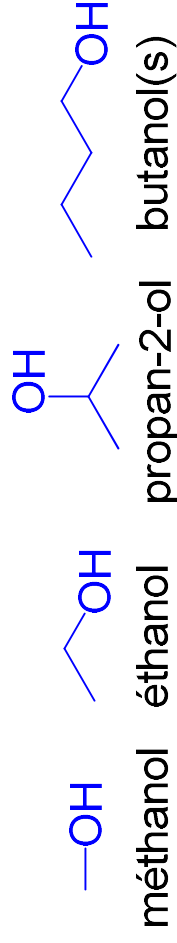


2.8. Alcools

- Alcools les plus importants sur le plan industriel:



- Alcools sont le plus souvent obtenus par fermentation des produits agricoles
- Alcools synthétiques permettent de répondre à l'offre et de la demande

❖ Éthanol

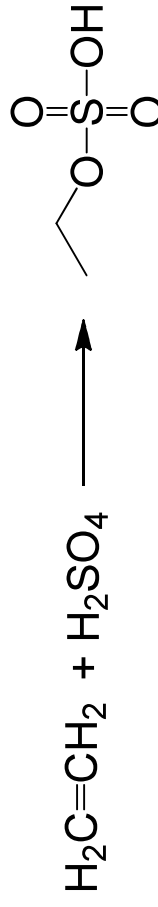
- Fermentation de canne à sucre, amidon de maïs, produits d'hydrolyse du bois



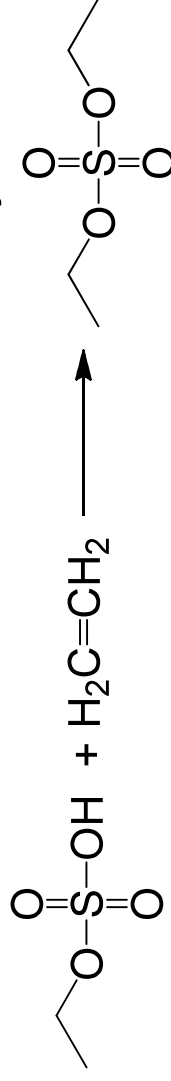
2.8. Alcools

- Procédés industriels pour l'éthanol synthétique (2):

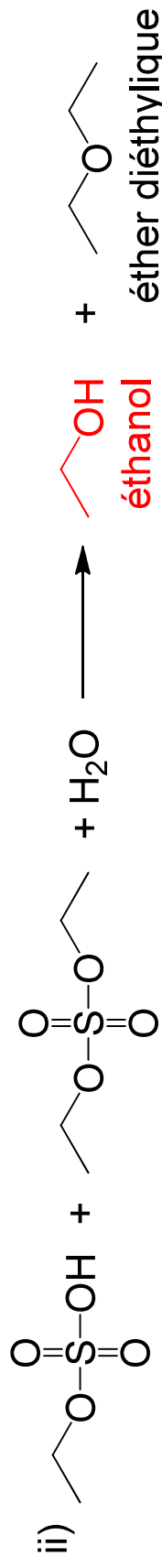
1) Hydratation indirecte par ajout de H_2SO_4 sur l'éthylène suivie d'hydrolyse



i) sulfate d'éthyle



sulfate de diéthyle



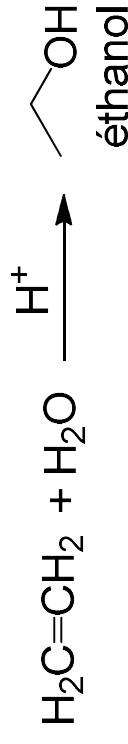
éthanol

éther diéthylique

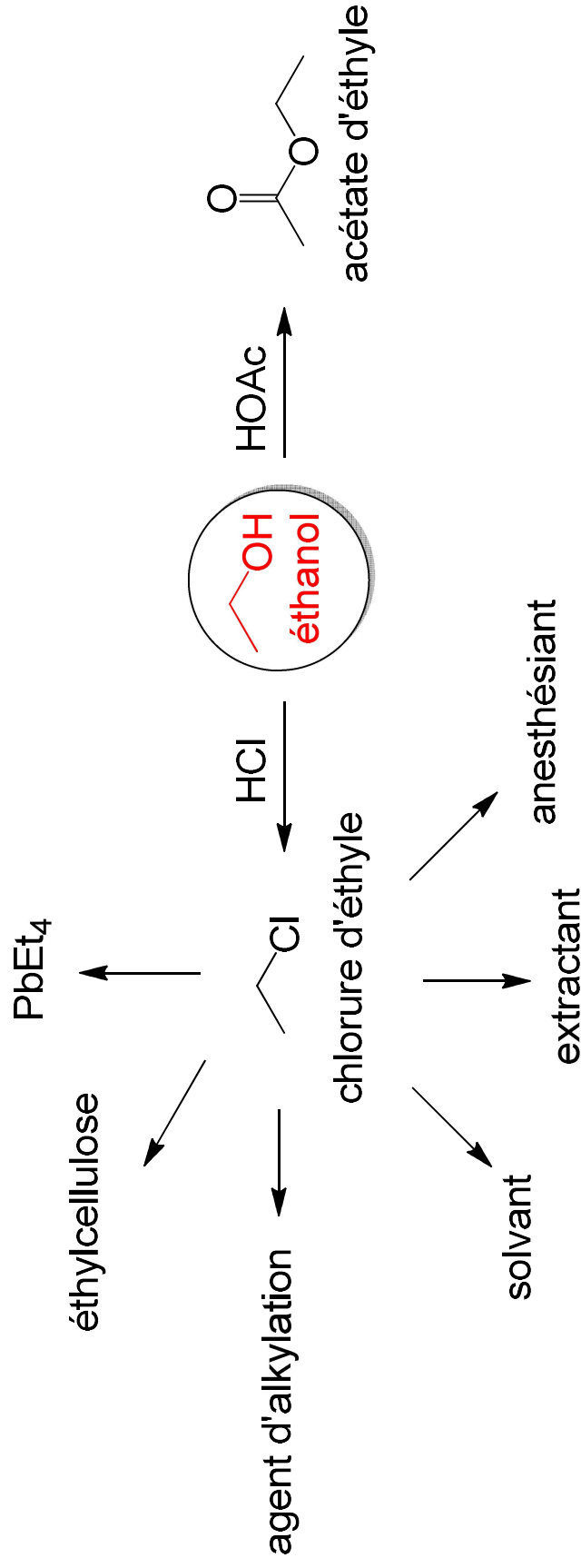
- Et_2O est un sous-produit formé à hautes températures
- Sélectivité de 86% en EtOH, mais procédé non-rentable

2.8. Alcools

2) Hydratation catalytique directe



- Procédé Shell (système $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$)
- **Inconvénients:** i) nécessité de l'éthylène très pur; ii) perte continue de H_3PO_4 ; iii) faible taux de conversion; iv) forte consommation en énergie

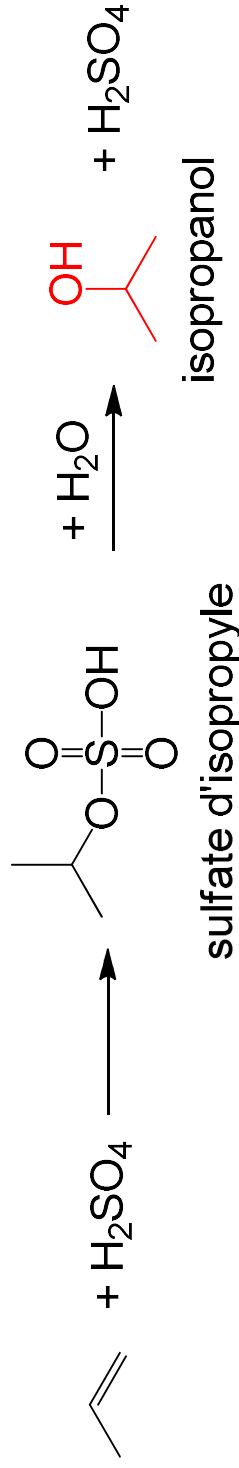


2.8. Alcools

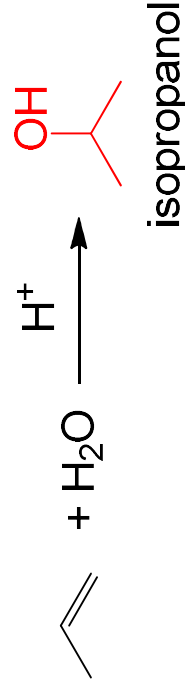
❖ Isopropanol (propan-2-ol)

- Procédés industriels de l'isopropanol synthétique (idem à EtOH)

1) Hydratation indirecte par ajout de H_2SO_4 sur propène suivie d'hydrolyse



2) Hydratation catalytique ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$) directe (conversion + élevée)



- Utilisations de l'isopropanol: acétone, antigel pour l'essence, solvant, agent extractant, intermédiaire de synthèse

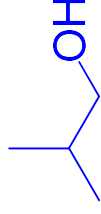
2.8. Alcools

❖ Butanols

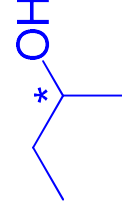
- 4 isomères de constitution:



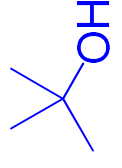
n-butanol



isobutanol



sec-butanol

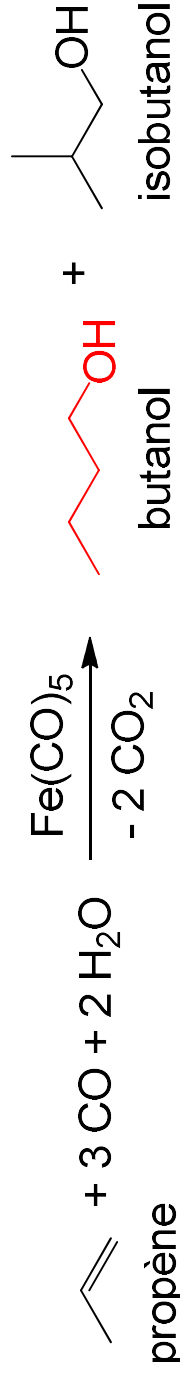


tert-butanol

- Voies de synthèse des butanols (4):

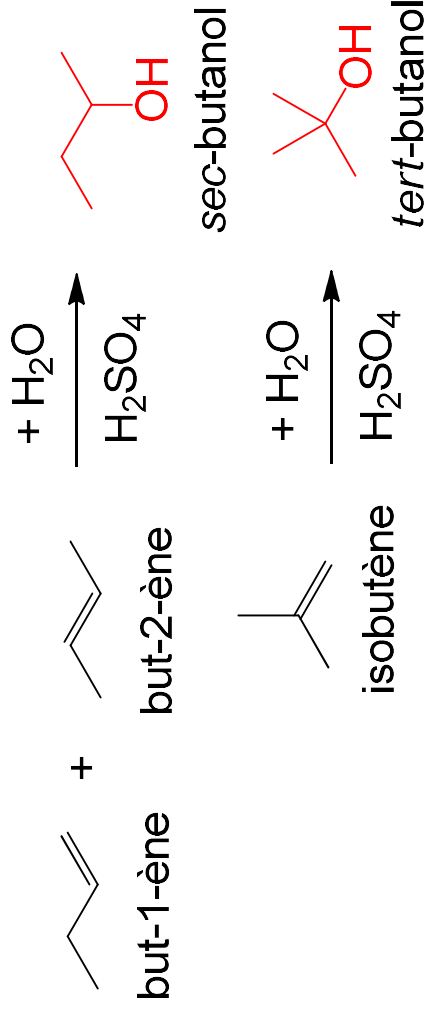
- 1) Hydroformylation du propène + hydrogénation (voir 1.3.5, alcools « oxo »)
- 2) Aldolisation de l'acétaldéhyde + hydrogénation du but-2-énal (voir 1.3.7)
- 3) Fermentation du sucre ou de l'amidon

4) « Carbonylation de Reppe » du propène catalysée au $\text{Fe}(\text{CO})_5$

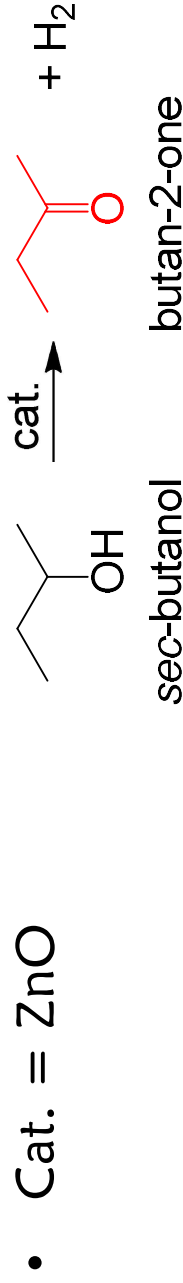


2.8. Alcools

- Synthèse des *sec*- et *tert*-butanols par hydratation indirecte (idem à EtOH)



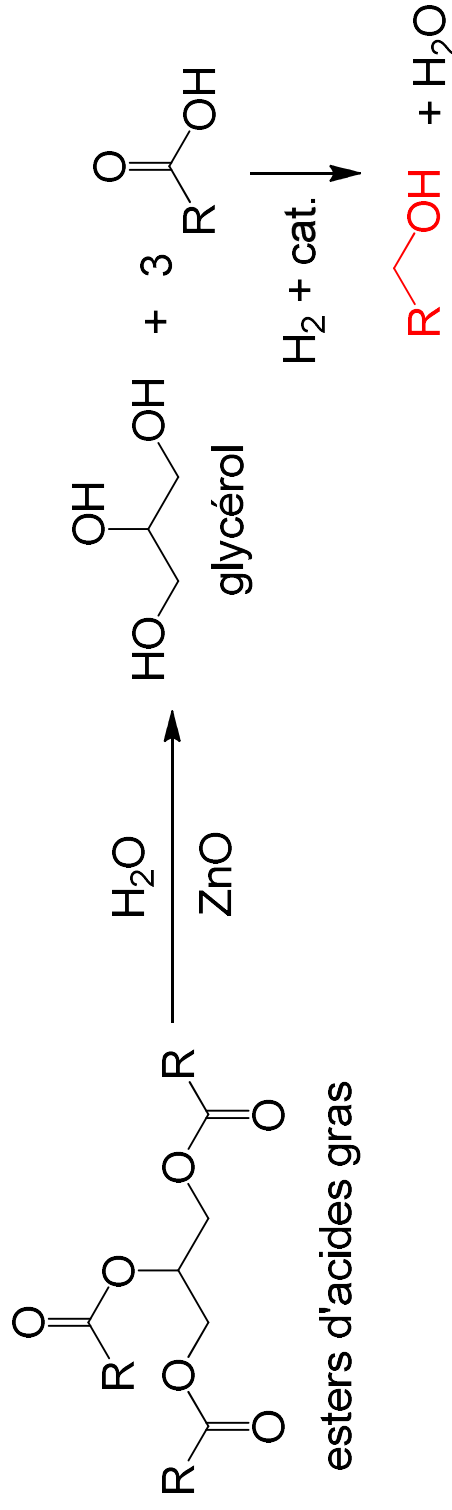
- Utilisations des *sec*- et *tert*-butanols: solvant, dégivrage, anti-détonnant
- *Sec*-butanol intermédiaire pour la **synthèse du butan-2-one** (solvant pour nitrocellulose, initiateur de polymérisation)



2.8. Alcools

- ❖ **Alcools supérieurs (C₆ à C₁₈)**
- Ensemble des alcools 1° et 2° ramifiés et linéaires de C₆ à C₁₁
C₆-C₁₁ = alcools plastifiants; C₁₂-C₁₈ = alcools détergents
- Procédés industriels de préparation des alcools supérieurs (4 voies):

1) Hydrogénation des acides gras saponifiés

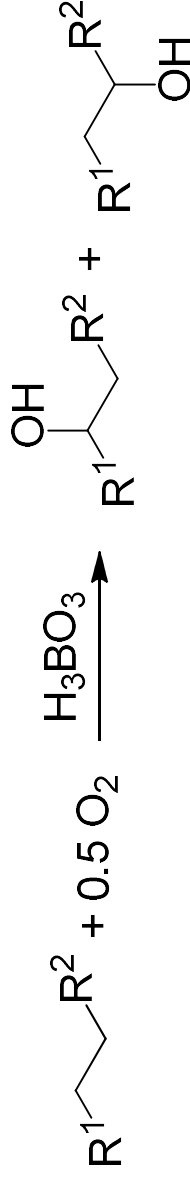


2) Hydroformylation des alcènes linéaires + hydrogénation (voir 1.3.5)

2.8. Alcohols

3) Oxydation des paraffines en alcools

- Paraffine liquide: alcanes saturés linéaires (C_{10} à C_{20})
- Acide borique permet d'augmenter les sélectivités en alcools



4) Procédé « Alfol » (Synthèse de Ziegler)

- Croissance de chaîne $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ en présence de $\text{Al}(\text{Et})_3$ conduisant à des alcools 1° linéaires $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}]$
- Procédé en 4 étapes:
 - i) fabrication du catalyseur; ii) croissance de chaîne;
 - iii) oxydation; iv) hydrolyse



Karl Ziegler
(Prix Nobel de Chimie 1963)