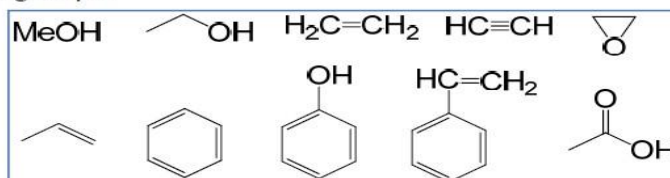


## Sources de matières premières

- Au sein de l'industrie chimique, on distingue deux domaines

a) La chimie lourde (*bulk chemicals*):

Production de matières premières **de base**, « *building blocks* » de l'industrie chimique organique.



b) La chimie fine (*fine chemicals*):

Production de molécules plus **élaborées** (dérivés halogénés, aldéhydes, cétones, amines, composés polyfonctionnels, drogues) utilisées soit **comme telles** ou soit comme **intermédiaires de synthèse** pour la formulation et la fabrication de produits finis livrés aux utilisateurs par la *parachimie* et la *pharmacie*

•**Parachimie:**

Producteurs de savons, détergents, lessives, peintures, vernis, encres, produits d'entretien divers, parfums, cosmétiques, produits de beauté, liants, colles, adhésifs, produits phytosanitaires, surfaces sensibles pour la photographie, explosifs, colorants, etc.

•**Pharmacie:**

Producteurs de substances pharmaceutiques pour l'homme et les animaux (chimie médicinale, chimie biomédicale, etc.)

### 27.1.2 La chimie de base

Dans laquelle on distingue encore deux domaines :

**a)** La chimie lourde

Elle produit des matières premières de base, molécules simples telles que l'éthylène ou le propène, le benzène, le méthanol, l'éthanol, le phénol, l'acide acétique, le styrène, l'oxyde d'éthylène, etc. Ces matières de base sont produites en quantités très importantes (par exemple, pour l'éthylène, 3,4 millions de tonnes par an en France), dans des installations fonctionnant en continu qui représentent des investissements extrêmement coûteux (un « vapocraqueur » coûte au minimum 0,6 milliards d'euros).

**b)** La chimie fine

Elle produit des molécules plus élaborées (dérivés halogénés, aldéhydes ou cétones, amines, composés polyfonctionnels...) utilisées, soit *comme telles soit comme intermédiaires de synthèses, dans la formulation et la fabrication* des produits finis livrés ensuite aux divers utilisateurs par la parachimie et la pharmacie (cf. ci-après). Des dizaines de milliers de composés organiques les plus divers sont produits à ce niveau, en quantités très variables mais rarement très élevées (en général de 1 t/an à quelques dizaines de milliers de t/an).

La production des engrais et des matières plastiques est rattachée également à la chimie de base.

- La **parachimie** qui élabore les « produits finis » fournis aux utilisateurs, tels que : savons, détergents et lessives ; peintures vernis et encres ; produits d'entretien divers ; parfums, cosmétiques et produits de beauté ; liants, colles et adhésifs ; produits phytosanitaires (protection des végétaux) ; surfaces sensibles pour la photographie ; explosifs ; colorants ; etc.
- La **pharmacie** pour l'homme et pour les animaux.

## 27.2 LES GRANDES SOURCES DE MATIÈRES PREMIÈRES

Parmi les trois principales sources de matières premières pour l'industrie chimique organique : houille, pétrole et biomasse végétale, cette dernière a pour principal intérêt de fournir des composés déjà relativement complexes (exemple : le furfural, et surtout la cellulose, ainsi que d'autres glucides, dont la synthèse ne serait pas possible. Mais les matières de base simples les plus fondamentales sont fournies par les deux premières.

### 27.2.1 La houille et la carbochimie

La houille provient de la fossilisation des végétaux essentiellement à l'ère primaire (ou carbonifère, – 360 millions d'années), sous l'action de bactéries d'une part, de la température et de la pression du sous-sol d'autre part.

Elle est loin d'être formée uniquement de carbone ; 10 à 40 % de sa masse sont constitués de produits organiques, plus ou moins volatils, dont la nature et les proportions dépendent de l'origine et de « l'âge » de la houille.

La *distillation de la houille*, effectuée par un chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500 °C et 1 100 °C suivant les cas, fournit (pour une tonne de houille) :

- du *gaz* (100 à 400 m<sup>3</sup>), formé principalement de dihydrogène (50 %), de méthane (30 %), d'éthylène, d'oxyde et de dioxyde de carbone, et d'ammoniac. Après avoir retiré l'éthylène, par hydratation en alcool éthylique en présence d'acide sulfurique, et l'ammoniac, par transformation en sulfate d'ammonium (engrais), le mélange gazeux résiduel est généralement utilisé comme combustible (gaz de ville, gaz d'éclairage).
- du *benzol* (7 à 10 kg) que l'on peut fractionner par distillation en *benzène*, *toluène* et *xylènes* ;
- du *goudron* (30 à 100 kg), dont la composition est fonction de la température à laquelle a été portée la houille, mais dans lequel on trouve toujours de très nombreux constituants (on en a recensé plus de cent). Par des extractions chimiques et des distillations, on en retire principalement :
  - des *hydrocarbures benzéniques* : benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène, etc.
  - des *phénols* : phénol ordinaire, crésols, etc.
  - des *composés azotés basiques* : amines, hétérocycles.
- du *coke* (650 à 800 kg) formé de carbone et de composés minéraux.



La houille Combustible fossile minéral solide noir d'origine végétale, riche en carbone (80- 90 % de carbone) (roche carbonée sédimentaire).

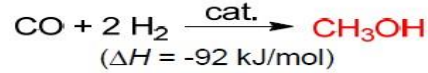


l'anthracite est une roche sédimentaire d'origine organique. C'est une variété grise, noirâtre et brillante de charbon extraite des mines.).



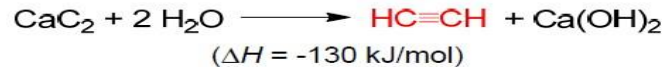
- Le coke est utilisé principalement dans la métallurgie du fer, mais il présente également de l'intérêt pour la **synthèse organique**.
- Par action de la vapeur d'eau à 1 000 °C, on obtient le « **gaz de synthèse** » mélange de H<sub>2</sub> et de CO.

- Synthèse du méthanol à partir du **gaz de synthèse**:

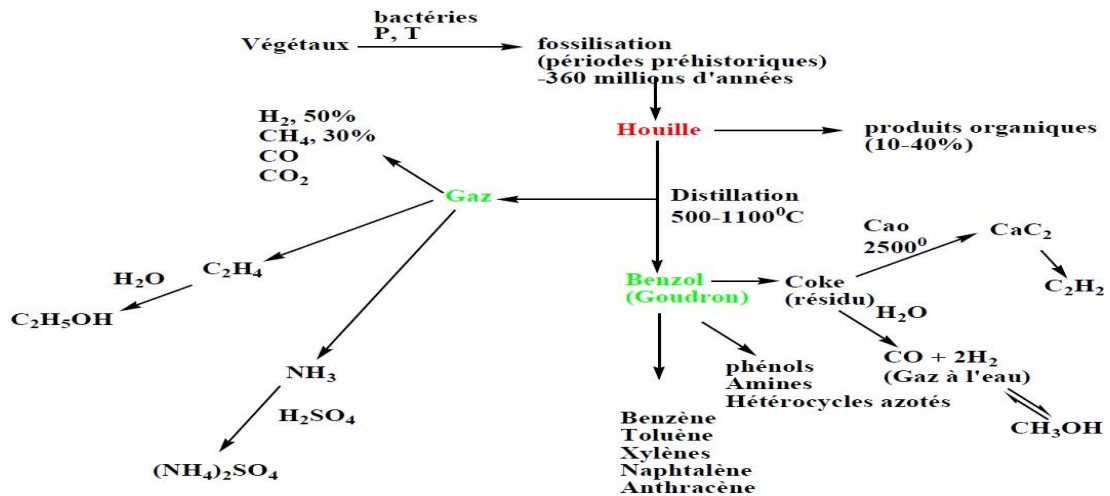


coke

- Mélange du coke avec la chaux (CaO) à 2 500 °C donne du **CaC<sub>2</sub>**, composé impliqué dans la préparation de l'**acétylène**:



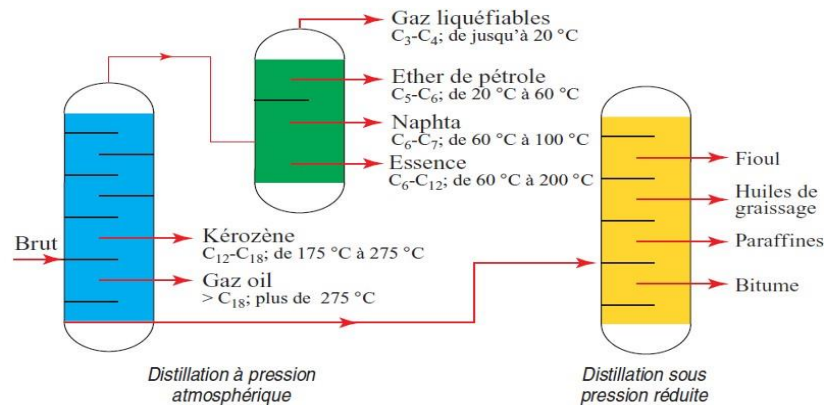
• **Origine et principaux produits issus de la houille**



**La distillation atmosphérique est un procédé de distillation qui consiste à séparer les unes des autres les fractions d'hydrocarbures contenues dans le pétrole brut.** C'est la première étape du raffinage du pétrole. Son fonctionnement est fondé sur la différence des constantes physiques (températures d'ébullition, etc. par exemple) de chacun des produits purs contenus dans le pétrole.

■ **Distillation**

Le pétrole brut qui parvient dans une raffinerie subit en premier lieu une série de distillations destinées à la *fractionner* en un certain nombre de « coupes » correspondant à l'ensemble des constituants dont les points d'ébullition sont compris entre deux valeurs déterminées.



### ► Craquage (« Craking »)

Les proportions dans lesquelles sont obtenues ces diverses catégories de produits, variables selon l'origine du pétrole, ne correspondent en général pas aux demandes de la consommation. En particulier, on dispose habituellement d'un excédent de

fractions lourdes, alors que les fractions légères (essence) ne sont pas assez abondantes. Sous le nom de craquage, on fait subir à ces fractions lourdes (gas-oil) des traitements conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une quantité supplémentaire de carburant léger ; ce résultat peut être obtenu par l'action de la chaleur ou par l'action conjuguée de la chaleur et d'un catalyseur (« craquage catalytique »).

### ► Reformage (« Reforming »)

Les moteurs modernes exigent des carburants de haute qualité (valeur élevée de l'indice d'octane), et les essences obtenues au cours des opérations précédentes ne répondent pas toujours aux spécifications exigées. Le reformage a pour objet d'améliorer leur qualité en provoquant, sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, des isomérisations des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

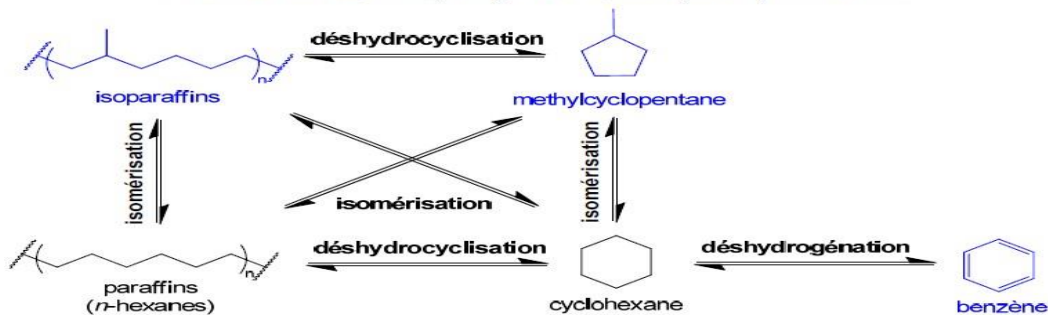
### ► Vapocraquage (« Steam-cracking »)

L'opération du vapocraquage ne concerne plus le domaine des carburants, mais vise à produire des alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindre quantité, des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes), pour des fabrications ultérieures. Ces types de molécules ne sont en effet produits qu'en faible quantité au cours du craquage catalytique.

## - Catalytic Reforming -

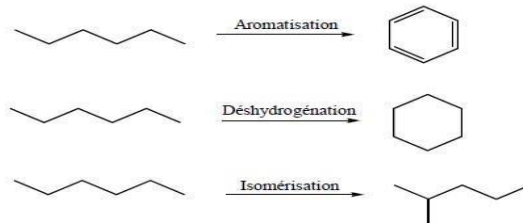
- 3 réactions principales:

« isomérisation, déshydrogénation, déshydrocyclisation »



### 7.1.2. Reformage

L'objectif est d'augmenter l'indice d'octane des essences. Le reformage accomplit principalement trois types de réactions :



-Reformage thermique :  $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $P=40-50$  bars, il y a formation d'aromatiques, les hydrocarbures paraffiniques s'isomérisent.

- Reformage catalytique : une des réactions essentielles du reformage catalytique est la déshydrogénation des naphènes en aromatique, en utilisant le platine comme catalyseur.



## b) Le gaz naturel

La production mondiale en 2006 a été de 2 865 milliards de m<sup>3</sup> ; la France, pour sa part, en a produit la même année, 1,14 milliards et en a importé 48,6 milliards (provenance : Algérie 15 %, Russie 19 %, Norvège 29 %, Pays-Bas 19 %, autres 18 %).

Le gaz des gisements naturels (par exemple celui de Lacq, en France) contient principalement du méthane accompagné d'éthane (3 %), de propane et de butane (2 %), de gaz carbonique (10 %) et de sulfure d'hydrogène (15 %).

Le méthane, outre ses applications directes comme combustible (*pouvoir calorifique* 37 500 kJ/m<sup>3</sup>) peut servir à la production d'acétylène et de dérivés halogénés divers ; il peut encore, par réaction avec la vapeur d'eau, donner des mélanges CO/H<sub>2</sub> utilisables pour la synthèse du méthanol, ensuite oxydé en méthanal, ou pour celle d'aldéhydes divers (oxo-synthèse).

L'éthane peut être déshydrogéné en éthylène, et le sulfure d'hydrogène est une source de soufre pour l'industrie de l'acide sulfurique.

### - 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<sub>4</sub>** (majoritairement); **CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>** (3%)  
**CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>** et **CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>** (2%)  
**CO<sub>2</sub>** (10%); **H<sub>2</sub>S** (15%)



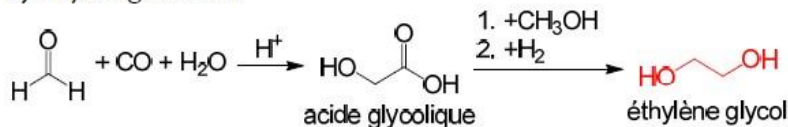
- Le **méthane** est, en théorie, le combustible organique le moins polluant:



- Pouvoir calorifique = 37 500 kJ/m<sup>3</sup>
- Sert à la production d'acétylène, de dérivés halogénés, gaz de synthèse (CO/H<sub>2</sub>), méthanol, aldéhyde.
- **Ethane** peut être déshydrogéné en éthylène et **H<sub>2</sub>S** transformé en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- **Formaldéhyde** utilisé comme :
  - **Désinfectant et conservateur** (solutions aqueuses Formalin®, Formol®)
  - Résines à base d'urée (32%), de phénols (11%) et de mélamine (4%)
  - Synthèse industrielle du butynediol, isoprène, acide acrylique, etc.

- Aux USA, le HCHO est utilisé pour la **production d'éthylène glycol** selon le procédé mis au point par Du Pont:

- 1) Hydroxycarbonylation à 200-250 °C, 300-700 bar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2) Estérification avec CH<sub>3</sub>OH
- 3) Hydrogénation



Eleuthère Irénée du Pont

- Les dernières étapes du procédé ont été arrêtées en 1960.

- Diméthylformamide (DMF) : solvant aprotique idéal en synthèse
- Un des rares solvants pour la préparation du polyacrylonitrile
- **Obtention par l'ammonolyse du formiate de méthyle:**

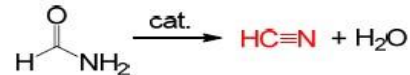


- **Obtention directe à partir de CO:**  $\text{CO} + \text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{NaOMe}} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

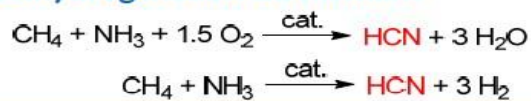
### ❖ Acide Cyanhydrique (HCN)

- Important motif de synthèse en chimie organique
- Méthodes de production (2)

#### 1) Déshydratation du formamide



#### 2) Oxydation ou déshydrogénation du méthane



- Chlorure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) peut être préparé avec le méthanol:



- Chlorométhanes sont utilisés comme solvants en chimie organique; ils sont sécuritaires en vertu de leur non-inflammabilité
- Préparation des CFC...

### ❖ Chlorofluorométhanés (CFC)

- Obtenus par substitution nucléophile, réaction catalytique ( $\text{SbF}_5$ ) en phase gazeuse ou liquide à 100-150 C, 2-5 bar:

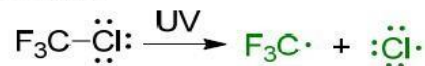


- Procédé Montedison exploité en Italie (1969), 1 étape à partir du  $\text{CH}_4$ :



- Les CFC sont utilisés comme réfrigérants et propulseurs dans les aérosols (non-combustibles, non-toxiques, attaque l'ozone!)
- Les CFC forment des radicaux en présence de rayons UV qui détruisent l'ozone atmosphérique

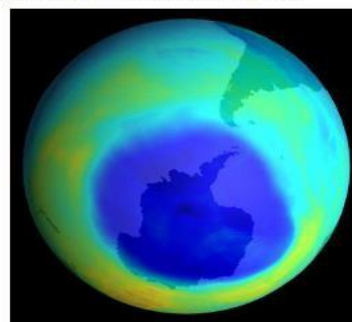
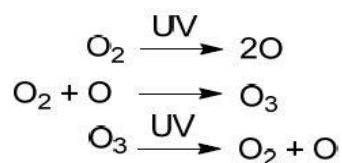
#### Etape d'amorçage



#### Etape de propagation

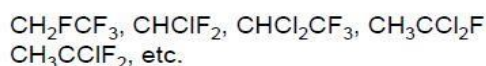


#### Interconversion de l'ozone en oxygène



concentrations d'O<sub>3</sub> en Antarctique en 1996

- Substituts des CFC:

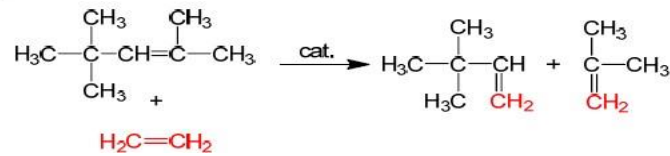


## 2.2. Métathèse des Oléfines

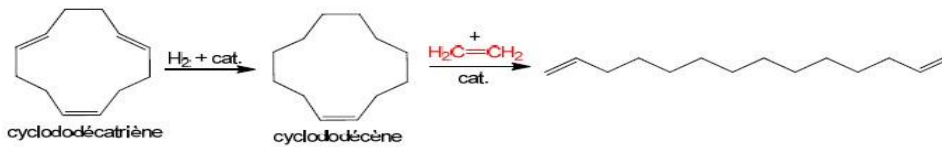
- Echange réversible des groupements alkylidènes entre deux oléfines catalysé par un métal de transition.
- Exemple le plus simple:



- Industriellement, la réaction de métathèse permet d'accroître la flexibilité des procédés de synthèse des oléfines.
- **Procédé Phillips:** fabrication du néohexène par action de l'éthylène sur le diisobutène



- **Procédé Shell:** synthèse des  $\alpha,\omega$ -diènes par réaction de l'éthylène sur les cyclooléfines

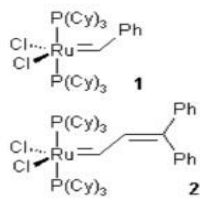


- **Catalyseurs** utilisés pour la métathèse:

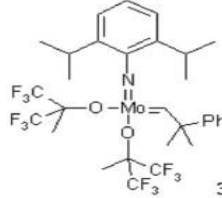


Robert Grubbs  
(prix Nobel 2005)

**Grubbs**

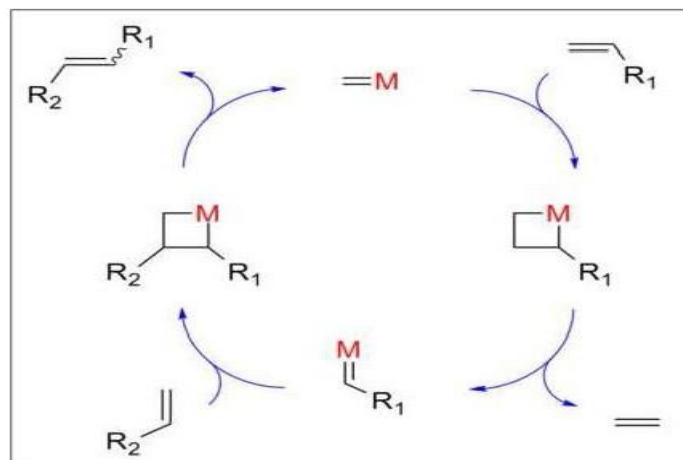


**Schrock**



Richard Schrock  
(prix Nobel 2005)

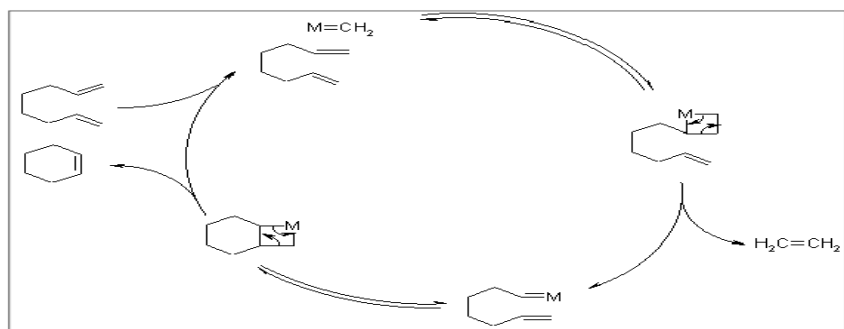
- Mécanisme de la « métathèse des alcènes »



CYCLE CATALYTIQUE



- Mécanisme de la « ring-closing metathesis » des alcènes



CYCLE CATALYTIQUE

### 2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) est produit selon 2 procédés majeurs dans l'industrie:

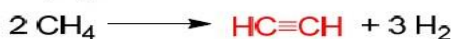
- 1) Production à partir du carbure de calcium



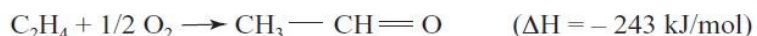
\* Le  $\text{CaC}_2$  est produit par la réaction entre la chaux vive ( $\text{CaO}$ ) et le coke à 2200-2300 °C

- 2) Production par thermolyse du gaz naturel, du naphta et/ou du pétrole

Ex.: Procédé BASF de craquage du méthane



#### ➤ Préparation de l'acétaldéhyde :



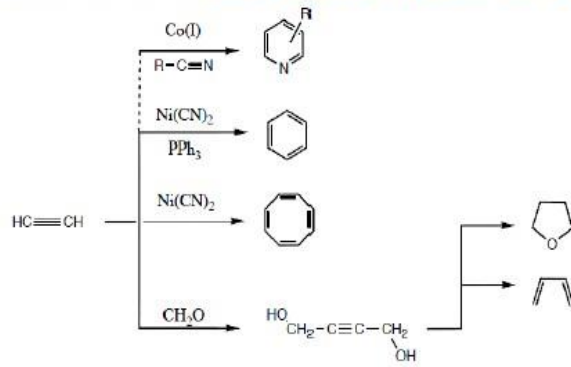
Le procédé est globalement exothermique, alors que la fabrication de l'acétylène, première étape de l'ancien procédé, est fortement endothermique donc coûteuse en énergie.

#### ➤ Préparation de l'acrylonitrile :

$\text{CH}_2=\text{CH—C}\equiv\text{N}$ . Il s'agit d'une réaction spécifique du propène, en présence d'ammoniac et de dioxygène ; l'acrylonitrile est polymérisable (textiles synthétiques).

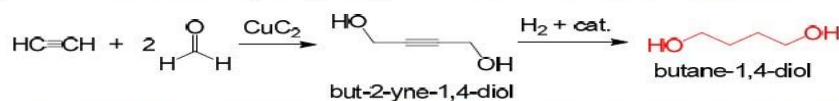


- L'acétylène est utilisé comme « **building block** » par l'industrie chimique pour produire: chlorure de vinyle, butane-1,4-diol, acétate de vinyle, etc.
- Toutefois, en raison de son potentiel explosif, « **l'arbre produit de l'acétylène a été remplacé par l'arbre produit des oléfines** »
- Les **oléfines** sont: i) moins chères; ii) produites en grandes quantités; iii) transportables par canalisations; iv) plus sûres; v) moins réactives
- La « **Chimie Reppe** »: **Tout produire à partir de HC≡CH !!!**

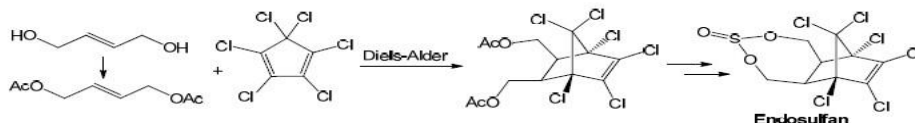


Walter Julius Reppe

- L'acétylène est encore un substrat rentable pour la **synthèse du butane-1,4-diol**
- L'intermédiaire but-2-yne-1,4-diol est obtenu par traitement avec HCHO
- Le produit est ensuite hydrogéné pour conduire au **butane-1,4-diol**

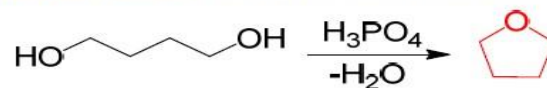


- Sous des conditions précises, l'hydrogénation peut s'arrêter au stade du **but-2-ène-1,4-diol**, composé trifonctionnel très intéressant pour l'industrie
- Le but-2-ène-1,4-diol est précurseur de l'insecticide Endosulfan



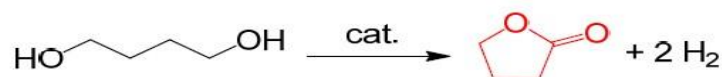
- Autres utilisations potentielles du **butane-1,4-diol**:

1) Synthèse du **tétrahydrofurane (THF)** par déshydratation



- THF est employé dans les polymères (70%) et comme solvant (25%)

2) Synthèse de la **γ-butyrolactone** par déshydrogénation cyclisante



- Cat. = K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou KMnO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq.), etc.
- Cette molécule est utilisée comme solvant, intermédiaire pour les herbicides et dans l'industrie pharmaceutique

- La  $\gamma$ -butyrolactone est un précurseur de la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), un autre solvant important industriellement:

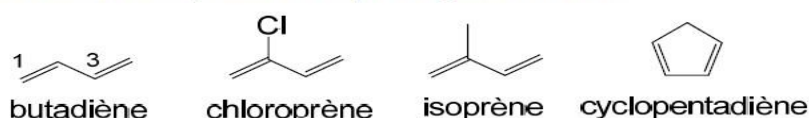


- La NMP sert à l'extraction de l'acétylène et du butadiène, comme solvant dans la fabrication du sulfure de polyphénylène et comme substitut des chlorofluorocarbones.
- Malgré l'intérêt d'utiliser un composé inorganique comme molécule de base ( $\text{CaC}_2$ ), la technologie de l'acétylène a été progressivement remplacée par l'éthylène et/ou les produits en  $\text{C}_1$  en raison de sa grande dangerosité:

- explosif sous pression <5 atm -
- sels explosifs avec les métaux lourds -

## 2.4. 1,3-Diènes

- Diènes conjugués aux positions 1 et 3 ont une réelle importance en industrie
- Réactivité nettement supérieure à leurs homologues non-conjugués
- Dans l'industrie les 1,3-diènes les plus importants sont:

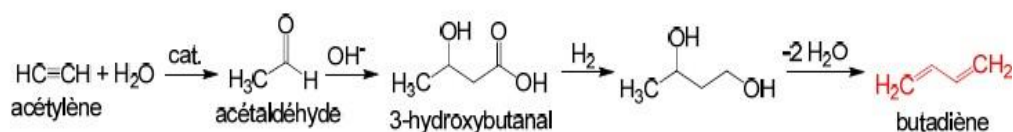


### ❖ Butadiène

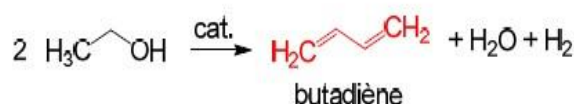
- Le plus important des diènes  $\text{C}_4/\text{C}_5$  au plan industriel
- Utilisation comme monomère et co-monomère pour les élastomères, thermoplastiques et dispersions, couplé à très bonne disponibilité

### Synthèses classiques du butadiène

- Procédé en 4 étapes de l'ex-Allemagne de l'Est, i) hydratation de l'acétylène; ii) aldolisation; iii) réduction; iv) déshydratation

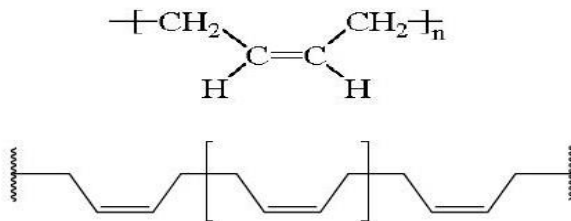


- Procédé Lebedew (ex-URSS, Pologne, Brésil), déshydratation et dimérisation de l'éthanol ( $370\text{-}390\text{ }^\circ\text{C}$ , cat. =  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$ )



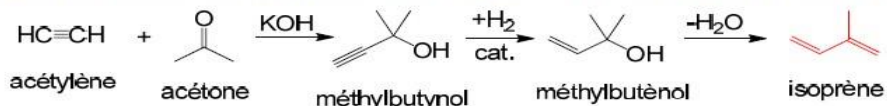
- Aujourd'hui, le butadiène est obtenu principalement par coupe  $\text{C}_4$  de craquage du naphta et distillation (opération rentable)

- **Utilisations principales du butadiène:** polybutadiène ou co-polymère qui sont des « **caoutchoucs synthétiques** » de grande qualité
- En fonction de leurs structures, divers types de caoutchouc peuvent être obtenus avec pour propriétés: *élasticité, résistance à l'abrasion, à l'usure, au froid, à la chaleur, stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du vieillissement, des solvants*



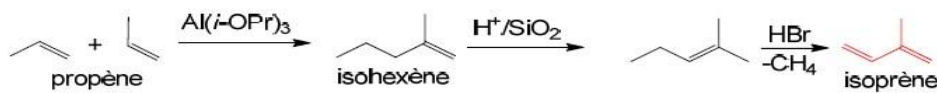
#### • Voies de synthèse de l'isoprène

- 1) Addition d'acétone à l'acétylène suivie d'une hydrogénation et déshydratation



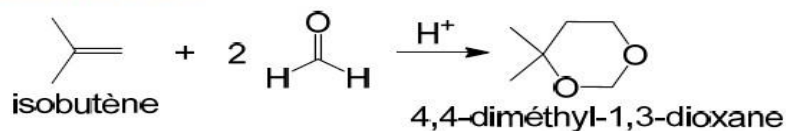
- Fonctionné en Italie jusqu'en 1982

- 2) Dimérisation du propène en isohexène puis déméthanation

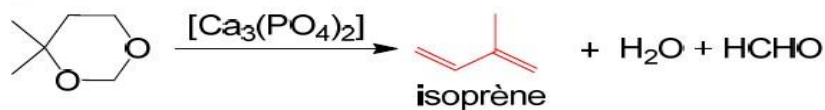


- 3) Double addition de HCHO à l'isobutène puis déshydratation et élimination

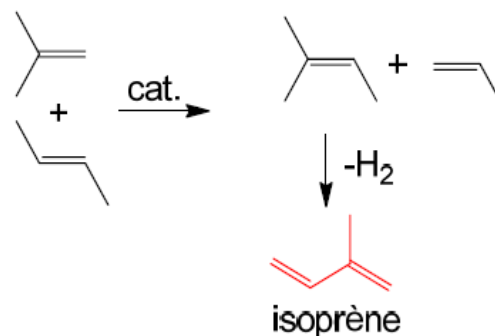
#### a) « Réaction de Prins »



#### b) Décomposition du dioxane



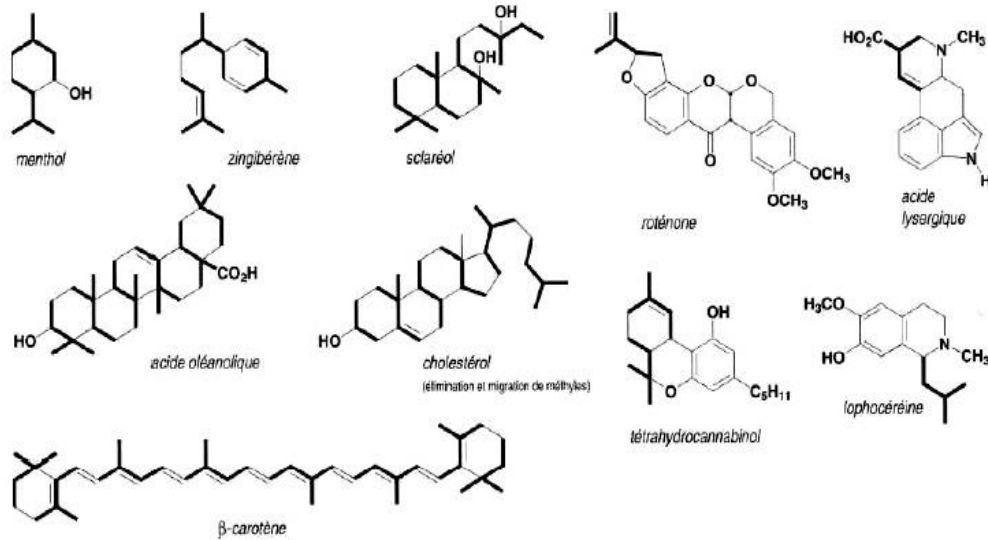
- 4) Métathèse de l'isobutène et du but-2-ène





## Les Unités Isoprènes Naturelles

- Monomère essentiel chez les organismes vivants pour la biosynthèse des terpènes (mono-, di-, sesqui-, tri-, tétraterpènes)

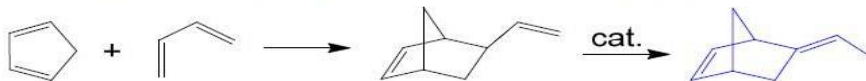


### ❖ Cyclopentadiène

- Un autre 1,3-diène d'intérêt industriel obtenu du goudron de houille ou de la coupe en C<sub>5</sub> du naphta
- La coupe en C<sub>5</sub> s'effectue entre 140-150 °C sous pression élevée entraînant la dimérisation du cyclopentadiène par une réaction de Diels-Alder
- L'obtention du monomère se fait par décomposition thermique à 300 °C (rendement 80-85%)
- Transporté et stocké sous forme dimérique:



- Le cyclopentadiène est utilisé dans la fabrication des résines et de polymères
- Mis en œuvre dans des cycloadditions [4 + 2] de Diels-Alder
- Exemple: Synthèse du 5-éthylidènenorbornène (2 étapes)



Otto Paul Hermann Diels  
(Prix Nobel de Chimie en 1950)

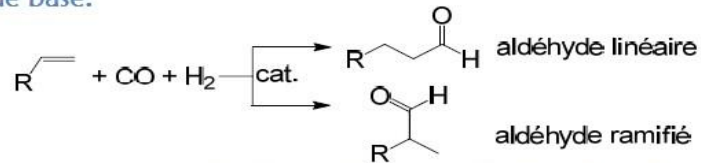


Kurt Alder  
(Prix Nobel de Chimie en 1950)

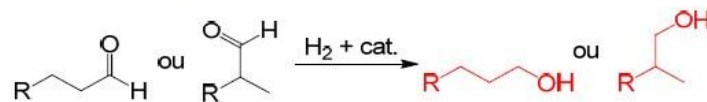
## ❖ Hydroformylation

- Procédé industriel de fabrication des aldéhydes à partir d'oléfines, de monoxyde de carbone et d'hydrogène

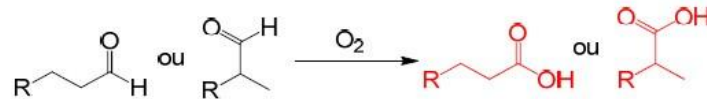
Mécanisme de base:



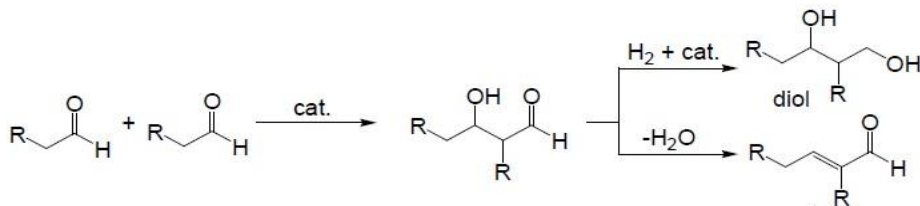
- Excepté le propanal, tous les alcènes donnent des isomères de position
- Différents types de catalyseurs sont utilisés à base de Co, Rh ou Ru.
- Leur réactivité et sélectivité sont liées à la nature de leurs ligands, amines ou phosphines
- Hydroformylation est couramment appelé « réaction oxo »
- Tous les aldéhydes et composés dérivés sont appelés « produits oxo »
- **Alcools « oxo »: hydrogénation catalytique des aldéhydes « oxo »** (catalyse au Ni ou au Cu)



- **Acides carboxyliques « oxo »: oxydation des aldéhydes « oxo » par l'air (O<sub>2</sub>)**

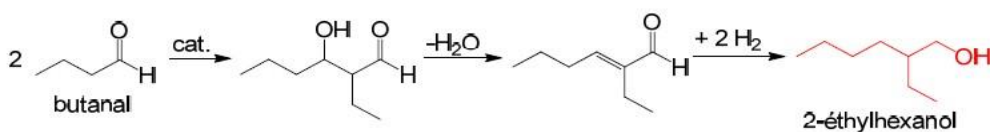


- Utilisation des R-CO<sub>2</sub>H « oxo »: solvants, plastifiants, synthèse de polymères
- **Aldolisation des aldéhydes « oxo »** (catalyse basique en phase liquide, *i.e.* NaOH ou résines échangeuses d'ions)



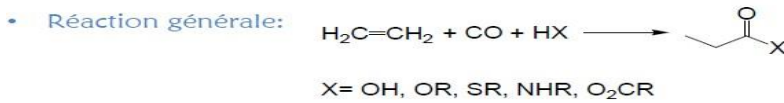
- Produits peuvent être hydrogénés et/ou déshydratés

Ex.: Synthèse du 2-éthylhexanol



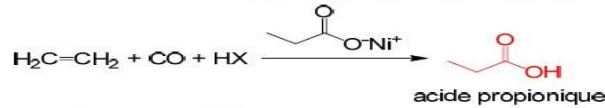
### ❖ Carbonylation de Reppe

- Réaction entre un alcène, le CO et des Nu: en présence de métaux carbonylés (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) conduit aux acides carboxyliques et leur dérivés



Walter Julius Reppe

- Application industrielle: **synthèse de l'acide propionique**

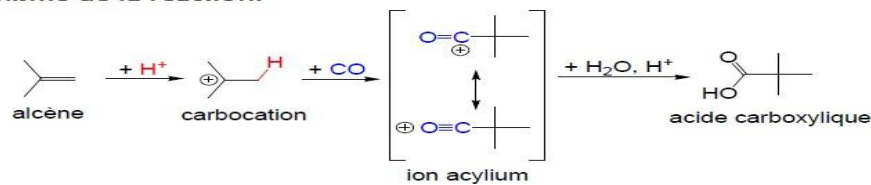


- Acide propionique utilisé comme conservateur alimentaire (sels), solvant ou plastifiant (esters), polymères, substrats pour herbicides

### ❖ Carbonylation de Koch

- Réaction de « Koch-Haaf »: **synthèse d'acides carboxyliques tertiaires à partir d'alcènes en catalyse acide** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou associés avec  $\text{BF}_3$  ou  $\text{SbF}_5$ )
- Formation d'un  $\text{C}^+$  = possibilité de réarrangement de Wagner-Meerwein

Mécanisme de la réaction:

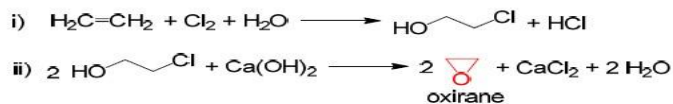


## 2.6. Produits d'oxydation de l'éthylène

### ❖ Oxyde d'éthylène (oxirane)

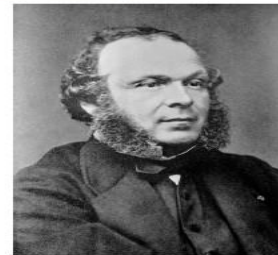
- Croissance fulgurante depuis sa découverte en 1859 par C. A. Wurtz
- Deux voies de synthèse de l'oxirane:

#### 1) Voie chlorhydrique (2 étapes)



- Causes de l'abandon de la route chlorhydrique:

- consommation élevée en chlore
- charge importante en sels
- présence de sous-produits



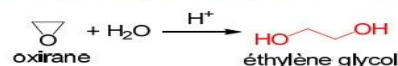
Charles-Aldoph Wurtz  
(chimiste alsacien)

### • Produits dérivés de l'oxyde d'éthylène

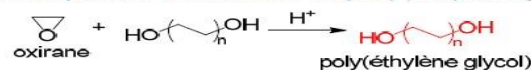
- Utilisation réduite en tant que tel: dilué avec  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  comme insecticide, pour la stérilisation ou inhibiteur de fermentation

### ❖ 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)

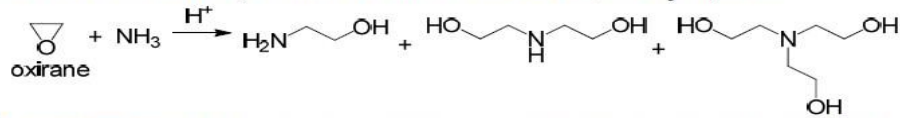




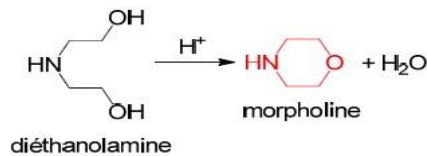


### ❖ Éthanolamines et produits dérivés

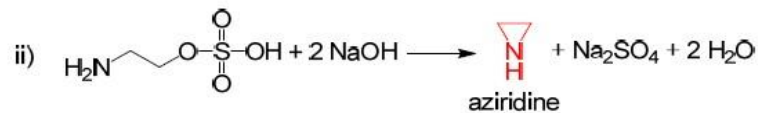
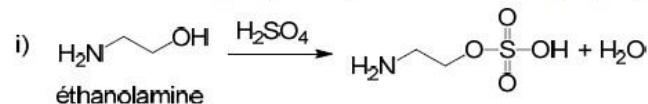
- Réaction exothermique de l'oxirane avec 20-30% NH<sub>3</sub> aqueux:



- Éthanolamines utilisés comme: détergents, émulsifiants, pour la purification des gaz, composants des savons, cosmétiques, réactif en synthèse
- Synthèse de la morpholine (solvant, adduit pour le caoutchouc)

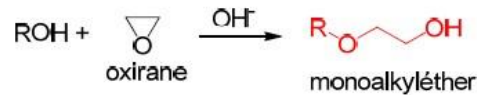


- Synthèse de l'aziridine (polymère, adduit dans le papier, synthèse)



### ❖ Éthers de l'éthylène glycol

- Condensation de l'oxirane avec des alcools: « Monoalkyléthers du glycol »

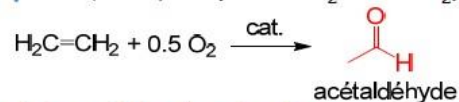


- Utilisé comme solvant de peintures, liquides de freins (viscosité), émulsifiants des huiles minérales et végétales, encres de stylos à billes, imprimerie

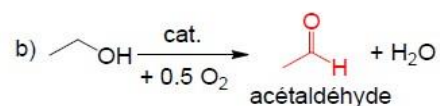
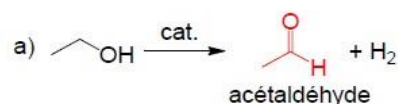
## 2.7. Acétaldéhyde et produits dérivés

- Procédés de fabrications de l'acétaldéhyde (3 méthodes)

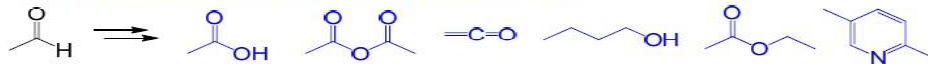
### 1) Oxydation de l'éthylène (catalysée par PdCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>)



### 2) Déshydrogénation (a) ou déshydrogénation oxydante (b) de l'éthanol



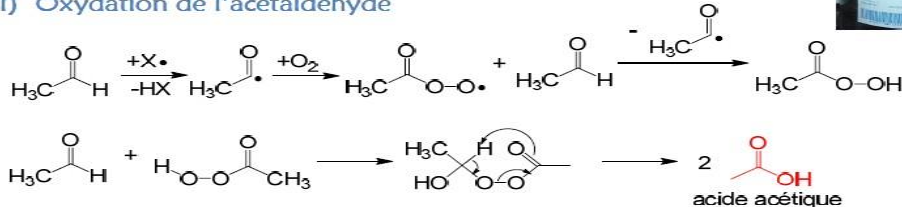
- Acétaldéhyde est un **précurseur important** de nombreux produits en chimie organique: *acide acétique, anhydride acétique, cétène, acétate d'éthyle, butanol, trichloroacétaldéhyde, pyridines, etc.*



### ❖ Acide acétique

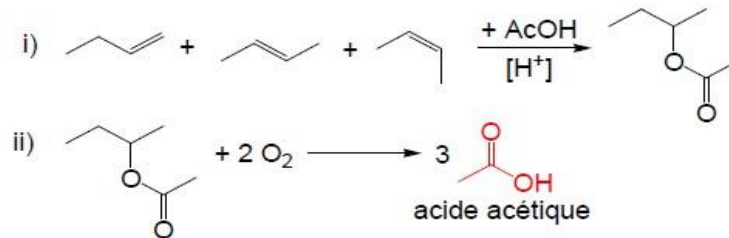
- Fabrication de AcOH par trois méthodes principales:

#### 1) Oxydation de l'acétaldéhyde



#### 2) Oxydation des alcanes et des alcènes

- Procédé Bayer (2 étapes):** i) addition de AcOH; ii) clivage oxydatif

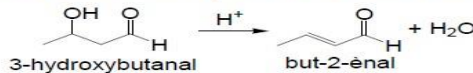


### ❖ Condensation aldolique de l'acétaldéhyde et dérivés

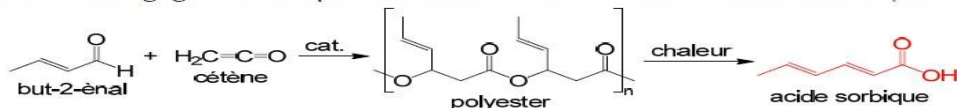
- Hydrogène acide en  $\alpha$  facilitant la **dimérisation**:



- 3-Hydroxybutanal utilisé dans la **synthèse du but-2-énal**



- But-2-énal gagne de l'importance dans la fabrication de l'**acide sorbique**



### ❖ Acétate d'éthyle (EtOAc)

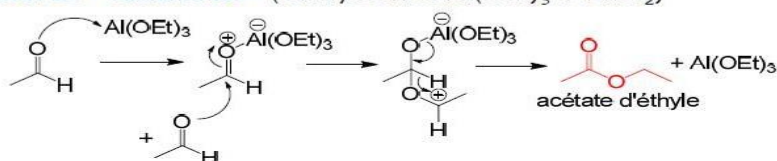
- EtOAc est fabriqué selon trois procédés selon les pays:

#### 1) Estérification de l'acide acétique par l'éthanol en catalyse acide



#### 2) Sous-produit de l'oxydation du butane

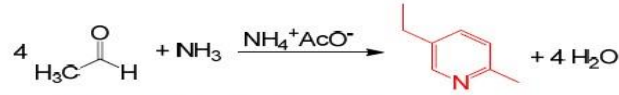
#### 3) Réaction de « Tishchenko » (catalyse avec $\text{Al}(\text{OEt})_3 + \text{ZnCl}_2$ )



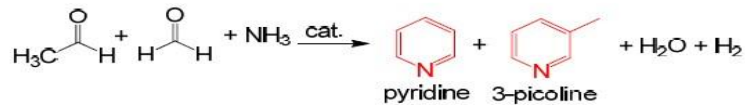


❖ **Pyridine et alkyropyridines**

- Majeure partie de la pyridine est extraite de goudrons de houille (0.1% p/p)
- Voies de synthèse développées, car demande du marché à la hausse
- Synthèse de la 2-méthyl-5-éthylpyridine

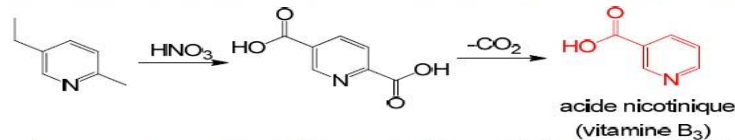


- Synthèse d'un mélange 3-picoline/pyridine

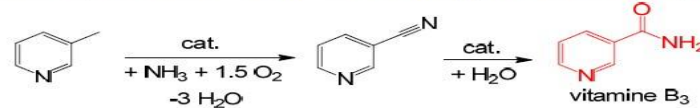


❖ **Pyridine et alkyropyridines**

- Principale utilisation de la 2-méthyl-5-éthylpyridine est pour la synthèse de l'acide pyridine-3-carboxylique, précurseur de la vitamine B<sub>3</sub>
- Vitamine B<sub>3</sub> est précurseur du NAD<sup>+</sup> et du NADP<sup>+</sup>, cofacteur d'oxydoréduction du métabolisme des glucides, lipides et protéines



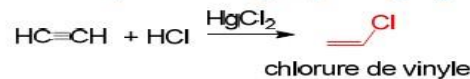
- Autre voie de synthèse de l'amide de l'acide pyridine-3-carboxylique



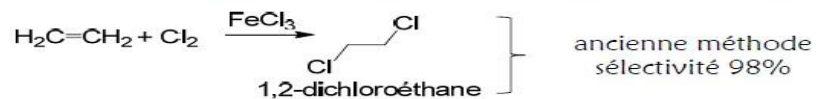
❖ **Chlorure de vinyle**

- Très forte production industrielle (fabrication des polymères)
- Préparé à partir de l'acétylène (1 voie) ou de l'éthylène (2 voies)

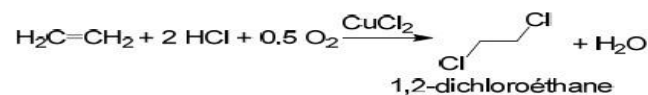
1) Synthèse à partir de l'acétylène catalysé par HgCl<sub>2</sub>



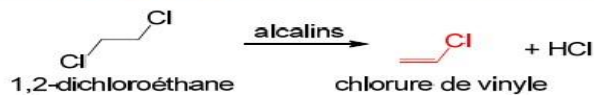
2) Addition de chlore à l'éthylène (catalyseurs = FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>)



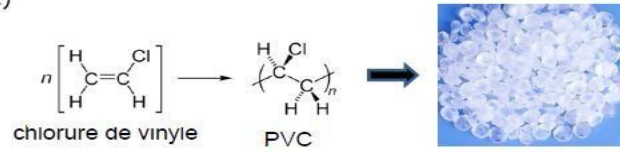
3) Oxychloration de l'éthylène (catalyseur = CuCl<sub>2</sub>)



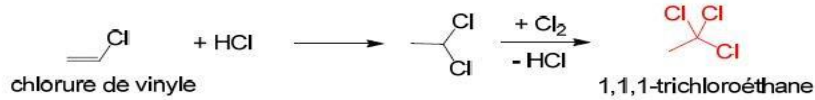
- Déshydrochloration du 1,2-DCE conduit au chlorure de vinyle



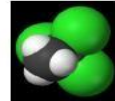
- Chlorure de vinyle (CVM) utilise principalement comme monomère (95%) pour la **production de PVC** (bâtiment, secteurs électriques, automobiles, emballage)



- Synthèse du 1,1,1-trichloroéthane



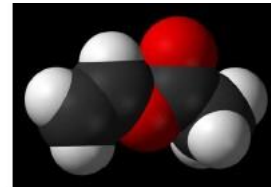
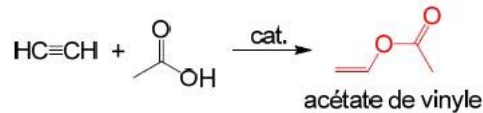
- Utilisé comme **agent de nettoyage à froid** des métaux et textiles



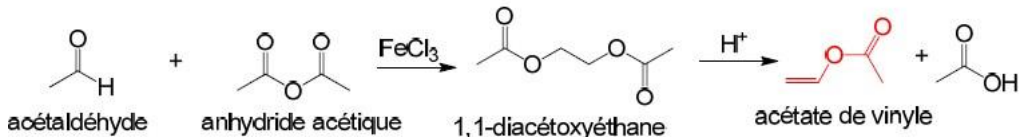
### ❖ Acétate de vinyle (AVM)

- Synthèse de l'AVM selon trois procédés industriels:

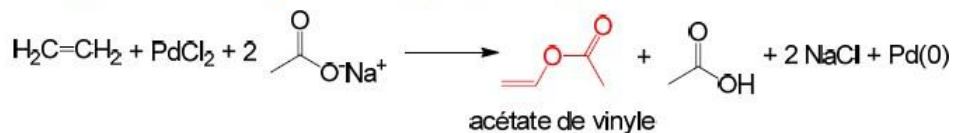
#### 1) Addition d'AcOH à l'acétylène (catalyse au Hg(OAc)<sub>2</sub>)



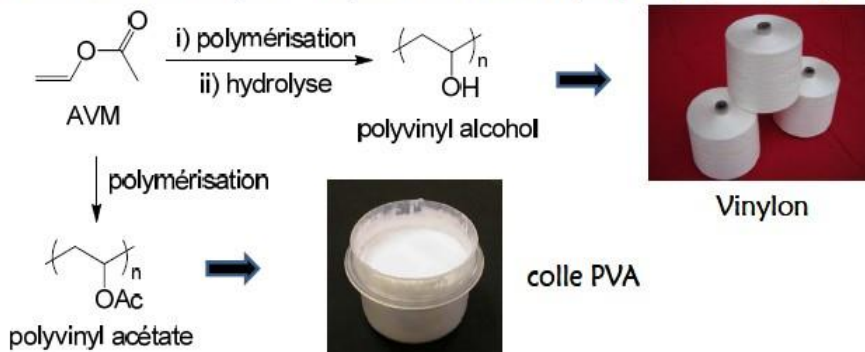
#### 2) Réaction de l'acétaldéhyde avec l'Ac<sub>2</sub>O puis élimination d'AcOH



#### 3) Acétoxylation de l'éthylène catalysé par Pd(II)



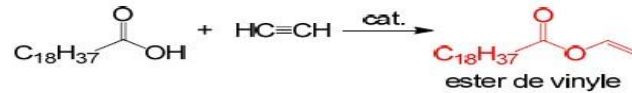
- Ré-oxydation de Pd(0) en Pd(II) par O<sub>2</sub> permet la catalyse
- AVM: monomère pour la synthèse d'alcool polyvinylique (PVA)



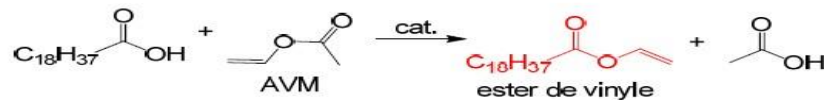
❖ **Esters vinyliques d'acides carboxyliques supérieurs**

- Molécules utilisées dans de nombreux **co-polymères plastiques**
- Procédés d'estérification des acides carboxyliques (2):

1) **Addition d'acétylène sur les acides** (catalyseurs = HgO/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



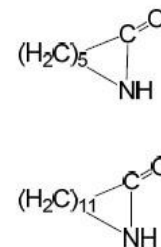
2) **Transvinylation des acides** (catalyse Hg(OAc<sub>2</sub>))



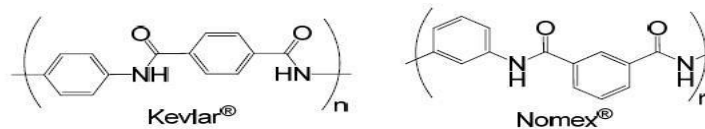
## 2.10. Constituants des polyamides

- Polyamides proviennent:
  - 1) Polycondensation de **diamines** avec des **diacides carboxyliques**
  - 2) Polycondensation des **aminoacides**
  - 3) Polymérisation des **lactames** par ouverture du cycle
- Structures en **motifs CONH** en alternance avec des **chaînes CH<sub>2</sub>**
- Polyamides décrits par un code basé sur le substrat de départ  
*Nbre de chiffres = Nbre de constituants;*  
*Valeur des chiffres = Nbre d'atomes de C dans les constituants*

Nylon	Substrat	Formule
6	hexano-6-lactame	lactame 6 C
6,6	HMDA + acide adipique	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
6,10	HMDA + acide décanedioïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
6,12	HMDA + acide-dodécanedioïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
11	acide 11-aminoundécanoïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
12	acide 12-aminododécanoïque	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH ou lactame 12 C



- 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



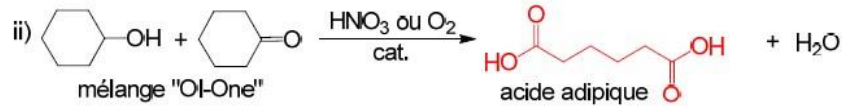
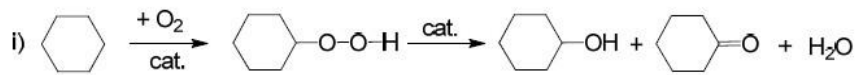
- Fibres résistantes au feu, au froid, isolant électrique, gilet pare-balles





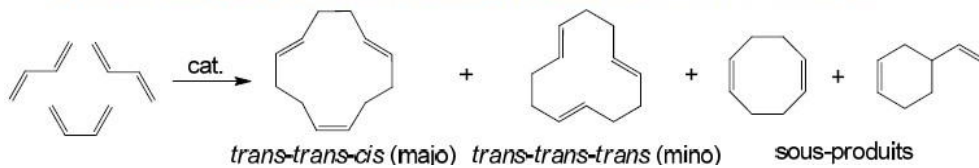
❖ **Acide adipique**

- Synthèse par oxydation du cyclohexane (2 étapes)



❖ **Acide dodécanedioïque**

- Cyclodéca-1,5,9-triène (CDT) est le produit de départ pour la synthèse
- Synthèse du CDT par trimérisation du butadiène (catalyse au Ni(0))

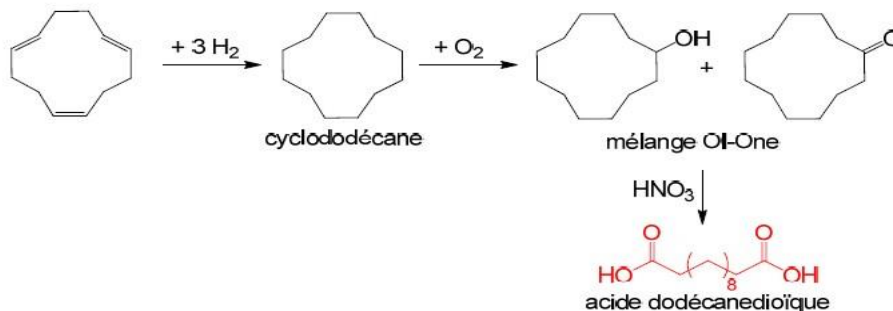


- Synthèse de l'acide dodécanedioïque à partir du CDT (3 étapes)

1) **Hydrogénation du CDT en cyclododécane**

2) **Oxydation du cyclododécane par l'air**

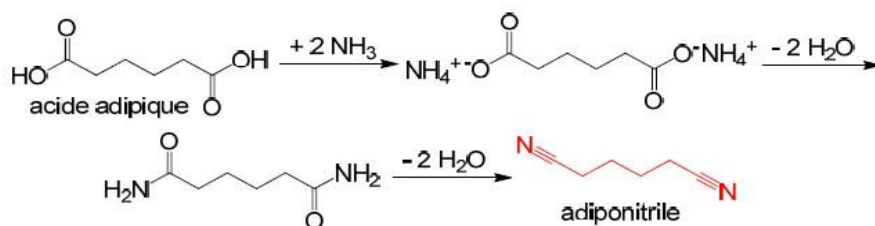
3) **Oxydation du mélange OI-One avec HNO<sub>3</sub>**



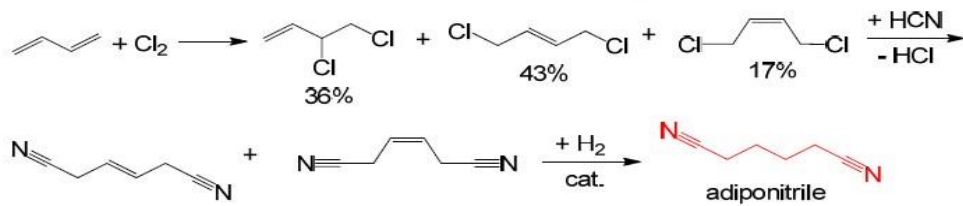
❖ **Adiponitrile**

- Toutes les méthodes industrielles de fabrication de l'hexane-1,6-diamine (hexaméthylènediamine, HMDA) dérivent de l'adiponitrile
- Procédés industriels de synthèse de l'adiponitrile (4):

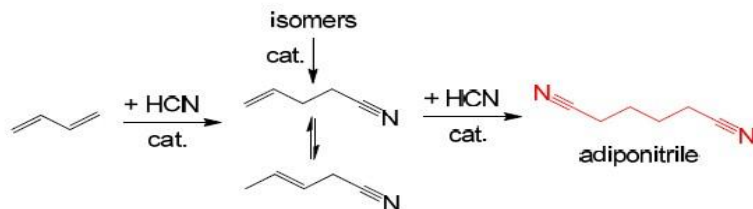
1) **Amination déshydratante de l'acide adipique (C<sub>6</sub> + 2 N)**



## 2) Hydrocyanation indirecte du butadiène (C<sub>4</sub> + 2 CN)

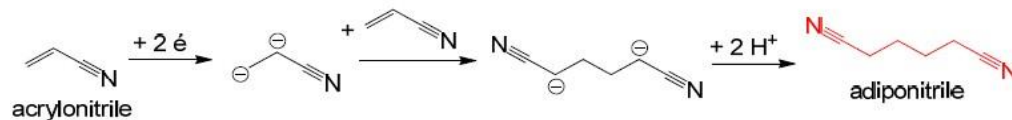


## 3) Hydrocyanation directe du butadiène (C<sub>4</sub> + 2 CN)

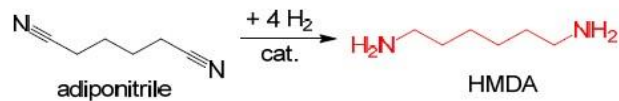


## 4) Hydrodimérisation de l'acrylonitrile (C<sub>3</sub>N + C<sub>3</sub>N)

- Technique connue sous le nom de procédé EHD de Monsanto (électrohydrodimérisation)



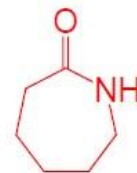
- Réduction de l'adiponitrile en HMDA (catalyseurs Co ou Cu)



- Le HMDA est surtout utilisé pour le nylon-6,6, et en quantités moindres pour le nylon-6,0, le nylon-6,12 et le nylon-6,9

## ❖ ε-Caprolactame

- L'hexano-6-lactame ou l'amide cyclique de l'acide aminocaproïque ou l'ε-caprolactame est le lactame le plus important sur le plan industriel
- Utilisé principalement à la synthèse du nylon-6 (Perlon®)
- Procédés de fabrication peuvent être divisés en 2 groupes:

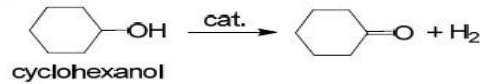


### A) Voie oxime de la cyclohexanone; B) Autres procédés

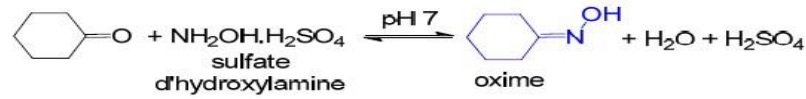
- Synthèse classique de l'hexano-6-lactame (3 étapes)

1. Synthèse de la cyclohexanone
2. Oximation de la cyclohexanone par l'hydroxylamine
3. Réarrangement de Beckmann de l'oxime en hexano-6-lactame

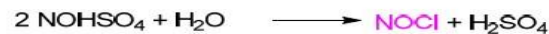
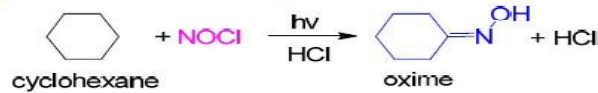
1) Synthèse de la cyclohexanone (voir synthèse acide adipique)



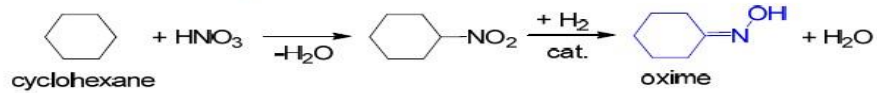
2) Oximation de la cyclohexanone



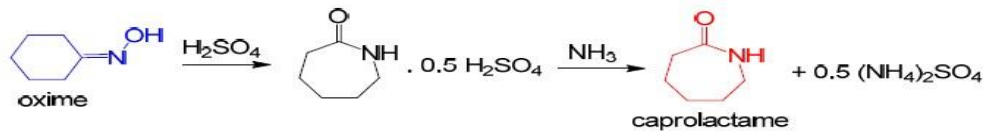
• Procédé PNC: photonitration du cyclohexane



• Procédé Nixan: Nitrocyclohexane



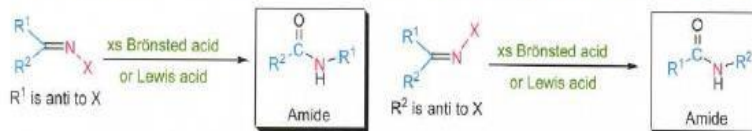
3) Réarrangement de Beckmann de l'oxime



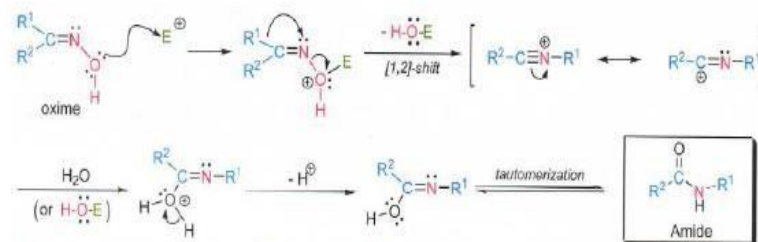
• Conversion des aldoximes et cétoximes en amides correspondants sous conditions acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$ , etc.)

• Réaction à haute température, non-catalytique

• Stéréochimie et mécanisme du « réarrangement de Beckmann »



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{alkyl, aryl, heteroaryl}; \text{X} = \text{OH, OTs, OMs, Cl}$



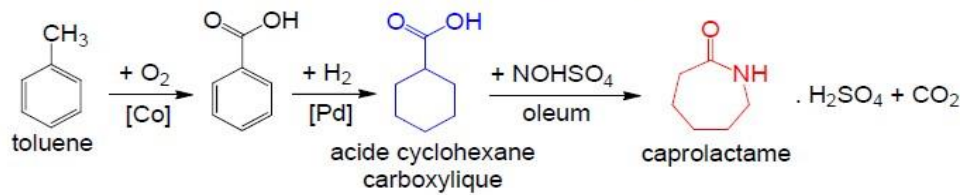
Ernst Otto Beckmann (1853-1923)

• Application en synthèse totale:

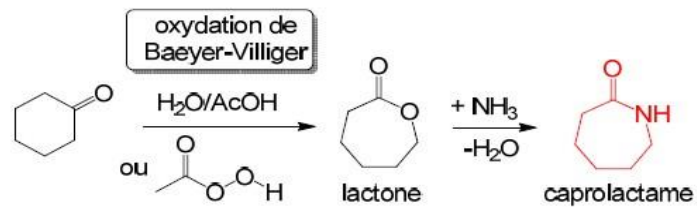




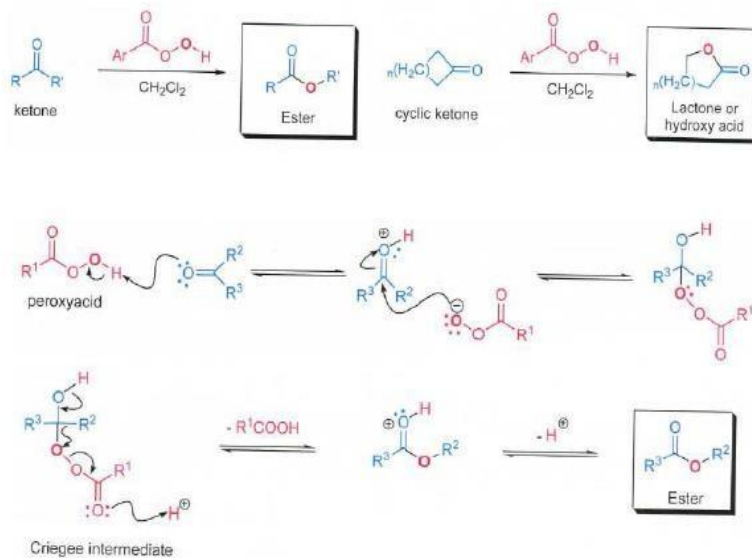
1) Procédé Snia Viscosa: acide cyclohexanecarboxylique



2) Procédé UCC: hexano-6-lactone

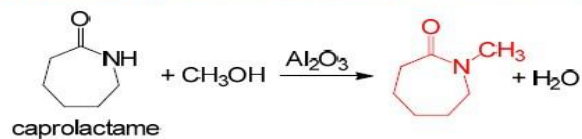


• Mécanisme de l'oxydation de Baeyer-Villiger

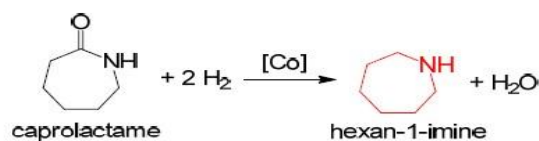


Adolf von Baeyer  
(Nobel de chimie 1905)

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



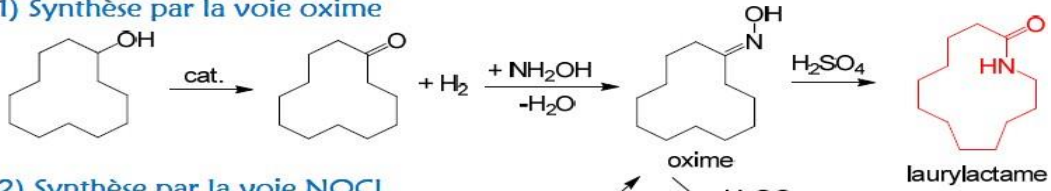
- Procédé Mitsubishi Chemical: synthèse de l'hexan-1-imine (intermédiaire pour produits pharmaceutiques et pesticides)



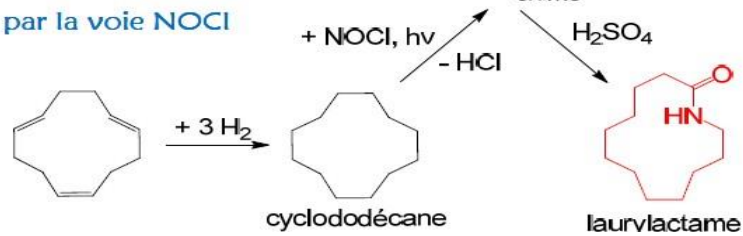
## ❖ Laurylactame

- Dodécano-12-lactame (laurylactame) est le **monomère du nylon-12**
- Voies de synthèse du laurylactame (3 étapes similaires à  $\epsilon$ -caprolactame)

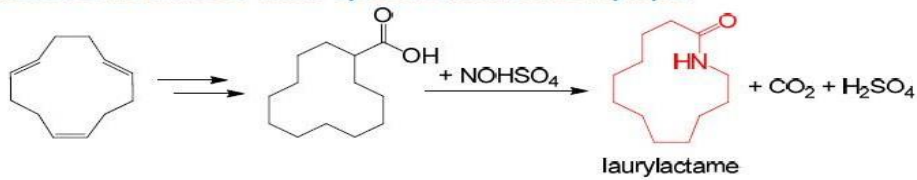
### 1) Synthèse par la voie oxime



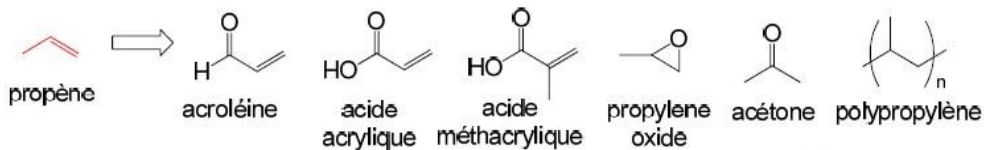
### 2) Synthèse par la voie NOCI



### 3) Procédé Snia Viscosa: acide cyclododécancarboxylique



- Après l'éthylène, le **propène** est la 2<sup>e</sup> matière première d'importance pour la production de composés organiques:

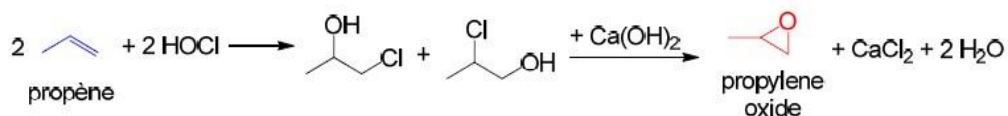


## ❖ Oxyde de propylène

- Voies de synthèse industrielle (>3)

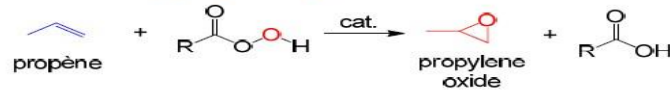


### 1) Voie Chlorhydrique

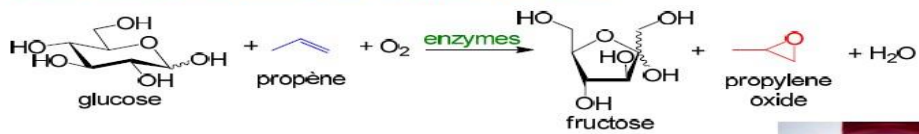


- Double rôle du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : neutralisation de HCl et déshydrochloration

## 2) Oxydation indirecte (époxydation)



## 3) Procédé Cetus: biosynthèse du 1,2-époxypropane

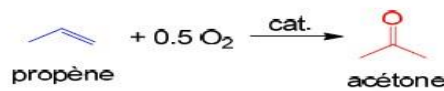


### ❖ Acétone

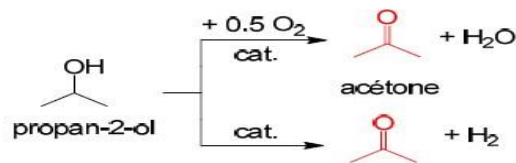
- Produit de départ de nombreux intermédiaires
- Trois voies principales de synthèse



## 1) Procédé Wacker-Hoechst: oxydation directe du propène



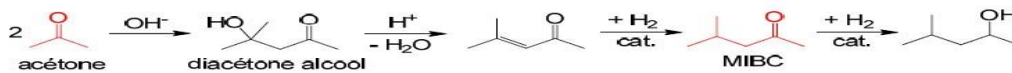
## 2) Déshydrogénation oxydante du propan-2-ol



## 3) Co-production dans le procédé Hock du phénol (voir 1.3.12)

- Synthèse de la 4-méthylpentan-2-one (méthylisobutylcétone, MIBC) à partir de l'acétone (3 étapes):

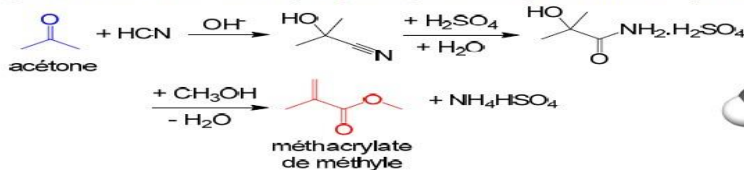
1) Aldolisation (basique); 2) Déshydratation (acide); 3) Hydrogénation



### ❖ Acide méthacrylique et esters

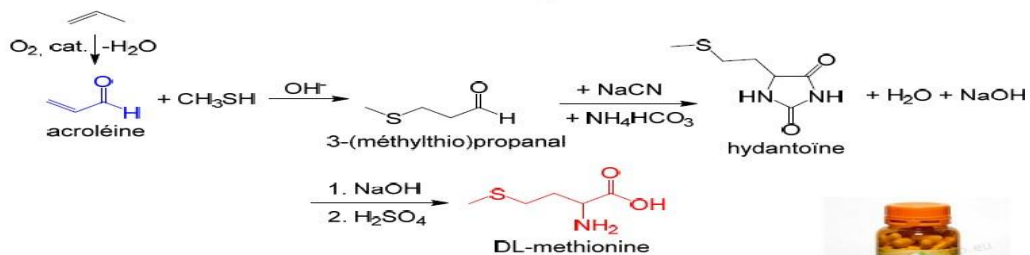
- Voie de synthèse en 3 étapes:

1) Addition de HCN; 2) Hydrolyse, déshydratation; 3) estérification



- 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

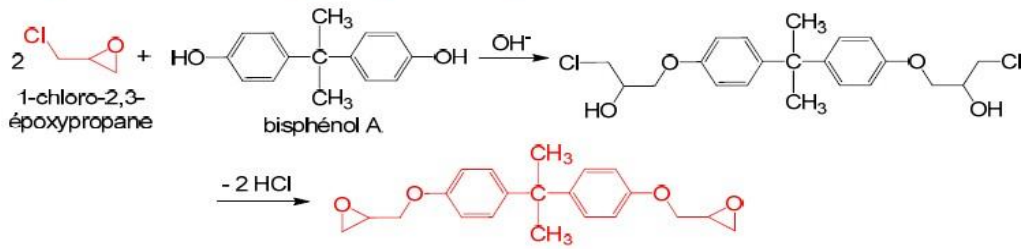


- Isomère D est converti en isomère L dans l'organisme

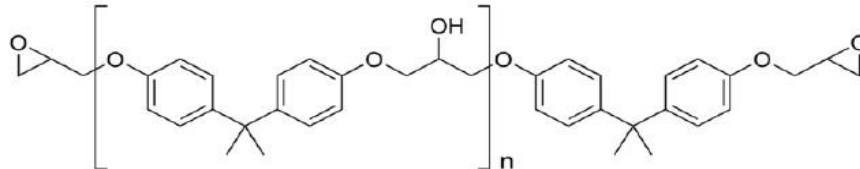




- Synthèse des éthers glycidiques du bisphénol A

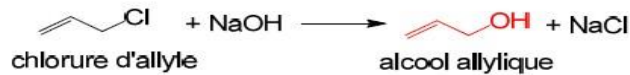


- Ethers obtenus peuvent continuer de réagir avec le bisphénol A pour conduire à des molécules de masses moléculaires élevées (résines époxy)

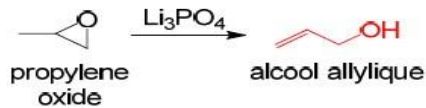


### ❖ Alcool allylique et esters

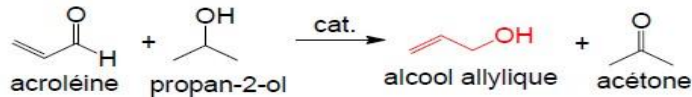
- Nombreuses voies de synthèse industrielle
- Procédés Shell et Dow: hydrolyse alcaline du chlorure d'allyle



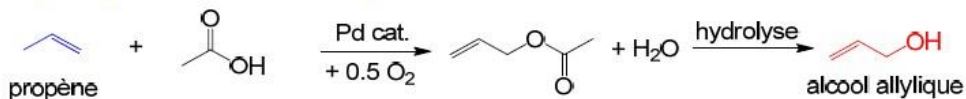
- Procédé BASF-Wyandotte: isomérisation de l'oxyde de propylène



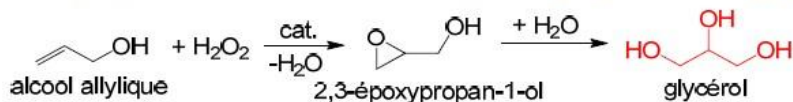
- Hydrogénation de l'acroléine (Oppenauer oxidation)



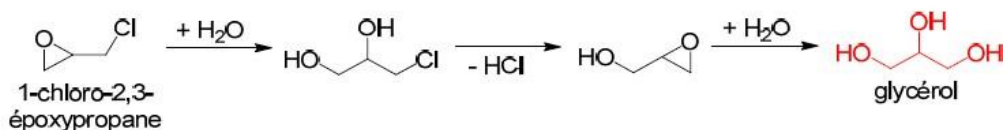
- Hydrolyse de l'acétate d'allyle



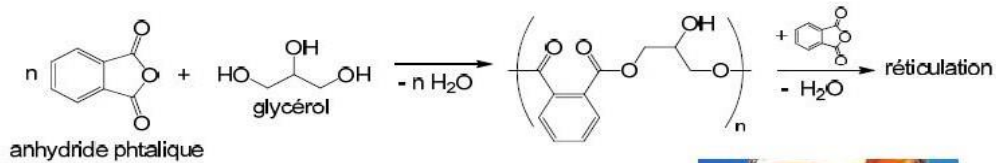
- Alcool allylique est utilisé, entre autres, pour la préparation du glycérol



- Glycérol peut être aussi préparé à partir du 1-chloro-2,3-époxypropane



- **Demande élevée en glycérol:** détergents synthétiques, agent d'humidification, antigel, additif, etc.
- Comme « triol » pour des réactions nécessitant des composés multifonctionnels, *i.e.* résines alkydes



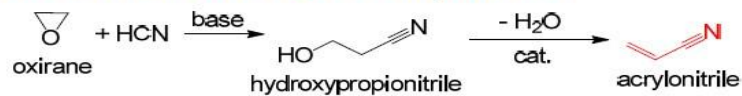
- Résines alkydes sont des matières premières de l'industrie des peintures et des vernis



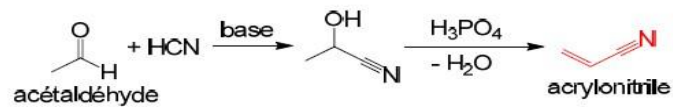
### ❖ Acrylonitrile

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

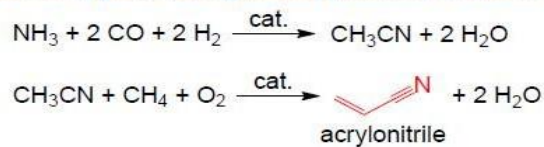
#### 1) Voie oxirane: addition de HCN et déshydratation



#### 2) Voie acétaldéhyde: addition de HCN et déshydratation



#### 3) Procédé Monsanto: à partir de gaz de synthèse et de NH<sub>3</sub>



- 2<sup>e</sup> étape: méthylation oxydante
- Produits finis utilisant l'acrylonitrile



Fibres acryliques



Plastiques SAN



Caoutchouc nitrile

