

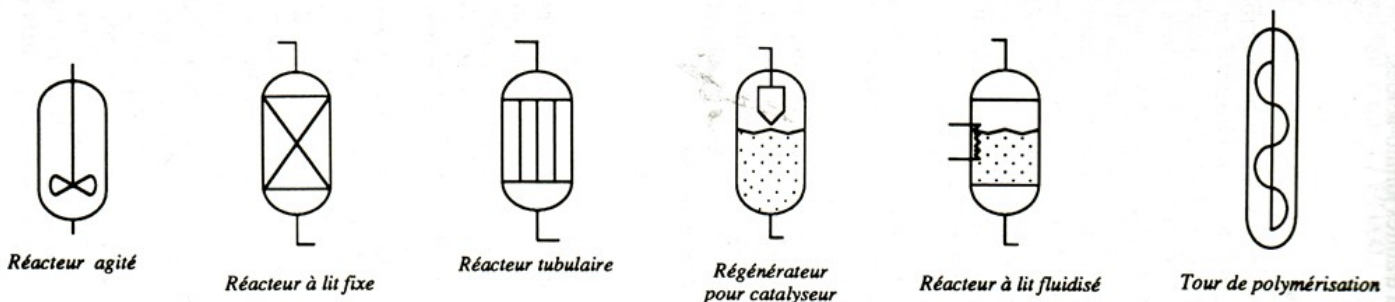
L'acrylonitrile : synthèse industrielle et applications

L'**acrylonitrile** est une molécule insaturée utilisée principalement comme monomère pour la préparation de caoutchoucs synthétiques ou de fibres textiles.

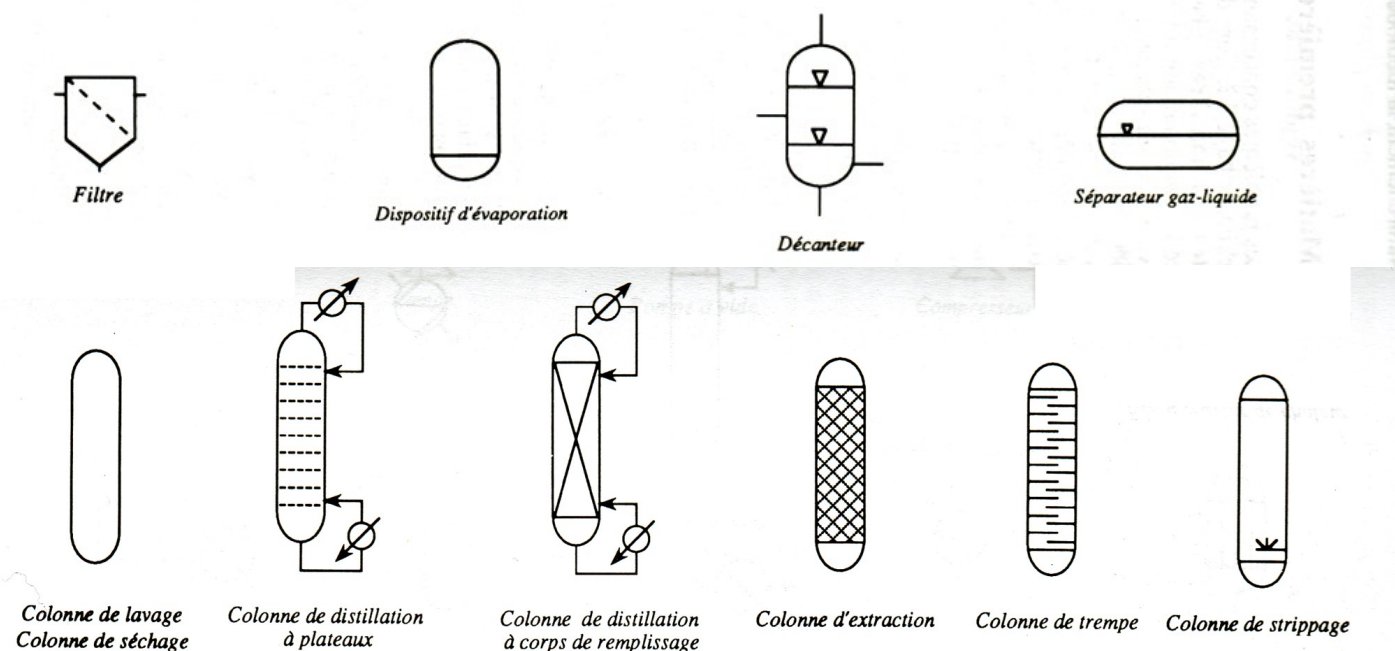
Si la production mondiale d'acétonitrile est importante (5 Mt/an), l'acrylonitrile reste une substance extrêmement dangereuse : il est inflammable, toxique, cancérogène, polluant et corrosif.

Aujourd'hui, l'acrylonitrile est essentiellement produit grâce au procédé Sohio à partir de propène et d'ammoniac.

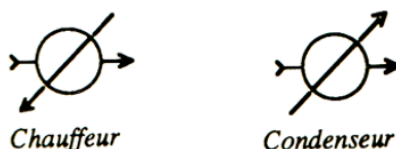
REACTEURS



DISPOSITIFS DE SEPARATION

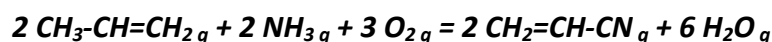


DISPOSITIFS D'ECHANGE THERMIQUE

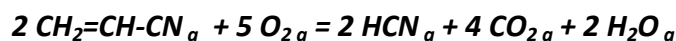


1. Fabrication de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est préparé à partir de propène, d'ammoniac et d'air par ammoxxydation à 450°C (2 bars) sur réacteur à lit fluidisé constitué par un catalyseur à base de molybdène :



La réaction secondaire majeure est la combustion de l'acrylonitrile formé qui entraîne la production d'acide cyanhydrique :



Le tableau en annexe (à rendre avec la copie) reprend les grandes étapes du procédé.

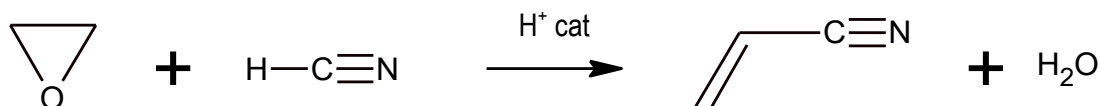
Données physico-chimiques

Espèce	Température d'ébullition	Remarques
Propène (C ₃ H ₆)	- 48 °C	
Ammoniac (NH ₃)	- 78 °C	Réagit avec les acides Soluble dans l'eau en milieu acide
Dioxygène (O ₂)	- 183 °C	
Diazote (N ₂)	- 196 °C	
Dioxyde de carbone (CO ₂)	- 78 °C (sublimation)	Miscible à l'eau en milieu basique
Acrylonitrile (C ₃ H ₃ N)	77 °C	Totalement miscible à l'eau
Acide cyanhydrique (HCN)	26 °C	Totalement miscible à l'eau

- En vous appuyant sur le tableau fourni, proposer un schéma synoptique du procédé. **Vous veillerez à justifier le choix des dispositifs utilisés pour chacune de étapes de purification.**
- Compléter les débits manquants. **Vous ferez apparaitre clairement le raisonnement et les calculs.**
- Déterminer le rendement en acrylonitrile.

2. Ancien procédés

A l'origine, l'acrylonitrile était obtenu par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'acide cyanhydrique en présence de catalyseurs acides. Ce procédé a cependant été abandonné dans les années 50 car trop couteux.



Proposer un mécanisme plausible pour cette réaction.

3. Polymérisation de l'acrylonitrile

- a. Définir chacun des termes et expressions soulignés.

Le polyacrylonitrile est un polymère thermoplastique semi-cristallin obtenu par réaction en chaîne à partir de l'acrylonitrile. Bien qu'il s'agisse d'un thermoplastique, sa température de fusion extrêmement élevée (300°C) fait qu'il tend à se décomposer avant d'atteindre sa température de fusion. Sa température de transition vitreuse est d'environ 105°C.

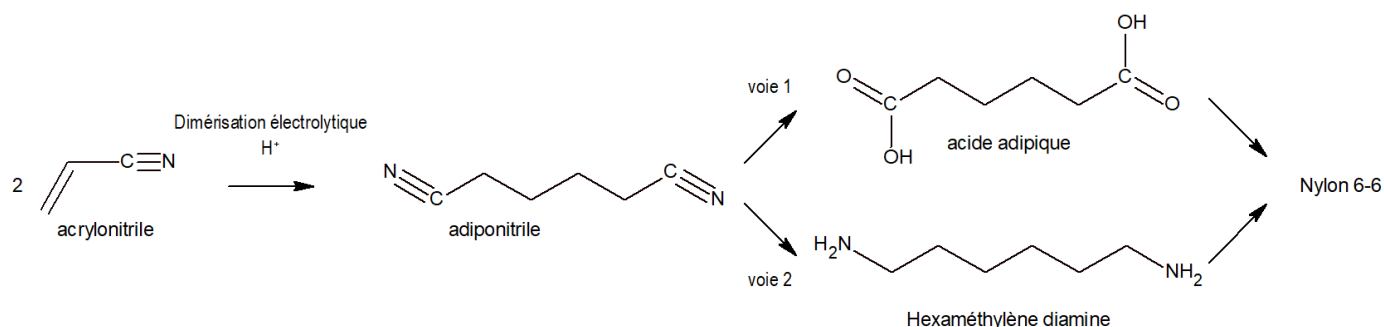
Si on incorpore une petite quantité (5 à 10%) d'un autre monomère tel que l'acétate de vinyle, on obtient un matériau qui se prête particulièrement bien à la production de fibres textiles dites acryliques.

- b. Ecrire le bilan de la réaction de polymérisation du polyacrylonitrile.
- c. Quels types d'initiateurs (cationique, anionique et/ou radicalaire) seraient adaptés pour promouvoir la polymérisation en chaîne de l'acrylonitrile ? **Justifier.**
- d. En utilisant les symboles I^+ , I^- ou $I^\bullet$ pour représenter l'initiateur, indiquer les différentes étapes de la réaction de polymérisation en chaîne de l'acrylonitrile.
- e. Représenter l'évolution du module de Young (E ou log E) en fonction de la température pour ce polymère. On négligera la décomposition.
- f. Pourrait-on faire des fibres textiles en polyacrylonitrile pur ? **Justifier.**

4. De l'acrylonitrile au nylon

- a. Proposer un mécanisme et des conditions réactionnelles permettant de préparer l'acide adipique

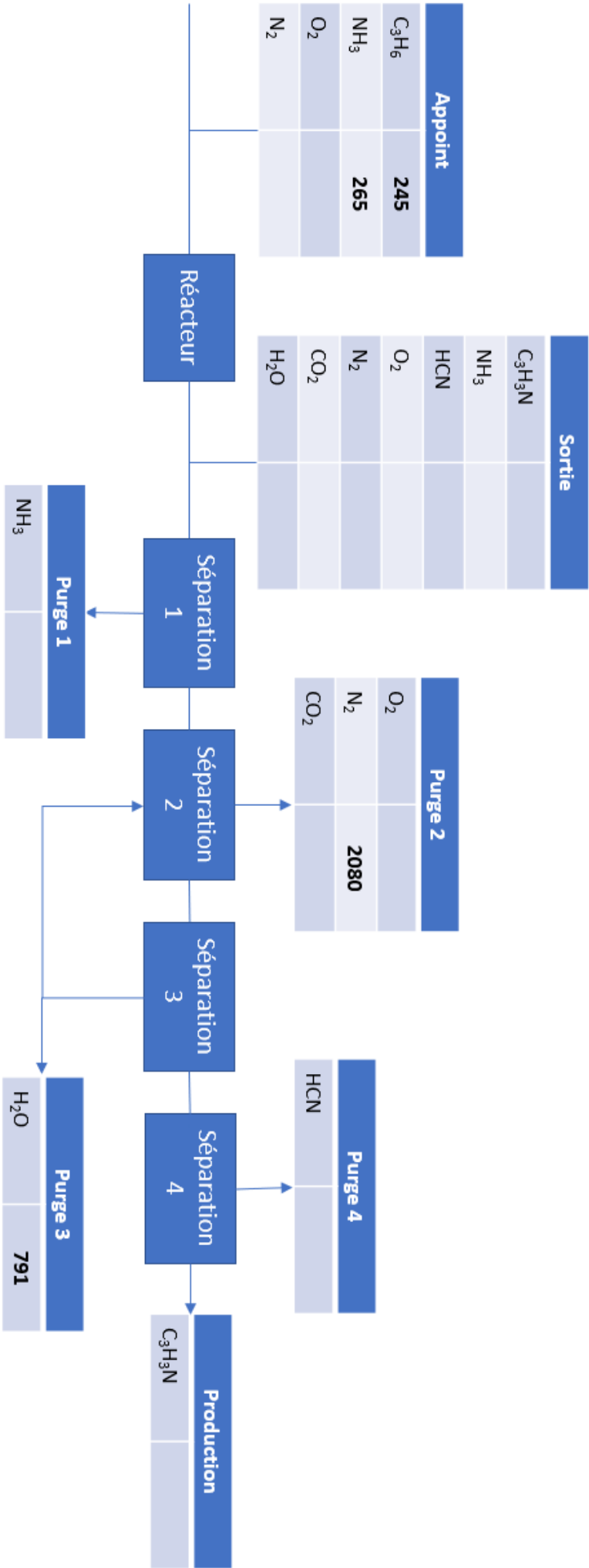
Le principe du procédé mis au point par Monsanto pour la production de nylon à partir d'acrylonitrile est décrit ci-dessous :



Le procédé consiste à réaliser une dimérisation de l'acrylonitrile par voie électrochimique afin d'obtenir l'adiponitrile qui sert de précurseur pour les deux monomères du nylon. L'intérêt de ce procédé réside dans le fait que le site de production a la main sur l'intégralité du procédé (approche intégrée).

- d'une part et l'hexaméthylène diamine d'autre part à partir de l'adiponitrile.
- b. Ecrire la réaction de polymérisation du nylon 6-6 en précisant la structure du motif.
- c. A quelle famille de polymère appartient le nylon 6-6 ?
- d. Ecrire le bilan de la réaction de polymérisation du polyacrylonitrile.
- e. Le nylon 6 dont le motif est du type $[-CO-(CH_2)_5-NH-]$ présente des propriétés similaires à celles du nylon 6-6. Proposer un monomère permettant d'obtenir le nylon 6. Indiquer la réaction

Nom :



Les valeurs des débits sont données en kmol/h
La fraction molaire de dioxygène dans l'air est de 0,2