

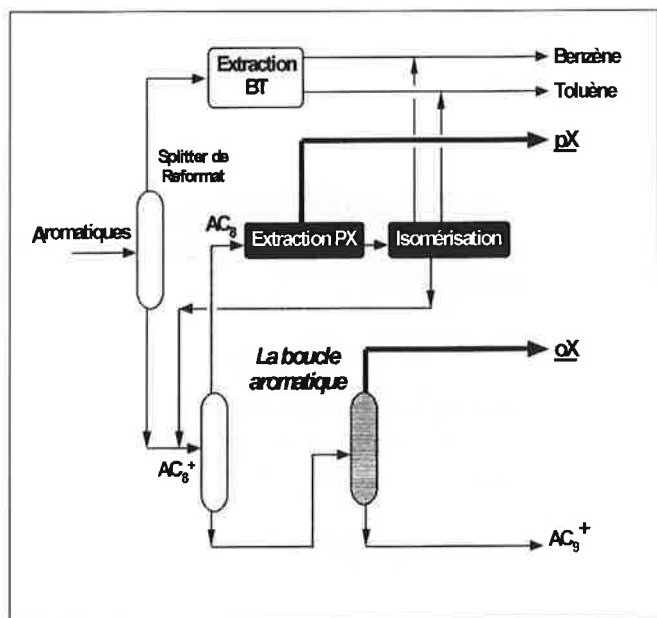
# La boucle aromatique

## Production d'orthoxyène et de paraxyène pour la pétrochimie

Les coupes aromatiques destinées à la production de benzène, toluène et xylènes pour la pétrochimie proviennent essentiellement du reformage catalytique et de la pyrolyse (vapocraquage) de naphthas. Le toluène est converti en benzène pour fabriquer majoritairement le polystyrène. Le paraxyène (pX), l'isomère le plus recherché parmi les xylènes, trouve sa principale application dans les polyesters et l'orthoxyène (oX) dans les plastifiants.

### La boucle aromatique

Le benzène et le toluène purs sont obtenus par distillation. Si l'on désire produire de l'orthoxyène, on procède à un superfractionnement des aromatiques en C<sub>8</sub>. Le paraxyène est séparé par cristallisation ou bien et surtout par adsorption. Le raffinat, riche en métaxylène (mX), est enfin traité par isomérisation catalytique qui permet d'obtenir un mélange d'aromatiques en C<sub>8</sub> dans lequel les xylènes sont dans des proportions proches de l'équilibre thermodynamique. Les produits recherchés sont à nouveau séparés. On crée ainsi la boucle aromatique schématisée sur la figure suivante :



Les températures de fusion et d'ébullition des quatre isomères en C<sub>8</sub> sont regroupées dans le tableau suivant :

Paramètres	EB	pX	mX	oX
T de fusion (°C)	- 95,0	13,3	- 47,9	- 25,2
T normale d'ébullition (°C)	136,2	138,3	139,1	144,4

EB: éthylbenzène

### Séparation de l'orthoxyène

Sa température d'ébullition permet une séparation par distillation mais elle nécessite deux colonnes en série. La première assure un superfractionnement (80 à 150 plateaux, taux de reflux de 7 à 15), la seconde l'élimination des C<sub>9</sub> aromatiques en fond de colonne.

### Séparation du paraxyène

Les points d'ébullition du métaxylène et du paraxyène ne différant que de 0,8 °C, ces deux isomères ne peuvent pas être séparés par distillation. Industriellement, on opère par cristallisation, par adsorption ou encore par une combinaison de ces deux techniques.

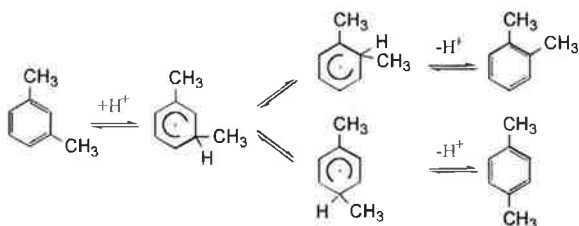
La séparation par cristallisation a été la première technique et, pendant longtemps, la seule utilisée pour séparer le paraxyène de ses isomères. On obtient des cristaux de paraxyène dont la pureté est de 99 % et plus mais l'existence d'un eutectique limite le rendement à 63 %. Les spécifications commerciales (> 99,7 %) nécessitent parfois des traitements d'appoint.

La séparation par adsorption sélective sur solide est réalisée sur tamis moléculaire (zéolithes) et conduit à des taux de récupération nettement plus élevés, supérieurs à 90 %. Les procédés industriels utilisent le principe de l'adsorption à contre-courant simulé. Trois technologies sont industrialisées : PAREX (UOP), AROMAX (Toray) et ELUXYL (IFP).

### Isomérisation des aromatiques en C<sub>8</sub>

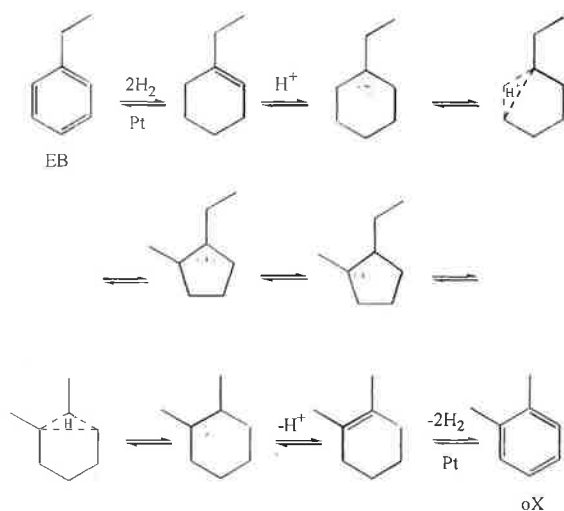
La charge contient principalement du métaxylène et de l'éthylbenzène, de l'orthoxyène en quantité importante s'il

n'est pas séparé et du paraxylène en faible quantité. L'isomérisation des trois xylènes entre eux se produit par un mécanisme monofonctionnel par l'intermédiaire de carbocations. Cette réaction nécessite donc une fonction acide qui est apportée, pratiquement dans tous les cas, par une zéolithe. Le mécanisme monomoléculaire principal proposé, avec formation d'ions benzénium, peut être schématisé de la manière suivante :



L'éthylbenzène peut être soit isomérisé en xylènes, soit désalkylé en benzène selon le catalyseur mis en œuvre.

L'isomérisation de l'éthylbenzène exige la présence simultanée d'une fonction acide et d'une fonction hydrodéshydrogénante. Dans la majorité des cas, le catalyseur est constitué d'une zéolithe et d'un métal noble (le platine). Le mécanisme décrivant cette réaction est le suivant :



La désalkylation de l'éthylbenzène s'effectue par un processus acide : le catalyseur est constitué d'une zéolithe d'ouverture poreuse plus faible que dans le cas précédent et d'un métal dont la fonction est d'hydrogéner l'éthylène, formé par désalkylation de l'éthylbenzène, en éthane pour éviter une ré-alkylation.

## Procédés industriels

Ils utilisent des catalyseurs mis en œuvre en lit fixe et opérant en phase vapeur sous pression d'hydrogène. Les gammes de température et de pression sont typiquement de 380-440 °C et 10-20 bar pour les procédés isomérisant l'éthylbenzène et de 400-460 °C et 4-20 bar pour ceux désalkylant l'éthylbenzène. Les quantités relatives des quatre isomères en C<sub>8</sub> à l'équilibre thermodynamique à 400 °C sont données dans le tableau ci-dessous.

Isomère C <sub>8</sub>	% molaire à l'équilibre
EB	7,0 %
pX	23,0 %
mX	47,5 %
oX	22,5 %

Ces pourcentages varient peu avec la température. Il en résulte que la conversion par passe du méta-xylène est faible et le volume du recyclage des aromatiques en C<sub>8</sub> non convertis important (rapport volumique typique recyclage/charge fraîche compris entre 3 et 4).

Les procédés isomérisant l'éthylbenzène sont Octafining (ARCO-Engelhard), Isomar (UOP), Aris (VEB Leuna Werke) et Isolène II (Toray). Les catalyseurs utilisés dans ces procédés sont probablement à base de platine supporté sur un support mixte contenant une proportion non divulguée d'une zéolithe qui est très probablement la mordénite.

Les procédés désalkylant l'éthylbenzène sont Isomar (UOP), MHTI et MHAI (Mobil), Aris (VEB Leuna Werke) et Xylofining (IPCL).

## Conclusion

Les unités de séparation du paraxylène et d'isomérisation des C<sub>8</sub> aromatiques sont les pièces maîtresses d'une boucle de production d'aromatiques.

Selon le type d'unité d'isomérisation choisie, on privilégiera soit la production de benzène et de paraxylène, soit la production de paraxylène seule.

Le complexe de production d'aromatiques pourra comporter, en plus de la boucle décrite, d'autres unités de transformations catalytiques de manière à maximiser la production de paraxylène à partir soit de toluène pur (par dismutation), soit d'un mélange de toluène et d'aromatiques en C<sub>9</sub>(+) (par transalkylation).

Cette fiche a été préparée avec le concours de **E. Merlen** et **F. Alario**

### Pour en savoir plus :

Alario F., Barraqué M., Marcilly C., « Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie », *Techniques de l'ingénieur* (à paraître) et *L'Actualité Chimique*, 1997, 10, p. 17).

