

CUMENE, PHENOL, ACETONE 2005

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.

En revanche, le phénol est un composé d'une grande importance en chimie organique industrielle. Bien qu'il puisse être extrait des goudrons ou des eaux résiduelles 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 :

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 ($D_rH^\circ = - 113 \text{ kJ/mol}$) 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 ($C_3H_7-C_6H_4-C_3H_7$), le nonène (C_9H_{18}) et l'hexène (C_6H_{12}) 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 ($D_rH^\circ = - 117 \text{ kJ/mol}$). 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 ($D_rH^\circ = - 252 \text{ kJ/mol}$) 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 Phenol 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'i.a-méthylstyrène ; dus à des réactions secondaires, mais surtout 0,6 tonne d'acétone par tonne de phénol.

PRODUCTIONS :

Cumène : capacités de production, en 2005, en 10^3 t/an. Monde : 11 600.

Etats-Unis	3 500
Japon	1 500
Allemagne	1 100
Italie	1 000
Pays-Bas	700
France	235

Phénol : capacités de production, en 2005, en 10^3 t/an. Monde : 8 800.

Etats-Unis	2 300
Japon	920
Allemagne	880
Chine	520
Italie	460
Russie	240

France	160
--------	-----

Principaux producteurs : capacités de production de phénol, en 10³ t/an, en 2005.

INEOS Phenol (Royaume Uni)	1 600
Sunoco (Etats-Unis)	840
Mitsui (Japon)	750
Shell (Allemagne)	540
Novacap (France)	395
General Electric (Etats-Unis)	320
Dow Chemical (Etats-Unis)	250

La société INEOS (Royaume Uni) a fait l'acquisition de Phenol Chemie (groupe Degussa) en 2001 pour devenir INEOS Phenol, premier producteur mondial de phénol et d'acétone. INEOS Phenol possède 3 sites de production : Mobile (Alabama, Etats-Unis), Gladbeck (Allemagne) et Anvers (Belgique).

La société américaine Sunoco a fait l'acquisition de l'usine Allied Signal de Frankford (Pennsylvanie) puis, en 2001, de l'usine Aristech Chemical de Haverhill (Ohio).

SITUATION FRANÇAISE :

Pour ces deux composés, Novacap, avec sa filiale Novapex, a repris les activités du groupe [Rhodia](#) et est le seul producteur français dans son usine de Roussillon (38). Le phénol produit est utilisé pour synthétiser une cinquantaine de dérivés.

UTILISATIONS :

Environ 2 millions de tonnes de phénol sont utilisées dans l'Union Européenne annuellement, les principales utilisations du phénol, en 2006 :

	Monde	Union Européenne
Bisphénol A et oxyde de polyphénylène (pour résines epoxy et polycarbonate)	43 %	43 %
Résines phénoliques (matériaux composites)	28 %	21 %

Intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone)	12 %	27 %
Aniline	2 %	0 %

- 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.

TOXICITÉ :

Le phénol est rapidement absorbé lors de son introduction dans l'organisme. L'absorption est estimée à 70 à 80 % en 6 heures pour une exposition à des vapeurs de phénol à des concentrations comprises entre 1,6 à 5,2 ppm. Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus, les organes cibles sont le cerveau et les reins.

Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose.

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes.

En France, le ministère du travail a fixé à 5 ppm, soit 19 mg/m³, la valeur limite moyenne d'exposition (VME).