

CHAPITRE V

- Objectifs:**
- Donnez un détail sur les dérivés de l'éthylène et les alcènes très utilisés en industrie,
 - Exemples de types de réactions,
 - Utilité de l'éthylène en industrie chimique.

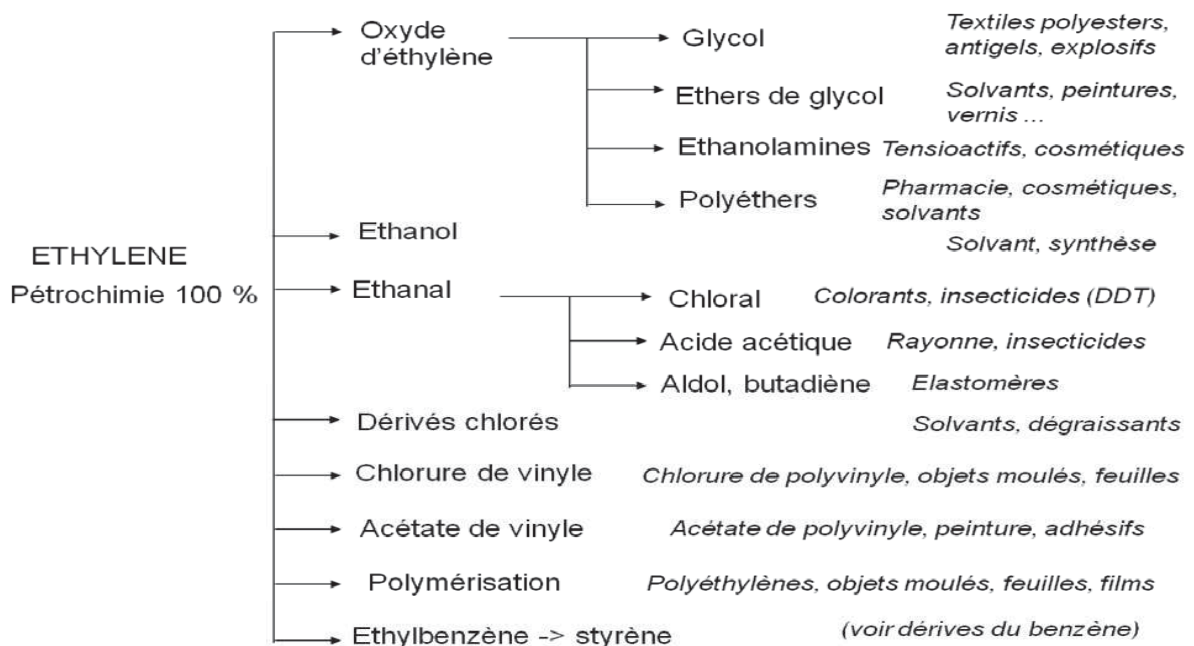
V. L'ETHYLENE ET AUTRES ALCENES

V.1. Dérivés de l'éthylène

L'éthylène est à la base d'un grand nombre de molécules dans l'industrie chimique. Avec ses dérivés immédiats, il est à la source d'un grand nombre de polymères et de matières plastiques. Les produits issus de l'éthylène sont entre autres: le chlorure de vinyle, l'éthylbenzène, l'oxyde d'éthylène, l'éthanol (ou alcool éthylique). Le monomère peut être utilisé directement pour produire du polyéthylène.

Le chlorure de vinyle est polymérisé en polychlorure de vinyle (PVC), matière plastique bien connue, et l'une des plus anciennes. L'éthylbenzène donne deux produits: du styrène et du caoutchouc SBR (Styrène-Butadiène-Rubber). Le styrène est polymérisé en polystyrène, avec lequel on produit du polystyrène expansé ou des matières plastiques. A partir du caoutchouc SBR, on obtient d'autres copolymères, comme le SBS (Styrène-Butadiène-Styrène). L'oxyde d'éthylène ((CH₂)₂O) donne de l'éthylène-glycol, qui lui-même, combiné à l'acide téréphtalique, fournira des fibres polyesters. L'éthanol peut être utilisé comme simple solvant.

L'oxyde d'éthylène ((CH₂)₂O) est un produit très instable à cause de « l'insaturation » de sa structure chimique. Il explose immédiatement en présence d'oxygène, c'est-à-dire qu'il cherche à combler le vide atomique de sa structure en captant les atomes d'oxygène de l'air.



En 1957, un réacteur pilote d'oxyde d'éthylène a explosé à Anvers (Belgique), faisant plusieurs morts. Le souffle de l'explosion a déplacé un spectromètre de masse (de plus de cent

tonnes), de plusieurs dizaines de mètres. L'éthylène-glycol sert également dans la fabrication des antigels.

Le PTFE (Poly-Tétra-Fluor-Éthylène), plus connu sous son nom commercial, le Téflon, est un polymère technique utilisé industriellement dans une grande variété d'applications :

- il est notamment l'un des meilleurs isolants électriques connus à ce jour), - il est chimiquement inerte, - il a des propriétés tribologiques hors du commun. Il est également connu du grand public comme joint de plomberie ou comme revêtement anti-adhérent pour les poêles de cuisson.

V.2. Autres alcènes

Les principales transformations effectuées à partir des alcènes sont les suivantes:

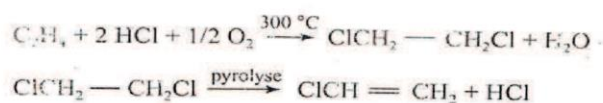
a) Hydratation en alcool : on prépare ainsi les alcools éthylique, isopropylique, butyliques secondaire et tertiaire, à partir de l'éthylène, du propène, des but-1-ène et but-2-ène, et de l'isobutène.

b) Oxydation : cette réaction est particulièrement importante pour la formation de l'oxyde d'éthylène, CH_2-CH_2 , qui est un intermédiaire de nombreuses synthèses. Il réagit en effet facilement avec les composés à hydrogène labile :

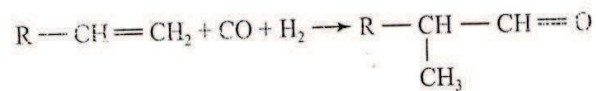


en particulier son hydrolyse donne le « glycol éthylénique » (éthane-1,2-diol) dont 50 % est utilisé à la fabrication des textiles polyesters. L'oxyde de propène (également appelé « oxyde de propylène ») présente des possibilités analogues.

c) Chloration : elle fournit, par addition, substitution et éventuellement craquage simultané, de nombreux dérivés. A partir de l'éthylène on obtient principalement des solvants, comme le trichloréthylène $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ et le trichloréthane $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}_2$, ainsi que le chlorure de vinyle (monomère). Cette dernière fabrication, antérieurement réalisée à partir de l'acétylène (addition de HCl) est possible dans des conditions plus économiques au départ de l'éthylène: la chloration à haute température du propène permet d'obtenir le chlorure d'allyle $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ intermédiaire dans la préparation du glycérol.

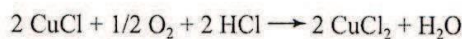
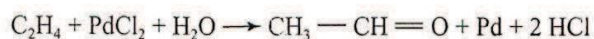


- Polymérisation : elle concerne principalement l'éthylène, le propène, l'isobutène et le buta-1,3-diène; sources des principaux polymères d'usage courant (matières plastiques et caoutchoucs synthétiques).
- Oxo-synthèse:

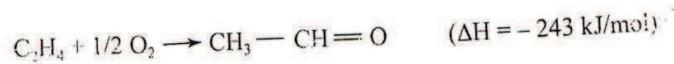


permettant d'obtenir des aldéhydes et, par hydrogénation ultérieure, des alcools primaires.

- Préparation de l'acétaldéhyde: antérieurement réalisée au départ de l'acétylène (par hydratation), cette fabrication s'effectue actuellement de façon plus économique à partir de l'éthylène, par les réactions suivantes:



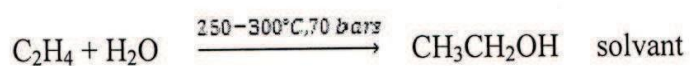
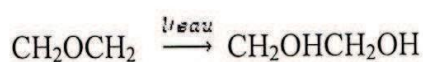
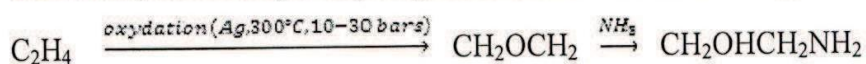
dont le bilan se réduit à :

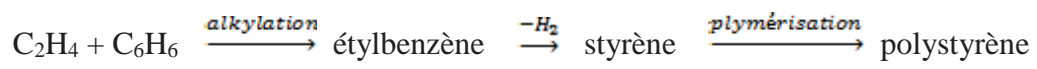
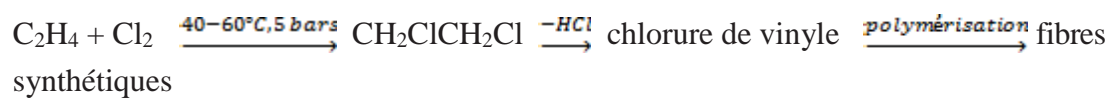


le procédé est globalement exothermique, alors que la fabrication de l'acétylène, première étape de l'ancien procédé, est fortement endothermique donc coûteuse en énergie.

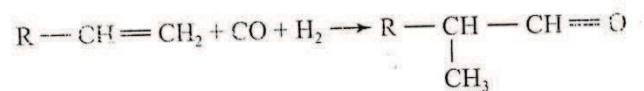
- Préparation de l'acrylonitrile ($CH_2=CH-CN$) : Il s'agit d'une réaction spécifique du propène, en présence d'ammoniac et de dioxygène, l'acrylonitrile est polymérisable (textiles synthétiques).

Récapitulatif : voici quelques réactions permettant la fabrication d'une grande variété de substances, mieux adaptées, plus performantes et moins chères que les substances naturelles.



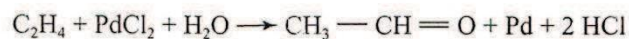


- Polymérisation : elle concerne principalement l'éthylène, le propène, l'isobutène et le buta-1,3-diène; sources des principaux polymères d'usage courant (matières plastiques et caoutchoucs synthétiques).
- Oxo-synthèse:

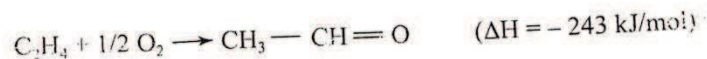


permettant d'obtenir des aldéhydes et, par hydrogénation ultérieure, des alcools primaires.

- Préparation de l'acétaldéhyde: antérieurement réalisée au départ de l'acétylène (par hydratation), cette fabrication s'effectue actuellement de façon plus économique à partir de l'éthylène, par les réactions suivantes:



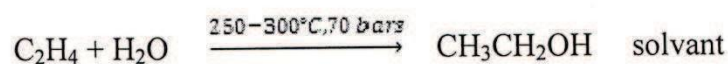
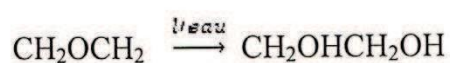
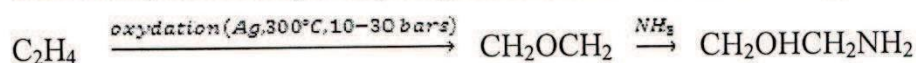
dont le bilan se réduit à :



le procédé est globalement exothermique, alors que la fabrication de l'acétylène, première étape de l'ancien procédé, est fortement endothermique donc coûteuse en énergie.

- Préparation de l'acrylonitrile ($CH_2=CH-CN$) : Il s'agit d'une réaction spécifique du propène, en présence d'ammoniac et de dioxygène, l'acrylonitrile est polymérisable (textiles synthétiques).

Récapitulant : voici quelques réactions permettant la fabrication d'une grande variété de substances, mieux adaptées, plus performantes et moins chères que les substances naturelles.

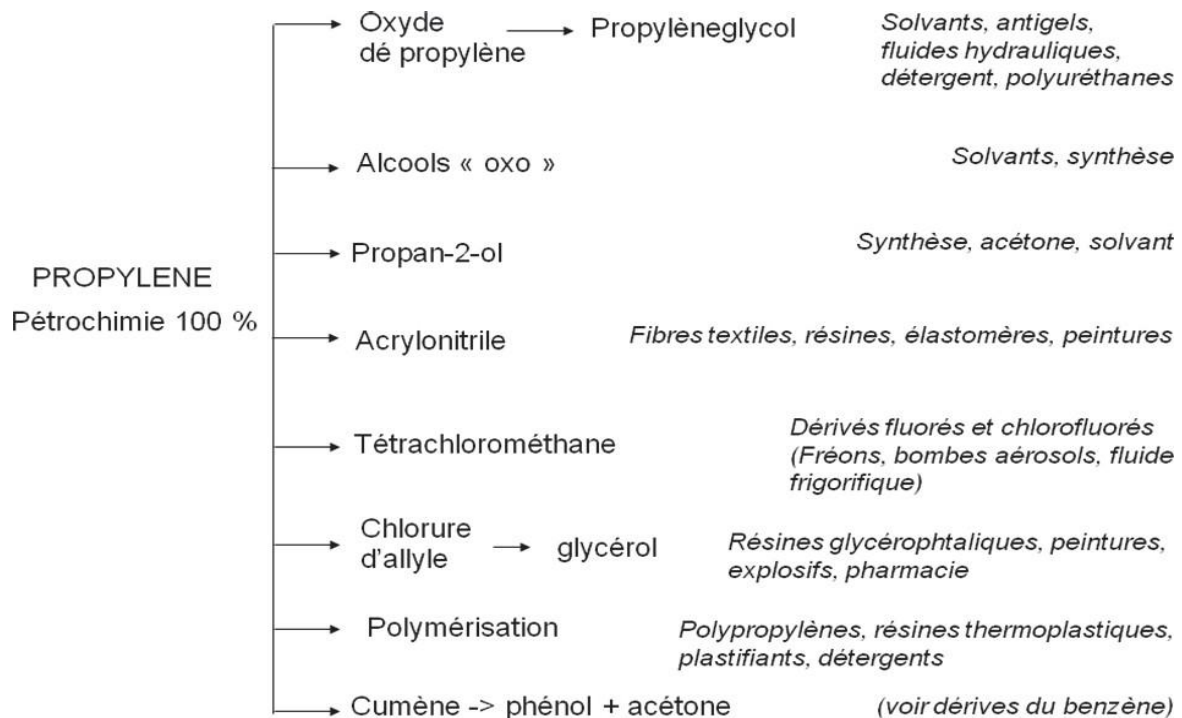


V.3. Dérivés du propène

Une des principales sources pour le propène est la production d'éthylène où le propène constitue un sous-produit. La fraction C₃ issue de la production d'éthylène est isolée et subit une hydrogénation catalysée par du palladium pour éliminer le propyne et le propadiène.

Une autre source est le craquage dans les raffineries où la fraction C₃-C₄ est isolée via une colonne de distillation qui récupère la fraction C₂ suivie d'un lavage à l'aide d'essence pour éliminer la fraction C₅ et autres composés plus lourds. Une dernière opération, la rectification, sépare le propène du propane. Le propène peut être également synthétisé comme produit principal via la déshydrogénation du propane à l'aide d'un catalyseur en platine ou en chrome avec un rendement supérieur à 90%.

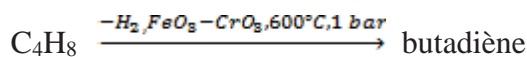
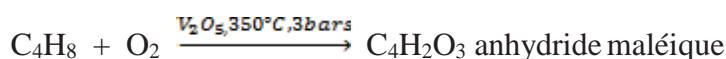
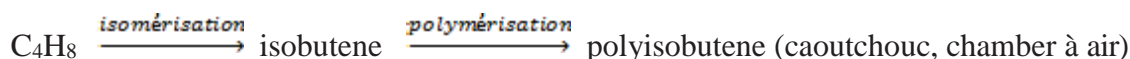
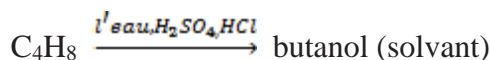
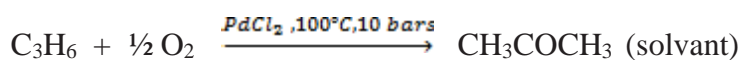
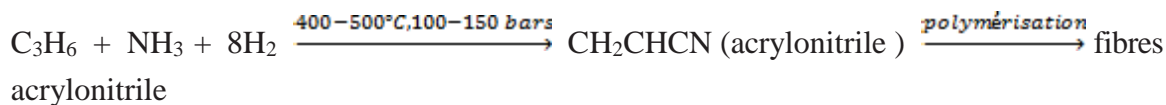
Le propène est une des plus importantes matières premières dans l'industrie chimique et sert à la fabrication de nombreux produits chimiques : acroléine, acrylonitrile, acide acrylique et cumène.



Utilisations. Pneumatiques: certains grades dits « solution », issus d'une polymérisation anionique effectuée en solution dans le cyclohexane, offrent une faible résistance au roulement (pneus « verts », pour une faible consommation d'énergie), produit de coupage pour les caoutchoucs naturels, tubes, chewing-gum, automobile, enduction des toiles (moquette).

Récapitulant : ci-après quelques réactions de synthèse ou transformation permettant d'obtenir

de nouvelles espèces chimiques à partir du propène.



V.4. Hydrocarbures benzéniques

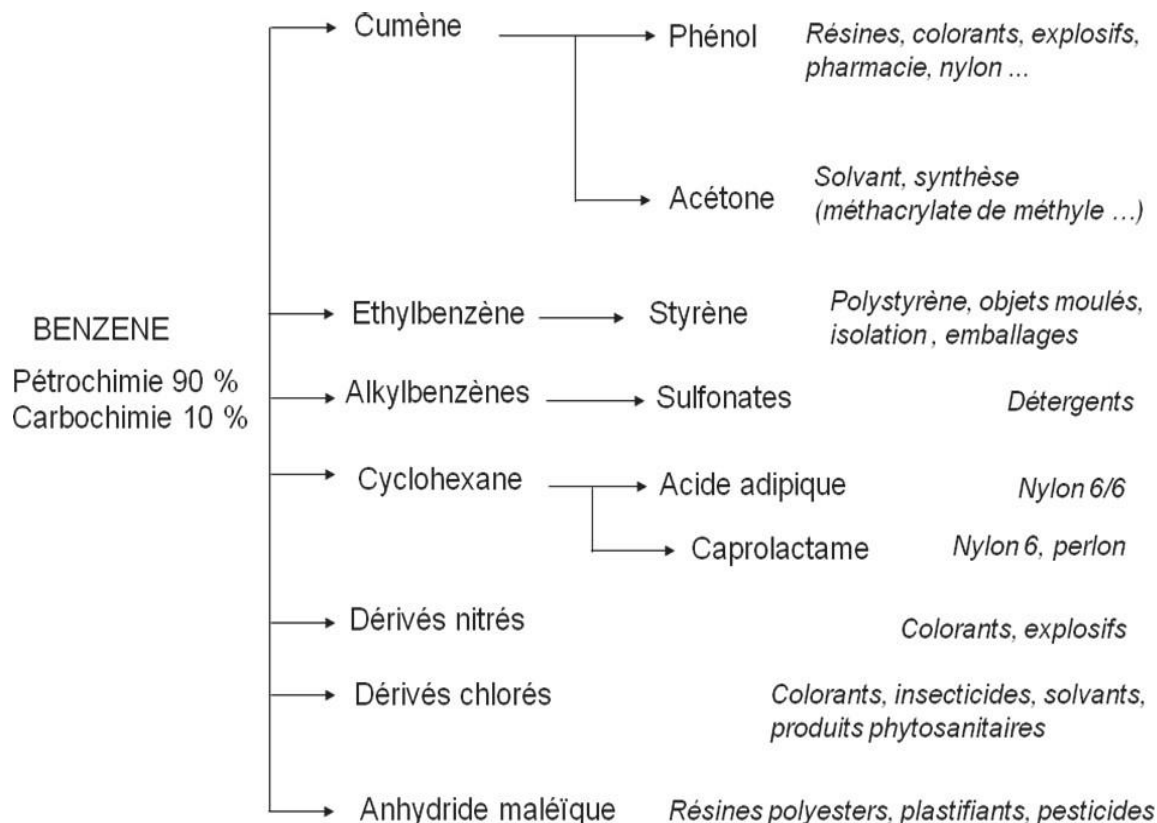
Par le nombre des réactions qui lui sont appliquées, et l'importance de certains intermédiaires ainsi obtenus, le benzène est le plus important des hydrocarbures benzéniques utilisés comme matières de base; cependant, le toluène et les xylènes ont quelques emplois spécifiques importants également. Les principales réactions mises en œuvre, énumérées ci-après, découlent directement des caractères chimiques du cycle benzénique, où certaines applications sont évoquées.

L'alkylation du benzène, par condensation avec des alcènes (réaction du type Friedel-Crafts), se pratique avec :

- ✓ l'éthylène, pour donner l'éthylbenzène dont la déshydrogénation fournit le styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$, polymérisable.
- ✓ le propène, en vue d'obtenir le cumène (ou isopropylbenzène), intermédiaire de la préparation simultanée de deux dérivés très importants: le *phénol* et l'*acétone*.

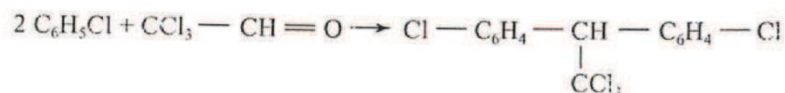
- ✓ L'oxydation des hydrocarbures benzéniques livre divers acides, notamment des diacides utilisés dans des réactions de polycondensation, acide maléique à partir du benzène, acide orthophtalique à partir de l'ortho-xylène ou du naphthalène, acide téréphtalique à partir du para-xylène.

La nitration du benzène ou du toluène donne des dérivés mononitrés, dont la réduction fournit les amines correspondantes, matières premières dans la chimie des colorants ; par ailleurs, les dérivés trinitrés sont des explosifs, comme le trinitrotoluène (T.N.T.).



Remarque : le phénol est utilisé dans des fabrications très diverses: hauts polymères (résines phénol-formaldéhyde), colorants (par réaction avec les sels de diazonium), insecticides, fongicides, explosifs (acide picrique, nylon, médicaments, etc.). L'acétone est un solvant et un intermédiaire dans des synthèses diverses. Des alcènes de masse moléculaire moyenne, en vue de la sulfonation ultérieure des alkybenzènes obtenus (par exemple le dodécylbenzène $C_6H_5-C_{12}H_{25}$), pour l'obtention de détergents de synthèse.

La chloration du benzène fournit soit des dérivés d'addition comme l'hexachlorocyclohexane utilisé comme insecticide, soit des dérivés de substitution, comme le monochlorobenzène qui intervient avec le chloral $\text{CCl}_3\text{-CH=O}$ dans la fabrication du D.D.T. (Dichloro-Diphényl-Trichloréthane) :



l'hydrogénation du benzène est une voie d'accès au cyclohexane, dont l'oxydation en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone permet d'atteindre soit l'acide adipique, soit le caprolactame, intermédiaires dans la fabrication du nylon 6/6 et du nylon 6.

Remarque : 6/6 signifie « formé à partir de deux réactifs comportant chacun six carbones ». 6 signifie « formé à partir d'un seul réactif comportant six carbones ». Le nylon 6-6 est un polymère linéaire thermoplastique et semi-cristallin.

Récapitulatif : détails sur les réactions de synthèse permettant d'obtenir certains produits à partir du benzène.

