

Le procédé Wacker

L'acétaldéhyde est un produit de base (1,2 Mt/an) dont l'utilisation principale est la fabrication d'acide et d'anhydride acétiques, même si, de plus en plus, ces derniers sont produits par des procédés modernes de carbonylation du méthanol (voir fiche catalyse n° 4) et de l'acétate de méthyle (fiche n° 6). A côté des procédés industriels d'oxydation en phase gazeuse d'alcane en C₃-C₄, de déshydrogénation ou d'oxydéshydrogénation de l'éthanol, on peut considérer que, pour plus de 20 %, l'acétaldéhyde produit dans le monde provient du procédé Wacker d'oxydation de l'éthylène. A l'heure actuelle, sauf quelques plates-formes installées en Europe de l'Est, les unités d'hydratation d'acétylène ont été arrêtées, la plupart depuis plus de vingt ans du fait du prix de l'acétylène mais également de la catalyse au mercure qu'il fallait mettre en œuvre.

Le système catalytique

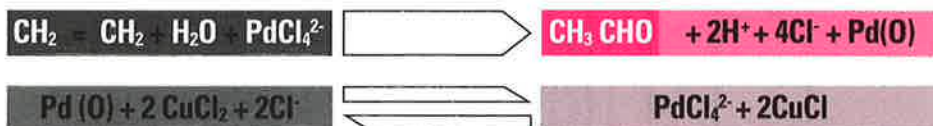
Découverte par Smidt et collaborateurs de Wacker Chemie, l'oxydation catalytique de l'éthylène a été suivie de toute une

phase de développement et a permis d'élaborer, en 1956, un procédé industriel et de construire une première unité en 1960. La réaction globale s'écrit très simplement :



La catalyse met en œuvre le palladium qui assure l'hydratation de l'éthylène et le chlorure cuivrique qui permet de réoxy-

der le palladium (0) en palladium (II) :



En milieu acide, le chlorure cuivreux est facilement oxydé par l'oxygène de l'air en chlorure cuivrique :



Dès 1984, Phillips avait observé que les sels de platine permettent d'oxyder sélectivement l'éthylène en acétaldéhyde, mais la réaction demeurerait stoechiométrique et conduisait à du platine métallique. Ici, le palladium et le cuivre interviennent

simultanément et c'est ce couple rédox qui constitue le système catalytique. Au plan cinétique la production d'acétaldéhyde obéit à la loi de vitesse :

$$V = k [\text{PdCl}_4^{2-}] [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}^+]^{-1} [\text{Cl}^-]^{-2}$$

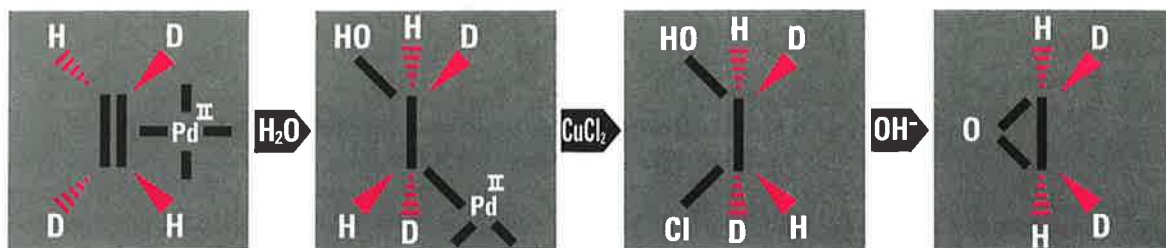
La sélectivité en acétaldéhyde atteint 95 %. Les sous-produits sont principalement de l'acide acétique, de l'acide oxalique, du crotonaldéhyde ainsi que de nombreux produits

chlorés : chlorométhane et chloroéthane, chloroéthanol, chloroéthanal, chlorocrotonaldéhyde, acide chloracétique...

Le mécanisme réactionnel

De très nombreuses études ont eu pour objet de comprendre le mécanisme détaillé de cette réaction. On admet désormais

que l'éthylène coordonné à du palladium (II) subit une attaque nucléophile exosphère comme l'ont montré des études de stéréochimie à partir de E-didéutérioéthylène :

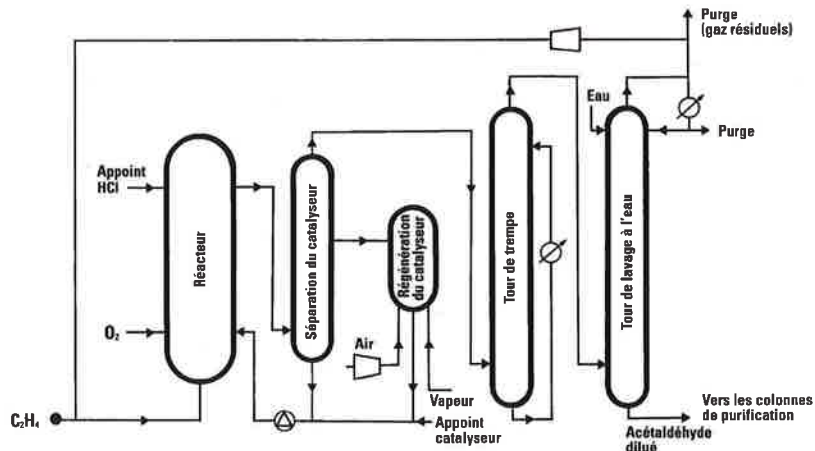


Il s'agit donc d'une trans-addition de l'eau à l'éthylène du complexe $[PdCl_3(C_2H_4)]^-$ et celle-ci est stéréospécifique.

Les procédés

Deux variantes industrielles ont parallèlement été mises au point. La première, proposée par Hoechst, utilise de l'éthylène et de l'oxygène de haute pureté, les fait réagir en une seule passe en les injectant, mélangés à de la vapeur d'eau de dilution, à la base d'un réacteur qui fonctionne à 3 bar et 120-130 °C (voir figure). Pour des problèmes de corrosion il faut du titane

comme matériau inerte. Ce réacteur a plus de 20 m de haut, comporte 10 à 15 plateaux perforés et contient un volant de solution catalytique. Le taux de transformation de l'éthylène est d'environ 35 %. La chaleur de la réaction sert à extraire, par distillation, l'acétaldéhyde et l'eau que l'on recycle, de sorte que l'on recircule environ 3 tonnes d'eau par tonne d'acétaldéhyde produit.



La deuxième variante, étudiée par Wacker Chemie, procède en deux étapes. L'éthylène est transformé presque complètement (97-98 %) et la régénération du catalyseur a lieu séparément dans un autre réacteur. L'oxydation a lieu à 110 °C et 10 bar. On peut utiliser de l'éthylène pur à 95 % et de l'air, mais

ces avantages sont contrebalancés par des investissements plus lourds du fait qu'un double système de réacteurs fonctionnant à une pression plus élevée est mis en œuvre et que le catalyseur est recirculé.

Pour en savoir davantage

Weissermel K., Arpe H.J., *Chimie Organique Industrielle*, Masson, 1981.

Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., *Procédés de Pétrochi-*

mie, tome 2, Editions Technip, 1986.

Smidt J., Hafner W., Jira R., Sieber R., Sedlmeier V., Sable A., *Angew. Chem.*, 1962, 74, 93.

Åkermark B., Bäckvall J.-E., Zetterberg K., *Acta chem. Scand.*, 1982, B36, 577.

Cette fiche a été préparée avec le concours de Ph. Kalck.

The Wacker Process

A cetaldehyde is a raw chemical product (1.2 Mt per year) mainly used in the manufacture of acetic acid and acetic anhydride, even though these chemicals are more and more currently produced by modern processes : methanol carbonylation (see CRS nr 4) and methylacetate carbonylation (see CRS nr 6). Beside industrial processes of oxidation in gaseous phase of C₃-C₄ alkanes, of dehydrogenation or of oxidation of ethanol, more than 90 % of the global output of acetaldehyde is due to the Wacker process of ethylene oxidation. At present, except a few plants in Eastern Europe, acetylene hydration plants have been closed, most of them for more than twenty years, not only owing to the high cost of acetylene compared to that of ethylene but also because a catalysis involving mercuric salts was necessary.

The catalyst

Discovered by Schmidt and coworkers from Wackers Chemie, the catalytic system for ethylene oxidation led, after a long phase of development, to an industrial process in 1956 and

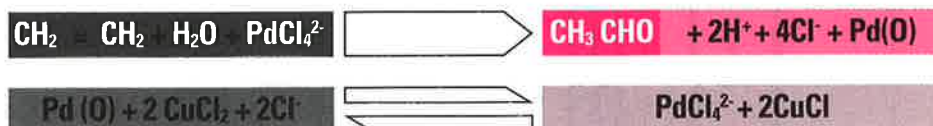
to the first plant in 1960.

The stoichiometric equation of the reaction is :



The catalytic system involves palladium which ensures the hydration of ethylene and cupric chloride necessary for reoxi-

dizing the palladium (0) into a palladium (II) salt :



In acidic medium, cuprous chloride is easily oxidized by air into cupric chloride :



Already in 1894, Phillips observed that platinum salts could oxidize selectively ethylene into acetaldehyde but the reaction remained stoichiometric and led to metallic platinum.

Actually, palladium and copper intervene simultaneously and the catalytic system is formed by this redox couple.

Acetaldehyde formation obeys the following kinetic law :

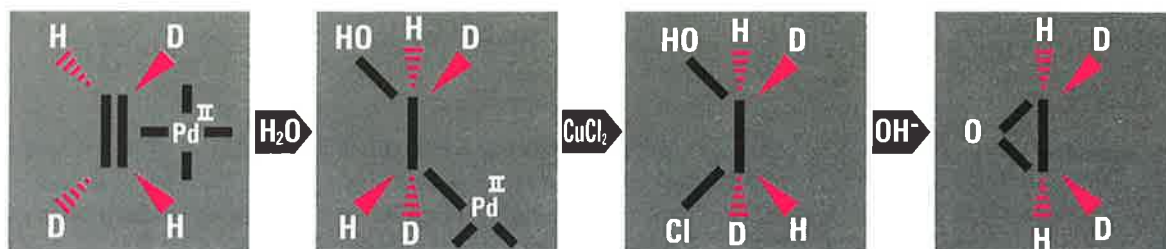
$$V = k \text{ PdCl}_4^{2-} \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ H}^+ \text{ Cl}^-^2$$

The selectivities into acetaldehyde reach usually 95 %, the by-products being mainly acetic acid, oxalic acid, crotonaldehyde as well as many chlorocompounds : chloromethane,

chloroethane, chloroethanol, chloroethanal, chlorocrotonaldehyde, chloroacetic acid...

The reaction mechanism

Numerous papers concerning the mechanism of this reaction have been published. Nowadays it is admitted that ethy-



This reaction involves a trans-addition of a molecule of water to ethylene coordinated to palladium in the complex

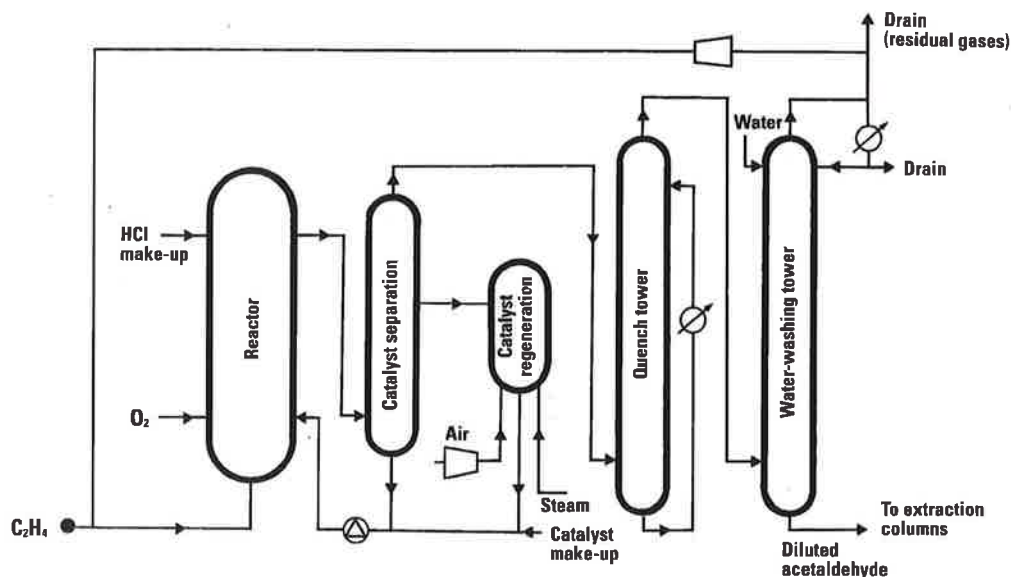
lene coordinated to a palladium (II) metal centre undergoes an external nucleophilic attack as has been demonstrated by stereochemical studies starting from E-dideuteroethylene :

$[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$. This addition is stereospecific.

The processes

Two industrial alternative processes have been developed at the same time. The one by Hoechst requires high pure ethylene and oxygen which, diluted with steam, can react in one pass by injecting them at the bottom of the reactor functioning at a pressure of 3 bar and a temperature of 120-130 °C (see figure). Because of many problems of corrosion, titanium is usually

chosen as inert material. The reactor is over 20 m high and is composed of 10 to 15 drilled plates and contains a reserve supply of catalytic solution. A 35 % conversion of ethylene is generally obtained. The reaction heat is used to extract by distillation acetaldehyde and water which can be recycled (3 t of water per ton of aldehyde).



The second process, studied by Wacker Chemie, requires two steps. Ethylene is almost fully converted (97-98 %) and the catalyst regeneration takes place in a separate reactor. Oxidation occurs at 110 °C, 10 bar and requires only ethylene

at 95 % and air. However these advantages are offset by bigger investments since there are two reactors which function at a higher pressure and since catalyst is recirculated.

Recommended reading

Weissmehl K., Arpe H.J., *Chimie Organique Industrielle*, Masson, 1981.

Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., *Procédés de Pétrochi-*

mie, tome 2, Editions Technip, 1986.

Smidt J., Hafner W., Jira R., Sieber R., Sedlmeier V., Sable A., *Angew. Chem.*, 1962, 74, 93.

Åkermark B., Bäckvall J.-E., Zetterberg K., *Acta chem. Scand.*, 1982, B36, 577.