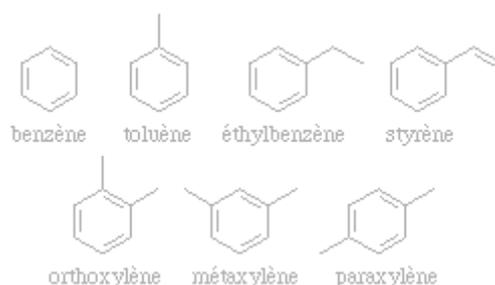


## BENZENE, TOLUENE, XYLENES 1996

### Hydrocarbures aromatiques :

Le benzène, le toluène et les xylènes (abréviation BTX) sont de précieux intermédiaires de première génération. Ils font tous partie des hydrocarbures 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 et ne représente aujourd'hui que 5 % des capacités de productions en Europe de l'Ouest et 2 % aux États-Unis. Enfin certains aromatiques moins utilisés (toluène ou métaxyène) peuvent être convertis en benzène, paraxyène ou orthoxyène.

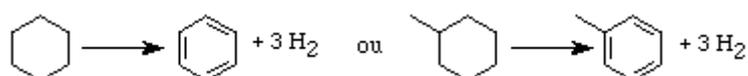
### Vapocraquage :

Voir le chapitre "[vapocraquage](#)". 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.

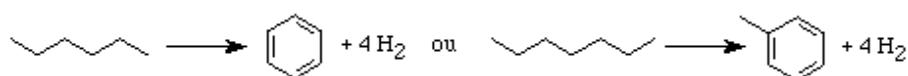
### Reformage catalytique :

Cette opération consiste à synthétiser des composés aromatiques par :

- Déshydrogénation des cyclohexanes :



- Déshydrocyclisation des alcanes :



- Déshydroisomérisation des cyclopentanes :



On utilise comme charge du naphtha 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 ( $t_{eb} = 80,1^{\circ}\text{C}$ ), le toluène ( $t_{eb} = 110,6^{\circ}\text{C}$ ), 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'orthoxylène ( $t_{eb} = 144,4^{\circ}\text{C}$ ) et l'éthylbenzène ( $t_{eb} = 136,2^{\circ}\text{C}$ ) du mélange, alors que le paraxylène ( $t_{eb} = 138,3^{\circ}\text{C}$ ) et le métaxylène ( $t_{eb} = 139,1^{\circ}\text{C}$ ) ne sont pas séparés lors de cette distillation. Il faut opérer par cristallisation, l'isomère para ( $t_{fus} = 13,3^{\circ}\text{C}$ ) cristallise avant l'isomère méta ( $t_{fus} = - 47,9^{\circ}\text{C}$ ) avec un rendement de 63 % ou par adsorption sur [zéolithes](#) avec un rendement supérieur à 90 %.

### 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  $400^{\circ}\text{C}$  : métaxylène : 47,5 %, paraxylène : 23 %, orthoxylène : 22,5 %, éthylbenzène : 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  $150^{\circ}\text{C}$  avec des catalyseurs de Friedel et Craft, à partir de  $250^{\circ}\text{C}$  avec des zéolithes, ou à partir de  $380^{\circ}\text{C}$  avec des aluminosilicates amorphes ou des [aluminés](#) halogénées. Deux types de procédés existent :

- en phase vapeur entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $500^{\circ}\text{C}$ , à basse pression (1 à 2 bar),
- en phase liquide à des températures inférieures à  $345^{\circ}\text{C}$  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](#) (voir le chapitre "[éthylbenzène, 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 bars, 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** : productions annuelles, en 1996, en 10<sup>3</sup> t. Union européenne : 6 500.

États-Unis	: 7 070	Corée du Sud	: 1 407	Canada (1995)	: 781
Japon	: 4 177	Chine (1995)	: 961	Brésil (1995)	: 680
Allemagne	: 2 569	France	: 893	Royaume-Uni (1995)	: 663

**Toluène** : productions annuelles, en 1995, en 10<sup>3</sup> t :

États-Unis	: 3 062	Allemagne	: 527	Italie (1993)	: 196
Japon	: 1 374	Canada	: 277		

**Xylène** : productions annuelles, en 1996, en 10<sup>3</sup> t.

Japon	: 3 931	Allemagne	: 773	Canada (1995)	: 434
États-Unis (1995)	: 4 110	Taiwan	: 475		

**Paraxylène** : capacités de production annuelles, en 1995, en 10<sup>3</sup> t . Monde : 11 720.

Etats-Unis, Canada	: 3 215	Europe l'ouest	de : 1 540
Reste Pacifique	Asie, : 3 200	Europe de	: 820



