

Purification du propylène par hydrogénation sélective

Le gaz naturel et les fractions pétrolières sont constituées de paraffines, isoparaffines, naphènes et, dans une proportion moindre, d'aromatiques.

L'une des oléfines les plus utilisées pour l'obtention des produits chimiques qui constituent notre environnement d'aujourd'hui est le propylène.

Le **tableau 1** présente quelques grandes réactions réalisées industriellement avec cette oléfine ainsi que les produits obtenus.

RÉACTION	PRODUIT
Alkylation	Isopropylbenzène
Ammoxydation	Acrylonitrile
Époxydation	Oxyde de propylène
Hydroformylation	Aldéhydes et alcools en C ₄
Oxydation	Acroléine
Polymérisation	Polypropylène

Tableau 1 - Utilisation du propylène

Le passage des matières premières aux produits recherchés passe donc par des procédés à haute température, qui rendent thermodynamiquement favorable la production de ces composés insaturés.

On peut citer parmi eux le procédé cœur de la pétrochimie : le vapocraquage. Celui-ci consiste en une pyrolyse en présence de vapeur d'eau qui permet de diluer les hydrocarbures injectés dans

Propane	H ₃ C-CH ₂ -CH ₃	4 % poids
Propylène	H ₃ C-CH=CH ₂	91,5 % poids
Propyne	H ₃ C-C≡CH	2,7 % poids
Propadiène	H ₂ C=C=CH ₂	1,8 % poids

Tableau 2 - Composition typique d'une coupe C₃ de vapocraquage.

Le catalyseur

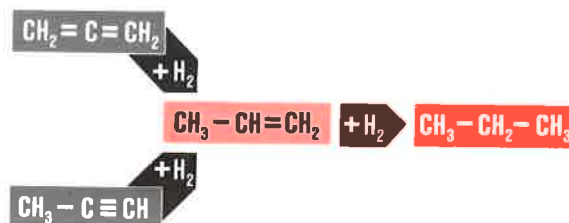
De nombreuses espèces chimiques, métaux, oxydes ou sulfures, par exemple, sont actives en hydrogénation. Néanmoins, parmi celles-ci, l'espèce qui se révèle à la fois la plus active et la plus sélective est le palladium à l'état métallique.

Le palladium est déposé sur un support répondant à des critères de sélection, eux aussi très stricts. C'est en général une alumine de grande surface. Afin de limiter le plus possible les problèmes de diffusion, on utilise des billes ou des pastilles d'un diamètre de 2 à 5 mm. Ce diamètre est un optimum entre « l'efficacité » favorisée par des petites di-

mes tubes placés dans un four à haute température. A la sortie de ce four, les gaz sont trempés et les diverses coupes obtenues sont séparées selon leurs points d'ébullition. On obtient en fait toute une série de coupes contenant un nombre défini de carbones : on parle par exemple de la coupe C₂, de la coupe C₃, de la coupe C₄...

Cette production de composés oléfiniques n'est cependant pas entièrement sélective, des composés plus insaturés que ceux désirés sont également présents : voir **tableau 2**. Or les utilisations de ces oléfines nécessitent leur purification.

La méthode la plus astucieuse pour purifier cette coupe consiste en une hydrogénation des composés les plus insaturés, réaction qui, si elle est réalisée de façon sélective, enrichit le produit en propylène selon le schéma suivant :



Cette réaction n'est suffisamment rapide qu'en présence d'un catalyseur dont le choix repose sur l'activité, la sélectivité mais aussi sur la stabilité en cours de fonctionnement.

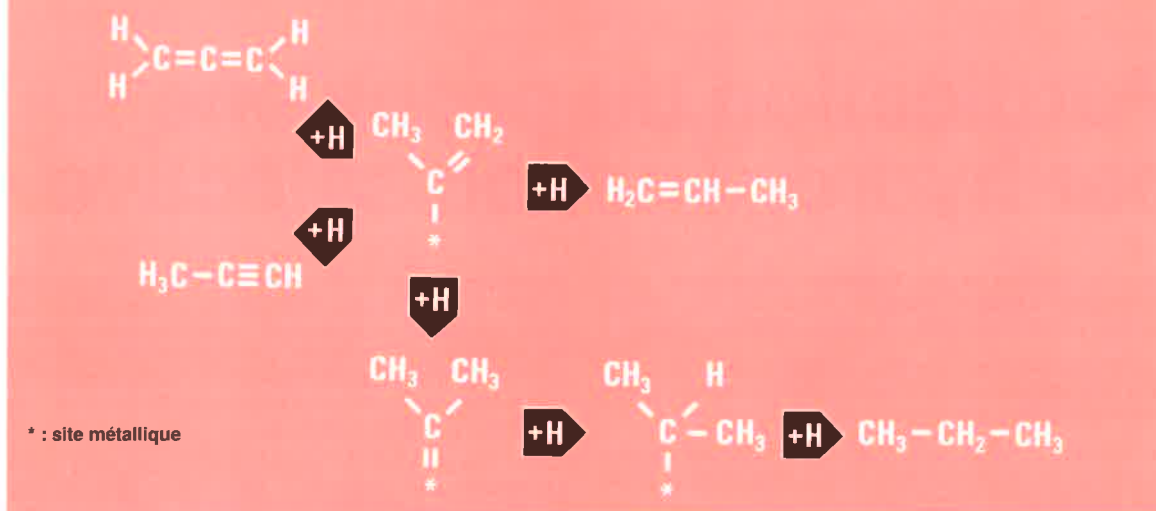
mensions et les pertes de charges qui ne doivent pas être excessives dans le réacteur. Afin de minimiser l'intervention des phénomènes de limitation diffusionnelle interne, on dépose le métal actif uniquement sur la périphérie des grains sous forme d'une couche d'épaisseur 0,1 à 0,3 mm.

La porosité interne des supports doit être optimisée car les pores inférieurs à 7 nm de diamètre ont tendance à se boucher très facilement. L'inertie chimique du support est fondamentale car le métal n'occupe souvent qu'une faible portion de la surface, ce qui pourrait causer une polymérisation importante des réactifs.

MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION

Il semble actuellement établi que la réaction procède par additions successives d'atomes d'hydrogène, générés par dissociation de H_2 sur le métal. Olivier et Wells (1977) ont démontré

que des espèces intermédiaires contenant des doubles liaisons carbone-métal pouvaient intervenir dans le cycle catalytique :



Naturellement, les catalyseurs doivent présenter une bonne résistance mécanique et thermique. Ils doivent, en effet, pouvoir être régénérés par brûlage du carbone déposé au cours du fonctionnement.

La performance demandée à l'unité d'hydrogénation est importante comme on peut le voir sur le *tableau 3*. Cette conversion élevée (99,98 %) est obtenue avec d'excellents rendements en propylène.

	ENTRÉE	SORTIE
Propane	4,0	5,1
Propylène	91,5	94,5
Propyne	2,7	<10 ppm
Propadiène	1,8	0,4
Oléfines C_6	0	

Tableau 3 - Bilan matière entrée sortie de la section d'hydrogénation

Le procédé

Les procédés modernes travaillent en phase liquide car, d'une part, la vaporisation partielle dans le réacteur permet d'extraire efficacement une partie des calories dégagées par la réaction et, d'autre part, les oligomères qui se forment de façon parallèle à l'hydrogénation sont solubles dans les liquides et continuellement éliminés.

On obtient ainsi des durées de fonctionnement continu du catalyseur (entre régénérations) de plus de deux ans.

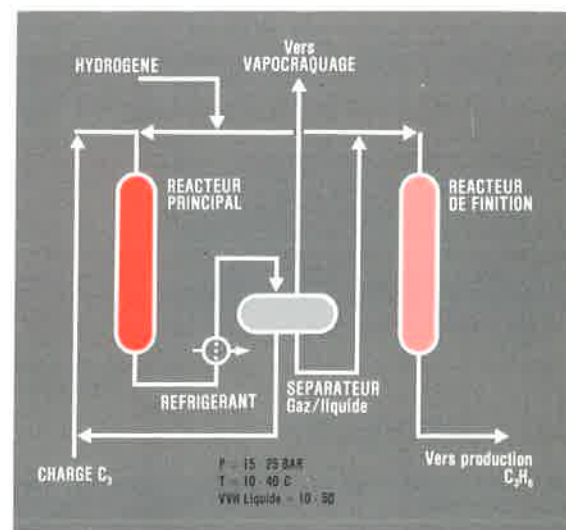
Compte tenu des teneurs relativement importantes en hydrocarbures à hydrogéner, la réaction est réalisée soit dans un seul réacteur échangeur soit

dans deux réactions monotubulaires en série avec refroidissement intermédiaire.

Autour du premier réacteur qui « effectue » la majorité du travail, c'est-à-dire qui dégage le plus de chaleur, on effectue un recyclage du produit hydrogéné froid ce qui permet de diluer la charge fraîche d'entrée et de mieux contrôler les profils thermiques.

Une installation de ce type est schématisée sur la *figure 1*.

L'amélioration des catalyseurs d'hydrogénation est une préoccupation constante du pétrochimiste car chaque gain en rendement obtenu, même faible, signifie beaucoup d'économie, vu les tonnages impliqués.



Pour en savoir plus :

A. Chauvel, G. Lefebvre et C. Raimbault, « *Production d'oléfines et d'aromatiques* », 1980, Éditions Technip.

P. Leprince, A. Chauvel et J.P. Catry, « *Procédés de*

pétrochimie », 1971, Éditions Technip.

J. Cosyns et G. Martino, *Techniques de l'Ingénieur*, 1983, J5500, p1-17