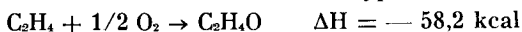


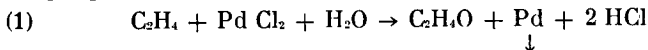
Ethanal à partir de l'éthylène

— L'oxydation des alcènes en composés carbonylés et en particulier de l'éthylène en éthanal est industrielle depuis quelques années. Ces réactions dont le type est :



utilisent un catalyseur dont l'élément essentiel est un complexe palladium-alcène formé à partir du chlorure de palladium et dont l'hydrolyse en composé carbonylé est inhibée par les ions H^+ . L'étude des réactions des alcènes avec des solutions pures de sels de palladium a conduit à l'emploi de catalyseurs constitués essentiellement par du chlorure de palladium et du chlorure cuivrique [A].

— Historiquement, l'action de l'éthylène sur le chlorure de palladium est connue depuis 1895 [B] : lorsqu'on fait passer de l'éthylène dans une solution aqueuse de Pd Cl_2 la solution, brune, devient noire par précipitation de palladium métallique, en même temps qu'il se forme de l'éthanal :



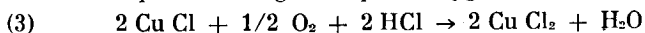
Cette réaction d'oxydo-réduction qui permet de préparer du palladium pur, est rigoureusement stoechiométrique. En effet, l'étude expérimentale montre que le rapport mole alcène/mole Pd Cl_2 a pour limite 1 et qu'il est atteint au bout d'une cinquantaine de minutes, quelle que soit l'oléfine considérée (éthylène, propylène, butylène 2). La température accélère la réaction.

— L'oxydation de C_2H_4 par Pd Cl_2 peut être rendue continue par le chlorure cuivrique et l'oxygène.

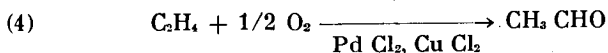
Le palladium réduit le chlorure cuivrique en chlorure cuivreux :



Ce dernier peut être régénéré par l'oxygène (ou par l'air) :

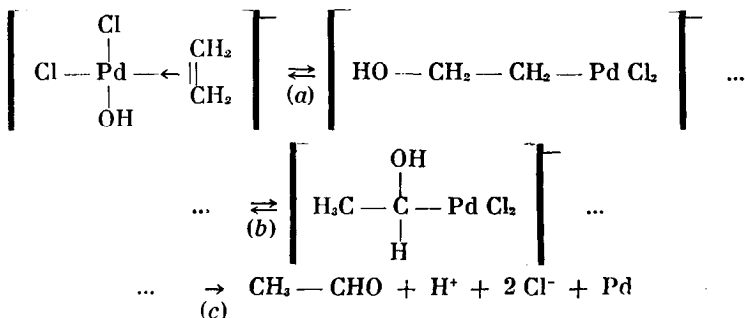


L'ensemble des réactions (1), (2), (3), donne :



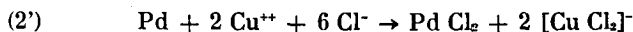
— L'étape essentielle de la réaction entre C_2H_4 et Pd Cl_2 a lieu par l'intermédiaire de complexes [C]. Dans la solution aqueuse de Pd Cl_2 et Cu Cl_2 , le chlorure de palladium se trouve

sous forme de $[\text{Pd Cl}_4]^{2-}$. Avec C_2H_4 , il y a formation d'un complexe cis-hydroxo π oléfine-palladium suivie de la formation d'une liaison σ (a), puis d'une permutation entre OH et Pd Cl₂ (b) et enfin destruction du complexe (c).



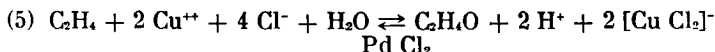
(a) et (b) sont réversibles, (c) est irréversible.

— En tenant compte des ions, la réaction (2) s'écrit :



Cu^+ se trouvant sous la forme de complexe.

La combinaison des réactions (1) et (2') donne :



D'après (5) l'absorption de C_2H_4 est indépendante de la concentration de Pd Cl_2 qui sert de catalyseur. Même avec de faibles concentrations en Pd Cl_2 on peut transformer de grandes quantités d'éthylène en éthanal. En revanche, il faut de fortes concentrations en Cu Cl_2 pour éviter la précipitation du palladium. L'absorption de C_2H_4 dépend du rapport :

$$[\text{Cu}^{++}] / [\text{Cu}^{++}] + [\text{Cu}^+]$$

Elle est maximale lorsque ce rapport est de l'ordre de 0,8 - 0,7 ou au-dessus.

— La vitesse de réaction [D] est donnée par :

$$v = k \frac{[\text{Pd Cl}_4^{2-}] [\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{H}^+] [\text{Cl}^-]^2}$$

On comprend que l'addition de HCl agissant tant par H^+ que Cl^- ralentisse fortement la réaction. Par contre, le remplacement du chlorure cuivrique par l'acétate ou l'oxychlorure, tout en maintenant la concentration en Cu^{++} constante, accélère la réaction. Ces sels basiques neutralisent les ions H^+ libérés par la réaction (5). Ces considérations ont un gros intérêt dans la pratique industrielle où on s'efforce de maintenir le pH à une valeur aussi élevée que possible.

— Industriellement (Wacker Chem. à Farb. Hoechst) [E] la réaction est conduite soit en une seule opération, soit en deux.

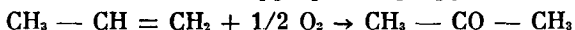
a) Dans le procédé en une seule étape on fait arriver au bas d'une tour un mélange d'oxygène et d'éthylène purs, ainsi que le catalyseur en solution ($t = 130^{\circ}\text{C}$ $p = 3$ atm.). On obtient un état stationnaire correspondant à un certain degré d'oxydation du catalyseur où il y a équilibre entre les réactions : formation de CH_3CHO , réduction de Cu Cl_2 et réoxydation du Cu Cl . A la sortie de la tour, on sépare les gaz du catalyseur. Celui-ci partiellement altéré est recyclé après régénération par chauffage ($t = 160^{\circ}\text{C}$) et oxydation. Des gaz on retire CH_3CHO (10 % d'aldéhyde brut).

b) Dans le second procédé : « réaction » et « oxydation » sont séparées. Dans le réacteur tubulaire où est le catalyseur, on injecte éthylène et air ($t = 105 - 110^{\circ}\text{C}$ $p = 8 - 9$ atm.). Il y a production d'éthanal. La solution du catalyseur est détendue ; il distille un mélange eau - aldéhyde.

Le catalyseur est alors introduit dans une tour d'oxydation où il réagit avec l'oxygène sous une pression de 10 atm. Ce procédé n'oblige pas à l'emploi des gaz purs et permet le remplacement de l'oxygène par l'air.

c) Dans ces deux procédés, le rendement est de 95 % par rapport à l'éthylène. Les prix de revient sont comparables, mais les investissements sont plus importants dans le second. Les sous-produits de la réaction : carbures d'hydrogène chlorés, chloral, acide acétique sont les mêmes.

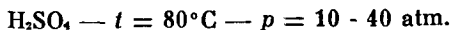
— La même réaction s'applique au propylène :



La transformation en acétone est industrielle par une technique analogue au procédé *b* décrit plus haut. L'appareillage est en titane. On obtient 92 % d'acétone et de 2 à 4 % de propanal. Elle permet aussi la transformation du butène 1 en éthylméthyl cétone :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
utilisée dans le déparaffinage des huiles de pétrole.

— Dans les procédés traditionnels de préparation de l'éthanal à partir de l'éthylène, ce gaz est d'abord transformé en éthanol par hydratation directe ($t = 300^{\circ}\text{C}$ $p = 70$ atm. catalyseur H_3PO_4 sur silice) ou indirecte (absorption par :



suivie d'hydrolyse par l'eau). L'alcool obtenu traité en phase vapeur est soit déshydrogéné (catalyseur Cu $t = 200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$) soit oxydé modérément (catalyseur Cu sur Ag $t = 300^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$). Le procédé Wacker permet de passer directement de l'éthylène

à l'aldéhyde. Il est facile de comprendre que ce procédé né en 1960 ait supplanté tous les autres, la production mondiale atteignant 600 000 tonnes.

— Le procédé de préparation à partir de l'acétylène par hydratation (catalyseur Hg^{++} $t = 80^\circ\text{C}$) n'aura bientôt plus qu'un intérêt historique : en 1961 il ne représente déjà plus que 6 % de la production aux U.S.A. [F]. L'éthylène produit par craquage soit à partir des hydrocarbures liquides, soit des gaz comme C_2H_6 et C_3H_8 devenue la matière première numéro 1 de l'industrie organique, son prix étant à peu près moitié de celui de l'acétylène.

— Dans l'enseignement du second degré, on continuera à montrer l'hydratation catalytique de l'acétylène [G] qui est une des propriétés caractéristiques de la triple liaison, mais je pense qu'il serait souhaitable d'y ajouter l'oxydation de l'éthylène. L'appareillage est analogue : dans une éprouvette de 100 cm^3 , on introduit 50 cm^3 de catalyseur, on chauffe au bain-marie vers 90° et on y fait barbotter un mélange d'éthylène et d'oxygène. Avant le passage dans le catalyseur, le mélange réactionnel passe dans un laveur contenant du réactif de Schiff et après passage dans le catalyseur barbote dans une éprouvette à pied contenant aussi du réactif de Schiff. Le réactif du flacon laveur sert de témoin et reste incolore tandis que celui de l'éprouvette rosit.

Formule du catalyseur :

100 cm^3 de chlorure cuivrique à 1 mole/litre,
100 cm^3 d'acide acétique,
1/2 cm^3 de chlorure de palladium à 10 %.

Les proportions des corps peuvent varier autour des valeurs indiquées. La réaction est plus lente que celle de l'hydratation de l'acétylène. Avec un courant assez rapide des deux gaz, il faut compter une vingtaine de minutes pour que la teinte rose soit bien visible de l'auditoire.

M. GOURSON (Voltaire).

BIBLIOGRAPHIE

- [A] SMIDT J. à mit. — *Angew. Chem.* 74-93 (1962) (c'est le mémoire fondamental).
- [B] PHILIPPS F.-C. — *Am. Chem. J.* 16-255 (1894).
- [C] JIRA... à... — *Liebigs. Am. Chem.* 693-99 (1966).
- [D] HENRY P.-M. — *J. Am. Chem. Soc.* 86-3246 (1964).
- [E] ULLMANN. — *Enzyklopädie*.
- [F] INDUSTRIAL CHEMICAL ORGANIC. — *R.I.C. Monographs* N° 11.
- [G] GOURSON. — *B.U.P.* 296-37 (1936).