

QUELQUES NOUVELLES APPLICATIONS DE L'OXOSYNTHESE

par

G. NATTA et P. PINO

On examine du point de vue général la synthèse des aldéhydes à partir d'oléfines, d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence de cobalt comme catalyseur et en particulier ses nouvelles applications à des composés terpéniques, à des polyoléfines et à des alcools non saturés.

Les catalyseurs contenant le cobalt métallique favorisent, dans le cas des terpènes, outre la synthèse des aldéhydes, celle des esters par réaction avec l'oxyde de carbone et les alcools.

La constitution du catalyseur a une influence sur la durée de la période d'induction et sur la composition des produits de réaction.

GENERALITES

La synthèse des aldéhydes à partir de composés contenant une double liaison éthylénique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène est due à Röhlen (1) qui en entrevit la possibilité, en étudiant les produits oxygénés provenant de la synthèse de Fischer, et les appliqua initialement aux oléfines produites par un tel procédé.

Dans la littérature, la première indication relative à la thermodynamique de la réaction est due à l'un de nous, qui, déjà en 1942, fit remarquer que la variation de l'énergie libre dans l'oxosynthèse était moindre que dans l'hydrogénation des oléfines paraffiniques (2). C'est l'action toxique de l'oxyde du carbone sur les catalyseurs d'hydrogénation, qui permet à la réaction d'oxosynthèse de l'emporter sur celle, thermodynamiquement plus favorisée, de la simple hydrogénation de la double liaison en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que le cobalt métallique.

Pendant la guerre, de nombreuses recherches ont été effectuées, en Allemagne, par Röhlen à la Ruhr Chemie et par l'I. G. Farbenindustrie à la suite des accords intervenus entre la Ruhr Chemie et la Henkel Cie, comme l'indiquent de nombreux rapports anglais et américains sur l'industrie allemande.

En Italie, l'oxosynthèse a été l'objet d'études dès 1941; la Société Bombrini Parodi Delfino, en collaboration avec la Ruhr Chemie, avait conçu le projet d'une installation pour la production d'aldéhyde propionique que l'on aurait employé à la production du méthyltriméthylolméthane par condensation avec de l'aldéhyde formique; cette installation, n'a pu être réalisée à cause de la guerre.

NOUVELLES SYNTHESSES

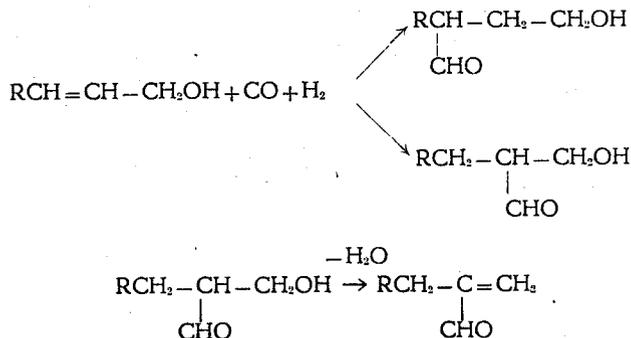
Dans ce laboratoire on a entrepris de nombreuses recherches pour l'application de l'oxosynthèse. Nous ne citons ici que quelques réactions, qui n'ont pas encore été étudiées par d'autres auteurs.

La synthèse de polyaldéhydes à partir du Buna 32 (3) et du caoutchouc, qui réagissent en solution, avec l'oxyde de carbone et l'hydrogène jusqu'à la saturation presque complète des doubles liaisons présentes, nous offre une nouvelle et intéressante méthode de préparation des polyalcools et polyacides à poids moléculaire très élevé.

La synthèse d'aldéhydes « alcooxypropioniques » à partir des éthers de vinyle, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, a

lieu avec beaucoup de difficultés, si l'on emploie le cobalt métallique comme catalyseur. Elle s'effectue, au contraire, très rapidement en présence d'iodure de cobalt. Elle représente le premier exemple d'oxosynthèse des composés ayant un hétéroatome lié à un des atomes de carbone de la double liaison oléfinique.

La réaction entre l'alcool allylique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence de cobalt métallique et d'iodure de cobalt ne conduit pas seulement à l'aldéhyde β hydroxybutyrique, identifié par Adkins et Krsek (4), mais aussi à la méthylacroléine. Nous pensons que cette dernière se forme par déshydratation de l'aldéhyde β -hydroxybutyrique, que l'on peut penser être un des produits primaires de la réaction, selon le schéma général :



L'alcool crotonylique et ses éthers réagissent de manière analogue. Nous avons voulu comparer la réaction avec l'alcool crotonylique libre et celle avec l'acétate de crotonyle pour confirmer si, par analogie avec les remarques faites par l'un de nous et E. Beati (5) dans le cas de l'acide oléique et de l'oléate de méthyle, la réaction s'effectuait plus facilement avec les éthers qu'avec des composés ayant un hydrogène mobile.

Employant comme catalyseur le cobalt métallique, on observe que la vitesse de réaction est jusqu'à huit fois plus grande avec l'acétate de crotonyle qu'avec l'alcool crotonylique libre, tandis qu'avec l'iodure de cobalt, on obtient des vitesses aussi élevées avec l'alcool crotonylique qui n'est pas éthérifié.

Au cours des essais effectués en utilisant comme catalyseur des mélanges de cobalt métallique et d'iodure de cobalt, les produits de réaction obtenus étaient constitués par 1/3 envi-

ron d'hydroxyaldéhydes, pour 1/3 d'aldéhydes non saturés et 1/3 de glycols tandis que les produits à haut poids moléculaire étaient absents.

Les aldéhydes non saturés ainsi obtenus, même possédant une double liaison oléfinique ne réagissent pas ultérieurement avec CO et H₂. On a remarqué un cas semblable, dans la synthèse de l'aldéhyde propionique par l'éthylène CO et H₂ au cours de laquelle on obtient par aldolisation de l'aldéhyde et par déshydratation successive la méthyléthylacroléine (en proportion du 5% environ) qui se retrouve inaltérée dans les produits de réaction.

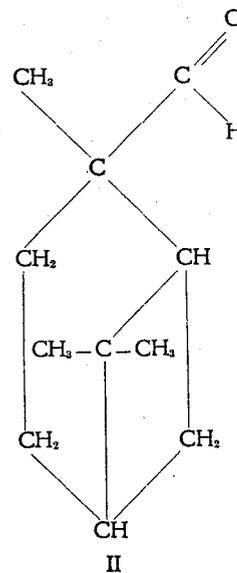
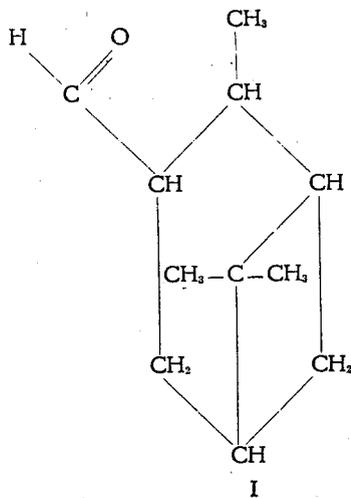
L'oxosynthèse n'est donc pas une réaction générale concernant les doubles liaisons quoiqu'elle s'applique intégralement aux hydrocarbures aliphatiques non ramifiés, et aux mono-oléfiniques cycliques.

On sait que le cyclohexène réagit facilement en donnant avec des rendements quantitatifs l'aldéhyde hexahydrobenzoïque; que le tétrahydronaphtalène ne réagit pas et se comporte donc d'une manière analogue aux composés aromatiques; que le dihydronaphtalène (6) au contraire réagit très lentement. En général, on remarque qu'une double liaison unie à un groupe aromatique (stilbène-styrolène) réagit beau-

coup plus difficilement que les liaisons oléfiniques p la coumarine et l'acide cinnamique ne réagiraient pas (7)

Nos essais ont montré également que les chloro-oléfiniques ayant l'halogène lié aux atomes de carbone du groupe finique, tels que le dichloréthylène symétrique et le 1, trichloréthylène, ne réagissent pas avec CO et H₂ pour ner les aldéhydes correspondants halogénés, mais on obtient une substitution du chlore avec l'hydrogène et formation d'acide chlorhydrique (cette dernière réaction étant favorisée du point de vue thermodynamique).

Les terpènes réagissent avec CO et H₂ (8); en effet essais effectués sur des mélanges d' α - et β -pinène et l' α -pinène pur, ont montré que la double liaison terpénique réagit encore plus facilement que la double liaison oléfinique. Parmi les produits de réaction, nous avons réussi à isoler un produit aldéhydique : Eb. 13 mm 97°-98°; d_4^{20} : 0,955; n_D^{20} : 1,4745; (Semicarbazone : p. f. 204 °C; Analyse : calculé pour C₁₂H₂₂N₂O; N, 18,8%; trouvé 19,3%. Dinitrophényldrazone p. f. : 121 °C; Analyse : calculé pour C₁₇H₂₂O N, 16,1%; trouvé 16,6% à laquelle correspond probablement une formule de structure du type I ou II.

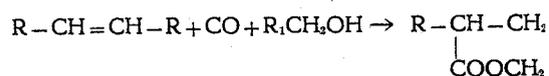


Cette hypothèse a été confirmée par la réfraction moléculaire (RM calc. : 49,089 (9), déterminée par la formule de Lorenz-Lorenz : 48,94) mais n'est pas encore démontrée par voie chimique.

Parmi les produits secondaires non distillables (sous pression de 10 mm) nous avons pu isoler par saponification un acide carboxylique de formule brute C₁₁H₁₈O₂ (Analyse calc. pour C₁₁H₁₈O₂; C : 72,5%; H : 9,9%); trouvé % C : 72,0; H : 10,2. Poids équivalent calculé : par titrage de l'acide avec NaOH 0,1 N : 181).

On doit donc admettre que, puisqu'il n'y a pas dans de tels produits non distillables de groupes aldéhydiques, cet acide provient de la saponification d'un de ses éthers. La formation des éthers n'avait jamais été trouvée dans l'oxosynthèse avec CO et H₂, utilisant le cobalt métallique comme catalyseur à température de réaction inférieure 180°. En effet, les produits rencontrés, dus aux réactions successives, fréquentes surtout avec les aldéhydes à bas poids moléculaire, sont pour la plupart des aldéhydes, non saturés (qui proviennent de la déshydratation des produits d'aldolisation) des alcools et des produits de condensation à poids moléculaire très élevé. A ce sujet le comportement des pinènes est remarquable : la formation des éthers peut être due au mécanisme suivant (déjà connu avec un catalyseur au nickel)

lorsqu'on agit en présence simultanée d'oléfiniques, d'oxyde de carbone et d'alcools :



Nous avons pu en effet démontrer que les pinènes réagissent avec l'oxyde de carbone et l'alcool méthylique (même en l'absence d'hydrogène), en présence de cobalt métallique à 160°-180°, formant l'éther méthylique d'un acide carboxylique de formule brute C₁₁H₁₈O₂, qui correspond à l'addition d'une molécule d'oxyde de carbone et d'une molécule d'alcool méthylique à une molécule de pinène. Mais il n'a pas été possible d'obtenir une telle réaction pour les autres oléfiniques agissant dans des conditions analogues; cela confirme la réactivité particulière de la double liaison terpénique.

COMPORTEMENT DES DIFFERENTS CATALYSES UTILISES DANS L'OXOSYNTHESE

Un des phénomènes les plus remarquables, que l'on observe avec l'emploi de catalyseurs à base de cobalt métallique

longue période d'induction. En général, il se vérifie fréquemment dans les réactions d'oxydation et de polymérisation, mais il est rare dans les réactions d'hydrogénation. Dans notre cas, il faut attribuer ce phénomène d'induction au catalyseur et non aux substances réagissantes. Un catalyseur qui a été employé pour l'oxosynthèse peut être encore utilisé avec des réactifs nouveaux, sans que l'on observe de temps d'induction. Il faut attribuer un tel phénomène à une modification de la surface du catalyseur solide, qui, d'après nos résultats, exigerait des temps différents selon les modalités de préparation du cobalt métallique.

En effet, on a remarqué que le temps d'induction augmentait dans l'ordre suivant : cobalt préparé par réduction de l'oxyde obtenu par décomposition du carbonate par l'oxyde de carbone (6), cobalt obtenu de manière analogue, mais par réduction avec l'hydrogène, cobalt obtenu par décomposition thermique du formiate.

L'hypothèse, que le phénomène d'induction est lié à la structure de la surface solide du catalyseur, est confirmée par le fait, que si l'on emploie un catalyseur en solution, comme l'iodure de cobalt, on n'a pas de temps d'induction.

La manière dont se comportent les différents catalyseurs se différencie également par la composition des produits de réaction. Cette différence est particulièrement remarquable dans le cas du pinène, dans lequel, les réactions secondaires sont plus évidentes, que dans celui des oléfines, pour lesquelles on peut obtenir quelquefois des rendements en aldéhyde, supérieurs à 80%. En présence de cobalt obtenu à partir du formiate, les quantités des produits d'hydrogénation directe du pinène sont très considérables (34%) mais ils diminuent si l'on emploie du cobalt obtenu par réduction de l'oxyde avec l'hydrogène (20%) et plus encore si on opère avec l'iodure de cobalt (6%). Le rapport alcools/aldéhydes ne suit pas le même ordre, mais il est respectivement de 0,31; 0,37; 0,20.

Le cobalt carbonyle préparé selon Adkins et Krsek (10), mais utilisant comme matière de départ le cobalt obtenu par

décomposition du formiate, s'est montré peu actif dans le cas de l'oxosynthèse sur le pinène et également sur l'alcool crotonylique.

Le fait que le cobalt obtenu à partir du formiate favorise l'hydrogénation davantage que le cobalt obtenu à partir de l'oxyde est difficile à interpréter. On peut attribuer la production moins élevée des produits d'hydrogénation directe des oléfines (quand on se sert d'iodure de cobalt) : l'absence d'un catalyseur spécifique d'hydrogénation.

En ce qui concerne leurs applications pratiques, il faut cependant admettre que les catalyseurs au cobalt métallique sont en général préférables à l'iodure de cobalt parce qu'ils n'exercent pas une action corrosive sur les métaux et, au cobalt carbonyle à cause de leur mode d'emploi plus simple; en tous cas ils peuvent être récupérés plus facilement.

BIBLIOGRAPHIE

1. RÖHLEN O. *Chem. Zbl.*, 1941, 11, 1354.
2. NATTA G. *Chim. e Industria*, 1942, 24, 389.
3. NATTA G. et BEATI E. *Chim. e Ind.*, Milan, 1945, 27, 84.
4. ADKINS G. et KRESK G. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 385.
5. Voir les notes 3 et 4.
6. Essais exécutés dans notre laboratoire par le Dr Beati.
7. Nombres donnés par le prof. Martin de la Ruhr-Chemie.
8. WILLEMART A. *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, 152.
9. La valeur de la refraction moléculaire a été calculée en ajoutant à la somme des réfractions atomiques, l'exaltation correspondant à l'anneau cyclobutanique du groupe du pinène égale à 0,48.
10. ADKINS H. et KRESK G. *Loc. cit.*
11. HILBER Z. *anorg. allg. Chem.* 1939, 240, 261.

RECHERCHES SUR LA FABRICATION DU FORMALDEHYDE AVEC RECUPERATION DE L'HYDROGENE DE DESHYDROGENATION

par

MARIO BACCAREDDA

Etude des différents procédés de déshydrogénation simple et de déshydrogénation avec oxydation simultanée par l'oxygène seul ou en présence d'hydrogène pour la fabrication du formaldéhyde. On examine les résultats, obtenus au laboratoire, qui sont très appréciables surtout dans le dernier cas, et susceptibles d'amélioration, avec les appareils de plus grandes dimensions utilisés dans l'industrie.

GENERALITES

Les procédés actuellement exploités à l'échelle industrielle, pour la fabrication du formaldéhyde, sont basés sur l'oxydation catalytique des vapeurs de méthanol par l'air. Ils peuvent être distingués en deux groupes différant entre eux par la concentration des constituants du mélange méthanol-air par rapport aux deux limites d'explosivité.

A) Dans les procédés appartenant au premier groupe on opère avec du méthanol en excès par rapport à la limite supérieure d'explosivité du mélange, sur des catalyseurs métalliques (cuivre, argent) maintenus à des températures relativement élevées. Ces procédés transforment partiellement le méthanol (généralement 60-70%) à chacun de ses passages sur le catalyseur. Ordinairement la réaction d'ensemble est conduite à un régime tel qu'elle ne fournit ni absorbe de chaleur, de façon que l'exothermicité de la réaction d'oxydation compense l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation du méthanol qui accompagne la première. Pratiquement, le rapport entre les deux réactions est plus grand que celui qui s'établit théoriquement (environ 1:1.5); la chaleur de réaction doit suppléer aux pertes de chaleur par rayonnement et par chauffage des gaz. Ceux-ci, selon les conditions de fonctionnement des différentes installations, contiennent, outre l'azote, des pourcentages pour l'hydrogène variant de 10 à 30%, pour l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone de 3 à 6%, ainsi qu'une petite quantité d'oxygène; ils sont en général évacués dans l'atmosphère. Les rendements en formaldéhyde calculés sur le méthanol transformé atteignent normalement environ 80-90% de la théorie; les temps de contact sont inférieurs à 1/100 de seconde.

B) Le deuxième groupe de procédés, appliqués depuis plusieurs années aux Etats-Unis (1), réalise la transformation presque totale du méthanol en formaldéhyde, en un seul passage sur le catalyseur, en employant un mélange air-méthanol contenant un pourcentage de vapeurs de méthanol inférieur à la limite inférieure d'explosivité. Les masses catalytiques, constituées de molybdates et de vanadates métalliques sont maintenues à 225-250°. Les temps de contact nécessaires, sont de 1/10 à 1/100 de sec, selon la température et la composition du catalyseur. Les rendements en formaldéhyde sont compris entre 90 et 95% de la théorie.

Le principal avantage de ce deuxième procédé, comparativement au premier, est de supprimer la rectification pour récupérer le méthanol non transformé. Par contre, il faut prévoir comme inconvénients, les difficultés résultant de l'élimination de la chaleur de la réaction d'oxydation, et la plus grande consommation d'énergie, en raison du volume d'air d'oxydation plus important.

Un procédé qui réalise également la transformation totale du méthanol en un seul passage sur le catalyseur est celui adopté dans les installations de l'I. G. Farbenindustrie qui emploie des mélanges de méthanol, air et vapeur (cette dernière en quantité nécessaire à la fabrication de solutions à 35-38%), sur catalyseurs métalliques. Cette technique présente cependant l'inconvénient d'un rendement légèrement inférieur (85%).

La présente communication, se rapporte aux recherches relatives à la possibilité de modifier les procédés du premier groupe, dans le but de récupérer l'hydrogène de déshydrogénation.

I. DESHYDROGENATION SIMPLE DU METHANOL

Si la déshydrogénation simple du méthanol pouvait être réalisée, elle porterait au maximum la récupération de l'hydrogène. En tenant compte également de l'hydrogène formé par la décomposition partielle du formaldéhyde et de celui qu'il est possible d'obtenir par la conversion de l'oxyde de carbone ayant aussi comme origine la décomposition du formaldéhyde, et si on admet, sur la théorie, un rendement de 85% en formaldéhyde, on aurait pour chaque g mol de méthanol transformé une production de : $22,4 + 0,15 \times 2 \times 22,4 = 29,1$ l par g mol. c'est-à-dire 0,91 m³ d'hydrogène par kg de méthanol transformé.

Toutes les tentatives faites dans le but d'effectuer pratiquement la réaction de simple déshydrogénation, n'ont cependant eu aucun succès. En réchauffant le catalyseur extérieurement ou à toujours un certain pourcentage de formaldéhyde qui se décompose en oxyde de carbone et en hydrogène et d'autre part, après une période de fonctionnement plus ou moins long, il se manifeste un empoisonnement du catalyseur, par dépôt de particules de carbone (2).

Nous avons obtenu des résultats moyens au point de vue