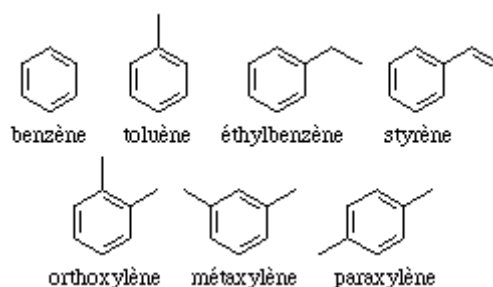


## BENZENE, TOLUENE, XYLENES 2006

### 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, 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). Certains aromatiques moins utilisés (toluène ou métaxylène) peuvent être convertis en benzène, paraxylène ou orthoxylène.

Par ailleurs, lors de la pyrolyse de la houille afin de fabriquer le coke destiné essentiellement à la sidérurgie, il y a formation de goudrons qui par distillation donnent du benzol, mélange de benzène, toluène et xylènes. Le benzol forme la fraction la plus légère des goudrons. Une tonne de charbon peut donner environ 11 kg de benzol.

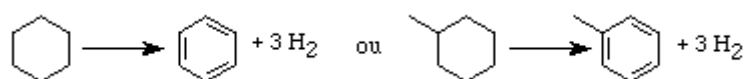
### Vapocraquage :

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

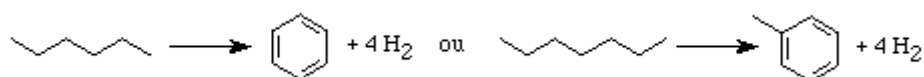
### Reformage catalytique :

Cette opération consiste à synthétiser des composés aromatiques par :

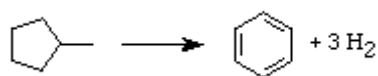
- Déshydrogénation des cyclohexanes :



- 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, le reformage catalytique ou l'obtention du benzol 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°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 (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 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 bars ou 450°C, 30 à 40 bar en présence de dihydrogène) ou en phase liquide (300°C, 45 bar, catalyseur zéolithe).

**Part des différents procédés :** en 2005, en Europe de l'Ouest.

Benzène : il est obtenu à 61 % par vapocraquage, 25 % par reformage catalytique, 12 % par conversion du toluène et 6 % à partir du charbon.

Toluène : il est obtenu à 66 % par reformage catalytique.

Xylènes : ils sont obtenus à 83 % par reformage catalytique et 16 % par vapocraquage.

### **PRODUCTIONS :**

**Benzène :** productions en 2006, en 10<sup>3</sup> t. Monde : 38 510. Union Européenne : 8 900.

Etats-Unis	7 960
Japon	4 600
Corée du Sud	3 712

source : Nexant ChemSystems

**Toluène :** capacités de production annuelles, en 2006, en 10<sup>3</sup> t. Union Européenne : 2 040

Etats-Unis	10 900
Japon	6 100

Corée du Sud	3 080
Chine	2 830
Canada	1 630

source : Nexant ChemSystems

**Xylènes** : capacités de production annuelles, en 2006, en 10<sup>3</sup> t. Europe de l'Ouest : 4 880

Etats-Unis	10 600
Japon	6 560
Corée du Sud	4 600
Chine	2 970
Canada	575

source : Nexant ChemSystems

**Paraxylène** : productions, en 2006, en 10<sup>3</sup> t . Union Européenne : 2 198

Corée du Sud	4 270
Japon	3 360
Etats-Unis	3 220
Chine	2 830

source : Nexant ChemSystems

**Orthoxylène** : capacités de production annuelles, en 2006, en 10<sup>3</sup> t. Union Européenne : 505

Etats-Unis	627
Corée du Sud	437
Chine	320
Japon	317
Brésil	126

source : Nexant ChemSystems

**Métaxylène** : le principal producteur de métaxylène est Total Petrochemicals avec une production de 2 020 k t en 2007. Autres producteurs : BP à Texas City (Etats-Unis) et Mitsubishi Gas Chemical au Japon.

**Producteurs mondiaux** : en milliers de t.

Société	Benzène	Toluène	Xylène
<u>Shell</u> (Amérique du Nord, Europe, Asie, Australie, Moyen-Orient)			
<u>Enichem</u> (capacité)	760	360	550
<u>Exxon Chemical</u> (Amérique du Nord, Europe)			
<u>Ineos</u> (capacité)	865		
<u>Total Petrochemicals</u> (production)	1 931	400	2 576

<u>BASF</u> (capacité)	820	/	/
<u>MGC</u> (capacité)	/	/	610

### SITUATION FRANÇAISE : en 2006.

	Production	Importation		Exportation	
Benzène	1 064 871 t	43 995 t	Belgique : 34 333 t	105 940 t	Pays-Bas : 56 745 t
			Espagne : 4 307 t		Espagne : 36 593 t
			Royaume-Uni : 3 149 t		Etats-Unis : 7 260 t
Toluène	163 854 t	57 512 t	Espagne : 12 412 t	11 237 t	Suisse : 4 308 t
			Pays-Bas : 11 335 t		Allemagne : 3 205 t
			Belgique : 8 810 t		Belgique : 1 103 t

source : sessi, statistiques douanières

- Les xylènes sont fabriqués exclusivement à Gonfreville l'Orcher (76) par Total Petrochemicals. La production 2007 a été de 95 020 t d'orthoxyène et 108 719 t de paraxyène.

- Total Petrochemicals Gonfreville a produit, en 2007, 173 568 t de benzène et 27 800 t de toluène, 95 020 t d'orthoxyène et 108 719 t de paraxyène.

### UTILISATIONS :

**Benzène** : la consommation est de 23 millions de t dans le monde, en 2006 et de 8,9 millions de t, en 2004, dans l'Europe de l'Ouest.

Répartition de la consommation, en Europe en 2005, pour la synthèse des principaux produits dérivés, avec entre parenthèses leur utilisation principale :

<u>éthylbenzène</u> ( <u>styrène</u> )	49,8 %
<u>cumène</u> ( <u>phénol</u> et <u>acétone</u> )	23,3 %
nitrobenzène (aniline puis colorants)	12,1 %
cyclohexane (polyamides)	11,2 %
alkylbenzène ( <u>tensioactifs</u> )	2,4 %

source : APPE

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme anti-détonant. La concentration maximale autorisée dans l'essence sans plomb et le gazole a été réduite de 5 % à 1 % en volume, en 2000, en Europe.

**Toluène** : la consommation mondiale, en 2005 est de 18,6 millions de t dont, en 2004, 2,1 millions de t dans l'Europe de l'Ouest.

Répartition de la consommation, en Europe, en 2003.

Synthèse du benzène	32 %
Solvants	19 %

Produits de dismutation du toluène	16 %
Synthèse du diisocyanate de toluène	11 %
Synthèse du phénol	7 %
Adjuvant pour moteur	3 %
Synthèse du nitrotoluène/caprolactame/phtalates	2 %

source : ECB (European Chemicals Bureau)

- Répartition des utilisations du toluène comme solvant en Europe, en 2005 :

Composant des peintures, vernis, encre : 25 %

Utilisé tel que : dans

- les peintures : 15 %

- la fabrication d'articles divers en matières plastiques : 35 %

- la fabrication de meubles : 25 %

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

**Paraxylène** : consommation, en 2006, en 10<sup>3</sup> t. Union Européenne : 2 198.

Chine	4 380
Corée du Sud	3 300
Etats-Unis	2 480
Japon	1 050

source : Nexant ChemSystems

Son principal débouché est la fabrication de l'acide téréphtalique ou de son ester, le diméthyltéréphtalate, servant à la fabrication du PET (polyéthylènetéréphtalate) et des fibres polyester pour les vêtements.

**Orthoxylène** : son principal débouché est la fabrication de l'anhydride phtalique utilisé pour la fabrication de plastifiants pour PVC ainsi que pour la fabrication de résines polyester insaturées employées dans des composites (domaine maritime et construction) et de résines alkydes servant de revêtement de surface. Il remplace, pour la fabrication de l'anhydride phtalique, de plus en plus, le naphthalène. Il est également employé dans la fabrication de médicaments et de colorants.

**Métaxylène** : il est employé, quasi exclusivement, dans la production d'acide isophtalique destiné à la synthèse de résines polyester insaturées, de résines alkydes et de comonomère dans la production de résines polyéthylènetéréphtalate.

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

Répartition des utilisations du xylène en tant que solvant, en 2005.

Comme composant d'un produit	Secteur des peintures, vernis, encres	57 %
	Produits agrochimiques	20 %
	Produits détergents	2,8 %

	Autres produits chimiques à usage industriel	0,6 %
Utilisé tel que	Fabrication de pièces techniques en matières plastiques	7 %
	Fabrication de meubles	2,6 %
	Peinture	1 %

source : INERIS

### **TOXICITE :**

Le benzène est un produit toxique pouvant induire des intoxications par voies respiratoires ou cutanées. Les intoxications aiguës se traduisent par un effet narcotique sur le système nerveux qui peut entraîner un arrêt respiratoire. Par ailleurs, le benzène est cancérigène et peut causer des altérations génétiques héréditaires. La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) sous forme de vapeur dans l'air pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 1 ppm soit 3,25 mg/m<sup>3</sup> ; elle est inférieure au seuil de détection olfactif qui est d'environ 5 ppm.

Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % ne doivent pas être mis à la disposition du public, les carburants échappant à cette limitation. En particulier, dans l'enseignement secondaire, le seul produit strictement interdit est le benzène.

Le toluène est irritant ; sa valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 100 ppm soit 375 mg/m<sup>3</sup>.

Les xylènes peuvent provoquer des irritations cutanées ou respiratoires, leur valeur limite moyenne d'exposition est de 100 ppm soit 435 mg/m<sup>3</sup>.