à 30 mmol/l, ($\times 4$), la quantité de CH₃CHO produit est multipliée par 10.

Enfin, une diminution de la concentration en promoteur a un effet néfaste sur la formation de tous les produits.

Discussion

Le mécanisme proposé pour la synthèse de l'acétaldéhyde peut être déduit, soit du mécanisme proposé pour la synthèse de l'acide acétique catalysée par les dérivés du cobalt en présence de promoteurs iodés [15], soit du mécanisme suggéré par Koerner et Slinkard [16]. Ce dernier mécanisme ignore volontairement le rôle joué par le promoteur iodé. Celui-ci intervient, soit par la formation d'iodure de méthyle qui

paraît difficile d'améliorer davantage la sélectivité de CH_3CHO .

En conclusion, nous avons montré dans ce travail que la réaction d'homologation peut être rendue suffisamment sélective pour la formation de l'acétaldéhyde en opérant sous pression élevée (140 MPa), à une température modérée (165°C) et en adoptant une durée de réaction de 30 à 45 minutes. Dans ces conditions, on obtient une conversion de 80% [21] et une sélectivité (en CH_3CHO) voisine de 75%.

Partie Expérimentale

Dans un autoclave fretté avec matrice en acier inoxydable au titane [22], préalablement purgé à l'argon sec, on introduit 0.075 mmole d'acétate de cobalt tétrahydraté, 0.375 mmole d'iode (essai standard) et 5 ml de méthanol. L'autoclave est fermé et chargé avec le gaz de synthèse jusqu'à la pression nécessaire. Le système est ensuite chauffé jusqu'à la température de l'essai et agité pendant toute la durée de la réaction. La chute de pression est enregistrée en continu à l'aide d'un capteur à jauges de contraintes directement monté sur le réacteur. Après réaction, on laisse revenir l'autoclave à la température ambiante. On opère alors une décompression très lente de façon à éviter que l'acétaldéhyde ne soit entraîné par les gaz. Ceux-ci sont analysés, ainsi que la fraction liquide à laquelle on a ajouté 200 μl de méthyl-3 butanol-1 (témoin).

Conditions chromatographiques

Gaz: Intersmat IGC 12M à catharomètre, injecteur (200°C), détecteur (170°C), colonne (6 m, $\varnothing$ 3.2 mm, Porapak Q 80–100 mesh).

Liquides: Intersmat IGC 120M à catharomètre, injecteur (250°C), détecteur (250°C), 2 colonnes ont été utilisées: (a) Chromosorb 101 (4 m, $\varnothing$ 1/8", 65°C, 4°C/min $\rightarrow$ 230°C); (b) OV 351, 10% sur Porapak R (6 m, $\varnothing$ 1/8", 65°C, 2°C/min/45 min, ensuite 6°C $\rightarrow$ 230°C), gaz vecteur: hélium (25 ml/min).

Remerciements

Les auteurs remercient vivement Mesdames Libs et Schleiffer pour l'analyse chromatographique et Monsieur Antoni pour la réalisation des autoclaves. L'apport financier du GRECO-CO a été déterminant.

Bibliographie

- 1 I. Wender, R. Levine et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4160.
- 2 Il est difficile de citer tous les brevets parus récemment. Parmi les dernières revues, on peut retenir: (a) I. Wender et P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York, 1977, chap. I, p. 1–42; (b) H. Bahrmann et B. Cornils dans *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 226; (c) W.R. Pretzer et T.P. Kobylinski, *Ann. New York Acad. Sci.*, 333 (1980) 58.
- 3 A. Deluzarche, G. Jenner et A. Kiennemann, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3797.
- 4 A. Deluzarche, G. Jenner, A. Kiennemann et F. Abou Samra, *Erdöl u. Kohle, Erdg.-Petrochem.*, 32 (1979) 436.
- 5 K.H. Ziesecke, *Brennst. Chem.*, 33 (1952) 385.
- 6 D.R. Stull, E.F. Westrum et G.C. Sinke, *The chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- 7 W.R. Pretzer, T.P. Kobylinski et J.E. Bozik (Gulf), US 4239705, 1980, *Chem. Abstr.*, 94 (1981) 174335.

- 8 G. Albanesi, *Chim. Ind. (Milano)*, 55 (1973) 319.
- 9 (a) Mitsubishi Gas Chemical Company Inc., *Jap. Kokai Tokkyo Koho*, 77-136110, 77-136111, 77-133914, *Chem. Abstr.*, 88 (1978) 74045, 74046, 74047; (b) B.R. Gane. *Eur. Pat.* 1936 (1979), *Chem. Abstr.*, 91 (1979) 210893.
- 10 R.V. Porcelli (Halcon), *US* 4302611 (1981), *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 68335.
- 11 W.E. Walker (Union Carbide), *Eur. Pat. Appl.* 037586 (1981), *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 68333.
- 12 J. Gauthier-Lafaye et R. Perron (Rhône-Poulenc), *Eur. Pat.* 11042 (1982), *Chem. Abstr.*, 94 (1981) 31090.
- 13 R.E. Brooks (du Pont), *US* 2457204 (1948), *Chem. Abstr.*, 43 (1949) 34436.
- 14 G. Wietzel, K. Eder et A. Scheuermann (BASF), *Ger.* 867849 (1953), *Chem. Abstr.*, 48 (1953) 1408a.
- 15 H. Hohenschutz, N. von Kutepow et W. Himmele, *Hydrocarbon Process*, 45 (1966) 141.
- 16 G.S. Koerner et W.E. Slinkard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (1978) 231.
- 17 N. von Kutepow, W. Himmele et H. Hohenschutz, *Chem. Ing. Techn.*, 37 (1965) 383.
- 18 T. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41 (1968) 1628.
- 19 N.H. Alemdaroglu, J.M.L. Penninger et E. Oltoy, *Monatsh. Chem.*, 107 (1976) 1043, 1153.
- 20 J. Norton, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 139.
- 21 Si on double la concentration du système catalytique, la conversion peut être totale, sans que les sélectivités soient affectuées de manière significative.
- 22 G. Jenner et A. Deluzarche, *Chem. Ing. Techn.*, 49 (1977) 420.