

MODIFIER LE SQUELETTE CARBONE

1. POURQUOI MODIFIER LE SQUELETTE CARBONE ?

1.1. POUR PRODUIRE DES CARBURANTS.

Le pétrole brut est généralement inutilisable directement. Il faut le transformer en produits adaptés à la demande des consommateurs: carburants, combustibles, solvants, huiles, bitumes et matières de base pour l'industrie chimique.

La distillation fractionnée des pétrels constitue la première opération du raffinage du pétrole. Mais les caractéristiques des diverses coupes ne correspondent pas toujours, en quantité comme en qualité, aux besoins exprimés par le marché.

C'est ainsi que les hydrocarbures obtenus n'ont pas les qualités requises pour être utilisés directement comme carburant. *On améliore la qualité et la quantité d'essence extraite d'un pétrole en modifiant le squelette carboné des hydrocarbures qui le constituent.*

1.2. POUR FOURNIR LES PRODUITS DE BASE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

Les hydrocarbures saturés constituant les produits sont des molécules peu réactives qui sont avant tout utilisées comme carburants ou combustibles.

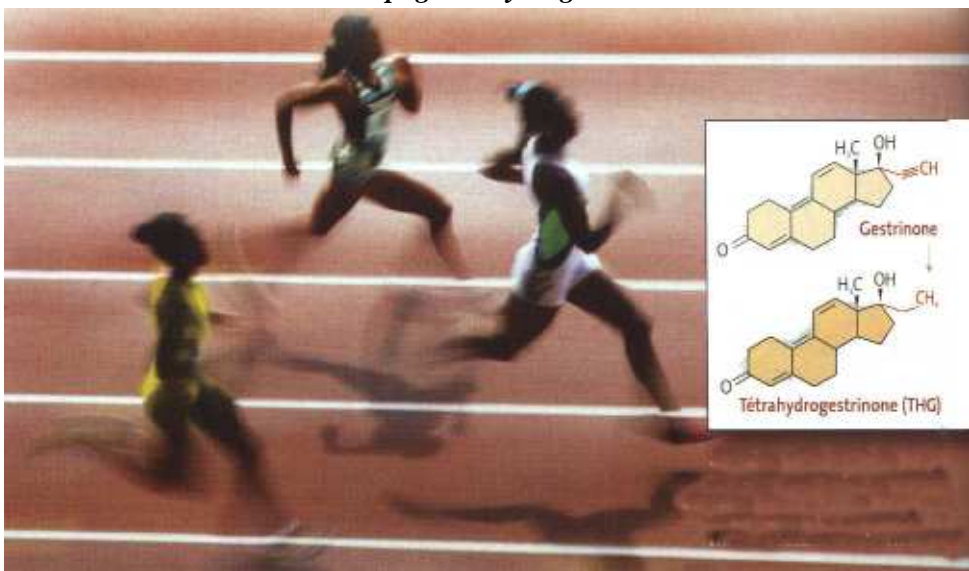
Pour réaliser des synthèses de produits élaborés, *il faut disposer de molécules plus réactives comme celles des alcènes*. La double liaison de leur squelette insaturé autorise en effet l'introduction de groupes caractéristiques variés.

En outre, les alcènes sont susceptibles de donner des réactions au cours desquelles les molécules s'ajoutent les unes aux autres de manière répétitive pour former des composés macromoléculaires. Ces réactions nommées polymérisation par polyaddition débouchent sur de nombreuses matières plastiques et de nouveaux matériaux.

Pour produire des alcènes, la pétrochimie modifie le squelette carboné des hydrocarbures saturés.

Au cours de ces opérations, il faut raccourcir, ramifier, cycliser et déshydrogéner les chaînes carbonées.

Dopage à l'hydrogène.



En chimie, quelques atomes font toute la différence. Une nouvelle molécule, la tétrahydrogestrinone (THG), a défrayé la chronique il y a peu: elle est suspectée d'être un nouveau dopant.

Entre la gestrinone, un anabolisant anciennement utilisé comme contraceptif oral et déjà interdit pour les sportifs, et la THG, il n'y a qu'une simple réaction chimique de différence. Une triple liaison carbone - carbone disparaît pour donner au final, un écart de quatre atomes d'hydrogène, le plus léger des atomes H. Mais c'est suffisant pour ne pas altérer les propriétés métaboliques et passer entre les mailles des détecteurs.

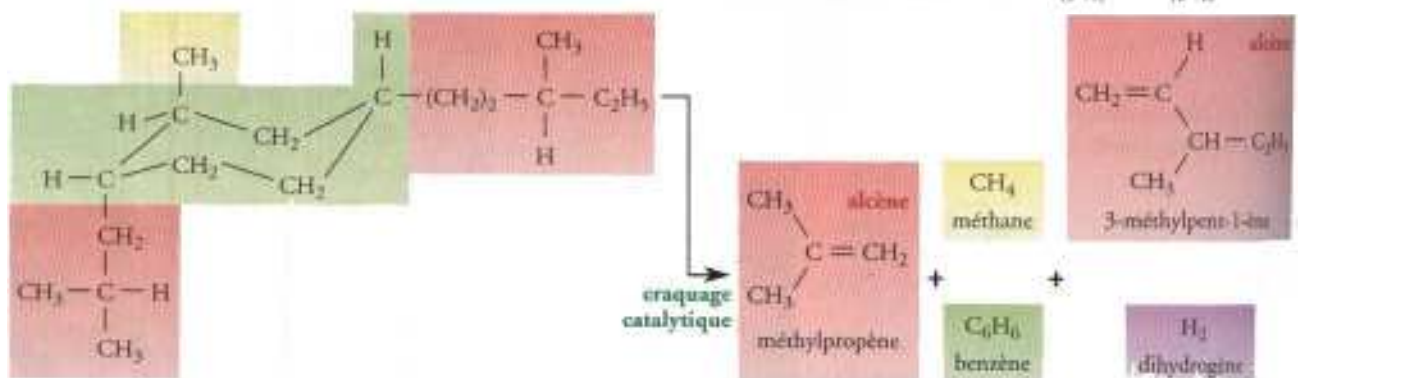
Sciences & Avenir Déc 2003

2. RACCOURCIR LES CHAÎNES CARBONÉES.

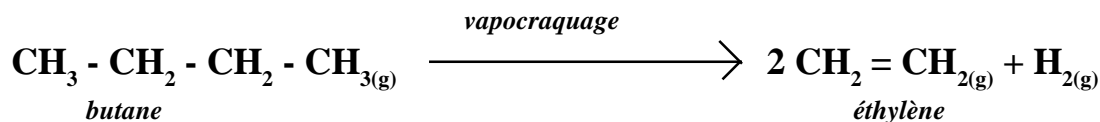
L'opération qui consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures pour obtenir des produits plus légers est le **craquage**. On distingue divers procédés, qui présentent tous des avantages et des inconvénients:

- Le **craquage thermique**, qui exige une forte élévation de la température, jusqu'à 800°C;
- Le **craquage catalytique**, qui, par utilisation de catalyseur (à base d'alumine et de silice), est moins coûteux en énergie (500°C) et permet un meilleur contrôle de la transformation des produits obtenus. On obtient essentiellement des essences, du gazole et des sous-produits, dont des alcènes gazeux.

Exemple.

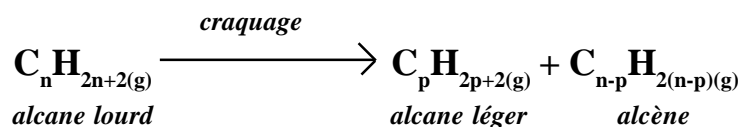


- Le **vapocraquage** qui, par chauffage et comme le craquage catalytique, permet d'obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeur d'eau, qui dilue les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites aboutissant par exemple à la formation de goudrons ou de coke.



Lors du **craquage** (**craquage thermique, catalytique ou vapocraquage**), les liaisons covalentes C-C se rompent pour donner des hydrocarbures à chaînes plus courtes, soit par action de la chaleur, soit par action conjuguée de la chaleur et d'un catalyseur.

Schématiquement, on peut écrire:



Intéret ?

Produire des essences.

On pratique le **craquage catalytique** de fractions lourdes issues de la distillation du pétrole pour fabriquer des essences.

On peut également pratiquer le **craquage hydrogénant**, pour traiter des fractions encore plus lourdes.

Produire des alcènes.

3. MODIFIER LE SQUELETTE SANS CHANGER SON NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE.

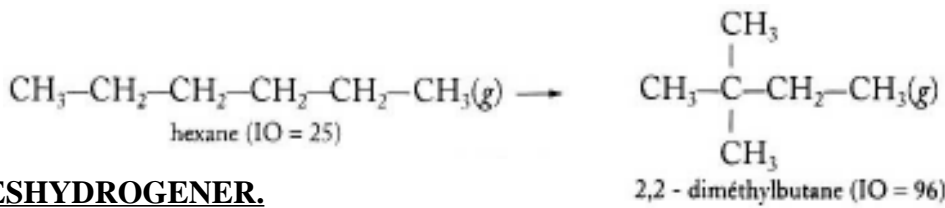
3.1. RAMIFIER LES CHAÎNES CARBONÉES.

Après distillation d'un pétrole brut, la fraction obtenue entre 70°C et 220°C est surtout constituée d'un mélange d'hydrocarbures dont les molécules ont 7 à 11 atomes de carbone. Ce sont des carburants qui ont des propriétés médiocres par rapport à leurs isomères plus ramifiés: ces derniers ont des températures d'auto-inflammation plus élevés et sont de meilleurs carburants.

Pour ramifier les molécules sans changer le nombre d'atomes de carbone, on réalise le **reformage catalytique**. Le chauffage des molécules à chaîne droite en présence d'un catalyseur provoque la coupure de liaisons dans la chaîne et le départ de groupes d'atomes. Ceux-ci se fixent ailleurs et forment des ramifications sur la molécule.

Par action de la chaleur et en présence d'un catalyseur, un alcane à chaîne linéaire peut se "réarranger" en un isomère à chaîne ramifiée. C'est le reformage catalytique.

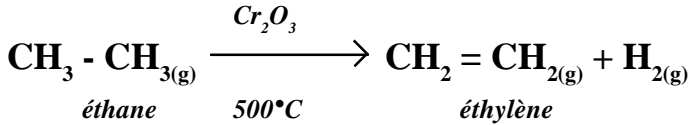
Exemple.



3.2. DESHYDROGENER.

Par chauffage, sous faible pression à des températures de 500°C à 600°C en présence de catalyseurs, on peut produire des alcènes à partir de gaz naturels.

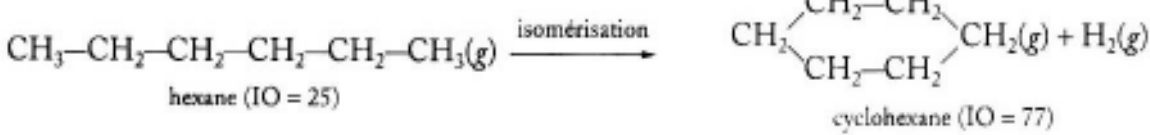
Exemple.



3.3. CYCLISATION ET DESHYDROGENATION.

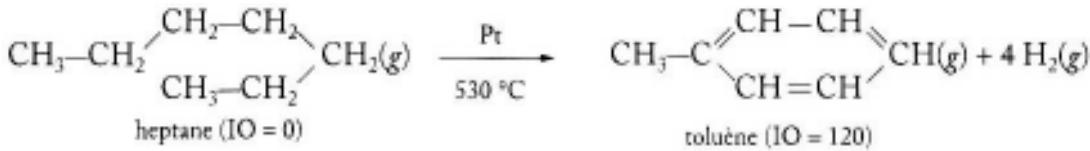
● Au cours du reformage, des chaînes linéaires se transforment en chaînes cycliques; il se crée une nouvelle liaison carbone - carbone entre deux atomes appartenant à la même chaîne.

Exemple.



● Il peut aussi se produire une déshydrogénation (élimination de dihydrogène) et l'on obtient des cycles aromatiques plus ou moins substitués.

Exemple.



Intéret ?

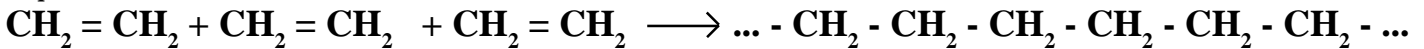
Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation, dans la fraction appelée essence ou naphtha. Toutefois, la quantité obtenue par simple séparation est insuffisante, il faut donc en synthétiser à partir d'hydrocarbures: c'est le but du reformage catalytique.

Cette technique conduit au benzène et à ses dérivés, qui sont des produits importants pour l'industrie chimique de base.

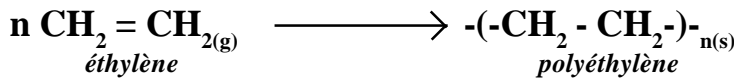
4. ALLONGER LA CHAÎNE CARBONÉE: LA POLYMERISATION.

Les molécules d'éthylène possèdent, comme tous les alcènes, une liaison double. En présence d'un catalyseur, sous certaines conditions de températures et de pression, il y a rupture de la liaison double et addition des molécules entre elles.

Exemple.



que l'on écrit plus simplement:

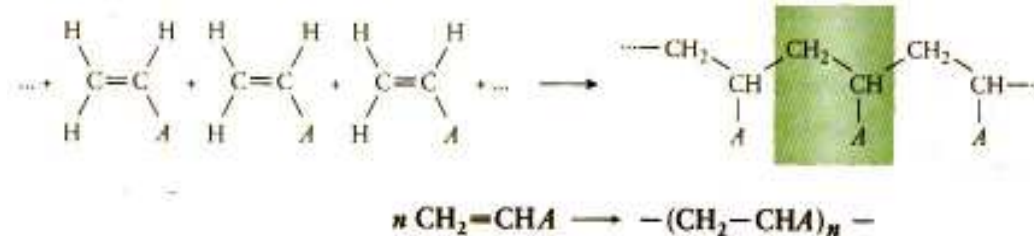


La réaction qui se produit est une **polyaddition**. La molécule de départ ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) est appelée **monomère**, le produit obtenu est le **polymère**.

Lors d'une polyaddition, il y a:

- rupture d'une liaison entre les atomes de carbone du dérivé éthylénique;
- formation de nouvelle liaison entre les monomères.

On écrit plus généralement:



- avec
- A peut être un atome de chlore, un groupe méthyle, phényle..)
 - n est appelé indice de polymérisation, il peut être atteindre des valeurs élevées (de l'ordre de 10^4 , 10^5 ...)

Un polymère transformiste.
 Championne du mimétisme, les pieuvres ont inspiré à des chercheurs japonais de Fuji Xerox, à Kanagawa, un matériau qui change d'opacité avec la température. Comme la peau du poulpe, il se compose de petits sacs contractiles. Ces sacs sont constitués d'un polymère spécial, le Nipam, et peuvent être chargés en pigments de couleur. A 34 °C, ils se dilatent à l'intérieur du solvant, le faisant apparaître coloré. A l'inverse, chauffées à 40°C, les apticules se contractent et le liquide devient transparent. Les chercheurs ont ainsi créé une fenêtre à opacité variable en incluant le gel entre deux vitres.

Un polymère transformiste.

de sacs plastiques sont produits en France tous les ans. Dont beaucoup trop finissent dans la nature où ils mettront plus de 100 ans à se dégrader totalement ! Des chercheurs indiens ont peut-être trouvé une parade à ce fléau: profiter de la gourmandise des bactéries du sol. Puisqu'elles se font prier pour décomposer les plastiques, mais qu'elles se jettent sur le sucre, pourquoi ne pas rendre le plastique biodégradable en le sucrant ? Les premiers résultats sont prometteurs ! Un plastique expérimental contenant 3 % de sucre a été grignoté à plus de 20 % en seulement 28 jours. Prochaine étape: obtenir des plastiques qui se dégradent à 100 % en quelques mois.

Science & Vie Junior Déc 2003

Intéret ?

Le polymère obtenu à partir de l'éthylène, de chaîne carbonée parfois très longue, est le polyéthylène (PE). C'est le polymère le plus produit au monde, devant le polychlorure de vinyle (PVC) ou le polypropylène (PP); on le rencontre dans les emballages, les jouets, les films adhésifs....

Inconvénient ?

Etant donné l'importance grandissante de la place des matières plastiques dans le monde, les polymères posent de sérieux problèmes d'environnement. Leur dégradation et leur recyclage sont des questions cruciales.

Nom du monomère	Formule du monomère	Motif du polymère	Nom du polymère (abréviation)	Utilisations du polymère
Éthylène	$H_2C=CH_2$	$-CH_2-CH_2-$	Polyéthylène (PE)	Film plastique, emballage, gilet pare-balles...
Tétrafluoroéthylène	$F_2C=CF_2$	$-CF_2-CF_2-$	Téflon® (PTFE)	Roulement de roller, revêtement de poêle Tefal®, cœur artificiel...
Propène	$H_2C=CH-CH_3$	$-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Polypropène (PP)	Film plastique, objets moulés, mobilier de jardin...
Styrène	$H_2C=CH-C_6H_5$	$-CH_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Polystyrène (PS)	Non expansé : gobelet transparent. Expansé : matériau d'isolation, flotteur...
Chlorure de vinyle	$H_2C=CH-Cl$	$-CH_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Polychlorure de vinyle (PVC)	Canalisation d'eau, câble électrique...