

وزارة التعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

lex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : G. CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Etude théorique de
l'oxydation directe de
l'éthylène en acétaldéhyde par
les complexes du palladium.

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

M^{me} N-MESBOUA

M^{me} N-MESBOUA

M^r H-BENAISSA

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : G. CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Étude théorique de
l'oxydation directe de
l'éthylène en acétaldéhyde par
les complexes du palladium.

Proposé par :

M^{me} N. MESBOUA

Étudié par :

M^{me} H. BENAÏSSA

Dirigé par :

M^{me} N. MESBOUA

DEDICACES

A mon père , à ma mère.

A tous mes frères.

A tous mes amis et amies.

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame N.MESBOUA
Maître de conférences et directrice du département, pour m'avoir
dirigé tout le long de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Monsieur
le Professeur S.E.CHITOUR, Directeur de l'Unité de recherches
"Valorisation des Energies Fossiles", pour avoir accepté de
présider le Jury, ainsi qu'à mesdames A.METTI et A.HADDOUM
pour avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier le personnel de la bibliothé-
que pour leurs serviabilité et gentillesse.

Enfin, que tous ceux et celles qui ont contribué à ma formation
ainsi que ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici
l'expression de ma profonde gratitude.

M E M B R E S D U J U R Y

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

President:

Monsieur S. S. CHITOUR

Professeur

Examineurs:

Mesdames:

A. MEFTI

Chargée de cours.

A. HADDOUM

Maitre assistant stagiaire.

H. MESBOUA (P)

Maitre de conferences.

نظرية الأكسدة المباشرة للإيثيلين نال الأقبال جيد
بواسطة محفزات محتوية على هيبالاديوم
ملخص: هدف عملنا هو القيام ببحث بيليوغرافي حول مختلف طرق
الأكسدة باليالااديوم مبيها أهمية مركبت هذا العنصري
عمليات التحويل هذه.
وفي الأخير، نقتراح وسيلة استخلاصية للذرات السطحية حيث
تكون ممكنة الاستغلال في المخبر.

SUBJET: Étude théorique de l'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde par les complexes de palladium.

RÉSUMÉ: Notre travail consiste en une recherche bibliographique relative à l'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde utilisant les complexes de palladium comme catalyseurs. L'accent est mis sur l'importance de ces complexes dans les divers processus de transformation.

Suite à une synthèse des procédés étudiés, et guidés par nos connaissances sur les complexes de palladium, nous suggérons une méthode rationnelle, praticable dans nos laboratoires, compte tenu des moyens de bord.

SUBJECT: Theoretical study of the oxidation of éthylen to acetaldehyd using palladium complexes.

ABSTRACT: Our work has for object a bibliographical research on different methods of oxidation of éthylen to acetaldehyd by means of palladium complexes, showing their importance.

Further, we will make a synthesis of all the processes previously seen, and suggest a new method applicable in our laboratories.

I-Introduction.	1
II-Historique.	3
III-Etude théorique des complexes organométalliques des métaux de transition.	
III.1 Généralités.	8
III.2 Mode de formation des liaisons dans les complexes des métaux de transition.	8
III.3 Stabilité des complexes π et σ .	10
III.3.1 Stabilité thermique	10
III.3.2 Stabilité à l'oxydation.	11
III.3.3 Stabilité à l'hydrolyse.	11
III.3.4 Couches externes saturées.	11
III.4 Le rôle de ces complexes dans quelques réactions catalytiques.	
-Oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde.	14
III.5 Préparation des complexes organométa- lliques catalytiques.	15
IV-Mécanisme de la réaction.	
IV.1 Oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$	17
IV.2 Oxydation du palladium par le chlorure cuivrique.	21
IV.2.1 Etude thermodynamique.	21

IV.2.2 Mécanisme	23
IV.3 Oxydation du chlorure cuivreux par l'oxygène.	24
V-Réalisations industrielles.	
V.1 Différentes possibilités.	
V.1.1 Catalyse hétérogène.	26
V.1.2 Catalyse homogène en solution aqueuse.	26
V.1.3 Catalyse homogène en solution alcoolique	27
V.2 Description de quelques procédés industriels.	
V.2.1 Procédé en un temps.	28
V.2.2 Procédé en deux temps.	30
VI-Suggestions.	32
-Partie théorique.	32
-Partie expérimentale.	35
Conclusion.	39
Bibliographie.	40

Le présent travail entre dans le cadre de l'Unité de Recherche "Valorisation des Energies Fossiles" dirigée par Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR.

L'objet de ce travail est d'extraire des informations des travaux consacrés à ce jour à l'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde par les complexes du palladium II; informations que l'on exploitera sur le plan technique en vue de réaliser un appareillage qui servira à l'étude de la réaction proprement dite.

Nous commencerons par un historique relatif à la formation de l'acétaldéhyde.

Nous enchaînerons par une étude théorique des complexes organométalliques des métaux de transition, suivie d'un chapitre ayant trait au mécanisme de la réaction.

Puis nous considérerons les réalisations industrielles en rappelant en guise d'illustration les deux procédés les plus usuels.

Nous terminerons par des suggestions, quand à la réalisation d'un appareillage laboratoire, et une conclusion.

I. INTRODUCTION:

Depuis le début du siècle, l'acétaldéhyde est devenu un produit extrêmement important en tant qu'intermédiaire pour les grandes synthèses organiques [1]:

-Son oxydation permet d'obtenir l'acide acétique, lui-même intermédiaire de nombreuses synthèses: Acétates métalliques, esters, acides acétiques chlorés, acétates de vinyle,...

-L'acétate d'éthyle peut être obtenu par estérification de l'éthanol aussi bien que par disproportionation de l'acétaldéhyde.

-Par crotonisation, on obtient le crotonaldéhyde qui permet de préparer le buténol, le butanol, le butyraldéhyde, l'acide crotonique, l'acide et l'anhydride maléique,...

-L'action du chlore conduit à des acétaldéhydes chlorés.

En fait, si on considère l'ensemble des dérivés de l'acétaldéhyde, on constate qu'ils sont utilisés dans presque tous les domaines de la chimie: Produits pharmaceutiques, sanitaires, alimentaires, parfums, colorants, solvants, plastifiants, blanchissants, matières plastiques, fibres synthétiques,...

À partir de 1916, l'acétaldéhyde fut produit en quantités importantes par WACKER-CHEMIE et FARBWERKE HOECHST en

Allemagne et par SHAWINIGAN CHEMICALS au Canada par hydratation de l'acétylène obtenu à partir du carbure de calcium. La production était donc tributaire des disponibilités en énergie électrique. Une autre voie de préparation, beaucoup moins utilisée, consistait en la déshydrogénation de l'éthanol obtenu par fermentation d'hydrates de carbone. Cette méthode de préparation de l'éthanol allait considérablement se développer entre les deux guerres mondiales, aux Etats-unis et en Angleterre, puis après la guerre en Europe à cause du développement de la pétrochimie qui permettait d'obtenir de l'éthylène (et donc de l'éthanol par hydratation) à bon marché. A cette époque, des recherches ont commencé en vue d'obtenir de l'acétaldéhyde par oxydation directe de l'éthylène sans passer par l'intermédiaire éthanol. Ces recherches ont abouti en 1956 au consortium FÜR ELECTROCHEMISCHE INDUSTRIE G.M.B.H, une filiale de WACKER-CHEMIE [206]. La découverte de ce procédé a considérablement changé la situation car l'éthylène a presque totalément remplacé l'acétylène comme produit de départ pour la fabrication d'acétaldéhyde.

II-HISTORIQUE:

Dés 1894 PHILLIPS [7] mentionnait la formation simultanée de palladium métallique et d'acétaldéhyde par réaction de l'éthylène sur une solution de chlorure de palladium II. En 1956, SMIDT et alii [2 à 4], en cherchant à obtenir de l'oxyde d'éthylène ^{par oxydation de l'éthylène} en présence de palladium déposé sur du charbon actif, constatèrent la formation de traces d'acétaldéhyde. Ce phénomène était d'autant plus important que la quantité d'acide chlorhydrique résiduel provenant de la préparation du catalyseur était grande. Par ailleurs, l'aspect du palladium avait changé; il semblait qu'il s'était propagé le long de la surface du catalyseur par l'intermédiaire d'un composé soluble qui ne pouvait être que du chlorure de palladium II formé par la réaction:



Ils émettent alors l'hypothèse, compatible avec les observations de PHILLIPS [7] selon laquelle l'acétaldéhyde serait formé par oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium selon la réaction suivante:



La somme des réactions (1) et (2) donne la réaction catalytique d'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde:



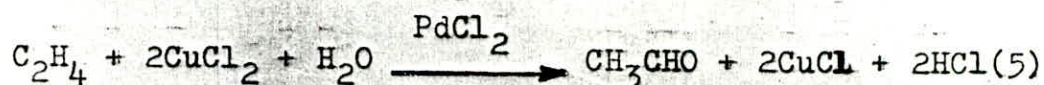
Cette hypothèse fut renforcée d'une part par le fait qu'en faisant passer un mélange d'éthylène, d'oxygène et de vapeur d'eau sur un catalyseur au chlorure de palladium, on facilitait la réaction et d'autre part, parce qu'on obtenait un effet analogue en ajoutant au catalyseur du chlorure cuivrique ou ferrique pouvant oxyder le palladium métallique plus facilement que l'oxygène.

Les premiers essais en laboratoire semi-industriel [2 et 6] révélèrent qu'il y avait en fait de grosses difficultés tant en ce qui concerne l'élimination de la chaleur (52,2 Kcal/mole d'acétaldéhyde) qu'en ce qui concerne la durée de vie du catalyseur. C'est alors que furent tentés des essais de catalyse homogène [3, 4 et 6] qui furent particulièrement fructueux. Ainsi en solution, la réaction (2) se produit de façon presque quantitative.

L'action simultanée du chlorure cuivrique permet une régénération du chlorure de palladium suivant la réaction:



La somme des réactions (2) et (4) conduit à une réaction d'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde catalysée par le chlorure de palladium:

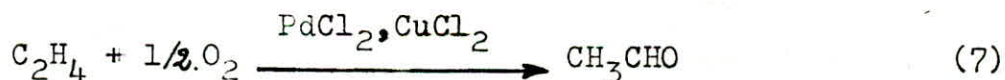


La réaction ne nécessite plus alors que 5 à 10 m.mole de chlorure de palladium par litre.

De plus, le chlorure cuivreux formé peut être réoxydé par simple action de l'oxygène [6,8 à 10]:



Si on additionne les réactions (5) et (6), le procédé devient totalement catalytique:



Les premières usines utilisant ce procédé ont commencé à produire de l'éthylène en 1960, soit moins de quatre ans après les premières observations expérimentales en laboratoire et en 1968 la production était de plus de 1 000 000 tonnes.

Ce n'est pas le seul aspect remarquable de ces recherches. En effet, à l'heure actuelle, on obtient par des

méthodes identiques de très nombreux aldéhydes et cétones à partir d'hydrocarbures éthyléniques plus complexes; on prépare également des esters et des éthers en conduisant la réaction non plus en milieu aqueux, mais en milieu acide (acide acétique par exemple) ou en milieu alcoolique; de l'acrylonitrile par réaction de $\text{Pd}(\text{CN})_2$ sur l'éthylène,....Les complexes de palladium permettent également de réaliser des réactions d'isomérisation, de condensation, de polymérisation et d'hydrogénation d'oléfines.

Ces réactions ont également été étendues aux hydrocarbures acétyléniques et aromatiques:On peut ainsi préparer le diphenyle à partir du benzène. Enfin on observe des réactions plus complexes:l'oxyde de carbone réagit avec des amines pour former les isocyanates, l'azobenzène donne de l'hydrobenzène,.. Une revue d'ensemble de ce type de réaction catalysée par les sels de palladium a été faite par STERN[11]. Pour être complet, il faudra encore citer les réactions similaires catalysées par des sels de métaux différents (Os, Ir, Pt, Ru, Rh,..) mais ceci sortirait du cadre de cette étude.

La haute spécificité de ces réactions a conduit à penser qu'elles se faisaient par l'intermédiaire de complexes organométalliques du type du sel de ZEISE $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$ qui donne lui même un peu d'acétaldéhyde par hydrolyse [12].

Ainsi, ces recherches ont également donné un élan remarquable à l'étude des composés organométalliques des métaux de transition [13].

Au chapitre suivant, nous aborderons brièvement l'étude théorique de ces complexes, de manière à faciliter la compréhension du mécanisme réactionnel exposé au chapitre IV . Enfin nous terminerons par la description des procédés industriels utilisés pour la préparation d'acétaldéhyde par oxydation directe de l'éthylène .

III. ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES ORGANO METALLIQUES DES METAUX DE TRANSITION:

III.1 Généralités:

La plupart des composés organométalliques ont des propriétés semblables à celles des composés organiques. Aux températures ordinaires, ils existent sous forme de cristaux à faible point de fusion. Ils sont également liquides ou gaz. Ils sont solubles dans les solvants faiblement polaires, leur stabilité thermique dépend de leur composition chimique.

On classe généralement les complexes formés entre les métaux de transition et les complexes organiques en complexes σ et en complexes π [4]: par exemple le plomb tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$ est un complexe σ et le sel de ZEISE $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ est un complexe π car il fait intervenir la liaison éthylène.

III.2 Mode de formation des liaisons dans les complexes organométalliques des métaux de transition:

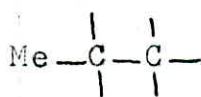
Le système métal-éthylène fournit un modèle très utile pour décrire le mode de formation des liaisons des complexes organométalliques liés par liaison π , où d'une part l'oléfine cède au métal les électrons de sa liaison π , et le métal en retour restitue dans les orbitales antiliantes de la liaison $C=C$, des électrons de certaines de ses orbitales occupées. Ce type de liaison ne peut exister que si les

géométries des orbitales du métal et de celles des atomes de carbone à liaisons multiples sont appropriées.

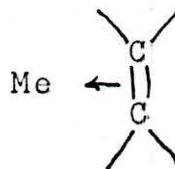
De la mise en commun de deux électrons des coudes électroniques externes de chacun des deux atomes (Le carbone et le métal) naît la liaison ∇ , métal-carbone, qu'on trouve dans les alcoylmétaux dont le plomb-tétraéthyle est un exemple.

Les complexes $\pi\nabla$, existent lorsqu'au sein d'une même molécule d'hydrocarbure insaturé, deux atomes différents de carbone sont liés, l'un avec une liaison ∇ et l'autre avec une liaison π , avec un métal.

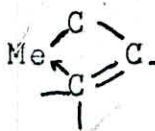
On passe d'une structure ∇ allylique à une structure symétrique dite π -allylique, où chacun des trois atomes de carbone apporte au métal un électron. Le métal conservant un des deux électrons de la liaison primitive.



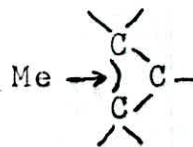
Liaison ∇



Liaison π

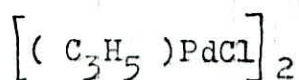
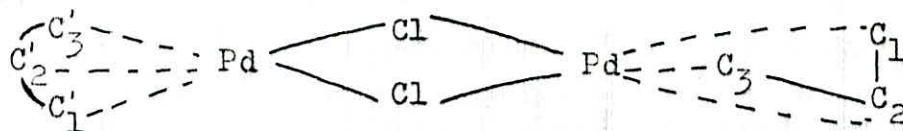


Liaison $\pi\nabla$



Liaison π -allyl

Exemple: Structure du bis- π -allylchlorure de palladium.



III.3 Stabilité des complexes π et ∇ :

Lorsqu'on s'intéresse à la stabilité d'un complexe donné, on doit préciser le type de stabilité: il peut être question de stabilité thermique ou d'inertie aux attaques des agents chimiques.

a) La liaison π doit sa stabilité au fait qu'elle résulte d'un double échange d'électrons entre le métal et l'oléfine. Ce double lien a pour effet de maintenir la liaison C-C dans une position bien déterminée par rapport au métal.

b) La liaison ∇ est par contre bien souvent éphémère, elle constitue quand même une étape intermédiaire importante dans la catalyse.

En général, la stabilité des complexes organométalliques dépend à la fois de facteurs thermodynamiques (Energie de dissociation) et cinétiques.

III.3.1 Stabilité thermique:

Pour que la décomposition s'effectue, l'énergie d'activation pour un processus à plusieurs étapes, doit être

suffisamment faible. L'énergie d'activation dépend qualitativement de la force de la liaison carbone-métal. La dissociation de la liaison est probablement facilitée quand l'atome métallique possède des orbitales vides de faible énergie.

III.3.2 Stabilité à l'oxydation:

Tous les composés organométalliques sont thermodynamiquement instables à l'oxydation, car les grandes énergies libres dégagées lors de la formation de l'oxyde métallique, du CO_2 et de l'eau, constituent la force motrice. Cette instabilité à l'oxydation peut être associée à la présence soit d'orbitales vides de faible énergie, soit d'un doublet électronique libre.

III.3.3 Stabilité à l'hydrolyse:

L'attaque nucléophile par l'eau est facilitée par la présence d'orbitales vides de faible énergie sur l'atome de métal. Donc l'eau est sans action sur la majorité de dérivés neutres organiques des métaux de transition.

III.3.4 Couches externes saturées:

La stabilité cinétique des composés organométalliques peut être associée à la présence d'une couche électronique complète, souvent de symétrie essentiellement sphérique, autour de l'atome de métal. Les atomes des métaux de transition sont naturellement de faible densité en électrons, et cette insuffisance électronique devra être comblée si l'on doit

former des composés organométalliques stables thermodynamiquement.

III.4 Le rôle des complexes organométalliques des métaux de transition dans quelques réactions catalytiques:

La recherche relative aux complexes organométalliques porte essentiellement sur une vingtaine de métaux de transition dont l'association avec des coordinats nombreux et variés peut conduire à une grande diversité d'espèces catalytiquement actives.

On sait par ailleurs que les catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os) sont souvent plus stables et isolables à l'état pur, mais on se contente de les préparer dans le milieu réactionnel même.

En fixant dans une position déterminée les réactifs hydrocarbonés, en activant les liaisons $C=C$ ou les liaisons $C-H$, les métaux de transition stabilisés dans des complexes à des degrés d'oxydation divers, peuvent réaliser sélectivement certaines transformations.

-Oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde:

Certains complexes du palladium II avec les oléfines subissent en solution une décomposition au cours de laquelle le palladium est réduit au degré d'oxydation zéro. Simultanément, l'oléfine est oxydée en aldéhyde ou en cétone, si le solvant est l'eau, ou en ester si le solvant est l'acide

acétique. Dans l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde, il y'a intervention d'un complexe de coordination entre l'oléfine et le palladium, sel de KHARASCH $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, lequel se décompose dans l'eau en libérant le métal réduit et l'acétaldéhyde.

Le platine forme avec l'éthylène, le complexe appelé sel de ZEISE $\text{K} [\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

III.5 Préparation des complexes catalytiques:

La préparation des complexes catalytiques nécessite trois étapes qui sont:

- La préparation du système réactionnel,
- L'exécution de la réaction,
- L'analyse du mélange résultant de la réaction.

On synthétise ainsi un complexe précurseur qui, ajouté aux réactifs et au solvant, fournira l'espèce catalytique vraie. Pour le bon accomplissement de l'acte catalytique, le complexe doit répondre aux exigences suivantes:

-Existence dans le complexe de lacunes de coordination permettant l'accès des réactifs.

-Le métal doit posséder une densité de charge appropriée au réactif dont on veut assurer la transformation.

-Les coordinats stabilisant le métal dans le degré d'oxydation convenable doivent réaliser un environnement stérique convenable.

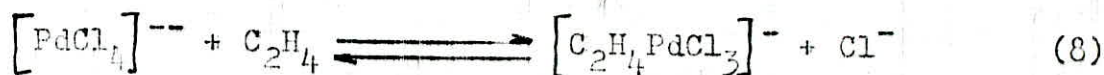
IV. MECANISME DE LA REACTION [11, 15, 16]:

IV.1. Oxydation de l'éthylène par PdCl₂:

Le mécanisme peut grossièrement se scinder en deux parties formation d'un complexe entre le palladium II et l'oléfine puis rupture de ce complexe conduisant à l'acétaldéhyde. On a bien entendu cherché à isoler les complexes intermédiaires dans des conditions qui inhibent leur décomposition. Ainsi, quand l'éthylène réagit avec PdCl₂ dans l'eau lourde D₂O, on a pu observer ce complexe, mais pas l'isoler [8]. De même l'inhibition de la réaction en milieu très acide conduit à une légère précipitation de complexe mais là encore on n'a pas pu l'isoler [6]. Par contre, les oléfines moins réactives comme l'isobutène, le méthylcyclohexène et les styrènes substitués donnent des complexes isolables en solution acétique à 50 % [17]. Ces produits sont identiques aux complexes π -dimères (C_nH_{2n}-PdCl₂)₂ obtenus par réaction des oléfines avec le complexe benzonitrile-PdCl₂ [18]. Ce complexe π -dimère d'oléfines réactives réagit rapidement avec l'eau pour donner des produits identiques à ceux obtenus par réaction de l'oléfine sur une solution aqueuse de chlorure de palladium [6, 19]

Ainsi, il semble certain que le complexe de transition soit un complexe π , mais sa nature exacte; monomère, dimère ou complexe du type dioléfine-PdCl₂, n'est pas exactement connue; elle doit dépendre des conditions de réaction.

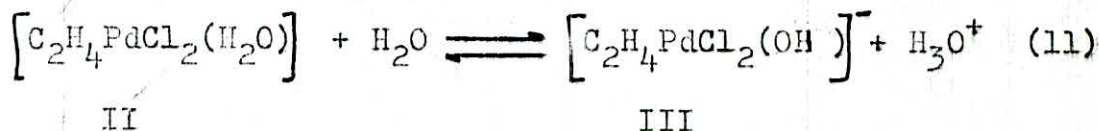
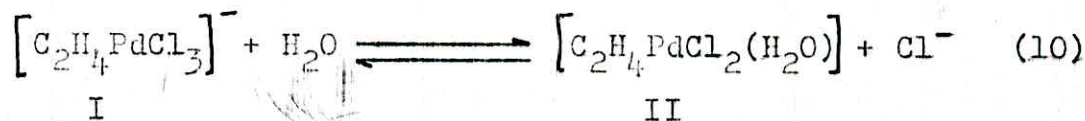
Dans la suite, nous supposerons pour la simplicité de l'écriture que seul le monomère intervient. La réaction commence donc par l'étape suivante:



L'étude cinétique entreprise par MOISEEV et alii [20] et par HENRY [21] fait apparaître deux étapes. La première, très rapide, correspond à l'absorption d'éthylène en quantités plus importantes que dans une solution saturée, ce qui justifie la formation du complexe. La seconde correspond à la réaction proprement dite. Sa vitesse s'écrit:

$$V = k \frac{[\text{PdCl}_4^{--}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2} \quad (9)$$

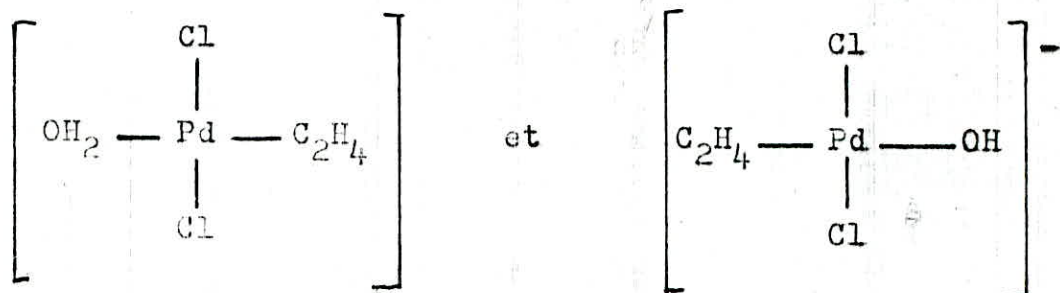
ce qui est interprété par le mécanisme suivant:



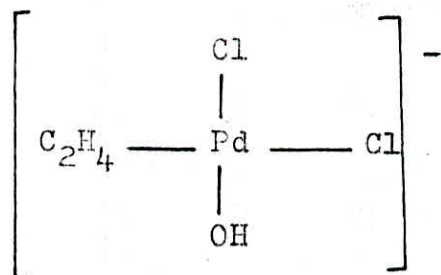
Les équilibres (8) et (10) expliquent le terme en $[\text{Cl}^-]^2$ au dénominateur de la vitesse (9) et l'équilibre (11) le terme

en $[H^+]$.

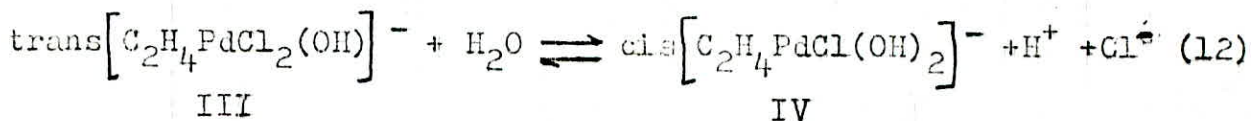
Les complexes intermédiaires n'ayant pas pu être isolés, la stéréochimie des complexes II et III n'est pas connue. Mais par analogie avec les sels de platine qui sont stabilisés par effet trans [22], JIRA et alii [23] postulent qu'avec le palladium on a également des complexes trans soit:

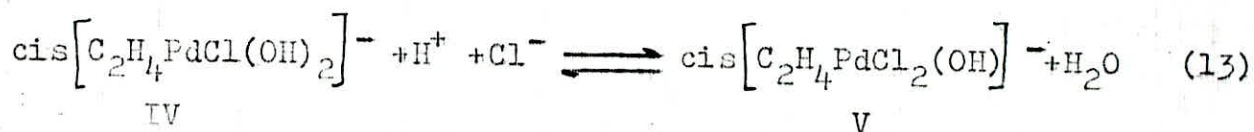


Mais une fois ce complexe formé, il faut que le ligand hydroxyle migre en position cis:



de manière à pouvoir réagir avec le ligand éthylène [23]. Ceci peut se faire par les équilibres suivants:





Ces équilibres permettent de rendre compte de la vitesse obtenue à concentration constante en PdCl_2 et sous pression constante d'éthylène:

$$V = a \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{b + [\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^3} \quad (14)$$

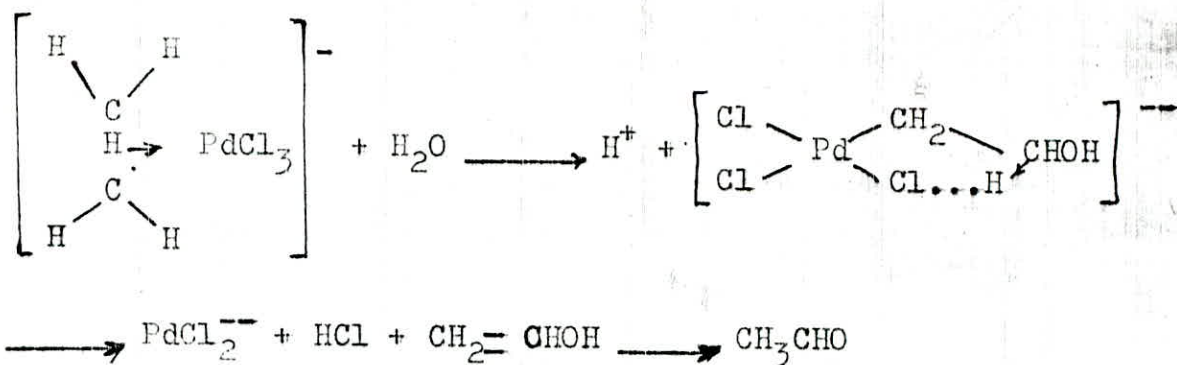
qui est identique à (9) à forte concentration en $[\text{H}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$. On peut noter que dans le complexe cis dihydroxyle IV un ligand hydroxyle serait également capable de réagir sur le ligand éthylène, mais la réaction est certainement favorisée par un ligand chlore en position trans. Ceci serait dû à l'abaissement de l'énergie d'activation par effet trans [23].

D'autres étapes ont également été acceptées conduisant à des complexes V, VI, VII, VIII, IX qui en se décomposant donnent de l'acétaldéhyde. On peut consulter [23a, 23] pour le détail.

Ce mécanisme est également compatible avec des expériences effectuées à l'aide de molécules marquées:

-Si l'éthylène réagit sur PdCl_2 dans l'eau

lourde D_2O , l'acétaldéhyde formé ne contient aucun atome de deutérium; tous les atomes d'hydrogène proviennent donc de l'éthylène ce qui exclut toute formation d'alcool vinylique $CH_2 = CHOH$ avec réarrangement conduisant à l'acétaldéhyde. C'est un mécanisme qui avait été proposé au début [29]:



-Le rapport des constantes de vitesse $K_{C_2H_4} / K_{C_2D_4}$ a été trouvé égal à 1,07 [21]. Cet effet isotopique extrêmement petit montre que la rupture de la liaison C-H n'est pas une étape limitative pour la vitesse de réaction.

-La réaction de l'éthylène sur $PdCl_2$ dans l'alcool conduit à la formation d'acétal et en plus faible quantité d'éther vinylique; dans les acides carboxyliques on obtient des esters vinyliques et des diacétates d'éthylidène [29]. Si les réactions sont conduites dans CH_3COOD , l'acétal et le diacétate d'éthylidène ne comprennent aucun atome de deutérium comme ce serait le cas si les corps étaient formés par addition sur des corps vinyliques. Pour cette raison, il a été fait appel à l'ion carbonium solvaté IX

Le mécanisme réactionnel proposé est donc compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux observés.

Des conditions opératoires typiques pour l'étude de la cinétique sont illustrées dans le tableau IV.1 [30 et 31]

Grandeur	Valeur
Solvant	Eutectique 35%KCl/65%CuCl(mol)
PdCl ₂	7,2 mol/m ³
CuCl ₂	125,4 mol/m ³
Température	468 K
Pression absolue	0,16 MPa
Débit de gaz	1,2 à 1,7 10 ⁻⁶ m ³ /s
<u>Alimentation</u>	
.Ethylène	5 %
.Air	95 %
Vitesse d'agitation	1000 tr/mn

Tableau IV.1 : Conditions opératoires pour l'étude de la cinétique.

Pour la réaction suivante:

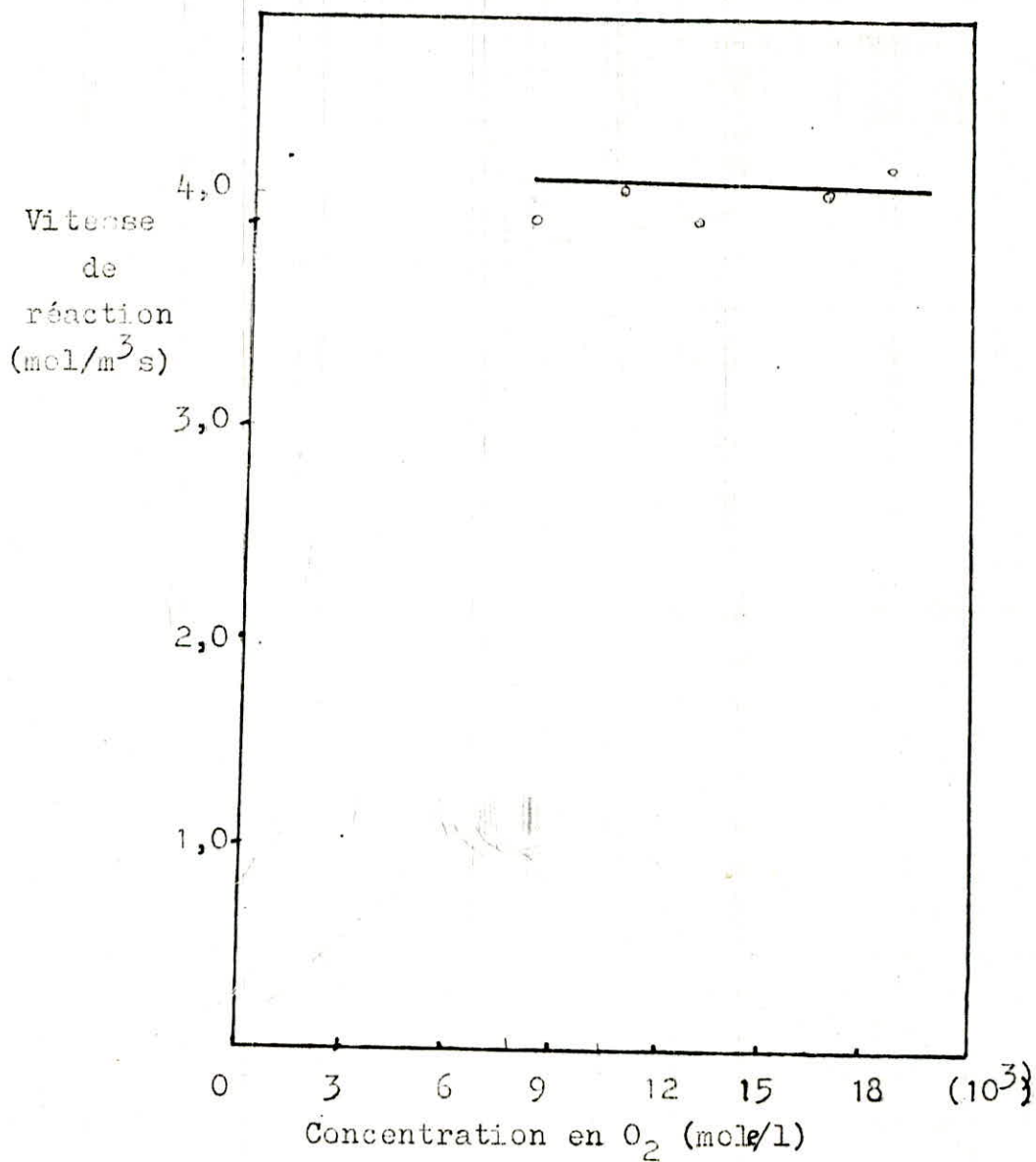


[Pd] = 0,04 mole ; l'eau étant présente en excés.

$$V = k \frac{[\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{H}_4]} \quad (15)$$

Les figures IV.1 et IV.2 ont été obtenues en utilisant les conditions indiquées sur le tableau IV.1 et en faisant varier les concentrations de C_2H_4 et de O_2 .

Les allures des courbes confirment l'ordre un par rapport à l'éthylène et l'ordre zéro par rapport à l'oxygène.



FigIV.2: Effet de la concentration de l' O_2 sur la vitesse de réaction

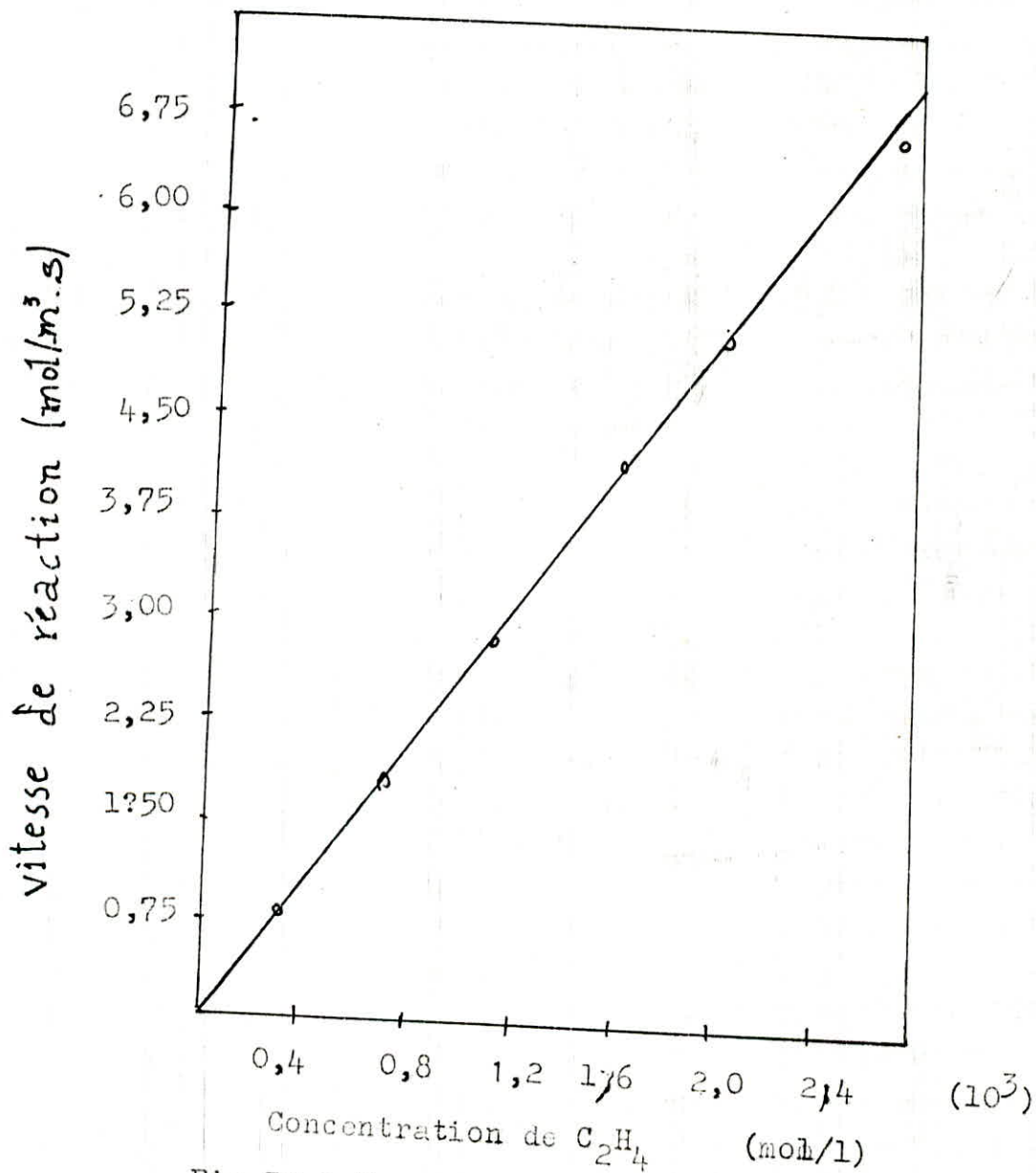
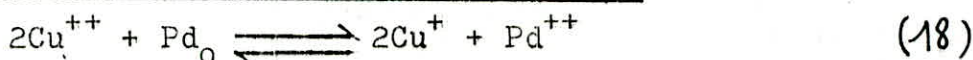
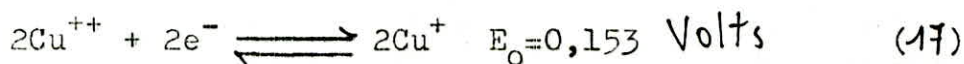
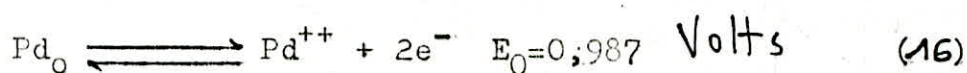


Fig IV.1 Effet de la concentration de C_2H_4 sur la vitesse de réaction

IV.2 Oxydation du palladium par le chlorure cuivrique:

IV.2.1 Etude thermodynamique:

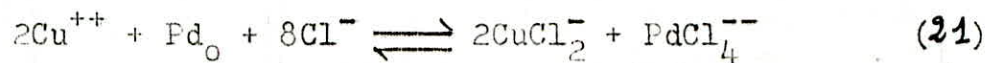
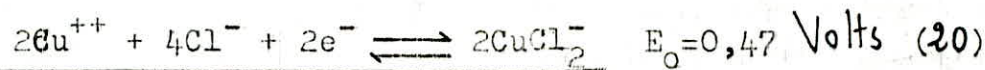
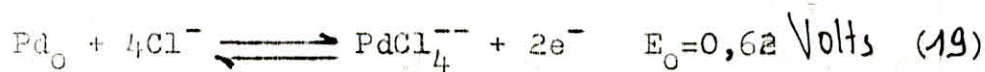
L'oxydation du palladium métallique par les ions cuivriques en solution est impossible comme le montrent les potentiels de demi-réaction [14,32]:



qui permettent de calculer la constante d'équilibre $K \approx 10^{-28}$;

Ceci montre bien que l'équilibre est déplacé vers la gauche.

Cependant, en présence d'ions chlorures, les potentiels d'oxydo-réduction changent si bien que l'oxydation du palladium par Cu^{++} devient possible. Ceci est dû au fait que les produits sont stabilisés par formation de complexes:



ce qui permet de calculer la constante

$$K = \frac{[\text{PdCl}_4^{--}] [\text{CuCl}_2^-]^2}{[\text{Cu}^{+}]^2 [\text{Cl}^-]^8}$$

par la formule:

$$-\log K = \frac{MF}{2.3RT} (E_o(24) - E_o(25)) \quad (22)$$

à 25°C $K=7,9 \cdot 10^{-6}$ et à 100°C $K=7,9 \cdot 10^{-5}$

Ce calcul a été simplifié car on ne connaît pas les constantes thermodynamiques des corps autres que ceux de l'équilibre (21) et en particulier celles des complexes du palladium métallique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.2 compte tenu de l'équation (22):

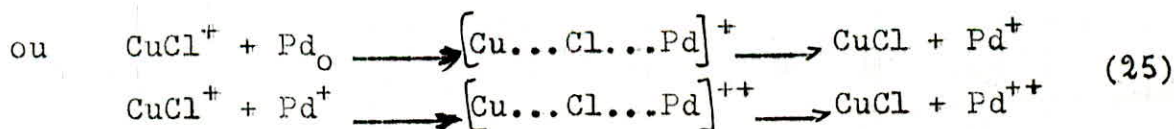
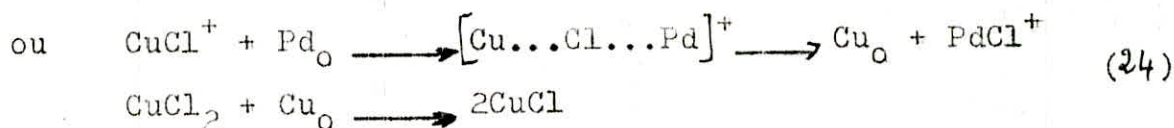
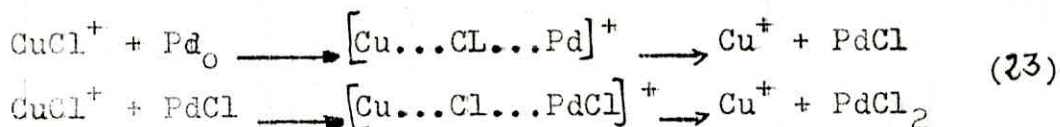
T(°C)	25	25	100	100
Degré d'oxydation de Cu	0,9	0,5	0,9	0,5
$[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{+}] + [\text{Cu}^{2+}]$				
$[\text{PdCl}_4]^{--}$ en mole/l	0,071	$7,9 \cdot 10^{-6}$	0,71	$7,9 \cdot 10^{-5}$

(Pour une concentration en CuCl_2 de 1 mole/l)

Tableau IV.2: Données thermodynamiques.

IV.2.2 Mécanisme:

Aucune étude cinétique de cette réaction n'a été publiée si bien qu'on ne peut avancer aucun mécanisme précis. Toutefois, dans les réactions d'oxydo-réduction, un complexe activé ponté sert d'intermédiaire pour le transfert d'électrons; il est donc vraisemblable que le mécanisme réel soit un des trois suivants ou un intermédiaire entre ceux-ci:

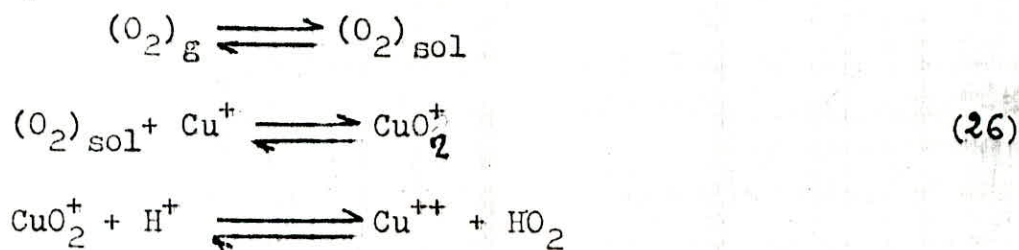


Le rôle des ions chlorures est donc non seulement de rendre la réaction thermodynamiquement possible mais aussi de la favoriser d'un point de vue cinétique.

IV.3. Oxydation du chlorure cuivreux par l'oxygène:

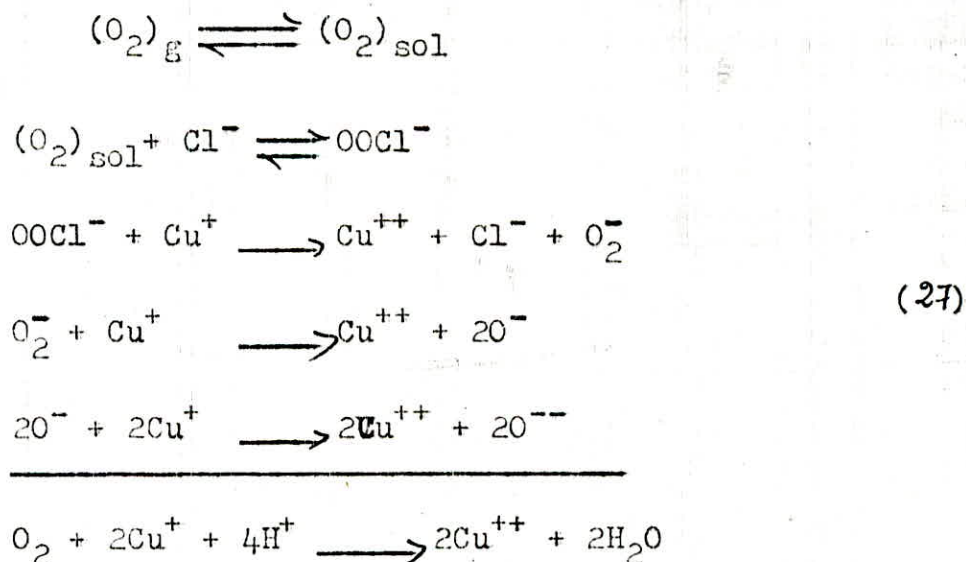
C'est une réaction très rapide en solution aqueuse.

Sa vitesse est proportionnelle aux concentrations d'oxygène et de CuCl_2 . NORD [33] interprète son étude cinétique par le mécanisme suivant:



Ces étapes sont suivies d'une série de réactions très rapides dans lesquelles trois autres ions cuivreux sont oxydés.

Mais à partir des mêmes données cinétiques ABEL [34] propose un autre mécanisme:



On constate que le mécanisme réel de l'oxydation du chlorure cuivreux est encore loin d'être élucidé d'autant plus qu'à l'heure actuelle, il n'a pas été tenu compte de la présence d'ions Cl^- en solution.

Cependant, on voit que le mécanisme global d'oxydation directe de l'éthylène ou acétaldéhyde catalysée par le système $\{\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2\}$ est à l'heure actuelle bien connu malgré certains points particuliers encore obscurs. Les recherches qui ont conduit à ce résultat ont été facilitées par l'importance économique du procédé dont nous verrons les applications au chapitre suivant.

Il faut cependant noter que cette réaction est possible par d'autres voies. On peut utiliser des sels de métaux différents : Platine [12], rhodium, ruthénium, iridium [2, 3 et 6], or [35], mercure [36]; cependant, seuls les composés de palladium conduisent à des vitesses de réaction suffisantes pour permettre des réalisations industrielles.

Actuellement, des recherches sont entreprises en vue d'augmenter la selectivité et l'activité du catalyseur.

V. REALISATIONS INDUSTRIELLES:

V.1. Différentes possibilités:

V.1.1. Catalyse hétérogène:

L'oxydation directe des oléfines fut étudiée au début en faisant passer un mélange d'éthylène, d'oxygène et de vapeur sur un catalyseur constitué d'un mélange de sels de palladium, de cuivre et de fer supporté sur du charbon actif. Ceci permit de déposer un brevet [2], mais en raison des difficultés dues à l'évacuation de la chaleur et à la faible durée de vie du catalyseur, ce procédé n'a pas été exploité industriellement. D'autres brevets préconisant l'utilisation de l'oxyde de palladium PdO ou du palladium métallique ont été déposés, mais ils ne sont pas non plus utilisés.

V.1.2. Catalyse homogène en solution aqueuse:

Trois méthodes différentes utilisant des solutions aqueuses de $PdCl_2$ ont été proposées:

- dans le procédé en un temps, on fait réagir un mélange d'oxygène et d'éthylène avec une solution catalytique de $\{CuCl_2 \text{ et } PdCl_2\}$. L'acétaldéhyde est séparé des gaz n'ayant pas réagi par lavage à l'eau.

- dans un procédé en deux temps, qui utilise également une solution catalytique de $\{PdCl_2 + CuCl_2\}$, l'éthylène et

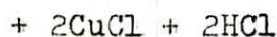
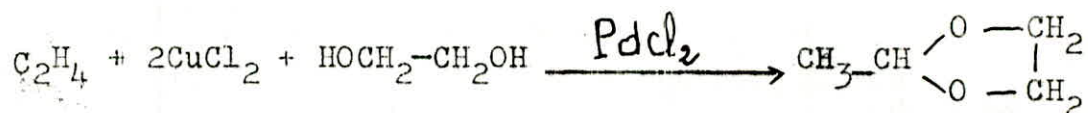
L'oxygène sont introduits dans deux réacteurs séparés. La réaction se fait dans le premier et la régénération du catalyseur dans le second [6,37 & 38]

-un autre procédé en deux temps utilise comme catalyseur une solution de chlorure de palladium, de sulfate ferrique et d'acide sulfurique. Le sulfate ferreux formé dans le premier réacteur, lors de l'oxydation de l'éthylène, est réoxydé dans le second réacteur par l'oxygène en présence d'oxyde d'azote et d'acide nitrique après que les produits de réaction aient été extraits de la solution.

A l'heure actuelle, seuls les deux premiers procédés, plus économiques, sont utilisés industriellement. L'étude technique du premier a été faite par FARBWERKE HOECHST et celle du second par le CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE (Wacker Chemie)

V.1.3. Catalyse homogène en solution alcoolique:

C'est un procédé qui a été proposé par la société LUMUS^M Co [39]. Il utilise le fait que l'éthylène en présence de PdCl₂ en solution alcoolique donne un acétal [39,40] Ainsi en solution glycolique on obtient le méthyldioxane qui donne l'acétaldéhyde par catalyse acide.



(28)

Les avantages de cette réaction sont une grande solubilité des sels métalliques dans le glycol et une vitesse de réaction importante. Toutefois, il n'existe pas encore de réalisations industrielles.

V.2. Description de quelques procédés industriels:

V.2.1. Procédé en un temps ou une étape:

Un schéma des installations industrielles est représenté sur la figure V.1 .

L'oxygène et l'éthylène sont dirigés vers un réacteur vertical contenant la solution catalytique. La réaction a lieu sous une pression de trois atmosphères à 120-130°C [41 à 43]. La chaleur de réaction est éliminée par l'évaporation d'acétaldéhyde et d'eau à partir de la solution catalytique.

Au sommet du réacteur, puis dans un séparateur, les vapeurs et les gaz n'ayant pas réagi sont extraits du catalyseur qui est recyclé. Les gaz et les vapeurs sont alors refroidis puis on extrait, par lavage à l'eau, l'acétaldéhyde des gaz n'ayant pas réagi qui sont recyclés. En même temps on réintroduit de l'oxygène

et de l'éthylène frais pour remplacer les gaz consommés. De plus une certaine partie du gaz recyclé est éliminée pour éviter l'accumulation de gaz inertes dans l'appareil (Argon, azote, hydrocarbures saturés). Les gaz utilisés doivent être de haute pureté pour minimiser cette perte.

Par cette méthode on obtient une solution à 10% d'acétaldéhyde qui est purifié par distillation en deux temps. Dans la première colonne, on sépare les produits ayant un point d'ébullition plus bas que celui de l'éthylène (Anhydride carbonique, chlorures de méthyle et d'éthyle) par distillation extractive. Dans la seconde colonne on sépare l'acétaldéhyde des produits à haut point de fusion: eau acide acétique,...

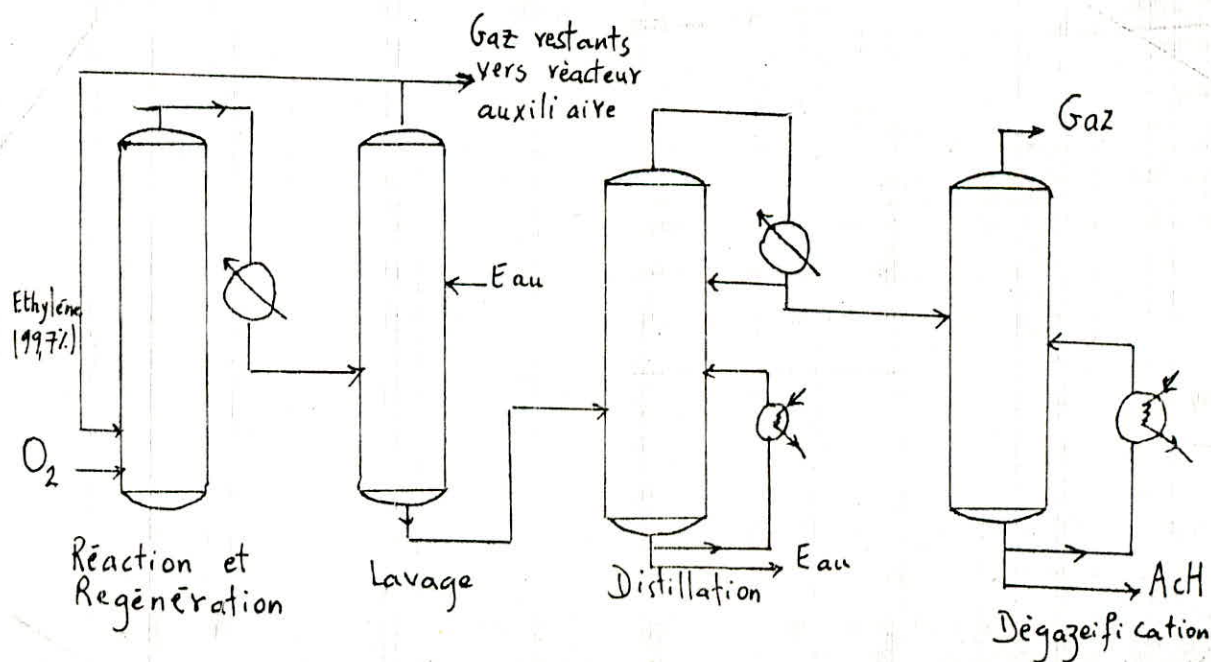


Figure V; I Schéma du procédé en un temps [49]

Dans le procédé en une étape les réactions d'oxydation de l'éthylène et de réoxydation du catalyseur se produisent simultanément. On atteint donc un état stationnaire avec égalité de vitesse des deux réactions. Le rapport des consommations d'éthylène et d'oxygène est donc égal au rapport stoechiométrique (soit 2). On utilise cependant un léger excès d'oxygène pour réoxyder le chlorure cuivrique réduit par des réactions parallèles

V.2.2. Procédé en deux temps ou deux étapes:

Un schéma des installations industrielles est représenté sur la figure V.2 .

Dans le procédé en deux temps l'éthylène et l'oxygène réagissent séparément dans des réacteurs tubulaires. Comme ces deux gaz sont convertis presque totalement en un seul passage on peut utiliser des gaz dilués, en particulier, on utilise de l'air au lieu de l'oxygène.

L'éthylène est presque entièrement converti en acétaldéhyde (à 99% environ) dans un premier réacteur tubulaire en titane. La réaction se déroule à 125-130 °C et sous 11 atmosphères utilisant le palladium et le chlorure cuivreux comme catalyseur. L'acétaldéhyde produit est "acheminé" vers une tour de distillation adiabatique (On utilise la chaleur de la réaction pour cette distillation); ainsi la concentration en acétaldéhyde peut être portée jusqu'à 60 à 70 %. La solution catalytique est recyclée

de la tour de distillation dans un second réacteur d'oxydation où le sel cuivreux est oxydé en sel cuvrique avec l'air. L'azote hautement purifié est séparé du liquide (du ~~liquide~~) catalytique et lavé pour éloigner l'acétaldéhyde avant son passage. Une petite portion de courant de catalyseur est chauffée dans le régénérateur de catalyseur pour détruire l'oxalate de cuivre indésirable. Ce distillateur alimente un autre système de distillation où l'eau est éloignée et recyclée et où l'acétaldéhyde est purifié, en le séparant d'impuretés organiques.

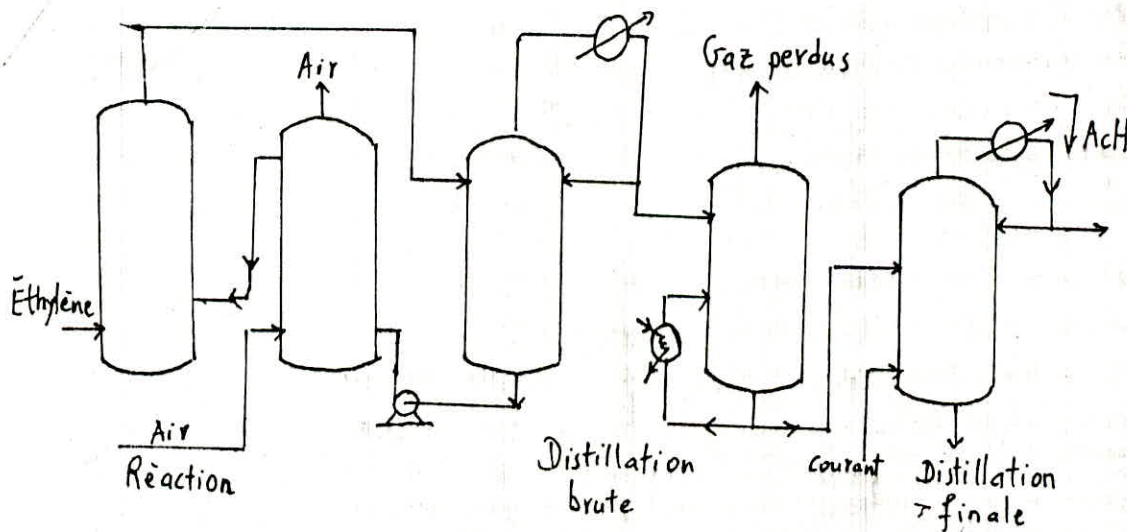


Figure V.2 Schéma du procédé en deux temps [48]

VI. SUGGESTIONS:

Dans cette partie, compte tenu de la synthèse des procédés concernant la conversion d'éthylène en acétaldéhyde (cf. chap V), on va tenter de proposer un processus catalysé par le palladium permettant une grande réactivité de l'oléfine pour l'oxydation et de plus réalisable à l'échelle laboratoire.

Dans un dispositif adéquat qui sera décrit plus loin; l'éthylène est oxydé en acétaldéhyde en présence d'une solution contenant un mélange de sels de palladium, de cuivre supportés.

Dans ce processus, l'oléfine est introduite à l'état de vapeur avec l'oxygène de l'air.

Remarque:

D'autres métaux nobles tels que le cobalt, le nickel, le platine, le rhodium, le rhuténium, l'osmium, l'iridium peuvent servir de médiateurs dans la réaction. Le palladium est préférable en raison de sa grande activité démontrée [51]. Le métal peut être un médiateur dans la réaction, ou peut être introduit sur la surface solide du catalyseur sous une quelconque forme (Métallique, oxyde, sel, nitrate, sulphate, phosphate, de composés organiques de (C1-C5)/légers) [52]. Il peut être aussi introduit comme complexe, avec des liaisons variées (Exemple: Complexe nitrosé). Ainsi, n'importe quel de ces composés est considéré comme la source de catalyseur.

Dans le processus de conversion, on préconise une centaine de moles d'éthylène converties pour une mole de palladium [59]. Le pourcentage en poids du métal dans le liquide réactionnel varie entre 0,001 et 5%, de préférence entre 0,5 et 2% en catalyse homogène (ou bien du poids du support en catalyse hétérogène) .

Il a été prouvé [59] que le nitrate d'ammonium maintient le catalyseur actif, il représente à peu près 20% du poids de la solution catalytique. En utilisant ce produit dans la réaction, les nouvelles équations s'écrivent:



(x:Nombre fractionnaire ou entier)

D'après ces deux réactions, on voit que l'introduction de l'oxygène de l'air en plus du nitrate d'ammonium, augmente le rendement en acétaldéhyde. De plus, la consommation de nitrate d'ammonium s'en trouve réduite.

Le complexe nitrosé est maintenu tel quel dans la solution aqueuse avec les ligands hydroxyles et nitriques. Il est plus stable en milieu acide (PH:2-6, de préférence:3-5) [59]. N'importe quel acide

fort minéral peut être utilisé pour réduire le PH de la solution. Par ailleurs, n'étant pas consommé dans la réaction, il ne sera pas nécessaire d'en rajouter.

Si on veut opérer en catalyse hétérogène, le catalyseur supporté sera placé dans un réacteur comme un lit compact de solide ou suspendu dans l'effluent réactionnel comme une suspension diluée, ou bien comme un lit fluidisé.

Pour l'absorption de la chaleur dégagée par la réaction exothermique, on suggère d'utiliser un liquide volatil.

Dans un processus en phase liquide, les produits peuvent être continuellement stripés ou vaporisés de la zone réactionnelle et remis dans un effluent de vapeur et après condensés et fractionnés pour obtenir l'acétaldéhyde désiré.

Le catalyseur et le solvant résiduaire, ainsi que les quantités non consommées d'oxyde ammoniacal et d'azote peuvent être recyclées pour une conversion ultérieure.

Pour les conditions opératoires, on préconise des températures comprises entre 100-150°C [59] et des pressions s'étalant entre 1 et 1,5 atm, ce qui nécessite un équipement solide (Acier inox). La régulation de la température peut se faire par un transfert indirect de chaleur ou direct en employant un liquide volatil comme un étancheur pour la réaction exothermique.

Dans ce qui suit, nous proposons un appareillage permettant de mettre en oeuvre le processus de conversion catalytique préconisé. Nous rappelons quelques paramètres influant sur le rendement en acétaldéhyde, à savoir:

- Le débit de gaz total;
- Le rapport éthylène-air;
- La nature de la masse catalytique;
- La température du procédé.

La connaissance de ces paramètres est utile lorsqu'il s'agit d'optimiser la production d'acétaldéhyde.

D'une manière générale, l'appareillage peut être composé de trois ensembles:

- L'alimentation en réactifs;
- Le réacteur, proprement dit;
- Le dispositif permettant de recueillir les produits et les séparer.

1-Alimentation en réactifs:

1) Alimentation en air atmosphérique: *Il faut prévoir à cet effet:*

a) Un compresseur d'air: Alimenté par un courant électrique de tension égale à 110 volts. On installe un "BYPASS"

dans le système à cause de la valeur élevée du débit, égale à $930 \text{ dm}^3/\text{h}$.

b) Un régulateur de débit: Avec "BYPASS", constitué de deux vannes, branchées en parallèle, l'une est reliée au système et l'autre sert à refroidir la Extrémité du réacteur.

c) Flacon de stabilisation de débit: Nécessaire car le débit d'air arrivant du compresseur subit de petites fluctuations.

d) Un manomètre: De type vacuomètre "VENTIL". Il est utilisé afin de lire la pression correspondant au débit d'air cheminant à travers le système. La zone de mesure est de 150 mmHg.

e) Un compteur à gaz: Raccordé à la suite du manomètre, il sert à mesurer des débits supérieurs à $33 \text{ dm}^3/\text{h}$.

b) Alimentation en éthylène:

Cette section nous permet d'obtenir le mélange air-vapeur d'éthylène.

f) Ballon tricol: L'éthylène initialement emprisonné dans de l'azote liquide contenu dans un cristallisateur est "lâché" pour aller vers la section préchauffage immergée dans un bain thermostaté aux environs de 100°C . Les deux gaz seront alors mélangés.

2-Le réacteur: (g)

On optera pour un tube horizontal, en acier inoxydable pouvant supporter des températures voisines de 900°C . Ce réacteur est entouré d'un four tubulaire dont le chauffage est assuré par des éléments électriques chauffants enrobés dans un matériau réfractaire. Pour compenser d'éventuelles fluctuations de la tension d'alimentation et de la température ambiante, le four sera muni d'un régulateur. La température est mesurée par un thermocouple intégré.

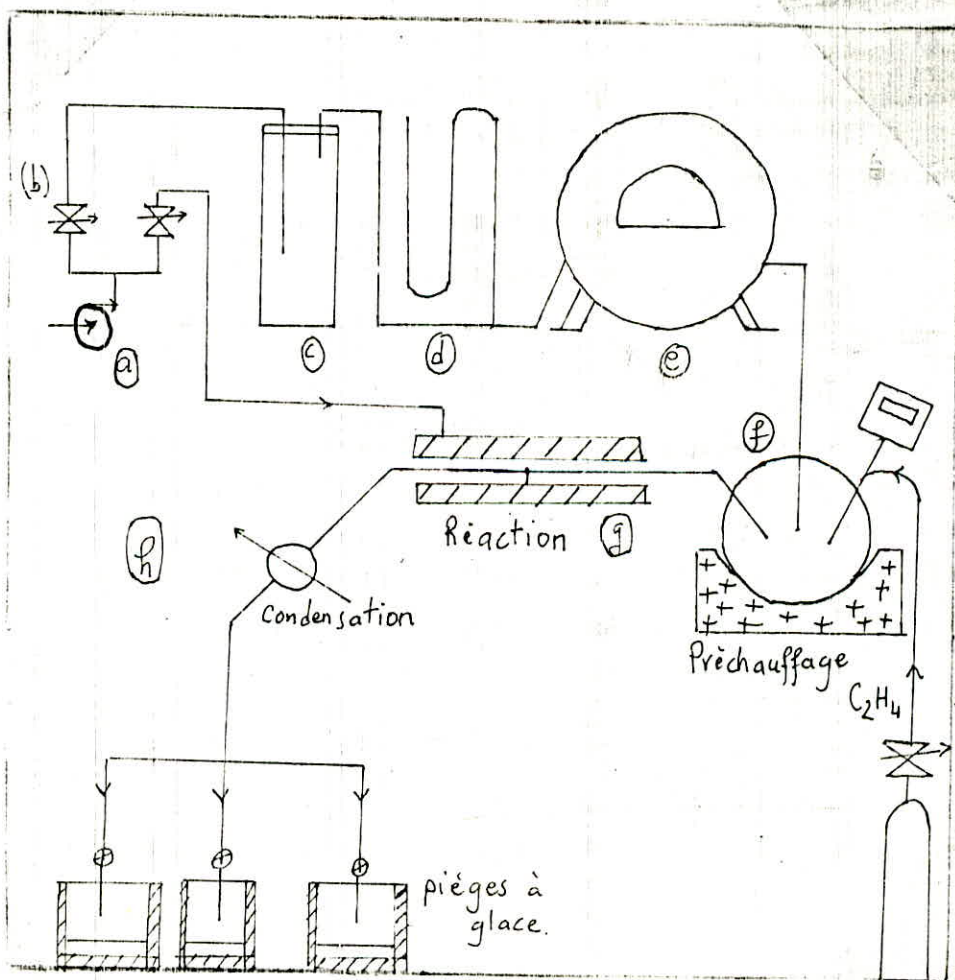
Des essais antérieurs sur le four ont montré que le gradient de température était égal à 10°C [5], donc il n'y aura pas de condensation de produits vu que la température d'ébullition de l'aldéhyde est de $20,3^{\circ}\text{C}$.

Généralement, la longueur choisie pour ce genre de conversion ne dépasse pas 25 cm; ceci pour éviter les effets dus au tassement des substances dans le réacteur d'une part, et les condensations des produits et parfois même des réactifs n'ayant pas encore réagi à cause d'un gradient de température parfois élevé d'autre part. Dans notre cas, le réacteur peut mesurer jusqu'à 75 cm; à sa sortie, on prévoit alors des degrés de conversion voisins de 95%. Ce réacteur contiendra une solution de chlorure palladeux et de chlorure cuivrique ainsi que du nitrate d'ammonium déposés sur un support, par exemple la bentonite.

3-Séparation des produits: (R)

L'effluent de vapeur est relié à un condenseur fonctionnant en reflux. Le condensat est dirigé vers des pièges à glace disposés en série.

Nous schématisons en figure ci-dessous, l'installation que nous proposons.



CONCLUSION :

La réaction que nous venons d'étudier tout comme ses nombreuses dérivées que nous avons énumérées est une réaction de catalyse homogène au cours de laquelle des ligands réagissent l'un sur l'autre à l'intérieur d'un complexe métallique. La stéréochimie du complexe étant bien définie, les réactions qui y ont lieu sont en général très spécifiques.

Beaucoup de ces réactions sont également catalysées par des systèmes hétérogènes [54]. Il est donc raisonnable de penser qu'il doit y avoir certaines relations entre les centres actifs d'une surface métallique (Catalyse hétérogène) et les atomes métalliques coordonnés (Catalyse homogène). Ainsi la liaison entre une oléfine et un atome métallique de surface doit ressembler à celle obtenue dans les complexes. L'étude de ces similitudes a commencé depuis quelques années. Ainsi ces recherches en plus de ce qu'elles ont déjà apporté^{tant} du point de vue économique que théorique (Connaissance des complexes organométalliques) peuvent faire progresser les études en chimie de surface et en particulier en catalyse hétérogène.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] SMIDT, HAFNER, SEDLMEIR, JIRA et RUTTINGER
Chimie et Ind., 101(1969)291.
- [2] SMIDT, HAFNER, SEDLMEIR, JIRA et RUTTINGER
Brevet Allemand 1, 049, 845(1959).
- [3] SMIDT, HAFNER, JIRA et SEDLMEIR
Brevet Allemand 1, 067, 767(1959)
- [4] SMIDT, HAFNER et JIRA
Brevet Allemand 1, 080, 994(1960).
- [5] BANDER, BERNDT, HORNIG, RIEMENSCHNEIDER, SCHMIDT et SCHWENK.
Brevet Allemand 1, 118, 183(1960).
- [6] SMIDT, HAFNER, JIRA, SEDLMEIR, SIEBER, RUTTINGER et KOJER.
Angew. Chem. 71(1959)176.
- [7] PHILLIPS
Amer. Chem. J., 16(1984).
- [8] SMIDT, HAFNER, JIRA, SEDLMEIR et SABEL
Angew. Chem., 74(1962)93.
- [9] SMIDT, HAFNER, JIRA, SEDLMEIR et SABEL
Angew. Chem. Intern. Ed., (1962)80.
- [10] SMIDT
Chem. and Ind. 54(1962).
- [11] Stern
Catalysis Rev., 1(1968)73.

- [12] ANDERSON
J. Chem. Soc. 973(1934).
- [13] GREEN
Organometallic compounds II the Transition Elements,
Methuen et Co. Ltd, London(1968).
- [14] ORCHIN
Advances in catalysis 16(1966)1.
- [15] JIRA
Ethylen and its Industrial Derivates (S.A.MILLER ed.)
Ernest Benn Limited, London(1969)641.
- [16] JIRA et FREIESLEBEN
Organometallic Reactions(Becker et Tsutsui ed.)
Interscience, Wiley, New-York.
- [17] HUTTEL, KRATZER et BECHTER
Ber., 94(1961)766.
- [18] KHARASH, SEYLER et MAYO
J. Am. Chem. Soc., 60(1938)882.
- [19] NAKAMURA et GUNJI
J. Japan Petrol. Inst., 6(1963)191.
- [20] MOISEEV, VARGAFTIK et SYRKIN
Dokl. Akad. Nauk BSSR 153, (1963)140.
- [21] HENRY
J. Am. Chem. Soc. 86(1964)3246.
- [22] LEDEN et CHATT
J. Chem. Soc. (1955)2936.

- [35] DEAN
Brevet Britanique 879-157(1961).
- [36] NIPPON Oil Co
Brevet Japonais 4-730/65(1961).
- [37] SMIDT, HAFNER, JIRA et SEDLMEIR
Brevet Allemand 1, 142, 351(1963).
- [38] FARBWERKE HOECHST
Brevet Allemand 1, 123, 312(1962).
- [39] LLOYD
Brevet Belge 668, 601(1966).
- [40] MOISEEV, GRIGORIEV et KLIMENKO
Brevet Soviétique 165, 436(1964).
- [41] W. Ger. Offen. 2, 503, 204(Jan.28, 1974), M. M. Bhasin
(to Union Carbide Co.)
- [42] Belg. Pat. 824, 822(July.28,1975),
(to Union Carbide Co)
- [43] R.Jira et W. Freisleben,"Olefin oxidation and related reaction
with Group VIII noble metal", in E. Becker and M. Tsutsui, eds
Organometallic Reactions, Vol.3, Interscience Publishers, a
division of Jhon Wiley et Sons., Inc., New-York, 1972.
- [44] J.Smidt, Chem. Ind. London 1962(2), 54.
- [45] R.Jira, W.Blan, and D. Grimm, Hydrocarbon Process,
55, (3),97(1976).
- [46] R. Jira, J.Sedlmeir, and J. Smidt, Justus Liebig's Ann-Chem.
693, 99(1966).

- [23] JIRA, SEDLMEIR et SMIDT
Ann. Chem. 693(1966)59.
- [24] HENRY
J. Am. Chem. Soc. 88(1966)1595
- [25] MOISEEV et VARGAFTIK
Dokl. Akad. Nauk SSSR 166(1966)370.
- [26] HENRY
152nd Meeting of the Am. Chem. Soc, New-York(1966).
- [27] HENRY
J. Am. Chem. Soc. 87(1965)4423.
- [28] PESTRIKOV
Russ. J. Phys-Chem. 39(1965)218.
- [29] MOISEEV, VARGAFTIK et SYRKIN
Dokl. Akad. Nauk SSSR 133(1960)377.
- [30] GATES, B, C KATZER. J. R. and SHUIT, G. C. A
Chemistry of catalytic process, M^c Graw Hill.
- [31] HENRY, P, M
Palladium catalyzed oxidation of hydrocarbons
Reidel, Boston, 1980.
- [32] LATTIMER
Oxidation Potentials, 2nd. ed., Englewood Chiffs(1959).
- [33] NORD
Acta Cem. Scand. 9(1955)430.
- [34] ABEL
Monatsh. 87(1956)354.

- [47] Can. Pat. 625, 430(Aug.8, 1961), J. Smidt and Co-workers
(to Consortium Für Elektrochemische Industrie G.M.B.H).
- [48] Pet. Refiner 40(11), 206(1961).
- [49] A. CHAUVEL, "Procédés de Pétrochimie".
- [50] U.S. Pat, 3, 384, 669 5/1969 Maclean et al...260-597B
- [51] U.S. Pat, 3, 301, 905 1/1967 Riemenschneider et al.
- [52] U.S. Pat, 3, 850, 990. Patented Nov.26, 1974.
- [53] O. MECIF, "Realisation d'un appareil test pour oxydation
catalytique". P.F.E 16/1989.
- [54] "Catalyse par les métaux", BORIS IMELIK. Ed. CNRS.

