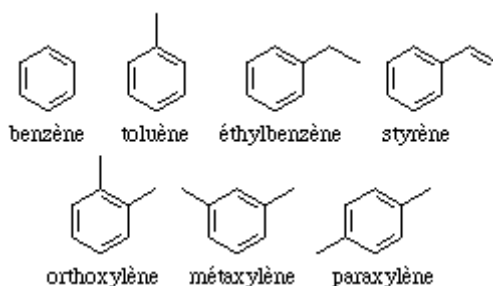


BENZENE, TOLUENE, XYLENES 1993

Hydrocarbures aromatiques :

Le benzène, le toluène et les xylènes (abréviation BTX) sont de précieux intermédiaires de première génération. Ils font tous partie des composés aromatiques, dont les plus importants en chimie organique industrielle sont les suivants :



OBTENTION :

Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation du pétrole, dans le naphta (dont ils représentent jusqu'à 20 % de la masse). Une simple séparation des aromatiques ne suffit pas aux besoins du marché, il faut en synthétiser à partir des autres hydrocarbures. Pour cela on effectue soit un reformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gazoles). On peut aussi extraire les aromatiques de la houille, mais cette voie tend à disparaître. Enfin certains aromatiques moins utilisés (toluène ou métaxylène) peuvent être convertis en benzène, paraxylène ou orthoxylène.

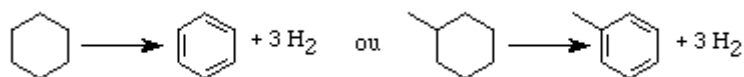
Vapocraquage :

Voir ce chapitre. Pour obtenir une plus grande proportion de composés aromatiques, il est préférable de partir de charges moyennes ou lourdes qui contiennent déjà des hydrocarbures à 6, 7 ou 8 atomes de carbone.

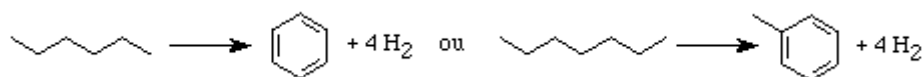
Reformage catalytique :

Cette opération consiste à synthétiser des composés aromatiques par :

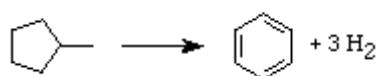
- Déshydrogénation des cyclohexanes :



- Déshydrocyclisation des alcanes :



- Déshydroisomérisation des cyclopentanes :



On utilise comme charge du naphta qui contient en général des molécules ayant 5 à 10 atomes de

carbone dont 10 à 70 % de cycloalcanes, jusqu'à 60 % d'alcanes et moins de 20 % d'aromatiques. La réaction est catalysée par un composé multifonctionnel accélérant la déshydrogénation, la cyclisation et l'isomérisation. On utilise pour cela un catalyseur à base de platine (0,2 à 0,8 % de la masse) sur un support d'alumine activée par des chlorures ou des fluorures et contenant éventuellement un second métal (Rh, Ir, Ag, Au, Ge...). Ce catalyseur sensible aux poisons métalliques (plomb, mercure), aux composés soufrés et à l'eau, impose un prétraitement de la charge. On obtient un produit riche en aromatiques (de 35 à 70 % en masse suivant le procédé et la charge) et du dihydrogène.

Séparation des aromatiques :

Elle suit le vapocraquage ou le reformage catalytique et a pour but de séparer les aromatiques du mélange, puis d'isoler chaque aromatique.

La première étape a lieu par extraction liquide-liquide grâce à un solvant suffisamment polaire pour que les alcanes ne soient pas solubles et qui permet de solubiliser les aromatiques. On utilise les solvants suivants : diéthylèneglycol, dioxyde de tétrathiofène, N-méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde, N-formylmorpholine...

Ensuite une distillation permet de séparer le benzène (teb = 80,1°C), le toluène (teb = 110,6°C), une coupe aromatique contenant des produits ayant au moins 9 atomes de carbone (C9+) et une coupe aromatique à huit atomes de carbones (C8) qui contient de l'éthylbenzène et les trois xylènes. Une distillation à superfractionnements permet de séparer l'ortho xylène (teb = 144,4°C) et l'éthylbenzène (teb = 136,2°C) du mélange, alors que le paraxylène (teb = 138,3°C) et le métaxylène (teb = 139,1°C) ne sont pas séparés lors de cette distillation. Il faut opérer par cristallisation, l'isomère para (tfus = 13,3°C) cristallise avant l'isomère méta (tfus = - 47,9°C).

Isomérisation des aromatiques à huit atomes de carbone :

Lors du reformage, les isomères ortho, méta et para du xylène et l'éthylbenzène sont obtenus dans les proportions thermodynamiques qui sont à 400°C : métaxylène : 47,5 %, paraxylène : 23 %, ortho xylène : 22,5 %, Ethylbenzène: 7 %.

- Malheureusement, le métaxylène majoritaire est moins utile : il peut servir de solvant, mais n'est pas un intermédiaire en chimie organique industrielle. Il est donc intéressant de l'isomériser après l'avoir séparé de ses isomères. Cette réaction est possible à des températures inférieures à 150°C avec des catalyseurs de Friedel et Craft, à partir de 250°C avec des zéolithes ou à partir de 380°C avec des aluminosilicates amorphes ou des alumines halogénées. Deux types de procédés existent :
 - en phase vapeur entre 400°C et 500°C, à basse pression (1 à 2 bar),
 - en phase liquide à des températures inférieures à 345°C grâce à l'un des deux premiers types de catalyseurs décrits.
- Pour l'éthylbenzène, le cas est différent puisqu'il peut être transformé en styrène. Sa récupération dans les huiles de reformage n'est cependant pas toujours rentable ; on peut alors l'isomériser en xylène. Cette réaction, plus difficile que la précédente, demande un catalyseur bifonctionnel acide de Lewis / hydrogénation. On utilise généralement du platine (0,35 % à 0,6 % de la masse) dispersé sur un matériau acide (aluminosilicate ou alumine halogénée). Des catalyseurs plus récents sont à base de zéolithes.

Conversion du toluène :

Le toluène, moins intéressant que le benzène, l'ortho ou le paraxylène, peut être transformé de deux façons différentes :

- L'hydrodésalkylation le transforme en benzène et en méthane, à 650°C, sous une pression de 50 à

60 bar, en présence de dihydrogène.

- La disproportion est une réaction catalytique de dismutation du toluène en benzène et xylènes. Elle a lieu en phase vapeur (500°C, 2 bar ou 450°C, 30 à 40 bar en présence de dihydrogène) ou en phase liquide (300°C, 45 bar, catalyseur zéolithe).

PRODUCTIONS :

Benzène : en 1992, en milliers de t :

États-Unis	5 438	Corée du sud	957	Canada	686
Japon	3 309	Royaume-Uni	779	Italie	516
Allemagne	1 590	France	734		

Toluène : en 1992, en milliers de t :

États-Unis	2 735	Japon	520	Italie	129
Allemagne	580	Canada	169		

Paraxylène : capacités de production annuelles, en 1993, en milliers de t . Monde : 9 477.

États-Unis	2 595	Corée du Sud	560	Mexique	280
Japon	2 100	Ex-URSS	440	Indonésie	270
Chine	851	Royaume-Uni	350	Allemagne	237

Orthoxylène : capacités de production annuelles, en 1993, en milliers de t . Monde : 2 736.

Ex-URSS	525	Allemagne	132	Pays-Bas	110
États-Unis	442	Brésil	120	Chine	101
Japon	300	Corée du Sud	115	Italie	95

SITUATION FRANÇAISE : en 1993.

- Productions : benzène : 728 705 t. toluène : 51 508 t.

- Capacités de production : orthoxylène : 90 000 t/an paraxylène : 90 000 t/an.

- Les xylènes sont fabriqués exclusivement à Gonfreville l'Orcher (76) par Total.

UTILISATIONS : (pour les produits repérés par * voir les chapitres correspondants).

Benzène : répartition de la consommation, en 1985, pour la synthèse des principaux produits dérivés, avec () leur utilisation principale :

éthylbenzène (styrène*)	48 %	nitrobenzène (aniline puis colorants)	7 %
cumène* (phénol et acétone)	18 %	alkylbenzène (tensioactifs)	5 %
cyclohexane (polyamides)	15 %	anhydride maléique (polyesters)	3 %

Toluène : répartition de la consommation, en 1985, (hors transformation en benzène) pour la synthèse des principaux produits dérivés, avec () leur utilisation principale :

solvant	41 %	toluène diisocyanate (polyuréthanes)	15 %
phénol*	18 %	caprolactame (polyamides)	6 %

- Parmi les autres utilisations, on peut citer le 1,3,5-trinitrotoluène ou TNT par nitration du toluène.

Paraxylène : Son principal débouché est la fabrication de l'acide téréphtalique servant à la fabrication du PET (polyéthylènetéréphtalate) et du "Tergal".

Orthoxylène : Son principal débouché est la fabrication de l'anhydride phtalique utilisé pour la fabrication de plastifiants pour PVC et résines alkydes.

Xylène : le mélange issu du reformage, souvent enrichi en métaxylène, est appelé xylène. Il sert de solvant.

TOXICITE :

Le benzène est un produit toxique pouvant induire des intoxications par voies respiratoires ou cutanée. Les intoxications aiguës se traduisent par un effet narcotique sur le système nerveux qui peut entraîner un arrêt respiratoire. Les intoxications chroniques augmentent le risque de cancers. La concentration maximale admissible (CMA) sous forme de vapeur dans l'air pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 30 mg/m^3 ; elle est inférieure au seuil de détection olfactif. Dans les laboratoires scolaires, il est désormais obligatoire de remplacer le benzène par du toluène (non cancérigène mais irritant pour les yeux) chaque fois que ceci est possible (en particulier lors de l'utilisation en tant que solvant).