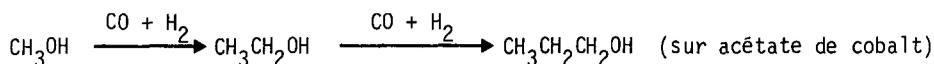


HOMOLOGATION DU METHANOL EN PRESENCE DE DIOLS

A. DELUZARCHE, G. JENNER et A. KIENNEMANN

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal 67008 STRASBOURG - France

L'homologation des alcools par catalyse homogène a été découverte par Wender¹, et l'étude poursuivie par Ziesecke². Elle présente dans le cas du méthanol un grand intérêt car la transformation du gaz de synthèse en éthanol et propanol serait la meilleure voie d'accès à l'éthylène et au propène³



Un brevet⁴ fait état de l'obtention de l'éthanol en utilisant un système biphasique et un travail récent⁵ fait allusion à une possibilité de mécanisme radicalaire.

Les résultats obtenus jusqu'ici sont difficiles à comparer entre eux en raison des techniques opératoires différentes et de la cinétique lente de la réaction. D'autre part le propanol est toujours un produit très mineur.

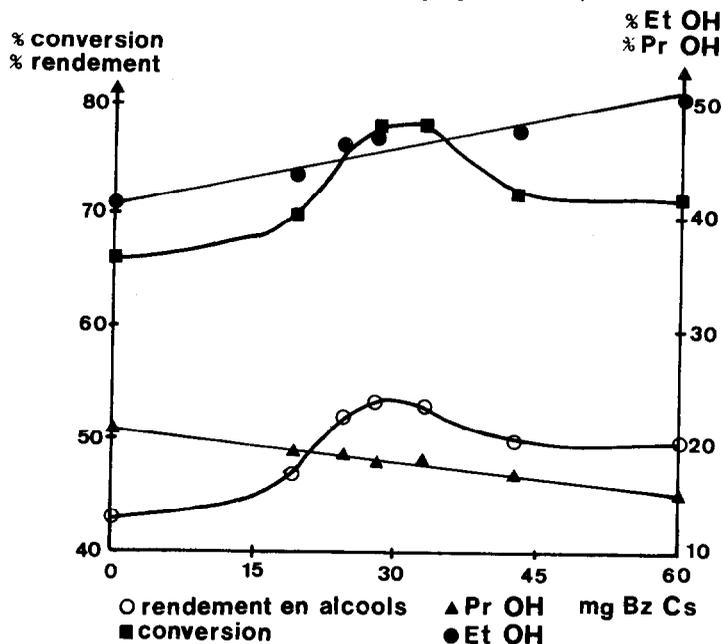
Dans des tentatives d'homologation de diols α et β , ayant obtenu de l'éthanol, nous avons été conduits à examiner l'influence de certains diols dans l'homologation du méthanol. Elle se traduit par une accélération notable de la cinétique de la réaction et par une réaction ultérieure avec formation notable de propanol. La quantité et nature des diols ajoutés sont des paramètres importants (tableau I).

L'addition progressive de sel (benzoate de césium) conduit à un maximum dans les conversions et rendements (courbe I). Un effet de ce sel en particulier a déjà été signalé dans les synthèses de l'éthylène glycol⁶ où des espèces ioniques ont été décelées par infra-rouge⁷ et un certain rapprochement établi avec l'homologation⁵.

La pression joue un rôle important en favorisant la conversion mais plus sur la réaction méthanol-éthanol que pour le passage éthanol-propanol (tableau II).

L'addition de sels, au moins à 500 bars, favorise considérablement le propanol (tableau III) ce qui jusqu'ici n'avait jamais été obtenu.

Les diols mis en oeuvre ne subissent pas la réaction d'homologation mais se transforment partiellement en éthers : 20% en β, β' dihydroxyéthyl éther pour l'éthanediol-1,2 5% pour le mélange d'éthers correspondants pour le propanediol-1,3.



Courbe I : Influence de l'addition de benzoate de césium (BzCs). 1500 bars

TABLEAU I (1500 bars, $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Co}$, $4 \text{H}_2\text{O}$)
Influence des diols

diols	conversion %	EtOH %	PrOH %	BuOH %	Σ alcools %
sans	45	49	7	4	60
propanediol-1,2 2,49 g	66	41	21	3	65
propanediol-1,2 0,112 g	85	49	11	3	63
propanediol-1,3 2,49 g	81	43	14	3	60
propanediol-1,3 0,118 g	56	48	10	5	63
éthylèneglycol 2,05 g	82	38	9	e	47
éthylèneglycol 0,115 g	84	53	11	2	66
butanediol-2,3 2,91 g	76	30	4	2	36
butanediol-2,3 0,130 g	38	25	6	4	35

TABLEAU II
Influence de la pression

pression	conversion %	EtOH %	PrOH %	BuOH %	Σ alcools %
300	21	3	3	3	9
500	32	22	22	2	46
1 500	66	41	21	3	65

Tableau III
Influence de sels (500 bars, $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Co}$, $4 \text{H}_2\text{O}$)

additifs	conversion %	EtOH %	PrOH %	BuOH %	Σ alcools %
sans	32	22	22	2	46
BzCs 33,3mg	45	12	26	2	40
CoBr_2 12,5mg	73	8	7	1	16
CoBr_2 6,1mg BzCs 18,7mg	50	15	20	1	36
CoBr_2 12,4mg BzCs 32,8mg	46	22	23	3	48
CoBr_2 23,0mg BzCs 69,2mg	42	14	18	1	33

BzCs : benzoate de césium

PARTIE EXPERIMENTALE

Ensemble Haute pression ⁸ réacteur 20ml.

Conditions de réaction : P 1500 ou 500 bars, t° 180°C, durée 5 h,

catalyseur $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Co}$, $4 \text{H}_2\text{O}$ $1,1 \times 10^{-2}$ moles, méthanol 2g, propanediol -1,2 2,5g.

Analyse en CPG⁽⁺⁾

CO-H₂ : Tamis moléculaire, gaz vecteur CH₄, facteur de correction du CO par rapport à l'hydrogène 7,0.

Produits liquides : FFAP 5% sur Chromosorb 101 et FFAP 10% sur Varaport 30.

Les conversions ont été calculées par rapport au méthanol.

BIBLIOGRAPHIE

+) Avec la collaboration de Madame LIBS et Mademoiselle SCHLEIFFER, Techniciennes CNRS.

1) I. WENDER, R. LEVINE et M. ORCHIN, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4160 (1969)

I. WENDER, R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN, Science, 113, 206 (1951)

2) K.H. ZIESECKE, Brennst. Chem., 33, 385 (1952)

3) P.H. SPITZ, Chemtech, 295 (1977)

4) Brevet Français, 2314166, Shell, 8.6.1976

5) J.W. RATHKE et H.M. FEDER, J. Amer. Chem. Soc., 100, 3623 (1978)

6) Brevet Allemand 24, 26411, Union Carbide, 31.5.1975

25, 31149, Union Carbide, 11.7.1975

7) Brevet Allemand 26, 43971, Union Carbide, 29.9.1976

8) G. JENNER et A. DELUZARCHE, Chem. Ing. Tech., 49, 420 (1977)

(Received in France 16 July 1978; received in UK for publication 1 August 1978)