

EXEMPLES ILLUSTRATIFS ET D'APPLICATIONS
EN CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

Parachimie

- Utilisation de produits de base → FORMULATION
- Tonnages importants, appel à des traitements physiques, mélange, conditionnement
- Elaboration de produits fonctionnels, grande diversité :
 - savons, lessives,
 - peintures, vernis et encres,
 - parfums, cosmétiques et produits de beauté,
 - colles, liants et adhésifs,
 - colorants, explosifs, produits phytosanitaires ...

50

Pharmacie humaine et vétérinaire

- Médicaments pour l'homme et vétérinaires
- Activité de chimie fine et de spécialités
- Nombreuses étapes réactionnelles + activité de formulation (galénique)
- Activité de recherche importante
- Effort de R&D : 100 Millions d'euros sur 10 ans /médicament

Produits organiques issus de l'industrie

- CH_3OH utilisé principalement pour la production de formaldéhyde (39%, 1998) et de méthyl *tert*-butyl éther (12%, 1998)
- Utilisations futures, potentielles ou en développement du CH_3OH :
carburant ou adjuvant essence ($10 > 110$), source d'énergie, substrat pour synthèses, source de carbone pour protéines

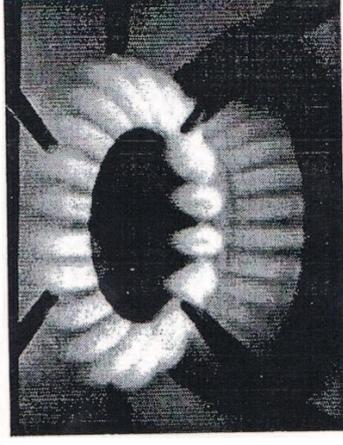
❖ Formaldéhyde

- Gaz incolore (HCHO) qui s'auto-condense rapidement
- Formes commerciales du HCHO : 1) $\text{HCHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2) trioxane; 3) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ paraformaldéhyde (polymère)
- Formaldéhyde à partir du méthanol:



Le gaz naturel

- Combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures légers présent naturellement dans les roches poreuses sous forme gazeuse.



- Gaz des gisements naturels contient:
 CH_4 (majoritairement); $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ (3%)
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (2%)
 CO_2 (10%); H_2S (15%)
- Le méthane est, en théorie, le combustible organique le moins polluant:
$$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Pouvoir calorifique = 37 500 kJ/m³
- Sert à la production d'acétylène, de dérivés halogénés, gaz de synthèse (CO/H₂), méthanol, aldéhyde.
- Ethane peut être déshydrogéné en éthylène et H₂S transformé en H₂SO₄

Autres opérations de traitement du pétrole brut

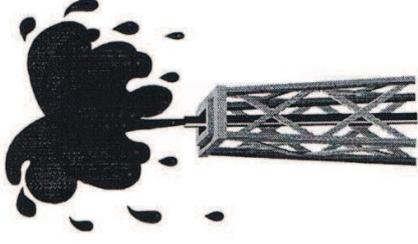
- Les proportions obtenues lors de la distillation sont variables selon l'origine du pétrole et ne correspondent pas aux demandes des consommateurs...
- Un excédent de fractions lourdes est habituellement obtenu.
- Craquage ou « cracking »:

Traitement des fractions lourdes (gas-oil) conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une quantité supplémentaire de carburant léger

- Reformage ou « reforming »:

Amélioration de la qualité des essences (valeur élevée d'indice d'octane) pour le bon fonctionnement des moteurs modernes. Sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, le reformage entraîne l'isomérisation des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

Traitement du pétrole



PETROCHIMIE

Pétrole = mélanges complexes d'hydrocarbures (C_1 à C_{40})



2 types de traitement :

- 1/ Séparation = raffinage, fractionnement des mélanges
-> on ne change pas la nature des constituants (= distillation)
- 2/ Traitement de certaines fractions
-> modifications de la composition (craquage, réformage ...)

TRAITEMENT DES COUPES PETROLIERES

- 3 principaux types de traitement :

- Craquage
- Réformage
- Vapocraquage

Craquage (traitement du gasoil)

traitement thermique (avec ou sans catalyseur)
des fractions lourdes

➡ *coupage de liaisons C-C*
fractionnement des molécules

Réformage (traitement des essences)

traitement thermique (avec catalyseur)

➡ *isomérisation, cyclisation, déshydrogénation*

ex : augmentation de l'indice d'octane, obtention d'aromatiques

Vapocraquage (traitement du naphta et du gasoil)

(hydrocarbures + vapeur d'eau) à T élevée (800 °C)

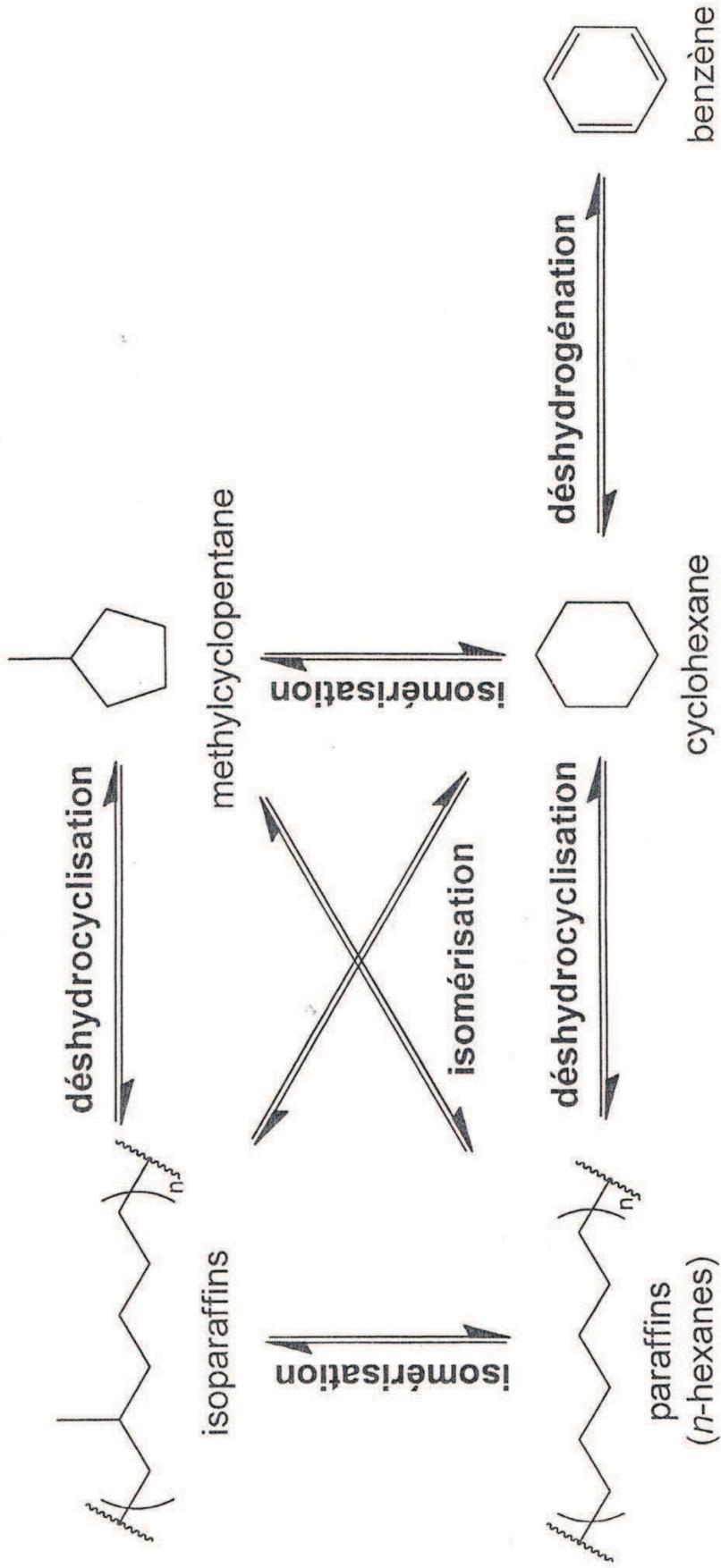
➡ production d'alcènes, d'aromatiques

- Vapocraquage ou « steam-cracking »:
- Vise à l'obtention d'alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindres quantités, d'hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes) en tant que « building blocks » pour l'industrie chimique
- Ce procédé consiste à soumettre des hydrocarbures légers (naphta, gasoil) mélangés à de la vapeur d'eau à une T° élevée (800 °C) pendant une fraction de seconde.

Reformage ou « reforming »

- 3 réactions principales:

« isomérisation, déshydrogénation, déshydrocyclisation »



Indice d'octane

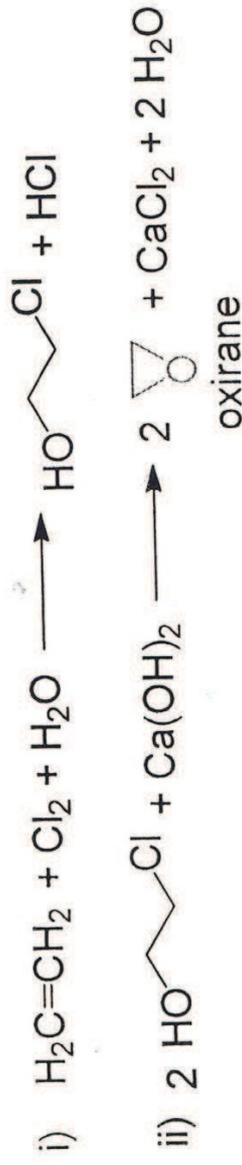
- Mesure standard permettant de mesurer la performance de l'essence.
- Développé par le chimiste américain Russell Marker
- Isooctane (2,2,4-triméthylpentane) = 100
- *n*-Heptane = 0
- 87-octane = 87/13 v/v isooctane/*n*-heptane
- Plus l'indice d'octane est haut, plus l'essence peut subir de compression avant la détonation.

alcane linéaires à chaînes longues < alcane linéaires à chaînes courtes < alcènes et cycloalcanes < alcanes ramifiés < hydrocarbures aromatiques (toluène, indice d'octane = 120)

Produits dérivés de l'éthylène

- ❖ Oxyde d'éthylène (oxirane)
- Croissance fulgurante depuis sa découverte en 1859 par C. A. Wurtz
- Deux voies de synthèse de l'oxirane:

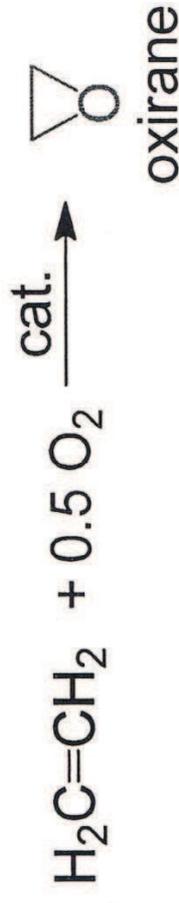
1) Voie chlorhydrine (2 étapes)



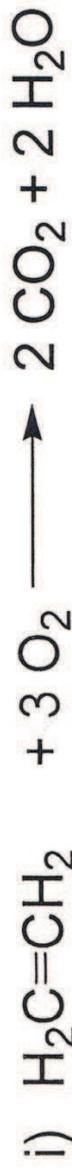
- Causes de l'abandon de la route chlorhydrine:
 - i) consommation élevée en chlore
 - ii) charge importante en sels
 - iii) présence de sous-produits

2) Oxydation directe de l'oxirane

- Réaction en phase gaz d'éthylène, d'air ou d'oxygène sur catalyseurs d'Ag



- Deux réaction secondaires très exothermiques peuvent se produire:



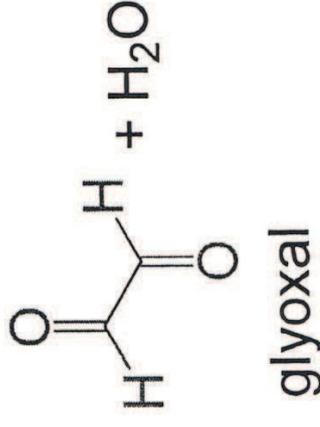
- La corrélation entre la formation sélective de l'oxirane et la combustion non-sélective est due à des modes différents d'activation de l'O₂

- Utilisations de l'éthylène glycol
- En tant que tel comme liquide de freins, plastifiant, lubrifiant, en cosmétique et pharmaceutique, réactif pour les esters, polyuréthanes et résines
- Comme « building block » dans l'industrie chimique

1) Synthèse du glyoxal

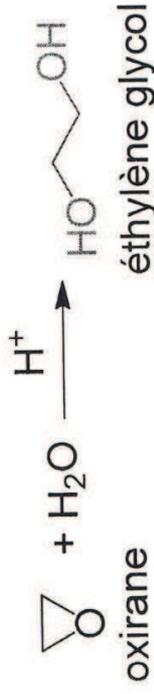


éthylène glycol

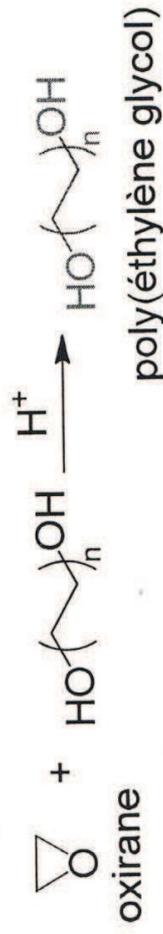


- Catalyse Ag ou Cu
- Caractère bi-fonctionnel exploité pour réticuler la cellulose et le coton (fini des surfaces dans l'industrie textile et papetière)

- Produits dérivés de l'oxyde d'éthylène
- Utilisation réduite en tant que tel: dilué avec CO₂ ou CF₂Cl₂ comme insecticide, pour la stérilisation ou inhibiteur de fermentation
- ❖ Éthylène glycol et termes supérieurs
- 40-60% de l'utilisation d'oxirane
- Préparé par addition d'eau (en excès) sur l'oxirane

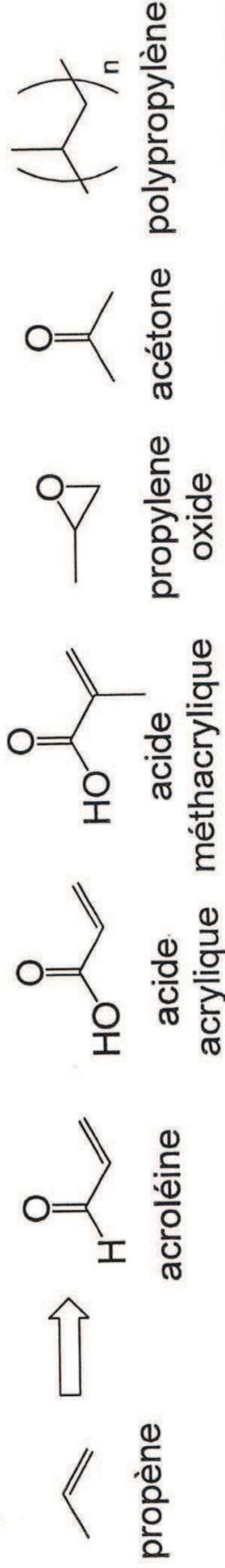


- Addition d'alcools permet l'obtention de poly(éthylène glycol)



Produits dérivés du propène

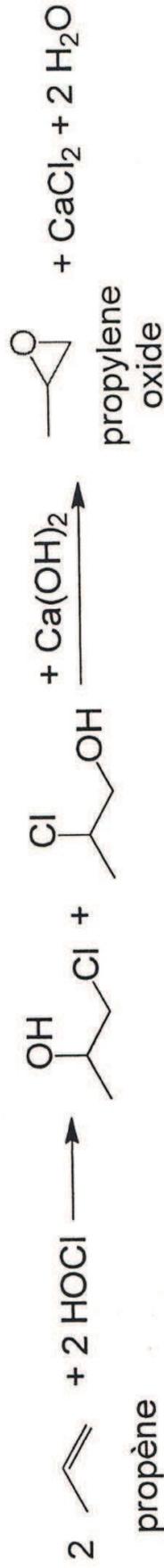
- Après l'éthylène, le propène est la 2^e matière première d'importance pour la production de composés organiques:



❖ Oxyde de propylène

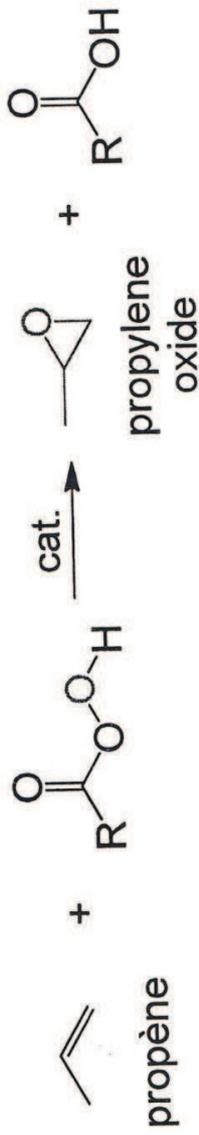
- Voies de synthèse industrielle (>3)

1) Voie Chlorhydrine

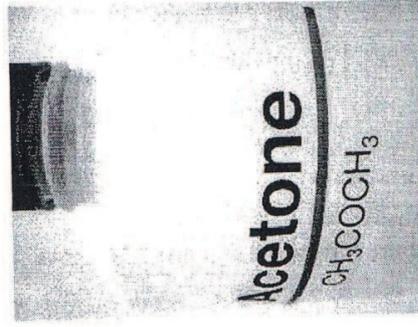
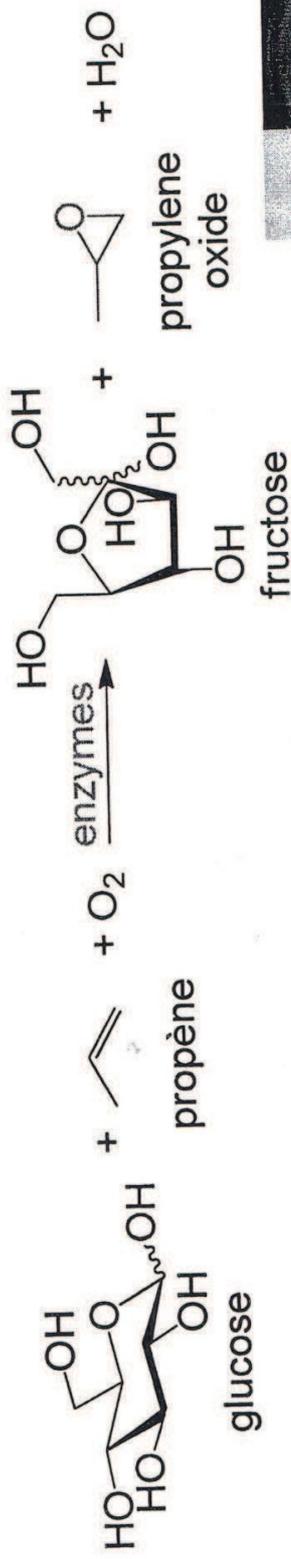


- Double rôle du $\text{Ca}(\text{OH})_2$: neutralisation de HCl et déshydrochloration

2) Oxydation indirecte (époxydation)



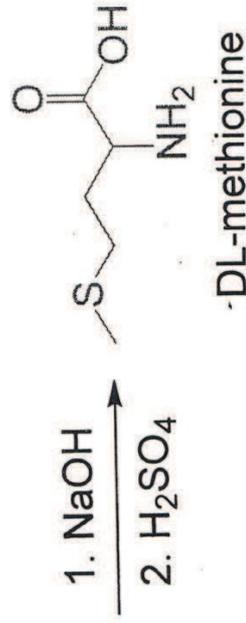
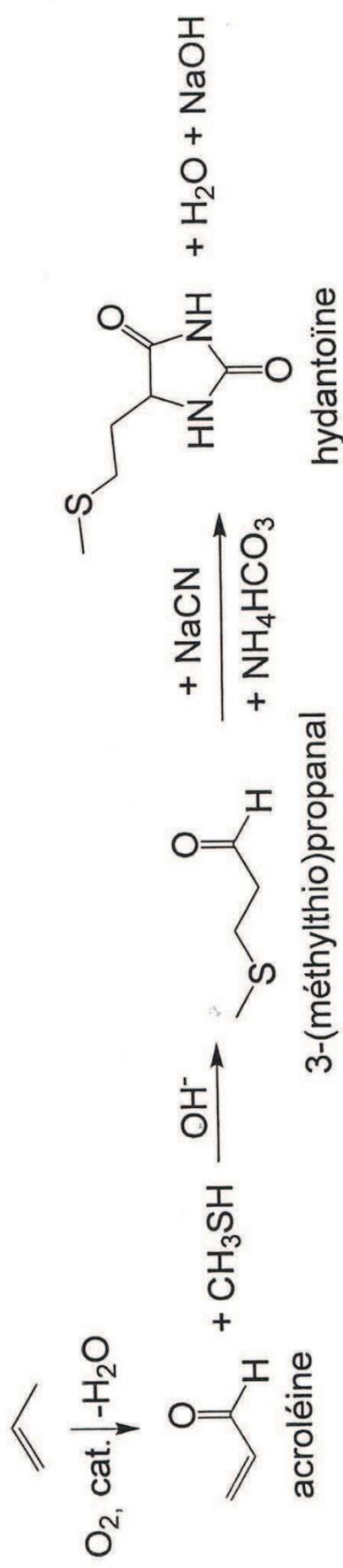
3) Procédé Cetus: biosynthèse du 1,2-époxypropène



❖ Acétone

- Produit de départ de nombreux intermédiaires
- Trois voies principales de synthèse

- Synthèse de la méthionine (acide DL-2-amino-4-(méthylthio)butyrique)
- Acide aminé essentiel pour la biosynthèse des protéines, utilisé comme additif alimentaire dans la farine de soya



- Isomère D est converti en isomère L dans l'organisme

Hauts polymères

- ❖ Alcool allylique et esters
- Nombreuses voies de synthèse industrielle
- Procédés Shell et Dow: hydrolyse alcaline du chlorure d'allyle
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaCl}$$

chlorure d'allyle alcool allylique
- Procédé BASF-Wyandotte: isomérisation de l'oxyde de propylène
$$\text{Cyclopropyl oxide} \xrightarrow{\text{Li}_3\text{PO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$$

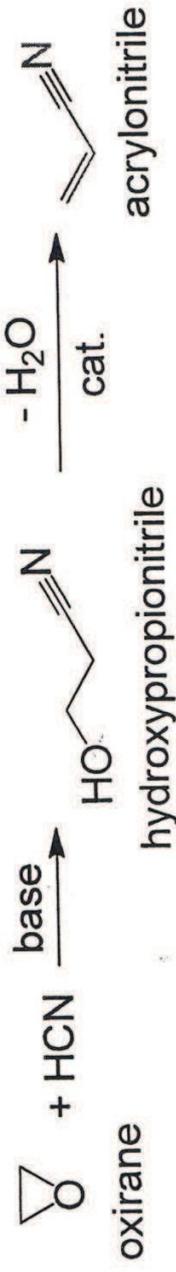
propylene oxide alcool allylique
- Hydrogénation de l'acroléine (Oppenauer oxidation)
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{cat.}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$$

acroléine propan-2-ol alcool allylique acétone

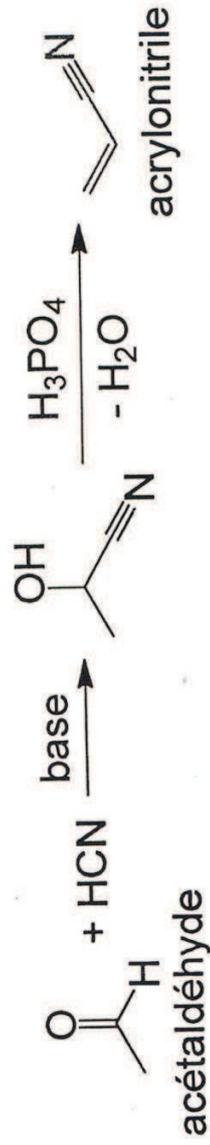
❖ Acrylonitrile

- Nombreuses applications comme monomère, co-monomère dans les thermoplastiques, élastomères, résines et fibres synthétiques
- Voies de synthèse industrielle de l'acrylonitrile (>3)

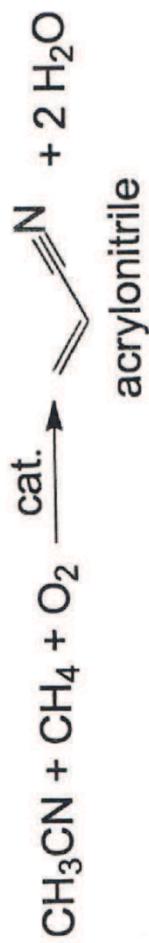
1) Voie oxirane: addition de HCN et déshydratation



2) Voie acétaldéhyde: addition de HCN et déshydratation



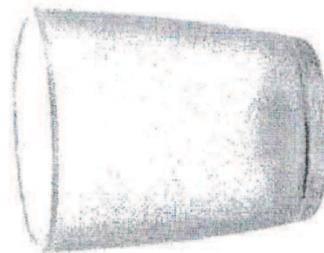
3) Procédé Monsanto: à partir de gaz de synthèse et de NH_3



- 2^e étape: méthylation oxydante
- Produits finis utilisant l'acrylonitrile



Fibres acryliques

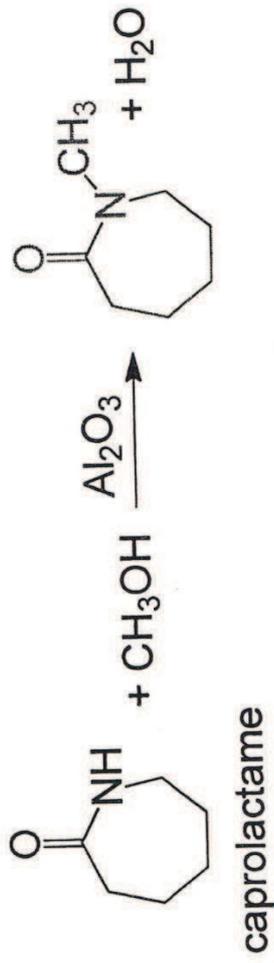


Plastiques SAN

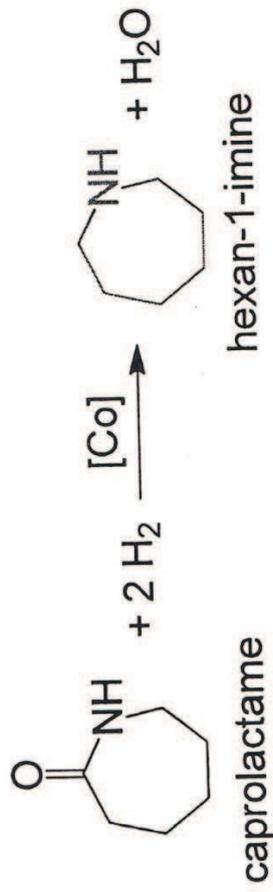


Caoutchouc nitrile

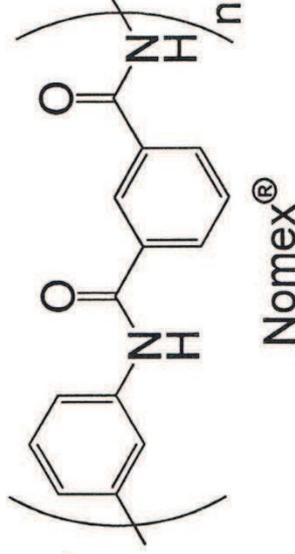
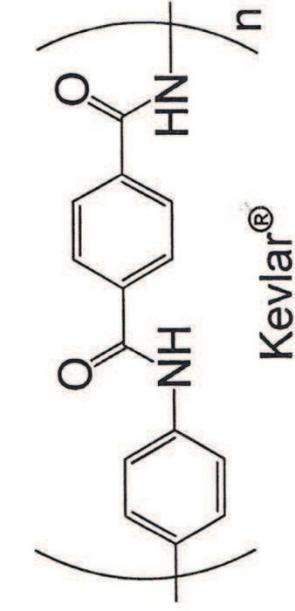
- Utilisations de l' ϵ -caprolactame (mis à part le nylon):
- Synthèse de la *N*-méthylhexano-6-lactame (extractant pour aromatiques)



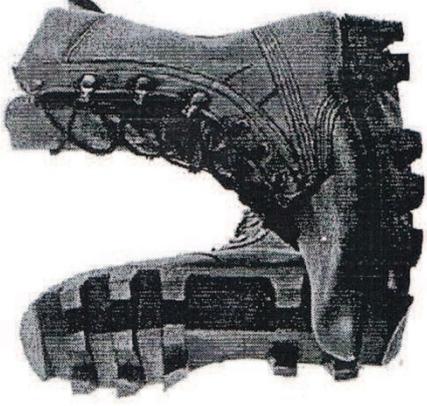
- Procédé Mitsubishi Chemical: synthèse de l'hexan-1-imine (intermédiaire pour produits pharmaceutiques et pesticides)



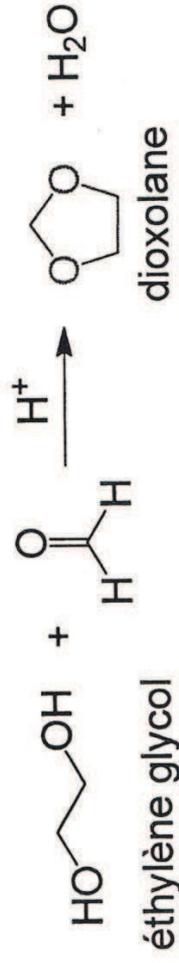
- Polyamides utilisés principalement dans la synthèse de fibres pour les vêtements et les tapis et les thermoplastiques
- Polyamides aromatiques (aramides) ont pris de l'importance dernièrement



- Fibres résistantes au feu, au froid, isolant électrique, gilet pare-balles

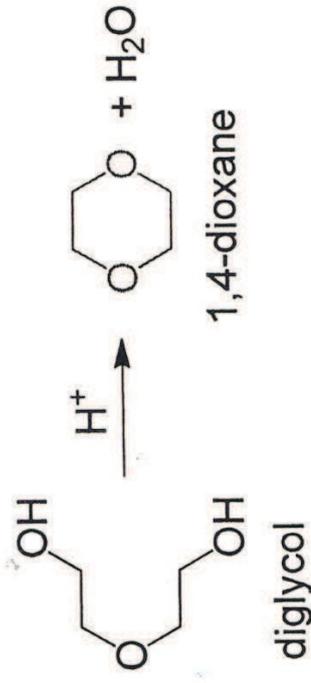


2) Synthèse du dioxolane: « Cyclocondensation en catalyse acide avec HCHO »

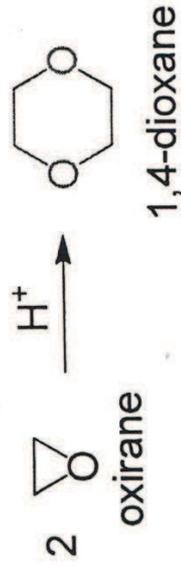


- Utilisé pour la polymérisation cationique et comme solvant (similaire au THF)

3) Synthèse du 1,4-dioxane: « Déshydratation cyclisante du diglycol »

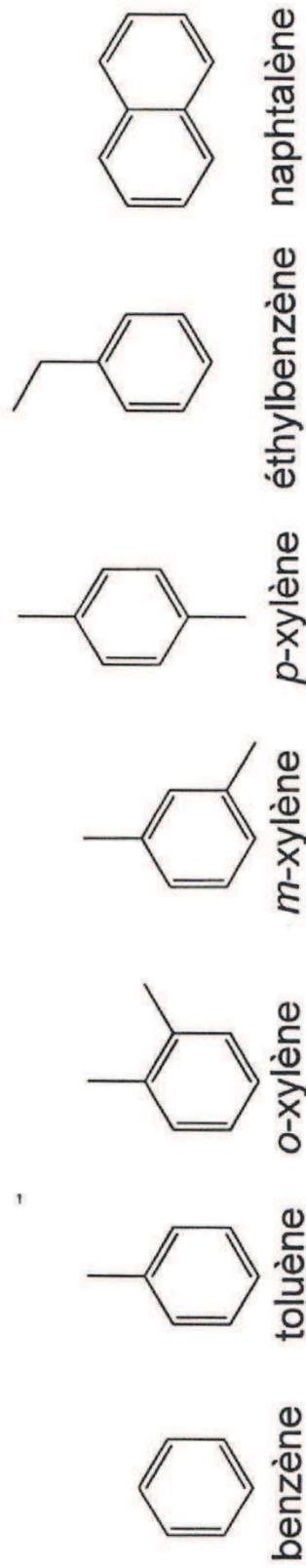


- Aussi obtenu par dimérisation de l'oxirane (en milieu acide)



Composés aromatiques

- Produits-clés de la chimie des aromatiques:



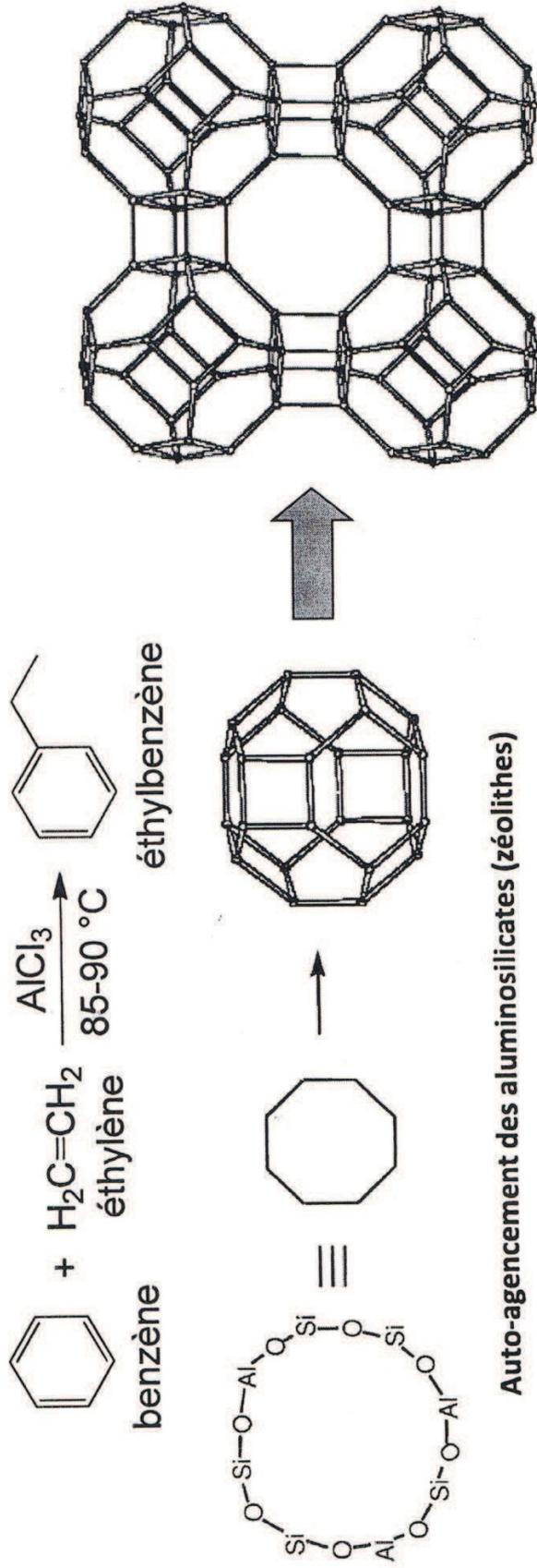
- Principaux procédés de fabrication des aromatiques:

- 1) Synthèse possible à partir de petites molécules (non-viable économiquement)
- 2) Séparation directe à partir de charbon ou de pétrole brut (peu utilisée)
- 3) Production actuelle: à partir de charbon ou pétrole brut par voies thermiques ou catalytiques suivies d'une séparation (reformage, vapocraquage, voir 1.2)

❖ Éthylbenzène

- Deux procédés industriels pour l'éthylation du benzène:

- 1) En phase liquide avec catalyseurs de Friedel-Crafts (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , etc.)
- 2) En phase gazeuse sur des catalyseurs porteurs de H_3PO_4 ou zéolithes

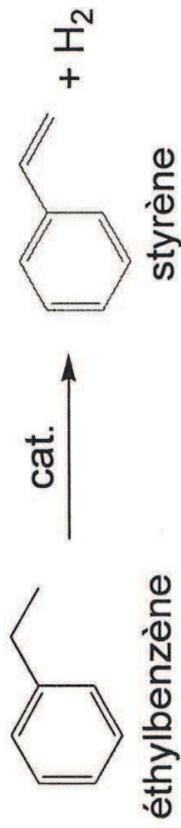


Auto-agencement des aluminosilicates (zéolithes)

- Utilisations de l'éthylbenzène: déshydrogénation du styrène, solvant

❖ Styrène

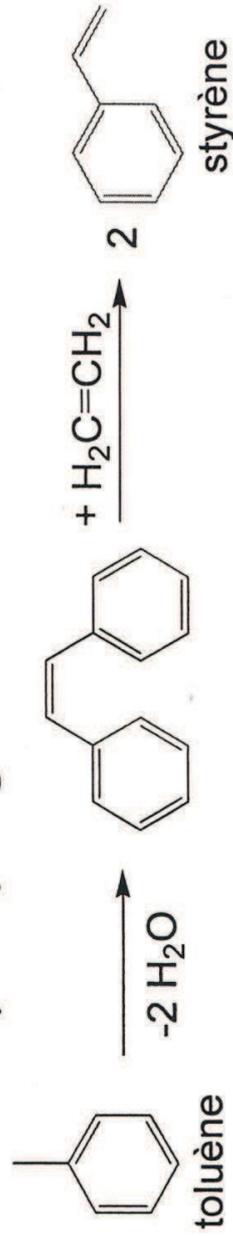
- Principale voie d'accès: déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène



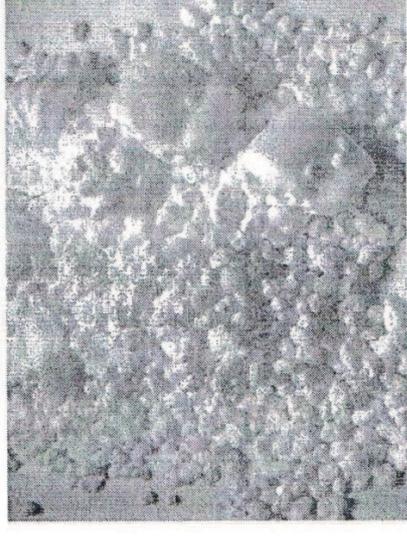
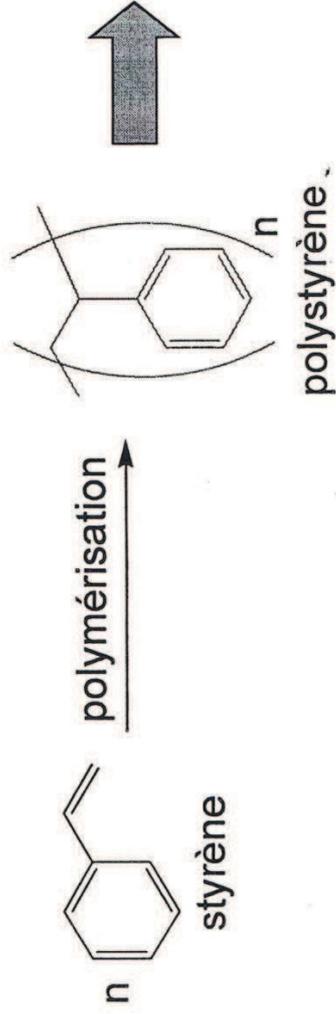
- Autres voies industrielles:



- 2) Dimérisation oxydéshydrogénante du toluène suivie d'une métathèse

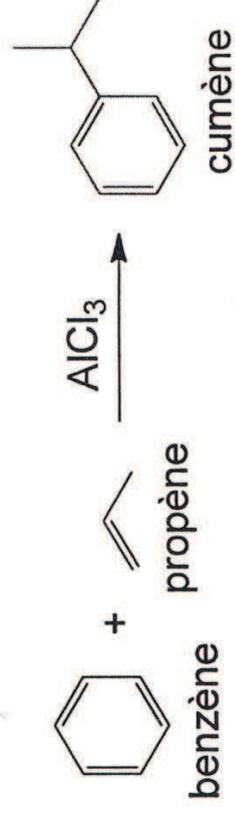


- Principale utilisation du styrène: polystyrène (thermoplastiques, élastomères, résines thermoformables, etc.)



❖ Cumène

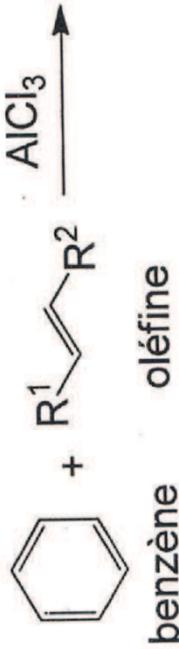
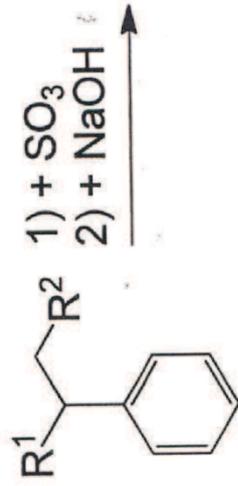
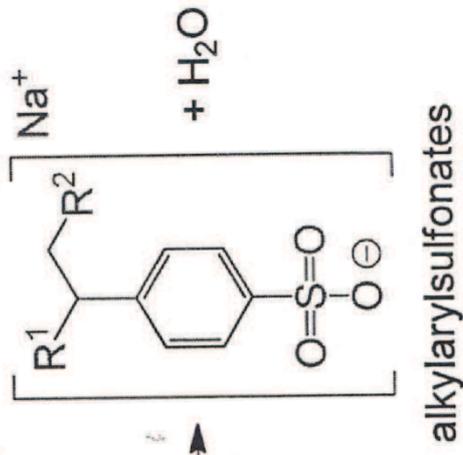
- Synthèse du cumène ou isopropylbenzène (IDEM à l'éthylbenzène):



- Utilisations du cumène: synthèse du phénol (procédé Hock), mélange avec l'essence pour augmenter l'indice d'octane

❖ Alkylbenzènes supérieurs

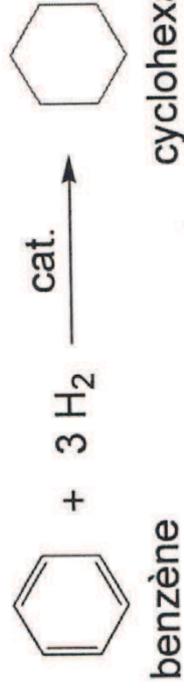
- Servent à la fabrication des alkylarylsulfonates (détergents anioniques)



79

❖ Cyclohexane

- Synthèse par hydrogénation du benzène

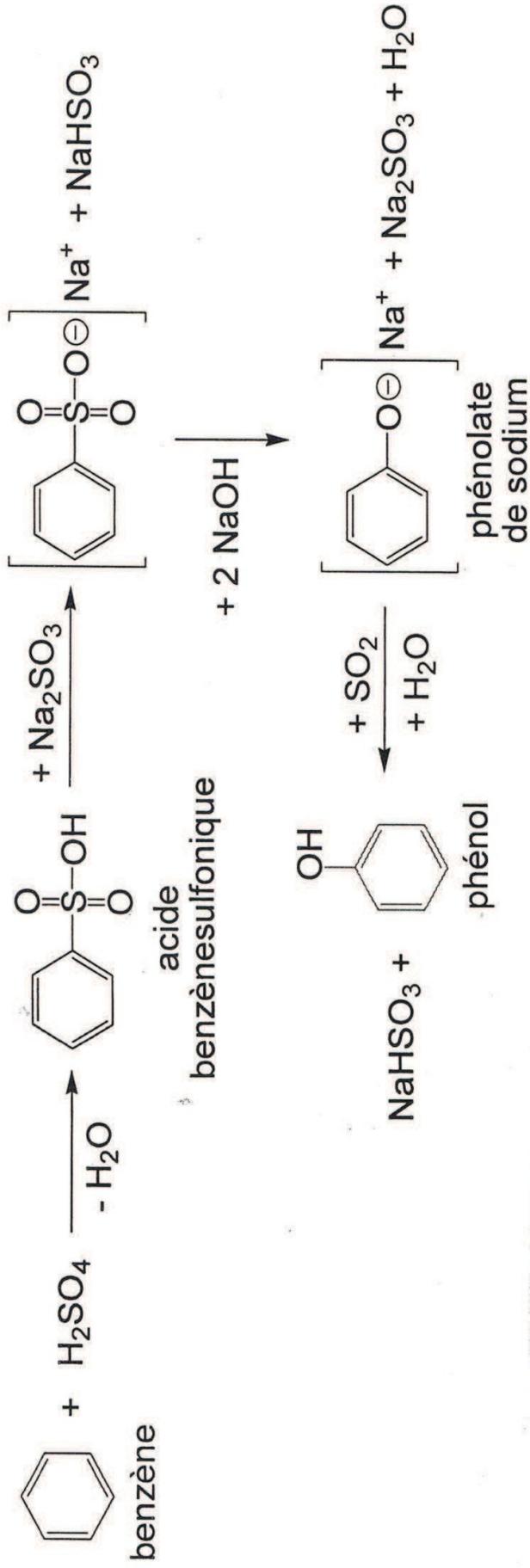


- Utilisations du cyclohexane: précurseur du mélange one/ol, HMDA et acide adipique

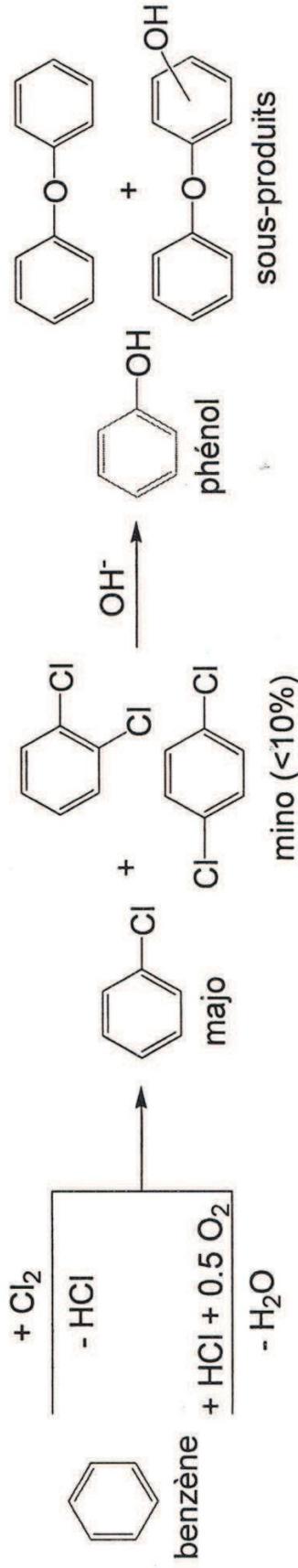
❖ Phénol

- Second produit issu du benzène (30% production)
- Synthèse industrielle à partir du benzène (2)

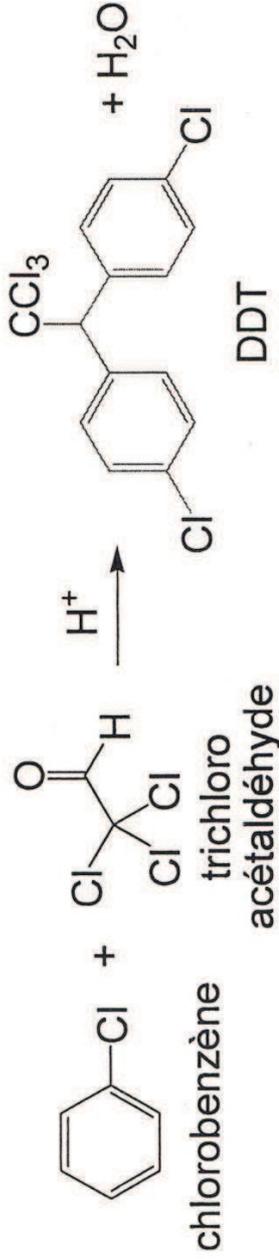
1) Voie acide benzènesulfonique (procédé classique)



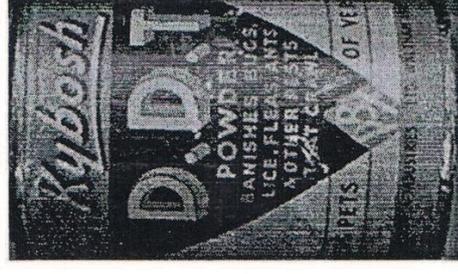
2) Voie chlorobenzène



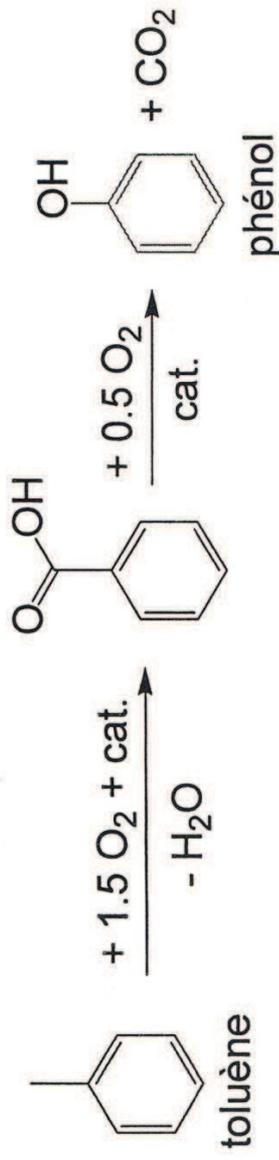
- Procédé Raschig-Hooker (HCl) avantage économique Dow et Bayer (Cl₂)
- Synthèse du DDT, *i.e.* 1,1-bis(4-chlorophényl)-2,2,2-trichloroéthane, par condensation du chlorobenzène avec le trichloroacétaldéhyde



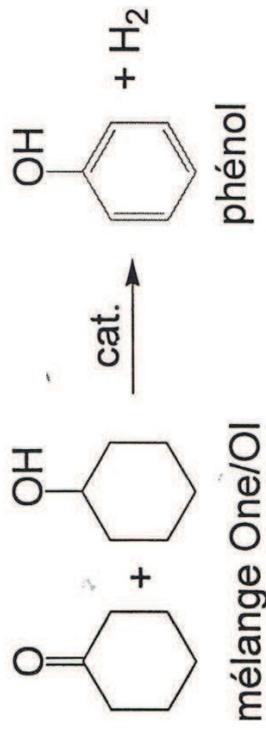
- Insecticide interdit dans de nombreux pays (mutagène...)



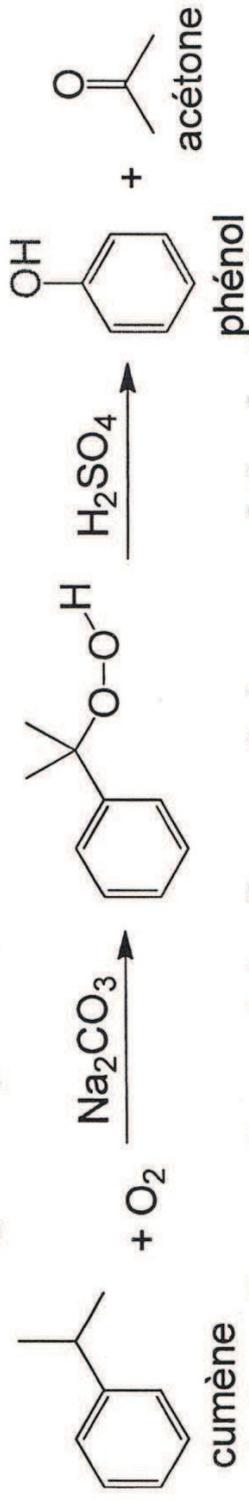
3) Voie toluène-acide benzoïque (procédé Dow et California Research)



4) Voie one/ol par déshydrogénation (procédé Scientific Design)

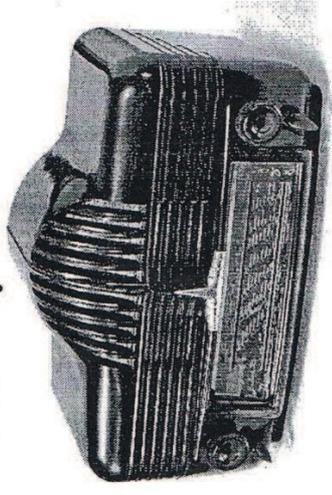


5) Procédé Hock (plus répandu)



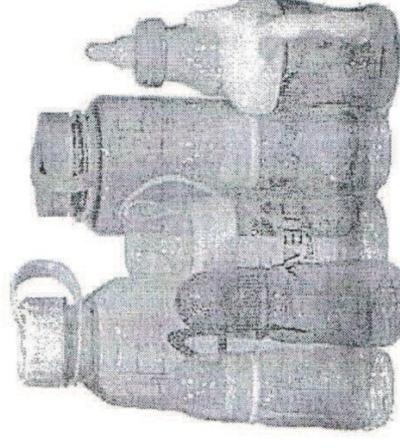
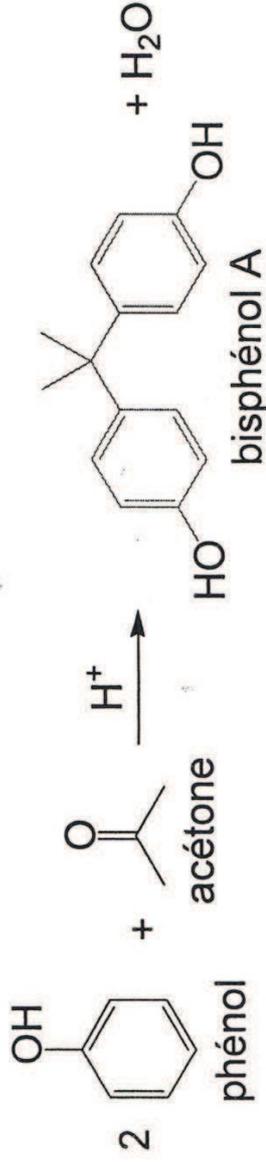
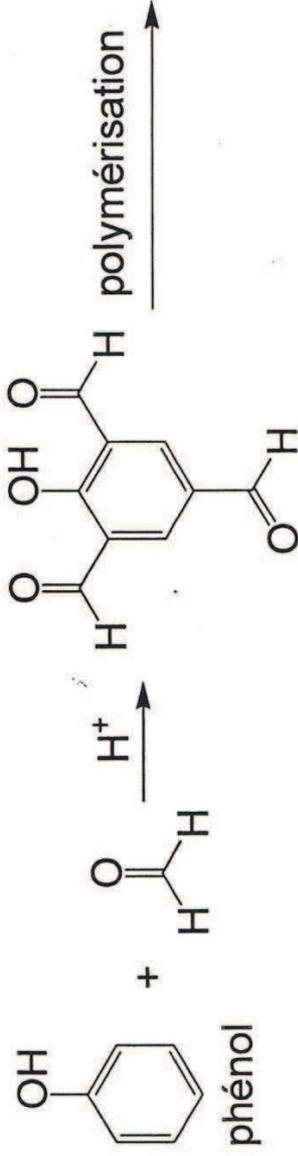
- Oxydation du cumène suivie d'une scission en phénol et acétone

- Utilisations du phénol: résines phénoliques (bakélite, novolacs)



Carrosserie en bakélite

- Fabrication du bisphénol A

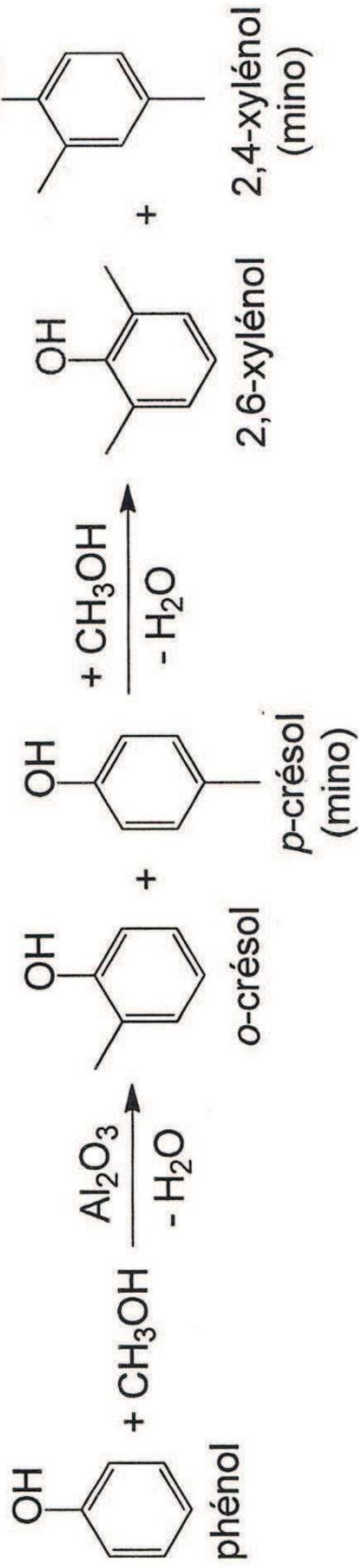


Plastiques alimentaires

- Largement utilisé dans résines et thermoplastiques

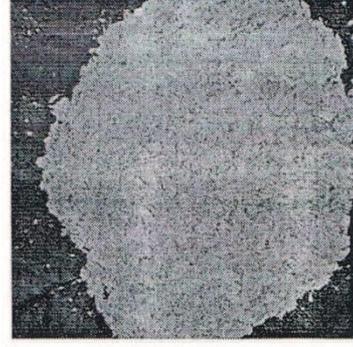
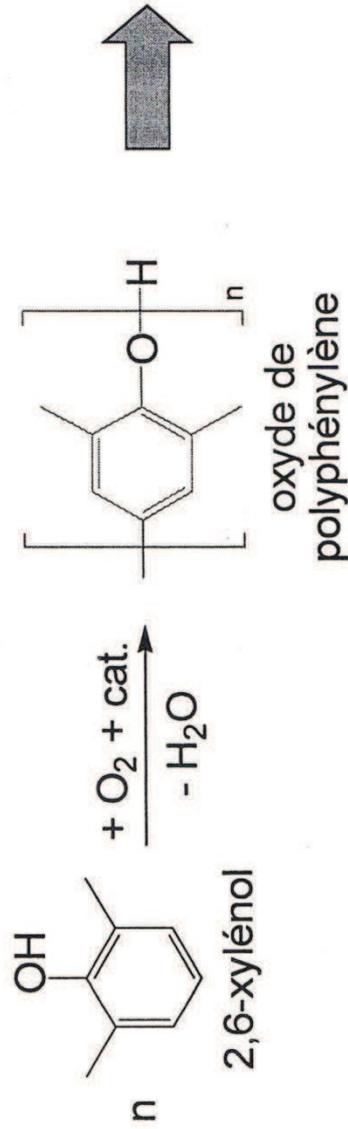
* Effets toxiques potentiels sur le cerveau et prostate des bébés et fœtus!

- Synthèse des crésols et xylénols par méthylation du phénol



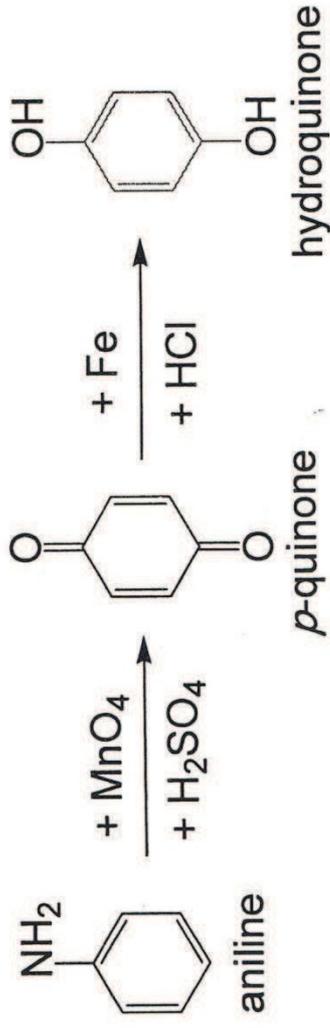
- O-Crésol utilisé comme précurseur d'herbicides et d'insecticides

- Xylénol dans la fabrication de l'oxyde de polyphénylène (PPE)

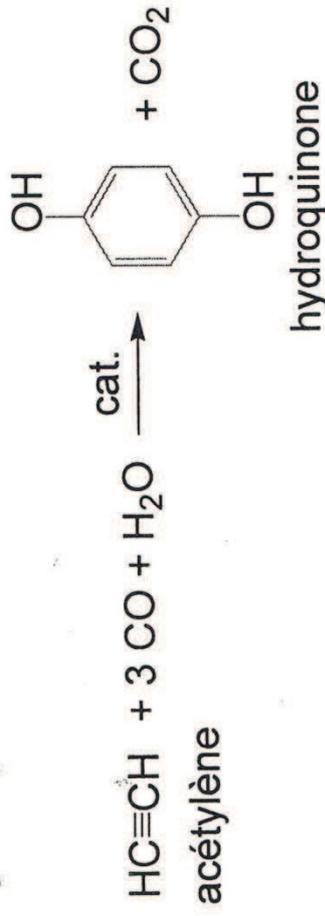


thermoplastique (PPE)

- Synthèse de l'hydroquinone par oxydation/réduction de l'aniline



- Procédé Reppe par cyclocarbonation de l'acétylène

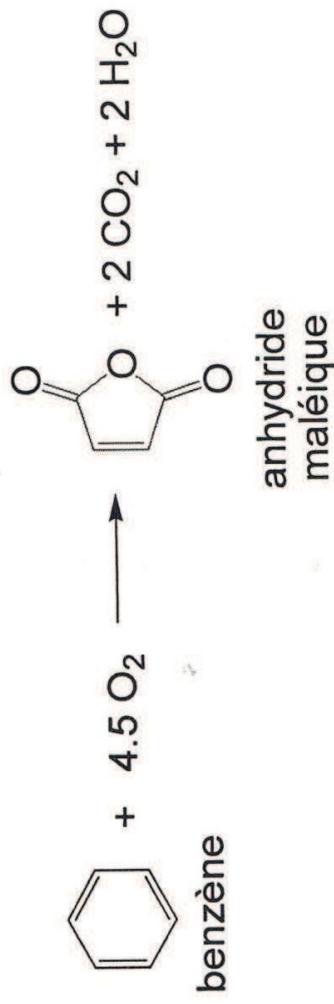


- Utilisations de l'hydroquinone: agent de blanchiment pour la peau, développement photographique

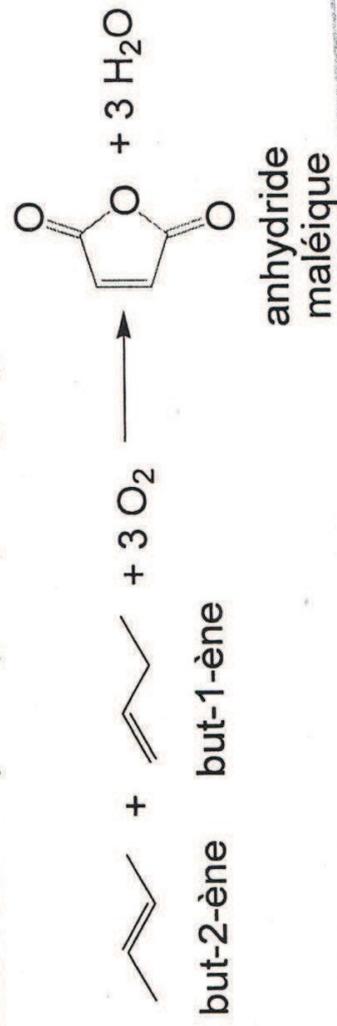
❖ Anhydride maléique

- Voie de synthèse industrielle de l'anhydride maléique (2):

1) Oxydation du benzène (catalysée par V_2O_5)

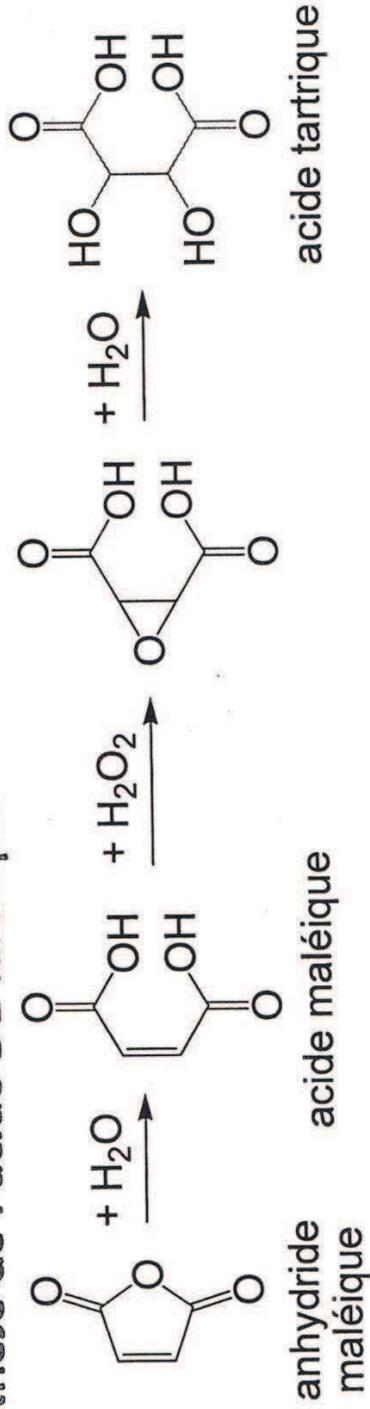


2) Oxydation du butène (catalysée par V_2O_5)

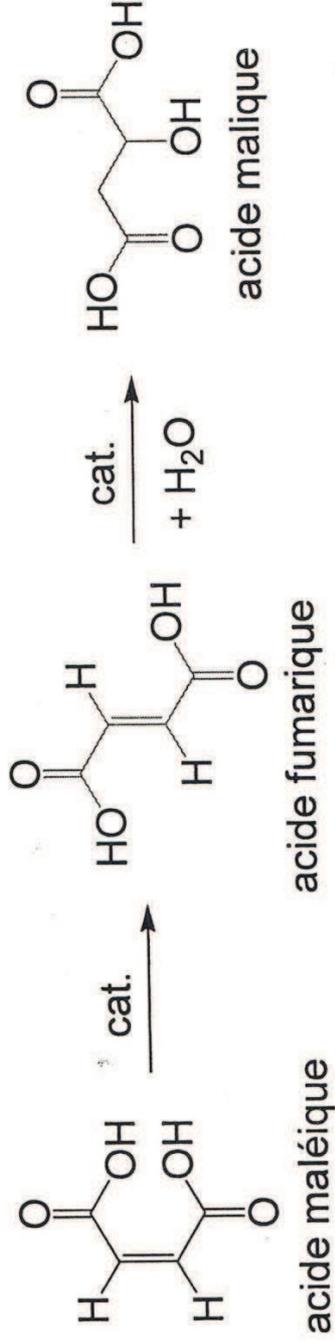


- Produits issus de l'anhydride maléique

- Synthèse de l'acide DL-tartrique

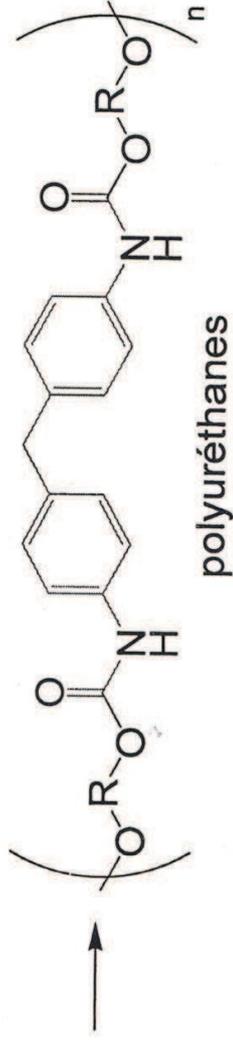
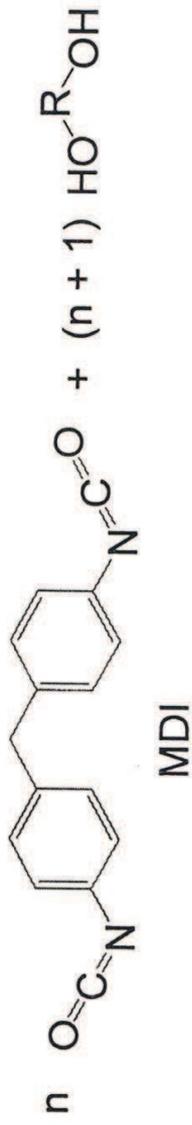


- Conversion de l'acide tartrique en acides fumarique et maléique

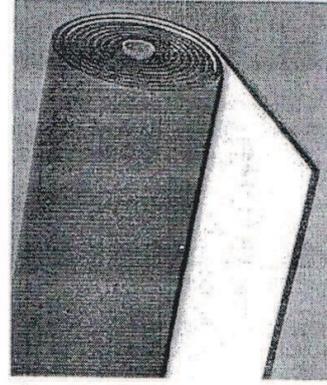
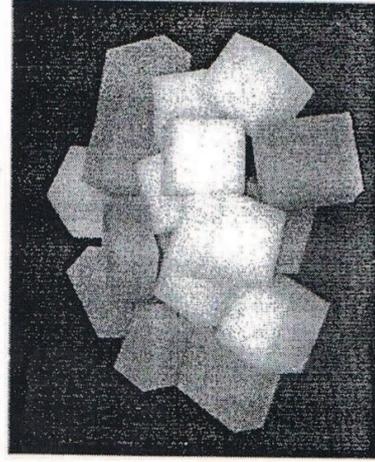


- Utilisations de l'acide tartrique: cachets contre indigestions et maux de tête, additif alimentaire (E334) comme antioxydant et régulateur de pH

❖ Diisocyanates



- Polyuréthanes: mousses souple et rigide, enduits, fibres Spandex®, cuir synthétique, caoutchouc synthétique, colorants, peintures, colles



Quelques réactions concernant les xylènes

