CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

Objectif du cours

▶ Avoir une vue d'ensemble de la chimie industrielle dans une approche alternative à l'approche classique.

Programme

Chimie Organique industrielle : introduction, définitions, secteurs, principales sources de matières premières, quelques transformations de l'éthylène, quelques transformations de propène, quelques transformations du CO, benzènes et dérivés, industrie des amines, chimie verte, chimie et ressources renouvelables.

1. Quelques définitions et différents secteurs

Chimie = Science qui étudie la nature, la structure, la combinaison des corps simples ou composés.

Organique =

- ✓ en rapport avec la structure et l'organisation d'un ensemble.
- ✓ Au regard de la chimie, qui contient des atomes ou des molécules du carbone.

Industrie = secteur de production mécanisée ou automatisée et concentrée produisant des biens.

Industriel = lié à la production économique mécanisée ou automatisée et concentrée avec transformation de matières premières.

2. Principales sources de matières premières

✓ **HOUILLE : CARBOCHIMIE**

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

Synonyme= charbon (appellation courante)

C'est la principale source d'énergie des pays industrialisés.

Intermédiaire entre :

le lignite (une roche sédimentaire composée de restes fossiles de plantes, 65-75% de carbone)

Principaux pays producteurs : Allemagne (16,5%), Chine (12,7%), Russie (7,3%), Turquie (6,5%), USA (6,3%), Australie (6,1%)

l'anhracite (du grec *anthrax*, charbon) est une roche sédimentaire d'origine organique. C'est une variété grise, noirâtre et brillante de charbon extraite des mines.).

Grands gisements : Chine, Australie, Europe, USA

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

✓ **PETROLE ET GAZ NATUREL: PETROCHIMIE**

- Pétrole brut= base principale de l'industrie chimique organique.

Production mondiale en 2011, 88,7 millions de barils/jour.

La distillation du pétrole brut comprend 02 procédés distincts : la distillation atmosphérique et la distillation sous vide.

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.

Le pétrole brut qui parvient dans une raffinerie subit en premier lieu une série de

distillations destinées à le fractionner en un certain nombre de « coupes » correspondant à l'ensemble des constituants dont les points d'ébullition sont compris entre 2 valeurs déterminées.

Ensuite interviennent toute une série d'opérations visant à *transformer* certaines de ces fractions :

- *Craquage (Cracking)* : opération qui consiste à *casser* une molécule organique complexe en éléments plus petits, notamment des alcanes, des alcènes, des aldéhydes et des cétones. Les conditions de température et de pression, ainsi que la nature du catalyseur sont des éléments déterminants du craquage
 - *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, isopropène 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. Ce procédé consiste à soumettre à l'action d'une température élevée (800 °C) pendant un temps très bref (une fraction de seconde) des hydrocarbures relativement légers (naphta, gasoil), préalablement vaporisés et mélangés avec de la vapeur d'eau. Une seule unité de vapocraquage peut traiter plus d'un million de tonnes d'hydrocarbures par an et produire 300 000 tonnes d'éthylène, 50 000 tonnes de butadiène, 90 000 tonnes de benzène (la capacité de production française annuelle d'éthylène par ce procédé est d'environ 3 000 000 tonnes par an).
- Gaz naturel

Le gaz des gisements naturels 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/m³) 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/H₂ 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.

✓ BIOMASSE

Le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique (champignons) pouvant devenir source d'énergie par combustion (ex : bois énergie), après méthanisation (biogaz) ou après de nouvelles transformations chimiques (agrocaburant). C'est une source d'énergie renouvelable.

Briquettes de paille

Bûches de bois

On distingue 3 principaux constituants de la biomasse :

➤ La biomasse lignocellulosique

- le bois et les résidus verts,
- la paille,
- la bagasse de canne à sucre,
- le fourrage.

La valorisation se fait plutôt par des procédés par voie sèche, dits conversions thermochimiques.

➤ La biomasse à glucide, riche en substances glucidiques facilement hydrolysables :

- les céréales,
- les betteraves sucrières,
- les cannes à sucre,

La valorisation se fait plutôt par fermentation ou par distillation dits conversions biologiques.

➤ La biomasse oléagineuse, riche en lipides :

- Colza,
- Palmier à huile, etc.

Elle peut être utilisée comme carburant. Il y a deux familles de biocarburants : les esters d'huiles végétales (colza) et l'éthanol, produit à partir de blé et de betterave, incorporable dans le super sans plomb sous forme d'Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE, voir bioéthanol).

Quelques transformations

3. Quelques transformations de l'éthylène

Les alcènes :

- ❖ Rarement répandu dans la nature (réactivité très grande).
- ❖ Présent dans le gaz naturel et le pétrol brut sous de traces
- ❖ C₂H₄ (éthylène) est produit à grand tonnage (1^{er} composé organique industriel). En 2009, USA (23 millions de tonnes), Europe (19 millions de tonnes), Japon (7 millions de tonnes).

✚ Usage :

- fabrication :
de polymères (polyéthylène, souple moins cher)

polychlorure de vinyle (PVC, polymère thermoplastique : vêtements, tapisseries, tuyauterie,...), poly-éthylènetéréphtalate (PET, plastique de type polyester étanche au CO₂ : bouteilles recyclables, fibres textiles, ...)

d'alcools, acétate de vinyle, oxyde d'éthylène, etc...

✚ Procédés d'obtention

- Craquage (procédé de scission)/ Pyrolyse du naphta (20-30% d'éthylène).
- A partir de l'éthanol (Brésil, Inde)

Hydratation en alcool : éthanol (CH₃CH₂OH)

Ce procédé développé dans les années 1970 a complètement supplanté les autres méthodes de production. L'éthanol ainsi produit est utilisé par l'industrie comme matière première ou comme solvant. Il est produit grâce à la pétrochimie, en utilisant l'hydratation par catalyse acide de l'éthylène, suivant la réaction en catalyse directe :

- 1/4 de la production mondiale
- Hydratation catalytique en phase gazeuse hétérogène
- H₃PO₄/SiO₂
- H₂O/C₂H₄ ≤ 0,6 (pour ne pas désactiver le catalyseur)

NB: Pour rentabiliser le procédé, C₂H₄ doit être recyclé.

La catalyse indirecte est le procédé plus ancien (développé dans les années 1930 par Union Carbide), mais aujourd'hui obsolète, est, et sera utilisé durant une grande partie du 20 siècle. L'éthylène est estérifié par l'acide sulfurique pour produire du sulfate d'éthyle, qui est ensuite hydrolysé pour donner de l'éthanol et de l'acide sulfurique, qui sert donc de catalyseur lors de cette réaction :

Ce procédé consomme de grandes quantités d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité.

Fermentation alcoolique : l'éthanol utilisé dans les boissons alcooliques est produit par fermentation alcoolique. De même, la majeure partie du bioéthanol provient du traitement par fermentation de plantes riches en sucres (betterave, canne à sucre, céréales : maïs, blé). Certains types de levures, comme *Saccharomyces cerevisiae*, métabolisent les sucres en éthanol et dioxyde de carbone, suivant ces réactions :

Osés simples (Glucose,...)

Isomères de sucres: la fermentation est le processus de culture de levures dans des conditions favorables pour produire de l'alcool, à une température d'environ 35 à 40 °C. Les souches de levures les plus résistantes peuvent survivre à une concentration d'environ 15 % vol d'éthanol. La toxicité de l'éthanol pour la levure limite la concentration d'alcool qui peut être obtenue par brassage, et des concentrations plus élevées peuvent être obtenues par mutage (procédé consistant à arrêter la fermentation alcoolique par adjonction d'alcool) ou par distillation. Lors de la fermentation, des produits secondaires sont formés, comme par exemple du glycérol, de l'acide succinique, de l'acide acétique, de l'alcool amylique, **méthanol** (hautement toxique).

Attention à la consommation des boissons traditionnelles alcooliques !!!!!!!!!!!!! DANGER

Pour produire de l'éthanol à partir d'amidon, provenant par exemple de gaines de céréales, celui-ci doit tout d'abord être transformé en sucres. Pour le bioéthanol, ce processus peut être accéléré en utilisant de l'acide sulfurique ou une amylase produite à partir de champignons.

Oxydation : oxyde d'éthylène (1,2-époxyéthane)

Addition de traces de
1,2-dichloroéthane pour l'éviter

Utilisation :

- Matière première pour l'obtention de divers produits industriels (éthylène glycol et polymères dérivés, éthers de glycol, tensioactifs, éthanolamines, acrylonitrile).
- Stérélisation du matériel médico-chirurgical.
- Stérélisation, désinfection, fumigation (production de vapeur) en agriculture et en industries cosmétique et textile.
- Préparation du dérivé le plus important : éthylène glycol

Dioxolane

NB : Dioxolane et le glyoxal sont utilisés en chimie des polymères.

Préparation des polyéthoxylats ce sont des multiéthoxylés $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (tensioactifs non-ioniques, détergents spéciaux, agents mouillants et émulsifiants).

Ils sont formés avec des composés à H mobile (ROH , PhOH , RNH_2 , RCOOH) réagissant avec 10-30 éq d'oxyde d'éthylène.

Chloration suivie de déshydrochloration thermique (pyrolyse): chlorure de vinyle

Le Chlorure de vinyle est aujourd'hui produit pour sa polymérisation en PVC(chlorure de polyvinyle)

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. Il servait autrefois de matière première de base pour la synthèse de l'acide acétique et de l'anhydride acétique.

4. Quelques transformations du propène

- 2^{ème} matière première industrielle après l'éthylène pour la production de dérivés organiques.
- En 2009, Europe (14 millions de tonnes) ; USA (13 millions de tonnes) ; Japon (6 millions de tonnes).

Principale filière de transformations

Amoxydation : acrylonitrile

Oxyde de propène (1,2-époxypropane)

Il est le point de départ d'une chimie diversifiée.

La production industrielle de l'oxyde de propylène part du propylène (propène) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$. Deux procédés sont utilisés :

- ❖ hydrochloration
- ❖ oxydation.

- La voie traditionnelle par hydrochloration passe par la conversion du propylène en 1-chloro-2-propanol et 2-chloro-1-propanol :

Ce mélange de chloropropanols est ensuite déshydrochloré :

La chaux (CaO) est souvent utilisée pour absorber les ions chlorure Cl^- .

- L'autre grande voie de synthèse de l'oxyde de propylène passe par la co-oxydation de l'éthylbenzène et de l'isobutane $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$. En présence de catalyseurs, l'oxydation par l'air se déroule comme suit :

Les coproduits de ces réactions, qu'il s'agisse du styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ ou du tert-butanol $\text{HOC}(\text{CH}_3)_3$, sont des matières premières importantes pour d'autres réactions.

Autre voie : préparation via une chlorydrine

Autre voie : oxydation indirecte

- Agent oxydant : hydroperoxyde

5. Quelques transformations du CO (monoxyde de carbone)

Transformation en hydrocarbures : Procédé de Fischer-Tropsch

Transformation en méthanol

Master 1 UFR-SFA/UNA

Oxyde de Cu-Zn-Al

240-260°C

50-100 atm

plus employé avec
90% production mondiale

Déshydrogénation

Oxydation

Ag ou Cu

0,5 O₂
Fe₂O₃-MoO₃

600-720°C

Formaldéhyde

-Désinfectant

-Formol (conservateur)

-Résines thermodurcissables

Hydroformylation (ou synthèse oxo) des alcènes en aldéhydes

6. Benzène et Quelques dérivés

Le benzène est le précurseur le plus important des dérivés aromatiques et aliphatiques cycliques.

85% du benzène sont utilisés pour la préparation industrielle de l'éthylbenzène, cumène et du cyclohexane.

Préparation de l'éthylbenzène

Préparation de l'éthylbenzène

CrO₃ (+ KOH ou K₂CO₃)
550-620°C
endothermique

- conversion varie de 40-60% en fonction du cat.
- sélectivité en styrène supér 90%
- fabrication plastiques(polystyrènes)

Préparation du cumène

- Phase liquide

-synthèse du phénol et acétone

-solvant

-additif dans les carburants du transport aérien

- Phase gazeuse (procédé le plus développé) :

Emploi d'un mélange propène/propane et excès de benzène pour éviter une alkylation ultérieure du benzène.

Cat H_3PO_4 sur silice et BF_3

189-250°C

20-40 atm

Exothermique, ajout de vapeur d'eau sur le cat.

Sélectivité 91-92% par rapport au propène

Rdt 99% après purification

Préparation du phénol : procédé de HOCK (plus répandu)

Préparation du cyclohexane

(moins de 1ppm
de soufre)

- Cyclohexane
- Nylon
- acide adipique
- caprolactame

Master 1 UFR-SFA/UNA

✚ le reformage secondaire (ou postcombustion) qui a lieu en présence d'air :

Il permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.

Amines et polyamides

Les amines servent à fabrication de polymères très importants, notamment dans l'industrie textile.

- Le nylon-6,6 (employé comme fibre textile) premier polyamide synthétisé est issu de la polycondensation de l'acide adipique (acide 1,6-hexanedioïque) et de la hexane-1,6-diamine.

- Le nylon P6 ou Nylon 6

Un des Polyamides les plus connus. Le chiffre indique le nombre d'atomes de carbone constituant l'unité monomérique soit 6 pour le caprolactame.

Processus industriel 1

Processus industriel 2

ε-caprolactame

Nylon 6 trouve son application dans une large gamme de produits nécessitant des matériaux de haute résistance. Il est largement utilisé pour les engrenages, les raccords et les roulements, dans l'industrie automobile pour les sous-le-capot pièces, et comme matériau pour outils électriques boîtiers. Nylon 6 est utilisé comme fil dans soies pour brosses à dents, des sutures chirurgicales, et cordes pour instruments de musique acoustiques et classiques, y compris les guitares, sitar, violons, altos, violoncelles. Il est également utilisé dans la fabrication d'une grande variété de fils, filaments, cordes, filets, et des cordes de pneumatiques, ainsi que des articles de bonneterie, des tricots. Il peut également être utilisé dans des cadres d'armes à feu.

Rilsan

Polyamide qui sert à protéger les surfaces métalliques de l'abrasion et de l'oxydation.

Polymères organiques (Voir cours Master 1)

8. La chimie verte (renouvelable, durable ou écologique)

Chimie

Science qui étudie la nature, la structure, la combinaison et la transformation des corps simple.

Vert

Contribue au respect de l'environnement

Le concept de "chimie verte" ("green chemistry") a été développé aux Etats-

Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la Pollution liée aux activités chimiques. C'est Paul T. Anastas, chimiste, directeur du Green chemistry Institute, qui en est le père déclaré.

Prévue à plus ou moins long terme, la raréfaction des ressources fossiles explique que la chimie verte soit devenue un axe prioritaire de la chimie et de l'industrie.

La chimie verte traduit le concept de chimie pour un développement durable en d'autres termes, elle veille à l'équilibre économique, social et environnemental.

Equilibre

- ✓ utilisation des ressources agraires
- ✓ optimisation des procédés (valorisation des déchets, économie d'atomes, des énergies, du temps, etc.)
- ✓ prise en compte de tout le cycle de vie d'un produit

Objectifs (AAPE : Agence Américaine pour la protection de l'Environnement, 1991)

- ✓ Concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses.
- ✓ Privilégier, si possible les matières premières renouvelables.

Dangereux

Sens large

- ✓ Danger physique (substances inflammables, explosives), toxicologiques (cancérigène, mutagène)

Sens plus global

- ✓ Destruction de la couche d'ozone
- ✓ Pollutions des nappes phréatiques

Douze (12) principes de la Chimie verte (Anastas, Warner, 1998) :

- 1) prévention : produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets ;
- 2) économie d'atomes : concevoir des méthodes de synthèses maximisant (optimisant) l'incorporation des matériaux utilisés dans le produit final ;
- 3) élaboration de méthodes de synthèses moins nocives pour le manipulateur et l'environnement;
- 4) conception de produits chimiques respectueux de l'environnement : efficacité dans l'usage et que dans l'absence de toxicité;
- 5) supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation, etc.) ou utilisation des substances inoffensives (eau comme solvant, fluides supercritiques, solvants ioniques (sels fondus à basse T°), chauffage par micro-ondes, etc.);
- 6) prise en compte et minimisation des besoins énergétiques des procédés chimiques qui ont des répercussions sur l'économie et l'environnement (mettre au point méthodes de synthèses dans les conditions de température et de pression ambiantes) ;
- 7) utilisation de matières premières renouvelables plutôt que non renouvelables ;
- 8) réduction ou élimination de déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique);

- 9) recherche de réactions catalytiques (réduction d'énergie et durée de réaction, diminution des qtés de matières et des sous-produits) ;
- 10) conception de produits chimiques de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement (**prendre en compte le cycle de vie du produit**);
- 11) Elaboration des méthodologies analytiques afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses (**réduction ou élimination des composés dangereux**);
- 12) Utilisation des substances et la forme des substances dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies

Viser le concept de chimie verte en chimie organique

Le concept sera visé en :

- **privilégiant** le principe d'économie d'atome (EA) cad incorporer dans le composé final l'ensemble des atomes apportés par les substrats et les réactifs mis en réaction (cycloadditions, transpositions, etc.)
- **favorisant** la catalyse qui en augmentant l'efficacité et la sélectivité de réactions moins coûteuses en matière, facilitent la séparation et purification finales.

Exemple représentatif: Synthèse industrielle de **Ibuprofène** (AINS, analgésique, antipyrétique).

Avant

Ibuprofène
Anti-inflammatoire non stéroïdien

NB: Pour une production de **13.000 T** d'ibuprofène, cette méthode générerait plus de **20.000 T** de déchets.

Depuis les années 90

Mise au point d'un procédé catalytique en 3 étapes.

Ibuprofène
Anti-inflammatoire non stéroïdien

NB : HF est à la fois le solvant et le catalyseur.
CH₃COOH libéré est récupéré et réutilisé.

- **Engageant** des solvants et réactifs verts (atoxiques pour l'homme et sans conséquences sur l'environnement)

Solvants verts

Eau
Acétone
Ethanol
Acétate d'éthyle
Méthanol

Solvants à éviter

Pentane (inflammable)
Ether diéthylique (inflammable)
Chloroforme (cancérogène)
DMF (toxique)
Benzène (cancérogène, reprotoxique)

Alternatives

Heptane
2-MéthylTHF
Dichlorométhane
Acétonitrile
Toluène

Ces dernières années, les réactifs toxiques ont été supprimés au profit des réactifs verts dans les synthèses industrielles.

Exemple :

Facteurs E (environnemental/économie de matières) et EA (économie d'atomes)

- ❖ $E = \text{masse de déchets} / \text{masse de produit synthétisé}$

Si $E \rightarrow 0$, synthèse est efficace en termes de rejet de déchets

- ❖ $EA = \text{masse molaire du produit} / \sum \text{des masses de substrats et réactifs}$

$EA \rightarrow 1$

Rappel :

Un des principes de la chimie verte est l'emploi des ressources renouvelables (cas biomasse= ressources animales d'élevage ou végétales cultivées).

Biomasse

Composants organiques principaux

Autres composés

Cellulose et amidon $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)]_n$

Terpènes

Hémicellulose $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)]_n$

Triglycérides

Lignine $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3)]_n$

Nucléotides, phospholipides

2 sources principales de biomasse :

- ✓ déchets organiques issus des ménages, de l'industrie ou de l'agriculture ;
- ✓ plantes agricoles ou forestières pour produire de l'énergie (chaleur, électricité, etc.)

🚧 Biomasse comme matière première de la chimie

Plantes		Produits	Applications
Colza, Tournesol, Graines		Huile Tourteau	Biodiésel, solvants, cosmétiques
Blé, maïs	Graines	Amidon	Bioéthanol, bioplastiques, colles
Blé	Pailles	Celluloses	Bioéthanol(2è génération)
Betteraves	Racines	Saccharose	Bioéthanol
Bois		Gluten	Résines
Hévéa	Latex	Caoutchouc	Pneumatiques, habillement,

De la biomasse aux molécules

Les triglycérides, principaux composants de l'huile végétale (colza, tournesol, soja, palmier à huile) et des graisses animales peuvent être transformés en carburant et petites molécules.

Biomasse= ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique, donc renouvelables, pouvant être transformés en carburants ou en molécules à haute valeur ajoutée.

Bibliographie conseillée

- ✚ Chimie Organique. Tout le cours en fiches sous la direction de Jacques Maddaluno. DUNOD
- ✚ Sites internet à consulter avec des mots clés.