CUMENE, PHENOL, ACETONE 1994

ORIGINE:

Le cumène, ou isopropylbenzène, est un dérivé du benzène. C'est un intermédiaire qui sert presque exclusivement à fabriquer du phénol et de l'acétone.

Le phénol par contre, est un composé d'une grande importance en chimie organique industrielle. Bien qu'il puisse être extrait des goudrons ou des eaux résiduaires des unités de craquage, le phénol est produit en majeure partie par synthèse et le procédé utilisant le cumène comme intermédiaire est utilisé à plus de 85 %. Il fût découvert en 1944 par Hock et Lang et il est exploité depuis les années 50.

FABRICATION INDUSTRIELLE:

Synthèse du cumène :

Le procédé UOP (Union Oil Products) est le plus utilisé pour synthétiser le cumène à partir du benzène et du propylène (ou propène). La réaction de synthèse est représentée ci-dessous :

$$\bigcirc \cdot \langle \longrightarrow \bigcirc \vee$$

Les conditions opératoires sont les suivantes : 34 bar de pression et une température de 190° C à l'entrée du réacteur (la réaction étant exothermique ($\Delta rH^{\circ} = -113 \text{ kJ/mol}$) le mélange sort à 250° C). La réaction a lieu en phase liquide en présence d'un catalyseur acide (acides polyphosphoriques sur silice, par exemple). On sépare le cumène des sous-produits par distillation. Parmi les sous-produits, les diisopropylbenzènes (C3H7-C6H4-C3H7), le nonène (C9H18) et l'hexène (C6H12) sont séparés pour être valorisés, le propane et les produits lourds sont incinérés. Le rendement est de 90 % par rapport au propène et de 97 % par rapport au benzène.

Synthèse du phénol : on ne décrira que le procédé au cumène pour lequel 1 tonne de cumène donne au plus 0,78 tonne de phénol.

Cette synthèse, dont le rendement est de 90 %, a lieu en deux étapes indépendantes :

- La première consiste à oxyder le cumène par de l'air, à une température comprise entre 90°C et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bar en phase liquide et à un pH d'environ 9,5 pour éviter que la réaction de cission ait lieu dans le même réacteur. La réaction est exothermique ($\Delta rH^\circ = 117 \text{ kJ/mol}$). Elle aboutit à la formation d'hydroperoxyde de cumyle :

Par distillation et entraînement à la vapeur, on obtient l'hydroperoxyde de cumyle à 80 %. Le taux de conversion est de 40 %.

- La seconde est la cission de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone suivant la réaction exothermique ($\Delta r H^{\circ} = -252 \text{ kJ/mol}$) suivante :

Cette réaction a lieu à 50°C en présence d'acide sulfurique (0,1 à 2 %), puis le mélange est ensuite neutralisé par du phénolate de sodium et distillé (procédé Phénol Chemie). On peut également travailler à 60°C sous pression en présence d'acide sulfurique en solution dans le phénol (procédé Rhône-Poulenc) ou dans l'acétone (procédé Hercule). On obtient des sous-produits valorisables, en particulier de l'acétophénone et de l'a-méthylstyrène dus à des réactions secondaires, mais surtout 0,6 tonne d'acétone par tonne de phénol.

PRODUCTIONS:

Cumène : capacités de production, en 1994, en 103 t/an. Monde : 6 300.

États-Unis	2 800	Japon	490
Italie	740	Pays-Bas	410
Allemagne	590	France	200

Phénol : capacités de production, en 1994, en 103 t/an. Monde : 5 200.

États-Unis	1 900	ex-URSS	250
Japon	890	France	150
Allemagne	500	Chine	135
Italie	360		

PRINCIPAUX PRODUCTEURS: capacités de production en 103 t/an, en 1994.

Phénol Chemie	700	General Electric	300	Shell	270
Enichem	360	Aristech	290	Rhône-Poulenc	270
Allied Fibers	360	Georgia Gulf	275	Dow Chemical	250

SITUATION FRANÇAISE:

Pour ces deux composés Rhône-Poulenc est le seul producteur français dans son

usine de Roussillon (38). Le phénol produit est utilisé pour synthétiser une cinquantaine de dérivés.

UTILISATIONS: principales utilisations du phénol, en 1993:

	États-Unis	Union Européenne
Bisphénol A (pour résines epoxy et résines polycarbonate)	32 %	29 %
Résines phénoliques (matériaux composites)	32 %	28 %
Caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone	16 %	27 %
Chimie fine	12 %	14 %
Aniline	4 %	0 %
Oxyde de polyphénylène	4 %	2 %

- La caprolactame est un intermédiaire de la synthèse du nylon 6
- L'utilisation en chimie fine regroupe de nombreux produits, qui ne sont pas synthétisés en grande quantité, mais sont d'une grande importance : acide salicylique pour la synthèse de l'aspirine, acétylparaaminophénol pour le paracétamol, chlorophénols pour les herbicides, hydroquinone et dérivés pour la photographie et l'alimentation.