


# Aspects industriels de la nitration aromatique

La nitration d'un noyau aromatique (éq. 1) a été un des premiers processus utilisés pour fonctionnaliser des composés pétroliers de base et les transformer en matières premières pour des structures chimiques plus élaborées. Cette réaction est connue depuis 1834 et est employée à une échelle industrielle depuis 1847.



Aujourd'hui, la nitration aromatique est toujours d'une importance vitale pour l'industrie chimique, comme en témoigne le tableau I.

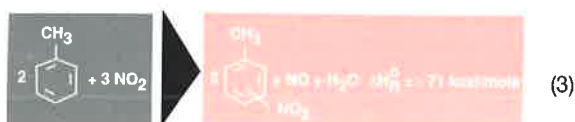
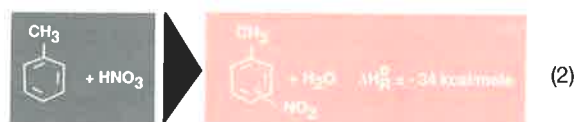
TABLEAU I. - Capacités mondiales par pays de composés aromatiques nitrés (1985).

R- 		Capacités (kt/an)				
R	n	mondiale (sans les pays de l'Est)	USA	Europe	Japon	autres
H	1	1 700	650	670	90	290
Me	1	200	20	380	90	140
Cl	1	≈ 150	40	60		
OH	1	40-50				

Des produits de base à tonnages importants, comme le TDi (toluène-diisocyanates) et le MDi (méthylène-diphényldiisocyanates) proviennent d'une nitration initiale du toluène et du benzène respectivement.

## Aspects techniques

Les réactions de nitration sont fortement exothermiques (30-70 kcal/mole) et doivent être réalisées avec prudence. Elles peuvent être conduites en phase liquide (éq. 2) ou en phase vapeur (éq. 3).



Pour des raisons de sécurité et, en particulier, dans le cas de substrats portant des substituants réducteurs (alkylaromatiques, phénols, etc.), il est recommandé de travailler en phase liquide.

Habituellement, on emploie les mélanges "sulfonitriques" classiques avec un léger excès molaire d'acide nitrique 98 % p. par rapport au substrat (5-18 % mol.) et un équivalent d'acide sulfurique 70 à 96 % p.

A titre d'exemples, on citera le procédé continu de nitration du benzène (figure 1) et le schéma réactionnel de l'accès aux dinitrotoluènes (schéma 1).

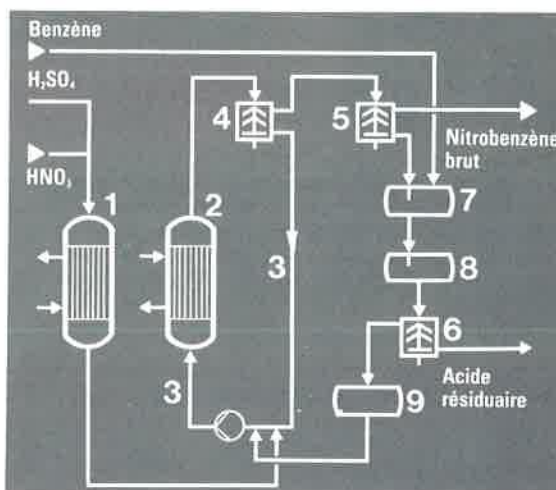


FIGURE 1. - Schéma du procédé continu de nitration du benzène de Bofors Nobel Chemie.

1 et 2 : condenseurs ; 3 : réacteur à circulation ; 4, 5 et 6 : centrifugeuses ; 7 et 8 : enceintes agitées ; 9 : stockage du benzène.

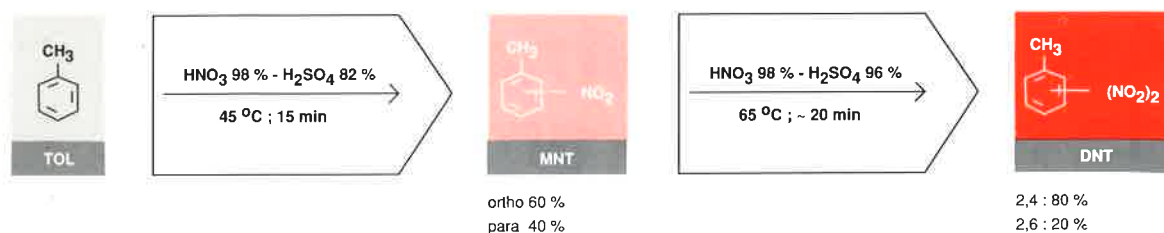
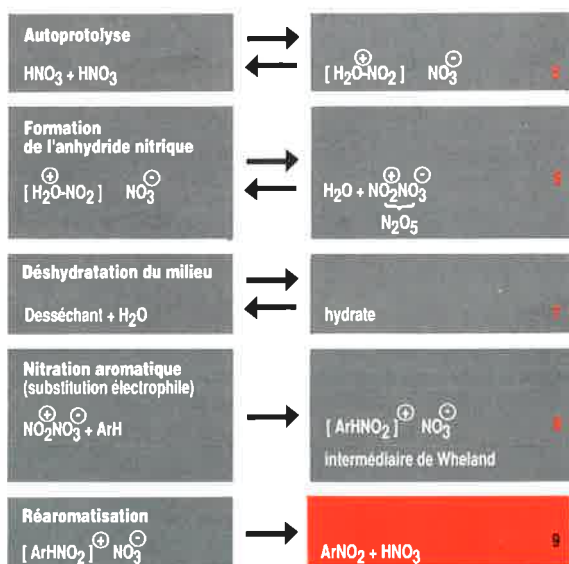


SCHÉMA 1. - Voie industrielle d'accès aux DNT à partir du toluène.

Les réactions nécessitant l'emploi de mélanges sulfonitriques sont des procédés hétérogènes liquide-liquide. La vitesse de nitration est directement proportionnelle à la concentration du substrat et à celle des ions nitronium ( $\text{NO}_2^+$ ) formés dans le mélange sulfonitrique (éq. 4).

$$v = k_{\text{obs}} [\text{ArH}]^1 [\text{NO}_2^+]^1 \quad (4)$$

Le mécanisme le plus général permettant de tenir compte d'un ensemble important de données expérimentales est résumé dans les équations 5 à 9.



L'acide nitrique seul est capable de s'autoprotoliser pour mener formellement à un "hydrate d'anhydride nitrique" (éq. 5). L'acide sulfurique est certainement capable de catalyser l'obtention de cet équilibre, mais son rôle essentiel correspond à celui d'un desséchant (éq. 7).

L'enrichissement du milieu en  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) est primordial pour obtenir des vitesses de réactions acceptables dans l'étape cinétiquement déterminante (éq. 8).

## Développements récents par catalyse acide

Malgré l'excellente efficacité et le faible coût de l'acide sulfurique, son emploi est lié à certains inconvénients. Tout d'abord, compte tenu de son rôle de desséchant, il ne peut pas être recyclé directement sans une étape de déshydratation à haute température (concentration sulfurique à  $\approx 300$  °C). En absence d'une concentration sulfurique, les effluents acides doivent être neutralisés et produisent des sels indésirables pour l'environnement. De plus, l'acide sulfurique dilué peut provoquer une corrosion de l'installation.

Ainsi, les recherches récentes se sont orientées soit vers la substitution de l'acide sulfurique par des catalyseurs acides solides utilisés en phase liquide (résines sulfoniques) ou en phase vapeur (oxydes, acides sulfuriques ou phosphoriques supportés, argiles, zéolithes), soit vers d'autres systèmes nitrants comme les vapeurs nitreuses ou une combinaison des vapeurs nitreuses avec de l'ozone.

## Conclusion

Bien que très classiques d'un point de vue chimie organique, les réactions de nitration connaissent actuellement une renaissance sur le plan industriel.

Le but est de maintenir, et si possible d'augmenter la productivité, tout en améliorant la sélectivité afin de minimiser les effluents écotoxiques. Cette démarche nécessite une révision complète des procédés existants et le développement de technologies nouvelles, incluant notamment la substitution de l'acide sulfurique par des solides acides.

## Pour en savoir plus

• H.G. Frank, J.W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1988.

• L. Bretherick, *J. Chem. Educ.*, 1989, 66, A220.

• G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang, *Nitration Methods and Mechanisms (Organic Nitro Chemistry*

*Series)*, Verlag Chemie, Weinheim, 1989.

• K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, pp. 326-334.

• M.H. Gubelmann, C. Doussain, P.J. Tirel, J.M. Popa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, 59, 471.

Cette fiche a été préparée avec le concours de M. Gubelmann.