

CHIMIE INDUSTRIELLE

Troisième partie

*LA CHIMIE INDUSTRIELLE
ORGANIQUE*

Table des matières

1. Le Pétrole	1
1.1. Introduction	1
1.2. Les produits pétroliers.....	3
1.2.1. Composition du pétrole	6
1.2.2. Caractérisation du pétrole ou des produits pétroliers	7
1.2.2.1. La densité	8
1.2.2.2. La viscosité	8
1.2.2.3. Le facteur de caractérisation KUOP	9
1.2.2.4. Les courbes de distillation	9
1.2.2.5. Le rapport H/C	12
1.2.2.6. Les caractéristiques détonantes	12
1.2.2.7. Les autres caractéristiques	14
1.2.3. Les principaux produits du pétrole	14
1.2.3.1. Les gaz liquéfiés	14
1.2.3.2. Les essences.....	15
1.2.3.3. Les essences spéciales pour solvant	16
1.2.3.4. Le kérosène	16
1.2.3.5. Le gasoil ou gazole.....	17
1.2.3.6. Le fuel oil	17
1.2.3.7. Les huiles.....	17
1.2.3.8. Les asphaltes et les bitumes	18
1.3. Raffinage et procédés de raffinage	18
1.3.1. La distillation du brut	23
1.3.2. Le craquage thermique	27
1.3.3. Le craquage catalytique	30
1.3.4. Le reformage catalytique	32
1.3.5. La polymérisation catalytique	33
1.3.6. L'alkylation.....	34
1.3.7. La récupération des légers	34
1.3.8. L'élimination du soufre.....	35
1.3.9. Exemples d'intégration de l'utilisation des produits	37
2. L'éthylène	39
2.0. Quelques propriétés.....	39
2.1. Importance économique.....	39
2.2. Utilisation et obtention.....	40
2.3. Les procédés de production d'éthylène	42
2.3.1. Description du procédé	47
2.3.2. Aspect énergétique	49
2.3.3. Aspect économique.....	50
3. Le propylène et les autres alcènes	51
3.0. Quelques propriétés.....	51
3.1. Importance économique et utilisation.....	51
3.3. Les autres alcènes	54
3.4. Quelques caractéristiques du butadiène.....	55

4. Les oxydations.....	57
4.1. Quelques mots sur les oxydants.....	57
4.2. Utilisation de l'oxygène	57
4.3. Air ou oxygène	59
4.4. Types de réactions d'oxydation.....	60
4.5. L'oxyde d'éthylène.....	61
4.5.0. Quelques propriétés	61
4.5.1. Importance économique	62
4.5.1. Procédé de fabrication	62
4.6. Le phénol	66
4.6.0. Quelques propriétés	66
4.6.1. Importance économique et utilisation	66
4.6.2. Procédé de fabrication	68
4.7. Procédés divers	72
4.7.1. L'oxyde de propylène	72
4.7.2. Le formaldéhyde ou formol.....	72
4.7.3. Le cyclohexanol et le cyclohexanone	73
4.7.4. Les dérivés acétiques.....	73
4.7.5. L'acétaldéhyde	74
4.7.6. L'acrylonitrile.....	74
4.7.6. L'oxydation du toluène en phénol.....	74
5. Les alcools de bases	75
5.1. Le méthanol	75
5.1.0. Quelques propriétés	75
5.1.1. Importance économique	75
5.1.2. Procédé de fabrication	77
5.1.2.1. Constitution du gaz de synthèse.....	78
5.1.2.2. Transformation du gaz de synthèse	79
5.2. L'éthanol.....	84
5.2.0. Quelques propriétés	84
5.2.1. Importance économique	85
5.2.2. Procédé de fabrication	85
6. Résumé sur l'industrie organique industrielle	89
7. Ouvrages de référence	91
8. Questions relatives au chapitre	93
9. Thèmes du chapitre	98
10. Index.....	99

L'INDUSTRIE ORGANIQUE

*"The man who has ceased to learn ought not to be allowed to wander around loose in these dangerous days."
M. M. Coady*

1. Le pétrole

1.1. Introduction

Un des premiers principaux objectifs de l'industrie organique de **base** est de synthétiser des molécules simples^[1] qui contiennent 1 ou 2 carbones. Pour avoir une vague chance d'y arriver, il est préférable de partir d'une matière première qui en contient et si possible beaucoup.

Les principales ressources à carbone sont :

- les **combustibles fossiles** comme le pétrole, le charbon, le gaz naturel, mais qui sont en quantités limitées, donc caractérisées par des réserves et des ressources. Les réserves actuelles de **pétrole** seraient estimées à deux centaines de Gigatonnes^[2], vu que la consommation annuelle est d'environ 3.5 Gigatonnes, il en resterait pour une soixantaine d'années à ce rythme.

[1]

Qui sont appelés des produits intermédiaires de base ou "commodity chemicals".

[2]

1 Gigatonne = 1 milliard de tonnes

1 Téra = 1000 milliards

Pour le **gaz naturel**, les ordres de grandeurs sont sensiblement les mêmes, soit environ 100 Téra m^3 .

Par contre, les réserves de **charbon** sont estimées à plus de 100 ans.

Pour chaque matière, les ressources sont heureusement plus élevées mais pas toujours estimées avec suffisamment d'exactitude. Comme exemple, on peut citer le charbon, dont les ressources sont estimées à environ 1000 ans.

- La **biomasse** qui représente tout le CO_2 (dioxyde de carbone) fixé sous forme de sucre (comme le glucose ou le saccharose) par la synthèse photochimique. La matière sucrée est une matière industrielle en devenir. Il faut y ajouter la lignine qui est un tiers de la matière sèche du bois, ainsi que les graisses qui peuvent aussi être transformées.
- Le **dioxyde de carbone** et les **carbonates**, les ressources sont fabuleuses, mais leur niveau énergétique est fort bas, il faut donc y apporter beaucoup d'énergie pour la mise en oeuvre, ce qui est un gros inconvénient.

Avant de les analyser, mettons en évidence que ce dernier point est fondamental, ce n'est pas seulement le **carbone** qu'on recherche mais aussi l'**énergie nécessaire** pour le transformer.

Le problème des matières premières comme le CH_4 ou le CO ou le CO_2 , c'est qu'elles sont difficiles à transformer. En effet, en vue de la synthèse des molécules à deux carbones (ou plus), elles sont soit peu énergétiques (CO et surtout CO_2), soit quasi inertes (CH_4). En ce qui concerne le CH_4 , l'orientation actuelle se situe principalement dans le chauffage domestique car il est peu polluant et de transport facile, ainsi que pour la production de gaz de synthèse. Précisons que le gaz naturel est fréquemment associé aux gisements de pétrole (par exemple en Algérie, en Libye, en Russie, en Azerbaïdjan, etc.).

Le charbon est difficile et cher à transformer tout simplement parce que c'est un solide. Cela pose des problèmes de transport, d'entretien du matériel, etc. Il faut bien reconnaître que la mécanique des solides n'est pas aussi bien connue que la mécanique des fluides. Il y a bien des techniques de liquéfaction du charbon mais ces techniques restent très coûteuses. La gazéification des couches de charbon est une technique qui commence à se répandre. Pour l'industrie chimique, on ne peut pas encore dire que le charbon est compétitif, son prix est fixé par le secteur énergétique et il reste encore trop élevé.

La biomasse est largement disponible en termes de quantité. Chaque année, la photosynthèse génère 120 Gigatonnes de biomasse sur les continents et 60 dans les océans, contenant respectivement 50 et 25 Gigatonnes de carbone. La biomasse, c'est notamment le bois, il y en a 300 milliards de m^3 dans les forêts du monde et 2.5 milliards sont exploités dont 30% pour en faire de l'énergie. Il est admis que l'on pourrait exploiter jusqu'à 20 milliards de m^3 sans perturber les ressources. Le problème du bois, c'est qu'il est chimiquement difficile à transformer. La

biomasse, c'est aussi la cellulose, l'amidon, facilement utilisable et déjà fabriquée en industrie, le sucre produit d'ailleurs à raison de 100 Mégatonnes par an. Seulement, les inconvénients de la biomasse sont la teneur élevée en eau (plus grandes quantités à manipuler, faut évaporer, etc.), la matière complexe et hétérogène (grain, bois, etc.) plus difficile à transformer, les problèmes saisonniers (influence climatique, stockage coûteux, détérioration de la récolte, sensibilité, etc.), le niveau énergétique est faible (teneur élevée en oxygène, nécessité de beaucoup de matières, etc.).

Il semble qu'après cette revue éliminatoire, il reste le pétrole, c'est en effet le plus pratique mais il devient ou va devenir de plus en plus rare et donc de plus en plus cher. En fait au début de l'ère industrielle, le pétrole était à un prix dérisoire^[3] et une grande partie de l'industrie s'est installée sur base du pétrole.

Maintenant, c'est plus cher mais entre temps, les techniques qui utilisent le gaz naturel, le charbon, la biomasse, etc. ont été peu suivies et actuellement, elles en sont au stade de rattrapage du temps perdu.

Par conséquent, le pétrole constitue encore la source de carbone la plus importante de la chimie industrielle organique (ainsi que des autres d'ailleurs) et l'on va naturellement s'y intéresser un peu plus dans les paragraphes suivants.

1.2. Les produits pétroliers

Le pétrole avait déjà été découvert en PERSE et aussi en SICILE, mais c'est vraiment depuis sa découverte aux ETATS-UNIS qu'il a pris son essor. A ses débuts, le pétrole était notamment utilisé comme produit médical contre les rhumatismes, les crises de gouttes, la névralgie, etc.

Par la suite, un certain Samuel KIER développa un procédé de distillation de pétrole brut pour améliorer les qualités de combustibles et éliminer la "mauvaise odeur". Il avait appelé son produit, l'huile de carbone ("carbon oil"). La demande a alors vite dépassé l'offre, ce qui a entraîné des recherches intensives pour découvrir des sites d'exploitations (voir l'histoire du Colonel DRAKE, à TITUSVILLE en PENNSYLVANIE).

Ces premières tentatives de distillation du pétrole ont bien vite conduit à la naissance du **raffinage** du pétrole pour le séparer en plusieurs **fractions**. A ses débuts, il n'y avait que quelques fractions comme la fraction kérosène pour les lampes, la fraction huile de lubrification, la fraction paraffine pour la cire et les bougies. La fraction légère contenant les gaz (les L.P.G.) était jugée dangereuse et éliminée.

[3]

On en rit encore mais le rire est devenu rictus.

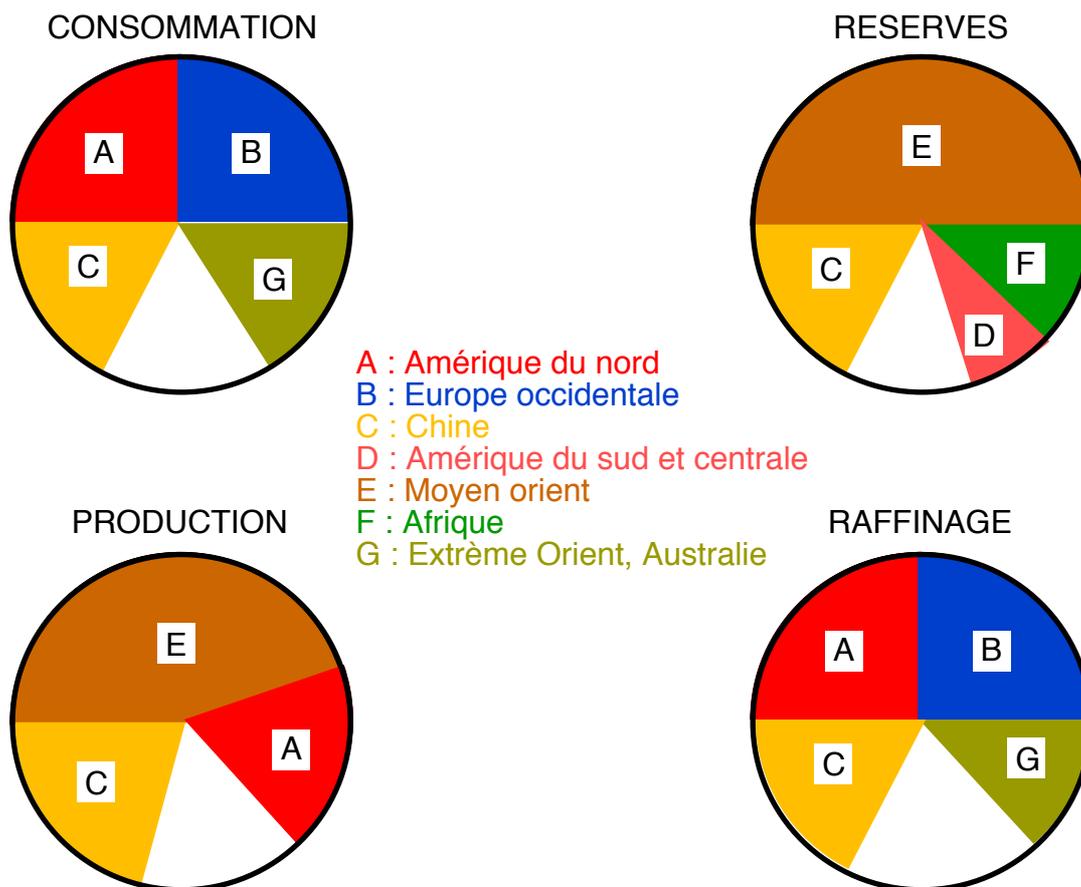
L'avènement de l'automobile et du moteur à essence a encore accéléré l'utilisation du pétrole. Actuellement, les moyens de transport représentent au moins 40% de la consommation annuelle du pétrole, plus de 80% si on ajoute la combustion. Au début cependant, l'essence n'était pas assez appropriée pour un fonctionnement performant, ce qui a entraîné les développements de procédés pour améliorer l'essence, qualifiée maintenant par l'indice d'octane, pour que celle-ci ait de meilleures propriétés détonantes.

Notre monde moderne a fait apparaître les plastiques, appelés polymères, qui ont encore contribué à l'accroissement de la demande en pétrole. En effet, c'est de celui-ci que l'on tire les matières premières nécessaires à la confection des longues molécules de polymères.

En ce qui concerne la situation géographique des ressources, il est admis que des gisements de pétrole peuvent se trouver dans les sédiments marins le long du littoral dans un environnement déficient en oxygène.

Le pétrole provient de la décomposition des matières organiques animales et végétales selon une réaction à haute température et haute pression, catalysée par des minéraux, activée par les roches radioactives et l'action bactérienne. Le plus jeune pétrole aurait 10 millions d'années. Après formation suffisamment fluide, le pétrole s'est enfoui dans les couches géologiques d'où il est extrait actuellement.

La figure qui suit donne une idée, à gros renforts de moyennes, sur la situation géographique du pétrole dans le monde à divers points de vue.



Cette figure doit bien mettre en évidence la liaison consommation-raffinage et réserves-production.

Le pétrole est un mélange complexe de plusieurs centaines d'éléments, dont il n'est pas possible de faire une analyse complète. De plus, il existe beaucoup de variétés de pétrole selon la teneur en gaz liquéfiables (L.P.G.) ou en paraffines ou en aromatiques ou en soufre (environ 5% et parfois plus) ou etc. La composition du pétrole varie presque systématiquement avec l'endroit d'où il est extrait.

Dans le monde pétrolier, on a pris l'habitude de travailler sur des valeurs moyennes et de diviser un pétrole en **fractions** ou **coupes**, caractérisées aussi par des propriétés moyennes. Cette manière de faire est réalisée par des essais standardisés mis au point par les grands organismes pétroliers (un des plus célèbres est l'**American Petroleum Institute** ou A.P.I.^[4]).

Les paragraphes suivants vont aborder un peu plus en détail ces deux derniers points.

[4]

L'American Petroleum Institute ou A.P.I. est un important organisme de recherche dans le domaine pétrolier, qui affine les grandes sociétés de production de pétrole comme par exemple SHELL Oil Co, Standard Oil Co, TEXACO Oil Co, Mobil Oil Co, Gulf, Exxon, B.P., American Oil Co, etc.

1.2.1. Composition du pétrole

Le pétrole est essentiellement composé d'hydrocarbures saturés (HC), c'est-à-dire des molécules composées surtout de carbone et d'hydrogène unis par des liaisons simples.

Cependant, l'analyse élémentaire fait apparaître des éléments comme le soufre (S), l'oxygène (O) et l'azote (N), ainsi que certains métaux comme le nickel (Ni) et le vanadium (V). Certains pétroles contiennent aussi du bore (B) et de l'arsenic (As). Il n'est pas impossible de trouver encore d'autres éléments mais c'est généralement en très faibles quantités.

Les hydrocarbures présents dans le pétrole se retrouvent dans les grandes familles organiques suivantes :

- les **hydrocarbures aliphatiques** ou acycliques, c'est-à-dire, les alcanes ou paraffines, qui sont des molécules saturées à chaîne droite, ce sont bien souvent les constituants principaux du pétrole, les isoalcanes ou isoparaffines, qui sont des molécules saturées à chaîne ramifiée, ce sont tous les isomères possibles, à l'état naturel, on ne trouve pas de constituants non saturés comme les alcènes ou oléfines, mais ceux-ci apparaissent bien vite par craquage quand on distille le pétrole à cause de l'effet thermique, de même, on ne trouve pas ou très rarement des alcynes ou acétyléniques.
- Les **hydrocarbures naphthéniques** ou cycliques (alicycliques) ou aromatiques, c'est-à-dire, les cycloalcanes ou naphthènes, qui sont des molécules à chaîne cyclique saturée, dans le pétrole ils auront au moins cinq carbones, les cycloalcènes ou cyclènes, qui sont des molécules à chaîne cyclique insaturée, en quantité moindre que la suivante, les aromatiques ou benzéniques, qui sont des molécules qui possèdent au moins un noyau benzénique sur lequel se trouvent des chaînes alkyles, ils sont en quantités très variables dans le pétrole et ils contribuent à augmenter l'indice d'octane de l'essence.
- Les **hydrocarbures mixtes** sont des combinaisons des molécules des familles précédentes et il y en a beaucoup car toutes les combinaisons sont possibles. Quelques exemples sont le toluène, le xylène, la tétraline, le dodécylbenzène, etc.

Ceci montre que la composition en hydrocarbure des pétroles peut être très différente et que le **rapport H/C**, rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone, est très employé pour une première indication utile sur la nature organique du pétrole.

Ainsi on débouche sur une première classification du pétrole :

- les **paraffiniques**, plutôt molécule chaîne linéaire,
- les **asphaltiques**, plutôt molécule cycle,
- les **mixtes**, l'ensemble des 2 précédents.

Les constituants secondaires du pétrole brut sont :

- les composés sulfurés, la quantité de soufre peut s'élever jusqu'à 2% en poids de S, ce qui peut donner jusque 10% de composés sulfurés, le soufre est présent dans divers composés comme H_2S , les thiols ou mercaptans ($R-SH$, R est un radical hydrocarboné) et les sulfures ($R-S-R'$ ou $R-S-S-R'$), les composés cycliques (comme le thiophène) apparaissent plutôt après craquage.
- Les composés oxygénés du soufre, comme les sulfones ($R-SO_2-R'$), comme les sulfoxydes ($R-SO-R'$), comme les acides sulfoniques ($R-SO_3H$).
- Les composés azotés, la teneur en azote est généralement très faible (moins de 0.1%), on trouvera éventuellement des composés aromatiques comme la pyridine et la quinoléine (aussi du pyrrole).
- Les composés oxygénés, ce sont principalement les acides carboxyliques et les phénols. Ceux-ci sont valorisables. Il n'y a normalement pas d'alcool.

Si l'oxygène n'est pas fort gênant car il est de fait vite éliminé, le soufre et l'azote par contre, doivent être éliminés le plus possible avant d'aborder les procédés de raffinage car ils constituent bien souvent des poisons pour les catalyseurs utilisés dans ces procédés. Le soufre sera aussi un facteur de corrosion, de pollution et d'odeur épouvantable^[5].

Les métaux et l'arsenic que l'on trouve dans certains pétroles (ordre de grandeur de 1000 ppm), doivent aussi être éliminés du pétrole pour une raison commune à celle du soufre et de l'azote.

1.2.2. Caractérisation du pétrole ou des produits pétroliers

On se contente ici d'aborder les **spécifications** les plus courantes. Pour en savoir plus encore, on consultera avantageusement la bibliographie située à la fin du chapitre concernant la chimie industrielle organique.

[5]

Le soufre est un intermédiaire de base important pour l'industrie fine de la farce odoriférante.

L'établissement de ces spécifications obéit à des essais parfaitement et rigoureusement mis au point. Tous les procédés de l'industrie organique sont basés sur la connaissance de ces spécifications standardisées, c'est-à-dire sur l'**analyse standard** du pétrole brut.

Cette analyse conduit à la connaissance des propriétés physiques et chimiques du pétrole, connaissance primordiale pour le raffinage. Cela repose sur le fait qu'il faut connaître les caractéristiques parfois changeantes du pétrole pour agir sur les variables du procédé afin de toujours obtenir les mêmes produits.

1.2.2.1. La densité

C'est un critère commercial. C'est la masse volumique en kg m^{-3} par rapport à celle de l'eau dans la même unité, elle varie de 0.7 à 1.1 pour les pétroles courants. Les Américains mesurent la densité en degré API qui varie de 10 à 30. On a les définitions suivantes :

$$\text{densité} = \text{specific gravity} = \frac{\text{masse d'un volume de produit à 60 F}}{\text{masse du même volume d'eau à 60 F}}$$

$$\text{Degré API} = \frac{141.5}{\text{specific gravity}} - 131.5$$

où 60 F est la température en Fahrenheit (environ 15.5 C).

Plus le degré API est grand, plus le produit est léger (moins dense). On classe d'ailleurs les pétroles bruts selon leur densité, qui est une propriété caractérisant la répartition naturelle des divers constituants du pétrole.

La connaissance de la densité est aussi très utile pour faire les bilans matière et pour calculer la puissance des pompes.

1.2.2.2. La viscosité

La viscosité est une propriété à connaître en vue des opérations de transport et de stockage.

En effet, la valeur de la viscosité est très importante pour certains produits dont le débit doit être déterminé avec une grande précision. Par exemple, le débit de carburant dans un moteur diesel ou le débit de combustible liquide d'une chaudière.

La viscosité dépend de la température mais c'est surtout l'intervalle de variation de la température qui sera important puisque la température peut varier fortement entre le démarrage et le fonctionnement normal, entre l'hiver et l'été.

Il existe une échelle de viscosité, dont la valeur 100 correspond à un pétrole fluide (plutôt alcanique, on dit volontiers paraffinique) à 0 qui correspond à une plus grande viscosité du pétrole (plutôt cyclanique, on dit aussi naphthénique).

1.2.2.3. Le facteur de caractérisation KUOP

Il a été proposé par U.O.P.^[6] et il est directement lié à la température d'ébullition moyenne du produit pétrolier selon la formule :

$$\text{KUOP} = \frac{1.2164 \sqrt[3]{T_{\text{eb}}}}{\text{sp.gr.}}$$

où T_{eb} est la température exprimée en Kelvin,
sp.gr. est la densité 60/60.

Chaque famille a une valeur caractéristique de ce facteur :

- KUOP = 13, pour les paraffines et isoparaffines,
- KUOP = 12, pour les hydrocarbures mixtes à cycles,
- KUOP = 11, pour les cyclanes et les aromatiques légèrement substitués,
- KUOP = 10, pour les aromatiques.

1.2.2.4. Les courbes de distillation

Une des premières caractéristiques à obtenir sur le pétrole ou même sur un produit pétrolier, est sa courbe de distillation **A.S.T.M.**^[7].

Il s'agit d'un graphique température d'ébullition - volume distillé. Ce graphique est obtenu à la suite d'une distillation réalisée sans recyclage de matière et selon des **normes précises** (vitesse, pression, appareillage).

L'opération consiste à chauffer progressivement l'échantillon de pétrole qui va s'évaporer progressivement. La vapeur formée monte, puis elle est refroidie dans un tuyau réfrigéré pour être ensuite recueillie dans un récipient de mesure (voir figure ci-dessous). On relève la température d'ébullition pour certaines valeurs du volume distillé. On peut se rendre compte que pour que cette distillation soit reproductible, il faut imposer des **conditions opératoires très strictes**.

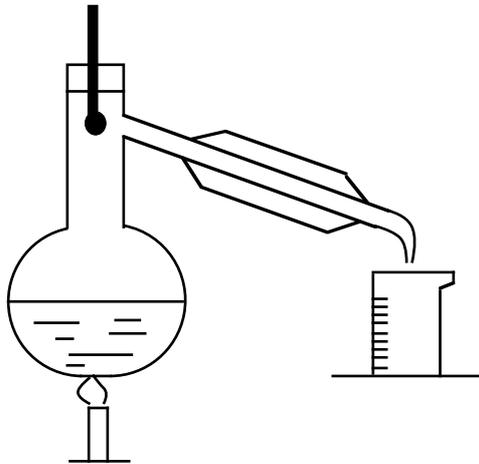
[6]

Universal Oil Company, une des plus grosses boîtes américaines d'exploitation de pétrole.

[7]

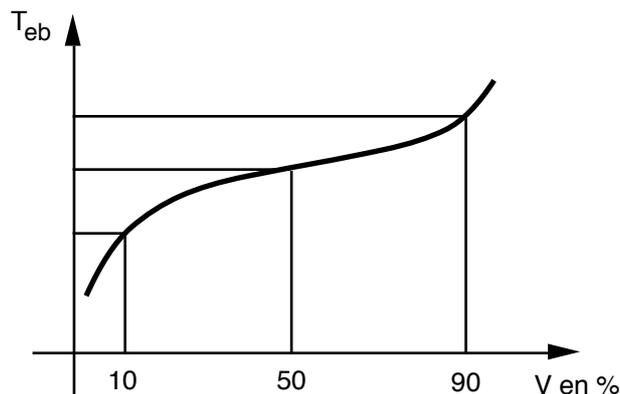
A.S.T.M., c'est l'American Society for Testing Materials, c'est une société qui s'occupe de standardiser des méthodes de mesures et de tests, orientés dans le secteur pétrolier.

L'appareillage assez élémentaire, est illustré à la figure suivante :



Distillation A.S.T.M.

Après distillation, on obtient la courbe suivante :



Courbe de distillation A.S.T.M.

On considère que les points correspondant à 10%, 50% et 90% de l'évaporation du volume initial, sont représentatifs des fractions légères, moyennes et lourdes. L'intervalle entre la première et la dernière goutte est l'**intervalle d'ébullition** (boiling range). Cette courbe est assez aplatie (non sélective) car on est loin d'une bonne distillation.

Cette courbe est très importante car elle permet notamment d'évaluer les propriétés fondamentales d'un pétrole.

Toujours en matière de distillation, on peut aussi établir la courbe de distillation **T.B.P.** (true boiling point). Dans ce cas, la distillation est effectuée dans une colonne adiabatique avec un recyclage de matière très important, ce qui permet d'obtenir un

excellent fractionnement. La courbe température-volume distillé obtenue, est plus relevée que la précédente vu le meilleur fractionnement. D'ailleurs, chacune des fractions obtenues est aussi caractérisée par une densité, une viscosité, un facteur KUOP et un intervalle d'ébullition.

L'étude de ces courbes de distillation est ce qu'il y a de plus important en matière de fractions pétrolières. Quand une courbe de distillation comme l'A.S.T.M. ou la T.B.P.^[8], est connue, il est possible de générer toutes les propriétés physico-chimiques nécessaires^[9] d'une substance rien qu'à partir de ces fameuses courbes de distillation.

Il faut cependant parler de pseudo-substances car il n'est pratiquement pas possible d'isoler séparément les différentes substances contenues dans un pétrole. On s'attache alors à définir les propriétés fondamentales d'une **coupe** ou **fraction** particulière, ayant un intervalle de température choisi. Cette coupe est qualifiée de **pseudo-substance** alors que c'est en réalité un mélange de plusieurs substances.

Toujours dans cette optique de fraction ou coupe ou pseudo-substance, les pétroliers définissent encore les variables suivantes :

le Cubic Average Boiling Point (CABP)

$$\text{CABP} = (\sum z_i \sqrt[3]{T_{\text{eb},i}})^3$$

le Molal Average Boiling Point (MABP)

$$\text{MABP} = \sum z_i T_{\text{eb},i}$$

le Weight Average Boiling Point (WABP)

$$\text{WABP} = \sum w_i T_{\text{eb},i}$$

et le Mean Average Boiling Point (MeABP)

$$\text{MeABP} = \frac{\text{CABP} + \text{MABP}}{2}$$

[8]

Il faut savoir que l'on sait passer d'une courbe à l'autre à l'aide de tables ou de corrélations, voir la bibliographie proposée par L'A.P.I.

[9]

Les propriétés physico-chimiques nécessaires à l'ingénieur sont généralement la température d'ébullition, la masse moléculaire, les données critiques, les chaleurs de formations, les chaleurs latentes, les chaleurs spécifiques, le volume molaire liquide, les coefficients de viscosité, etc., pour ne citer que les plus usuelles.

où z_i est la fraction molaire de la substance i ,
 w_i est la fraction massique de la substance i ,
 $T_{eb,i}$ est la température d'ébullition de la substance i .

Ce sont des températures moyennes d'ébullition, représentatives d'une coupe ou d'une fraction pétrolière.

Dans l'analyse d'une fraction pétrolière, il est possible de déterminer toutes les propriétés physico-chimiques de cette fraction par la simple connaissance d'au moins deux des propriétés suivantes :

- une des températures MABP ou MeABP ou CABP ou WABP,
- la masse moléculaire,
- le degré API ou la densité 60/60.

1.2.2.5. Le rapport H/C

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène à celui du carbone est directement lié aux types d'hydrocarbures qui composent le pétrole. Il est aussi en relation étroite avec la viscosité.

- Pour les paraffines, H/C vaut 2.4 à 2.06 si le nombre de C varie de 5 à 40.
- Pour les oléfines et les naphthènes, il vaut 2.
- Pour les aromatiques, il varie de 1 (benzène) à 0.5.

1.2.2.6. Les caractéristiques détonantes

Les moteurs à combustion interne utilisent des produits pétroliers (diesel, essence, kérosène) comme carburant et l'allumage est provoqué par une étincelle ou une compression.

L'idéal est une propagation régulière de la flamme dans la chambre de combustion, c'est-à-dire que le combustible doit brûler progressivement sans entrer spontanément en ignition, sinon tout le combustible brûle rapidement et ainsi provoque une explosion ou une détonation, entraînant une augmentation trop brusque de la pression. L'explosion immédiate et totale n'est certainement pas le fonctionnement idéal pour un moteur.

L'aptitude d'un produit pétrolier pour moteur, à résister à cette auto-ignition, c'est-à-dire une combustion instantanée de tout le combustible (on dit aussi auto-oxydation), est mesurée par un indice. Il s'agit de l'**indice d'octane** pour les essences (allumage

par étincelle) et de l'**indice de cétane** pour les diesels (allumage par simple compression)^[10].

L'indice d'octane est mesuré en utilisant deux hydrocarbures de référence :

- l'heptane normal, très détonant, indice 0,
- l'isooctane (2,2,4, triméthylpentane), peu détonant, indice 100.

L'indice d'une essence est défini par la fraction volumique en pour-cent d'isooctane, du mélange heptane-isooctane ayant des caractéristiques détonantes identiques à celle du carburant testé. Cet essai doit être réalisé dans des conditions bien déterminées (moteur déterminé, vitesse fixée, régime constant, etc.) afin d'être reproductible.

Si le carburant a des caractéristiques détonantes meilleures que l'isooctane ou moins bonnes que l'heptane, on réalise un essai avec un mélange défini des trois. On calcule ensuite l'indice d'octane par des règles de mélange.

Il existe deux méthodes de mesure importantes, qui diffèrent par leurs conditions opératoires. La **Research Method** réalise la mesure sur un moteur bien défini, tournant à 600 tours min⁻¹, cela donne un indice appelé F1. La **Motor Method**, plus ancienne, réalise la mesure sur le même moteur tournant à 900 tours min⁻¹, cela donne un indice F2. Les deux méthodes fournissent des valeurs d'autant plus différentes que l'indice d'octane est élevé.

La sensibilité d'une essence est définie par la différence entre F1 et F2. Remarquons toutefois que seul un essai sur route, permet d'apprécier correctement la valeur d'une essence pour tous les régimes de fonctionnement du moteur.

L'indice de cétane ou pratiquement indice diesel, est mesuré en utilisant deux autres hydrocarbures de référence :

- le méthylnaphtalène, peu auto allumant, indice 0,
- l'hexadécane normal, très auto allumant, indice 100.

L'indice de cétane va donc mesurer la capacité du carburant à s'autoenflammer facilement par compression. Le calcul et les conditions d'essai sont semblables à celles de l'indice d'octane. On considère que la valeur minimum doit être de 50 pour les utilisations courantes.

[10]

L'indice d'erplane pour les avions.

1.2.2.7. Les autres caractéristiques

Pour être complet et pour mémoire, des autres caractéristiques sont citées en vrac (plus d'informations dans les ouvrages cités) :

- la tension de vapeur Reid (Reid vapor pressure) pour les légers
- le point d'éclair (flash point) pour les légers
- le point de trouble (cloud point) cristallisation
- le point de figeage (pour point) solidification
- la teneur en soufre (sulphur content) de plus en plus important
- le point d'aniline (aniline point) pour les aromatiques
- la teneur en cendres et carbone Conradson résidus solides des lourds

La teneur en soufre est de plus en plus l'objet de réglementation afin de réduire la pollution atmosphérique car le soufre est fait partie des responsables des pluies acides. Comme les opérations de désulfuration sont malgré tout fort coûteuses, la concentration en soufre d'un pétrole constitue un critère de qualité important. On distingue encore actuellement les pétroles à :

- basse teneur en soufre, < 0.6% en poids (Afrique, mer du Nord),
- moyenne teneur en soufre, 0.6% à 2% en poids (Moyen Orient),
- haute teneur en soufre, > 2% en poids (Venezuela, Arabe lourd),

1.2.3. Les principaux produits du pétrole

Comme cela a été précisé précédemment, il n'est pas possible de séparer un pétrole quelconque en chacun de ses milliers de constituants.

C'est pourquoi, un pétrole brut est découpé en **coupes** ou **fractions** pétrolières caractérisées par des propriétés moyennes telles que celles qui viennent d'être décrites. Le pétrole lui-même est aussi caractérisé par ces propriétés moyennes.

Chaque fraction pétrolière contient également plusieurs substances différentes. Ce qui suit, décrit les principales fractions que l'on peut rencontrer dans les usages. Celles-ci sont classées selon leur volatilité décroissante.

1.2.3.1. Les gaz liquéfiés

C'est la fraction pétrolière la plus légère. Elle est désignée par le terme générique de **L.P.G.** (Liquified Petroleum Gases) ou L.G.P. Cette fraction est essentiellement constituée par le **propane** et le **butane**, mais aussi, dans des proportions moindres, par le propène et le butène, ainsi que fort peu de méthane et assez peu d'éthane. De

toute manière, ces dernières proportions ne doivent pas être trop élevées pour éviter une trop forte tension de vapeur surtout en été (danger d'explosion).

Comme gaz indésirables dans cette fraction, on va aussi trouver de l'azote (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2), du sulfure d'hydrogène (H_2S), de l'eau vapeur (H_2O) et de l'hélium (He). Le sulfure d'hydrogène est de loin le plus embêtant quoiqu'on ne l'élimine pas entièrement du L.P.G. car son odeur particulièrement nauséabonde permet la détection des fuites.

Le méthane ou gaz naturel est parfois abusivement considéré comme un L.P.G. mais il a ses propres gisements, qui se situent bien souvent près de ceux de pétrole. Ceci peut faire comprendre qu'il est aussi accompagné en partie de la plupart des molécules gazeuses citées ci-dessus.

Les gaz liquéfiés du pétrole pour les automobiles doivent avoir une teneur de 20 à 50% en volume de propane et propène et une pression de vapeur à 50 C d'une dizaine de bars.

1.2.3.2. Les essences

Juste après les L.P.G., la fraction **essence** contient essentiellement des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone se situe de **5 à 10** (un peu de butane car les frontières ne sont pas aussi nettes). Comme cette fraction est principalement utilisée dans les moteurs, ses caractéristiques sont orientées en vue de cet usage.

Le problème de la production des essences est assez complexe. Elle doit être en quantité suffisante pour satisfaire la demande et en qualité conformes aux exigeantes normes pour la préservation de l'environnement et l'évolution de la consommation. Cependant, les spécifications de l'essence sont essentiellement de nature physiques

La densité, d'environ 0.75, est en relation directe avec le rendement énergétique du moteur compte tenu de l'importance du débit au carburateur. C'est donc une caractéristique importante à respecter.

La courbe de distillation A.S.T.M. est aussi en relation directe avec le fonctionnement du moteur. Il faut que 10% en volume soit distillé avant 70 C pour un bon démarrage à froid en hiver. Le point milieu doit être situé à 140 C et entre 40 et 70% en volume doivent passer avant 100 C, pour permettre une volatilisation suffisante lors des reprises. La teneur en lourds, pour éviter l'encrassement, fixe le point 90% à 210 C et la température finale de la distillation ne peut dépasser 215 C.

La première essence (straight run gasoline) obtenue par simple distillation du pétrole brut a un indice d'octane de 30 à 80. L'augmentation indispensable de l'indice

d'octane se fait par des procédés de raffinage (craquage) ou par l'utilisation d'additifs comme le plomb tétraéthyle (de plus en plus abandonné) ou plutôt comme le méthanol ou encore le méthyl ter butyl éther (MTBE).

Vu les problèmes croissants de pollution, les moteurs sont étudiés pour une consommation toujours moindre et pour une combustion plus propre (comme celle du gaz naturel). Les teneurs en soufre et en plomb sont donc de plus en plus étroitement surveillées.

1.2.3.3. Les essences spéciales pour solvant

Cette fraction pétrolière contient des hydrocarbures de 5 à 10 carbones de nature plus cycliques. En général, les cycliques ont des températures d'ébullition et des densités plus élevées que les non cycliques correspondants.

Cette fraction, qu'on ne distingue plus toujours, est produite pour fournir des solvants. Il arrive qu'elle soit qualifiée d'essence lourde. Par exemple, le white spirit (intervalle d'ébullition de 135 C à 205 C), l'éther de pétrole ou essence B (intervalle d'ébullition plus étroit de 60 C à 80 C). Cette fraction n'est pas nécessairement produite en grandes quantités, cela dépend des besoins, d'ailleurs elle est très souvent craquée.

NB : il arrive que les pétroliers appellent **naphtha**, l'essence non reformée des deux catégories précédentes ou parfois encore la plus lourde des deux, la terminologie varie parfois encore avec les contrées.

1.2.3.4. Le kérosène

Cette fraction, appelée aussi carburacteur se situe juste en dessous des essences et elle contient des hydrocarbures comptant approximativement 10 à 14 carbones. Le **kérosène** ou carburacteur est utilisé pour l'éclairage ou comme carburant pour les réacteurs d'avions civils ou militaires.

L'intervalle d'ébullition du kérosène pour éclairage (pétrole lampant) va de 150 C à 300 C, tandis que celui du kérosène pour avion à réaction, va de 165 C à 240 C (plus étroit donc), voire de 200 C à 280 C pour les avions à réaction civils.

Dans les deux cas, on veille à la teneur en aromatique (cycles fortement insaturés difficiles à brûler) pour éviter la formation de fumées. La limite est située à 25%.

1.2.3.5. Le gasoil ou gazole

Cette fraction, parfois appelée gaz oil contient des hydrocarbures comptant de 14 à 20 carbones. Son intervalle d'ébullition va de 200 C à 350 C, sa densité tourne aux alentours de 0.8 à 0.9 et sa viscosité est comparable à celle des huiles.

Cette fraction est utilisée notamment comme carburant pour moteurs diesel pour lesquels il est intéressant d'avoir son indice de cétane en vue de l'améliorer mais comme il y a généralement surproduction de **gasoil**, ce produit est une matière première pour l'industrie organique. Il est donc utilisé comme combustible ou comme matière première. Bien souvent, on confond, ou plutôt on utilise, indifféremment le nom gasoil avec diesel.

Le fuel domestique ou mazout correspond à peu près à la même fraction que le gasoil mais le point final de distillation est légèrement plus élevé.

Pour ces fractions, une caractéristique importante est le point de congélation ou d'écoulement qui peut varier de -20 C en saison hivernale à 7 C en saison plus clémente.

1.2.3.6. Le fuel oil

Cette fraction contient aussi, comme le gasoil, des hydrocarbures comptant de 14 à 20 carbones mais plus cycliques ou encore les premiers hydrocarbures avec plus de 20 C. Son indice de cétane est plus faible (< 40). Une partie du **fuel oil** est utilisé notamment comme combustible domestique et il doit alors contenir 1% de soufre maximum.

Les fuels oils plus lourds (C 20 et plus), faisant aussi partie de cette catégorie sont plutôt réservés à l'usage industriel, leur viscosité est plus élevée et leur teneur en soufre est comprise entre 2 et 4%. Différentes qualités de fuels lourds sont proposés aux utilisateurs industriels.

1.2.3.7. Les huiles

La fraction huile sont des hydrocarbures à 20 carbones et plus. Ces **huiles** sont préparées à partir des distillats de la distillation sous vide. On distingue les huiles légères, peu visqueuses, des huiles lourdes, plus visqueuses, selon les usages.

Les huiles obtenues peuvent également alimenter des unités de conversion de ces hydrocarbures en hydrocarbures plus légers ou servir de diluant pour les fuels lourds ou encore être utilisées en lubrification.

1.2.3.8. Les asphaltes et les bitumes

Ce sont les fractions les plus lourdes, souvent résidus de la distillation du pétrole brut. Par conséquent, ils contiennent tous les éléments lourds (métaux, soufre, etc.) qui font partie du pétrole et qui ne sont pas tellement désirés.

Dans ces fractions lourdes carbonées ($C > 40$), on distingue les **asphaltes**, qui sont la partie du pétrole insoluble dans le pentane liquide. Leur aspect est celui d'une matière résineuse noire et compacte. Et les **bitumes**, les produits les plus lourds, véritables résidus de la distillation (ils ne sont jamais distillés), matière semblable à l'asphalte mais encore plus épaisse. Une propriété importante de l'asphalte et du bitume est d'être très noire, ce qui leur permet d'être invisible la nuit.

Les cokes de pétroles font aussi partie de cette catégorie. Ils s'apparentent au coke du charbon, on peut l'utiliser comme combustible ou encore pour faire des électrodes de graphite.

1.3. Raffinage et procédés de raffinage

Le but des procédés de raffinage est d'obtenir, à partir d'un pétrole brut dont les pages précédentes viennent d'esquisser les composants, des produits qui sont **intéressants économiquement** tout en répondant à certaines **normes** bien définies. Les problèmes à cerner sont au moins de trois ordres :

- choisir le brut compte tenu des offres du marché,
- choisir et régler les procédés en fonction de la demande et du brut,
- réaliser le raffinage aux moindres frais tout en répondant à la demande.

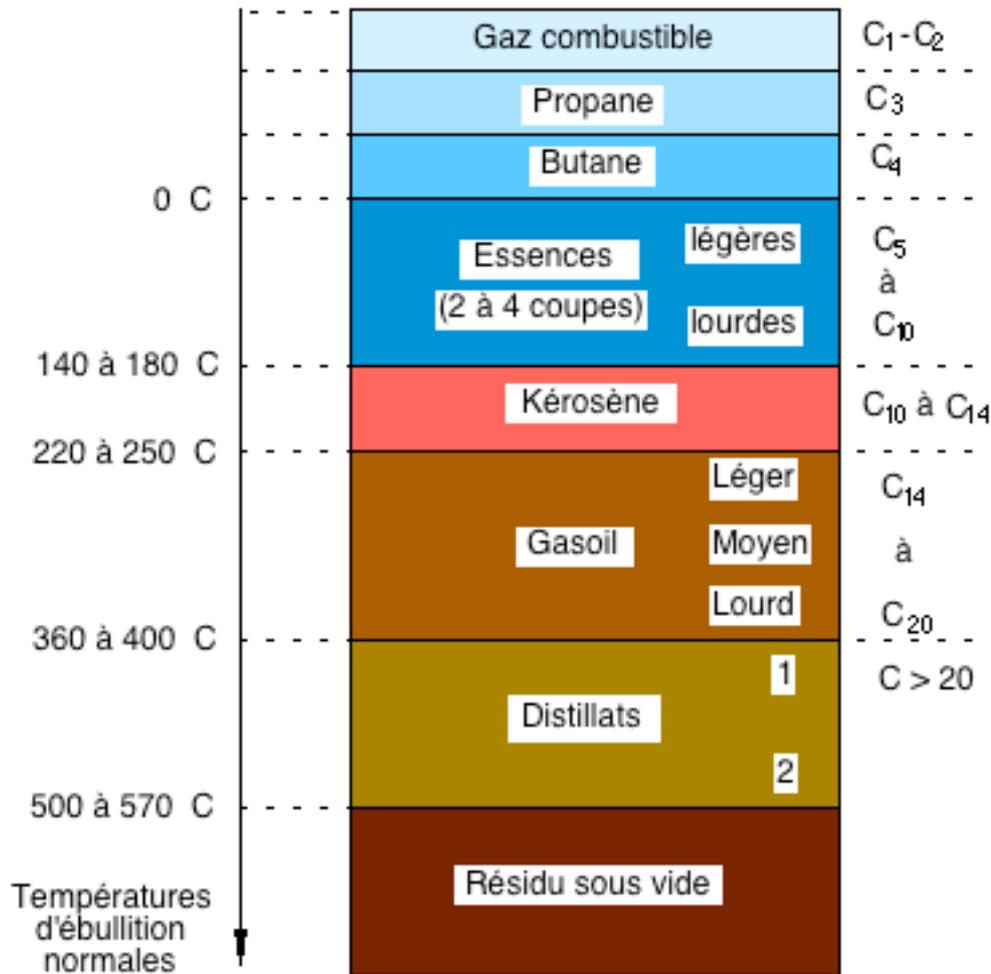
Le raffinage aux moindres frais est fatalement toujours recherché. Il s'agit de trouver les conditions opératoires optimales en tenant compte des impératifs techniques, économiques et écologiques.

Le choix du brut doit être fait afin de permettre l'obtention de toute la gamme de produits désirés dans les meilleures conditions et en quantités adéquates. Le choix du brut implique la connaissance de ses caractéristiques telles la densité, la courbe A.S.T.M., la teneur en soufre, etc., car celles-ci conditionnent bien naturellement le déroulement des différentes étapes du procédé de raffinage.

Comme le pétrole est une phase fluide contenant une grande variété de substances à points d'ébullition fort différents, le fonctionnement de base du procédé est basé sur la **distillation** à pression atmosphérique ou sous faible pression. Ensuite, vient toute une série de processus chimiques visant à améliorer les produits de la première distillation.

Il faut normalement N-1 colonnes pour séparer N constituants mais alors qu'il y en a des milliers dans le pétrole, les procédés de raffinage se contentent de séparer le pétrole en **plusieurs fractions caractéristiques** dont les principales ont été décrites au paragraphe précédent.

Pour se (re)faire une idée des besoins pour faire bouillir afin de distiller, la figure ci-après, montre les températures d'ébullition moyennes de ces différentes fractions.



La figure indique que la **répartition n'est apparemment pas rigoureusement fixe**. Elle dépend de la nature du brut, des unités de traitement en aval, de la demande en produits finis, etc.

Sur base de cette précédente figure, précisons rapidement la destination de quelques-unes des différentes coupes :

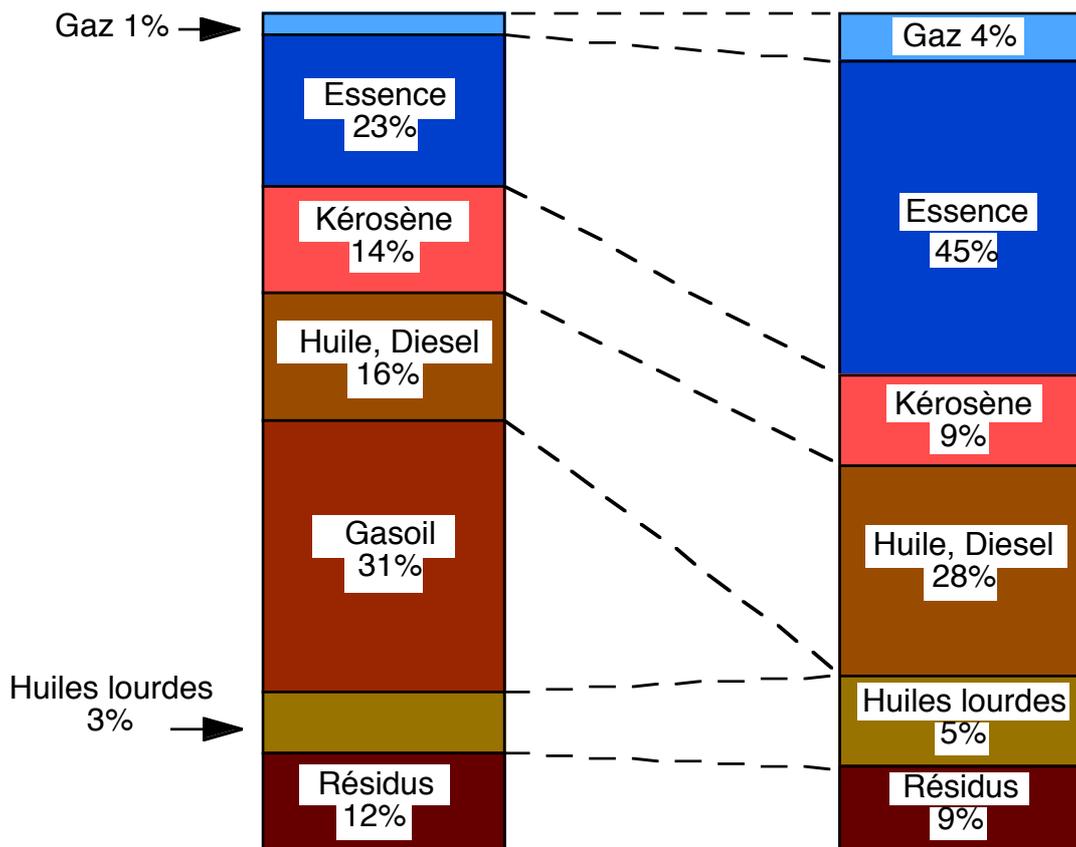
- le gaz est généralement consommé dans les différents fours de la raffinerie,
- les coupes propane et butane sont commercialisées (L.P.G. ou bonbonnes),
- l'essence légère (straight run ou naphta) est utilisée comme carburant,
- l'essence lourde va généralement au reformage catalytique,

- la coupe kérosène est destinée au carburant pour jets,
- la coupe gasoil est utilisée comme carburant de moteur diesel ou domestique,
- les lourds ont des applications multiples (conversion, lubrifiants, etc.)
- les résidus (< 12% du brut) sont utilisés pour les constructions.

Une simple distillation d'un pétrole brut est de toute façon la première étape du raffinage et elle permet déjà d'augmenter très fort la proportion d'essence, qui reste un des produits encore les plus demandés actuellement. En plus, la quantité et la qualité des autres fractions sont aussi substantiellement augmentées.

Dans la plupart des distillations, suite à l'augmentation de température, il y a déjà un premier craquage plus ou moins important de certaines grosses molécules, cela dépend de l'augmentation de température, ce qui augmente déjà la proportion des fractions plus légères.

La figure suivante montre les proportions moyennes des produits classiques obtenus après une première distillation atmosphérique, c'est-à-dire la première et la plus importante étape du raffinage.



Les conditions opératoires de la distillation peuvent être éventuellement modifiées pour s'adapter aux conditions du marché mais c'est une pratique qui ne se fait pas chaque jour car modifier de grandes unités traitant d'importants tonnages ne se fait pas instantanément. Ce qui veut dire aussi que la raffinerie règle ses conditions

opératoires en fonction des besoins économiques où elles se trouvent. Cependant, les procédés de conversion qui suivent, sont là aussi pour modifier et réguler les quantités et qualités des diverses coupes.

Pour fixer quelques ordres de grandeur, les raffineries modernes ont des capacités annuelles de traitement allant de 5 millions de tonnes jusqu'à 20 millions et même plus. Cinq millions de tonnes par an, cela représente environ 170 kg s^{-1} ou 600 T h^{-1} (on compte 8400 heures par an dans l'industrie).

Les techniques modernes étudient les moyens de pouvoir s'adapter plus vite aux conditions du marché en examinant l'influence de toutes les variables du système en fonction des conditions opératoires. Cela ne peut se faire sans les techniques assistées par ordinateurs tant le nombre de substances ainsi que le nombre de variables sont grands.

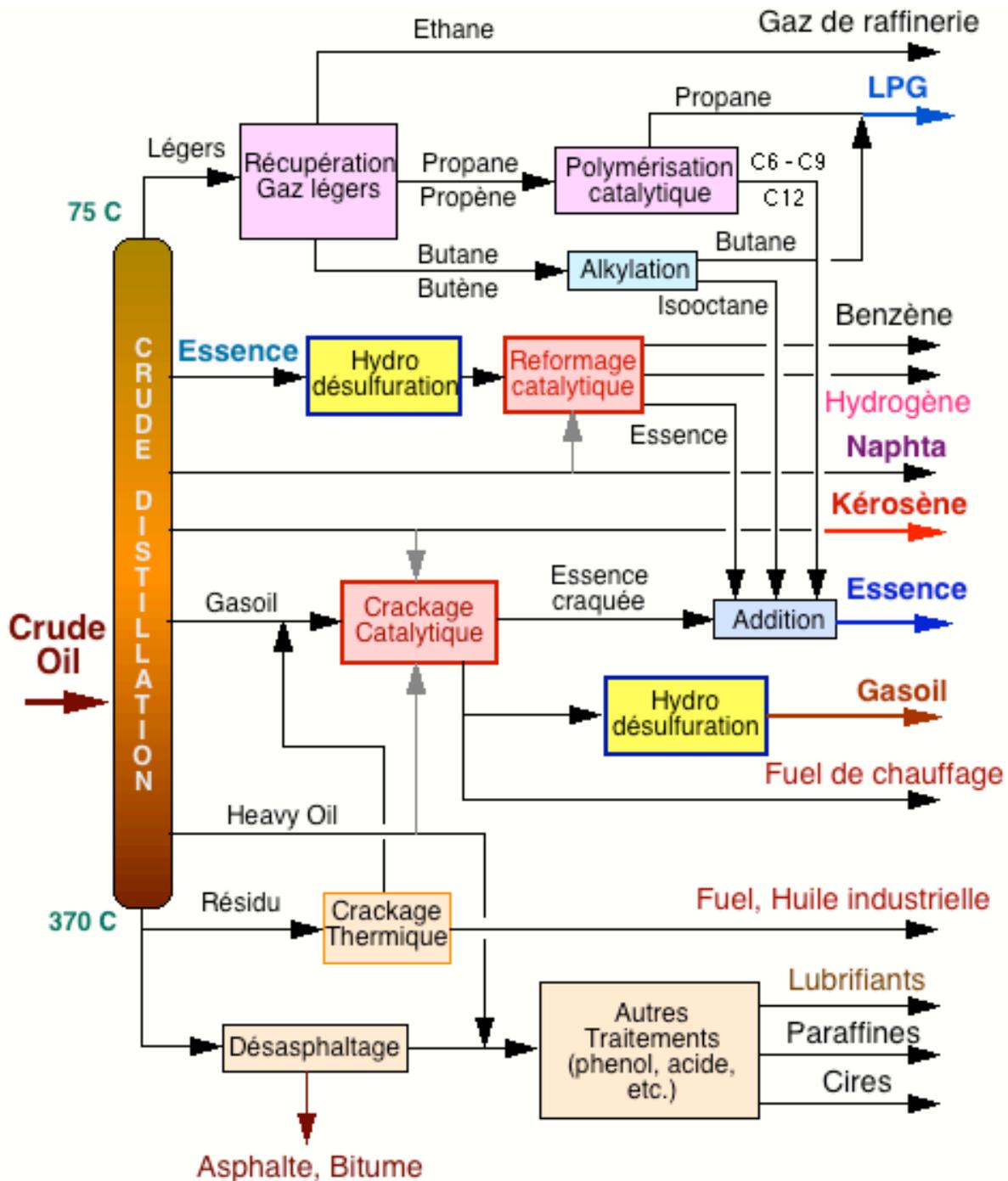
La composition des pétroles traités peut aussi varier, notamment en constituants non hydrocarbonés comme S ou N, ce qui entraînera une adaptation du procédé et une modification directe sur les produits obtenus.

Par exemple, si on doit traiter du pétrole contenant du soufre en grande quantité (5%), il faudra d'abord traiter ce pétrole pour éliminer le soufre par un procédé d'hydrodésulfuration. Il faudra ensuite se débarrasser du soufre obtenu en le vendant par exemple à une usine fabriquant de l'acide sulfurique.

Il arrive très souvent que le pétrole à distiller doive aussi subir un désalage, ce qui se fait par addition d'eau qui solubilise le NaCl, mais plusieurs autres méthodes existent (par émulsion, par électricité).

La très classique figure suivante montre le schéma simplifié d'une raffinerie, c'est-à-dire d'un procédé de raffinage assez complet et complexe.

Ceci permet de mettre en évidence les diverses étapes principales nécessaires pour produire, réguler, améliorer les produits de la première distillation. La finalité de plusieurs des produits fait aussi l'objet de la chimie fine.



Dans cette figure, on peut repérer les opérations suivantes :

- la distillation du brut,
- l'hydrodésulfuration ou élimination du soufre,
- le craquage thermique,
- le craquage catalytique,
- le reformage catalytique,
- la récupération et la séparation des gaz légers
- la polymérisation catalytique,

- l'alkylation,
- etc.

Ce ne sont pas toutes les opérations rencontrées en raffinerie mais ce sont les plus importantes. Etant donné que les mélanges sont composés de nombreuses substances différentes dont la proportion exacte n'est pas toujours rigoureusement connue, les bilans de matière et de chaleur sont fatalement basés sur des valeurs moyennes (ou encore en bilan sur le C et sur le H). Les réactions chimiques à écrire, voire imaginer, sont assez spéciales car elles sont souvent fonction de la température de travail (voir plus loin).

La première opération ou distillation atmosphérique est une **opération physique** et toutes les autres sont des **opérations chimiques** (opération de conversion), visant à transformer la dimension ou la structure des molécules.

L'ensemble des procédés de conversion ont notamment pour but :

- d'**équilibrer** la production et la demande (craquage d'une fraction lourde pour faire plus d'essence),
- d'**améliorer** les performances (augmenter l'indice d'octane d'une essence),
- de **valoriser** des sous-produits (isomérisation).

1.3.1. La distillation du brut

La distillation du brut présentée dans la figure précédente, se passe en réalité dans une, deux (le plus souvent) voire trois grandes colonnes de distillation, suivant le nombre et la nature des produits que l'on désire obtenir. La distillation sépare les produits en fonction de leur **volatilité**.

La première colonne de distillation, dite atmosphérique, qui assure la séparation principale, travaille en fait à pression de 1.5 à 3 bars^[11]. Avant d'entrer dans cette première colonne, la charge de pétrole brut est préchauffée dans une série d'échangeurs, puis chauffée dans un four pour amener sa température à une valeur suffisante (entre 300 et 400 C).

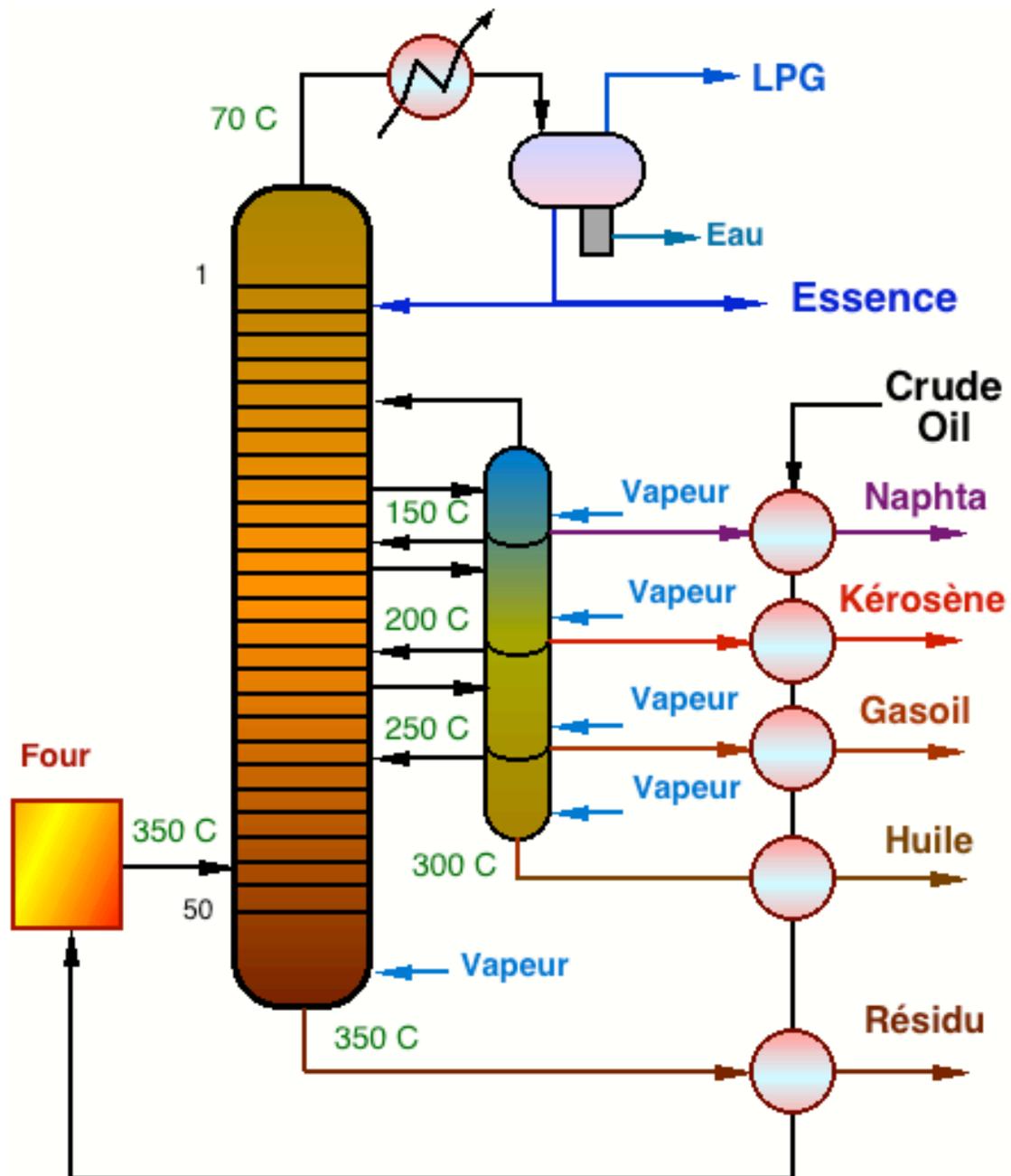
Cette première colonne qui comporte 40 à 50 plateaux pour une hauteur classique de 50 mètres, sépare les plus volatiles (ceux-ci sortent en tête de colonne) du gros de la charge de pétrole brut.

Si cette colonne est seule, elle réalise les premiers fractionnements du reste de la charge qui sont soutirés à divers niveaux de la colonne. En queue de colonne, on recueille le résidu des plus lourds qui contient tout ce qui n'a pu être distillé avec

[11]

Cette première partie est dite distillation à pression atmosphérique, encore appelée topping.

notamment toutes les impuretés métalliques. La figure suivante montre un schéma simplifié d'une telle colonne.



La petite colonne est une colonne de stripping, ce n'est pas une colonne de distillation à proprement parler mais un ensemble de petites colonnes (4 à 10 plateaux) qui sont utilisées pour libérer la fraction soutirée, des composants les plus volatils. C'est une redistillation rapide et cela se fait par injection de vapeur d'eau surchauffée.

Le fonctionnement du condenseur de cette colonne est assez particulier car il doit refroidir et condenser un mélange qui contient une multitude de substances à points

d'ébullition différents ainsi que de l'eau (elle est récupérée au condenseur). La condensation s'étend environ de 120 C à 70 C.

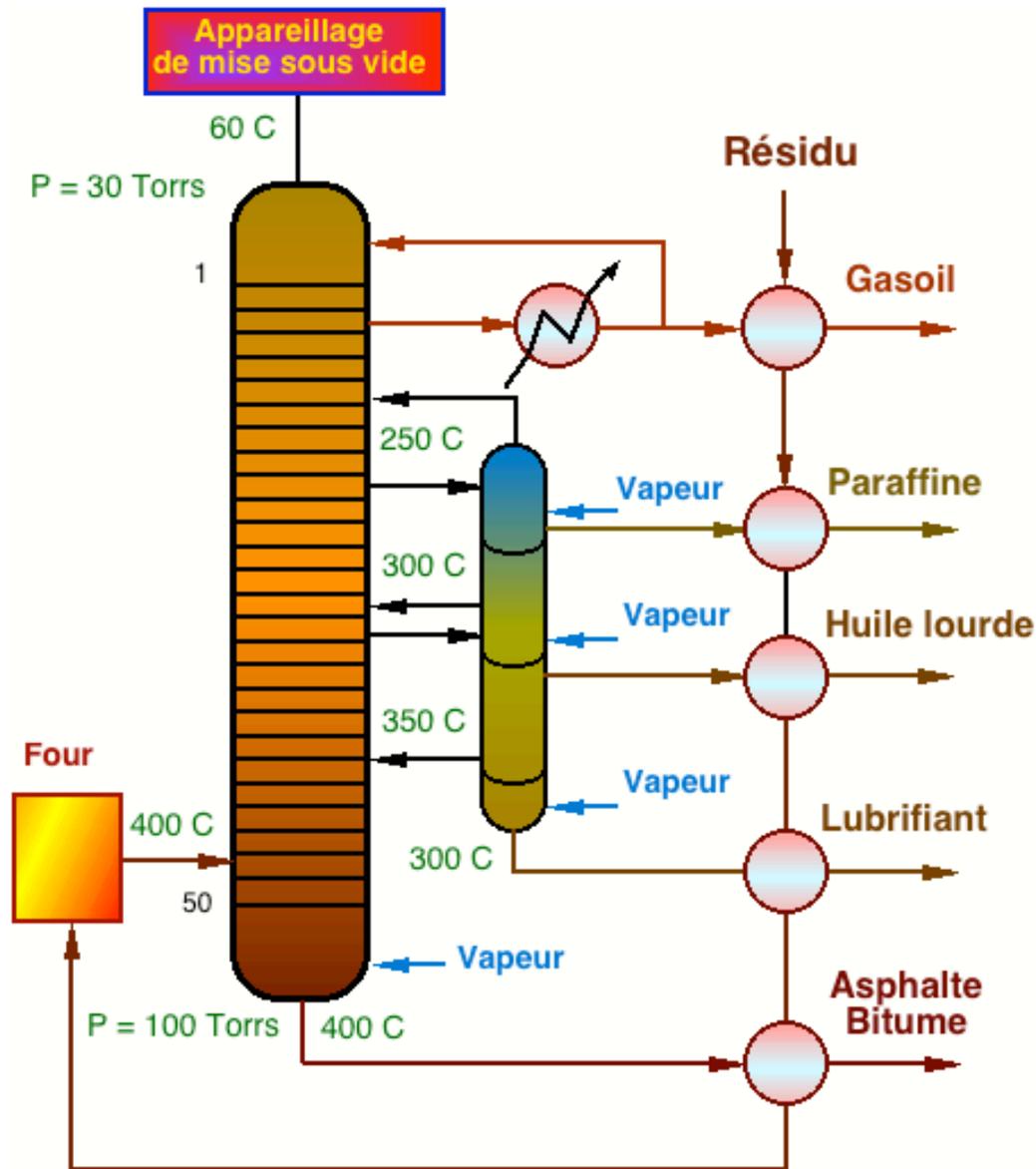
Ci-dessous, un tableau montrant un exemple de bilan matière d'une première distillation de 100 tonnes par heure de pétrole brut :

Produits	Densité	Débit (T h ⁻¹)	MM
Gaz	0.67	1	60
Essence légère	0.72	10	100
Essence lourde	0.78	15	140
Kérosène	0.80	6	180
Gasoil	0.84	16	220
Résidu	1.00	52	400
Brut	0.85	100	225

Les frais de distillation sont essentiellement constitués des dépenses en énergie pour chauffer, alimenter les pompes et en fluide (eau).

A partir du moment, où on veut encore mieux fractionner la charge obtenue après première distillation, pour obtenir des fractions dont l'intervalle d'ébullition est plus étroit, on utilise une deuxième colonne de séparation. La première colonne comporterait alors moins de soutirages que ne le montre la figure précédente et le résidu lourd irait directement à la dernière colonne pour être fractionné sous vide. Certaines raffineries modernes complexes possèdent ce procédé à deux étages de distillation, à ce moment la première colonne peut travailler sous pression (2 à 3 bars), la seconde à environ 1 bar en dessous.

La dernière (deuxième ou troisième) colonne de distillation servira en général à distiller les résidus lourds que l'on aimerait valoriser. Cette colonne fonctionnera **sous vide** ou en tout cas sous pression plus faible (30 à 100 Torrs) car la température deviendrait trop élevée (> 500 C) pour vaporiser le mélange d'hydrocarbures lourds. Ces hydrocarbures lourds sont en effet plus sensibles à la température et si celle-ci augmente trop, les grosses molécules se cassent. On obtiendrait un craquage prématuré qui n'est pas désiré si on veut valoriser les produits lourds. La figure suivante montre le schéma simplifié d'une colonne de distillation sous vide.



Le condenseur a aussi un rôle particulier, il n'est pas placé en haut de la colonne comme d'habitude. Le vide est créé par des éjecteurs en tête de colonne. La colonne de distillation sous vide pose de sérieux problèmes techniques pour assurer l'étanchéité compte tenu des températures assez élevées. Ce type de distillation est beaucoup plus cher et plus difficile à conduire.

Tous les flux de matières qui quittent la distillation du brut ou distillation primaire restent cependant encore des mélanges très complexes. C'est pourquoi une raffinerie comporte toute une série de procédés qui visent à affiner encore les produits séparés.

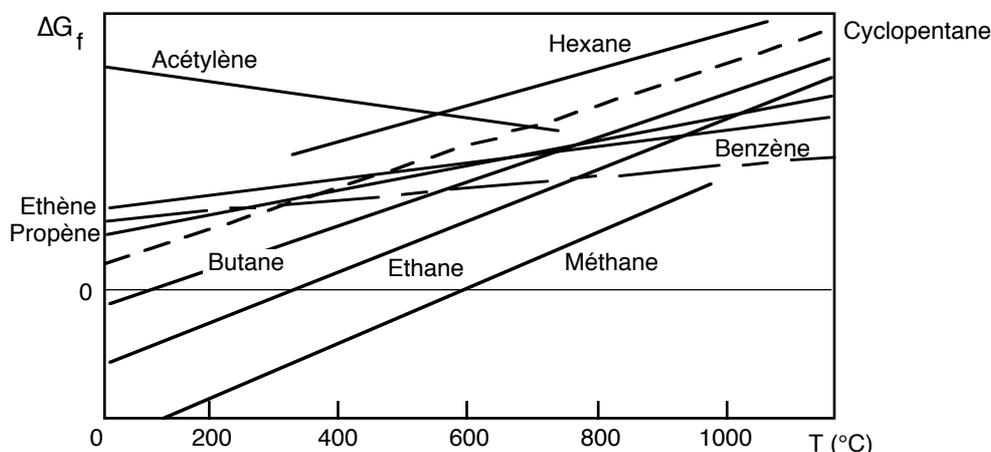
Dans le cadre de la distillation et toujours en vue d'améliorer la qualité des produits, il faut encore citer la séparation des gaz et des essences. Cela se fait dans une série de plusieurs colonnes travaillant sous des pressions différentes. On en obtient de

l'essence lourde et légère ainsi que les différents gaz légers. En général, la charge a subi préalablement une hydrodésulfuration.

1.3.2. Le craquage thermique

Le **craquage** thermique est un procédé qui permet de casser les grosses molécules contenues dans les fractions lourdes (gasoil, résidu atmosphérique ou sous vide, distillats sous vide) pour produire des molécules du type essence (fraction plus légère).

Le craquage thermique est essentiellement basé sur l'**effet de température**, comme le montre le diagramme suivant, qui représente l'énergie libre de formation d'un hydrocarbure en fonction de la température :



On voit que :

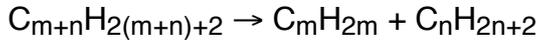
- la stabilité des hydrocarbures diminue avec une température croissante,
- la stabilité des hydrocarbures diminue avec un nombre croissant de carbones,
- les doubles liaisons stabilisent un hydrocarbure.

Outre le fait que le craquage thermique sert à transformer les produits lourds en produits plus légers, on le pratique :

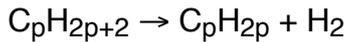
- pour diminuer la viscosité des huiles (viscoréduction à température modérée),
- pour produire du coke par cokage, qui représente un ensemble de réactions de polymérisation avec le benzène et des alcènes (le coke est presque essentiellement constitué de C),
- pour réaliser des réactions de simple déshydrogénation (alcane \rightarrow alcène, par exemple le craquage à la vapeur pour fabriquer de l'éthylène).

A la suite d'un craquage thermique, on recueille également des très légers comme le méthane, l'éthane, l'éthylène et le propylène.

Une réaction générale de craquage simple peut s'écrire :



Par contre, une réaction de déshydrogénation est :

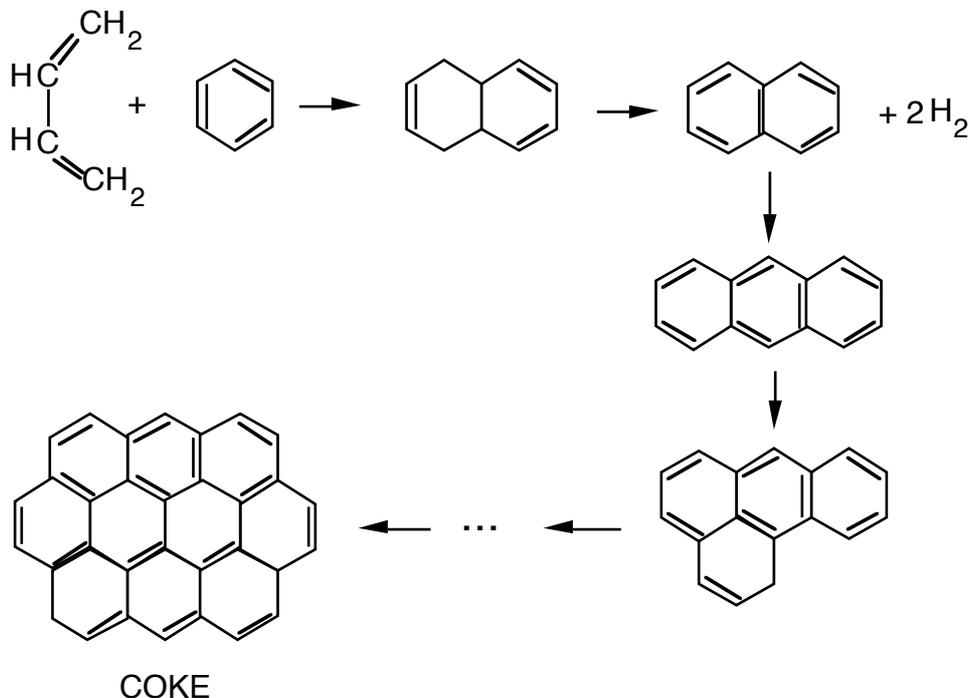


Par conséquent, la réaction générale de craquage comprendrait une combinaison de plusieurs réactions de craquage simple et de réactions d'hydrogénation. Les coefficients stoechiométriques de cette réaction, à déterminer par expérience, dépendraient des conditions réactionnelles.

Dans l'ensemble des conditions réactionnelles, l'effet de la température est prédominant. En effet, ces réactions sont fortement endothermiques, donc nécessairement favorisées par une augmentation de la température.

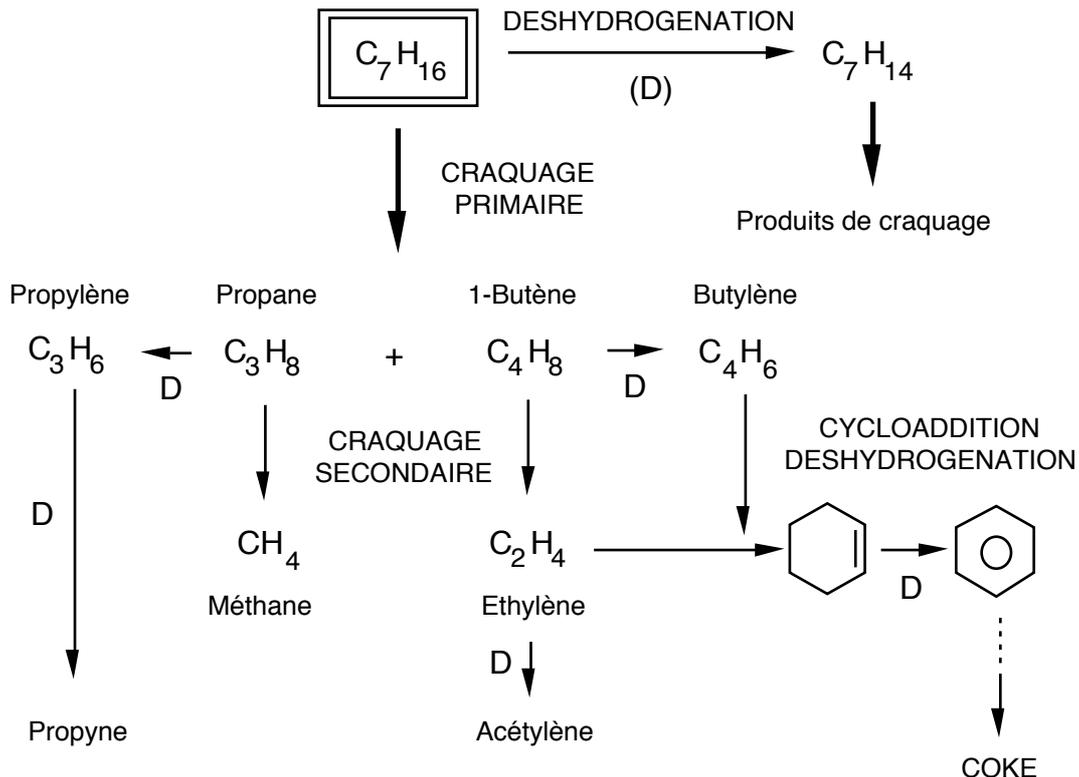
Ces réactions s'accompagnent également d'une augmentation du nombre de moles. Elles seront donc également favorisées par une basse pression.

Une réaction particulière est la réaction de cokage (coking), représentée schématiquement ci-dessous :



La formation de coke est une réaction endothermique mais qui s'accompagne d'abord d'une diminution du nombre de moles puis d'une augmentation (apparition d'hydrogène). Elle est donc aussi favorisée par une température élevée et une faible pression. Ces réactions de cokage interviennent comme réactions secondaires, de sorte qu'il faudra donc toujours trouver un compromis en température et en pression.

Chimiquement parlant, les réactions de craquage obéissent à un mécanisme radicalaire en chaîne. La figure suivante montre un exemple de déroulement possible d'une réaction de craquage :



Les réactions de craquage sont importantes vers 700 C, les déshydrogénations interviennent de manière notable vers 800 C, tandis que la formation de coke commence à se manifester vers 900 C.

Le procédé consiste alors à travailler à une température d'au moins 500 C (seuil minimum à 400 C) et à une pression de 1.3 à 3 bars, sans catalyseur. Les mécanismes ne sont donc pas bien contrôlés mais c'est moins cher et moins contraignant puisqu'il n'y a pas de catalyseur. Les nouvelles molécules seront ensuite séparées par distillation.

Le temps de contact va être un facteur déterminant dans la répartition des produits obtenus. Si on veut limiter le craquage aux premières molécules obtenues, il faut limiter le temps de contact (ou temps de séjour). Dans ce genre de procédé, le temps de séjour est inférieur ou égal à la seconde. Compte tenu de ce temps très court, il faut une grande surface d'échange pour assurer l'apport des calories.

1.3.3. Le craquage catalytique

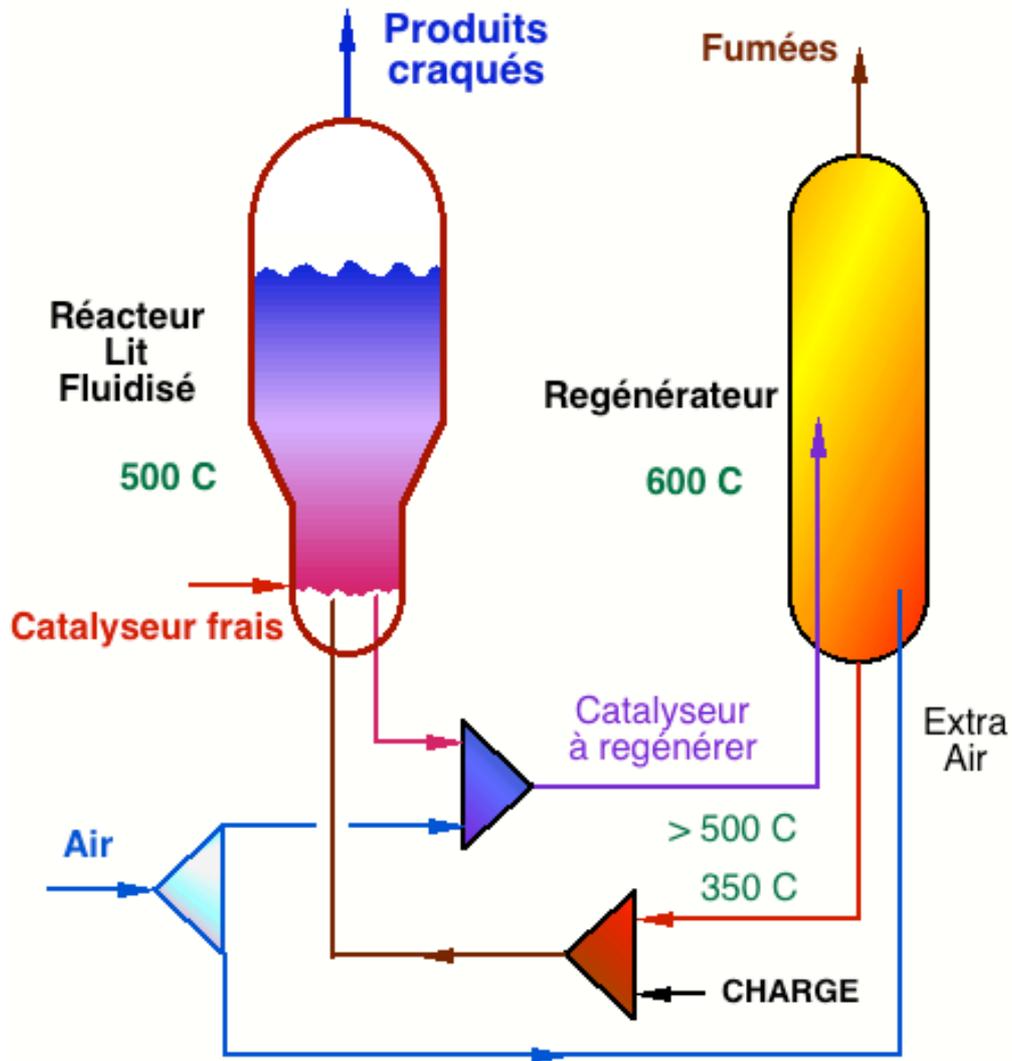
Le défaut du craquage thermique est le manque de maîtrise du procédé, si bien que l'on obtient un petit peu de tout, ce qui complique les processus de séparation.

Le **craquage catalytique** repose sur le même principe que le craquage thermique mais un catalyseur^[12] solide est utilisé, afin d'orienter la réaction de craquage des molécules. Ainsi, par sa spécificité et son efficacité, le craquage catalytique sera souvent le procédé principal de la raffinerie et le réacteur de craquage sera souvent la plus grande des unités du site de raffinage.

Le craquage catalytique va servir principalement à produire des essences à haut indice d'octane à partir d'huile lourde (genre gasoil lourd). Le principe du craquage est illustré par la figure suivante :

[12]

Un **catalyseur** est une matière qui **aide** la réaction à se dérouler mais qui est normalement entièrement **retrouvé** à la fin de la réaction. En général, on demande à un catalyseur d'avoir une bonne activité, une bonne sélectivité et une grande longévité.



Le procédé est toujours constitué d'un réacteur catalytique pour le craquage et d'un régénérateur de catalyseur. Dans le réacteur, le catalyseur ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) est fluidisé par l'air, la charge préchauffée y amène les réactifs qui sont craqués, les produits vaporisés (la conversion est de l'ordre de l'ordre de 60%) sortent en haut de ce réacteur. Ce procédé porte le nom de craquage catalytique à lit fluidisé ou Fluid Catalytic Cracking (FCC).

Le catalyseur est empoisonné par des dépôts de coke, de sorte qu'il est soustrait continûment et transporté pneumatiquement vers le régénérateur où le coke est brûlé avec de l'air. Des cyclones sont toujours prévus sur les sorties pour récupérer les solides qui sont emportés par les fumées ou les produits craqués.

De part l'usure mécanique et les conditions de fonctionnement, un apport régulier de catalyseur frais est nécessaire.

Le procédé est toujours suivi d'une distillation où on récupère l'essence craquée en tête, le résidu de la distillation est recyclé vers le réacteur. Ce sera fait surtout si on travaille à gros débit et si la conversion n'est pas satisfaisante.

Les conditions de fonctionnement sont fonctions de la charge (sa composition va influencer le rendement en essence), du catalyseur (sa fraîcheur), de la température (environ 500 C). La pression est d'environ 0.4 à 1 bar relatif.

1.3.4. Le reformage catalytique

Le reformage catalytique ne casse pas nécessairement les molécules d'hydrocarbures en petits morceaux mais il les réarrange de sorte que l'on obtienne des molécules branchées ou des cycliques. Le reformage conduit aussi à des molécules insaturées.

Le but visé est encore une fois d'augmenter l'indice d'octane des essences mais la production simultanée des aromatiques (benzène, toluène, xylène et naphthalène) est une source potentielle intéressante pour la chimie industrielle organique. Il doit quand même être clair que la demande en carburants est plus importante que celle en aromatiques.

La matière traitée est principalement la coupe d'hydrocarbures de cinq à sept carbones mais aussi la coupe qu'on appelle naphta. Les réactions qui ont lieu dans le reformage sont celles qui transforment les cyclanes en aromatiques (la plus difficile), les alcanes linéaires en isoalcanes ou en alcènes. Ce sont donc des réactions d'isomérisation et de déshydrogénation, ce qui explique pourquoi de grandes quantités d'hydrogène sont obtenues. Par contre, les deux réactions principalement considérées comme indésirables sont le craquage et le cokage.

Le principe du procédé repose aussi sur la catalyse hétérogène dans des réacteurs adiabatiques. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur (platine et alumine^[13] et plus récemment ajout de rhénium) est disposé sur un lit fixe. Puisque les réactions sont endothermiques sauf celle d'isomérisation, il faut travailler à température élevée et diminuer la pression car il y a augmentation du nombre de moles. Malheureusement, ces conditions favorisent aussi les réactions secondaires, de sorte que les conditions optimales se situent à 500 C et 20 bars. La pression est maintenue par l'intermédiaire d'hydrogène, qui limite en même temps la formation d'alcènes.

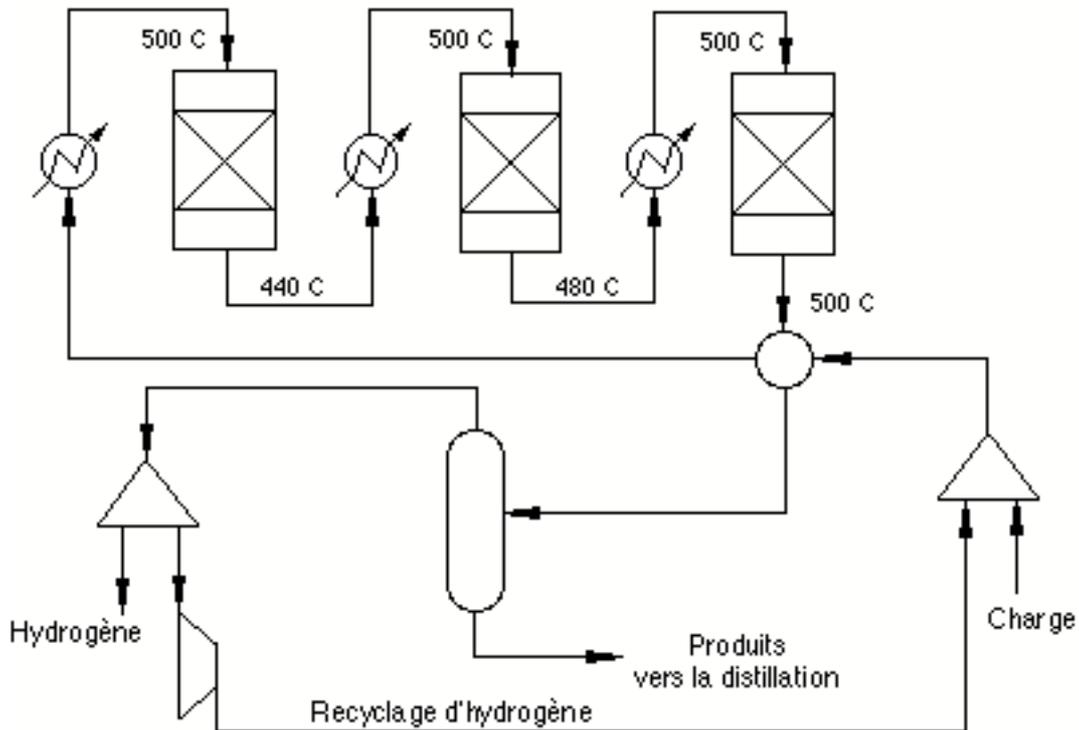
Dans le procédé de reformage, il est courant d'avoir trois et même quatre réacteurs (un supplémentaire de secours est prévu pour les opérations de régénération). Avant d'entrer dans chaque réacteur, la charge de réactif est préchauffée dans un four. Le

[13]

Le platine est un catalyseur à caractère hydrogénant, tandis que l'alumine a un caractère acide, qui favorise le craquage.

nombre de réacteurs en série doit contribuer à augmenter le rendement des réactions, le temps de séjour augmente donc d'un réacteur à l'autre.

Les produits sont séparés de l'hydrogène dans une colonne à simple étage (flash) et une partie de ce dernier est recyclé. Les produits sont orientés vers la distillation. La figure suivante schématise le procédé.

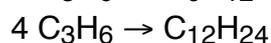
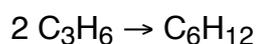


L'excédent d'hydrogène est également utilisé comme ressource dans les procédés demandeurs comme l'hydrodésulfuration.

L'isomérisation s'apparente au reformage dans les buts et dans la conception chimique. Elle s'adresse cependant aux hydrocarbures plus légers C5 et C6. Elle est conduite à des températures plus modérées (100 à 120 C) et des pressions plus basses (2 à 3 bars).

1.3.5. La polymérisation catalytique

Ce procédé poursuit toujours le même but que les précédents, améliorer l'indice d'octane des essences. Il repose sur la combinaison de deux molécules (ou plus) pour former une plus grande, comme le montrent les réactions suivantes :



dimère du propylène
tétramère du propylène

Ces petits polymères sont notamment utilisés comme additifs à l'essence pour améliorer l'indice d'octane par l'addition de molécules branchées.

Les réactions sont exothermiques et un catalyseur solide imprégné d'acide phosphorique est utilisé. La température de travail est de 170 à 200 C et la pression de 30 à 70 bars. Ce sont typiquement des réactions de synthèse.

1.3.6. L'alkylation

Le but poursuivi reste toujours le même. Le procédé consiste en une combinaison d'un isoalcane et d'un alcène pour donner un isoparaffine, c'est-à-dire une molécule d'indice d'octane plus élevé.

Ce procédé suit le processus inverse du craquage. Par exemple, on peut avoir la réaction :



La réaction se passe de 30 à 40 C en présence d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique et sous une pression de 10 bars. C'est un procédé de synthèse comme la polymérisation catalytique.

Ci-dessous, une comparaison entre les procédés d'amélioration de l'indice d'octane de l'essence :

- essence de craquage thermique	indice d'octane de 70 à 75
- essence de craquage catalytique	indice d'octane de 65 à 95
- essence de reformage catalytique	indice d'octane de 95 à 99
- essence de polymérisation	indice d'octane de 95 à 98
- essence d'alkylation	indice d'octane de 90 à 95

1.3.7. La récupération des légers

Les gaz légers sont des gaz contenant de un à quatre carbones. Ces gaz sont distillés dans une série de colonnes pour être séparés complètement.

Le méthane obtenu est utilisé comme combustible sur place car la production n'est pas très élevée. L'éthane peut servir de combustible mais on préfère l'utiliser pour produire de l'éthylène par craquage.

Quoiqu'il n'y ait pas d'oléfines (alcènes) dans le pétrole brut, on obtient quand même du propène et du butène dans les gaz légers à cause d'un certain craquage dans la première distillation.

Le propylène et le propane seront séparés des autres légers afin d'être utilisés en polymérisation catalytique. Le butane et butène seront plutôt utilisés dans les réactions d'alkylation. Le propane et le butane sont aussi utilisés comme combustible domestique.

1.3.8. L'élimination du soufre

L'élimination du soufre des pétroles ou des diverses fractions, s'appelle **hydrodésulfuration**. Le but est d'éliminer presque totalement le soufre considéré comme polluant et corrosif et par la même occasion, l'azote.

Tous deux sont des poisons pour les catalyseurs ce qui est un très gros inconvénient pour la bonne marche des procédés. Comme un corollaire, ce procédé contribue à éliminer l'oxygène et l'arsenic.

L'hydrodésulfuration prend en raffinerie une place de plus en plus importante car on sera probablement amené à utiliser des pétroles qui contiennent de plus en plus de soufre. L'hydrodésulfuration quoique importante et nécessaire, est aussi difficile à réaliser que très coûteuse, cela d'autant plus que la fraction pétrolière à traiter est plus lourde. En effet, les catalyseurs utilisés perdent vite leur activité notamment à cause d'éléments métalliques ou des dépôts de carbones ou encore de produits lourds (résidus de pétrole).

Les réactions qui entrent en jeu pour hydrodésulfurer, concernent tous les constituants du pétrole qui contiennent du soufre (mercaptans, thioéthers, thiophènes, disulfures, etc.). Ces substances se combinent avec l'hydrogène pour donner un hydrocarbure libre de soufre et du sulfure d'hydrogène (H₂S ou anhydride sulfureux). D'autres réactions concernent les constituants contenant de l'azote et de l'oxygène. Ci-dessous, un résumé des principales réactions (R désigne un radical d'hydrocarbure quelconque) :

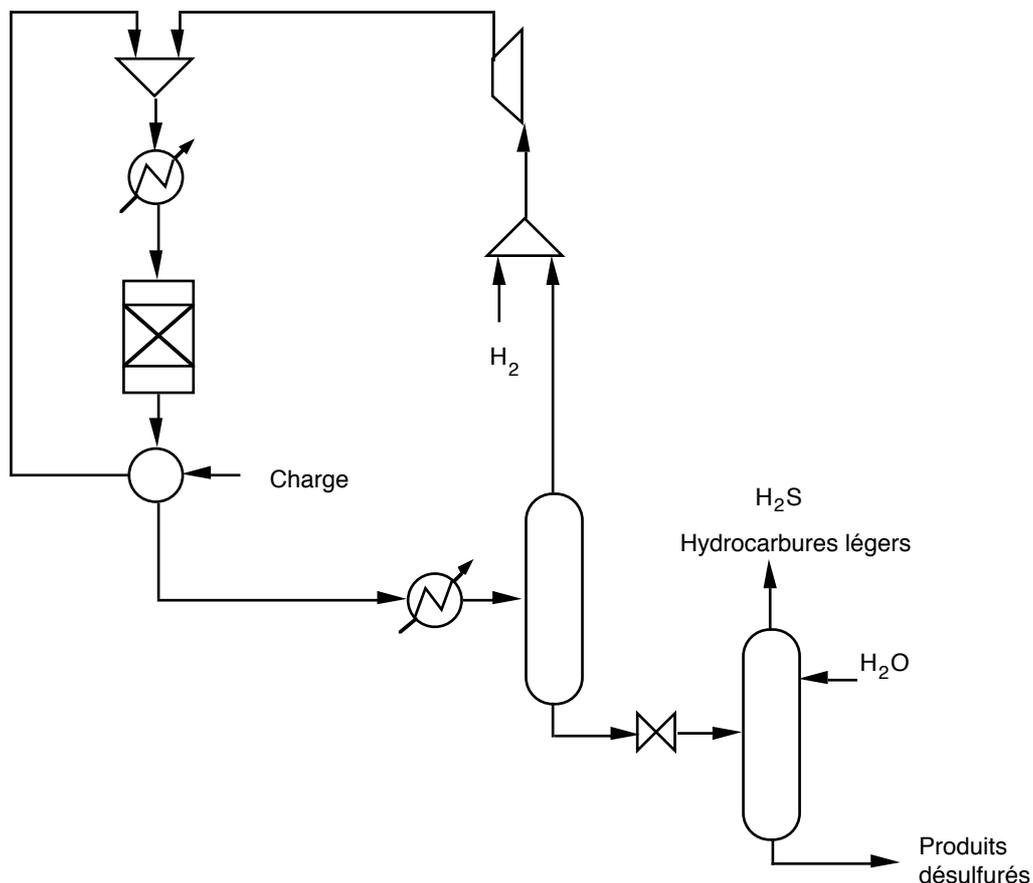
Mercaptans	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$	$\Delta H_R = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$
Thioéthers	$R-S-R' + 2 H_2 \rightarrow R-H + R'-H + H_2S$	$\Delta H_R = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$
Disulfures	$R-S-S-R' + 3 H_2 \rightarrow R-H + R'-H + 2 H_2S$	$\Delta H_R = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$
Amines	$R-NH_2 + H_2 \rightarrow R-H + NH_3$	$\Delta H_R = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Alcools	$R-OH + H_2 \rightarrow R-H + H_2O$	$\Delta H_R = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ethers	$R-O-R' + 2 H_2 \rightarrow R-H + R'-H + H_2O$	$\Delta H_R = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ces réactions sont uniquement exothermiques car ce sont des hydrogénations et elles ne s'accompagnent pas vraiment d'une augmentation du nombre de moles. Elles ne sont pas toutes mentionnées, d'autres s'accompagnent plutôt d'une diminution du nombre de moles lorsque le radical hydrocarbure est un cycle.

La tendance sera donc de travailler à basse température, la pression n'ayant pas trop d'influence. Cependant comme on travaille avec de l'hydrogène et qu'il y a plutôt une diminution globale du nombre de moles, le réacteur travaillera à pression importante. La pression élevée va aussi à l'encontre des aspirations veillant à avantager la cinétique de la réaction.

Les réactions principales sont quasi complètes sous pression d'hydrogène cependant, les molécules insaturées (comme les oléfines par exemple) risquent de consommer aussi de l'hydrogène pour se (re)saturer. Par malheur, ces réactions sont favorisées aussi par une pression élevée et une basse température. Un catalyseur adéquat (type Co-Mo sur dépôt d'alumine) est utilisé pour favoriser les réactions de désulfuration. Leur durée de vie est suffisamment longue (3 ans) et ils peuvent être régénérés.

Ci-dessous, un schéma type de l'important procédé d'hydrodésulfuration, qu'on appelle aussi procédé d'hydrotraitement.



Ce procédé (assez simple) est divisé en deux parties travaillant à pressions différentes. La partie à haute pression concerne le réacteur et le circuit d'hydrogène, l'autre à basse pression concerne la séparation des produits désulfurés et de l'anhydride sulfureux. La partie basse pression se situe après la vanne de détente

sur le schéma ci-dessus, le processus de séparation est simplifié à une seule colonne qui est d'ailleurs une colonne de stripping.

Le réacteur est de nouveau un procédé de catalyse hétérogène sous pression (35 à 50 bars), à température moyenne (200 à 300 C) et le catalyseur utilisé est un métal (Co, Mo, Ni) déposé sur alumine (comme précisé ci avant). Ces réactions s'apparentent à celles de l'**hydrocraquage**, ce dernier travaille 100 C plus haut en température, à une pression de 100 à 200 bars et il vise à hydrogéner les fractions lourdes.

Les postes importants pour le prix de revient sont la consommation d'hydrogène et les frais de compression. Les matériaux constituent aussi un poste important car les problèmes de corrosion causés par H₂S surtout lorsque la température et la pression sont importantes. Dans la partie haute pression, on utilise d'ailleurs des aciers inox.

Pour bien faire, on pratique l'hydrodésulfuration **avant** les procédés d'amélioration des coupes pétrolières. C'est surtout plus important dans le cas des procédés qui utilisent des catalyseurs, comme par exemple le procédé de reformage où le catalyseur est plus sensible aux poisons. Dans le cas où le soufre n'est pas éliminé avant le procédé d'amélioration des hydrocarbures, il faudra de toute façon l'éliminer.

D'autres procédés d'hydrodésulfuration sont basés sur un lavage à la soude caustique (NaOH), on a alors formation de Na₂S, mais ce traitement ne se fait que pour les composés légers et les mercaptans.

1.3.9. Exemples d'intégration de l'utilisation des produits

Afin d'illustrer le souci permanent de fournir des débouchés aux différents produits pétroliers, on peut parler de la fabrication du dodécylbenzène sulfonate de sodium qui est un des produits finaux d'une chaîne de fabrication de détergent (chimie fine).

La formule de ce détergent est :



La première étape de ce procédé consiste à accrocher la longue chaîne du dodécylane (C₁₂H₂₆) au noyau benzénique. Le benzène a été obtenu après reformage catalytique et le dodécylane par la polymérisation catalytique du propylène. La grosse molécule obtenue est ensuite traitée à l'acide sulfurique (en opération discontinue dans une cuve agitée) pour obtenir un acide gras sulfonique (très visqueux). Cet acide est ensuite neutralisé par la soude caustique pour aboutir au détergent en question. Cette molécule de détergent a bien les propriétés requises des détergents, c'est-à-dire une longue chaîne hydrocarbonée et une partie inorganique.

Il est tout à fait concevable que l'acide sulfurique utilisé, ait été fabriqué en utilisant le soufre éliminé de l'essence par hydrodésulfuration. Après récupération de H_2S , on le brûle pour le transformer en SO_2 , puis SO_3 , puis H_2SO_4 .

L'hydrogène qui est produit au reformage, peut être utilisé pour hydrodésulfurer. Il est aussi utilisé dans les procédés de synthèse d'ammoniac dont le but final est la production d'engrais.

2. L'éthylène

2.0. Quelques propriétés

L'éthylène est un hydrocarbure léger de la classe des alcènes. Il possède une seule double liaison et par ce fait, c'est une substance à deux carbones fort réactive.

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_2H_4 ou $CH_2=CH_2$

Substance incolore et gazeuse à température ordinaire, très volatile

Peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éther

Substance inflammable et très réactive, peu irritante, peu toxique

MM = 28.05 kg kmol⁻¹

$\rho = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$ à 20 C et 1 atm (un peu plus léger que l'air)

$T_{eb} = -104 \text{ C}$

$\rho = 0.6 \text{ kg dm}^{-3}$ à T_{eb} (forme liquide)

$T_c = 10 \text{ C}$

$P_c = 51 \text{ bars}$

L'éthylène est donc incondensable à température ordinaire

$\Delta H_f^0 = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation d'éthylène est endothermique

La prise de connaissance de quelques propriétés physiques courantes est souvent un préalable indispensable à la compréhension de l'utilité d'une substance et d'un procédé.

Avec de telles propriétés, on peut admettre tout de suite que le transport et le stockage d'éthylène seront un problème. Si on veut le stocker sous forme liquide, la température devra être inférieure à 10 C. Le transport par bateaux ou camions se fera dans des cuves cryogéniques (chères). C'est pourquoi et puisque l'éthylène est devenu un produit intermédiaire de première importance, un réseau de **gazoduc** s'est développé pour rendre son transport plus aisé et plus rapide.

2.1. Importance économique

L'éthylène est le produit de la chimie organique dont la production est la plus grande, si bien qu'il est devenu une matière première de base essentielle dans l'industrie organique et polymérique. Cette importance lui confère donc un rôle d'indicateur économique pour l'industrie organique.

La production en Europe (y compris les pays de la C.E.E. et autres pays de l'est) et aux Etats-Unis est sensiblement la même et est à peu près de plus de 30-40 millions de tonnes pour chacun. La production mondiale avoisinait les 60-70 millions de tonnes au milieu des années 90 pour atteindre 100 MT en 2000, dernièrement, elle serait évaluée à 120 MT (2008), elle est encore en progrès et atteindrait les 140 MT.

L'éthylène circule principalement par gazoduc reliant les centres de production et les centres de consommation. Les principales industries de fabrication d'éthylène et même de consommation sont B.A.S.F., DOW Chemicals, Gulf, ESSO, Total, Solvay, Bayer, etc.

2.2. Utilisation et obtention

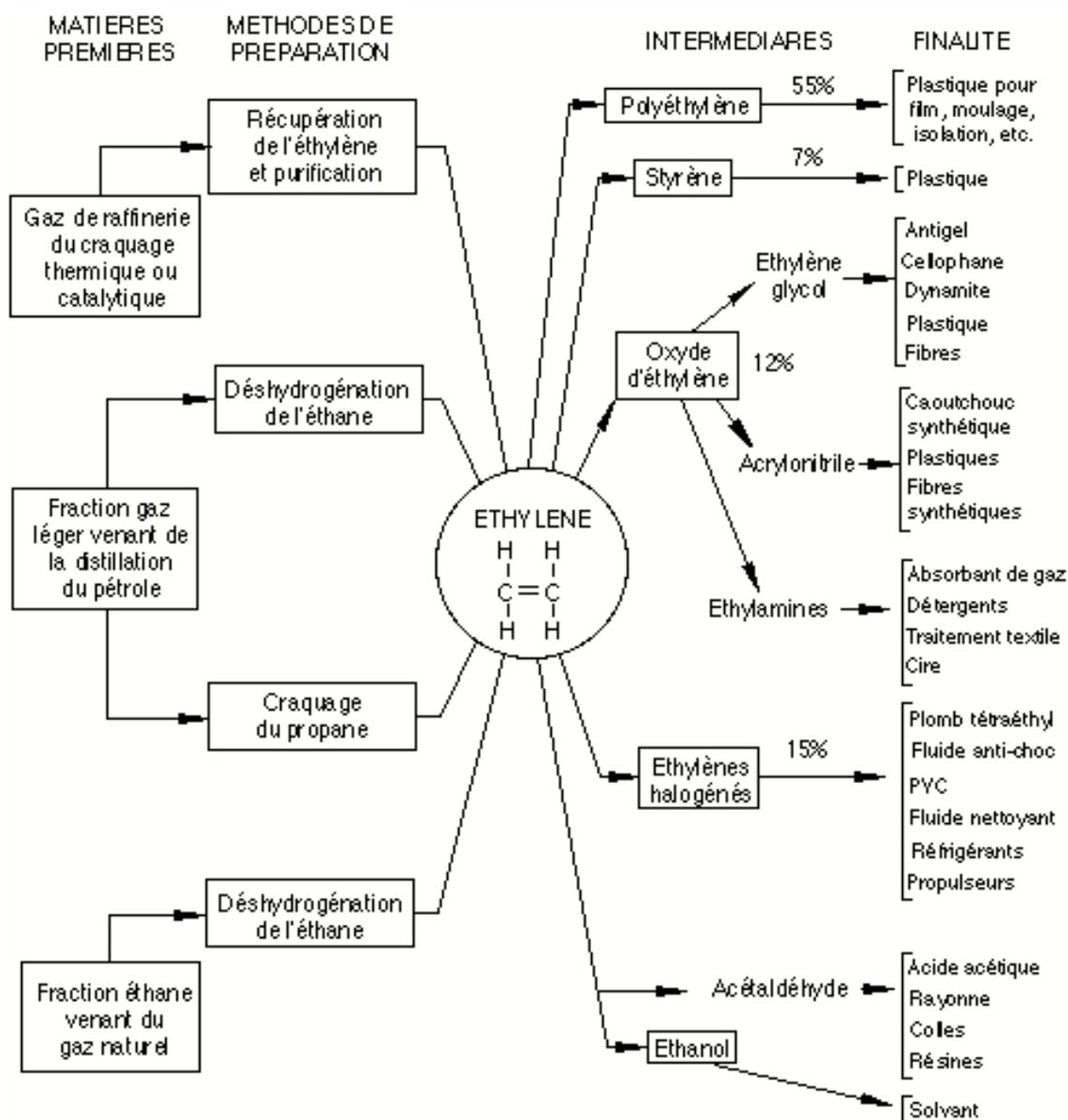
Auparavant l'éthylène était considéré comme un sous-produit de l'opération de craquage réalisée pour obtenir de l'essence. L'éthylène était considéré comme trop volatil pour être utilisé comme carburant L.P.G., aussi ne lui voyait-on guère de débouché, si ce n'est le procédé qui le transforme en éthanol.

C'est précisément cette fabrication qui lui a conféré une première orientation. Ce procédé entraînait alors en compétition avec celui qui fabriquait de l'éthanol par fermentation de sucres. Comme le procédé d'éthanol synthétique était et est encore nettement plus économique et plus rapide, il a emporté le marché de l'éthanol et la demande en éthylène a augmenté de plus en plus.

Maintenant, l'éthylène est utilisé pour la synthèse d'un grand nombre de produits chimiques d'importance économique très variée, car au fur et à mesure de son emploi, de plus en plus de débouchés ont été découverts.

Les principales utilisations se trouvent notamment dans les plastiques comme les polyéthylènes, le PVC (polymère du chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$), le Téflon (tétrafluoroéthylène), le polystyrène, etc.

La figure suivante évoque à la fois les débouchés et les procédés de fabrication de l'éthylène. Elle servira de référence à la discussion.



C'est vraiment l'expansion exceptionnelle et considérable de la production des **polymères** qui a définitivement lancé l'éthylène. Pendant un moment, l'éthylène a été en compétition avec l'acétylène comme produit de base, mais la différence des prix de revient engendrés par chacun des procédés, a finalement fait pencher la balance largement du côté de l'éthylène.

Avant l'avènement de l'éthylène sur le marché, l'acétylène était un produit de base essentiel de la chimie organique. Outre le fait que l'acétylène est un gaz très dangereux parce que très réactif (il explose avec l'oxygène et se décompose brutalement quand on augmente la pression), sa formation se fait à des températures très élevées (> 2000 C), ce qui nécessite une grande dépense d'énergie. De plus, la technique est suivie d'une série de précautions comme la trempe (refroidissement brusque) après réaction (ce qui ne permet pas de récupérer

les calories) et la toujours très difficile distillation à basse température. L'ensemble de ces facteurs rend finalement ce produit trop cher.

La production combinée d'éthylène et d'acétylène est beaucoup plus économique pour ce qui concerne l'obtention de l'acétylène car ce produit a quand même encore quelques débouchés.

2.3. Les procédés de production d'éthylène

La récupération de l'éthylène dans les gaz de cokerie a notamment été la principale source d'obtention d'éthylène mais elle est actuellement abandonnée car la teneur des gaz en éthylène est faible ce qui ne permet pas une production suffisante.

La déshydratation de l'éthanol, lui-même obtenu par fermentation, a aussi été un moyen pour obtenir de l'éthylène (surtout pendant la guerre) mais il est dépassé car trop lent et les productions ne sont pas suffisantes pour satisfaire la demande. Le procédé peut éventuellement rester avantageux là où les ressources de fermentation sont très nombreuses et la disponibilité en hydrocarbure est faible.

Par contre, la récupération de l'éthylène dans les gaz de raffinerie peut présenter un intérêt quand la raffinerie comporte une grosse unité de craquage catalytique (revoir la figure sur la distillation). Cependant, ce moyen peut devenir moins intéressant si le craquage catalytique est trop sélectif puisqu'il produit alors moins de gaz intéressant avec de plus une teneur en éthylène plus faible (ce qui entraîne des frais d'extraction plus élevés).

Le craquage à la vapeur est devenu la voie la plus importante pour fabriquer de l'éthylène, ce qui permet d'ailleurs aussi d'obtenir d'autres produits valorisables comme le sont certains alcènes (propylène, butadiène).

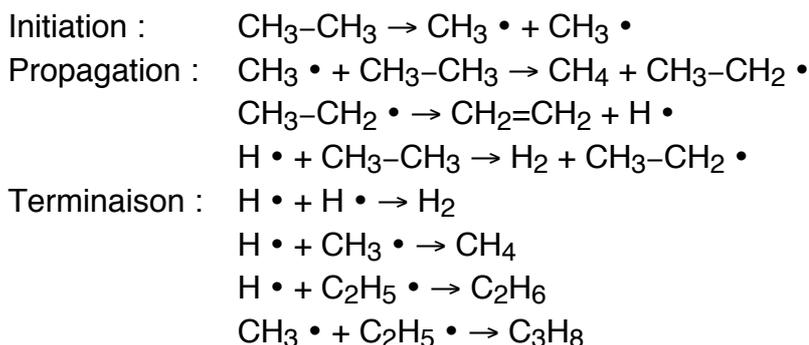
Les installations réalisant le craquage à la vapeur peuvent utiliser une assez grande variété de matières premières telles que l'éthane, le propane, le butane, l'essence légère ou lourde. Le choix de la matière première dépendra de toute façon de sa disponibilité. Aux Etats-Unis, c'est plutôt les hydrocarbures C2 à C4 qui sont utilisés alors qu'en Europe, on utilise plutôt de l'essence lourde. Dans les deux cas, la tendance est d'utiliser le surplus.

De toute façon, les procédés de fabrication de l'éthylène utilisent l'effet de température pour obtenir des composés insaturés à partir de composés saturés car la réaction d'obtention est basée sur l'instabilité de ces derniers à haute température (revoir le graphique donnant ΔG en fonction de T au paragraphe sur le craquage).

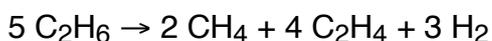
Les réactions qui prennent part aux craquages ont déjà été abordées dans les paragraphes précédents. Ce sont principalement des réactions de déshydrogénation, de fragmentation, d'aromatization et d'alkylation. Ces réactions

sont favorisées par des hautes températures car elles sont endothermiques et des basses pressions puisque le nombre de moles augmente. On a eu l'occasion de voir le schéma réactionnel général du craquage d'un hydrocarbure lourd.

Afin de **seulement illustrer** le principe du craquage sur un exemple simple mais non général, on s'attarde ici au craquage de l'éthane, qui est d'ailleurs le plus favorable et le plus simple pour produire de l'éthylène car il génère moins de produits différents. En partant d'une molécule plus proche par nature, le craquage peut être plus sélectif. Le craquage est un processus radicalaire qui peut impliquer les étapes successives suivantes :



Le bilan de la propagation qui correspond à peu près à 75% en poids d'éthylène pour une conversion maximale, est le suivant :



Ce qui montre une moins grande dispersion en molécules que dans le cas de l'utilisation d'un hydrocarbure avec plus de C. La propagation est le processus principal au cours duquel la majeure partie des produits finaux est générée.

La terminaison amène notamment du propane qui peut aussi se transformer en propylène, produit plus lourd que le réactif initial, mais ces derniers sont formés en d'autant plus petites quantités que le réactif initial est léger.

Normalement, il y a encore quelques autres réactions secondaires (qui produisent des plus lourds) mais elles sont en beaucoup plus faibles proportions.

D'autres mécanismes semblables pour le craquage de propane peuvent être écrits et on verrait que le fait de prendre une molécule plus lourde amènerait une plus grande variété de produits. Par exemple on verrait apparaître le butadiène dans les réactions de terminaison.

A partir d'éthane, on forme jusqu'à 77% en poids d'éthylène. Le propane et le butane restent intéressants comme réactifs de craquage, mais on en obtient respectivement 42% et 40% en poids. On remarque donc que pour avoir la même quantité d'éthylène à partir de propane, il faut presque deux fois plus de propane que

d'éthylène. Ce qui implique aussi que si on utilise du propane, on va produire plus de propylène, il faudra alors que le marché absorbe cette quantité de propylène. La variété des produits et les proportions relatives seront encore plus diversifiées dans le cas de l'utilisation d'essence comme réactif (cela dépend de l'essence, cela va de 25% à 33% d'éthylène).

En fait, si on utilise des charges contenant des hydrocarbures de plus en plus lourds, la réaction sera de moins en moins sélective au point de vue de l'éthylène. Dans l'industrie, si la réaction est de moins en moins sélective, cela implique la nécessité d'un recyclage.

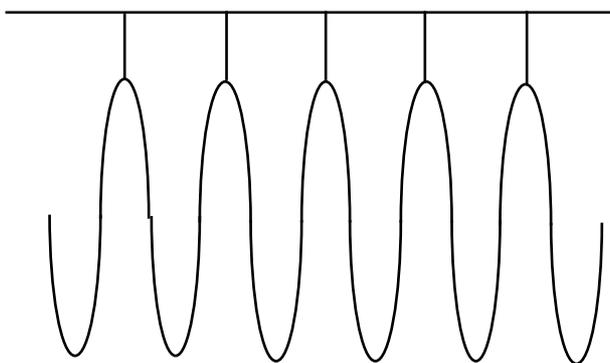
Il n'est donc pas aisé de changer de charge n'importe quand et n'importe comment. Un moyen d'être moins dépendant de la charge, serait de pouvoir jouer sur la distribution des produits par l'intermédiaire des variables opératoires responsables du fonctionnement du réacteur.

Le réacteur est (comme très souvent) le noeud du procédé. Si la réaction n'est pas assez sélective, il faut recycler. Si on a beaucoup de produits différents, il faut les séparer à l'aide de plusieurs appareils de séparation (comme les colonnes à distiller). Etc., on peut encore énoncer d'autres raisons justifiant l'importance du fonctionnement du réacteur.

Les facteurs importants qui agissent sur le réacteur sont :

- le temps de séjour qu'on prend aussi faible que possible (quelques centièmes de seconde), afin d'éviter que les réactions secondaires (comme l'aromatisation et l'alkylation) n'interviennent.
- La température qui doit être relativement élevée (700 à 900 C), les réactions ont besoin de chaleur puisqu'elles sont endothermiques et la température sera d'autant plus élevée que la charge sera légère (> 850 C pour l'éthane, > 800 C pour le propane), il faut remarquer que la température et le temps de séjour agissent en sens inverse, si on augmente fort la température, il faudra avoir un temps de séjour assez faible.
- La pression que l'on voudrait aussi basse que possible puisqu'il y a une forte augmentation du nombre de moles. Pour éviter d'avoir des trop grands volumes de réacteurs, on dilue par de la vapeur d'eau, car celle-ci va diminuer les pressions partielles en hydrocarbures tout en maintenant une pression suffisante pour éviter les rentrées d'air. De plus, la présence d'eau ralentit les phénomènes de cokage.
- La surface d'échange et la quantité de chaleur apportée seront aussi des facteurs qui doivent être judicieusement choisis pour réaliser le craquage dans les conditions idéales de température.

Ce type de réaction se déroule dans des réacteurs four. Le mélange réactionnel passe dans un long tube et ce tube est chauffé dans le four en faisant brûler un combustible. Le réacteur est donc tubulaire car c'est dans ce type de réacteur que la chaleur est transmise le plus aisément (grande surface d'échange) et il se présente souvent dans la configuration montrée par la figure ci-dessous, car elle facilite les dilatations (les différences de température sont élevées, notamment entre l'arrêt et le fonctionnement). Cette conception favorable allonge la durée de vie des tubes.



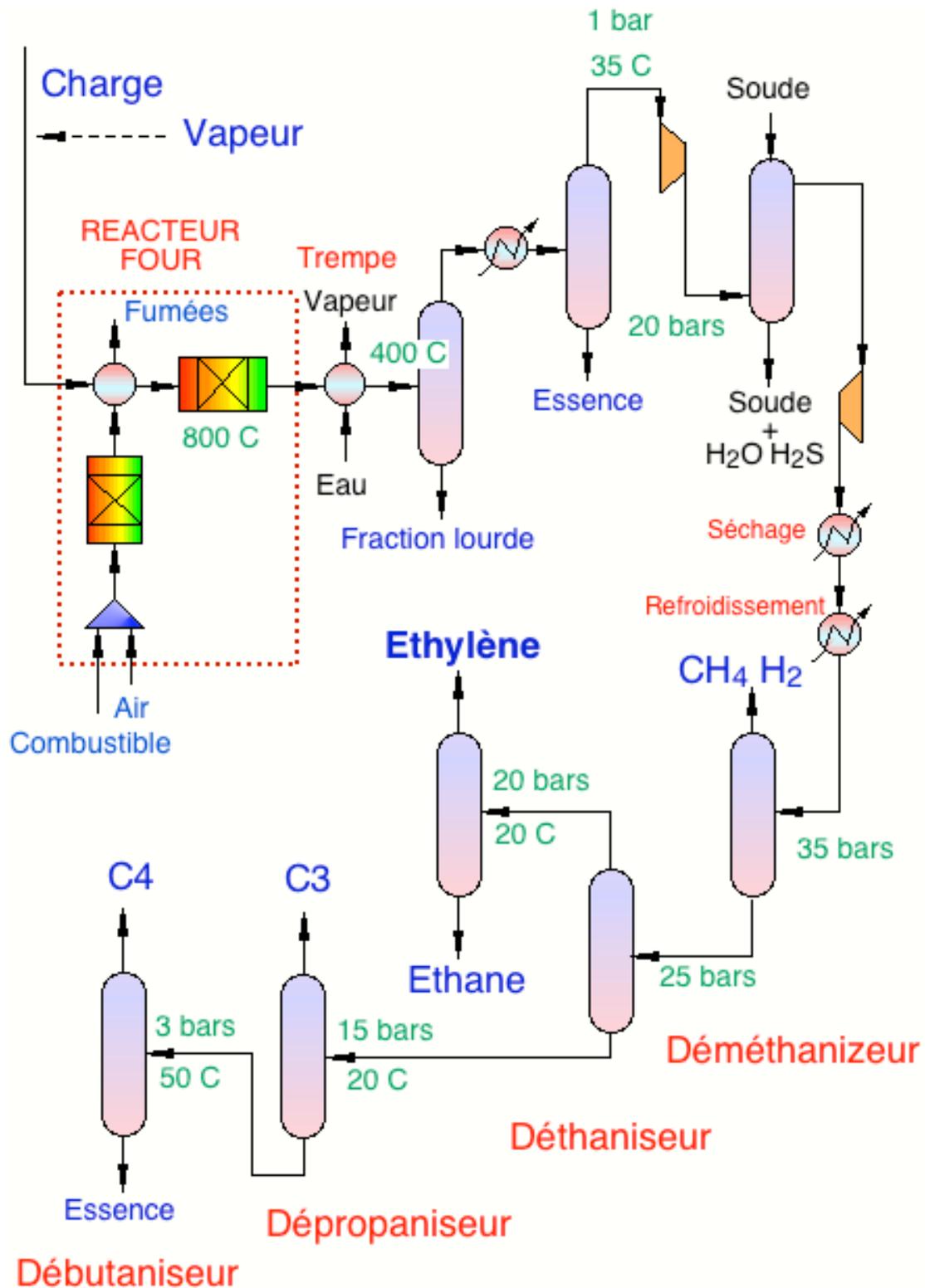
La température à l'entrée est généralement d'environ 500 C et à la sortie d'environ 850 C.

A la sortie du réacteur, il est obtenu un mélange d'hydrocarbures normalement assez légers dont il faudra extraire l'éthylène. Celui-ci doit être aussi pur que possible, c'est-à-dire au moins 99.9%. On tolère 0.1% de méthane mais on veut moins de 50 ppm de propylène. En fait, la plupart des procédés utilisant l'éthylène conduisent à des polymères dont les qualités décroissent si d'autres produits sont présents (il en est de même pour le propylène).

Les produits secondaires principaux sont l'acétylène (plus la température sera haute, plus la quantité d'acétylène va augmenter), le propylène, les butènes, le butadiène, de l'essence et quelques aromatiques comme le benzène, le toluène et les xylènes. Le propylène est le produit secondaire présent en plus grande quantité mais c'est aussi le plus valorisable. Les hydrocarbures C4 apparaîtront surtout si la charge est plus lourde, parmi ceux-ci le butadiène est le produit le plus valorisable.

La séparation des produits après le craquage à la vapeur va donc poser de gros problèmes d'énergie car ces produits ont des températures d'ébullition inférieures à la température ordinaire. Il faut alors travailler sous pression pour relever les températures d'ébullition, ce qui représente des frais d'énergie en compression.

La figure suivante montre un procédé type de craquage à la vapeur, on y retrouve les considérations développées ci-dessus.



Selon que ce procédé utilise des charges différentes (comme de l'éthane ou du propane, de l'essence lourde, etc.), il se peut que certaines unités de distillation ne soient plus nécessaires puisqu'il y aurait moins de produits secondaires. On peut aussi comprendre que ces unités pourraient être plus petites.

2.3.1. Description du procédé

La première étape du procédé type est le passage dans le réacteur four tubulaire où doit régner dans les tubes, une température de l'ordre de 800 C (si on dépasse 900 C, il va se former de l'acétylène, ce qui nécessitera une étape supplémentaire avant la séparation des C2).

Le four chauffe un long serpent (le réacteur tube d'un diamètre d'une dizaine de centimètres) parcouru par la charge à craquer qui est mélangée à de la vapeur d'eau présente pour l'effet de dilution. Comme on travaille à des températures assez élevées, les dilatations vont être importantes, il faut prévoir des tubes en acier INOX (contenant du chrome-nickel et d'autant plus que la température augmente). Très souvent, un procédé comporte deux, voire trois réacteurs, c'est plus cher en investissement au départ, mais la production ne s'arrête plus, puisque un réacteur peut fonctionner pendant que l'autre est en phase de décokage. Le troisième est prévu en réserve.

A la sortie du four, le gaz est "trempé" brusquement pour arrêter la réaction de craquage et surtout les réactions secondaires. La trempée est réalisée par de l'eau qui est vaporisée, soit par contact direct, soit dans un échangeur récupérateur pour faire de la vapeur. Ce mélange est alors séparé de ses fractions les plus lourdes par un simple dégazage naturel. Une grande partie de l'eau accompagne les fractions lourdes.

Il faut alors que le mélange passe dans une série de compresseurs (on comprime les gaz pour relever les températures d'ébullition des plus légers, tout en restant en dessous de la pression critique). Puisqu'il faut atteindre 35 bars cela nécessite plusieurs étages de compression. Entre chaque étage de compression, le mélange doit être refroidi pour éviter de trop remonter la température, ce qui réenclencherait ou accélérerait les réactions secondaires.

Ensuite, le mélange passe dans des tours de séchage pour enlever l'eau. Le mélange est aussi lavé à la soude pour éliminer des impuretés indésirables comme le H₂S, le CO₂ et déjà une partie de l'eau. On enlève les substances comme le H₂S et le CO₂ (il faut atteindre quelques ppm) car ce sont des substances à caractère acide, qui conduisent à des problèmes de corrosion. L'eau doit être aussi retirée (séchage) avant d'aborder les distillations à basse température (T < 0 C).

Après l'étape réactionnelle et le nettoyage, le procédé entre dans la phase de séparation qui est donc constituée de colonnes de distillation. La première colonne de distillation est le déméthaniseur, on recueille en tête principalement le méthane et l'hydrogène. Comme on l'a précisé, il se peut qu'une unité d'hydrogénation d'acétylène soit présente au cas où ce produit se formerait en quantité non négligeable. Les exigences tendent à devenir même de plus en plus sévères quant à la teneur en acétylène, de sorte que l'unité d'hydrogénation d'acétylène devient de

plus en plus nécessaire. Les colonnes suivantes vont permettre la séparation des divers constituants en passant respectivement par le dééthaniseur, le dépropaniseur et le débutaniseur.

Afin de réaliser adéquatement les séparations, il faut connaître certaines données physiques des substances pures, ce qui a été relevé de la littérature et rapporté au tableau suivant :

Substance	T _{eb} (C)	T _c (C)	P _c (bar)
H ₂	-253	-240	13
CH ₄	-162	-82	46
C ₂ H ₄	-104	10	51
C ₂ H ₆	-90	32	48
C ₂ H ₂	-84	40	62
C ₃ H ₆	-48	91	45
C ₃ H ₈	-42	97	42
C ₄ H ₁₀	0	152	38
C ₄ H ₆	-5	160	44
C ₄ H ₈	-7	144	40

Les températures d'ébullition situent le niveau de température à laquelle va travailler la colonne de distillation. On a précisé que le mélange a été préalablement comprimé pour relever les températures d'ébullition des substances les plus légères afin surtout de ne pas être obligé de descendre trop bas en température pour condenser. En effet, les colonnes de distillation comportent un condenseur en tête pour liquéfier le distillat, cette liquéfaction ne peut être accomplie que si la substance est en dessous de son point critique. Ce condenseur est nécessairement parcouru par un fluide de refroidissement, qui sera de l'éthylène liquide pour le déméthaniseur, du propylène liquide pour le dééthaniseur ainsi que la séparation des C₂ et de l'eau pour les autres (dépropaniseur et débutaniseur).

Après le dééthaniseur, il faudra séparer l'éthane de l'éthylène. Dans le processus de séparation, c'est une des étapes les plus difficiles car les températures d'ébullition normale sont déjà assez proches. La pression de fonctionnement est ramenée à 20 bars environ, en effet, on n'a quand même pas intérêt à travailler à trop haute pression dans toutes les colonnes car cela pose des problèmes non négligeables d'appareillage et de matériaux. De plus, quand le mélange est sous pression, il est plus proche des conditions critiques où les notions de liquide et de vapeur deviennent plus indistinctes.

Au point de vue des matériaux à utiliser pour les colonnes de distillation, il faudra prévoir des aciers au nickel jusqu'à -100 C, au-delà, l'acier INOX devient nécessaire pour des questions de fragilité à basse température.

2.3.2. Aspect énergétique

Une telle installation peut produire de 200 kilotonnes à 500 kilotonnes d'éthylène par an. Sur cette base, on présente un bilan d'énergie d'une installation de 250 kilotonnes d'éthylène par an (8 kg de gaz par seconde).

Dépenses

Chaleur latente d'évaporation	-320 MJ h ⁻¹
Chaleur de craquage et chaleur de préchauffage	-320 MJ h ⁻¹
Compression des gaz	-120 MJ h ⁻¹
Besoins en vapeur	-120 MJ h ⁻¹
Divers (pompes, distributeurs, etc.)	-40 MJ h ⁻¹
	<hr/>
Total	-920 MJ h ⁻¹

Récupérations

Chaleur des fumées du four	-400 MJ h ⁻¹
Chaleur de produits de craquage	-300 MJ h ⁻¹
	<hr/>
Total	-700 MJ h ⁻¹

Donc, il manque 220 MJ h⁻¹ pour être autonome en énergie.

Récupérations potentielles sur la production

H ₂	brûlé
CH ₄	brûlé
C ₂ H ₄	produit désiré
C ₂ H ₆	recyclé
C ₃ H ₆	produit valorisable
C ₃ H ₈	brûlé (ou recyclé)
C ₄ H ₈	produit à valoriser
C ₄ H ₁₀	brûlé
Essence à T _{eb} < 200 C	exploitable
Essence à T _{eb} > 200 C	brûlé

En brûlant, ce qui est possible de brûler, on doit arriver à récupérer une énergie de 800 MJ h⁻¹, ce qui fait qu'on est largement excédentaire en énergie et il sera donc possible de faire aussi de la vapeur. Cette production de vapeur pourra servir à faire fonctionner des turbines qui entraîneront des compresseurs. On peut aussi vendre cette vapeur. Il n'est donc nécessaire d'acheter du combustible qu'au début ou qu'au

démarrage de l'installation, car la charge va produire des substances qui assureront une récupération d'énergie.

2.3.3. Aspect économique

Un tel procédé est bien sûr construit pour produire de l'éthylène mais il peut se justifier d'autant mieux économiquement en valorisant les divers autres hydrocarbures auxquels il conduit inévitablement.

Cela est d'autant plus vrai que la charge est plus lourde (revoir ci avant, la charge qui donne le plus d'éthylène est l'éthane, puis le pourcentage diminue plus la charge est lourde, en partant du propane jusqu'à l'essence lourde).

Le propylène est le plus valorisable au point de vue du marché, on vient de montrer ci-dessus comment on peut utiliser les autres produits secondaires pour satisfaire les besoins énergétiques.

Le tableau suivant montre une répartition en pourcentage des investissements à faire pour les différentes parties du procédé en supposant diverses charges.

Sections	Charge	Ethane	Naphta	Gasoil
Réacteur four		30	35	40
Premier fractionnement		8	10	12
Compression, lavage, séchage		20	18	16
Déméthanisation		10	8	7
Séparation C2		10	7	7
Séparation C3		2	4	4
Réfrigération		20	18	14

Ce tableau montre l'importance du réacteur dans chaque cas mais il montre aussi l'importance des frais consentis pour la compression des gaz et la réfrigération.

Les colonnes à distiller à basse température sont aussi très coûteuses à cause de la nécessité de recourir à des matériaux de construction capables de supporter les basses températures, ajoutés à ceux nécessaires à une bonne isolation. La distillation serait encore plus chère si on ne comprimait pas suffisamment (en fait juste ce qu'il faut) les mélanges gazeux.

Terminons en précisant que les investissements relatifs seront aussi d'autant plus importants pour arriver à la même production, que la charge sera plus lourde et plus variée (il faut plus d'appareils). Dans un tel cas, la compensation doit venir de la valorisation des produits secondaires.

3. Le propylène et les autres alcènes

3.0. Quelques propriétés

Le propylène ou propène est le deuxième hydrocarbure léger de la classe des alcènes, il possède donc aussi une seule double liaison. C'est une substance à trois carbones également fort réactive.

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_3H_6 ou $CH_2=CH-CH_3$

Substance incolore et gazeuse à température ordinaire

Peu soluble dans l'eau (mieux que l'éthylène) mais soluble dans l'éther

Inflammable, anesthésique et asphyxiant mais peu irritant

MM = 42 kg kmol⁻¹

$\rho = 1.75 \text{ kg m}^{-3}$ à 20 C et 1 atm (un peu plus lourd que l'air)

$T_{eb} = -48 \text{ C}$

$\rho = 0.61 \text{ g cm}^{-3}$ à -48 C

$T_c = 91 \text{ C}$

$P_c = 45 \text{ bars}$

Le propylène est donc condensable à température ordinaire

$\Delta H_f^0 = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation de propylène est endothermique

Cette substance est aussi fort volatile (moins que l'éthylène) et elle nécessite certaines précautions pour le transport et le stockage (inflammable et les évaporations de propylène provoquent des brûlures). Cela se fait sous pression dans des grandes cuves en acier soudé. Un réseau de gazoduc (tend à) se développe(r) aussi pour distribuer le propylène.

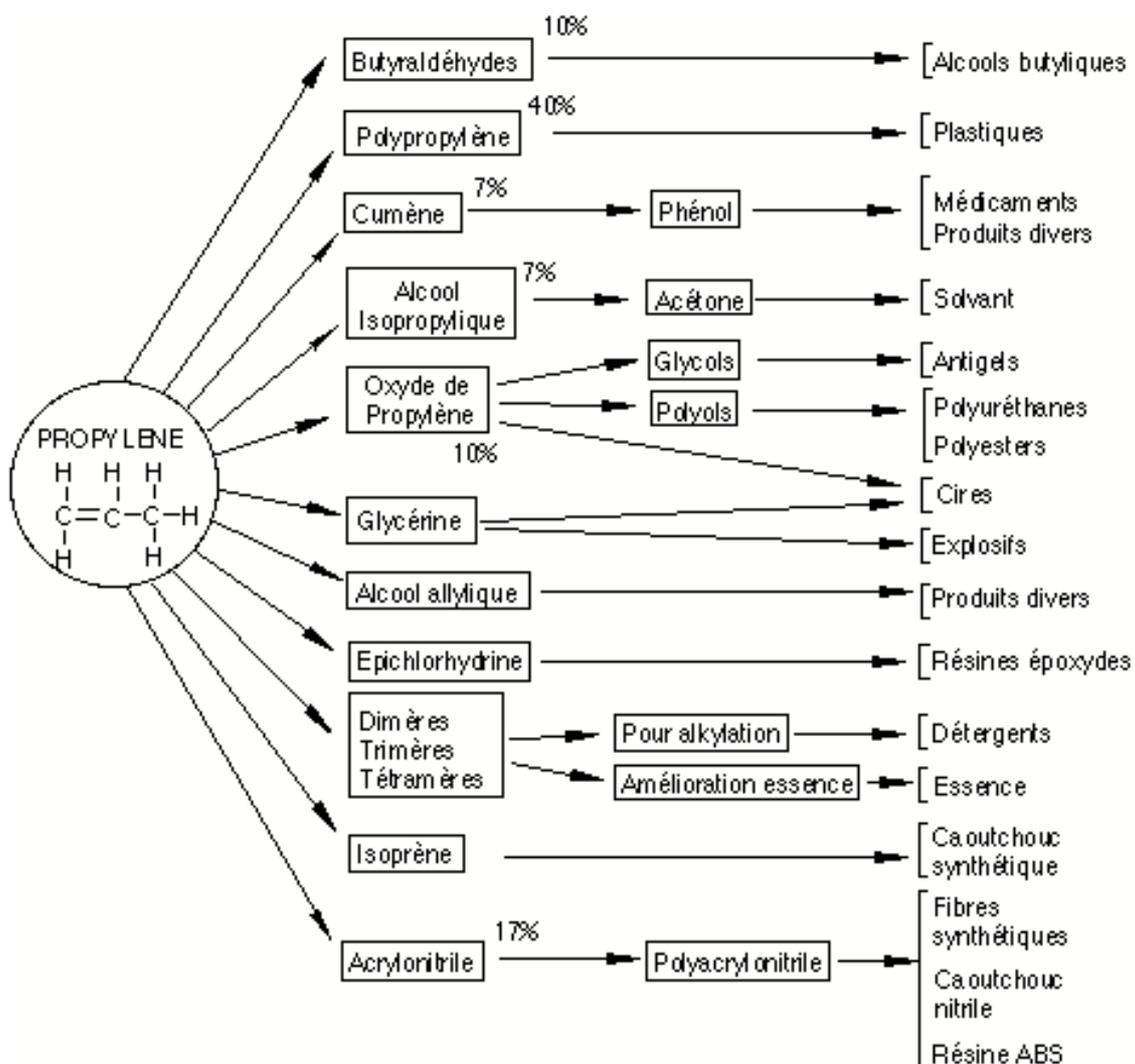
3.1. Importance économique et utilisation

Le propylène est devenu aussi une matière première de base importante de l'industrie chimique. En fait, il est devenu un produit de base important suite à la découverte de nouveaux débouchés comme les acrylonitriles et bien sûr les matériaux polymériques.

Il est maintenant considéré que le propylène est un sous-produit **obligatoire** de la production d'éthylène. En moyenne pour une tonne d'éthylène, on obtient en même temps environ une demi tonne de propylène. Ce produit a aussi été longtemps utilisé comme combustible soit domestique, soit pour les voitures (L.P.G.), avant qu'on ne lui découvre d'autres fameuses applications.

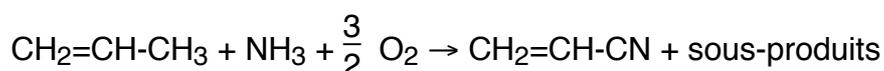
La production serait actuellement d'une cinquantaine de millions de tonnes et elle reste encore de toute façon moindre que celle de l'éthylène même si elle est en grand progrès. La production mondiale en 1987 était de 27 millions de tonnes et dans les années nonante, elle dépassait les 35 millions. La production est un peu plus importante aux Etats-Unis qu'en Europe, car aux Etats-Unis, on utilise une grosse partie de la production comme L.P.G. pour les voitures. La tendance est plutôt au développement de la production car les utilisations du propylène deviennent presque aussi variées que celles de l'éthylène.

Le schéma suivant montre les possibilités d'utilisation du propylène comme matière de base.



Dans cette figure, il faut notamment noter l'acrylonitrile qui est un produit moderne par excellence. Il est utilisé pour faire des fibres. Le procédé qui fabrique de l'acrylonitrile est basé sur une seule réaction ce qui est très rare. Celle-ci a été

découverte en laboratoire de recherche et a remplacé tous les procédés utilisant de l'acide cyanhydrique. Cette réaction est :



Les sous-produits sont composés d'acide cyanhydrique (HCN, très dangereux), d'acétonitrile (CH₃-CN), d'eau et de dioxyde carbonique, cependant plus de 80% des produits obtenus contiennent de l'acrylonitrile. En fait, grâce à un bon catalyseur, la réaction peut être très sélective. Ce genre d'opération est l'idéal de tous les producteurs.

Le propylène est actuellement encore beaucoup utilisé pour faire de l'essence de polymérisation. Les applications en tant que plastiques visent souvent à remplacer les métaux. C'est le cas des batteries de voitures (boîtiers et plaques internes), des ustensiles de cuisines, des jouets, etc.

En ce qui concerne les procédés, ils sont étroitement liés à la fabrication d'éthylène et la majeure partie du propylène provient des procédés qui mettent en oeuvre le craquage à la vapeur.

Comme on l'a vu précédemment, si on veut produire des quantités appréciables de **propylène**, il faut utiliser une charge plus lourde que l'éthane. Maintenant que le propylène a pris de l'importance, les procédés ont tendance à baser leur calcul économique sur la production combinée d'éthylène et de propylène en grande quantité.

Il n'y a donc pas lieu d'étudier un procédé fabriquant particulièrement du propylène puisque ce sont les mêmes que ceux qui fabriquent de l'éthylène.

A titre indicatif, le tableau suivant donne un aperçu des spécifications auxquelles doivent répondre l'éthylène et le propylène enfin séparés dans leur propre section de fractionnement.

	Ethylène	Propylène
Ethylène	99.9% poids	50 ppm
Propylène	50 ppm	99.9% poids
HC saturés	1000 ppm	1000 ppm
Acétylène	2 ppm	5 ppm
C4	-	20 ppm
Oxygène	1 ppm	2 ppm
Soufre	1 ppm	1 ppm
Hydrogène	1 ppm	2 ppm
Autres	10 ppm	10 ppm

Un tel tableau doit toujours accompagner un produit mis en vente sur le marché. C'est une analyse détaillée et nécessaire car la teneur et la nature des substances présentes dans le produit de base doivent être connues. Certaines d'entre elles, même à l'état de trace, pourraient perturber le processus de chimie fine qui utilise l'éthylène ou le propylène comme matière de base (c'est souvent le cas des polymérisations).

3.3. Les autres alcènes

On a eu l'occasion de voir que les procédés basés sur le craquage à la vapeur pour produire de l'éthylène et du propylène conduisent aussi à la formation d'autres produits secondaires comme les alcènes contenant quatre carbones.

On a vu aussi que la quantité de produits secondaires obtenus variait avec la nature de la charge craquée, ce que résume le tableau ci-dessous (les valeurs indiquées sont en pourcentage molaire).

Charge Produits	Ethane	Propane	Butane	Naphta	Gasoil
Hydrogène	9	2	1.5	1.5	1
Méthane	6	27	22	17	11
Ethylène	78	42	40	34	26
Propylène	3	17	17	16	16
Butadiène	2	3	3.5	4.5	4.5
Autres C4	0.5	1	7	4	5
Essence < 200	1.5	7	7	19	18.5
Essence > 200	-	1	2	4	18

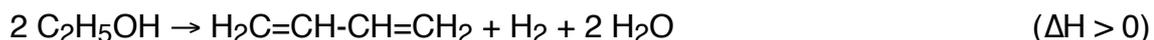
Parmi les alcènes à 4 carbones et du point de vue des utilisations chimiques, le **butadiène** est le plus important de ces produits. Son marché est cependant assez étroitement lié à celui de l'éthylène.

Comme la tendance est de concevoir des procédés de craquage à la vapeur de tonnage fort important, la récupération du butadiène s'avère tout à fait rentable. Il est obtenu par distillation des coupes C4 des produits craqués. C'est en tout cas le moyen principal de production utilisé en Europe et en moyenne, lorsqu'on produit une tonne d'éthylène, on produit environ 0.2 tonne de butadiène. Aux Etats-Unis par contre, le butadiène est plutôt produit par déshydrogénation du butane ou du butène car les unités de fabrication de l'éthylène ont tendance à utiliser de l'éthane. La production est supérieure à celle de l'Europe et elle dépasse les 5 MT par an.

Le principal débouché du butadiène est le caoutchouc synthétique et la majeure partie de la production est absorbée par l'industrie des caoutchoucs. Le caoutchouc synthétique le plus célèbre est certainement le Buna (abréviation de butadiène et Na pour sodium) ou caoutchouc froid (cold rubber). Ce dernier est obtenu par la

polymérisation du butadiène. Le butadiène intervient aussi dans la fabrication de la résine A.B.S.

Les caoutchoucs synthétiques (c'était le cas du Buna) connaissent toujours des périodes de gloire pendant la guerre où leur élaboration devient importante car il devient difficile de s'approvisionner en caoutchouc naturel. Pendant ces périodes, le butadiène est fabriqué à partir de l'éthanol mais ce procédé n'est vraiment compétitif que pendant la guerre. Le procédé (conçu par LEBEDEV) consiste à chauffer simplement l'éthanol sur un catalyseur selon la réaction :



La température de travail est d'environ 450 C.

A part le craquage à la vapeur que l'on a étudié pour l'éthylène et le propylène, un procédé tout aussi compétitif est la déshydrogénation du butène ou du butane (aux USA surtout). C'est une transformation qui se passe en présence de catalyseur (Cr-Fe pour le butène et Cr-Al pour le butane) à une température de 600 C et une faible pression (0.2 bar).

Un des grands avantages de la polymérisation du butadiène est d'être fort sélectif, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de fractionner les coupes C4 pour enlever complètement le butane et le butène, ces derniers ne gênent pas et n'interviennent pas dans la polymérisation.

3.4. Quelques caractéristiques du butadiène

Le butadiène est un hydrocarbure de la classe des alcènes. C'est une substance à quatre carbones qui possède deux doubles liaisons et de ce fait, ce produit se polymérise facilement.

Le butadiène est une molécule particulière car elle a la faculté de répartition de ses doublets électroniques comme la molécule de benzène, de sorte que les doubles liaisons ont une position relative dans la molécule.

Le butadiène est la molécule de base des chaînes caoutchoutiques et la présence des doubles liaisons initiales entraîne des macromolécules contenant encore une partie des doubles liaisons. Il existe donc des macromolécules de position trans (les doubles liaisons sont de part et d'autre des liaisons simples) ou de position cis (les doubles liaisons sont du même côté des liaisons simples).

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_4H_6 ou $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Substance incolore et gazeuse à température ordinaire

Peu soluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques

Inflammable, narcotique et irritant (pour les yeux et la peau)

MM = 54 kg kmol⁻¹

$\rho = 2.25 \text{ kg m}^{-3}$ à 20 C et 1 atm

T_{eb} = -4 C

$\rho = 0.65 \text{ g cm}^{-3}$ à -4 C

T_c = 160 C

P_c = 44 bars

Le butadiène est donc facilement condensable à température ordinaire

$\Delta H_f^0 = 110 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation de butadiène est endothermique

Le butadiène est non corrosif mais il est considéré comme un produit un peu plus toxique que les deux précédents alcènes. Il est transporté et stocké dans des citernes dans lesquelles on ajoute un inhibiteur (100 ppm) pour empêcher la polymérisation.

4. Les oxydations

4.1. Quelques mots sur les oxydants

Il existe plusieurs types d'oxydants^[14] pour oxyder les matières organiques. Parmi ceux-ci, on peut citer industriellement le chlore (Cl_2), le permanganate de potassium (KMnO_4), l'eau oxygénée (H_2O_2), l'acide nitrique (HNO_3) et l'oxygène (O_2). C'est incontestablement ce dernier qui s'est imposé comme réactif oxydant le plus utilisé.

Le chlore et le permanganate étaient employés jadis mais ils étaient et sont assez coûteux. Dans le cas du chlore, il amène de surcroît des résidus toxiques contenant fatalement du chlore qu'il faut donc absolument éliminer, si possible pas dans la nature. Pareillement, l'acide nitrique va amener des oxydes d'azote qu'il faudra aussi éliminer pour éviter la pollution. L'eau oxygénée est moins gênante et assez efficace sauf du côté du prix.

Par contre, l'oxygène sous forme pure ou présent dans de l'air enrichi ou non, a un prix de revient très faible (air) ou relativement bas (oxygène), si on ajoute en plus sa grande disponibilité, tout cela le rend alors fort attrayant. C'est donc pour ces raisons, l'oxydant le plus utilisé en chimie organique (sauf dans quelques cas spéciaux).

4.2. Utilisation de l'oxygène

Si on utilise de l'oxygène avec un hydrocarbure, un des résultats possibles est de fixer l'oxygène sur cet hydrocarbure sans pour autant aller jusqu'aux produits de combustion (CO , CO_2 et H_2O), c'est-à-dire sans le brûler.

Le gros problème, c'est qu'il y a de sacrés risques d'explosion quand un hydrocarbure est mis en présence d'oxygène. D'ailleurs il y a pour chaque hydrocarbure, des **limites d'inflammabilité** ou **d'explosibilité**.

Le tableau ci-dessous montre quelques valeurs des limites d'explosibilité pour les hydrocarbures les plus courants dans de l'air (les valeurs sont en pourcentage molaire ou volumique d'hydrocarbure) :

[14]

Un oxydant est une substance qui provoque une montée de l'étage d'oxydation d'un autre élément, c'est un accepteur d'électron, c'est une substance à caractère acide, c'est un amétal (un nonmétal).

Produit	Limites d'explosibilité		Température d'autoinflammation (C)
	Inférieure	Supérieure	
	(% vol)		
Hydrogène	4.1	74.2	5880
Méthane	5.3	13.9	538
Ethane	3.1	15.0	510
Ethylène	3.0	34.0	542
Acétylène	2.5	80.0	335
Propane	2.4	9.5	466
Propylène	2.0	11.1	497
Butane	1.6	8.5	430
Pentane	1.4	8.0	309
Essence	1.3	6.0	255

S'il y a 100% d'hydrocarbure (ou 0%), l'explosion n'est évidemment (heureusement) pas possible. Si un mélange est en proportion telle qu'il se trouve dans l'intervalle d'explosibilité alors il est susceptible d'exploser si une source d'initiation enclenche la réaction. Une étincelle, une flamme sont des sources d'initiation, toujours nécessaires pour entraîner le mécanisme d'explosion-inflammation. Les frottements sur les parois des conduites parcourues par de l'essence peuvent amener des charges électrostatiques et donc une possibilité d'étincelles, c'est pourquoi toutes les masses métalliques doivent être mises à la terre (par exemple, une citerne à mazout doit être mise à la terre).

La température d'autoinflammation est la température à laquelle la combustion se fait à cause de l'effet de chaleur mais sans le processus d'initiation. Elle est en général assez élevée mais elle diminue avec le nombre de carbones de l'hydrocarbure.

Les limites d'explosibilité dépendent :

- de la température, l'intervalle d'explosibilité s'étend quand la température augmente,
- de la pression, l'intervalle d'explosibilité s'étend quand la pression augmente,
- de la composition du mélange, c'est-à-dire de la présence d'autres substances qui peuvent éventuellement favoriser l'explosion (les alcènes sont plus dangereux que les alcanes), ou la défavoriser (CO₂, vapeur d'eau, autres inertes comme N₂),
- de la nature et des dimensions des appareils, dans les tubes la réaction d'explosion est rendue plus difficile comme la propagation de la flamme.

Dans l'industrie, on s'efforcera de travailler en dehors des limites d'explosibilité mais pour des raisons de rendement, il se peut que l'on travaille près des limites. La présence de systèmes de sécurité est bien sûr indispensable pour éviter les

accidents dans le cas où on pénétrerait, malgré les précautions ou volontairement, dans la zone d'explosibilité.

4.3. Air ou oxygène

L'oxydant que l'on va utiliser le plus dans les procédés industriels, est donc l'oxygène, qui va provenir de l'air ou qui va être utilisé pur (> 99.5%). Chacune des possibilités a des avantages et des inconvénients :

- L'oxygène pur a l'avantage de ne pas être contaminé (ou pollué) comme l'air peut l'être, aussi il s'avère intéressant dans les procédés où l'on utilise un catalyseur (comme l'oxydation de l'éthylène).
- L'air a l'avantage d'être facilement disponible et en grande quantité, de plus son prix est finalement faible par rapport à l'oxygène pur qu'il faut obtenir par un procédé de purification (comme la distillation de l'air, c'est encore le moyen le plus utilisé, pour avoir de l'oxygène assez pur). Le prix de l'oxygène peut être réduit par la taille du procédé en question et par le fait que l'on essaye de regrouper plusieurs industries consommatrices d'oxygène, ce qui permet aux industries cryogéniques qui font de l'oxygène pur, d'augmenter leur capacité donc de diminuer le prix de revient.
- L'utilisation de l'oxygène va permettre de réduire le volume de l'appareillage, ainsi que les frais de compression (surtout si l'oxygène est livré comprimé). L'absence de l'azote va aussi permettre d'accroître le rendement thermique du procédé (potentiel thermique plus élevé des produits de réaction, car quand l'azote est présent, il absorbe une partie des calories).
- Du point de vue de la sécurité et du contrôle, la présence d'azote (inerte) permet de manipuler plus facilement des mélanges d'air et d'hydrocarbures, plutôt que d'oxygène et d'hydrocarbures, l'azote permet aussi un contrôle plus aisé de la température.
- L'emploi d'oxygène seul permet d'améliorer le rendement des réactions pour des raisons de cinétique (milieu plus riche en réactifs et moins d'impuretés).
- Dans le cas de procédé où le mélange gazeux est utilisé comme gaz porteur (cas de la fluidisation), la présence d'azote peut s'avérer nécessaire.

Le choix entre l'oxygène et l'air n'est ni catégorique, ni évident, puisqu'il dépend de plusieurs facteurs. C'est le procédé et ses propres spécificités qui vont permettre de décider lequel des deux réactifs sera finalement le plus intéressant. Cela dépend notamment de l'autre matière première, c'est-à-dire de son type et de son degré de pureté.

4.4. Types de réactions d'oxydation

Les renseignements que nous apporte la thermodynamique ne sont guère décisifs dans la mesure où les réactions d'oxydation sont fortement exothermiques (ΔH très négatif) et tout à fait spontanées (ΔG aussi très négatif). Il faut s'attendre à ce que ces réactions soient rapides, voire explosives.

Tout cela ne permet pas de tirer de conclusions déterminantes au point de vue des conditions opératoires. L'information intéressante se situera au niveau des valeurs des chaleurs de réaction afin de faire l'étude énergétique en vue de récupération d'énergie. Ajoutons que ce type de réaction se fait en général avec augmentation du nombre de moles.

Par conséquent, c'est surtout la mise au point de catalyseurs sélectifs qui vont permettre d'obtenir des bons rendements pour les réactions d'oxydation qui s'accompagnent généralement de beaucoup de réactions secondaires plus exothermiques et conduisant à des produits complètement inintéressants. L'efficacité du catalyseur sera aussi un moyen pour faciliter le contrôle thermique du réacteur.

Les procédés les plus importants en oxydation se divisent en trois groupes :

- **groupe I**, les oxydations en phase gazeuse, qui sont des procédés de catalyse hétérogène (catalyseur solide et réactifs gazeux). Comme exemples industriels, on peut citer l'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène, l'oxydation du méthanol en formol.
- **Groupe II**, les autooxydations en phase liquide, qui sont des réactions autocatalytiques de type radicalaire^[15]. Par exemple, on peut citer l'oxydation du cyclohexane (dont les produits d'oxydation servent à la synthèse des Nylons), l'oxydation du cumène (pour produire du phénol et de l'acétone), etc.
- **Groupe III**, les oxydations en phase liquide non radicalaire qui se déroulent aussi à l'aide de catalyseurs (en général des sels). Par exemple, on peut citer l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde, l'oxydation du toluène en phénol, etc.

[15]

Les réactions radicalaires sont basées sur l'existence de radicaux libres (molécule ayant un électron libre), qui sont des groupes très réactifs. Tous les mécanismes radicalaires comportent des phases d'initiation, de propagation et de terminaison. Le craquage et la combustion obéissent à ce type de mécanisme mais en phase gazeuse. En phase liquide, la vitesse du mécanisme est plus faible que celle dans une phase gazeuse et la température est naturellement plus basse (environ 70 à 170 C).

4.5. L'oxyde d'éthylène

L'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène ou C_2H_4O illustre un cas d'oxydation du premier groupe.

4.5.0. Quelques propriétés

L'oxyde d'éthylène ou oxirane est un éther cyclique. Il ne possède pas de double liaison mais c'est une substance très réactive à cause de l'élément oxygène simplement relié dans un cycle court.

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_2H_4O

Substance incolore et liquide à température ordinaire, très volatile

Complètement soluble dans l'eau et dans l'alcool

Substance inflammable et très réactive, surtout les vapeurs (explosives)

Odeur faible et agréable mais relativement toxique (cancérigène)

MM = 44 kg kmol⁻¹

T_{eb} = 10 C

$\rho = 0.89 \text{ g cm}^{-3}$ à T_{eb}

T_c = 192 C

P_c = 72 bars

L'oxyde d'éthylène est condensable à température ordinaire

$\Delta H_f^0 = -53 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation d'oxyde d'éthylène est exothermique

Ces quelques propriétés physiques courantes peuvent être utiles pour l'étude du ou des procédés de fabrication. Par exemple, ces propriétés montrent qu'il vaudra mieux utiliser du matériel non déflagrant comme les moteurs à vapeur plutôt que des moteurs électriques car les vapeurs d'oxyde d'éthylène sont explosives. Ces propriétés montrent aussi qu'il faut être prudent dans la manipulation de cette substance car elle est toxique, notamment pour les yeux.

Le stockage de l'oxyde d'éthylène se fera sous forme liquide plus résistante aux chocs dans des cuves en acier inox et atmosphère inerte (N₂, CO₂, CH₄). Le plastique ne peut être utilisé car il est attaqué. Les augmentations de température doivent être évitées car la réactivité de l'oxyde d'éthylène augmente vite avec la température, le risque de dégradation par explosion devient vite plus grand.

4.5.1. Importance économique

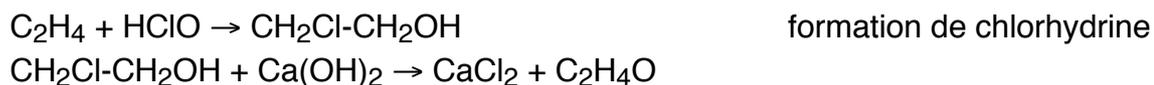
L'oxyde d'éthylène est actuellement produit à raison d'environ plus d'une dizaine de millions de tonnes par an réparti entre les Etats-Unis (le principal) et les pays Européens (9 MT en 1991). La majeure partie de la production est assurée par oxydation directe de l'éthylène.

Les principaux débouchés de l'oxyde d'éthylène sont :

- Les polymères, ceux qui sont directement obtenus de l'oxyde d'éthylène sont des polymères gras et pâteux, du genre cire.
Dans le domaine des polymères, un débouché important se trouve dans les polyesters, ceux-ci sont utilisés pour fabriquer des bouteilles de plastique pour boissons gazeuses, ou encore pour fabriquer des films pour bandes magnétiques, ou des films d'isolant pour condensateur, etc. Ces dernières possibilités montrent l'utilisation dans un type d'industrie à forte valeur ajoutée.
- Une utilisation importante, plus de 60% de la production, est celle pour la fabrication des glycols (ajout d'eau et travail sous pression). Ces derniers sont utilisés notamment comme antigels (consommation importante, cela peut atteindre 30% de l'oxyde d'éthylène mais 6 mois par an) ou comme solvants. En fait, les utilisations des glycols (éthers glycols ou éthylène glycols) sont nombreuses et variées. Ils interviennent encore dans la fabrication des résines, des plastifiants, des cosmétiques, des adhésifs, des lubrifiants, etc.
- La fabrication des éthanolamines (on ajoute NH_3 et l'on obtient la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la triéthanolamine). La mono est utilisée comme inhibiteur de corrosion ou comme absorbeur de gaz. La di est utilisée dans l'industrie des détergents et des textiles. La tri (base forte) est utilisée pour la fabrication des cosmétiques, savons et shampooings.

4.5.1. Procédé de fabrication

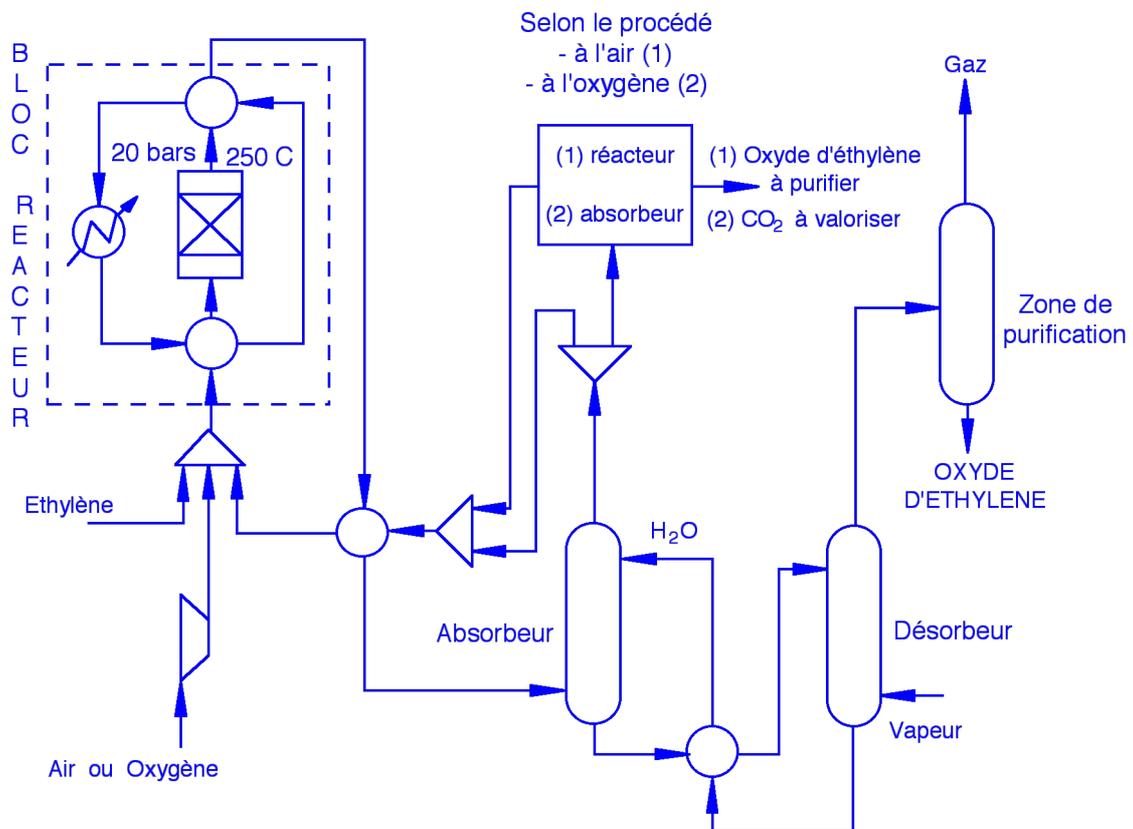
Un des premiers procédés utilisait la réaction d'éthylène avec l'acide hypochloreux, puis l'action de la chaux fournissait l'oxyde d'éthylène. Ce schéma réactionnel est :



Ce procédé est de moins en moins utilisé car il exige la consommation d'une mole de chlore (cher et toxique) et il fournit le CaCl_2 comme produit secondaire qui n'a pas des débouchés suffisamment intéressants. Ce procédé est resté longtemps le seul car on pensait qu'il n'était pas possible d'oxyder directement de l'éthylène par de l'oxygène.

Le procédé qui s'est maintenant imposé est celui de l'oxydation de l'éthylène par l'air ou par l'oxygène. Toutefois, un procédé moderne et prometteur sera peut-être celui de l'oxydation par l'eau oxygénée à la température de 100 C. L'utilisation de l'eau oxygénée conduit notamment à de l'eau comme résidu qui est donc sans nuisance pour l'environnement.

Les deux méthodes d'oxydation actuellement utilisées sont plus ou moins compétitives. L'oxygène est plus cher à l'utilisation mais la purge de l'azote entraîne une perte d'éthylène. Le schéma général simplifié du procédé est représenté à la figure suivante.

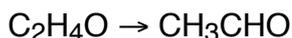


Les réactions d'oxydation se déroulent en phase gazeuse. La réaction d'oxydation intéressante est :



Les réactions secondaires sont :





$$\Delta H_R \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

D'où l'importance d'un bon catalyseur assurant la première réaction plutôt que les autres, car compte tenu de leur forte exothermicité, toutes les réactions d'oxydation sont complètes. La réaction d'isomérisation est ennuyeuse car le produit formé (CH_3CHO) est rapidement et complètement brûlé (donc transformé en CO_2 et H_2O).

La conversion maximale que l'on peut espérer pour ce système réactionnel est de 40% à une température de 280 C à 300 C (constatations dues à la thermodynamique).

Cependant, la température ne devra pas être trop élevée car la réaction principale a de moins en moins d'effet lorsque la température augmente. Ce qui veut dire que les autres réactions prennent le pas (il faudrait des températures encore plus élevées pour les inhiber). En d'autres termes plus scientifiques, la sélectivité diminue avec la température et l'éthylène sert de moins en moins à produire de l'oxyde d'éthylène. On observe inévitablement que lorsque la température augmente, la quantité de chaleur libérée par les réactions augmente, puisque la combustion prend le dessus. A 200 C la sélectivité est de 70%, à 280 C, elle est de 30% et à cette dernière température, la quantité de chaleur libérée est multipliée par 1.5. Le catalyseur solide (Ag) est donc essentiel pour assurer la meilleure efficacité possible de la réaction principale (c'est-à-dire assurer une bonne sélectivité) et son choix va influencer celui de la température (le catalyseur ne doit pas fondre).

La réaction principale s'accompagne d'une diminution du nombre de moles, ce qui implique de travailler à pression élevée. Par contre, les nombres de moles des réactions secondaires ne varient quasi pas. En fait, l'expérience montre que la pression n'a pas beaucoup d'influence ici. On peut alors travailler sous moyenne pression car cela permet de concevoir des appareils plus petits, de favoriser les échanges thermiques et la cinétique.

C'est donc un procédé de catalyse hétérogène en phase gazeuse, se déroulant à température assez faible (environ 230 C) et à pression moyenne (10 à 30 bars). Le choix de la température, pour avoir une sélectivité suffisante et une conversion la plus grande possible, fait que la conversion obtenue est relativement faible (30%).

Techniquement, pour le réacteur (entouré en pointillés dans le schéma ci avant), il faudra un contrôle très soigné de la température pour éviter que les réactions ne s'emballent (très fort dégagement de chaleur par les réactions secondaires et danger d'explosion). Dans ce sens, même le support du catalyseur devra être un bon conducteur de la chaleur pour l'évacuer assez vite.

Dans le schéma général ci avant, les réactifs sont introduits de manière à avoir un excès d'air ou d'oxygène (pour être en dehors des limites d'explosibilité).

Le réacteur est à faisceaux de tubes remplis de catalyseur. La température dans le réacteur est contrôlée soigneusement et partout (entrée, milieu, sortie) par un circuit de vapeur. A la sortie du réacteur, on obtient de l'oxyde d'éthylène mais aussi de l'éthylène, du CO₂, de l'eau et des impuretés (comme l'azote si on utilise de l'air, comme l'argon même si on utilise de l'oxygène).

Après la zone réacteur, le mélange entre dans une tour d'absorption, pour séparer le produit des gaz. On utilise de l'eau pour absorber l'oxyde d'éthylène car il est complètement soluble dans l'eau. Physiquement, l'absorption est favorisée par des températures basses et des pressions élevées.

Le mélange gazeux doit être recyclé car il contient encore beaucoup d'éthylène puisque la conversion est faible. Si le procédé utilise de l'air, il faudra purger le gaz pour éviter de trop réinjecter d'azote dans la boucle de recyclage. Certains procédés utilisent un deuxième réacteur pour convertir l'éthylène présent dans la purge. Les procédés à l'oxygène ne nécessitent pas de purge et encore moins de deuxième réacteur, on recycle tout après avoir débarrassé le gaz d'une partie du CO₂. Le recyclage permet d'obtenir un rendement global de 65%.

Le mélange d'oxyde d'éthylène absorbé entre dans une tour de désorption alimentée par de la vapeur (conditions opératoires inverses à l'absorption). Ceci doit permettre de récupérer l'oxyde d'éthylène qui est alors envoyé à la purification (dans le schéma, une colonne peut en symboliser plusieurs).

Le schéma général commenté était valable pour deux types de procédé, utilisant soit de l'air soit de l'oxygène. Ces deux procédés sont compétitifs. L'utilisation de l'oxygène est pénalisée par le prix de celui-ci, mais le procédé est plus économique en appareils (taille et quantité). Le CO₂ obtenu peut être valorisé et le catalyseur a une durée de vie plus grande. L'utilisation de l'air comme réactif sera handicapée par une augmentation de l'appareillage nécessaire notamment pour les frais de compression. Cependant, on disposera d'une plus grande quantité de gaz chauds, ce qui permet une plus grande récupération d'énergie (notamment via les gaz de purge qui contiennent des substances que l'on peut brûler).

Au point de vue matériaux, toutes les substances qui prennent part au procédé ne sont guère corrosives, ce qui fait que l'acier ordinaire convient presque partout. L'acier inoxydable ne se justifiera que pour atteindre des produits d'une très grande pureté.

Les installations de production comme celle présentée ci-dessus, atteignent des capacités de 150 à 200 kilotonnes d'oxyde d'éthylène par an.

4.6. Le phénol

L'oxydation du cumène pour obtenir du phénol (C_6H_5OH) ainsi que de l'acétone (produit secondaire), illustre un cas d'oxydation du deuxième groupe.

4.6.0. Quelques propriétés

Le phénol est un alcool aromatique, il possède donc un noyau benzénique que l'on sait fort stable. Le phénol se comporte comme un acide faible mais moins faible que les alcools. C'est également un constituant du goudron de charbon.

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_6H_5OH

Substance blanc-violet et solide à température ordinaire

Pas très soluble dans l'eau mais complètement dans l'alcool

Odeur forte (aromatique)

Toxique au toucher (brûle la peau), considéré comme poison

MM = $94.1 \text{ kg kmol}^{-1}$

$\rho = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$ à T_{eb} (à peu près comme l'eau)

$T_{eb} = 181.4 \text{ C}$

$T_f = 41 \text{ C}$

$\rho_{sol} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$

$T_c = 420 \text{ C}$

$P_c = 60 \text{ bars}$

Le phénol est condensable à température ordinaire

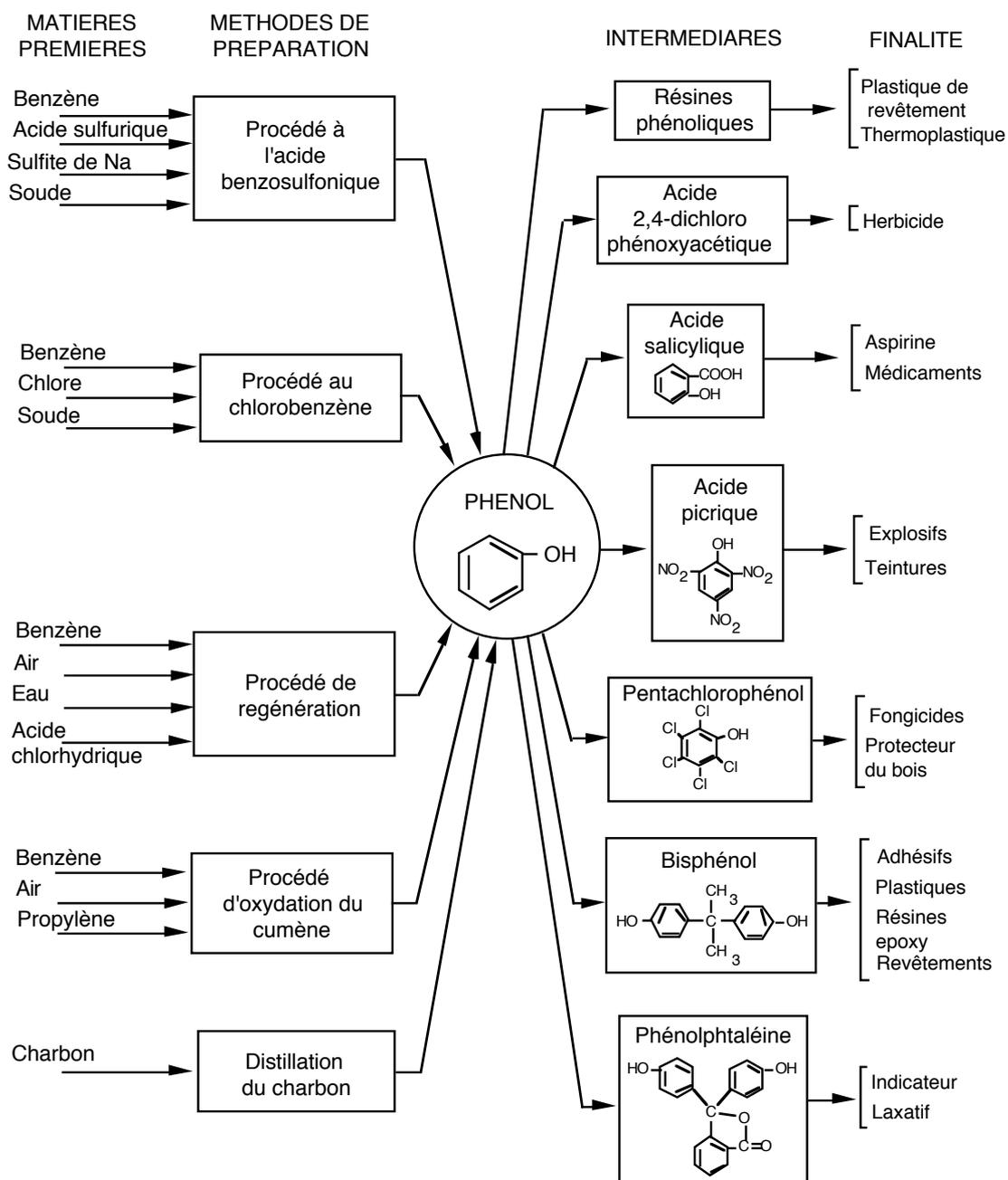
$\Delta H_f^0 = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation de phénol gazeux (état très hypothétique) est exothermique

Le phénol est solide à température ordinaire, c'est donc comme solide qu'il sera finalisé, stocké et transporté dans des grands bidons en Al ou en Ni (il se dénature au contact du fer). Il est essentiel de manipuler le phénol avec des protections (gants, lunettes, etc.). La forme solide entraîne aussi que la distillation soit conduite à une température suffisante ($> 50 \text{ C}$).

4.6.1. Importance économique et utilisation

Parmi les intermédiaires lourds (6 C) de la chimie industrielle organique, le phénol est un des plus importants avec le benzène. Pour s'en convaincre, la figure suivante illustre les quelques nombreux débouchés spécifiques ainsi que les moyens de produire le phénol.



C'est un produit assez cher, de l'ordre de grandeur de 800 \$ la tonne et il a été produit à raison d'environ 5 millions de tonnes en 1992 et son utilisation est à la hausse. Presque 50% du phénol est utilisé à la fabrication des résines plastiques (supports) et des matières de recouvrement (films) car la présence de noyaux benzéniques dans les polymères les rend plus stables et plus résistants. Le reste de la production se répartit parmi les autres possibilités indiquées à la figure précédente.

Quand on parle du phénol, on doit en effet nécessairement aborder le **benzène** qui est l'intermédiaire lourd de base le plus important. Le benzène n'est pas vraiment

synthétisé, il vient directement du pétrole dans les produits de distillation ou de craquage ou encore du charbon par distillation-pyrolyse.

A l'origine, le moyen le plus simple d'obtenir des aromatiques simples comme le benzène et aussi le phénol, était la distillation-pyrolyse du charbon pour l'obtention du coke^[16]. Le résidu goudronneux de cette distillation contient toutes les sortes d'aromatiques dont le phénol et le benzène, qu'il suffit de récupérer par un procédé de séparation. Ce type de procédé n'est pas suffisamment compétitif et c'est le procédé basé sur le cumène qui est actuellement une des voies les plus économiques pour produire du phénol. Cette possibilité s'est surtout imposée compte tenu du développement de l'utilisation du pétrole qui permet une obtention plus facile du benzène.

Le benzène est largement utilisé dans les procédés de chimie industrielle organique car ses possibilités réactionnelles sont nombreuses. On peut citer en vrac :

- l'alkylation par l'éthylène pour obtenir du styrène ou par le propylène pour obtenir du cumène,
- la nitration du benzène pour obtenir des colorants et des explosifs (trinitrotoluène),
- la chloration pour obtenir des insecticides (D.D.T.^[17]),
- l'hydrogénation pour obtenir du cyclohexane (intermédiaire pour les fibres de Nylon),
- etc.

4.6.2. Procédé de fabrication

Parmi les cinq possibilités qui ont été présentées à la figure précédente, la plus utilisée actuellement, c'est-à-dire l'oxydation du cumène, est décrite par la suite. Les autres procédés sont soit dépassés (cas du procédé au charbon, difficile et production insuffisante), soit cher car ils utilisent des réactifs chers comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou encore le chlore ou la soude.

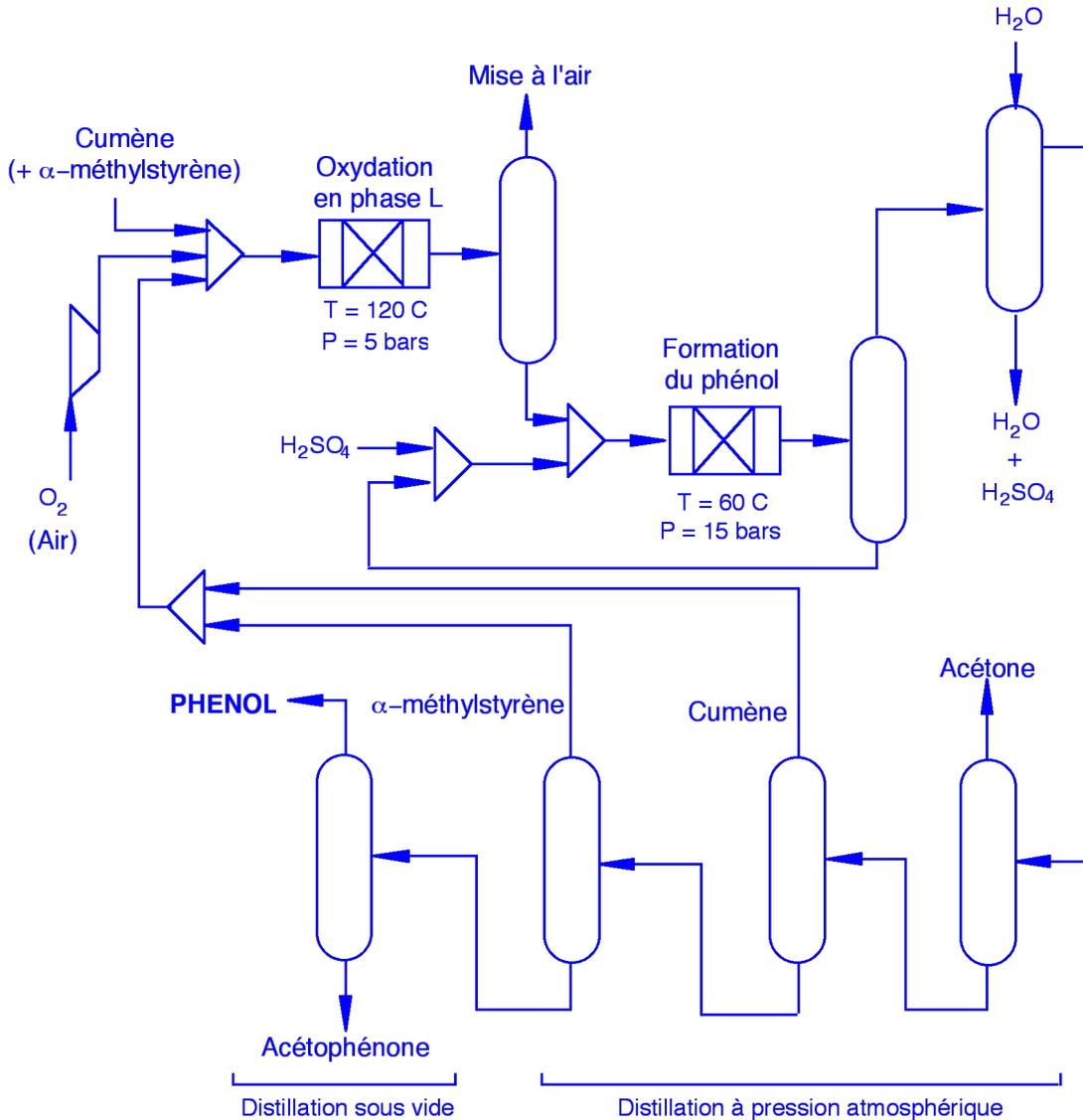
Le schéma général simplifié de l'oxydation du cumène, est donné par la figure suivante. Ce genre de procédé peut produire 200 kilotonnes de phénol par an, soit environ 600 tonnes par jour.

[16]

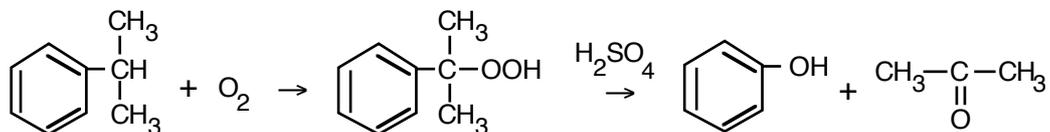
La distillation du charbon pour obtenir du coke est un procédé qui porte la matière à une haute température (de 500 à 1200 C) et à l'abri de l'air. Les produits obtenus sont constitués de gaz (CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, H₂S, etc.), de goudrons (constitués des aromatiques où se trouvent, entre autres, le benzène et le phénol) et de coke. Le procédé peut aussi s'appliquer au bois pour obtenir des résultats assez proches.

[17]

Dichloro-Diphényl-Trichloréthane

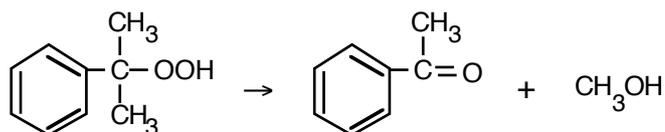


On peut voir deux réacteurs dans ce procédé. En effet, les réactions se déroulent en deux étapes distinguées qui sont :



Le premier réacteur réalise l'oxydation en phase liquide du cumène en hydroperoxyde de cumyle et le second réacteur conduit à la scission de cet hydroperoxyde avec de l'acide sulfurique comme catalyseur.

Les réactions secondaires conduisent principalement à former de l'acétophénone (le plus), du méthanol et d'autres produits moins importants mais heureusement en faibles quantités. La principale réaction secondaire est :



En fait, il est très difficile d'oxyder directement du benzène car c'est une molécule assez stable de sorte qu'on utilise plutôt un aromatique avec un radical alkyl. Dans ce cas-ci, le cumène est utilisé comme matière première. Il est fabriqué à partir de benzène et de propylène, tous deux étant des produits intermédiaires de base issus du pétrole.

Par souci d'être complet, précisons que le procédé de fabrication du cumène se déroule en deux étapes. La première consiste à former l' α -méthylstyrène à partir du benzène et du propylène. A la deuxième étape, l' α -méthylstyrène est hydrogéné par de l'hydrogène pour être converti en cumène. C'est aussi pourquoi l' α -méthylstyrène accompagne le cumène un peu comme une impureté.

Donc, le procédé du phénol dont on parle, comporte parfois un réacteur supplémentaire pour hydrogéner l' α -méthylstyrène qui accompagne le cumène.

La première réaction (l'oxydation du cumène) est exothermique ($\Delta H = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$) et s'accompagne d'une diminution du nombre de moles. Elle sera favorisée par des basses températures (entre 70 et 170 C) et des hautes pressions (entre 5 et 10 bars). Ce type de réaction (radicalaire) est initié industriellement par l'effet de température sur un peu d'hydroperoxyde introduit au début. Ceci permet de former des radicaux libres qui enclenchent la réaction qui, par la suite, s'autocatalyse. La présence de métaux (cuivre, argent) catalyse aussi la réaction d'oxydation et d'initiation. Ces conditions font que la sélectivité est de 90%.

La conversion en hydroperoxyde est d'environ 30% à 100 C. Le contrôle de la température est essentiel. Il faut au moins cette température pour avoir une vitesse et une conversion suffisantes mais il ne faut pas qu'elle soit plus élevée afin de ne pas détruire l'hydroperoxyde, moins stable à température plus élevée. Une faible conversion entraîne donc nécessairement un recyclage des réactifs.

Les réacteurs utilisés sont de deux types. Soit une colonne à bulles, le gaz est dispersé sous forme de bulles dans le liquide, c'est un réacteur genre piston. Soit un ensemble de réacteurs cuve en série pour le liquide, en parallèle pour le gaz.

La formation d'hydroperoxyde se fait généralement en présence d'eau qui agit comme solvant. Il permet de dissoudre les catalyseurs métalliques et de mieux contrôler la température. Les procédés fonctionnent soit avec beaucoup d'eau (oxydation en émulsion), soit avec un peu d'eau (oxydation en phase "homogène"), cela dépend du réacteur. Ces procédés semblent équivalents. Les réactions restent les mêmes dans les deux cas. L'influence de la pression sera plus forte dans le cas de l'émulsion car l'air (ou l'oxygène) devra diffuser jusqu'aux gouttelettes de cumène pour réagir et comme une pression élevée favorise la diffusion du gaz, on travaille

sous pression. Le contrôle thermique sera plus aisé dans le cas d'un grand excès d'eau.

La scission de l'hydroperoxyde est très exothermique ($\Delta H = -300 \text{ kJ mol}^{-1}$) ce qui implique un contrôle thermique plus efficace surtout que la température est d'environ 60 C. On utilise l'acide sulfurique (ou un autre solvant) pour assurer un milieu acide car c'est dans un tel milieu que la réaction de scission s'accomplit. La réaction est quasi complète.

La dernière partie du procédé conduit à séparer les divers produits obtenus. Cela se fait par distillation et en vue de cette distillation sélective, il faut prendre connaissance des températures d'ébullition suivantes :

Substance	T _{eb} (C)
Acétone	56
Cumène	152
α -méthylstyrène	165
Phénol	182
Acétophénone	202

L'acétone est donc séparé en premier lieu, il constitue en fait un sous-produit important et valorisable de ce procédé. Cependant, c'est aussi un inconvénient car les productions d'acétone et de phénol sont de ce fait liées et le marché des deux produits n'est pas nécessairement le même (d'autant plus qu'il y a des procédés plus simples et moins coûteux pour obtenir de l'acétone, il existe par exemple des procédés travaillant directement à partir du propylène).

Les deux colonnes suivantes permettent de séparer et de récupérer le cumène et l' α -méthylstyrène. Tous deux sont recyclés s'il y a le réacteur supplémentaire d'hydrogénation. Précisons que l' α -méthylstyrène réapparaît suite aux réactions secondaires notamment dans le réacteur de scission de l'hydroperoxyde. Le cumène est de toute façon recyclé.

Les premières distillations se font à pression atmosphérique tandis que la dernière doit être conduite sous faible pression (voire sous vide mais c'est plus difficile et plus cher), car le phénol ne supporte pas les températures trop élevées. Le phénol qui sort de la dernière colonne est encore purifié par un procédé de cristallisation (sa forme normale est solide).

Comme souvent, la conduite des réacteurs et les distillations sont les postes les plus importants dans les investissements quoique les températures ne soient pas très élevées et que les distillations sont atmosphériques. Le poste qui risque d'être le plus cher, est la distillation sous vide. La compression de l'oxygène (ou l'air) n'est pas ici excessive (< 10 bars) et ne constitue pas un poste d'importance dans les coûts. Ici, la batterie de distillation atteint 50% des investissements.

4.7. Procédés divers

Dans cette rubrique (donnée pour mémoire), se trouvent sans description détaillée, d'autres possibilités de procédés industriels basés sur les réactions d'oxydation. Ces possibilités sont citées pour tenter d'être complet et afin d'inciter à l'exploration de ces éventualités. Leur description et leur compréhension ne peuvent se faire qu'en consultant la littérature appropriée (voir bibliographie). Ces procédés peuvent être discutés ou développés à la demande ou encore faire l'objet d'un travail.

Lorsqu'on étudie un procédé quelconque, il faut approcher et développer quelques rubriques clés, comme :

- les principales propriétés du produit désiré,
- l'utilisation du produit et son marché (débouchés),
- l'étude du processus réactionnel (réactions principale et secondaires),
- les quelques procédés industriels du marché,
- la description du procédé industriel le plus efficace et/ou le plus courant,
- l'aspect économique du procédé.

4.7.1. L'oxyde de propylène

L'oxydation du propylène pour obtenir de l'oxyde de propylène (C_3H_6O), illustre un cas d'oxydation du premier groupe.

L'oxyde de propylène ou méthyloxirane a vu son importance économique augmenter à cause du marché croissant des polypropylènes glycols et des polyétherpolyols. Ces produits servent à fabriquer des polymères parmi lesquels on trouve les mousses polyuréthanes.

L'oxyde de propylène est fabriqué par époxydation (et non oxydation directe comme l'éthylène) du propylène par un peracide ou un hydroperoxyde. C'est un procédé de catalyse gaz liquide sous pression élevée (> 50 bars) et à température moyenne basse (environ 100 C).

4.7.2. Le formaldéhyde ou formol

L'oxydation du méthanol pour obtenir du formol ($HCOH$) illustre un cas d'oxydation du premier groupe.

Le formol ou formaldéhyde est devenu un intermédiaire chimique important. On s'en sert pour fabriquer notamment des résines à mouler (comme les bakélites, comme le Delrin, etc.), des vernis, des colles, des explosifs, etc. Il est utilisé dans beaucoup de

secteurs industriels comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie textile, l'industrie du papier, etc.

Le formol est fabriqué par oxydation du méthanol par l'air. C'est un procédé catalytique en phase gazeuse. Il existe deux procédés compétitifs, selon que l'on travaille avec un excès d'air ou un excès de méthanol.

4.7.3. Le cyclohexanol et le cyclohexanone

L'oxydation du cyclohexane pour obtenir du cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$) et du cyclohexanone ($C_6H_{10}O$) illustre un cas d'oxydation du deuxième groupe.

L'extraordinaire expansion des fibres textiles comme le Nylon, le polyester, le polyacrylique, etc., provoquant une importante demande en monomères (lactame pour le Nylon 6, hexaméthylène diamine pour le Nylon 66, cyclohexanol pour faire l'ester, etc.), a contribué à rendre ces deux substances intéressantes car celles-ci permettent d'obtenir les monomères intéressants.

L'obtention des deux substances par oxydation du cyclohexane, est une réaction de catalyse gaz liquide à pression et température moyennes (10 bars et 150 C).

4.7.4. Les dérivés acétiques

L'oxydation de l'acétaldéhyde (CH_3COH) pour obtenir de l'acide peracétique (CH_3COOOH), de l'acide acétique (CH_3COOH) et par la suite de l'anhydride acétique ($CH_3CO-O-COCH_3$), illustre un cas d'oxydation du deuxième groupe.

Le marché de l'acide et de l'anhydride acétiques est plutôt important, celui de l'acide peracétique est plus limité. L'acide acétique est utilisé dans la fabrication de l'acétate de vinyle (50%), des polyesters, des explosifs, comme solvant etc. On l'appelle "vinaigre" quand il s'agit d'une solution contenant 3 à 5% d'acide.

L'oxydation de l'acétaldéhyde conduisant à l'acide acétique, est une réaction de catalyse en phase liquide à température plutôt basse (< 50 C).

Un nouveau procédé (B.A.S.F.) qui tend à utiliser du CO et du méthanol sur un catalyseur adéquat, permet de produire de l'acide acétique. Il peut devenir très intéressant car les réactifs ne sont pas nécessairement obtenus du pétrole.

4.7.5. L'acétaldéhyde

L'oxydation de l'éthylène pour obtenir de l'acétaldéhyde (CH_3COH), illustre un cas d'oxydation du troisième groupe.

L'acétaldéhyde sert surtout à être transformé en acide acétique comme le décrit le paragraphe précédent. L'acétaldéhyde a donc aussi comme débouchés, l'acétate de vinyle pour des peintures au latex, l'acétate de cellulose pour les filtres de cigarettes, les laques, etc.

C'est un procédé de catalyse gaz liquide à température moyenne (125 C). Le catalyseur est un sel de palladium (catalyseur recherché) ou de cuivre.

4.7.6. L'acrylonitrile

L'oxydation du propylène pour obtenir de l'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$), illustre un cas d'oxydation du troisième groupe.

Les débouchés de l'acrylonitrile sont essentiellement les polymères, comme les fibres acryliques, certains caoutchoucs et les résines ABS (utilisées notamment en carrosserie automobile).

Le procédé en question ici est fort récent (vingtaine d'années), c'est une réaction de catalyse liquide homogène. La réaction (très exothermique) qu'on a eu l'occasion de montrer dans le paragraphe sur le propylène est directe et utilise des réactifs pas trop chers et en grande disponibilité. C'est toujours un atout en industrie.

4.7.6. L'oxydation du toluène en phénol

C'est un procédé de catalyse se déroulant en deux stades, chacun appartenant respectivement aux groupes II et III.

Les débouchés du phénol ont été montrés dans un paragraphe précédent et ce procédé sert surtout à valoriser le toluène produit en excès. Le procédé a été développé par DOW Chemicals.

Le premier stade est l'oxydation du toluène en acide benzoïque (conditions sévères de températures, pressions, catalyseur). Le second stade est aussi une oxydation, mais c'est celle de l'acide benzoïque formé en phénol. Un produit "secondaire" est l'acide salicylique mieux connu sous le nom ...

5. Les alcools de base

5.1. Le méthanol

5.1.0. Quelques propriétés

Le méthanol est le premier et le plus simple des alcools de base. Il est aussi appelé alcool de bois car il était originellement obtenu par la distillation destructive du bois.

Quelques propriétés :

Formule chimique : CH_3OH

Substance incolore et liquide à température ordinaire, assez volatile

Complètement soluble dans l'eau

Substance inflammable, enivrante mais imbuvable (rend aveugle)

Odeur douce

$MM = 32 \text{ kg kmol}^{-1}$

$\rho = 1.15 \text{ kg m}^{-3}$ à T_{eb} et vapeur

$T_{\text{eb}} = 64 \text{ C}$

$\rho = 0.75 \text{ g cm}^{-3}$ à T_{eb}

$T_{\text{f}} = -97 \text{ C}$

$T_{\text{c}} = 243 \text{ C}$

$P_{\text{c}} = 50 \text{ bars}$

Le méthanol est condensable à température ordinaire

$\Delta H_{\text{f}}^0 = -201 \text{ kJ mol}^{-1}$

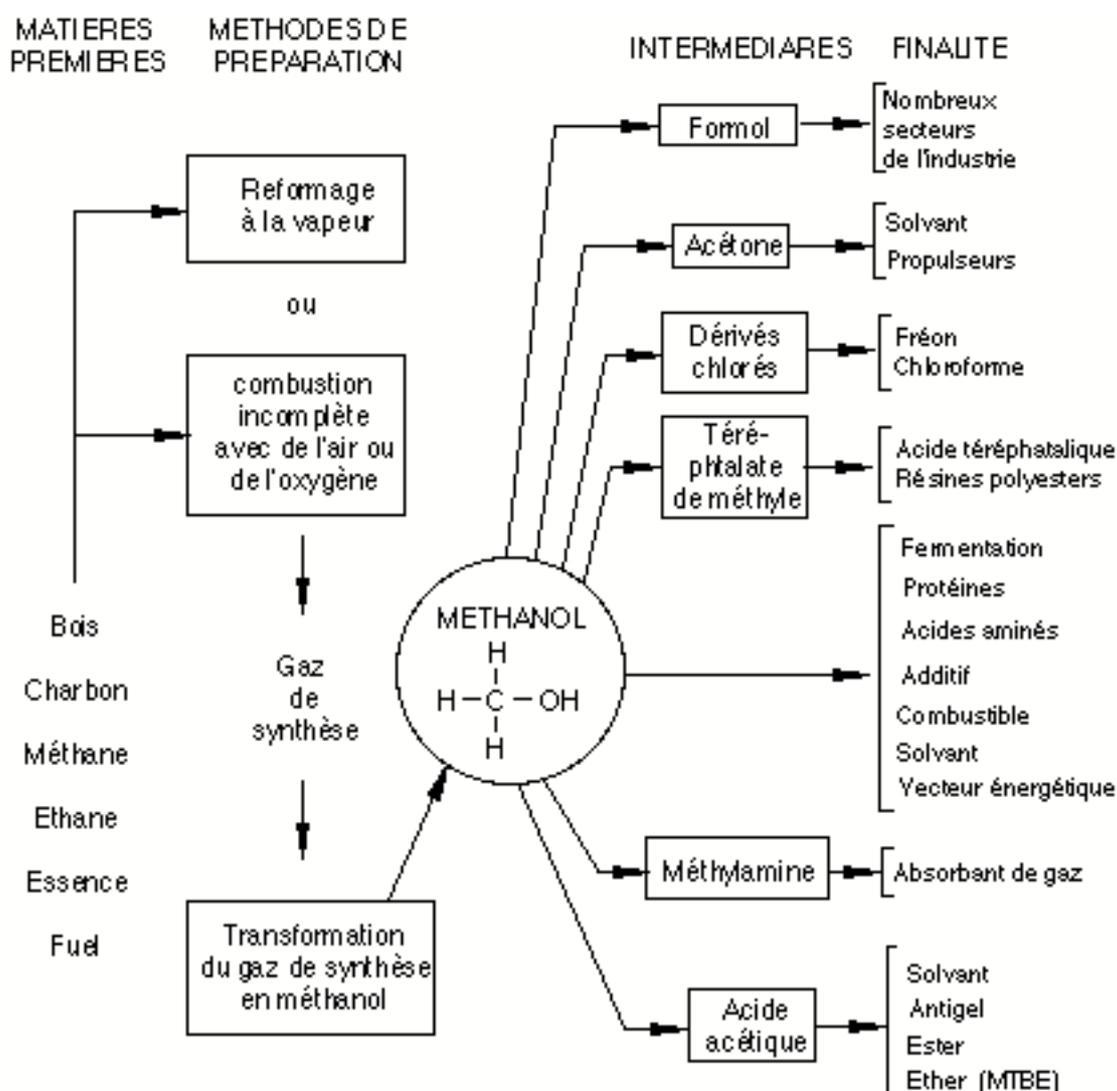
La formation de méthanol gazeux est très exothermique

Le méthanol est liquide à température ordinaire ce qui procure des facilités de stockage et de transport. Il se conserve dans des cuves en acier sous atmosphère inerte pour éviter les vapeurs toujours dangereuses puisque inflammables. Son point de fusion est très bas, cela suggère qu'il puisse convenir comme additif antigel.

5.1.1. Importance économique

Le méthanol tend à devenir un intermédiaire de plus en plus important et son avenir semble potentiellement grand puisque s'entrevoient de plus en plus d'utilisations. La production mondiale de méthanol atteint plus de 30 millions de tonnes (fin des années 90) et elle est encore en croissance. Elle est estimée actuellement à plus de 50 millions de tonnes.

La figure suivante illustre succinctement les quelques débouchés de cet intermédiaire de base très important qu'est le méthanol.



Il faut notamment y voir que l'on va probablement de plus en plus utiliser le méthanol comme combustible car la combustion du méthanol s'avère moins polluante que celle d'autres matières comme le charbon ou d'autres dérivés du pétrole. Le méthanol ne contient normalement pas ou plus de soufre.

Le méthanol pourrait aussi s'imposer comme carburant automobile. Son indice d'octane est supérieur à 110. Mais cela ne peut se faire que progressivement car toute la technologie des moteurs doit être revue. Comme le méthanol et l'essence sont assez différents, il faut donc tout réadapter. On utilise déjà actuellement le méthanol comme additif dans l'essence (3% en Europe). De plus à propos de l'essence, le méthanol permet de faire un autre additif important et plus soluble dans l'essence que lui-même. Il s'agit du MTBE (méthyl-ter-butyl éther, on en ajoute jusque 11%).

Cependant, le débouché principal du méthanol reste encore le formol. Près de 40% de la production du méthanol sont utilisés à la fabrication de formol qui est une molécule plus réactive que le méthanol. Le formol est utilisé dans beaucoup de secteurs de l'industrie chimique notamment pour son pouvoir désinfectant. Les résines et les explosifs sont d'autres débouchés du formol, et par conséquent du méthanol.

Le méthanol est aussi considéré comme un **vecteur chimique d'énergie**. En effet, il peut servir au transport d'hydrogène ou de méthane. Le méthanol est liquide et plus facile à transporter et aussi à stocker que les précédents. On transforme l'hydrogène en méthanol plus facile à transporter. Pour le CH₄, ce moyen est aussi utilisé mais il reste néanmoins en compétition avec le transport de méthane liquéfié.

Le méthanol peut aussi entrevoir un débouché dans l'élaboration de protéines synthétiques comme les protéines SCP ou Single Cell Proteine, afin de faire du soja, du lait, de la farine, etc.

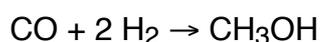
La figure ci-dessus montre aussi qu'il n'existe actuellement quasiment plus qu'un seul procédé industriel de fabrication de méthanol. Auparavant, le méthanol était fabriqué par pyrolyse^[18] du bois. Ce procédé produisait une (trop) grande variété de produits assez toxiques, aussi fallait-il des méthodes de purification aussi nombreuses que délicates. Ces inconvénients rendaient le procédé peu viable. En outre, le méthanol obtenu n'était pas aussi pur que celui produit par le procédé de synthèse.

5.1.2. Procédé de fabrication

La figure précédente a montré que la fabrication du méthanol est actuellement essentiellement basée sur le gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'obtention de ce gaz de synthèse est le premier problème à résoudre. Pour que ce gaz de synthèse soit constitué d'hydrogène et de monoxyde de carbone, il est possible de partir de plusieurs matières premières fort courantes comme le bois, le charbon, le méthane, l'essence, le fuel, c'est-à-dire des matières qui contiennent H et C.

Comme la formation de méthanol à partir de gaz de synthèse est pratiquement basée sur la réaction :



$$\Delta H_R = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[18]

Procédé qui utilise une augmentation plus ou moins forte de la température. Par exemple, dans la distillation destructive du bois (revoir paragraphe précédent pour le charbon), celui-ci est chauffé à plus de 600 C à l'abri de l'air, on obtient des gaz, du goudron (aromatiques) et du solide (coke).

Il faut donc que le gaz de synthèse soit fabriqué au moins dans les proportions stoechiométriques de cette réaction et qu'il ne s'y trouve pas trop d'inertes comme l'azote ou d'autres. Les inertes sont toujours gênants s'il y a recyclage et puis ils prennent de la place pour ne rien faire.

5.1.2.1. Constitution du gaz de synthèse

Un des procédés les plus utilisés pour constituer le gaz de synthèse est celui du **reformage à la vapeur** (steam reforming). Ce procédé est aussi utilisé pour la constitution du gaz de synthèse pour la fabrication de l'ammoniac.

Les réactions de reformage du méthane sont :



La réaction principale est très endothermique, il faut donc lui apporter de la chaleur. Elle produit aussi trop d'hydrogène. Comme pour l'ammoniac, un moyen efficace de chauffer et de consommer une partie de l'hydrogène est d'introduire de l'oxygène (ou de l'air mais on a un inerte en plus) avec la vapeur d'eau. L'hydrogène va réagir avec l'oxygène moyennant un catalyseur adéquat et une température suffisante, pour donner de l'eau avec dégagement de chaleur.

Pour la constitution du gaz pour le méthanol, le risque de la réaction de coquage est plus important si on ne met pas assez d'eau, ce qui est le cas pour ne pas obtenir trop d'hydrogène par rapport au CO. Cette réaction est :



qui se produit plus si la température n'est pas trop élevée et si la présence d'eau n'est pas suffisante.

Par contre, il serait intéressant d'utiliser de l'éthane pour le reformage, il vient alors :



Et l'excès d'hydrogène sera moindre. En fait, plus on va utiliser une matière première lourde (plusieurs C), plus le rapport H₂/CO va tendre vers 2.

Si on vise un rapport H₂/CO de 2, l'essence semble donc être la matière première la plus indiquée mais c'est la plus chère. Cependant, les hydrocarbures lourds sont instables aux hautes températures et les réactions de reformage sont d'autant plus

endothermiques que l'hydrocarbure est lourd. Ainsi finalement, utilise-t-on la plupart du temps le méthane, pour des raisons de prix et de disponibilité également.

Dans le reformage, il faut tout de même utiliser un excès d'eau pour éviter la formation de C (coke, voir réaction ci-dessus) qui se déposerait sur le catalyseur. Un excès d'eau conduit à plus de CO₂ formé, ce qui défavorise la réaction de dépôt de C. Ce qui défavorise aussi la réaction de formation de C, ce sont une température élevée et une pression basse. Cela tombe bien car ce sont justement les conditions inverses qui vont favoriser le reformage.

La température de reformage est limitée à 800-1000 C. Elle devrait être la plus haute possible thermodynamiquement mais si la température est trop élevée, la transmission de chaleur sera plus difficile à assurer, surtout que le reformage est une réaction sur catalyseur solide. En fait, les catalyseurs ne supportent pas toujours les trop hautes températures. Ajoutons encore qu'à haute température le CO et le H₂ posent des gros problèmes de corrosion (à cause de la formation de carbonyle de Fe ou de Ni avec le CO), et diffusion de H atomique dans l'acier à haute température et décarburation.

Il faut travailler à une pression basse mais comme les gaz en jeu sont peu denses, le maintien d'une pression suffisante (quelques dizaines de bars) peut assurer une certaine densité de matière qui doit permettre d'améliorer quelque peu la diffusion de la chaleur (augmenter la qualité du transfert de chaleur, c'est faire des économies d'énergie). Une raison plus importante est que si les fournitures de gaz se font sous pression, on ne détend pas trop pour conserver la pression, surtout si on doit éventuellement recomprimer par la suite (la compression de gaz est chère).

Comme pour l'ammoniac, les réacteurs de reformage sont constitués d'une centaine de tubes d'environ 10 m de long, 10 cm de diamètre, remplis de catalyseur. Ils travaillent à une température de 850 C et une pression de 25 bars. Le rapport molaire H₂O/CH₄ est d'environ 2 à 2.5. Le gaz de synthèse produit va contenir du H₂, du CO, du CO₂, des restes de CH₄ et de H₂O, et des inertes.

5.1.2.2. Transformation du gaz de synthèse

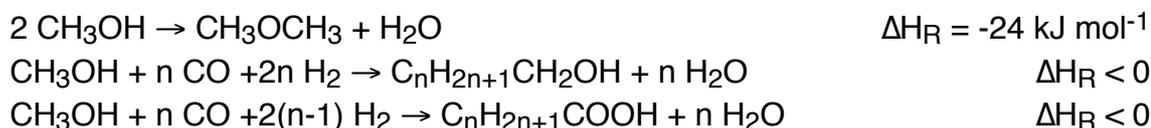
Quand le mélange CO/H₂ est constitué, il reste à le porter à la température et à la pression adéquate pour obtenir la plus grande conversion possible de méthanol, selon la réaction :



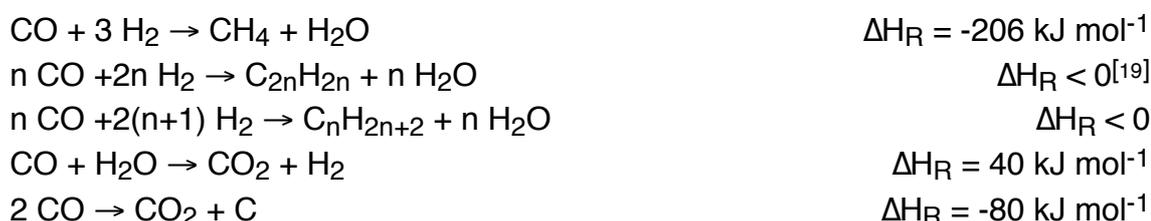
La réaction principale est exothermique et s'accompagne d'une diminution du nombre de moles. Donc d'un point de vue thermodynamique, il faudra travailler à des températures basses et des pressions élevées. Ce sont aussi les conditions contraires au reformage.

Malheureusement dans ce cas de synthèse, les réactions secondaires sont assez nombreuses.

Il y a les **consécutives** qui détruisent le méthanol formé :



Il y a celles qui sont **compétitives**, qui consomment du gaz de synthèse pour conduire à d'autres produits, différents du méthanol :

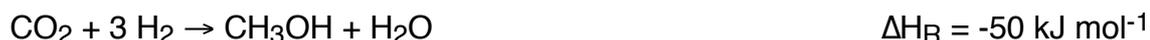


Les réactions **consécutives** ne consomment pas beaucoup de gaz de synthèse et d'ailleurs, celles qui conduisent aux alcools supérieurs ou aux acides sont peu importantes. Elles sont de ce fait peu gênantes quoiqu'un procédé de séparation sera de toute façon nécessaire.

Les réactions **compétitives** sont bien plus gênantes, surtout au point de vue rendement puisqu'elles consomment du gaz de synthèse. Cela nuit directement à la production de méthanol et introduit des substances étrangères en plus.

Il faut aussi constater que les conditions favorables à la réaction principale (température basse et pression élevées), arrangent aussi les trop nombreuses réactions secondaires.

La présence d'eau n'est pas nécessairement gênante car il se forme du CO_2 par réaction de H_2O et CO (réaction "shift"). Le CO_2 peut se transformer en méthanol par la réaction :



On aura même tendance à rajouter du dioxyde de carbone car il défavorise aussi la formation de C (coke) qui va former des dépôts.

[19]

Cette réaction et la suivante sont les réactions de base des procédés de liquéfaction du charbon.

Ces premières constatations basées sur la thermodynamique montrent l'intérêt d'avoir un bon catalyseur très sélectif car il y a de nombreuses réactions secondaires. Comme la température ne peut être trop élevée, toutes les réactions sont favorisées. D'ailleurs, la conversion en méthanol par la réaction principale n'est pas fameuse (< 50%, parfois largement) et un recyclage des réactifs est envisagé dans le procédé.

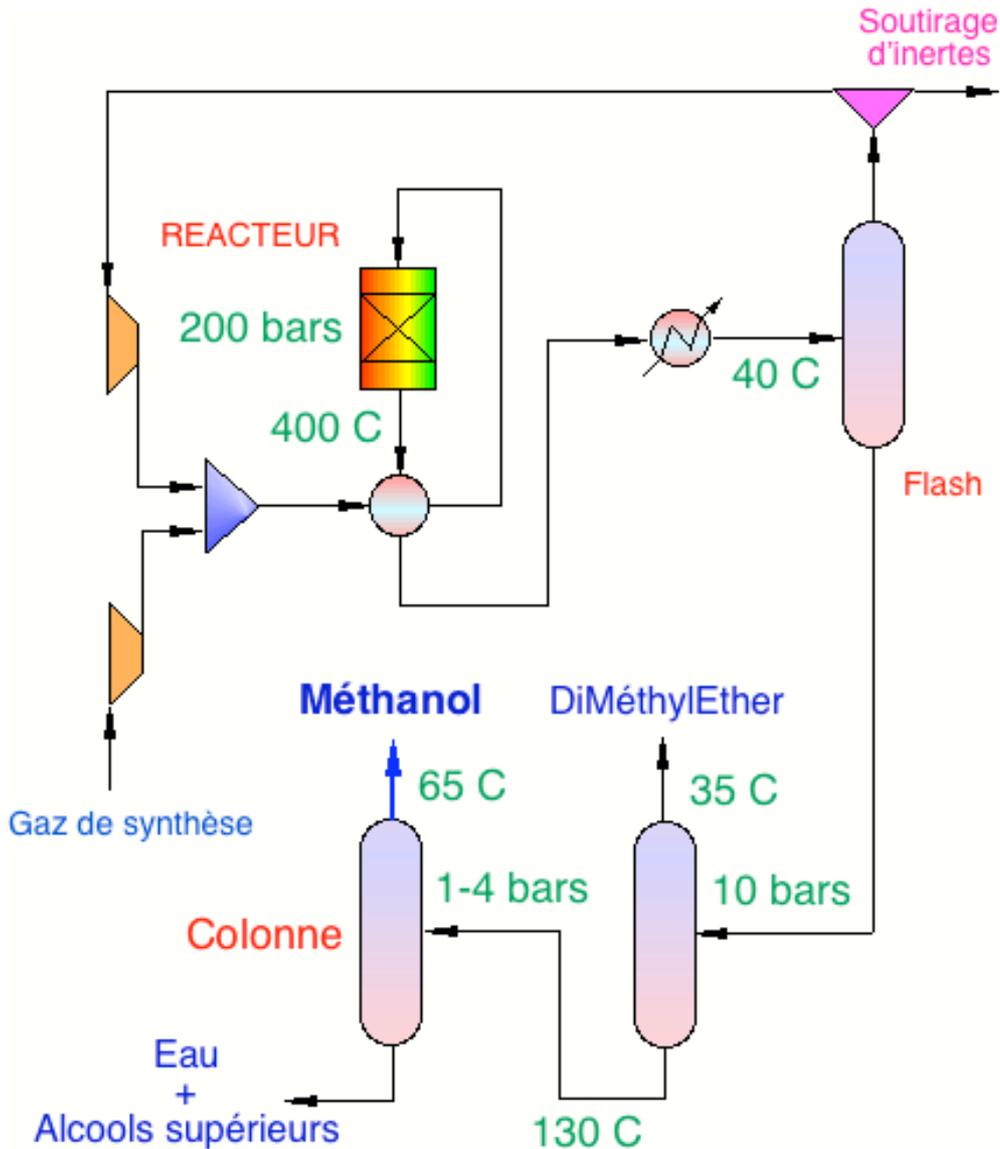
D'un point de vue vitesse de réaction, il faudra de toute façon une température suffisante (350 C à 400 C) et une pression élevée (de 50 à 200 bars) pour que la réaction de synthèse puisse avoir lieu assez vite, ce qui reste toujours indispensable dans l'industrie. Dans ce but aussi, le rapport H₂/CO peut aussi dépasser le rapport stoechiométrique, car le CO se dépose ou s'adsorbe mieux sur le catalyseur que l'hydrogène.

On utilise en industrie des catalyseurs en lit fixe solide. Pour les hautes pressions (plus de 200 bars), ils sont composés de CuO-ZnO-Cr₂O₃. Ces catalyseurs peuvent travailler à des températures allant jusqu'à 400 C maximum. Ce catalyseur est très sensible aux composés sulfurés surtout celui à base de CuO, il faudra bien épurer le gaz de synthèse avant de l'envoyer dans le réacteur.

La moindre trace de fer va catalyser les réactions de formation de méthane et de paraffines. C'est gênant car le CH₄ formé va jouer le rôle d'inerte et il faudra augmenter le débit de purge (donc perdre plus). Les réacteurs devront être en acier inoxydable car les conditions de température et pression le justifient. Cela tient aussi compte des problèmes de corrosion engendrés par H₂ et CO (revoir le reformage).

Le réacteur est comme très souvent et particulièrement ici, l'élément clé du procédé. La conception du réacteur varie d'un procédé à l'autre (I.C.I., LURGI, TOPSOE). Il peut être constitué de plusieurs tubes remplis de catalyseur (donc réacteur cher et difficile à manutentionner), comme d'un seul grand tube où se trouvent plusieurs lits catalytiques avec refroidissement entre les lits par injection de réactifs. Dans ce dernier cas, le réacteur est plus simple mais on perd une bonne partie de la chaleur de réaction.

La figure suivante illustre un procédé de fabrication simplifié (production de 1000 T j⁻¹, voire plus) à haute température (400 C) et haute pression (200 bars), à partir d'un gaz de synthèse, obtenu préalablement par reformage à la vapeur.



Le gaz de synthèse est recomprimé jusqu'à 200 bars et mélangé au gaz recyclé. Celui-ci a été purgé afin d'éviter l'accumulation des inertes comme CH_4 et N_2 . Compte tenu du CH_4 dans cette purge, elle peut être valorisée et une possibilité est de la brûler pour récupérer des calories.

Le mélange réactionnel est réchauffé par les produits sortant du réacteur car on sait que les réactions sont assez exothermiques. Ce réchauffage sert à amener le gaz de synthèse à bonne température à l'entrée du réacteur (point de vue cinétique et phase vapeur) et il permet de récupérer des calories tout en refroidissant les produits sortant du réacteur. Il faut refroidir jusqu'à 40 C pour pouvoir séparer le méthanol et les plus lourds, des gaz légers.

Le premier séparateur est un simple étage car le mélange est constitué de gaz très légers comme CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , etc. et de substances comme le méthanol qui se condensent à température ordinaire. La séparation en un étage est efficace car la

température est assez basse et la pression est restée assez élevée. Elle n'est diminuée que par les pertes de charge. Le méthanol est ensuite séparé et purifié (il doit être très pur commercialement) dans des colonnes de distillation. La distillation est difficile et nécessite beaucoup de plateaux.

Les installations de fabrication de méthanol vont devenir de plus en plus importantes si la tendance à l'utilisation continue à augmenter. Les procédés actuels produisent jusqu'à 300 kilotonnes de méthanol par an.

Dans ce type de procédé, c'est le réacteur qui est naturellement la clé des investissements car de sa conception adéquate dépend tout le procédé qui par contre est relativement simple finalement (revoir le schéma général).

La compression est aussi un poste important puisqu'il faut atteindre des pressions élevées (centaines de bars). La séparation consiste surtout à recueillir le méthanol formé. On obtient notamment du diméthyléther fort volatile et peu valorisable, il est parfois brûlé pour récupérer des calories.

Tous les sous-produits obtenus ne figurent pas explicitement sur le schéma proposé mais on obtient aussi du formiate de méthyle et de l'acétone, ainsi que d'autres produits des réactions secondaires.

Les procédés actuels tendent à abaisser la pression de fonctionnement vers 50-60 bars, ce qui réduit ainsi les frais de compression. Cependant, cette réduction de pression n'est possible que grâce aux développements récents de catalyseurs plus performants et plus chers. Des catalyseurs industriels à base de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, offrent une meilleure activité mais sont plus sensibles aux pollutions (par le soufre notamment).

L'augmentation d'activité permet aussi une baisse de la température de travail (225-250 C), ce qui favorise naturellement une augmentation du rendement.

5.2. [L'éthanol](#)

5.2.0. Quelques propriétés

L'éthanol est le deuxième alcool de base. Il est abondamment utilisé dans l'alimentation et prend une certaine importance comme composant de carburant.

Quelques propriétés :

Formule chimique : C_2H_5OH

Substance incolore et liquide à température ordinaire, assez volatile

Complètement soluble dans l'eau

Formation d'un azéotrope avec l'eau (95.6% en poids d'alcool)

Substance inflammable

Odeur assez faible, agréable mais enivrante

MM = 46 kg kmol⁻¹

$\rho = 1.6 \text{ kg m}^{-3}$ à T_{eb} et vapeur

$T_{eb} = 78.4 \text{ C}$

$\rho = 0.78 \text{ kg dm}^{-3}$ à T_{eb}

$T_f = -114 \text{ C}$

$T_c = 246 \text{ C}$

$P_c = 64 \text{ bars}$

L'éthanol est condensable à température ordinaire

$\Delta H_f^0 = -234 \text{ kJ mol}^{-1}$

La formation d'éthanol est exothermique

L'éthanol est liquide à température ordinaire, il est facile à transporter et à stocker. Il est conservé dans des cuves en acier, éventuellement recouverte intérieurement d'une couche de résine si la qualité de l'éthanol l'exige (dénaturation par le fer). L'éthanol n'est pas un poison comme le méthanol car il est assimilé ou métabolisé par l'organisme en CO_2 et H_2O , peut-être même trop facilement.

A raison de 15 mg l⁻¹ dans l'air, l'éthanol est tussif et irritant, à 30 mg l⁻¹ il fait pleurer, à 40 mg l⁻¹, c'est tolérable mais dans un délai court, au-delà de 40, on peut suffoquer. L'ingurgitation de 75 g d'éthanol conduit à certains problèmes, 150 g cause la stupeur et 300 g constitue une dose fatale. L'exposition répétée à l'éthanol augmente la tolérance mais elle diminue les réactions.

Parce que l'éthanol est utilisé comme boisson alcoolisée avec les qualités qu'on lui connaît ou reconnaît, il est soumis à de fortes taxes, de sorte que les industries productrices d'éthanol sont étroitement surveillées par les gouvernements. D'ailleurs, l'éthanol industriel est dénaturé, on y ajoute une substance qui le rend imbuvable (même pour les accrocs).

5.2.1. Importance économique

Une des principales utilisations de l'éthanol se trouve dans les boissons alcoolisées et ce, depuis la plus haute Antiquité. Actuellement, ses utilisations sont assez variées et l'éthanol est utilisé comme solvant quoiqu'on lui préfère souvent le méthanol à cause des détournements, en pharmacie et en cosmétologie. Mais aussi comme antigel, comme combustible, comme réactif chimique pour fabriquer l'acide acétique ou de l'éther, etc.

La tendance actuelle est de voir disparaître l'éthanol comme produit intermédiaire de base de premier ordre dans l'industrie organique mais il pourrait revenir au premier plan car une tendance qui semble se (re)développer est de traiter de plus en plus les matières naturelles par le procédé de fermentation (recherche actuelle en biomasse, par exemple la fermentation des mélasses). Cette éventualité est aussi possible pour le méthanol. Sa production n'est pas si peu importante avec ses 60 millions de tonnes.

Redisons-le, actuellement, la fermentation des mélasses est un procédé qui peut se développer industriellement. La mélasse (jus brun contenant du saccharose et des impuretés) est obtenue par exemple à partir de betteraves pilées dont on extrait ensuite le saccharose par de l'eau. Le procédé risque quand même de souffrir au niveau du prix de revient car il est inévitablement fonction des conditions climatiques.

5.2.2. Procédé de fabrication

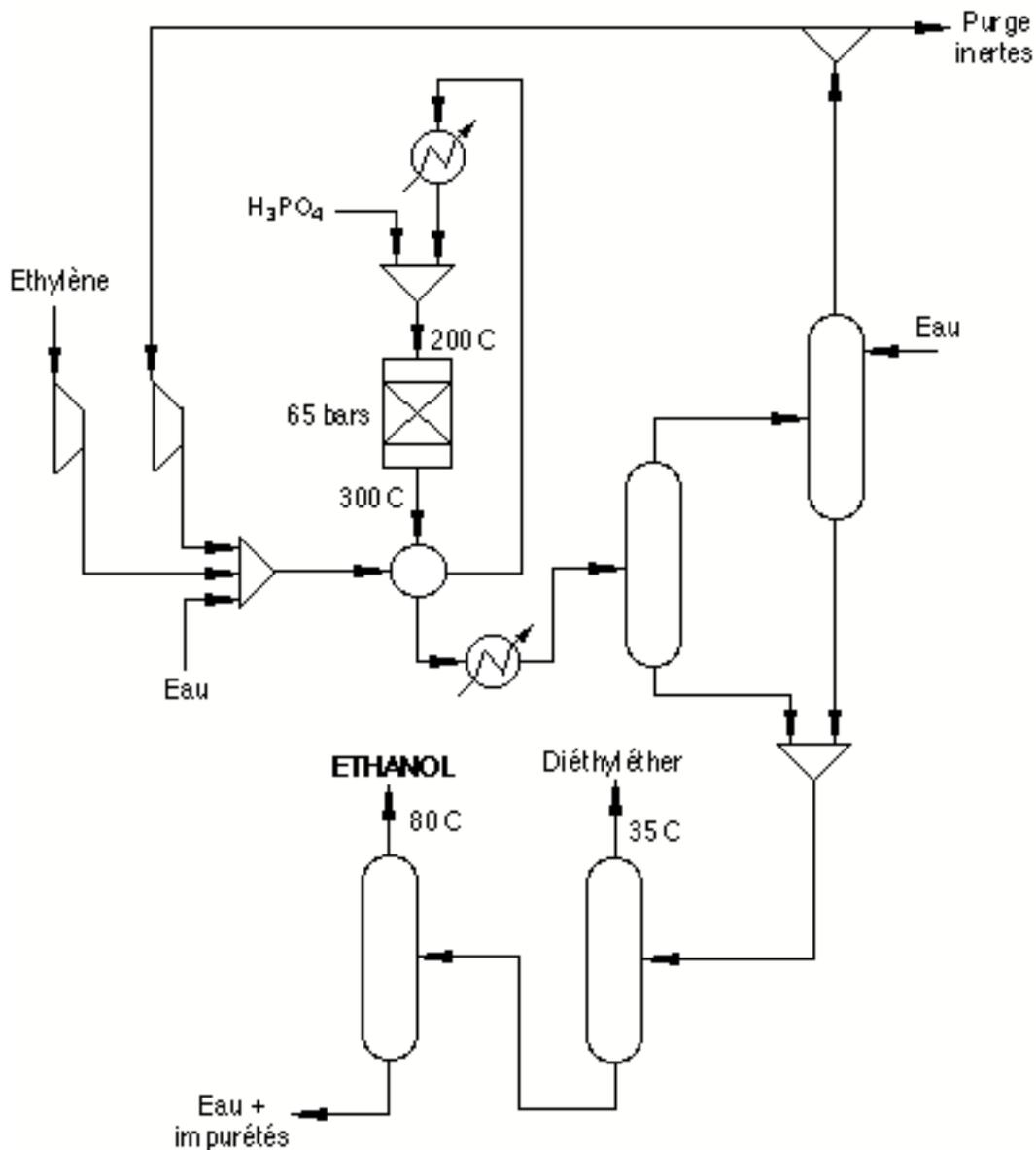
Le procédé le plus simple, le plus intéressant économiquement et le plus direct industriellement pour obtenir de l'éthanol, est l'hydratation de l'éthylène.

Dans un premier temps un procédé d'hydratation par l'acide sulfurique avait été mis au point. Ce procédé dit d'hydratation indirecte se déroule en deux phases. La première consiste en l'absorption de l'éthylène dans l'acide sulfurique et la seconde est l'hydrolyse des produits de la première phase par de l'eau. Ce procédé d'hydratation indirecte, présente quelques gros inconvénients :

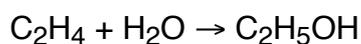
- dépenses en énergie élevée pour assurer l'absorption de l'éthylène dans l'acide sulfurique car il faut travailler à pression élevée,
- difficulté de reconcentration de l'acide sulfurique après sa récupération, or la récupération de l'acide sulfurique est importante car c'est un réactif qui n'est pas donné,
- l'utilisation obligatoire de matériaux résistant à la corrosion, donc coûteux,
- formation importante de produits secondaires difficiles à éliminer comme les goudrons, l'étheroxyde d'éthyle,

- consommation de soude caustique (cher) pour neutraliser les solutions acides de produits.

Ce procédé est maintenant supplanté par celui de l'hydratation directe de l'éthylène en présence d'un catalyseur constitué d'acide orthophosphorique, procédé dont le schéma général est exposé à la figure suivante.



L'hydratation directe se base sur la réaction entre la vapeur d'eau et l'éthylène selon la réaction en phase gazeuse :



$$\Delta H_R(298) = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cette réaction est exothermique et s'accompagne d'une diminution du nombre de moles. Elle sera donc favorisée par les basses températures (250-300 C) et une

augmentation de la pression (60-70 bars).

Il y a également des réactions secondaires qui sont principalement :



Les conditions thermodynamiques qui favorisent la réaction principale favorisent aussi les réactions secondaires. La formation d'éther éthylique n'est cependant pas aussi gênante que dans le cas du méthanol, car cet éther est plus valorisable. Il est liquide à température ordinaire et il est utilisé abondamment dans les hôpitaux.

Comme très souvent, un catalyseur qui avantage la réaction principale est nécessaire. Dans ce cas, les catalyseurs à caractère acide comme l'acide orthophosphorique sont utilisés sur un support poreux (célite qui est une espèce d'argile). Ce catalyseur est sensible à la dilution provoquant la diminution de la force acide et aux métaux comme le fer avec lequel il réagit. Le réacteur sera en inox.

Le procédé industriel illustré ci-dessus, ressemble assez bien à la synthèse du méthanol et est assez classique. Il contient une zone réactionnelle où se déroule la synthèse et deux zones de séparation où se trouvent la désorption des gaz et la purification des produits.

La température de travail du réacteur est d'environ 300 C et la pression est d'environ 65 bars. Ces conditions résultent de compromis. Il faut une température suffisante pour assurer une vitesse de réaction assez grande mais la température ne peut être trop élevée puisque les réactions sont exothermiques. La pression doit être élevée pour avantager la réaction principale mais une haute pression avantage aussi les réactions secondaires. Ces conditions sont aussi déterminées sur une base expérimentale. Les conditions de pression et températures font qu'il s'agit d'une réaction de catalyse hétérogène en phase vapeur.

L'inconvénient du catalyseur est qu'il est légèrement "consommé". Il est emporté, à raison de quelques dizaines de grammes par kilogramme d'éthanol produit. Ainsi faut-il en ajouter régulièrement dans le réacteur (voir schéma général) mais cela est fait goutte par goutte.

Dans le procédé montré ci-dessus, l'éthylène comprimé à la pression de travail est mélangé avec l'éthylène recyclé recomprimé et de l'eau en léger excès. Le mélange obtenu est réchauffé à travers des échangeurs jusqu'à être complètement en phase gazeuse et à bonne température d'entrée du réacteur.

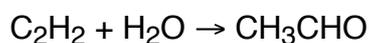
Le mélange de produits sortant du réacteur est ensuite dégazé (désorbé) deux fois dans des séparateurs. L'éthylène est recyclé (éventuellement purgé, cela dépend de

la quantité d'impuretés, il y en a moins que pour le méthanol) car la conversion de la réaction principale n'est pas très élevée.

Les produits dégazés sont conduits à la zone de purification constituée de plusieurs colonnes de distillation pour séparer l'éthanol des autres substances. Le diéthyléther recueilli peut être valorisé.

La purification de l'éthanol est très difficile car l'éthanol présente un azéotrope avec l'eau. Par conséquent, une distillation simple basée sur la séparation liquide-vapeur n'est pas suffisante pour avoir de l'éthanol pur 100%. Un procédé, basé sur la distillation simple, fournit de l'éthanol qui titre 94% en poids d'alcool.

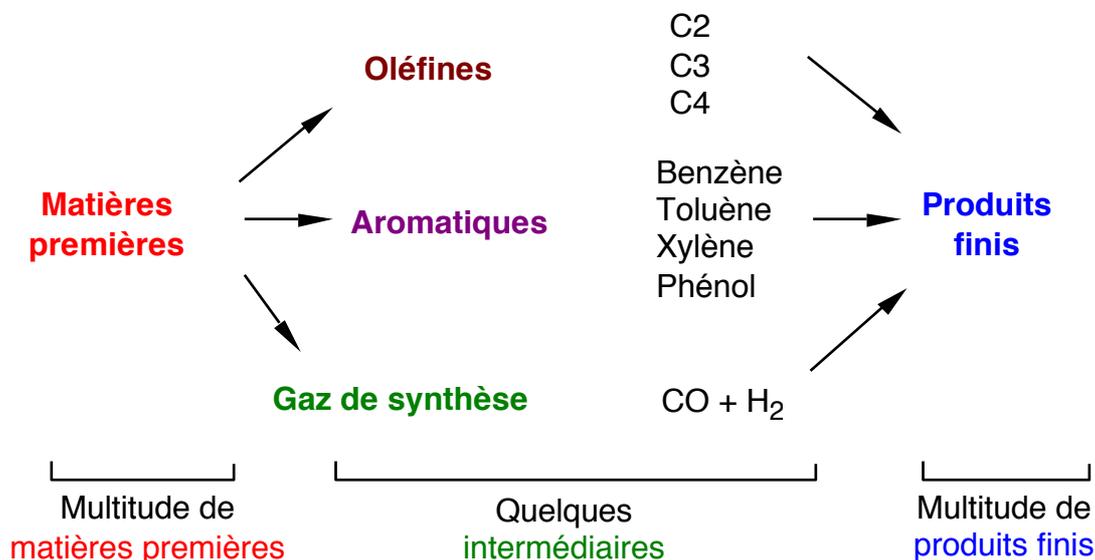
Si, dans les impuretés qui accompagnent l'éthylène, il se trouve de l'acétylène (assez fréquent, il peut y en avoir jusque 0.5% en poids), une autre réaction secondaire risque d'avoir lieu qui conduit à la formation d'acétaldéhyde :



Dans cette éventualité (assez fréquente), le procédé comprendra une section réactionnelle supplémentaire pour hydrogéner l'acétaldéhyde en éthanol par de l'hydrogène.

6. Résumé sur l'industrie organique industrielle

Le schéma suivant synthétise la chimie industrielle organique :



L'avantage de cette structure est la **dissociation** des matières premières et du marché, qui est constitué par les nombreux débouchés ou produits finaux de l'industrie organique. A partir des **intermédiaires**, il est possible de fabriquer tous les produits de la chimie organique. Cela permet aussi d'avoir certaines **garanties** économiques et techniques sur les produits.

Il faut reconnaître que le marché des matières premières est très difficile à maîtriser. Il y a beaucoup de facteurs qui peuvent l'influencer et ceux-ci ne sont pas simplement d'ordre technique mais aussi politique et social. Il y a donc intérêt à avoir une grande diversité de matières premières possibles pour veiller à la concurrence et à l'approvisionnement.

Dans les intermédiaires ou "**commodity chemicals**", l'éthylène est le plus important (environ 60 millions de tonnes par an en 1991), il permet d'élaborer une bonne vingtaine d'autres produits.

Une des principales caractéristiques chimiques des intermédiaires, est de prendre part à de nombreuses réactions différentes. De plus, les intermédiaires sont normalement à des prix avantageux (moins de 50 Fb par kilo pour les plus communs) car ils sont fabriqués en grande quantité et sont suffisamment disponibles. Ils permettent d'ailleurs de constituer des stocks pour permettre des modifications ou des adaptations de procédés.

La tendance de l'industrie organique est de faire de l'**économie d'échelle**, c'est-à-dire d'avoir des unités de production les plus grosses possibles car si la capacité de production double, le prix de revient ne double pas. Il se maintient notamment au

niveau de la main d'œuvre qui reste pratiquement la même que l'on produise 1 tonne ou 1000 tonnes. C'est le volume de l'appareillage qui change. L'évolution de la technique permet de développer des unités de plus en plus grosses dont les conditions opératoires sont de mieux en mieux maîtrisées, même sur des appareils de très grandes dimensions. Ça, c'est le progrès, à tout le moins, doit-on le croire.

Dans l'accroissement de la capacité de production, on sera cependant vite confronté à certains problèmes. Le gigantisme des unités en est un premier. Par exemple, l'unité de synthèse de méthanol ou d'ammoniac possède un réacteur plus gros que celui d'une centrale nucléaire. La taille du réacteur est limitée par les possibilités de construction, notamment à cause des hautes pressions, voire même par la possibilité d'acheminer le réacteur du lieu de fabrication vers le site de production.

Un autre problème difficile à maîtriser est le comportement économique des marchés. Lorsqu'une grosse unité entre en fonctionnement, le marché passe d'une situation de "pénurie", sinon il valait mieux s'abstenir de construire une nouvelle usine, vers une situation d'excès, avec toutes les conséquences imaginables sur le prix. Et inversement, lorsqu'une grosse unité cesse de produire pour diverses problèmes techniques ou sociaux.

Par ce qui précède, on ne donne qu'un **aperçu** de l'**industrie organique** qui met quand même en évidence la complexité de cette industrie, le nombre de phénomènes, d'appareils, de produits, etc. mais aussi sa modernité.

Ce n'est pas la seule méthode d'étude et l'on peut aussi envisager les suivantes :

- le fabricant d'appareils pour l'industrie chimique sera intéressé par les problèmes rencontrés par les usines utilisant ces appareils, par exemple la corrosion, la résistance à la haute pression, la mise en oeuvre des réactifs, etc. Le fabricant de catalyseur voudra connaître le fonctionnement des réactions pour savoir lequel utiliser. Ces deux aspects aboutissent à l'**analyse préalable du procédé** plutôt que l'analyse basée sur les produits (schéma proposé dans ces notes).
- Si on se place d'un point de vue économique, on va étudier l'industrie à travers les grandes sociétés. On remarquerait que les grandes sociétés ont tendance à faire de l'**intégration horizontale**. Par exemple, les sociétés de raffinage du pétrole s'occupent de l'extraction, de l'amélioration de la matière première et de sa distribution. La raison économique est de maximiser le bénéfice dans la même société.

En conclusion, on peut dire que c'est avec l'ensemble de ces différents aspects ou schémas d'analyse que l'on peut se faire **une idée** de l'industrie organique ainsi que des autres d'ailleurs (affaire à suivre ou à faire suivre).

7. Ouvrages de référence**Encyclopédies**

KIRK OTHMER

"Encyclopedia of chemical technology"

24 volumes, Third Edition, WILEY-INTERSCIENCE, 1979

MAC KETTA

"Encyclopedia of chemical processing and design"

Ed. Marcel DEKKER, 1976

19 volumes édités (lettre E incluse), les autres sont en cours

R. H. PERRY, C. H. CHILTON

"Chemical engineers' handbook"

Fifth Edition, Mc GRAW-HILL, 1973 et 1984

En révision permanente

P. WUITHIER

"Pétrole : Raffinage et génie chimique"

2^{ème} Edition, Technip, Paris, 1972.

A.P.I.

"Technical Data Book - Petroleum Refining"

Metric Edition, 1977, American Petroleum Institute (Washington).

Revues

Techniques de l'ingénieur

F

Information chimie

F

Revue de l'institut français du pétrole

F

Chemical and Industry

GB

Chemical Engineering Science (ou Progress ou News)

GB

American Institute for Chemical Engineers

EU

Chemical Engineering

EU

Industrial and Engineering Chemistry

EU

Hydroprocessing

EU

Chemische Technik

D

Chemie Technik

D

Chemische Zeitung

D

Et bien d'autres encore ...

Index littéraire de la chimie

Chemical Abstracts
The key of the world Chemical Literature
Edités par American Chemical Society

Ces derniers ouvrages sont des centaines de volumes compilant toute la littérature de tous les sujets de la chimie.

Ces ouvrages sont d'ailleurs mis à jour chaque année car ils rapportent tout ce qui se fait dans le vaste monde de la vaste littérature chimique (industrie, recherche, projets, ingénierie, etc.).

Un "indexage" par année permet d'avoir accès, sans trop de difficultés, à toute la documentation sur un sujet particulier.

8. Questions relatives au chapitre

Qu'est-ce que l'industrie du pétrole ?

Pourquoi la chimie industrielle organique s'est-elle essentiellement développée sur le pétrole ?

Quels sont les constituants principaux d'un pétrole ?

Comment caractérise-t-on un pétrole ?

Décrivez l'étape première dans une raffinerie ?

Quels sont les procédés les plus classiques pour l'amélioration d'une essence ?

Comment sépare-t-on les produits lourds du pétrole, décrivez à l'aide d'un schéma ?

Qu'est-ce que le craquage ?

Quelles sont les conditions opératoires qui favorisent le craquage ?

Qu'est-ce que le reformage ?

Quelles sont les conditions opératoires qui favorisent le reformage ?

Quelles sont les principales impuretés d'un pétrole, faut-il les éliminer, pourquoi et comment ?

Qu'est-ce que l'hydrodésulfuration ?

Pour un des procédés de raffinage vu dans le chapitre ou bien tiré de la littérature, préparez un rapport incluant une discussion sur les matières premières et les produits finaux, ainsi qu'une description des principales étapes du procédé et le tracé d'un flowsheet ?

Quels sont les procédés d'obtention de l'éthylène ?

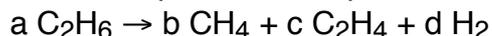
Citez quelques débouchés de l'éthylène ?

Quel est le principal produit secondaire dans le procédé d'obtention d'éthylène ?

Quelles sont les caractéristiques du craquage à la vapeur pour obtenir des alcènes (comme l'éthylène et le propylène) ?

Quelle est la particularité du procédé de fabrication d'éthylène ?

Sur base de l'équation chimique suivante :



qui représente la réaction de craquage de l'éthane dans certaines conditions de température et de pression, on demande de déterminer la valeur des coefficients stoechiométrique a, b, c et d sachant qu'à conversion totale d'éthane, le mélange contient environ 75% en poids d'éthylène.

En se basant de nouveau sur la réaction précédente, quelles seraient les valeurs des coefficients stoechiométrique a, b, c et d sachant que la composition en éthylène du mélange à la fin de la réaction est de 56% en poids alors que la conversion molaire en éthane est de 72%.

Pourquoi la production de l'éthylène et du propylène sont-elles liées ?

Quelles sont les variables importantes sur lesquelles il faut agir pour optimiser le fonctionnement d'un four de craquage à la vapeur ?

Pourquoi utilise-t-on de la vapeur dans le procédé de craquage à la vapeur ?

Quels sont les produits qu'on obtient après un réacteur four utilisant une fraction essence et comment les sépare-t-on ?

Quelles sont les difficultés rencontrées pour séparer les produits sortants du craquage à la vapeur et comment les réduire ?

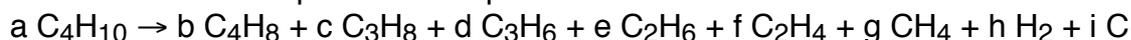
Quelle matière première doit-on utiliser pour produire de l'éthylène, du propylène ? Discutez.

A l'aide d'un schéma général, discutez et expliquez brièvement les différentes opérations que l'on peut trouver dans un procédé de fabrication d'éthylène ou de propylène ?

Compte tenu du schéma général précédent décrivant la fabrication d'éthylène et des données que l'on peut trouver dans les notes (ou la littérature), faites les bilans matières du procédé qui doit produire 400000 tonnes d'éthylène par an.

Citez un autre produit secondaire important (autre que le propylène) du craquage à la vapeur et discutez de son utilité ?

On étudie la réaction de craquage du butane et l'on imagine bien que cette réaction se déroule selon l'équation chimique suivante :



Afin de calculer les coefficients stoechiométriques, un laboratoire étudie la réaction de craquage dans un réacteur expérimental. Cela fournit l'analyse molaire (en %) suivante :

C_4H_{10}	30	C_4H_8	9	C_3H_8	8	C_3H_6	13
C_2H_6	8	C_2H_4	15	CH_4	5	H_2	12

Sachant que le débit de butane est de 50 T j^{-1} , quelle est la quantité horaire de carbone déposée dans le réacteur ?

Qu'est-ce que l'oxydation en chimie industrielle organique et quelle est son importance ?

Comparez l'oxygène et l'air comme oxydant possible dans les procédés d'oxydation ?

Quels peuvent être les risques d'utilisation de l'oxygène ?

Que sont les limites d'explosibilité ?

Quels sont les différents types d'oxydation ?

Que sont les réactions radicalaires ?

Citez quelques procédés d'oxydation ?

Quels sont les procédés de fabrication de l'oxyde d'éthylène ?

Citez quelques débouchés de l'oxyde d'éthylène ?

Quel est le problème principal dans le procédé d'oxydation de l'éthylène ?

A l'aide d'un schéma général, discutez brièvement les différentes opérations que l'on peut trouver dans un procédé de fabrication d'oxyde d'éthylène ?

Quels sont les procédés de fabrication du phénol ?

Citez quelques débouchés du phénol ?

Quels sont les avantages et inconvénients du procédé d'oxydation du cumène ?

A l'aide d'un schéma général, discutez brièvement les différentes opérations que l'on peut trouver dans un procédé de fabrication de phénol ?

How much hydrogen is required to convert the α -methylstyrene in a plant producing $3,750 \text{ lbm h}^{-1}$ of solid phenol. The composition of the feed consist in 98% cumene and 2% α -methylstyrene (% in weight). In the same plant, how much oxygen is required in the reactor of oxydation to convert the cumene in hydroperoxyde ?

En se basant sur le paragraphe 4.7 "Divers procédés", choisissez un sujet qui pourrait vous intéresser et préparez une analyse qui comprend une approche économique et technique du produit, ainsi que du procédé pour le mettre en oeuvre.

Quels sont les alcools de base et quelle est leur utilité respective ?

Quel est le procédé de fabrication du méthanol et y en a-t-il eu d'autres ?

Citez quelques débouchés du méthanol et quel est son avenir ?

Comment peut-on obtenir du gaz de synthèse ?

A l'aide d'un schéma général, discutez brièvement les différentes opérations que l'on peut trouver dans un procédé de fabrication de méthanol ?

Que faut-il améliorer pour pouvoir travailler à basse pression dans un procédé de synthèse du méthanol ?

Compte tenu du schéma général précédent décrivant la fabrication de méthanol ainsi que des données trouvées dans les notes ou dans la littérature, faites les bilans matières du procédé assurant une production journalière en méthanol de 1500 tonnes.

Quels sont les procédés de fabrication de l'éthanol et discutez ?

Citez quelques débouchés de l'éthanol et quel est son avenir ?

Quels sont les avantages et inconvénients du procédé de fabrication de l'éthanol ?

Peut-on encore prétendre que l'éthanol est un intermédiaire de base important, de toute façon pourquoi ?

A l'aide d'un schéma général, discutez brièvement les différentes opérations que l'on peut trouver dans un procédé de fabrication de l'éthanol ?

Comparez méthanol et éthanol au point de vue procédé et débouchés.

A l'aide de tables de données thermodynamiques, retrouvez les valeurs annoncées pour les chaleurs de réaction des diverses réactions chimiques rencontrées dans les paragraphes précédents ?

Calculez les constantes d'équilibres des réactions principales des procédés rencontrés et déterminez la conversion à l'équilibre dans les conditions annoncées de pression et de température ?

Quelle est la structure de la chimie organique industrielle, commentez ?

En quoi peut-on dire que la structure de la chimie organique industrielle est moderne ?

Qu'est-ce qu'un vecteur chimique d'énergie, pouvez-vous donner deux exemples ?

A l'aide de la constante chimique de réaction, montrez que les pressions élevées favorisent les réactions s'accompagnant d'une diminution du nombre de moles ?

Dans les procédés où des ordres de grandeurs des températures sont donnés, faites le bilan de chaleur et déterminez la surface moyenne nécessaire à l'échange ?

*"Really, even good things have to end."
Happy guy*

9. Thèmes du chapitre

Le pétrole	Composition, utilisations industrielles, problèmes	1
	Variables caractéristiques	2
	Principaux produits pétroliers	3
	Raffinage : distillation du brut	4
	Raffinage : réactions chimiques	5
L'éthylène	Généralités et procédé	6
Le propylène	Généralités et procédé	7
Les alcènes C4	Généralités et procédé	8
Les oxydations	Généralités, air ou oxygène	9
Oxyde d'éthylène	Généralités et procédé	10
Méthanol	Généralités et procédé	11
Ethanol	Généralités et procédé	12
Structure de la chimie industrielle organique		13
Exercice sur un thème quelconque		14

10. Index

A

A.P.I., 5
A.S.T.M., 18, *Voir* courbe de distillation
acétaldéhyde, 74, 88
 oxydation, 73
acétylène, 42
 produit secondaire, 45
acide acétique, 73, 85
acrylonitrile, 51, 52, 74
 réaction, 53
air
 formol, 73
 gaz de synthèse, 78
 oxydation, 59
 phénol, 70
alcane, 32
 craquage, 27
 limites d'explosibilité, 58
 pétrole, 6
alcène, 34
 alkylation, 34
 butadiène, 55
 craquage, 27
 éthylène, 39
 limites d'explosibilité, 58
 pétrole, 6
 production, 54
 produit, 42
 propylène, 51
 reformage, 32
alcool
 éthanol, 84
 méthanol, 75
 pétrole, 7
 phénol, 66
alkylation, 23, 34
analyse standard, 8
anhydride acétique, 73
aromatique, 6, 14
 KUOP, 9
 pétrole, 5
 phénol, 66
 rapport H/C, 12
 reformage, 32
 séparation, 68
arsenic
 pétrole, 6
 poison, 35
asphalte
 définition, 18
azote
 hydrodésulfuration, 35
 L.P.G., 15
 oxydation, 59
 pétrole, 6
 poison, 35

B

benzène, 67
 alkylation, 68
 charbon, 68
 chloration, 68
 hydrogénation, 68
 nitration, 68
 pétrole, 68
 produit secondaire, 45
 rapport C/H, 12
 reformage, 32
biomasse, 2, 85
bitume
 définition, 18
bore
 pétrole, 6
butadiène, 55
 alcène, 42
 débouché, 54
 distillation, 54
 produit secondaire, 45
 propriétés, 55
butane
 L.P.G., 14
butène, 54
 produit secondaire, 45

C

CABP, 11
capacité, 89
caractéristiques détonantes, 13
carbonate, 2
catalyseur
 acétaldéhyde, 74
 craquage, 30
 déshydrogénation, 55
 éthanol, 87
 hydrodésulfuration, 36
 méthanol, 81
 oxydation, 59, 60
 oxyde d'éthylène, 64
 phénol, 69
 poison, 7, 37
 polymérisation catalytique, 34
 reformage, 32, 79
 régénération, 31
charbon, 1, 2, 66
 combustible, 76
cokage, 28, *Voir aussi* réaction
combustible
 combustion, 12
 domestique, 35
 fossile, 1
 fuel oil, 17
 méthane, 34

méthanol, 76
viscosité, 8
commodity chemicals, 89
compression
éthylène, 50
hydrodésulfuration, 37
oxygène, 59
consommation, 4, 16
conversion
éthylène, 43
méthanol, 79
oxyde d'éthylène, 64
phénol, 70
procédé, 23
recyclage, 65
coupe. *Voir aussi* fraction
hydrodésulfuration, 37
naphta, 32
orientation, 19
pétrole, 5, 14
courbe de distillation, 9
A.S.T.M., 15
T.B.P., 10
craquage, 6, *Voir aussi* réaction
catalytique, 22, 30, 42
cycle, 7
définition, 27
distillation, 20
essence, 16
hydrocraquage, 37
processus radicalaire, 43
production, 40
réacteur, 30
réaction, 28
température, 29
thermique, 22, 27
craquage
à la vapeur, 42
craquage à la vapeur
butadiène, 54
procédé, 45
production combinée, 54
cyclène, 6, *Voir aussi* cycloalcène
cycloalcane, 6
cycloalcène, 6
cyclohexanol, 73
cyclohexanone, 73

D

débouché
marché, 89
produits pétroliers, 37
degré API, 8
demande, 23
pétrole, 3
densité, 8, 15, 18
déshydrogénation, 42
butadiène, 54
réaction, 28
diesel, 20
définition, 17
indice, 13

indice de cétane, 13
dioxyde de carbone, 2, 80
L.P.G., 15
distillation
air, 59
bilan, 25
charbon, 68
conditions, 20
froide, 42
pétrole, 3, 18
pétrole brut, 22, 23
phénol, 71
première étape, 20, 23
sous vide, 25

E

échelle de viscosité, 9
économie d'échelle, 89
énergie, 2, 79
bilan installation, 49
distillation, 25
éthylène, 45
oxydation, 60
récupération, 65
énergie libre, 27
essence, 19, 25, 27, 76
craquage catalytique, 30
début, 4
définition, 15
indice d'octane, 4, 12, 34
limites d'inflammabilité, 58
polymérisation catalytique, 33
reformage, 32
essence lourde, 16
éthane, 50, 54
éthanol, 84
butadiène, 55
catalyseur, 87
débouché, 85
distillation, 88
fermentation, 40
procédé, 85
propriétés, 84
réacteur, 87
réaction, 86
séparation, 87
éthanolamine, 62
éther de pétrole, 16
éthylène, 39
alkylation, 68
compression, 45, 47
craquage à la vapeur, 42
débouché, 40
hydratation, 85
marché, 54
oxydation, 61, 74
procédé, 42, 47
production, 39
production combinée, 53
propriétés, 39
réacteur, 44, 47
réaction, 42

séparation, 44, 45
spécification, 53
tonnage, 89

F

fermentation, 40, 85
formaldéhyde, 72
formol, 72
 débouché, 77
fraction. *Voir aussi* coupe
 densité, 11
 deuxième distillation, 25
 essence, 10, 15
 fuel oil, 17
 gasoil, 17
 huile, 17
 intervalle d'ébullition, 11
 kérosène, 16
 KUOP, 11
 L.P.G., 14
 naphta, 16
 pétrole, 3, 14
 propriété, 12
 résidu, 18
 soufre, 35
 température, 19
 température moyenne, 11
 viscosité, 11
fractionnement, 11, 23, 53
fuel oil
 définition, 17

G

gasoil, 17, 20, 25, 50, 54, *Voir aussi* diesel
 craquage, 27
 définition, 17
 surproduction, 17
gaz de synthèse, 79
 constitution, 78
 méthanol, 77
gaz naturel, 1, 2, 15
gazoduc, 39, 51
gazole, 17, *Voir aussi* diesel
glycol, 62, 72

H

huile
 définition, 17
 viscoréduction, 27
hydrocarbure
 essence, 15
 hydrodésulfuration, 35
 KUOP, 9
 limites d'inflammabilité, 58
 lourd, 25
 oxydation, 57
 rapport C/H, 12
 reformage, 32
 saturé, 6
 température, 27

hydrodésulfuration, 27, 35, 37, *Voir aussi* réaction
 réacteur, 36
hydrogénation, 35
hydrotraitement, 36

I

indice d'octane
 amélioration, 34
 craquage catalytique, 30
 définition, 12
 essence, 23
 essence brute, 15
 méthanol, 76
 procédé, 34
 reformage, 32
indice de cétane
 définition, 13
 diesel, 17
 fuel oil, 17
industrie organique, 1, 8, 17, 85
 éthylène, 39
 structure, 89
intégration horizontale, 90
intermédiaire, 89
 benzène, 67
 éthanol, 85
 éthylène, 39
 formol, 72
 méthanol, 75
 phénol, 66
intervalle d'ébullition, 10
isoalcane
 alkylation, 34
 pétrole, 6
 reformage, 32
isomérisation
 reformage, 32
isooctane, 13
isoparaffine, 6, *Voir aussi* isoalcane
 KUOP, 9

K

kérosène, 20, 25
 aromatique, 16
 définition, 16
KUOP, 9

L

L.G.P.. *Voir* L.P.G.
L.P.G., 19, 40, 51
 définition, 14
limites d'explosibilité, 57, 58
limites d'inflammabilité, 57

M

MABP, 11
masse volumique, 8
matière première, 59, 78, 90
 carbone, 1

cumène, 70
 éthylène, 39
 gasoil, 17
 propylène, 51
 MeABP, 11
 méthanol, 75
 additif, 16
 catalyseur, 81
 compression, 83
 débouché, 76
 éthanol, 85
 oxydation, 72
 procédé, 77
 production, 75
 propriétés, 75
 réacteur, 81
 réaction, 77, 79
 séparation, 82
 Motor Method, 13
 MTBE, 76

N

naphta, 16, 19, 50, 54
 naphène, 6, *Voir aussi* cycloalcane
 rapport C/H, 12

O

oléfine, 6, *Voir aussi* alcène
 rapport H/C, 12
 oxydant, 57, 59
 oxydation
 éthylène, 62
 groupe, 60
 phénol, 66
 réaction, 72
 oxyde d'éthylène, 61
 air, 63
 capacité, 65
 catalyseur, 64
 débouché, 62
 oxygène, 63
 procédé, 62
 production, 62
 propriétés, 61
 réacteur, 65
 oxyde de propylène, 72
 oxygène
 hydrodésulfuration, 35
 oxydation, 57, 59
 pétrole, 6
 poison, 35

P

paraffine, 6, *Voir aussi* alcane
 KUOP, 9
 pétrole, 5
 rapport H/C, 12
 pétrole
 asphaltique, 7
 combustible, 1, 76

composition, 6
 consommation, 1, 5
 découverte, 3
 distillation, 23
 gisement, 4
 intégration, 90
 paraffinique, 7
 production, 5
 propriétés, 10
 raffinage, 5
 réserve, 5
 pétrole brut, 14, 18
 phénol, 66
 débouché, 66, 74
 pétrole, 7
 procédé, 68
 production, 67
 propriétés, 66
 réacteur, 69
 plastique, 4
 phénol, 67
 polyester, 62
 polyéthylène, 40
 polypropylène, 53
 polyester, 62, 73
 polyéthylène, 40
 polymère, 4
 additif, 34
 éthylène, 41, 45
 fibre, 74
 mousse, 72
 oxyde d'éthylène, 62
 polymérisation
 butadiène, 55
 catalytique, 22, 33
 cokage, 27
 inhibition, 56
 réaction, 54
 polypropylène, 72
 polystyrène, 40
 procédé, 90
 étude, 72
 industrie organique, 8
 oxydation, 59, 72
 production, 89
 combinée, 42, 53
 hydrocarbure, 23
 polymère, 41
 propane, 54
 L.P.G., 14
 propriétés
 coupe, 5
 propylène, 50, 51
 alcène, 42
 alkylation, 68
 débouché, 51
 essence, 53
 polymérisation catalytique, 35
 production, 51
 production combinée, 53
 produit secondaire, 45
 propriétés, 51
 sous-produit, 51
 spécification, 53

pseudo-substance, 11
purge, 65, 81

R

raffinage
analyse, 8
début, 3
essence, 16
intégration, 90
poisons, 7
première étape, 20
procédé, 18, 21
raffinerie
capacité, 21
conditions, 20
craquage catalytique, 30
hydrodésulfuration, 35
procédé, 21
rapport H/C, 6, 12
réacteur, 90
oxydation, 60
reformage, 79
réaction, 90
cokage, 28
craquage, 29
éthanol, 55
hydrodésulfuration, 35
intermédiaire, 89
oxydation, 60
raffinerie, 23
réactions compétitives, 80
réactions consécutives, 80
réactions secondaires, 29, 60, 63, 69, 80, 87
reformage. *Voir aussi* craquage
à la vapeur, 78
catalytique, 22, 32
définition, 32
procédé, 32
température, 78
réfrigération
éthylène, 50
rendement, 58
essence, 15
oxydation, 59
réacteur, 33
réaction, 80
Research Method, 13
réserve, 1
ressource, 1
ressources, 2, 42

S

sélectivité

oxyde d'éthylène, 64
phénol, 70
soufre
essence, 16
fuel oil, 17
hydrodésulfuration, 35
pétrole, 5, 6, 7, 21
résidu, 18
teneur, 14
sous-produit, 23, 71

T

T.B.P., 10, *Voir* courbe de distillation
toluène, 6, 74
produit secondaire, 45
reformage, 32

U

utilisation
benzène, 68
butadiène, 54
éthanol, 85
éthylène, 40
méthanol, 75
oxyde d'éthylène, 62
oxygène, 57
phénol, 66
produits pétroliers, 37
propylène, 51

V

vecteur chimique d'énergie, 77
viscosité
propriété, 8
rapport H/C, 12
viscoréduction, 27

W

WABP, 11
white spirit, 16

X

xylène, 6
produit secondaire, 45
reformage, 32