



République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université du 20 Août 1955- SKIKDA-
Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie et de Génie des procédés

Polycopié de cours en :

Procédés Industriels De Chimie Organique

Destiné aux étudiants :

Master en pétrochimie

(Semestre 1 du deuxième cycle)

Réalisée par : Dr. SATOUH SOBHI Chafia

Mars 2016

Table des matières**CHAPITRE I. Raffinage et hydrodésulfuration**

I.1. Introduction	2
I.2. Le craquage thermique	2
I.2.1. La viscoréduction	2
I.2.2. Le craquage à la vapeur	3
I.2.3. La cokéfaction	3
I.3. Le craquage catalytique	4
I.3.1. Le catalyseur	4
I.3.2. Fonctions et types	5
I.3.3. Les réactions mises en jeu	5
I.3.4. Craquages des principales familles des hydrocarbures	6
I.3.4.1. Craquage de paraffines	6
I.3.4.2. Craquage d'oléfines	6
I.3.4.3. Désalkylation des alkylaromatiques	7
I.3.4.4. Craquages des cycloalcanes	7
I.3.5. Mécanisme de la conversion	8
I.3.6. Le procédé industriel	9
I.3.7. Rendement du procédé	11
I.4. Hydrocraquage	11
I.4.1. Types de réaction	12
I.4.2. Réactions d'hydrotraitement	12
I.4.3. Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation	12
I.4.4. Thermodynamique des réactions	14
I.4.5. Conditions opératoires	14
I.4.6. Les catalyseurs	15

CHAPITRE II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.1. Oxyde d'éthylène	17
II.1.1. Introduction	17
II.1.2. Procédés de production –principe	17
II.1.3. Schéma de procédé	19
II.1.4. Produits obtenus	19
II.1.5. Applications	20
II.1.6. Autres procédés	21
II.1.6.1. Ancien procédé	21
II.1.6.2. Futur procédé	21
II.2. Acétaldéhyde	22
II.2.1. Introduction	22
II.2.2. Procédés de production –principe	22
II.2.3. Applications	23
II.3. Acrylonitrile	24
II.3.1. Introduction	24
II.3.2. Procédés de production –principe	25
II.3.3. Les conditions expérimentales	25
II.3.4. Matières premières	25
II.3.5. Schéma de procédés	25
II.3.6. Produits obtenus	27
II.3.7. Applications	27
II.3.8. Autres procédés	28
II.3.8.1. Anciens procédés	28
II.3.8.2. Procédés du futur	29
II.4. Le phénol	29
II.4.1. Introduction	29
II.4.2. Procédé de fabrication du phénol	29
II.4.3. Principe de la voie toluène acide benzoïque	30
II.4.4. Principe de la voie cyclohexanone/cyclohexanol	30
II.4.5. Principe de la fabrication par le procédé Hock	31
II.4.6. Application	31

II.5. Acide téréphtalique	32
II.5.1. Introduction	32
II.5.2. Procédé de production	32
II.5.3. Schéma de procédés	34
II.5.4. Les Conditions expérimentales	35
II.5.5. Produits obtenus	35
II.5.6. Applications	36
II.5.7. Anciens procédés	37

CHAPITRE III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

III.1. Introduction	38
III.2. Réactions de polycondensation	38
III.2.1. Différents types de polymérisations par étapes	38
III.2.1.1. Réactions de polycondensation avec une seule matière première	38
III.2.1.2. Réactions de polycondensation avec deux matières premières	39
III.2.2. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes	39
III.2.2.1. Théorie de Carothers : contrôle de la longueur des macromolécules	39
III.2.3.2. Contrôle de la masse molaire lors de la polymérisation	40
III.2.3.3. Cinétique de réaction de polymérisation	42
III.2.4. Applications	43
1) Les polyamides aliphatiques	43
2) Les polyesters	43
3) Les polyuréthanes	44
III.3. La polymérisation en chaîne	45
III.3.1. Généralités	45
III.3.2. La polymérisation radicalaire	45
III.3.3. Polymérisation ionique	47
III.3.3.1. Polymérisation anionique	47
III.3.3.2. Polymérisation cationique	48
III.4. Polymérisation avec catalyse Ziegler-Natta	50
III.5. Techniques industrielles de polymérisation	51
III.5.1. Polymérisation en masse	52

III.5.1.1. Avantages et limites	52
III.5.1.2. Utilisations	52
III.5.2. Polymérisation en solution	53
III.5.2.1. Avantages et inconvénients	53
III.5.3. Polymérisation en suspension	53
III.5.3.1. Avantages	54
III.5.3.2. Inconvénients	54
III.5.4. Polymérisation en émulsion	54
III.6. Tendances et émergents	57

Chapitre IV. Exemples de procédés de chimie fine

IV.1. Introduction	59
IV.2. Grands domaines de la chimie industrielle	59
IV.2.1. L'industrie chimique de base	59
IV.2. 2. L'industrie parachimique	59
IV.2. 3. L'industrie de la transformation	60
IV.3. Fabrication des détergents	60
IV.3.1. Les détergents	60
IV.3.2. La détergence	60
IV.3.3. Savons	60
IV.3.3.1. Obtention	60
IV.3.3.2. Principe de la détergence	64
IV.3.3.3. Mécanisme de détergence	64
IV.3.4. Détergent de synthèse	65
IV.3.4.1. Les tensioactifs	66
IV.3.4.1.1. Tensioactif anionique	67
IV.3.4.1.2. Tensioactif cationique	68
IV.3.4.1.3. Tensioactif non-ionique	68
IV.3.4.1.4. Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères	69
IV.3.4.2. Les adjuvants	69
IV.3.4.2.1. Agents anticalcaires ou builders	69
IV.3.4.2.2. Les agents de blanchissement	70

Table des matières

IV.3.4.2.3. Les stabilisateurs	70
IV.3.4.2.4. Les enzymes	70
IV.3.4.2.5. Les agents azurants	70
IV.3.4.3. Les additifs complémentaires	71
Bibliographie	73

I.1. Introduction

Après la distillation, d'autres procédés sont mis en œuvre pour modifier la structure moléculaire des fractions en vue d'obtenir des produits plus recherchés. L'un de ces procédés, le craquage, fragmente (ou coupe) les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé pour donner des produits plus utiles tels que des hydrocarbures gazeux, des essences de base, du gazole et du fioul. Durant le craquage, certaines molécules se combinent (se polymérisent) pour en former de plus grosses. Il y a essentiellement trois types de craquage, à savoir le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage.

I.2. Le craquage thermique

Le craquage thermique est appliqué surtout aux distillats moyens et la partie légère des résidus de la distillation sous-vide, dans les procédés de craquage thermique, mis au point en 1913, on chauffe du fioul léger et du pétrole lourd sous pression dans de grands ballons, jusqu'à ce qu'ils se fragmentent en molécules plus petites possédant de meilleures propriétés antidétonantes. Cette ancienne méthode, qui donnait d'importantes quantités de coke solide indésirable, a évolué en procédés de craquage thermique modernes comprenant la viscoréduction, le craquage à la vapeur et la cokéfaction.

I.2.1. La viscoréduction

La viscoréduction est une forme de craquage thermique modéré de mélanges lourds qui permet de réduire le point d'écoulement des résidus cireux et de diminuer considérablement la viscosité du produit sans modifier sa plage d'ébullition. Le résidu de distillation atmosphérique est soumis à un craquage modéré à la pression atmosphérique dans un réchauffeur. La température est rapidement abaissée à l'aide de gazole froid pour prévenir tout craquage excessif, puis le mélange est soumis à détente dans une tour de distillation. Le goudron résiduel obtenu lors du craquage thermique, qui s'accumule au fond

I. Raffinage et hydrodésulfuration

de la colonne de fractionnement, est soumis à une détente sous vide dans une colonne de rectification et le distillat est recyclé (voir figure I.1).

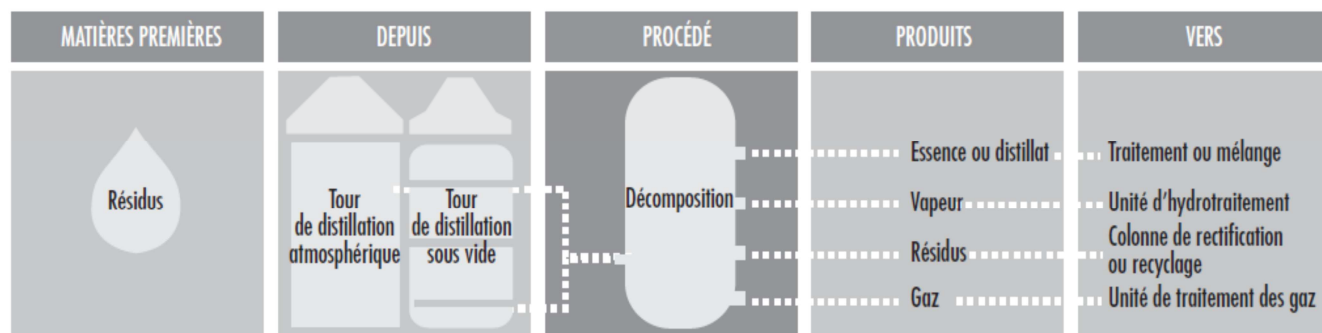


Figure I.1 Procédé de viscoréduction

Le procédé se déroule entre 430 °C et 490 °C, à une pression comprise entre 5 et 12 bar, les produits obtenus après viscoréduction sont de qualité médiocre. Ils sont en particulier chargés en soufre et nécessitent des traitements d'hydrodésulfuration sévères pour pouvoir être mélangés au pool des produits. L'essence est par ailleurs envoyée au reformage catalytique pour améliorer son indice d'octane. Une simple hydrodésulfuration du gasoil produit peut permettre, dans certains cas, d'obtenir un produit aux spécifications.

I.2.2. Le craquage à la vapeur

Le craquage à la vapeur produit des oléfines par craquage thermique de grosses molécules d'hydrocarbures à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures très élevées. Le résidu du craquage à la vapeur est mélangé à des combustibles lourds. Le naphta produit par craquage à la vapeur contient normalement du benzène qui est extrait avant l'hydrotraitement.

I.2.3. La cokéfaction

La cokéfaction est un craquage thermique poussé permettant d'obtenir de l'essence de distillation directe (naphta de cokéfaction) et divers distillats moyens qui sont envoyés dans les unités de craquage catalytique. Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu

I. Raffinage et hydrosulfuration

dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé coke.

Les deux procédés de cokéfaction les plus courants sont la cokéfaction différée et la cokéfaction en continu (par contact ou sur lit fluidisé) qui, selon le mécanisme de réaction, la durée du procédé, la température et le brut traité, produisent trois types de coke : spongieux, alvéolaire et aciculaire (voir figure I.2).

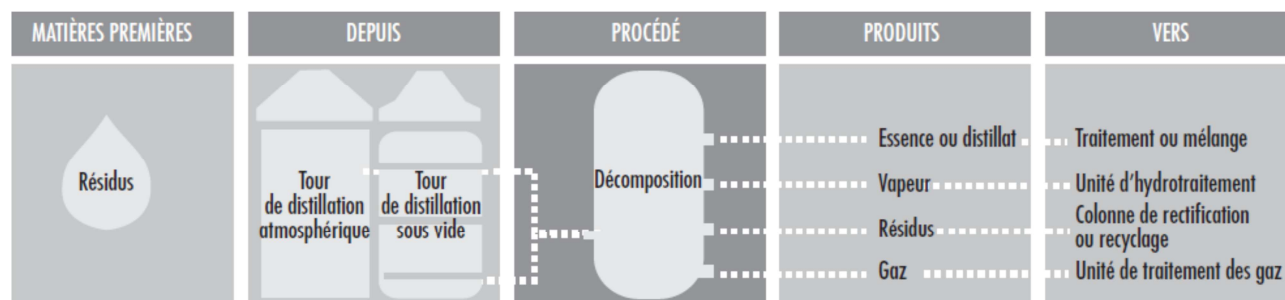


Figure I.2 Procédé de cokéfaction

I.3. Le craquage catalytique

Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter, sur un catalyseur acide à une température voisine de 500°C et à basse pression, Des hydrocarbures des masses moléculaires élevées situés dans une fraction distillant au-dessus de 350°C environ, en hydrocarbures de masses moléculaires plus faibles dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant C₅₊ à 200 ou 220 °C.

À l'heure actuelle, Le craquage catalytique est le procédé de conversion le plus important du raffinage en termes de tonnage de charge traitée et de quantités de catalyseurs utilisés.

I.3.1 Le catalyseur

On choisit le catalyseur de façon à obtenir à la fois la réactivité la plus élevée possible et la meilleure résistance à l'attrition. Les catalyseurs utilisés dans les unités de craquage des raffineries sont normalement des matières solides poreuses (zéolite, hydrosilicate d'aluminium, argile de bentonite traitée, terre à foulon, bauxite et silico-aluminates) se

présentant sous forme de poudres, de billes, de pastilles ou de granules façonnés appelés extrudites.

I.3.2 Fonctions et types

Tous les procédés de craquage catalytique comportent quatre fonctions de base:

- **Réaction** : la charge réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents hydrocarbures;
- **Traitement des fumées** ;
- **Régénération** : le catalyseur est réactivé par combustion du *coke*;
- **Fractionnement** : les produits de craquage sont séparés en diverses fractions.

Les procédés de craquage catalytique sont très souples; on peut ajuster les paramètres de marche en fonction de l'évolution de la demande. Il existe actuellement trois types de base de procédés de craquage catalytique:

- le craquage catalytique sur lit fluidisé (FluidCatalyticCracking FCC);
- le craquage catalytique sur lit mobile;
- le craquage catalytique sur lit mobile selon le procédé TCC (Thermofor CatalyticCracking).

I.3.3. Les réactions mises en jeu

Les réactions qui se produisent dans un réacteur de FCC sont nombreuses et complexes. On peut distinguer principalement deux groupes :

Les réactions thermiques qui sont inévitables aux fortes températures, utilisées (≥ 450 °C) sont de nature radicalaire. Elles surviennent en phase homogène gazeuse, elles ne sont pas sélectives et conduisent à la formation de quantités importantes d'hydrocarbures très légers, tels que méthane, éthane et éthylène.

Les réactions catalytiques sont de nature hétérolytique faisant intervenir des intermédiaires réactionnels fugaces du type carbocations. La présence de sites acides dans le milieu réactionnel permet de promouvoir considérablement la formation de ces intermédiaires carbocationiques aux intermédiaires cationiques par rapport aux intermédiaires radicalaires et d'améliorer ainsi la sélectivité du craquage.

I. Raffinage et hydrodésulfuration

Les principales réactions hétérolytiques impliquées en craquage catalytiques sont :

- isomérisation
- β -scission
- transfert d'hydrogène
- déshydrogénation
- réactions diverses de condensation

Les réactions de craquage des hydrocarbures saturés, effectuées avec des catalyseurs acides solides, conduisent à la formation d'intermédiaires qui sont des carbocations $RR'R''C^+$ la charge à craquage étant constituée par une coupe de type gazole lourd suivant le schéma cinétique

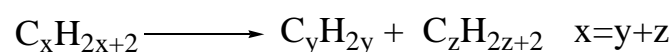


I.3.4. Craquages des principales familles des hydrocarbures

Les principales familles d'hydrocarbures sont : les paraffines, les oléfines, aromatiques et naphthènes.

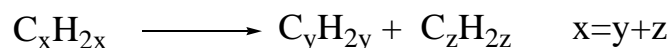
I.3.4.1. Craquage de paraffines

Une paraffine en donnant une nouvelle paraffine de masse moléculaire inférieure et une oléfine.



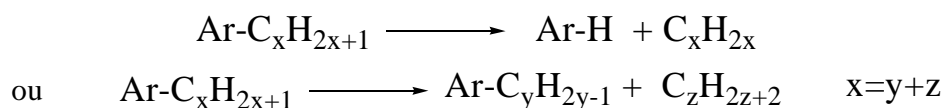
I.3.4.2. Craquage d'oléfines

Une oléfine conduit à la formation de deux nouvelles oléfines de plus faibles masses moléculaires.



I.3.4.3. Désalkylation des alkylaromatiques

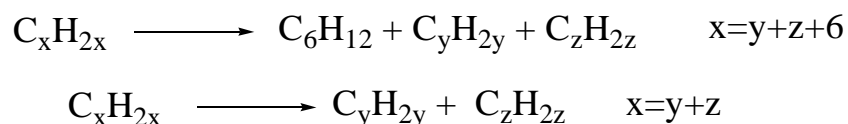
La chaîne alkyle conduit à la formation d'une oléfine, le cycle aromatique étant stable dans les conditions de la réaction.



Dans le cas de la deuxième réaction la chaîne fixée au cycle aromatique devient oléfinique.

I.3.4.4. Craquages des cycloalcanes

Les cycloalcanes conduisent également à la production d'hydrocarbures oléfiniques; par contre, dans les conditions du craquage catalytique, on peut considérer que le cyclohexane est stable.



À côté de ces réactions importantes, ont lieu des réactions secondaires qui contribuent à la composition finale de l'effluent.

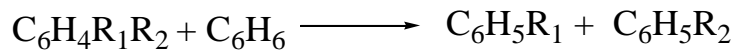
Cyclane + oléfine \longrightarrow aromatique + paraffine

Aromatique + oléfine \longrightarrow produits de condensation

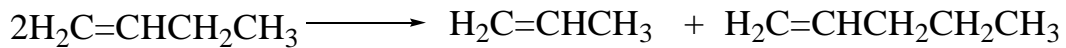
Réactions d'isomérisation : oléfine \longrightarrow iso-oléfines

I. Raffinage et hydrodésulfuration

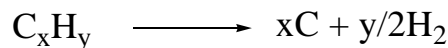
- **Transfert de radicaux alkyle entre aromatiques :**



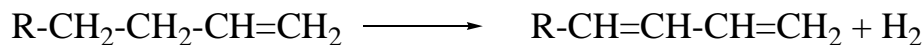
- **Réactions de dismutation :**



- **Décomposition d'hydrocarbures en carbone et hydrogène :**



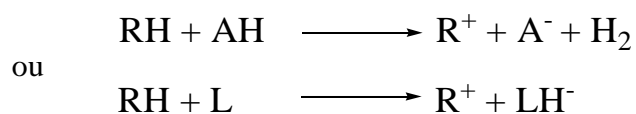
- **Déshydrogénation :**



I.3.5. Mécanisme de la conversion

Les réactions se produisant au cours du craquage catalytique font intervenir des carbocations intermédiaires formés à la surface du catalyseur acide.

La formation des carbocations peut avoir lieu sur des sites présentant une acidité de **Bronsted** de **Lewis**.



La stabilité des carbocations formés est fonction de leurs structure ; la stabilité est dans l'ordre suivant :

Tertiaire > secondaire > primaire

Les carbocations formés donnent facilement des réarrangements conduisant aux formes les plus stables. Ces réarrangements jouent un rôle important dans le procédé car ils conduisent

I. Raffinage et hydrosulfuration

à des hydrocarbures ramifiés dont l'indice d'octane est supérieur à celui des paraffines et des cyclanes, selon le schéma suivant :



Dans ce cas particulier, un ion carbénium secondaire se réarrange en ion carbénium tertiaire.

I.3.6. Le procédé industriel

Procédé à lit fluidisé (1942 – à ce jour)

Le procédé de Craquage Catalytique à lit Fluidisé (**FCC**) a commencé à être développé par la Standard Oil of New Jersey dans les années 20. Ce procédé utilise le même principe que le **TCC** (ThermoCatalytic Cracking) mais le catalyseur circule sous la forme d'une poudre fluidisée à la place de billes solides. En Octobre 1938 quatre sociétés formèrent le groupement **Catalytic Research Associate** pour développer un procédé concurrent du procédé Houdry. Finalement, en May 1942, la première unité commerciale à lit fluidisé, **PCLA**, (**Powdered Catalyst, Louisiana**) fut démarrée à la raffinerie de la Standard Oil Company of New Jersey (Exxon corporation) à Baton Rouge. Cette unité fut démantelée en 1963 après 21 ans d'excellents services. La forme fluidisée du catalyseur permet une plus grande circulation de celui-ci, d'où un rendement et une qualité de l'essence meilleure que dans le **TCC**. La technologie du **FCC** a été principalement développée par Kellogg, **Universal Oil Products (UOP)**, Standard Oil Company of New Jersey, Sinclair Oil (Arco) et Shell Oil Co. Le FCC surpassa définitivement le **TCC** au début des années soixante.

Par ailleurs en 1961 l'introduction par Socony-Vacuum des catalyseurs de synthèse silice alumine zéolithe très performants, mais qui nécessitaient de petites particules donna un avantage décisif au procédé **FCC**.

A ce jour le procédé **FCC** est utilisé dans 400 raffineries. De très nombreuses améliorations y ont été apportées : réacteur élévateur (riser à court temps de séjour), performances des catalyseurs. Ceci a entraîné un extraordinaire développement de cette technologie de conversion des fractions lourdes tant du point de vue rendement et qualité que de

I. Raffinage et hydrosulfuration

l'adaptation à des charges de plus en plus difficiles à traiter. De plus, le procédé **FCC** est également la source de bases pétrochimiques importantes (schéma du procédé figure I.3).

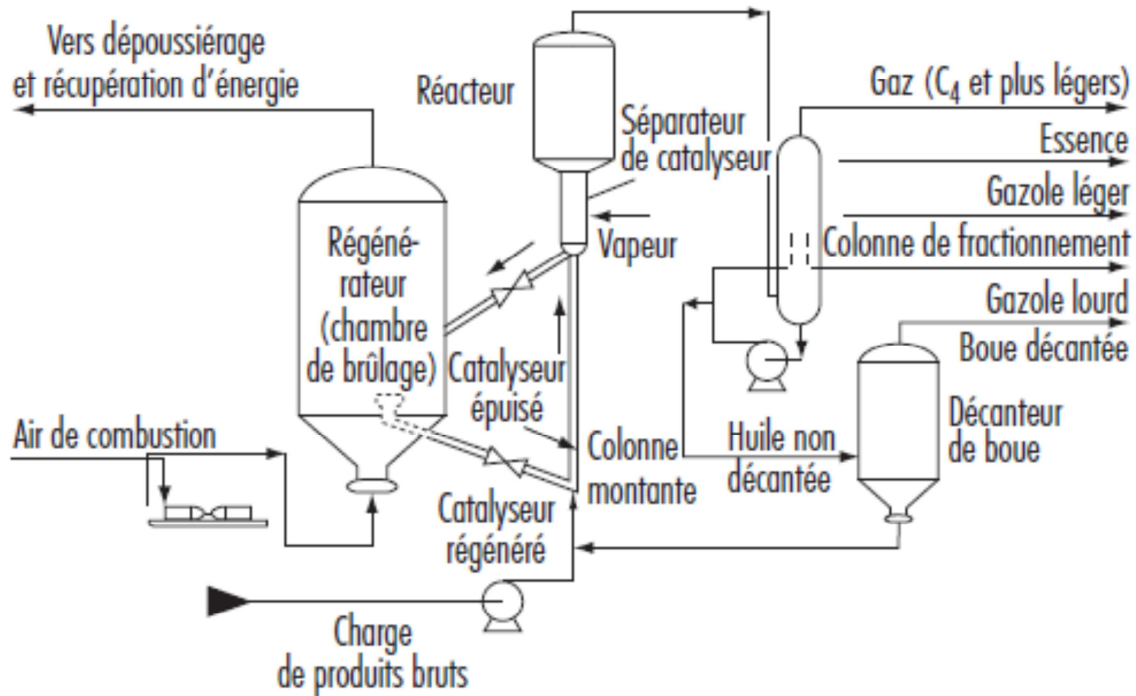


Figure I.3 Procédé du craquage catalytique FCC

Principe de 2 réacteurs (procédé FCC- FluidCatalytic Cracking)

- 1^{ère} pour craquage catalytique
- 2^{ème} pour régénération du catalyseur
- Lit de catalyseur fluidisé (particule 20-200 μm diamètre). Catalyseur circule entre le réacteur 1 et 2 de façon ininterrompue
- Fonctionnement du procédé
 - Préchauffage à 350-380°C
 - Rencontre avec catalyseur du régénérateur à $T > 500^\circ\text{C}$
 - Temps de contact : quelques secondes.
 - Ensemble entre dans le 2^{ème} réacteur
 - Séparation gaz/particules dans cyclones (gaz sort par la tête)

I. Raffinage et hydrodésulfuration

- Catalyseur vas vers réacteur 1^{er} où le coke et carbone sont brûlés (la chaleur est utilisée pour entretenir la réaction)
- Effluents du 2^{ème} réacteur sont fractionnés par distillation. On obtient:
 - gaz (propène, butène)
 - Essence
 - Gazole
 - Fraction lourde (à recycler)

I.3.6.2. Rendement du procédé

Différentes coupes sont obtenues en sortie de l'unité :

- une **coupe gaz (C3—C4)**, (15 à 25 % en masse de l'effluent), trèsriche en oléfines qui peut alimenter, après avoir subi des traitementsde purification appropriés, la pétrochimie ou d'autres unitésde la raffinerie telles que l'alkylation et l'éthérification ;
- une **coupe essence** (environ 50 % en masse de l'effluent), riche en oléfines et en aromatiques et chargée en soufre, présentant unRON compris entre 90 et 95 ;
- une **coupe gasoil** (environ 20-30 % en masse de l'effluent) detrès mauvaise qualité (indice de cétane de l'ordre de 30 pour unespécification de 51) utilisée généralement comme fluxant des fuelslourds ;
- une **coupe slurry (HCO)** (environ 5 à 15 % en masse) ;
- du **coke** (5 % en masse) dont la combustion dans le régénérateurdégage de la chaleur qui sert à vaporiser et craquer la chargeau réacteur.

I.4. Hydrocraquage

Tout comme le procédé de craquage catalytique, le procédé d'hydrocraquage permet de convertir les coupes pétrolières lourdes et en particulier le distillat sous vide en coupes pétrolières plus légères. Ce procédé permet la conversion de distillats moyens en naphta et gaz de pétrole liquéfié. Mais l'hydrocraquage est surtout utilisé pour la conversion de distillat sous vide issue directement du brut ou provenant d'un autre procédé de conversion (viscoréduction, cokéfaction, craquage catalytique, conversion des résidus) et éventuellement des résidus désasphaltés. On obtient des essences, du carburéacteur, et du gazole suivant les besoins géographiques et les saisonnières du marchés. L'hydrocraquage

I. Raffinage et hydrodésulfuration

est un procédé d'hydroconversion, qui travaille en présence d' H_2 et dont le but est de modifier le squelette hydrocarboné des molécules de départ.

I.4.1. Types de réaction

La transformation d'un distillat pétrolier en naphta kérosène et gazole s'effectue selon des schémas réactionnels complexes que l'on peut regrouper en deux grandes familles de réaction :

- Les d'hydrotraitement (hydrodésulfuration, désazotation, réactions hydrogénation des aromatiques).
- Les réactions d'hydrocraquage proprement dites (coupure des liaisons C-C) ou des réarrangements C-C (hydroisomérisation)

I.4.2. Réactions d'hydrotraitement

La désulfuration de la charge est pratiquement complète compte tenu de la pression élevée et du niveau thermique ; il est même possible de produire une coupe naphta qui peut directement alimenter l'unité de craquage catalytique sans prétraitement.

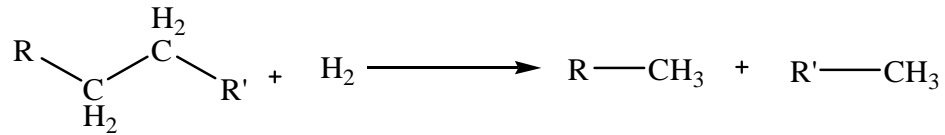
La réaction de désazotation est une réaction très importante pour ce procédé compte tenu de l'impact des composés azotés, même à basse concentration sur les sites acides du catalyseur d'hydrocraquage. Pour les catalyseurs d'hydrocraquage dont le support est très acides (catalyseurs à base de zéolithe), un contrôle en azote avant le passage de la charge est nécessaire pour optimiser le fonctionnement global du système catalytique.

La réaction d'hydrogénation des aromatiques est préalable au craquage des hydrocarbures cycliques. En effet, le craquage d'un composé aromatique n'est pas possible dans les conditions d'hydrocraquage.

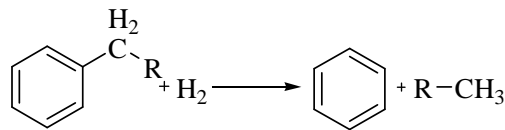
I.4.3. Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation

L'hydrocraquage permet une diminution de poids moléculaire moyen des charges. Suivant la position de la liaison C-C attaquée, on peut distinguer trois types principaux de réactions :

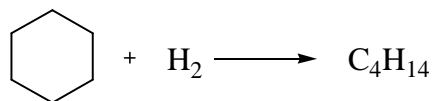
- 1) **Réaction d'hydrocraquage simple** : attaque de la liaison C-C dans une chaîne :



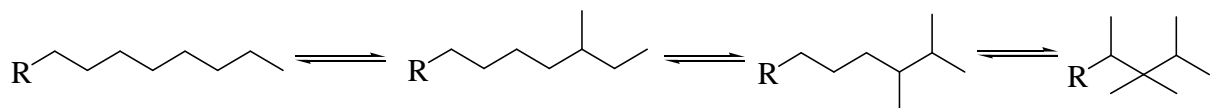
- 2) **Réaction d'hydroalkylation** : attaque de la liaison C-C adjacent à un noyau :



- 3) **Réaction d'ouverture de cycle** : attaque de la liaison C-C dans un cycle :



Quant à la réaction d'hydroisomérisation, elle apporte une amélioration de la qualité de certaines coupes : indice d'octane clair de l'essence légère, caractéristique à froid du gazole et indice de viscosité des huiles, elle se produit par une succession de réactions d'équilibres :

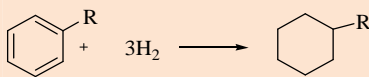
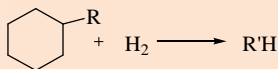
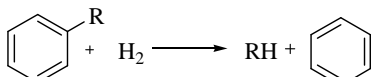


I. Raffinage et hydrosulfuration

I.4.4. Thermodynamique des réactions

Les réactions d'hydrotraitement, les réactions d'hydrogénation des aromatiques et les réactions de craquage sont toutes exothermiques. Les ordres de grandeurs sont indiqués dans le tableau.1

Tableau.1 : Chaleur de réaction.

Type de réaction	Chaleur de réaction moyenne à 400 °C (kJ.mol ⁻¹)
hydrogénation des aromatiques 	-210
hydrocraquage des paraffines $RH + H_2 \longrightarrow R'H + R''H$	-46 à -58
hydrogénation des naphènes 	-42 à -50
hydrodéalkylation des aromatiques 	-42 à -46

I.4.5. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- température : 350 à 430 °C ;
- pression : 80 à 170 bar ;
- temps de contact : 0,5 à 3 h ;
- H₂/HC : 600 à 1 800 m³/m³.

On obtient dans ces conditions :

- de l'essence (15 à 25 % en masse) de faible RON (65 à 75) qui est envoyée au reformage catalytique ;
- du kérosène (30 à 50 % en masse) d'excellente qualité ;

I. Raffinage et hydrodésulfuration

- du gasoil (25 à 45 % en masse) d'excellente qualité (indice de cétane > 50, dépourvu de soufre) ;
- une base huile (0 à 25 % en masse) également d'excellente qualité.

Même si certaines unités ont été construites ces dernières années, les raffineries européennes sont encore peu équipées en hydrocraqueurs alors que cette unité permettrait de mieux répondre à la demande croissante de gazole de haute qualité.

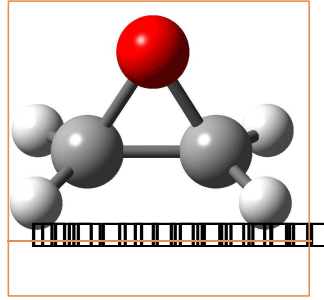
Les principaux freins à la construction de telles unités sont :

- la grande consommation d'hydrogène dans un contexte tendu de disponibilité de l' H_2 dans les raffineries, qui nécessite souvent la construction d'unités dédiées à la production d' H_2 telles que le reformage à la vapeur ;
- le coût (investissement, fonctionnement, utilités, catalyseurs..).

I.4.6. Les catalyseurs

Le catalyseur d'hydrocraquage est un catalyseur bifonctionnels; il doit craquer les molécules lourdes (fonction acide) et hydrogéner les composés insaturés formés lors de la réaction ou présents dans la charge (fonction hydrogénante). L'équilibre entre les deux fonctions permet d'orienter la formulation du catalyseur pour en ajuster l'activité et la sélectivité, en effet pour une étape de purification ou hydrotraitement, destinée à éliminer essentiellement les composés azotés et le soufre, et mettant en œuvre un catalyseur à base de Ni—W ou Ni—Mo sur alumine, et pour une étape d'hydroconversion destinée à modifier les molécules de la charge, sur un catalyseur constitué de Pd ou NiMo déposé sur un support à base de zéolithe Y.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

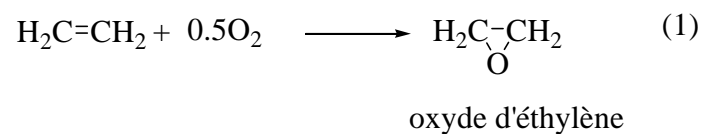


II.1.1.Introduction

L'oxyde d'éthylène est un gaz incolore qui a l'odeur caractéristique de l'éther. Il est très inflammable et se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et la plupart des solvants organiques. Commercialisé depuis le début des années 1900.

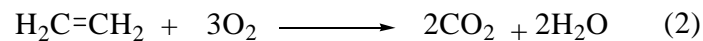
II.1.2.Procédés de production –principe

Oxydation directe par l'oxygène de l'éthylène en présence d'argent :

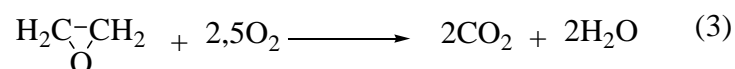


A Cette réaction sont associées deux réactions secondaires :

-Oxydation totale de l'éthylène.



-oxydation de l'oxyde d'éthylène.



Les données thermodynamiques en kJ/mol pour ces trois réactions sont regroupées dans le tableau II.1

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

Tableau 1. Les grandeurs thermodynamiques de la réaction de la synthèse d'oxyde d'éthylène

réaction	ΔG°	ΔH°	ΔG°_{600}	ΔH°_{600}
(1)	-81	-105	-56	-107
(2)	-1314	-1323	-1306	-1322
(3)	-1233	-1218	-1250	-1215

Les réactions (2) et (3) sont thermodynamiquement favorisées.

L'énergie calorifique dégagée est importante.

Donc il est impératif pour privilégier la première réaction d'utiliser un catalyseur qui est l'argent avec un support d'alumine α .

Dans cette réaction :

1. la température est de l'ordre de 300 C°.
2. La pression de 10 à 30 bars.
3. Le temps de contact avec le catalyseur d'environ 1s.

Pour diminuer l'importance des réactions (2) et (3) on peut ajouter un inhibiteur qui est un hydrocarbure chloré (1,2-dichloroéthane).

Rôle d'inhibiteur :

- Empêcher le dépôt sur l'argent de l'oxygène atomique.
- Réduire l'espace disponible sur la surface du catalyseur ce qui favoriserait la réaction (1)

Matières premières

- L'éthylène et l'oxygène.
- L'éthylène avec des teneurs faibles en (CO_2 , S, acétylène) pour être compatible avec le procédé.

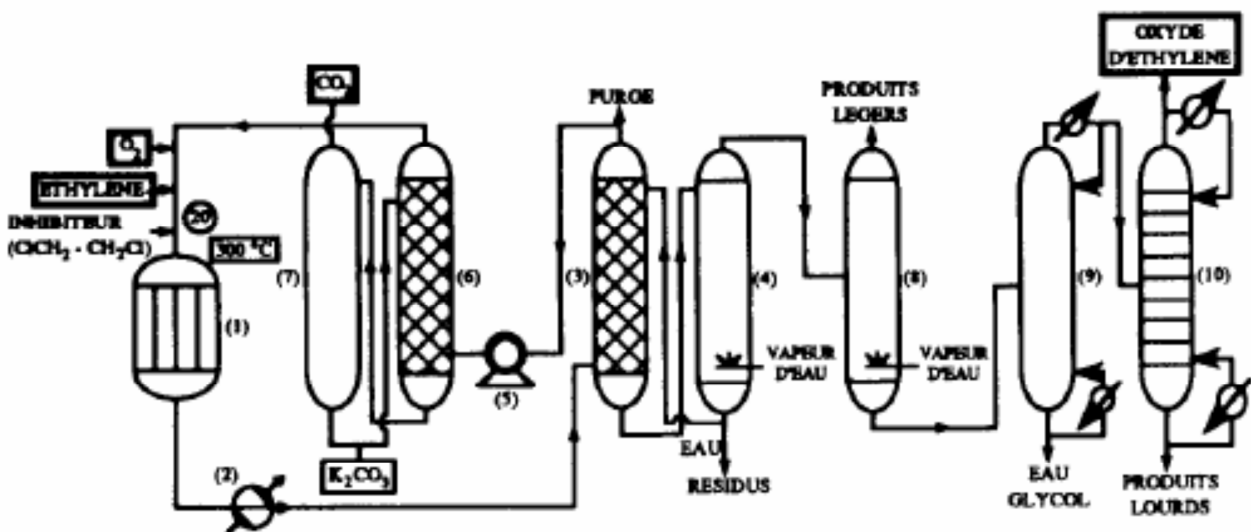
Remarque

L'oxygène est préféré à l'air malgré son prix plus élevé parce qu'il évite les pertes d'éthylène entraîné par l'azote au niveau des gaz de purge.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.1.3. Schéma de procédé

Le schéma de procédé correspond au procédé de Shell (figure II.1). Dans ce schéma on remarquera que le mélange de l'oxygène, de l'éthylène, des gaz recyclés et de l'inhibiteur est effectué avant l'entrée dans le réacteur. Les colonnes (3) et (4) permettent la séparation de l'oxyde d'éthylène et du dioxyde de carbone. Les colonnes (6) et (7) constituent l'ensemble permettant de séparer CO_2 de l'éthylène recyclable. Les colonnes (8), (9) et (10) assurent la purification de l'oxyde d'éthylène, la pression réalisée est nécessaire pour faciliter la dissolution de l'oxyde d'éthylène dans l'eau.



(1) : réacteur tubulaire ; (2) : réfrigérant ; (3) : colonne d'absorption de l'oxyde d'éthylène ; (4) : colonne de désorption de l'oxyde d'éthylène ; (5) : compresseur ; (6) : colonne d'absorption de CO_2 ; (7) : colonne de désorption de CO_2 ; (8) : colonne d'élimination des produits légers ; (9) : colonne de distillation pour la séparation de l'oxyde d'éthylène et de l'eau ; (10) : colonne de distillation à plateaux des produits lourds.

Figure II.1 Procédé Shell de production de l'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène et d'oxygène

II.1.4 Produits obtenus

- L'oxyde d'éthylène est obtenu avec une sélectivité de 70 %.
- Un rendement global de l'ordre de 65%.

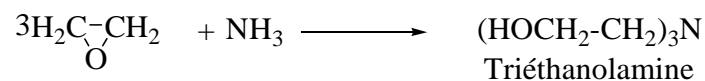
II. Grands procédés d'oxydation catalytique

- Les impuretés : CO₂, acétaldéhyde, formaldéhyde (environ 30ppm ce qui conduit souvent à mettre en œuvre des procédés de purification).
- L'émission de l'air peut conduire à des pollutions par des hydrocarbures légers et des composés oxygénés (NO_x et SO_x)

II.1.5 Applications

L'oxyde d'éthylène est utilisé comme produit intermédiaire, principalement lors de la synthèse des éthylènes glycol, éthers glycoliques, 2-aminoéthanol, les alcools et les phénols.

Les éthanolamines sont produites par la réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniac.



Les éthanolamines servent notamment à retenir les gaz tels que H₂S, SO₂, CO₂ lors de l'épuration des gaz par raffinage

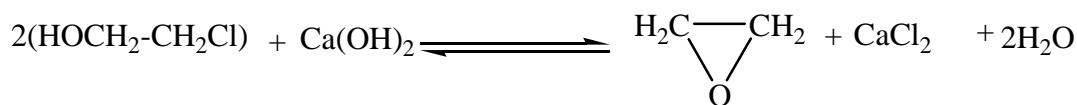
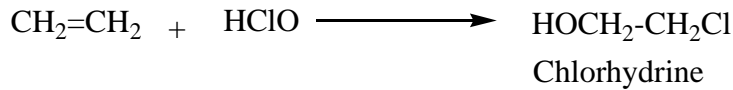
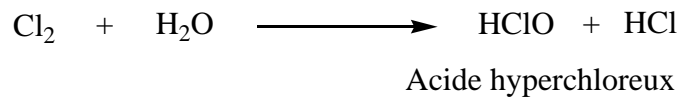
- L'oxyde d'éthylène est utilisé en faible quantité comme agent de stérilisation, désinfectant et insecticide.
- Il est surtout employé comme agent de stérilisation dans les établissements de soins de santé (hôpitaux, cliniques et cliniques dentaires) et chez les fabricants de fournitures médicales.
- L'oxyde d'éthylène sert aussi à la stérilisation de produits sensibles à la chaleur (fourrures, meubles, ruches, cosmétiques, médicaments et tabac)
- Enfin, l'oxyde d'éthylène est employé comme insecticide fumigant sur les épices pour prévenir la prolifération de bactéries et sur les produits entreposés pour repousser les insectes.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.1.6. Autres procédés

1.6.1. Ancien procédé

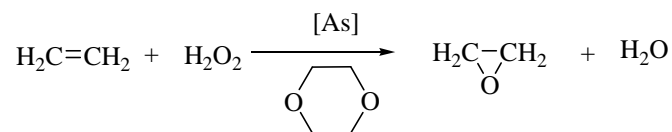
Par la voie chlorhydrine



- Malgré un rendement élevé, ce procédé a été abandonné car le coût du chlore est important.
- Le chlore provoque des corrosions.
- Le CaCl_2 est formé à partir du chlore est difficilement valorisable.
- Présence de sous-produits.

1.6.2. Futur procédé

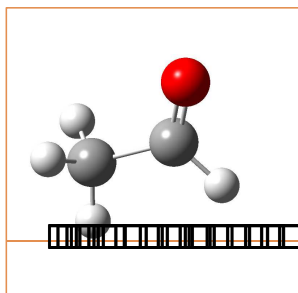
D'union Carbide : consiste à oxyder une phase liquide de l'éthylène par l'eau oxygénée en présence d'arsenic comme catalyseur. La réaction est effectuée dans le 1,4-dioxane à 100°C est la suivante :



Avantage de procédé

L'utilisation de l'eau oxygénée qui est un grand produit industriel (sans impact sur l'environnement).

II. Grands procédés d'oxydation catalytique



II.2.1. Introduction

L'acétaldéhyde est un liquide incolore produit industriellement, très volatil, d'odeur fruitée agréable, cette odeur devient piquante et suffocante à forte concentration. Il est miscible à l'eau, et la plupart des solvants organiques. Il est utilisé comme intermédiaire en synthèse organique, dans la fabrication de colorants, dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation. Il est également utilisé dans l'industrie alimentaire et en parfumerie. L'acétaldéhyde est une substance intermédiaire du métabolisme de certaines substances chez les espèces animales, de la respiration des végétaux supérieurs et de la fermentation de l'alcool.

II.2.2. Procédés de production –principe

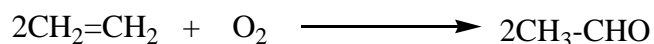
Plusieurs types de production mettant en jeu des matières premières différentes permettant l'obtention de l'acétaldéhyde :

- **l'éthanol**, en phase vapeur
- **l'acétylène**, hydraté en présence d'un catalyseur
- **les hydrocarbures saturés** : par oxydation en phase vapeur des hydrocarbures saturés comme le butane

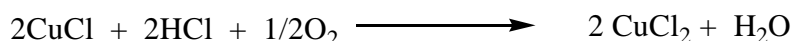
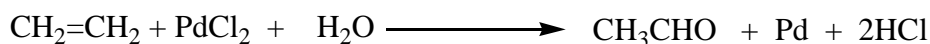
A partir de l'éthylène : l'opération d'oxydation de l'éthylène, en phase liquide, est effectuée en présence de solutions catalytiques aqueuses préparées avec du chlorure de palladium et du chlorure de cuivre. Ce nouveau procédé, développé dans les années 1957-1959, est réalisé en une seule étape (procédé Farbwecker Hoechst) en deux étapes (procédé Wacker–Chemie, Kirk Othmer, 2004).

La réaction globale de l'oxydation de l'éthylène est la suivante :

II. Grands procédés d'oxydation catalytique



La réaction détaillée faisant intervenir le chlorure de palladium, PdCl₂, le chlorure cuivrique, CuCl₂, l'acide chlorhydrique et l'eau :



C'est le complexe de coordination du palladium qui permet d'oxyder l'éthylène. Le chlorure cuivrique permet de réoxyder le palladium et le chlorure cuivreux est réoxydé en chlorure cuivrique en milieu chlorhydrique en présence d'air (procédé Wacker) ou en présence d'oxygène (procédé Hoest).

II.2.3. Applications

L'acétaldéhyde est utilisé dans de nombreux domaines :

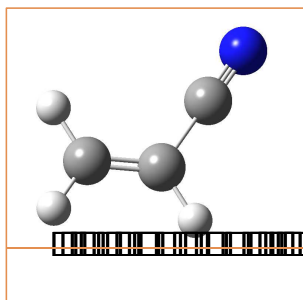
- Industrie de la chimie : l'acétaldéhyde est utilisé comme produit intermédiaire en synthèse organique : acide acétique, acétate d'éthyle, acide peracétique (C₂H₄O₃), glyoxal (OCHCHO), alkylamines et pyridines. (OMS IPCS, 1995).

- Industrie de la chimie alimentaire : l'acétaldéhyde est utilisé comme arôme alimentaire notamment pour le chocolat, les glaces, les desserts à base de gélatine et les pâtisseries, le chewing-gum. Cette substance permet la conservation de fruits frais (OMS IPCS, 1995).

- Industrie de la parfumerie : l'acétaldéhyde est utilisé comme additif, désodorisant et aromatisant.

-L'acétaldéhyde est utilisé dans la fabrication des colorants et dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

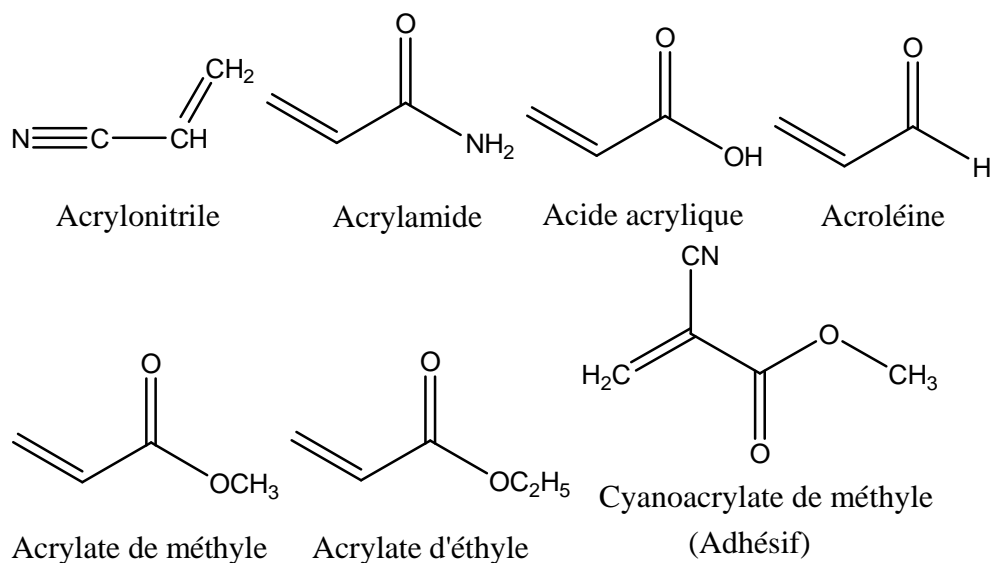


II.3.1. Introduction

Les dérivés acrylonitriles sont caractérisés par le groupe $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}^*}{\text{C}}-\text{R}$ dans lequel la double liaison est conjuguée avec une autre liaison insaturée appartenant au groupe R.

- Si $\text{R}'=\text{H}$ on parle des dérivés **acryliques**.
- Si $\text{R}'=\text{CH}_3$ on parle des dérivés **méthacryliques**
- Si $\text{R}'=\text{CN}$ on parle des dérivés **cyanoacryliques**.

Les principaux dérivés acryliques sont :



Le plus important produit faisant partie des dérivés acryliques, par son tonnage, l'acrylonitrile est un liquide incolore, volatil et très réactif. Il est soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. On ne trouve pas d'acrylonitrile dans la nature. Depuis les années 1940, il est beaucoup utilisé dans l'industrie chimique.

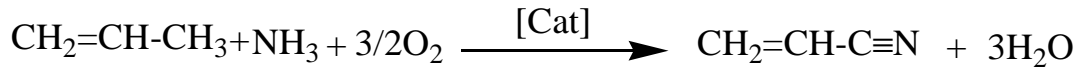
La capacité mondiale de production de ce monomère est de l'ordre de 4 Mt/an.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.3.2 Procédés de production –principe

Le procédé le plus utilisé est l'ammoxydation du propène.

Ammoxydation: l'action conjointe de l'ammoniac et l'oxygène.



Les grandeurs thermodynamiques relatives à cette réaction, en kJ/mol

$$\Delta_r G_{T^*}^\circ = -539 \Delta_r H_{T^*}^\circ = -515 \Delta_r G_{500\text{k}}^\circ = -553 \Delta_r H_{500\text{k}}^\circ = -513$$

Cette réaction est fortement exothermique du fait de la formation de 3 molécules d'eau pour une molécule d'acrylonitrile

II.3.3 Les conditions expérimentales

- La température 500 °C ;
- La pression 0.5 à 2 bar ;
- Le catalyseur contient différents métaux tels que : le bismuth, le fer, le molybdène, le cobalt, le nickel et le potassium ;
- Le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur à lit fluidisé est de quelques seconde.

II.3.4 Matières premières

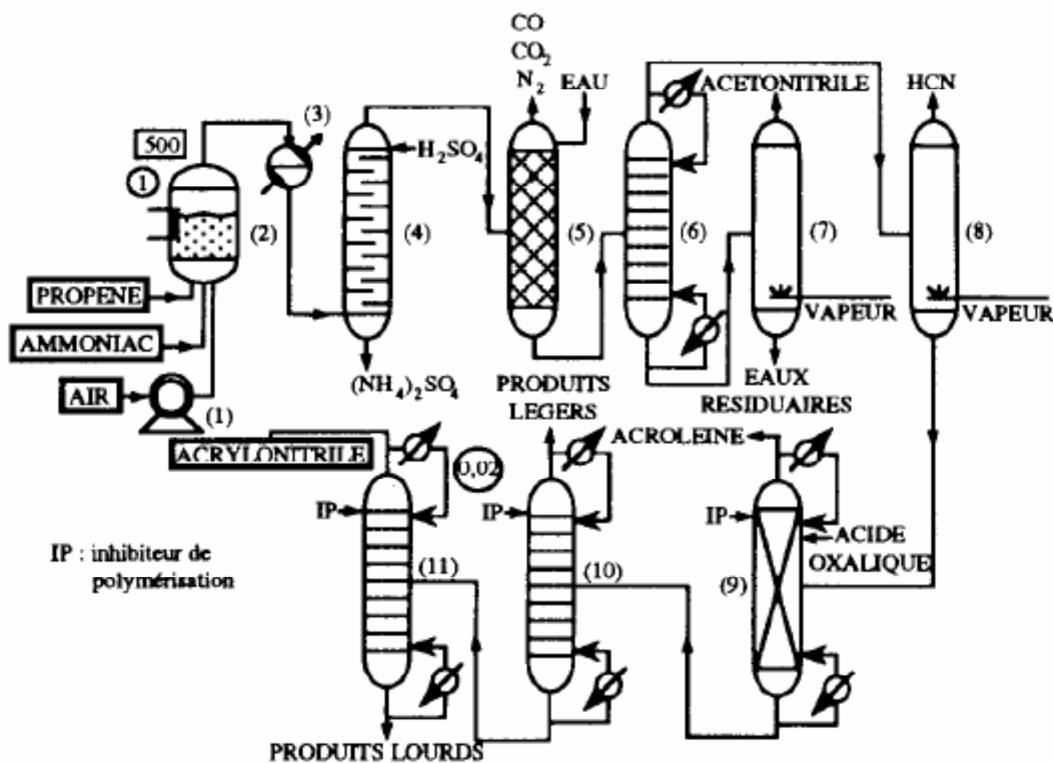
- Les matières premières nécessaires à la production sont : l'ammoniac, le propène et l'air.
- L'ammoniac et le propène constituent de très grands intermédiaires de base de ce fait sont tout à fait disponibles.
- Le propène à 95 % de pureté est suffisant.

II.3.5 Schéma de procédés

Le schéma du procédé de **SOHIO** (la société Américaine Standard Oil of Ohio) de production de l'acrylonitrile, le procédé en lit fluidisé et révolutionnaire et s'impose comme le procédé le plus économique et le plus performant du monde (figure II.2).

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

Le réacteur à lit fluidisé mis en œuvre facilite l'élimination de l'énergie thermique dégagée qui est importante. En même temps que le mélange réactionnel est refroidi la colonne de trempe (4) l'excès d'ammoniac est extrait par l'acide sulfurique sous forme de sulfate d'ammonium. La colonne d'extraction (5) par l'eau permet de séparer les gaz inertes. Les colonnes (6) et (7) assurent la séparation de l'acétonitrile et la colonne (8) celle de l'acide cyanhydrique. La purification finale de l'acrylonitrile s'effectue dans les colonnes (9) et (10) et (11) dans lesquelles sont introduits, dans la colonne (9) de l'acide oxalique pour stabiliser les composés carbonylés ainsi qu'un inhibiteur de polymérisation est dans les colonnes (10) et (11) le même inhibiteur de polymérisation. La colonne (11) opère sous vide



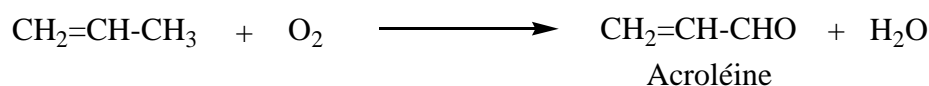
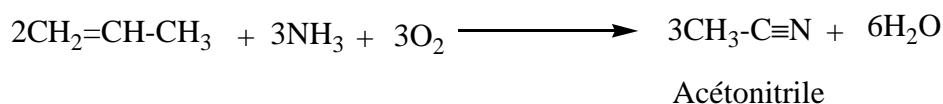
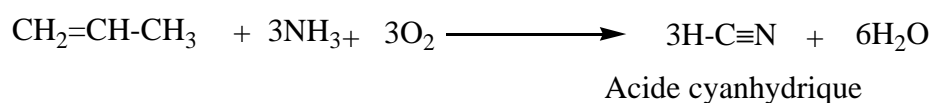
(1) : compresseur ; (2) : réacteur à lit fluidisé ; (3) : échangeur réfrigérant ; (4) : colonne de trempe ; (5) : colonne d'extraction ; (6) (10) (11) : colonnes de distillation à plateaux ; (7) (8) : colonnes de strippage ; (9) : colonne de distillation à corps de remplissage.

Figure II.2 Procédé SOHIO de la production de l'acrylonitrile

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.3.6. Produits obtenus

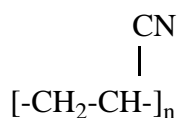
- L'acrylonitrile est obtenu avec une pureté supérieure à 99.5% pureté nécessaire pour fabriquer les fibres acrylique.
- Les taux de conversion de l'ammoniac et du propène sont supérieurs à 95%.
- Avec les meilleurs catalyseurs, la sélectivité par rapport à chacun des réactifs pour atteindre 75%.
- Le rendement en acrylonitrile est donc de l'ordre de 71%.
- La formation des sous produits se traduit par les réactions :



II.3.7 Applications

L'utilisation de l'acrylonitrile est largement répandue, et cet agent trouve une grande variété d'applications industrielles.

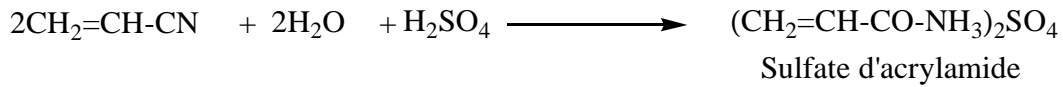
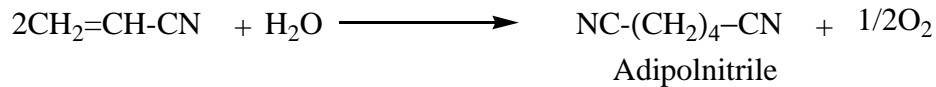
- o La fabrication de fibres acryliques, de résines, de matières plastiques et du caoutchouc nitrile.
- o Les résines qui sont utilisées couramment et qui contiennent de l'acrylonitrile sont l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). On les retrouve dans les photocopieuses et les matériaux de construction, et les copolymères polystyrène-acrylonitrile (SAN), dans l'industrie automobile, les objets ménagers et les emballages alimentaires (polyacrylonitrile PAN).



polyacrylonitrile

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

- Par ailleurs, l'acrylonitrile sert généralement d'intermédiaire de synthèse de l'**adiponitrile** (lequel entre dans la fabrication du nylon) et de l'**acrylamide** d'après les réactions.

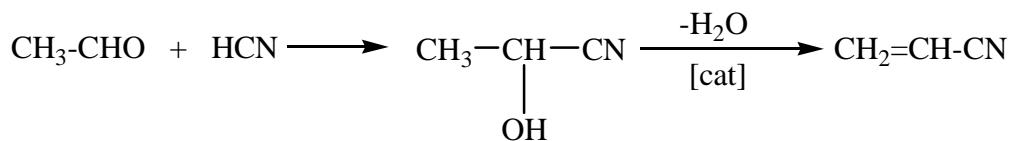
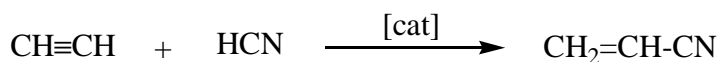
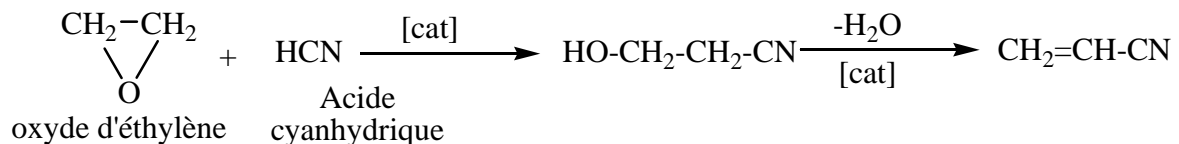


- Il sert également à produire des fibres de carbone qui ont pour but de renforcer les composites utilisés par les industries aérienne et aérospatiale.
- À l'origine, l'acrylonitrile était mélangé au tétrachlorure de carbone et entrainé dans la composition de pesticides.

II.3.8. Autres procédés

3.8.1. Anciens procédés

Les anciens procédés d'obtention de l'acrylonitrile correspondaient aux réactions suivantes.



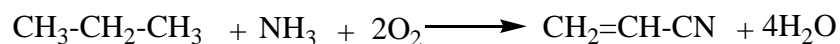
Remarque

- Les matières premières utilisées ne sont pas des intermédiaires de première génération.
- L'oxyde d'éthylène, l'acide cyanhydrique, l'acétylène et l'aldéhyde acétique sont des produits de seconde génération donc plus cher.

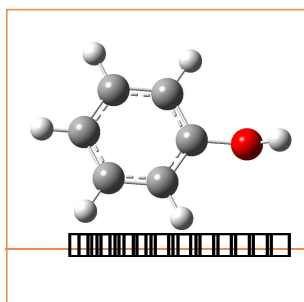
II. Grands procédés d'oxydation catalytique

3.8.2. Procédés du futur

Un procédé a été étudié à l'échelle pilote pour lequel le propène est remplacé par une matière première moins cher, le propane. La réaction effectuée vers 500°C est la suivante



Une autre possibilité consiste à utiliser l'éthylène suivant la réaction :



II.4.1. Introduction

Le phénol, C₆H₅OH, se présente à l'état pur, sous la forme d'un solide fondant à 40,95 °C. Il constitue un intermédiaire important de l'industrie chimique. Sa production est de l'ordre de 3,5 Mt. La capacité mondiale de production est d'environ 5 Mt en 1992 et pourrait être atteinte 6 Mt dans les années à venir.

II.4.2. Procédé de fabrication du phénol

Bien que l'oxydation directe du benzène en phénols serait certainement la voie la plus économique, seuls les procédés indirects de synthèse ont été mis en œuvre. Toutes fois, ceux-ci produisent du diphényle en tant que sous-produit. C'est ainsi que de nombreux procédés indirects ont été développés ; parmi ceux-ci, cinq ont atteint une réalité industrielle (tableau II.2) :

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

Tableau II.2 Voies de synthèse du phénol

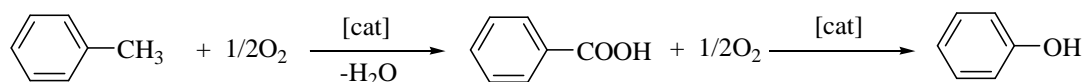
Précurseur	Intermédiaire	Procédé
Benzène	Acide benzènesulfonique	Classique
Benzène	Chlorobenzène	Dow et Bayer (hydrolyse alcaline)
Toluène	Acide benzénique	Raschig-Hooker (hydrolyse acide) Dow et California Research
Cyclohexane	Cyclohexanone/cyclohexanol	Scientific Design
Benzène/Propène	Isopropylbenzène (cumène)	Hock

Dans ce chapitre nous avons détaillé seulement les procédés de fabrication du phénol issue de l'oxydation catalytique.

II.4.3. Principe de la voie toluène acide benzoïque

Dow et California Research exploitent une fabrication en deux étapes du phénol :

1. oxydation du toluène en acide benzoïque par un processus radicalaire
2. Décarboxylation oxydante de l'acide benzoïque en phénol

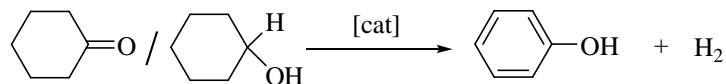


Dans la deuxième étape de la fabrication du phénol, l'acide benzoïque purifié est oxydé en phénol en milieu fondu ou dans un solvant à haut point d'ébullition à 220-250 °C avec un mélange d'air et de vapeur, en présence de sels de cuivre et de promoteurs comme des sels de magnésium. La sélectivité cumulée est de 70 à 80% (toluène).

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.4.4 Principe de la voie cyclohexanone/cyclohexanol

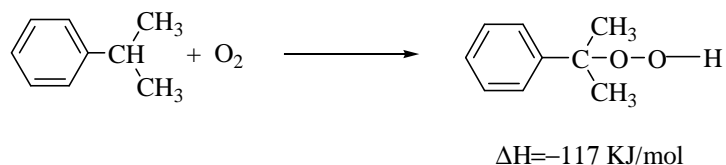
Dans le procédé Scientific Design, le mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol qui provient de l'oxydation du cyclohexane, et déshydrogéné en phénol à 400 °C



Les catalyseurs de déshydrogénation sont du platine sur charbon, ou du nickel-cobalt. Comme le phénol forme un mélange azéotropique avec le cyclohexanone, une opération extractive est nécessaire avec un taux de conversion élevé (environ 80%).

II.4.5. Principe de la fabrication par le procédé Hock

Le principe de cette fabrication est fondé sur l'oxydation du cumène en hydroperoxyde de cumène, suivie de sa scission en milieu acide pour donner le phénol et l'acétone :



II.4.6. Application

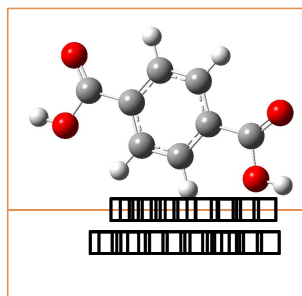
Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire :

- Dans l'industrie des matières plastiques (résines phénolique, bisphénol A.....)
- Pour la fabrication d'alkylphénols, caprolactame, d'acide salicylique, de chlorophénols, de nitrophénols, d'acide picrique, d'acide adipique..... ;
- Pour la fabrication des plastifiants, d'adhésives, de durcisseurs, de dissolvants, d'isolants.....

Il est également utilisé dans une moindre mesure en tant que composant dans des cosmétiques et des médicaments.

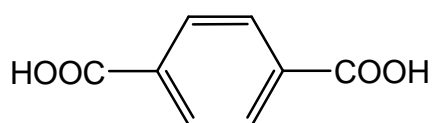
Depuis 2006, le phénol ne peut être utilisé comme substance active biocide (désinfectant)

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

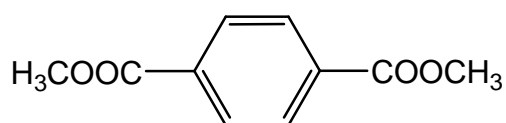


II.5.1. Introduction

L'acide téréphtalique est un solide qui a un point de fusion très élevée de 427 °C. Il est insoluble dans presque tous les solvants et ne peut être ni fondu ni distillé. Son ester di méthylique fond beaucoup plus bas, à 141 °C environ.



Acide téréphtalique (TPA)



Ester diméthylique d'acide téréphtalique (DMT)

Ces deux corps sont essentiellement utilisés comme précurseur pour la fabrication de polyesters par copolycondensation avec l'éthylèneglycol principalement.

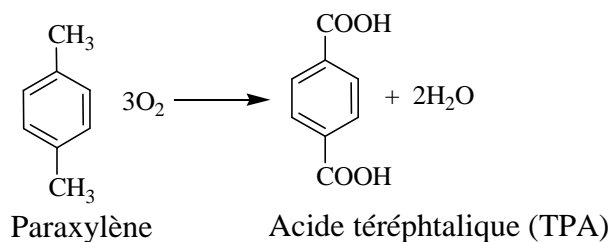
Les capacités globales de production de ces substances 9Mt/an, la production étant de 4 Mt/an pour chacun des deux produits. L'acide téréphtalique et son diester ont une faible toxicité.

II.5.2. Procédé de production

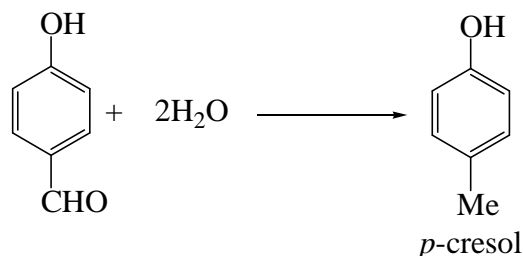
La fabrication de l'acide téréphtalique repose sur l'oxydation en phase liquide du paraxylène par l'air, dans l'acide acétique comme solvant, en présence d'un catalyseur à base d'acétate de cobalt ou de manganèse. La présence de composés bromés tels que NaBr assure la fabrication de radicaux libres nécessaires à la transformation.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

La réaction exothermique est la suivante :

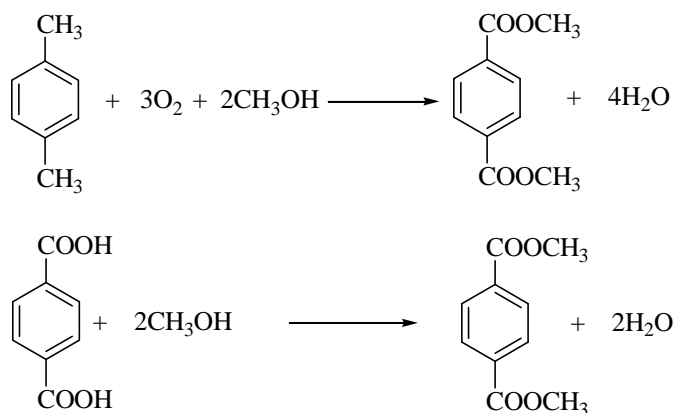


Ce procédé d'**Amoco** conduit à **TPA** technique dont la pureté est insuffisante pour permettre son utilisation pour fabriquer les polyesters. Une étape supplémentaire de purification est donc nécessaire. Elle consiste en une hydrogénation des impuretés présentes avec le palladium sur carbone comme catalyseur. Ainsi l'acide **parformylbenzole** est transformé en acide **paraméthylebenzole** qui sépare par cristallisation. On a :



Les polyesters ont été faits à partir du diméthylester de l'**acide téréphtalique** puisque l'acide ne pouvait pas être obtenu économiquement assez pur. Le procédé Amoco est le plus privilégié actuellement.

L'obtention du **DMT** se fait soit directement par oxydation du paraxylène par l'air en présence de méthanol soit par estérification de **TPA** par le méthanol :



II. Grands procédés d'oxydation catalytique

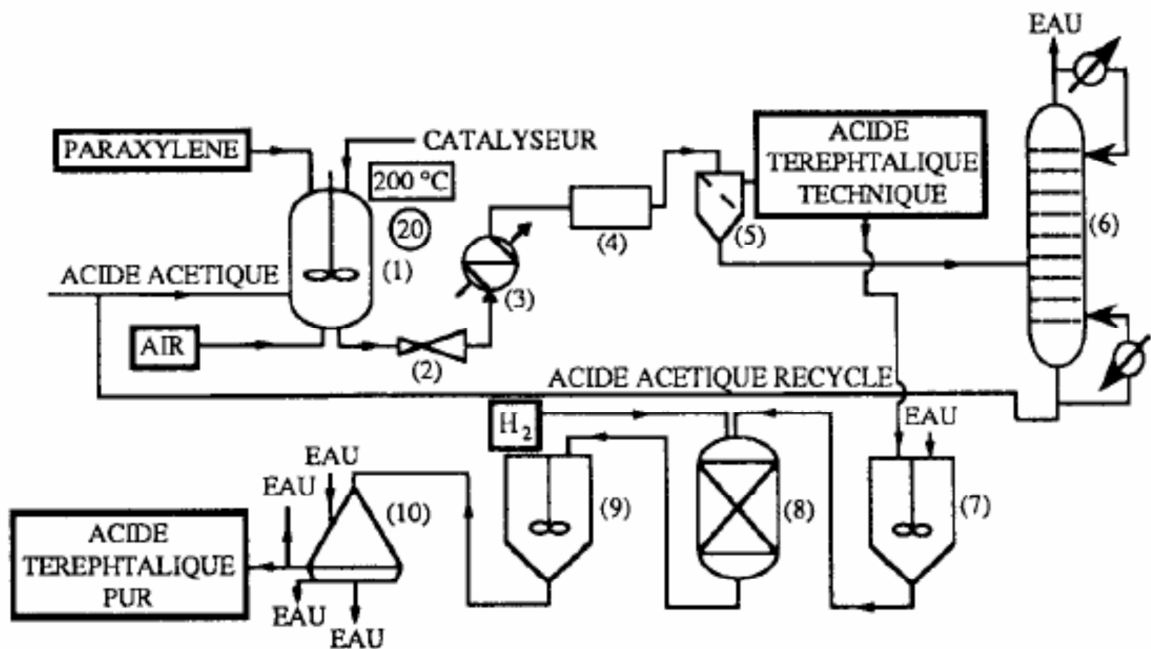
La réaction d'oxydation s'effectue en plusieurs étapes :

- Un premier groupe méthyle est transformé en groupe carboxylique qui est estérifié (à 160 °C et 6 bar).
- Le deuxième groupe méthyle est transformé en groupe carboxylique qui est à son tour estérifié à 230 °C et 20 bar).
- L'estérification s'effectue avec l'excès de méthanol liquide à une température de l'ordre de 280°C. La purification du TPA peut se faire en le transformant en DMT qui purifie et redonne par hydrolyse à 260 °C le TPA pur.

II.5.3. Schéma de procédés

Le schéma de la production de l'acétate de l'acide téréphtalique par le procédé **Amoco** est représenté dans la figure II.3. Le milieu réactionnel obtenu dans le réacteur (1) qui peut être en titane compte tenu de la corrosion provoquée par les composés bromés est dépressurisé et conduit dans le réservoir de stockage (4) puis filtré dans le dispositif (5) ce qui conduit à l'acide téréphtalique technique. Le liquide de filtration est distillé dans la colonne (6) qui permet de séparer l'eau et l'acide acétique qui est recyclé. L'acide téréphtalique technique est conduit dans l'agitateur-mélangeur (7) où il forme avec l'eau une bouillie. Cette bouillie est transférée ensuite dans le réacteur d'hydrogénation (8). Le produit sortant est essoré, et donne après séchage l'acide téréphtalique pur.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique



(1) : réacteur agité ; (2) : turbine de détente ; (3) : réfrigérant ; (4) : réservoir fermé ; (5) : filtre ; (6) : colonne de distillation à plateaux ; (7) : agitateur-mélangeur ; (8) : réacteur d'hydrogénation à lit fixe ; (9) : cristalliseur ; (10) : centrifugeuse-essoreuse.

Figure II.3 Procédé de production de l'acide téréphtalique pur d'Amoco

II.5.4. Les Conditions expérimentales

-La température 200° C

-La Pression 25 bar.

-L'air est additionné en excès par rapport à la stœchiométrie pour diminuer la formation des sous produits.

-Les matières premières : le paraxylène et l'air.

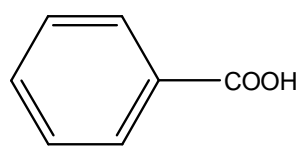
II.5.5. Produits obtenus

-L'acide téréphtalique est obtenu avec un taux de conversion de l'ordre de 95 %.

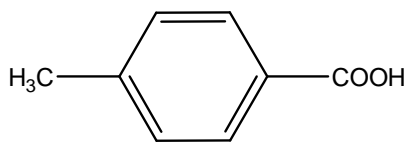
-Une sélectivité par rapport au xylène de l'ordre de 95%, ce qui conduit à un rendement de l'ordre de 90%.

II. Grands procédés d'oxydation catalytique

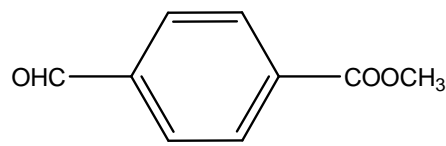
Les principaux sous produits sont :



Acide benzoïque



acide para méthylbenzoïque



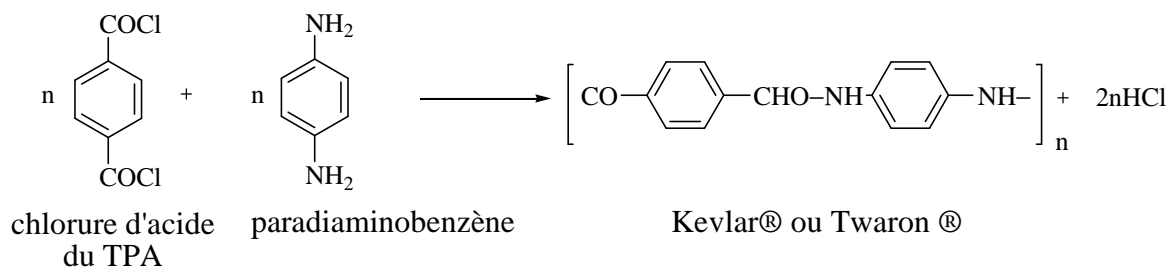
acide paraformylbenzoïque

Ces impuretés ne peuvent convenir lorsque l'**acide téréphtalique** est utilisé pour faire des polyesters. Composés monofonctionnels ils réduisent en effet le degré de polycondensation. C'est pour cette raison que la pureté demandée pour la fabrication des polyesters est de 99.9%. L'acide **paraformylbenzoïque** présente de plus l'inconvénient de modifier la coloration de l'acide téréphtalique technique.

II.5.6. Applications

L'**acide téréphtalique** et son **diméthylester** sont presque exclusivement utilisés pour produire des polyesters donnant des **fibres**, des **films** et des **bouteilles**, l'application de fibres étant la plus importante. Les films correspondent à des applications dans le domaine audiovisuel et dans celui de l'emballage. Les bouteilles enfin présentent par rapport à celles faites en polychlorure de vinyle l'avantage de résister à la pression dans le cas des boissons gazeuses et de ne pas dégager l'acide chlorhydrique lorsqu'elles sont incinérées (brûlées).

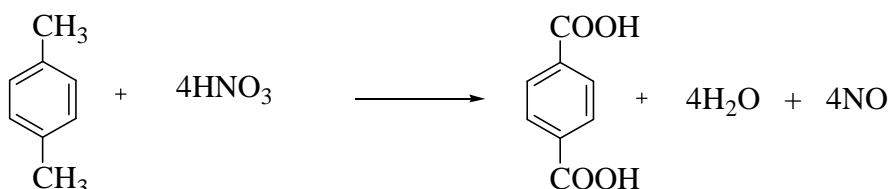
Une application correspond à de faibles tonnages mais a un produit de haute qualité résulte de la transformation de l'acide téréphtalique en son chlorure d'acide dont la condensation avec la paradiaminobenzène conduit par polycondensation à une fibre de résistance à la traction élevée appelée Kevlar® ou Twaron® :



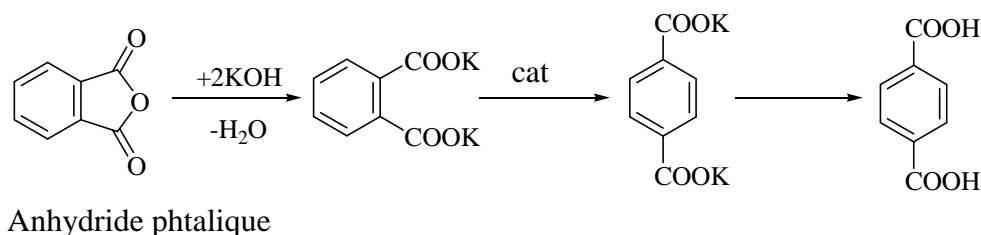
II. Grands procédés d'oxydation catalytique

II.5.7. Anciens procédés

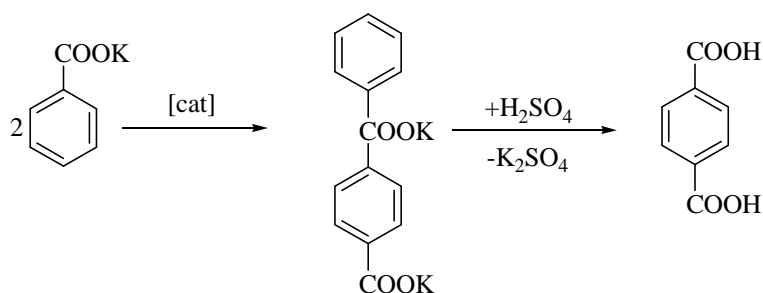
L'acide téréphtalique a été produit par oxydation du **xylène** par l'**acide nitrique** dilué. Le monoxyde d'azote formé NO était recyclé. L'acide téréphtalique ainsi produit contenait des impuretés azotées.



Les procédés **Henkel** ont été développés puis arrêtés. Le premier utilisait l'anhydride phtalique produit à partir de l'ortho-xylène. Les réactions sont les suivantes :



Le second procédé **Henkel**, on procède à la dismutation du benzoate de potassium, à 430-440 °C en présence de CO₂ (50 bar) et de benzoate de cadmium ou de zinc, en téréphtalate de potassium et benzène avec une sélectivité de 95 % :



III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

II.1. Introduction

Les polymères sont des molécules de grande taille (macromolécules) constitués par un assemblage de motifs élémentaires répétés un grand nombre de fois. Ces motifs sont les produits de la transformation de monomères.

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polycondensation (polymérisation par étape) et la polymérisation en chaîne.

II.2. Réactions de polycondensation

Les polycondensations sont des réactions classiques de la chimie organique : estérification, amidification ... portant sur des molécules qui possèdent des fonctions réactives à leurs extrémités.

Les polycondensations se distinguent des réactions de polymérisation en chaîne par le départ d'un sous-produit de réaction qui, le plus souvent est une petite molécule : H_2O , HX , NH_3 , et par une succession de réactions entre des molécules croissant progressivement. Ils se forment au début des petites chaînes de taille variable qui vont réagir entre elles et aboutir peu à peu à des macromolécules.

III.2.1. Différents types de polymérisations par étapes

Il existe deux types de polymérisation par étapes :

III.2.1.1. Réactions de polycondensation avec une seule matière première

La molécule (notée : A—B) possède deux groupements fonctionnels antagonistes et suffisamment éloignés l'un de l'autre, pour éviter une réaction de cyclisation.

C'est une polymérisation du type : **AB → ABABABABABABABAB.**

Exemple :



III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

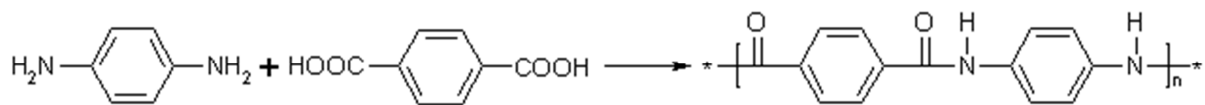
III.2.1.2. Réactions de polycondensation avec deux matières premières

Dans ce cas les molécules de départ possèdent des extrémités réactives identiques.

Elles sont notées : A—A et B—B.

C'est une polymérisation de type $AA + BB \rightarrow AABBAABBAABBA...$

Exemple :



III.2.3. Cinétique générale des réactions de polymérisation par étapes

III.2.3.1. Théorie de Carothers : contrôle de la longueur des macromolécules

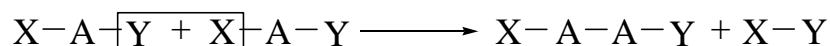
Carothers est le premier à avoir fabriqué du Nylon en essayant de synthétiser une fibre remplaçant la soie naturelle. On note que :

M_0 : La masse du motif élémentaire (masse molaire d'une monomère)

\overline{DP}_n : Degré de polymérisation moyen en nombre

\overline{M}_n : La masse molaire moyenne en nombre

Calcul de \overline{M}_n pour une polymérisation par étape après un temps donné de réaction.



-Degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Si l'unité constitutive est composée de 2 groupements atomiques A et B, alors $M_0 = \frac{M_A + M_B}{2}$

Le degré de polymérisation moyen en nombre peut aussi être exprimé en fonction du nombre N_0 de molécule de monomère présent initialement et du nombre N de molécules de tous les types présents à l'instant t (monomères, dimères, trimères...)

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

Par exemple, si au départ, on a 15 monomères et qu'à l'instant t il reste 5 molécules de trimères, le degré de polymérisation $\overline{DP}_n = \frac{15}{3} = 3$, correspond bien au nombre d'unités constitutives des trimères.

Degré ρ d'avancement de la réaction à l'instant t

$$\rho = \frac{\text{Nombre de fonctions chimiques (X et Y) qui ont réagi}}{\text{Nombre de fonctions chimiques présentes initialement}}$$

c'est la probabilité pour qu'une fonction (X ou Y) ait réagi à l'instant t

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - \rho} \text{ ou } \rho = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Par suite

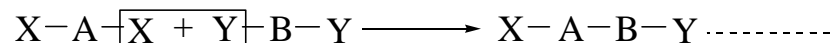
$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - \rho}$$

Remarque

- Pour obtenir des polymères aux propriétés intéressantes, il faut un \overline{DP}_n élevé, ce qui correspond à un degré d'avancement de la réaction presque total ($\rho > 0,99$).
- La connaissance de r permet le calcul de \overline{DP}_n et donc de \overline{M}_n .

III.2.3.2. Contrôle de la masse molaire lors de la polymérisation

Puisque les propriétés physiques d'un polymère sont liées à la taille des chaînes, et donc au \overline{DP}_n et par suite à \overline{M}_n , il serait intéressant de savoir fabriquer un produit de \overline{DP}_n déterminé. On peut le réaliser en arrêtant la réaction par consommation totale de l'un des réactifs (réactif limitant)



Si N_X et N_Y sont les nombres de fonctions de chaque type présentés à $t=0$, on définit le rapport stoechiométrique $r : r = \frac{N_X}{N_Y} < 1$. On dit que le mélange des monomères est stoechiométrique si $r=1$. Puisqu'on a 2 fonctions X ou Y par monomère, le nombre de moles de monomères à $t=0$ vaut

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

$$N_0 = \frac{N_X + N_Y}{2}$$

Soit, avec la définition de r :

$$N_0 = \frac{N_Y(1+r)}{2}$$

Par suite on peut calculer :

- le nombre de fonctions chimiques X qui n'ont pas réagi au temps t : $N_X - \rho N_X = \rho N_Y(1-\rho)$

- le nombre de fonctions chimiques Y qui n'ont pas réagi au temps t : $N_Y - \rho N_X = N_Y(1-r\rho)$

Donc le nombre N de molécules présentes à l'instant t est égal à

$$N = \frac{rN_Y(1-\rho) + N_Y(1-r\rho)}{2}$$

$$N = \frac{N_Y(1+r-2r\rho)}{2}$$

par suite, puisque $\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$ on obtient :

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2r\rho}$$

Dans les conditions stoechiométriques, $r = 1$, donc

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-\rho}$$

Exemple : calcul du degré de polymérisation moyen \overline{DP}_n en fonction de r et de ρ , le tableau 4.1 représente la variation de degré de polymérisation en fonction de r et ρ .

Tableau III.1. Variation du degré de polymérisation en fonction de r et de ρ

r \ ρ	0.950	0.990	0.999	1.000
1.000	20	100	1000	∞
0.999	19.8	95	667	1999
0.990	18	67	166	199
0.900	10	16	18	19

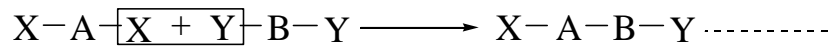
Si on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à la disparition de la fonction X, en fin de réaction le rendement ρ tend vers l'unité et alors

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{si } \rho \rightarrow 1$$

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

III.2.3.3. cinétique de réaction de polymérisation

La cinétique permet de relier le degré d'avancement de la réaction r au temps t de réaction. En effet, reprenons l'exemple précédent où les monomères sont à la même concentration C_0 à $t = 0$ ($r = 1$ stoechiométrie) :



Quel que soit le temps t , on a toujours l'égalité entre les concentrations des 2 monomères : $[A] = [B] = C$. On pourra donc écrire ainsi la vitesse de réaction :

Vitesse de réaction $= \frac{-d[A]}{dt} = k[A][B]$ avec k la constante de la réaction chimique. D'où la

variation de la concentration C avec le temps : $\frac{-dC}{dt} = kC^2$

En intégrant de 0 à t et de C_0 à C :

$$\int_{C_0}^C \frac{-dC}{C^2} = \int_0^t k dt$$

Ou encore $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$

Puisque $\frac{C_0}{C} = \frac{N_0}{N}$ (N_0 et N nombre de moles de monomères présents respectivement à $t = 0$

et à t) et que $\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-\rho}$, on obtient : $\frac{1}{1-\rho} - 1 = C_0 kt$

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-\rho} = C_0 kt + 1 \quad (*)$$

Remarque :

- La cinétique de polymérisation par étapes dépend de la présence d'un catalyseur. De plus, beaucoup de réactions de polycondensation sont des réactions d'équilibre et le constituant formé pendant la réaction chimique doit être retiré continuellement pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du polymère.
- Connaissant les concentrations initiales C_0 de chaque monomère et la constante k , on déduit de la formule (*) la valeur du degré de d'avancement ρ de la réaction a tout instant t et donc le degré de polymérisation $\overline{DP}_n = \frac{1}{1-\rho}$. Ce degré d'avancement est lié à la viscosité du milieu.

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

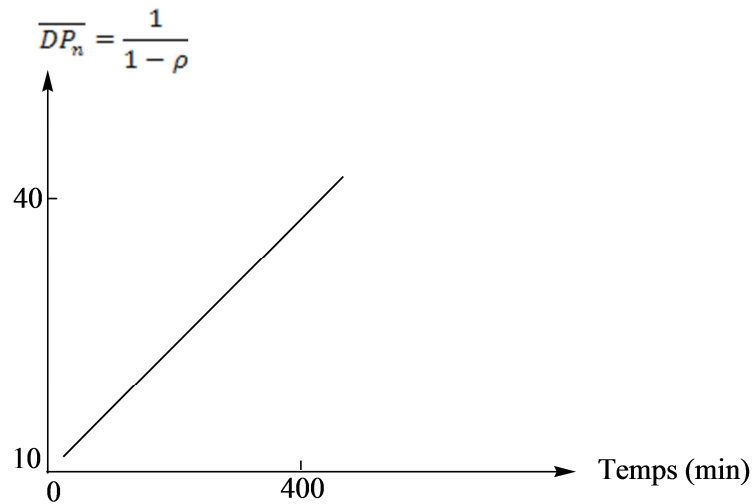


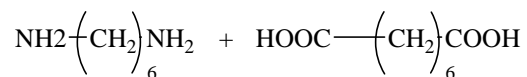
Schéma III.1 variation du degré de polymérisation au cours du temps

III.2.4. Applications

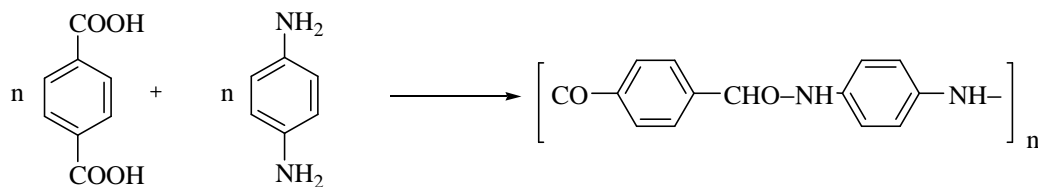
La production de polymères de polycondensation est de 25×10^6 T / an.

1) Les polyamides aliphatiques

Le plus connu est le Nylon 6,6 qui est utilisé comme textile et pour les petits objets (robinets).



Les polyamides aromatiques sont les fibres aramides dont la plus connue est le Kevlar®.



Pour les extraire, on utilise de H_2SO_4 .

2) Les polyesters

Le plus connu est le Tergal® $\text{HO---C}_6\text{H}_4\text{---COOH}$

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

Il existe également le polyéthylène téréphtalate PET $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

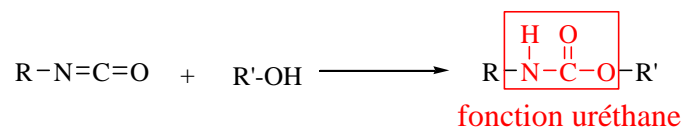
3) Les polyuréthanes

Ils sont présents dans tous les coussinages (ameublement, transport...). Ce sont également d'excellents isolateurs thermiques. Le problème est que ces produits sont extrêmement inflammables. On les a alors traités avec des dérivés chlorés pour les rendre ignifuges mais, à hautes températures, il dégage du Cl_2 et HCl . De plus, les matières premières sont polluantes et toxiques.

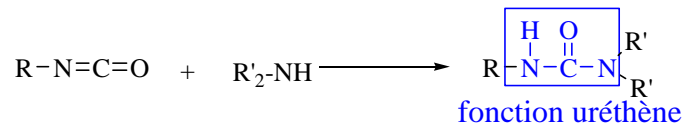
Réactions simple de base

On fait réagir un isocyanate $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ avec un composé possédant un H mobile.

Ainsi, avec $\text{R}'-\text{OH}$:

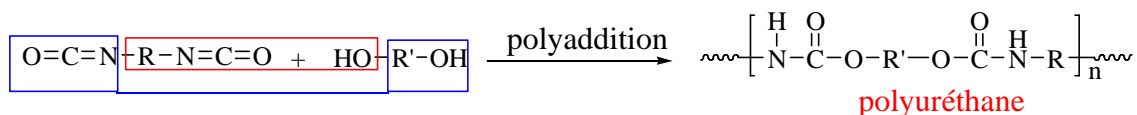


Avec une amine mono ou disubstituée $\text{R}'_2-\text{NH}$ ou NH_3 :



Ce sont des réactions de polycondensation qui vont se faire sans perte de petites molécules.

Pour faire des polymères, je vais prendre un diisocyanate et un diol.



Dans ces polymères, les groupements $-\text{CO}-\text{NH}-$ sont planes, ce qui va apporter une certaine rigidité au polymère. Cette rigidité va être augmentée par la formation de la liaison H (entre le O du groupement et le H de l'amide). Pour augmenter la flexibilité et la souplesse de ces polymères, on prend des groupements R et R' qui sont des chaînes carbonées saturées

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

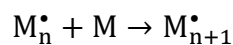
longues et souples. Généralement, la chaîne la plus utilisée dans ce cas est une chaîne polyéther [CH₂-CH₂-O].

III.3. La polymérisation en chaîne

III.3.1. Généralités

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle M_n^\bullet une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le point indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne.

L'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- l'initiation (ou amorçage)
- la propagation (ou croissance)
- la terminaison

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- la polymérisation **radicalaire**
- la polymérisation **ionique**

III.3.2. La polymérisation radicalaire

Dans ce cas les centres actifs sont des radicaux libres qui peuvent se former selon divers processus :

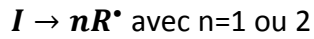
- par choc bimoléculaire du monomère,
- sous l'effet des radiations lumineuses (h.v) sur le monomère
- à partir d'une substance instable (I_{n_2}) libérant des radicaux (I_n^\bullet) qui, par action sur une molécule de monomère, donne naissance à une molécule active .

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

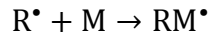
1) l'initiation

Cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en 2 temps :

- formation d'un radical libre R^\bullet à partir d'une molécule d'initiateur I

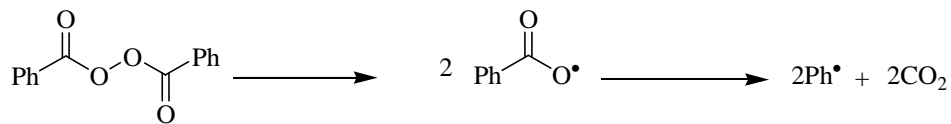


- addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif

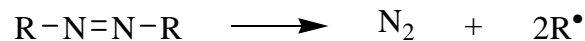


Les substances utilisées en tant qu'amorceurs sont essentiellement :

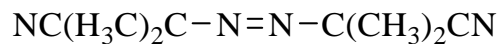
-les peroxydes : exemple, l'anhydride perbenzoïque



Les azoïques aliphatiques :

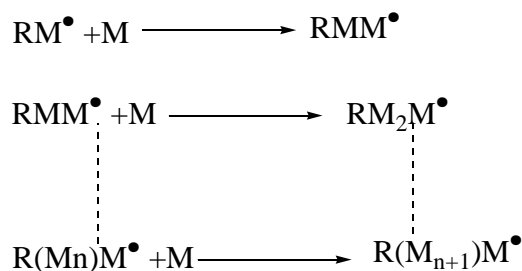


Le plus utilisé est **l'azobisisobutyronitrile** :



2) la propagation

Il s'agit de l'étape où se répète un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M, sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est très bref : il est de l'ordre de la milliseconde. Par suite plusieurs milliers d'additions peuvent s'effectuer en quelques secondes.

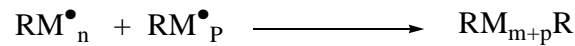


III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

3) la terminaison

A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont bimoléculaires sur 2 molécules en croissance. Le mécanisme est :

Soit une **combinaison** :

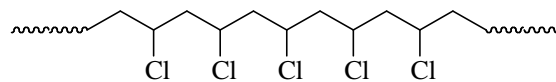


Soit une **dismutation** : transfert d'un atome H

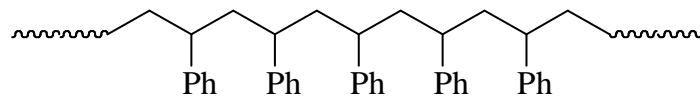
Les polymérisations radicalaires sont les plus fréquentes parmi les polymérisations industrielles.

Parmi les polymères les plus diffusés, on peut citer :

- le polychlorure de vinyle (**PVC**)



- le polystyrène (**PS**)

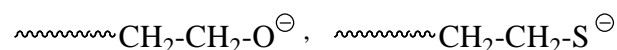


- le polyéthylène haute pression (**PEHP**) plus connu sous le nom de polyéthylène basse densité (**PEbd**) qui est préparé, en présence de peroxydes, entre 1500 à 3000 atm, à 200°C. Les chaînes comportent alors de nombreuses ramifications; il en résulte une faible densité.

III.3.3. Polymérisation ionique

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe 2 types de réactions de polymérisation ionique :

III.3.3.1. Polymérisation anionique: le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge négative. Dans ce cas la charge négative peut également être portée par un atome électronégatif comme l'oxygène ou le soufre :

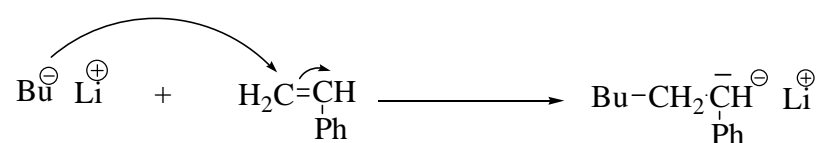


III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

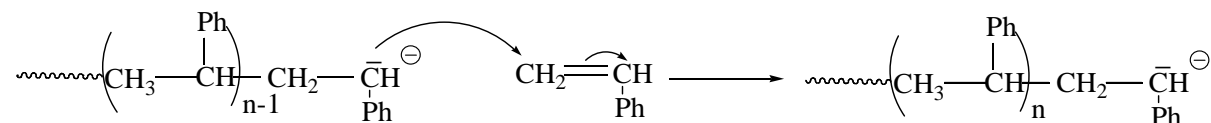
a) Amorçage : Il se fait par des organométalliques (BuLi), des bases fortes organiques (amidure de sodium : NaNH₂) ou minérales (NaOH, KOH) ou par des métaux alcalins.

Exemple : **polymérisation anionique du styrène**

b) Propagation



Remarquons que ce type de polymérisation n'est possible que si le carbanion est stabilisé par la présence d'un groupement à effet mésomère accepteur (-M) et / ou inductif attracteur (-I).



Lorsque ces réactions sont effectuées dans des conditions de grande pureté, dans des solvants

aprotiques (cyclohexane, THF, dioxane, DMF...), pour éviter la réaction de transfert d'hydrogène avec le solvant, **elles ne présentent pas d'étape de terminaison** : la réaction se poursuit jusqu'à épuisement du monomère.

A part le styrène, il existe beaucoup d'autres monomères qui polymérisent selon le processus anionique.

Exemples :

- l'acrylate de méthyle : CH₂=CH-COCH₃

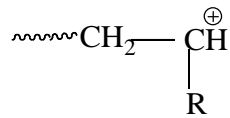
- le méthacrylate de méthyle: CH₂=C(CH₃)-COOCH₃

-l'acrylonitrile : CH₂=CHCN

III.3.3.2. Polymérisation cationique: le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

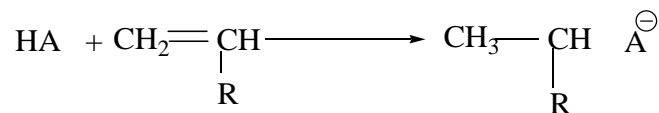
Dans les polymérisations cationiques des monomères vinyliques catalysées par des acides protoniques ou de Lewis, le carbone portant la liaison active est polarisé positivement et la croissance s'effectue sur des carbocations.



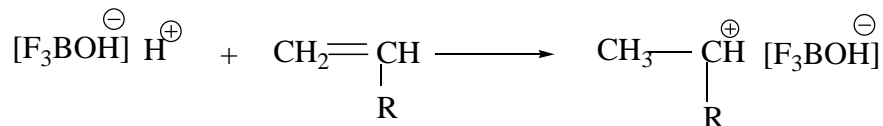
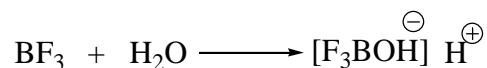
a) Amorçage :

Il peut se réaliser de trois façons :

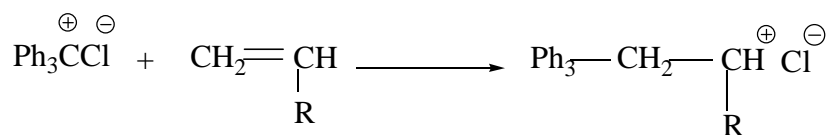
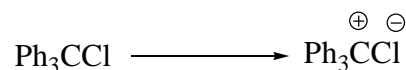
- acides protoniques (HCl, H₂SO₄...)



- acides de Lewis (AlCl₃, BF₃, SnCl₄...) en présence d'un cocatalyseur (alcool, eau...)



- substances libérant des carbocations

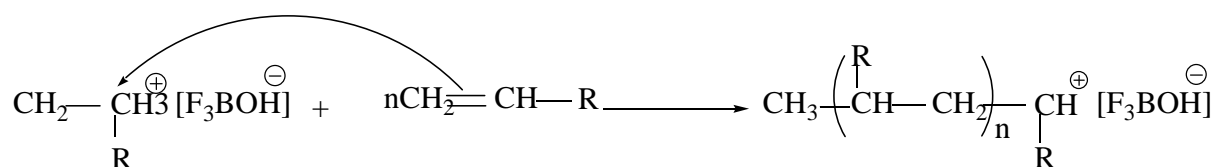


b) Propagation :

Elle se fait, comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée.

Exemple :

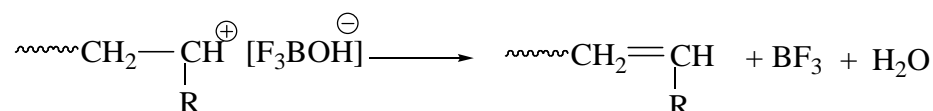
III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques



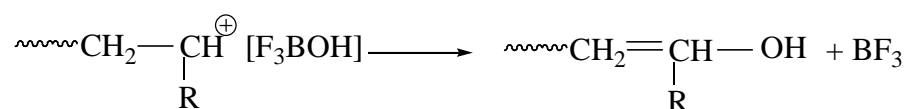
La vitesse de polymérisation de ce type dépend entre autre de la stabilité du carbocation.

c) Terminaison

Elle se fait par perte d'un proton en α du carbocation, ou par capture d'un anion :



ou



III.4. Polymérisation avec catalyse Ziegler-Natta

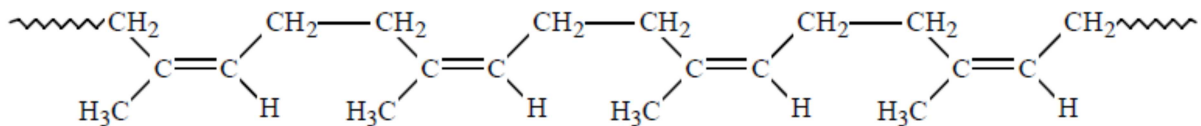
Au cours des réactions de polymérisation, l'enchaînement des motifs monomères s'effectue généralement d'une manière assez désordonnée suivant plusieurs conformations possibles. Avec les monomères vinyliques, les substituants latéraux sur la chaîne macromoléculaire peuvent se disposer au hasard de part et d'autre de celle-ci (disposition *atactique*). Avec les composés diéniques tels que le butadiène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou l'isoprène $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, la polymérisation laisse dans la chaîne une double liaison par motif monomère donnant des possibilités locales de conformation "Z" (Cis) ou "E" (Trans) également distribuées au hasard. Les recherches de Ziegler et Natta (prix Nobel de chimie 1963) ont permis d'obtenir des polymères de **conformation stéréorégulière, de haute densité et de très faible polymolécularité** grâce à divers systèmes catalytiques dont les plus utilisés sont $\text{TiCl}_3 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ et $\text{TiCl}_4 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Le mécanisme ne sera pas développé dans ce cours. Les monomères vinyliques conduisent alors (selon les conditions expérimentales) à des polymères **isotactiques** ou **syndiotactiques**. Ces polymères stéréo réguliers présentent des chaînes à ordonnancement très régulier, donc une plus grande cohésion moléculaire que les polymères atactiques. Ceci engendre un point de fusion plus élevé et de meilleures propriétés mécaniques.

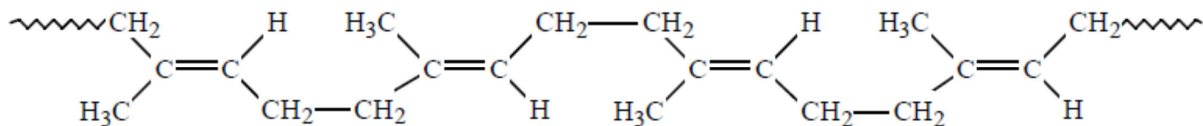
Exemples :

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

- le polypropylène atactique est un produit mou, sans application technique, tandis que le polypropylène isotactique a donné une matière plastique et une fibre textile intéressante.
- jusqu'à la découverte des amorceurs stéréospécifiques, la polymérisation de l'isoprène, monomère du caoutchouc naturel, n'avait fourni que des produits élastiques de mauvaise qualité en raison de leur conformation irrégulière. La synthèse d'un polyisoprène de conformation régulière *Cis*, identique à la gomme naturelle, est maintenant réalisée.



Le polyisoprène *Cis* (caoutchouc)



Le polyisoprène *Trans* (gutta - percha)

III.5. Techniques industrielles de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation (polyaddition ; polycondensation) auxquelles se rattachent. Les réactions de synthèses industrielles des polymères sont effectuées selon quatre techniques principales

- Polymérisation en masse
- Polymérisation en solution
- Polymérisation en suspension
- Polymérisation en émulsion

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

Les procédés en masse, en solution, ou en milieu fondu sont très souvent des procédés monophasiques alors que les procédés en suspension, en émulsion, les polycondensations interfaciales et les polymérisations haute pression sont des procédés multiphasiques.

III.5.1. Polymérisation en masse

Dans ce cas il n'y a **ni solvant, ni diluant**. Le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiations ou d'un amorceur. On a une augmentation de la viscosité (effet Trommsdorff), de la chaleur et consommation du monomère. Selon la solubilité du polymère à synthétiser, la polymérisation en masse peut être :

- **homogène** : le polymère est soluble dans son monomère, le milieu peut alors se solidifier. C'est le cas du polystyrène (PS) à partir du styrène ;
- **hétérogène** : le polymère n'est pas soluble dans son monomère, le polymère peut alors précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation. C'est le cas du poly(chlorure de vinyle) (PVC) à partir du chlorure de vinyle (gazeux) sous pression.

III.5.1.1. Avantages et limites

Les polymères obtenus sont relativement purs et peuvent avoir une masse molaire élevée. Il est possible de faire une polymérisation en masse directement dans un moule, avec le polyuréthane par exemple.

Par contre, un des problèmes est de mélanger et de chauffer de manière uniforme (milieu visqueux). Ces réactions exothermiques présentent un risque d'emballement qui peut mener à l'explosion. Pour éviter l'emballement, on peut commencer en masse et finir la polymérisation avec une autre méthode. Une autre limite est la relative polydispersité des chaînes obtenues. De plus, la proximité des chaînes peut favoriser les réactions de transfert interchaînes, donc des ramifications.

III.5.1.2. Utilisations

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

Les polymérisations par étapes sont souvent réalisées en masse. Le monomère et le polymère sont fondus, la température pouvant être assez élevée. Il y a un risque de dégradation des réactifs et la dépense énergétique peut constituer un frein. C'est également utilisé (mais plus rarement) en polymérisation ionique. En polymérisation radicalaire, on synthétise par exemple le PVC. Le polymère obtenu est sous forme de poudre qui peut s'agglomérer à cause d'une mauvaise agitation.

III.5.2. Polymérisation en solution

Cette méthode est appliquée pour la fabrication des peintures, colles, vernis. Elle convient notamment lorsque le polymère est insoluble dans le solvant à température ordinaire

III.5.2.1. Avantages et inconvénients

Avec ce procédé, il est plus facile de contrôler le dégagement de chaleur (réactions exothermiques) que dans la polymérisation en masse, l'effet Trommsdorff ne pose plus problème, la viscosité non plus. On peut obtenir des polymères relativement purs et également de masse molaire élevée mais un peu moins qu'en masse. Selon les applications, la solution obtenue peut être utilisée directement (colles, peintures, etc.). Un problème est le solvant, souvent toxique et potentiellement complexe et coûteux à éliminer. Le solvant étant présent en grande quantité, le risque de transfert au solvant augmente d'autant, la polymérisation est aussi plus lente.

Exemple:

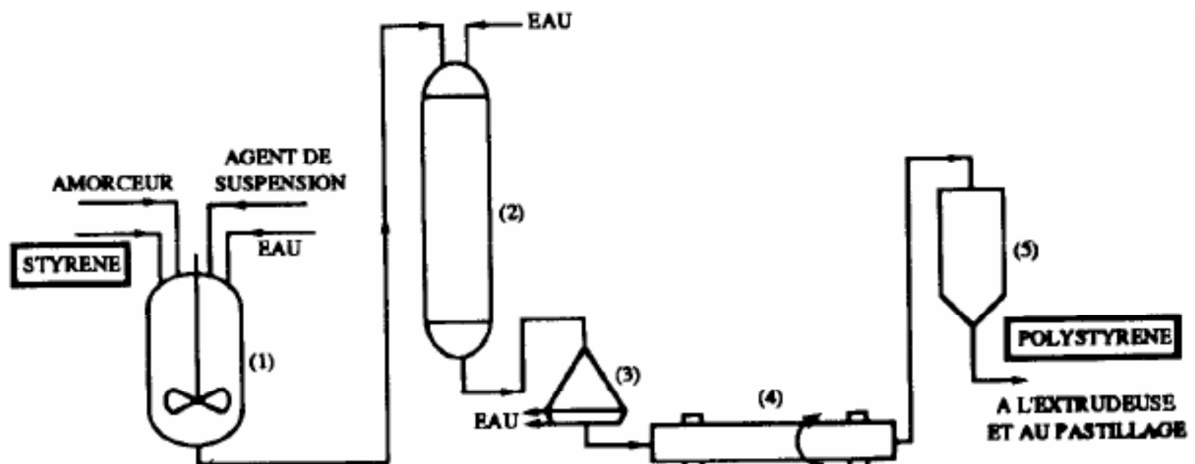
L'éthylène (gazeux) est dissous dans du solvant en présence d'amorceur sous pression assez élevée pour qu'il reste dissous et à température suffisante pour dissoudre le polymère.

III.5.3. Polymérisation en suspension

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

Les procédés en suspension sont essentiellement utilisés dans le cas des polyadditions radicalaires. Le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant. Le monomère est dispersé (10-25%) dans le non solvant (comme l'eau) sous vive agitation. La taille des gouttelettes est contrôlée soigneusement par ajustement de paramètres tels que la concentration, la vitesse d'agitation, l'utilisation d'adjuvants... On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. Compte tenu de la dispersion, les échanges thermiques entre le liquide et les parois du réacteur sont bons. En fin de réaction, le polymère est récupéré sous forme de perles lavées et séchées. Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes), efficacité moindre car l'amorceur est détruit.

De nombreux monomères peuvent être polymérisés par cette technique. Le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle en dépit de sa volatilité, sont des exemples de monomères industriellement polymérisés en suspension. La **figure III.1** représente le procédé de polymérisation radicalaire du styrène en suspension.



(1) : réacteur de polymérisation ; (2) tour de lavage à l'eau ; (3) : centrifugeuse continue ; (4) : séchoir rotatif ; (5) : réservoir fermé de stockage.

Figure III.1 procédé de polymérisation radicalaire du styrène en suspension

III.5.3.1. Avantages

- Dissipation thermique (dispersant)
- Milieu aqueux, donc pas de solvants organiques en général
- Le polymère est récupéré facilement sous forme de granulés

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

- Quand amorceur soluble dans le monomère (efficacité #polymérisation en masse)

III.5.3.2. Inconvénients

- Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes) il peut être dégradé
- Polymère obtenu pas tout à fait pur : reste eau et autres agents
- Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées

III.5.4. Polymérisation en émulsion

Dans tous les cas, le monomère doit être pratiquement insoluble dans le milieu de réaction : l'eau. Il est introduit sous vive agitation et forme des gouttes de taille relativement importante stabilisées par un tensioactif ajouté dans le milieu. L'amorceur est par ailleurs soluble en phase aqueuse. Lorsqu'on décompose l'amorceur, thermiquement par exemple, il forme des radicaux libres dans l'eau, où se trouve une faible fraction de monomère dissous. La rencontre des deux provoque l'amorçage et un début de polymérisation de quelques motifs. On obtient ainsi des oligoradicaux dans l'eau (mécanisme de polymérisation voir figure III.2).

Au-dessus de la concentration micellaire critique (**CMC**), un tensioactif forme des micelles dans l'eau. Ces dernières sont alors présentes en grand nombre. Elles sont de petite taille devant les gouttelettes de monomère mais leur surface spécifique est très supérieure. Dans ce cas les radicaux ou les oligoradicaux formés ont statistiquement plus de chance d'entrer dans les micelles que dans les gouttelettes de monomère et ne restent pas en solution. Leur affinité avec l'eau est en effet de moins en moins grande au fur et à mesure que leur taille augmente.

Si le tensioactif est introduit à une concentration inférieure à la CMC, il n'y a pas de micelles et les oligoradicaux (enchaînement de quelques unités monomères dont le dernier maillon porte un radical) finissent par précipiter en solution.

Ces deux mécanismes de nucléation, appelés « **micellaire** » et « **homogène** » respectivement, sont prépondérants en polymérisation par émulsion classique. Il est possible de favoriser l'un ou l'autre de ces mécanismes en contrôlant les conditions opératoires.

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

Un troisième mécanisme de nucléation est possible, mais il n'est prédominant qu'en polymérisation en miniémulsion ou microémulsion. Les oligoradicaux rentrent alors directement dans les gouttes de monomère, plus petites et bien plus nombreuses, rendant plus probable cette entrée qu'en émulsion classique. C'est la nucléation en **gouttes**. En mini et micro émulsion, le latex obtenu est plus fin et nécessite d'utiliser plus de tensioactif.

On utilise parfois un latex préformé pour ensemençer, c'est-à-dire amorcer le processus.

La croissance des particules se fait ensuite par transfert de monomère à travers la phase aqueuse depuis les gouttes. Le monomère en phase aqueuse est consommé progressivement pour accroître la taille des oligoradicaux dans les micelles ou précipité en solution. Au fur et à mesure, cela entraîne la dissolution des gouttelettes de monomères qui sont ainsi consommés progressivement par déplacement d'équilibre. La croissance des particules primaires peut également avoir lieu par coagulation de particules. On obtient à la fin de la réaction un latex de polymère, c'est-à-dire une émulsion stable de particules de polymère dont la taille peut varier de 0,05 à 5 μm typiquement. Ce latex peut être utilisé tel quel ou coagulé.

La polymérisation en émulsion est mise en œuvre industriellement de manière courante comme dans le cas de la fabrication du poly(acétate de vinyle). Elle peut être menée de manière discontinue, semi-continue ou continue.

III. Procédés de polymérisation des thermoplastiques

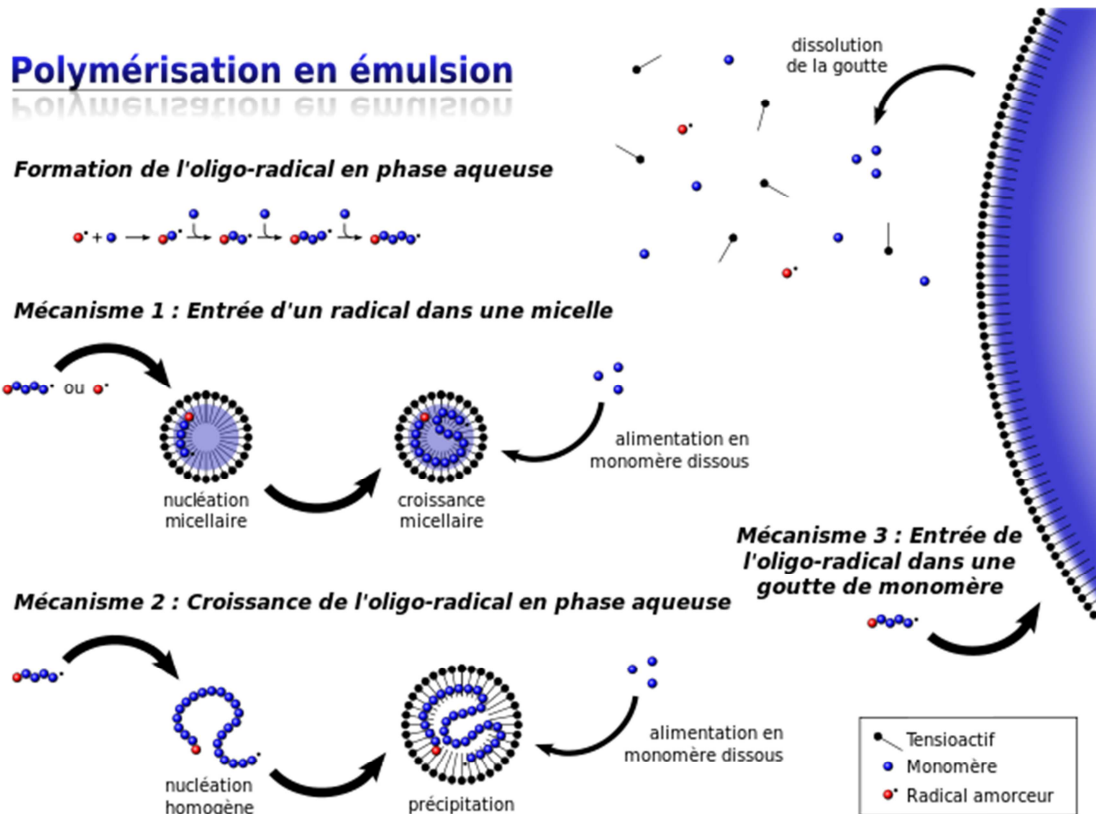


Figure III.2 Mécanismes de la polymérisation en émulsion

III.6. Tendances et émergents

Les thermoplastiques importants représentent de nos jours environ 70% de l'ensemble de la production contre 85 % il y a vingt ans. Comme entre temps, les thermodurcissables classiques n'ont guère progressés, cela signifie que d'autres polymères prennent de plus d'importance dans la catégorie des thermodurcissables ; ce sont les polyuréthanes et dans une moindre mesure les polyesters et les polyépoxydes. Dans la catégorie des thermoplastiques ce sont certains plastiques techniques tels que les polyamides, les polycarbonates, des polyvinyliques, des polyfluoroéthènes et certains copolymères (ABS). Pour les thermostables techniques on peut considérer que leur production sera multipliée par dix ou plus d'ici à la fin du siècle.

IV.1.Introduction

L'industrie chimique regroupe l'ensemble des activités industrielles ayant pour objet de transformer des matières organiques et minérales en produits de structures moléculaires diverses, en vue de doter de propriétés physiques et chimiques exigées par leur utilisation ou leur consommation.

IV.2. Grands domaines de la chimie industrielle

L'industrie chimique se présente sous la forme d'une filière qui ouvre l'ensemble des activités de fabrication depuis les mises en œuvre des matières premières jusqu'à l'élaboration de produits finis. Selon le stade de transformation de la matière, on distingue trois grandes catégories d'activités au sein de l'industrie chimique : l'industrie chimique de base, l'industrie parachimique et l'industrie transformation.

IV.2.1. L'industrie chimique de base

La chimie de base (ou chimie amont » ou encore chimie lourde), division de l'industrie chimique qui fabrique des produits de base (de grande quantité et généralement de faible valeur) tels que la soude, le chlore, l'éthylène, l'acide chlorhydrique et les monomères. Ces produits servent le plus généralement de produits de départ ou de grands intermédiaires pour la fabrication de principes actifs. Ils sont parfois utilisés comme produits finis. Les réactifs sont issus de produits naturels ou des ressources ayant subi peu de prétraitements, tels le pétrole ou des minéraux.

IV.2.2. L'industrie parachimique

L'industrie parachimique, qui comprend la chimie fine et voit une montée en puissance de la biotechnologie, il s'agit généralement de produit finis a haute valeur ajoutée et haute contenu scientifique destinés à l'industrie et à la consommation privée. L'industrie parachimique est composée des cinq sectorielles suivantes :

- Fabrication de vernis, peintures, enduits, encres....
- L'industrie agrochimique (antifongiques, herbicides, engrais...)
- Le monde des cosmétiques
- L'industrie du parfum (chimie aromatique)
- Savonnerie, fabrication des détergents synthétiques, de produit d'entretien, de produit d'hygiène, corps gras, gaz, colles

IV. Exemples de procédés de chimie fine

- Fabrication des produits pharmaceutiques.

IV.2.3. L'industrie de la transformation concerne deux familles de matériaux, les matières plastiques et les caoutchoucs naturels synthétiques. Ces matériaux sont transformés en produits et objet directement utilisables par d'autres secteurs industriels et par les particuliers : emballages, éléments de construction, plastiques composés, composites etc.....

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse des détergents comme un exemple simple de la chimie fine.

IV.3. Fabrication des détergents

IV.3.1 Les détergents

Les détergents sont des substances tensio-actives qui, rajoutées en petite quantité dans de l'eau, permettent de décoller, puis d'éliminer facilement, en les émulsionnant, les graisses et autres salissures fixées à la surface des matériaux divers.

IV.3.2 La détergence

On désigne par détergence, l'ensemble des processus qui visent à éliminer des salissures présentes sur un substrat. Ces processus sont au nombre de trois essentiels : le mouillage, le déplacement de la souillure et son antiredéposition.

IV.3.3 Savons

IV.3.3.1 Obtention

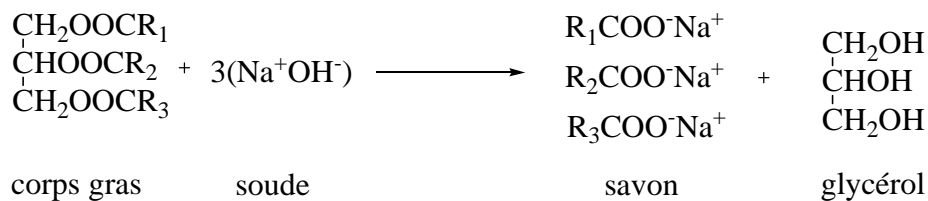
Les savons sont obtenus par saponification des corps gras principalement au moyen de soude ou de potasse. Les corps gras d'origine animale ou végétale sont des triesters du glycérol, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, et d'acide gras, $\text{R}-\text{COOH}$, qui sont des acides de longues chaînes linéaires de C10 à C20.

La saponification de ces triesters conduit à un mélange des sels de sodium (ou de potasse) et des acides gras qui constituent le savon.

Le savon est obtenu à partir de triglycérides d'acides avec formule générale $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ avec :

IV. Exemples de procédés de chimie fine

n=10 acide laurique, n=12 acide myristique, n=14 acide palmitique, n=16 acide stéarique ou d'acides présentant une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée comme l'acide oléique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$.



Deux procédés de fabrication sont utilisés :

IV.1^{er} procédé : Procédé discontinu

C'est actuellement le procédé le plus utilisé appelé Marseillais; il est destiné à la production à grande échelle de savons durs de ménage et de toilette de haute qualité. Dans ce procédé, la saponification se fait en plusieurs phases (**Figure IV.1**) :

- **1^{ère} phase, l'empâtage** : On introduit en même temps les matières grasses et la soude, dans des proportions correspondantes aux quantités théoriques nécessaires, dans une cuve calorifugée ou dans un chaudron de grande contenance et on les mélange tout en les chauffant à 120°C en présence d'eau pure. La saponification démarre. La température élevée sert à accélérer la réaction de saponification. Les graisses et la soude ne sont pas miscibles. Pour faciliter la réaction, on met au fond du savon provenant d'une précédente fabrication qui sert à former une émulsion entre les phases huileuses et aqueuses.

- **2^{ème} phase, l'épinage** : On soutire ensuite la glycérine obtenue qui a rejoint la phase aqueuse au fond de la cuve.

- **3^{ème} phase, la cuisson** : Le savon produit sous forme de pâte est soumis à l'ébullition en ajoutant de la soude pour avoir une réaction plus complète des matières grasses; ce qui évite leur insaponification et donc garantir une bonne conservation. La pâte est cuite plusieurs heures.

IV. Exemples de procédés de chimie fine

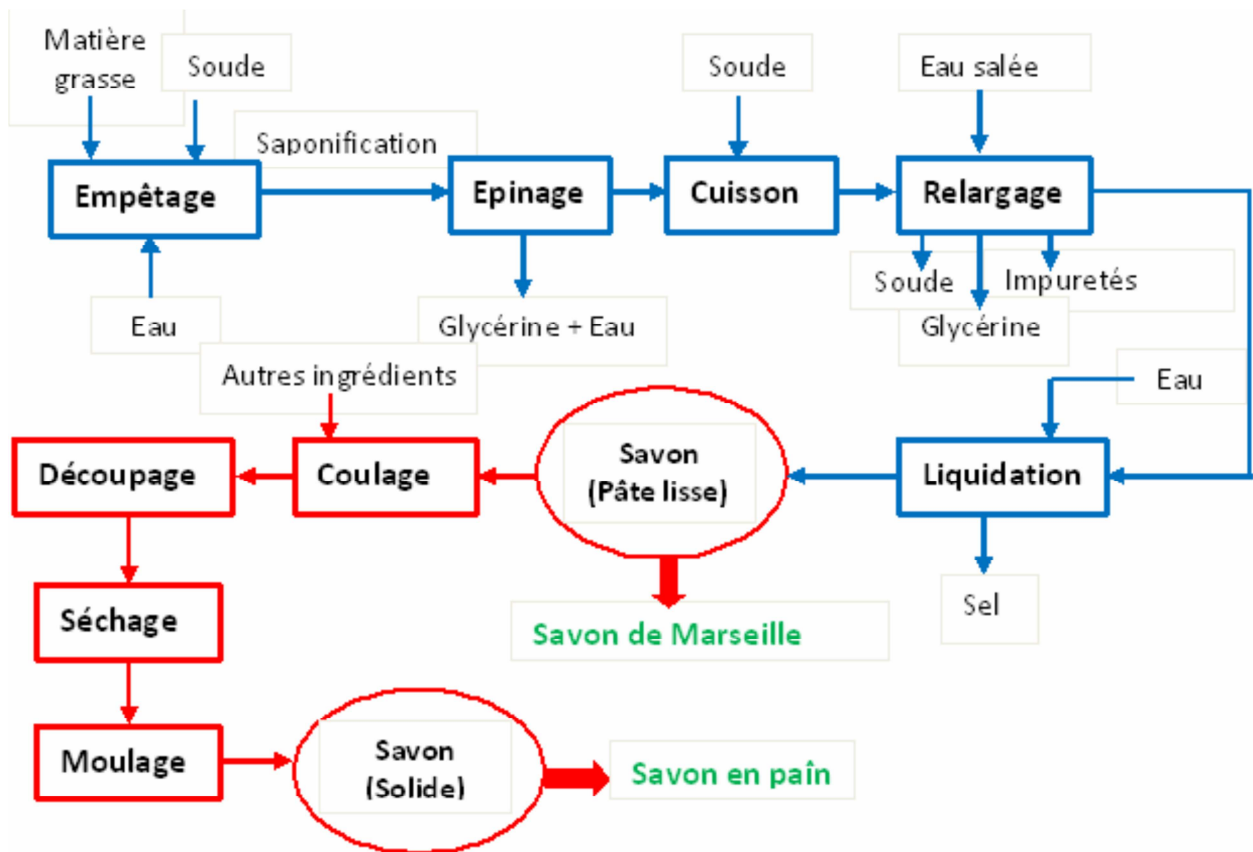


Figure IV. Procédé discontinu de fabrication industrielle du Savon

- **4^{ème} phase, le relargage** : La pâte obtenue, plus ferme, est lavée plusieurs fois pendant 3 ou 4 heures à l'eau salée (solution aqueuse saturée en chlorure de sodium) pour permettre la neutralisation de la soude. Alors, cette opération permet d'éliminer la soude en excès, les autres impuretés de l'huile ainsi que la glycérine formée lors de la cuisson.

- **5^{ème} phase, la liquidation** : La pâte est mise au repos. Elle durcit légèrement. Deux lavages successifs à l'eau sont nécessaires pour éliminer le sel en surplus et rendre le savon très fluide. Le savon lisse obtenu contient de l'ordre de 30 % d'eau.

Le savon obtenu est soit conditionné sous sa forme lisse (connu sous le nom de savon de Marseille) soit il subit d'autres opérations :

- **Le coulage** : La pâte lisse est versée dans des malaxeurs où elle est parfumée, colorée et mélangée à tous les autres ingrédients. Ensuite, le mélange est homogénéisé et raffiné dans des boudineuses de raffinage pour parvenir à un mélange complet et à une texture uniforme.

IV. Exemples de procédés de chimie fine

Puis la pâte est coulée dans des bacs de refroidissement dans lesquels, elle va se solidifier pour former une véritable chape de savon d'une épaisseur variable selon le grammage désiré.

- **Le découpage** : Solidifiée, la chape de savon sera découpée en pains à l'aide d'un couteau qui permet d'obtenir les cubes de savon.

- **Le séchage** : Les cubes de savon sont rangés sur des "claies" pour les assécher le plus possible et améliorer leur homogénéité.

- **Le moulage** : Les cubes sont moulés en continu, ils sont marqués et estampillés sous leur forme finale dans une presse à savon.

Dans le second cas, Procédé continu C'est le Procédé dit Monsavon. Il a pour base un système de pompes doseuses qui alimentent, en continu, le réacteur de saponification en matières premières (corps gras, solution alcaline, eau, etc.) Cette étape est suivie d'un lavage à contre-courant et d'une séparation (par centrifugation) du savon nègre (partiellement recyclé) et du savon lisse. Ce procédé est le plus souvent entièrement automatisé et fait appel à des techniques de vaporisation, d'empâtage et autres, dans un réacteur approprié. Ce type de procédé apporte rapidité du cycle de production (quelques heures), gain de place et d'énergie, diminution des pertes et limitation des besoins en personnel qualifié.

Le processus chimique qui aboutit au savon peut s'écrire ainsi :



À la recette de base, on peut ajouter différents additifs facultatifs selon l'effet recherché :

- des agents anticalcaires qui s'opposent aux dépôts calcaires dans les canalisations. Dans une eau dure, les molécules du savon réagissent avec les ions calcium et forment des dépôts de sels de calcium. De plus, on a besoin d'une plus grande quantité de savon pour nettoyer. Pour éviter ces inconvénients, on ajoute aujourd'hui aux savons des agents anticalcaires.
- des conservateurs,
- des colorants,
- des parfums,
- des agents très gras (huile de coco, d'olive, d'amande et la glycérine),
- des agents hydratants comme le miel,

IV. Exemples de procédés de chimie fine

- des abrasifs pour fabriquer un savon exfoliant (qui « râpe » pour enlever la couche de peau morte),
- des huiles essentielles extraites de plantes,
- des ingrédients antiseptiques (protège des infections) pour fabriquer un savon antibactérien.

Le savon fini ne contient plus ni soude ni huile. Il est constitué principalement de carboxylates de sodium (qui sont les molécules de savon) et contient aussi de la glycérine.

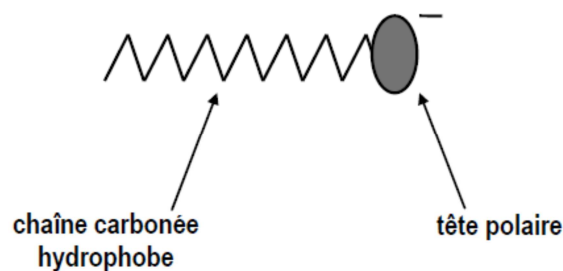
La glycérine (ou glycérol) est un sous-produit de la saponification que l'on peut éliminer. Mais on laisse parfois la glycérine car elle apporte ses propriétés hydratantes au savon.

IV.3.3.2. Principe de la détergence

Les détergents sont des composés tensioactifs. Grâce à leur structure spécifique, ils développent aux interfaces des actions particulières telles que l'abaissement de la tension superficielle des liquides.

Les détergents sont constitués en partie de tensioactifs. Ces tensioactifs ont la caractéristique de présenter une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

La partie hydrophile a une affinité pour l'eau. La partie hydrophobe (ou lipophile) n'a pas d'affinité pour l'eau. Lors d'un mélange entre un détergent et des salissures grasses : les graisses vont être attirées par la partie lipophile, tandis que la partie hydrophile va être attirée par l'eau, permettant le mélange des deux (formation de "micelles")



IV.3.3.3. Mécanisme de détergence

Le mécanisme de la détergence est représenté très schématiquement sur la figure IV.2 pour une salissure telle qu'une goutte d'huile ; celle-ci se recouvre d'un film de molécules de savon contribuant à son arrachement de surface à nettoyer conjointement à l'action d'une agitation mécanique par brossage ou par action machine à laver.

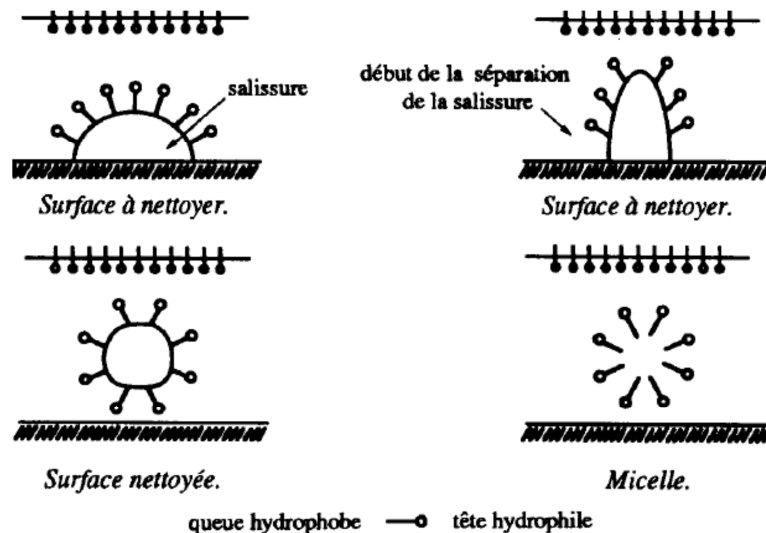


Figure IV.2. Représentation schématique du mécanisme de la détergence.

IV.3.4. Détergent de synthèse

Les produits lessiviels ont une composition très complexe en raison d'un nombre élevé de propriétés qu'ils doivent posséder afin d'assurer leurs multiples fonctions qui sont les suivantes :

- Absorption spécifique
- Retrait de souillures
- Faible sensibilité à la dureté de l'eau
- Propriétés de dispersion
- Capacité d'antiredéposition de souillures
- Haute solubilité
- Pouvoir mouillant
- Caractéristiques de mousse désirées
- Odeur neutre
- Faible couleur intrinsèque

IV. Exemples de procédés de chimie fine

- Stabilité de stockage
- Toxicité minimale pour les humains
- Aucun impact environnemental défavorable
- Bonne provision de matière première
- Économie.

Il est possible de classer les constituants d'un détergent en quatre catégories :

- **Les tensioactifs** : (on les représente en détaille car c'est le principe actif d'un détergent)
- **Les adjuvants** : certains destinés à améliorer, démultiplier ou renforcer l'action du tensio-actif : agents anticalcaire, agents de blanchiment, enzymes, agents azurants, stabilisateurs, conservateurs, agents anticorrosion, agents antimousse.
- **D'autres additifs** : destinés à rendre l'utilisation agréable ou renforcer les ventes du détergent: charges, parfums, colorants.

IV.3.4.1. Les tensioactifs : un tensioactif peut être placé dans une de quatre classes suivantes:

- Anionique
- Cationique
- Nonionique
- Amphotère, le tableau IV.1 rassemble les principaux types d'agents tensio-actifs utilisés.

Tableau IV.1 Les principaux types d'agents tensio-actifs utilisés.

Nature du détergent	Formule	Nom
Détergent anionique	$R-CH_2-SO_3^-Na^+$ ($R=C_{10-16}$)	Alkylbenzènesulfonates
	$R'RCH-SO_3^-Na^+$ ($R, R'=C_{12-16}$)	Alcanes sulfonates secondaires
	$R'RCH-O-SO_3^-Na^+$ ($R, R'=C_{12-16}$)	Alcool sulfates
Détergent cationique	$R-NH_3^+Cl^-$ ($R=C_{12-18}$)	Chlorure d'ammonium
	$RR'N^+(CH_3)_2Cl^-$ ($R, R'=C_{12-16}$)	Chlorure de tétralkylammonium
Détergent non ionique	$R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2OH$ $R=(C_{10-18}$ et $n=4-9$)	alcooléthoxylates
	$R-C_6H_4-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH$ $R=(C_{6-12}$ et $n=4-9$)	alkylphénoléthoxylates

IV.3.4.1.1. Tensioactif anionique

Les tensio-actifs anioniques possèdent, grâce à leur 'tête' hydrophile, de bonnes propriétés dispersantes et antidéposantes. Ces charges négatives peuvent réagir avec les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} et réduire ainsi le pourcentage de tensio-actifs participant effectivement au lavage.

Exemples d'obtention d'un tensio-actif anionique

➤ **Les savons** : sels d'acides gras : $RCOO^-,Na^+$ (R : longue chaîne en C12 à C18 le plus souvent) provenant de la saponification des triglycérides (triesters de glycérol et d'acides gras)des huiles végétales

➤ **Les alkylsulfates** : $R-O-SO_3^-$

- avec R longue chaîne carbonée : on les appelle aussi syndets (détergents synthétiques)

exemple : le dodécyl sulfate d'ammonium ou lauryl sulfate d'ammonium:

$C_{12}H_{25}-O-SO_3^-$, NH_4^+ présent dans les dentifrices, shampoings, produits pour le bain et la douche...

➤ **Les sulfonâtes** : $R-SO_3^-$, Na^+ (R : longue chaîne carbonée) sont peu employés en cosmétologie

Exemple : le dodécyl benzène sulfonate présent dans de nombreux détergents

(Teepol[®], ...) : $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-$, Na^+

IV.3.4.1.2. Tensioactif cationique

Les tensio-actifs cationiques le sont en fait en milieu acide ce qui n'est pas le cas de la détergence classique. Ils ne sont donc utilisés dans le lavage domestique que pour leurs propriétés conditionneuses (assouplisseurs, adoucisseurs). Ils sont sans action détergente.

Les sels d'ammonium quaternaire : $RR_1R_2R_3 N^+$, allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie où ils sont alors associés à d'autres composés pour atténuer ces effets. Ils ont cependant des propriétés bactéricides intéressantes. Leurs propriétés démêlantes font qu'ils entrent dans la formulation de nombreux après-shampoings.

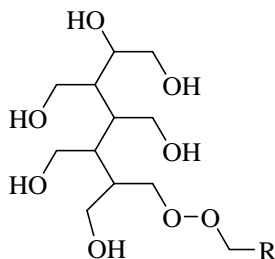
Exemple : le bromure de cétyltriméthylammonium (Cétrimide[®]): $C_{16}-H_{33} N^+ (CH_3)_3$, Br^-

IV.3.4.1.3. Tensioactif non-ionique

La partie hydrophile est neutre mais fortement polaire. Ces produits sont biologiquement sans risques. On les retrouve dans la formulation de nombreux shampoings pour leurs pouvoirs détergents et moussants et dans les émulsions.

Les tensio-actifs non ioniques ne réagissent pas avec Ca^{+2} et Mg^{+2} .ils sont particulièrement bien adaptés au nettoyage de salissures telles que les huiles et graisses.

Exemple : Les sorbates ou esters de sorbitol et d'acides gras

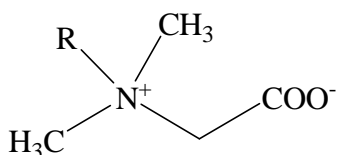


monolaurate de sorbitol

IV.3.4.1.4. Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Ils possèdent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peau sensible, démaquillants pour les yeux, lotions et gels dermatologiques...

- les dérivés de bétaïnes :



- les acides aminés et leurs dérivés qui sont très utilisés comme co-tensioactifs pour stabiliser les microémulsions en cosmétologie.

IV.3.4.2. Les adjuvants

IV.3.4.2.1. Agents anticalcaires ou builders

Ces agents renforcent ou maintiennent l'efficacité des tensioactifs dans le nettoyage. Ils ont pour principale fonction de réduire la dureté de l'eau (adoucir l'eau en retenant les minéraux responsables de la dureté). Ces agents, de fait leur structure, peuvent également jouer

IV. Exemples de procédés de chimie fine

d'autres rôles : réserve d'alcalinité, agents anti-redéposition, maintien des salissures en suspension, agents émulsionnant.

IV.3.4.2.2. Les agents de blanchissement

Ce sont des produits capables de décolorer une substance par l'intermédiaire d'une réaction chimique d'oxydation. Alors, ils permettent d'enlever les taches colorées ou les salissures maigres (café, thé, herbe, fruits, légumes...) qui sont oxydées en forme incolore. Ces agents peuvent être :

-Composés capables de libérer de l'oxygène : Ces agents de blanchiment les plus utilisés sont des composés capables de libérer in situ des formes activées de l'oxygène, notamment l'eau oxygénée, H_2O_2 : espèce reconnue comme étant l'oxydant efficace responsable du blanchiment : le perborate de sodium (ou peroxoborate tétrahydraté $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$), le percarbonate de sodium, $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$, le tétraacétyléthylenediamine (TAED), le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium (SNOBS).

-Composés chlorés : Ce sont des agents de blanchiment organiques libérant du chlore actif : L'hypochlorite de sodium, $NaClO$, Le dichloroisocyanurate ($NaDCC$ ou $KDCC$).

IV.3.4.2.3. Les stabilisateurs

La stabilité et la viscosité des produits sont contrôlées grâce à l'introduction d'agents hydrotropes qui favorisent la solubilisation des ingrédients peu solubles : le xylène sulfonate de sodium (SXS), le toluène sulfonate de sodium (STS), le cumène sulfonate de sodium (SCS), l'urée, les alcools comme l'éthanol.

IV.3.4.2.4. Les enzymes

Les enzymes sont des molécules de protéines complexes de nature organique d'origine animale, végétale ou microbienne. Elles agissent comme des biocatalyseurs permettant de décomposer de grosses molécules organiques en molécules plus petites facilement éliminées par le détergent.

- **Les protéases** pour éliminer les taches protéiniques (lait, le sang, l'oeuf, herbe)
- **Les amylases** pour les taches d'amidon, de chocolat, de sauce
- **Les lipases** pour les taches grasses : rouge à lèvres, huile, sauce

IV.3.4.2.5. Les agents azurants

Les agents azurants augmentent, par fluorescence, la couleur blanche et donc l'apparence de propreté du linge. En effet, ils peuvent corriger la nuance jaunâtre d'un tissu blanc chargé d'impuretés qui absorbent la partie bleue du spectre et reflètent de la lumière jaune.

Ces composés sont des substances fluorescentes, incolores, possédant la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV et donc l'émission d'un rayonnement lumineux bleu. Par ce processus physique, ils remplacent donc la lumière bleue absorbée par le tissu jaunâtre par une fluorescence bleue prélevée dans l'UV, ainsi la nuance jaune disparue. Les composés les plus utilisés dans les poudres détergentes sont des dérivés de l'acide.

IV.3.4.3. Les additifs complémentaires

Dans la plupart des produits détergents, il y a d'autres ingrédients que la matière active.

- **Les charges** : se sont des composés de remplissage, les plus utilisés sont les Sulfate de calcium ou de sodium et les Carbonate de calcium ou de sodium.
- **Les parfums** : Ils n'amènent rien au niveau performance mais ils renforcent les ventes du détergent et rendent l'utilisation agréable. Les parfums qui sont des produits volatils (Huile essentielle, extrait aromatique) ont pour rôle d'apporter une odeur fraîche et naturelle. Ils masquent les odeurs désagréables des salissures et de certains ingrédients du détergent.
- **Les colorants** : des colorants sont présents dans la plupart des produits. Ils distinguent les produits entre eux et les rendent visuellement attractifs. La concentration en colorants est en général assez faible, de l'ordre de 0,005 à 0,01 %.

Bibliographie

1. R.Perrin , J.P. Scharef , Chimie industrielle, Ed Masson 1995
2. E. Tocqué, C. Travers , le petrol BE 8520 technique de l'ingénieur
3. R . S. Kraus, raffinage du pétrole chap 78 industries chimiques et parachimiques ,
Encyclopédie de sécurité et de santé au travail
4. P.Wuithier, raffinage et Genie chimique tome 2, 2^{eme} , Ed Technip 1972
5. G.J. Speight, The chemistry of petroleum 4^{eme} , Ed Taylor and Francis group, LCC ,
USA , 2007
6. J. P. Wauquier , Raffinage du pétrole. Tome 2. Procédés de séparation Ed Technip
1998
7. P. Leprince Le raffinage du pétrole Tome 3. Procédés de transformation Edition
Technip 1998
8. W. Arpe , Chimie organique industrielle, Ed deboek université 2000
9. J. P. Arlie , Les thermoplastiques de grand tonnage: caractéristiques techniques et
economique, Ed Technip 1987
10. T. Hamaide, C.Bourdelet, J. Lager, H.Schaal et J.B. Thibaut, « La synthèse des
polymères dans l'eau, une réponse ancienne pour une nouvelle éco-conception »,
Actual Chim., 385 , 2014
11. C. D. Anderson , E. S. Daniels, *Emulsion Polymerisation and Latex Applications*,
Smithers Rapra Publishing, 2003, 160 p
12. G. Odian, *La polymérisation – Principes et applications* « Principles of
polymerization », Paris, Polytechnica, 1994, 823 p.
13. P . Arnaud, cour chimie organique 18^e, Ed dunod editeur, 2009

14. H. N. NJENGA, Chimie industrielle, Université Virtuelle Africaine
15. L. Ho Tan Taï, V. Nardello-Rataj, Formulation des Détergents, 2008D. Myers, Surfactant Science and Technology, VCH. Publisher Inc. 2006
16. S. Michael, D. Showell, Handbook of Detergent, 2005 ,vol. 128
17. W.G. Cutler, E. Kissa, M. Dekker, Detergency : Theory and Technology, 1999 , vol 20
18. L. Ho Tan Taï, Détergents et Produits de Soins Corporels, Ed Dunod 2002.