

# Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes

Michel Guisnet\* professeur

**Summary :** *Selective and environmentally friendly production of alkylaromatics over zeolite catalysts*

*The main processes of alkylaromatic production : isomerization of the C<sub>8</sub> aromatic cut, disproportionation and transalkylation of toluene, alkylation of benzene with ethylene and with propene etc., as well as the mechanisms of the corresponding reactions are described. Acid zeolites have replaced amorphous solid acids and Friedel Crafts catalysts allowing the development of selective and environmentally friendly processes. The choice of the zeolites with large (such as mordenite) or intermediate (such as MFI) pore size, and the modifications which they should undergo in order to be selective depend very much on the desired product, as the characteristics of the pore systems determine to a large part the type of transformations and even the reaction mechanism.*

**Mots clés :** *Production d'alkylaromatiques, zéolithes acides, sélectivité de forme, mécanismes, isomérisation des xylènes, transalkylation des aromatiques.*

**Key-words :** *Alkylaromatic production, acid zeolite, shape selectivity, mechanisms, xylene isomerization, aromatic transalkylation.*

Le benzène et le paraxylène, aromatiques essentiels pour l'industrie chimique, résultent de la séparation des hydrocarbures benzéniques formés par reformage catalytique (environ 65 %) et par vapocraquage (environ 30 %). Diverses transformations sont nécessaires pour adapter la distribution de ces hydrocarbures à la demande (surproduction de toluène, méta-xylène et triméthylbenzènes, déficit de benzène et de paraxylène) [1-4] :

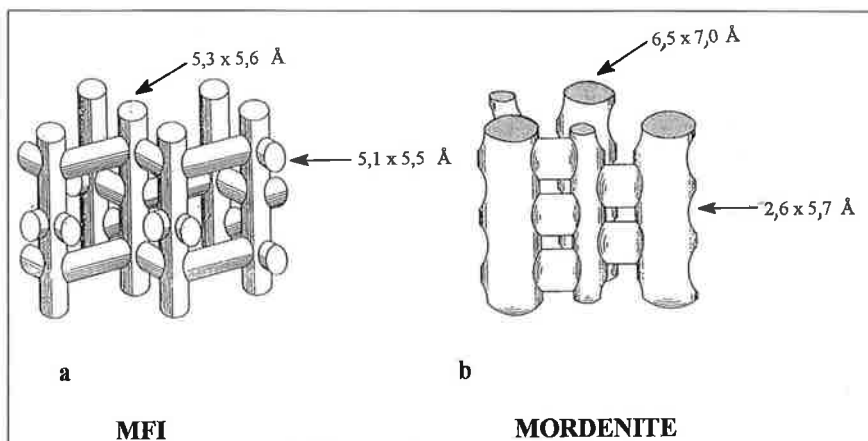
- Hydrodésalkylation du toluène.
- Dismutation de toluène et transalkylation toluène-triméthylbenzènes.
- Isomérisation de la coupe C<sub>8</sub> aromatiques (xylènes + éthylbenzène).

Si l'on excepte l'hydrodésalkylation du toluène, réalisée thermiquement ou sur des catalyseurs Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces procédés font appel, pour des raisons de

\* Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.37.79. E-mail : michel.guisnet@cri.univ-poitiers.fr

## Généralités sur les zéolithes

**Acidité** - Les zéolithes, silicoaluminates parfaitement cristallisés, souvent synthétisés sous forme sodique, doivent être échangés par des protons (HMFI, HMOR, etc.) pour être utilisés comme catalyseurs acides. A chaque atome d'aluminium de leur charpente correspond un site acide protonique. Ces sites protoniques sont beaucoup plus forts que ceux des silice alumine amorphes. Les sites isolés sont les sites les plus forts. La désalumination de la charpente zéolithique se traduit donc par une diminution de la densité des centres acides mais aussi par une augmentation de leur force.



**Figure 1** - Structure poreuse des deux zéolithes les plus utilisées pour la production d'alkylaromatiques :

a) zéolithe MFI (adapté de la référence [12]),

b) zéolithe MOR (adapté de la référence [19]). Les molécules organiques ne pouvant entrer dans les petits canaux, le système poreux de la mordenite peut être considéré comme monodimensionnel.

sélectivité, à des catalyseurs acides zéolithiques de type ZSM5 (ou MFI suivant la nomenclature IUPAC) ou mordénite (la structure poreuse de ces zéolithes est décrite dans la *figure 1* de l'encadré). Par ailleurs, la séparation du paraxylène de la coupe C<sub>8</sub> aromatique, par adsorption sur une zéolithe, remplace, de plus en plus fréquemment, la séparation par cristallisation moins efficace et énergétiquement très onéreuse [2, 4]. Enfin, la synthèse des principaux alkylbenzènes est également réalisée sur des catalyseurs zéolithiques acides [5]. Ceux-ci remplacent avantageusement les catalyseurs de Friedel et Crafts, corrosifs et polluants, précédemment utilisés en alkylation (ex. synthèse de l'éthylbenzène), leur structure poreuse permettant, si nécessaire, l'obtention sélective du composé désiré (ex. synthèse du paraéthyltoluène).

Comme nous le verrons, le développement des catalyseurs zéolithiques, utilisés dans la préparation des hydrocarbures aromatiques, s'est appuyé sur une recherche très active tant dans le domaine de l'ajustement de la structure poreuse des zéolithes à une catalyse sélective que dans celui des mécanismes de réaction.

### Production du paraxylène, choix et adaptation du catalyseur zéolithique

#### Procédés industriels

L'essence aromatique provenant du reformage catalytique ou du vapocraquage conduit, par distillation, à du benzène et du toluène purs et à des coupes C<sub>8</sub> et C<sub>9</sub><sup>+</sup>. La coupe C<sub>8</sub> aromatique contient de l'éthylbenzène (15 à 20 % si elle provient du reformage, 50 % si elle provient du vapocraquage) et le mélange des xylènes à l'équilibre thermodynamique : environ 25 % d'ortho, 50 % de méta et 25 % de para. Le coût de la séparation par distillation de l'éthylbenzène étant trop élevé, seuls le paraxylène et éventuellement l'orthoxylène seront séparés. L'isomère para est obtenu par séparation sélective sur une zéolithe : procédés Parex d'UOP, Aromax de Toray ou Eluxyl de

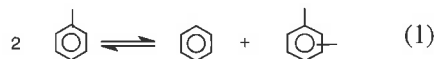
l'IFP [2]. La coupe C<sub>8</sub> résiduelle est alors transformée dans une unité d'isomérisation, l'objectif étant d'obtenir le mélange quasi équilibré des xylènes tout en transformant l'éthylbenzène en produits valorisables : xylènes, benzène. Si les catalyseurs zéolithiques employés présentent toujours une fonction acide pour l'isomérisation des xylènes, leurs autres caractéristiques dépendent du mode de transformation souhaité pour l'éthylbenzène :

– Pt déposé sur un support mixte contenant une zéolithe à larges pores pour son isomérisation en xylènes : procédés Aris de WEB Leuna Werke, Isolene II de Toray, Isomar de UOP, Octafining de Arco - Engelhard [2].

– Zéolithe HMFI (donc de taille de pores intermédiaire) pour sa dismutation en benzène et diéthylbenzènes : procédé MVPI (Mobil Vapor Phase Isomerisation) opérant à basse température (315 °C) [2].

– Métal déposé sur une zéolithe de taille de pores intermédiaires (HMFI) pour sa désalkylation : procédés MHTI (Mobil High Temperature Isomerisation) et MHAI (Mobil High Activity Isomerisation) [2], etc.

Les xylènes peuvent également être obtenus par dismutation du toluène excédentaire :



ou par transalkylation toluène-triméthylbenzènes :



Des catalyseurs zéolithiques sont généralement utilisés, certains (à larges pores telle que la mordénite) permettant les deux types de réaction : procédés Xylènes-Plus d'Arco-Lyondell et Tatoray de Toray et UOP, les autres (à taille de pores intermédiaire telle que la MFI) ne catalysant que la dismutation du toluène : procédés T2BX de Fina et MSTDP (Mobil Selective Toluene Disproportionation) de Mobil [2]. Ce dernier procédé présente l'intérêt d'obtenir le paraxylène avec une sélectivité élevée ( $\approx 90\%$ ), alors que tous les autres conduisent au mélange quasi équilibré des xylènes.

#### Mécanisme réactionnel, une question de porosité

Dans les procédés d'isomérisation des xylènes, de nombreuses réactions sont observées : isomérisation et dismutation des xylènes, isomérisation, dismutation et désalkylation de l'éthylbenzène, transalkylation éthylbenzène-xylènes, etc. La dismutation du toluène est, quant à elle, accompagnée de l'isomérisation des xylènes formés et de leur dismutation, la transalkylation toluène-triméthylbenzènes, des dismutations du toluène et des triméthylbenzènes et de l'isomérisation des xylènes et des triméthylbenzènes. Nous décrivons successivement les mécanismes de transformation des méthylbenzènes (isomérisation et transméthylation), puis ceux de l'éthylbenzène (isomérisation, désalkylation, transéthylation) qui sont totalement différents. L'effet de la porosité des zéolithes sur le mécanisme (*tableau 1*) et sur la sélectivité des réactions sera discuté.

#### Isomérisation des xylènes

L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de catalyse acide. Cette réaction se produit par un **mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires** (représentés par le symbole  $\sim\text{CH}_3$  dans la *figure 2A*). Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif soit observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du métaxylène en ortho et en paraxylène sont très voisines.

Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un **mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation**. L'existence de ce mécanisme, proposé en 1969 [6] pour rendre compte de l'isomérisation des xylènes en phase liquide sur une zéolithe HFAU, a été récemment démontrée en phase gaz [7, 8]. Ce mécanisme décrit dans la *figure 2B* permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du métaxylène en orthoxylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en paraxylène. La première étape

Tableau I - Influence de la porosité des zéolithes sur le mode de transformation des aromatiques.

	Larges pores	Pores intermédiaires
Isomérisation des xylènes	Monomoléculaire (fig. 2A) + Bimoléculaire (fig. 2B) (dismutation + transalkylation)	Monomoléculaire (fig. 2A)
Transformations de l'éthylbenzène	Dismutation avec intermédiaires diphenylméthane (fig. 3) + fonction hydrogénante Isomérisation en xylènes (fig. 5)	Désalkylation ; Dismutation par désalkylation-alkylation (réactions 6) Désalkylation (réactions 7)
Alkylation du benzène : - par l'éthylène - par le propène	Mono et polyalkylation + formation de coke	Mono et polyalkylation  Monoalkylation et isomérisation (réaction 10)

du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes (étape 2).

L'importance de l'isomérisation bimoléculaire et le nombre d'étapes 2 qui interviennent dans cette isomérisation dépendent de l'acidité et de la porosité du catalyseur. Ainsi le mécanisme bimoléculaire sera favorisé sur les catalyseurs :

- présentant des pores suffisamment larges pour que la formation des intermédiaires de la transméthylation (étape 2) ne soit pas stériquement limitée, mais toutefois suffisamment étroites pour que cette réaction soit favorisée par confinement par rapport à l'isomérisation monomoléculaire ;

- n'ayant que des sites protoniques faibles, les sites forts provoquant la transformation rapide des intermédiaires de la transméthylation en produits secondaires lourds responsables de la désactivation (coke).

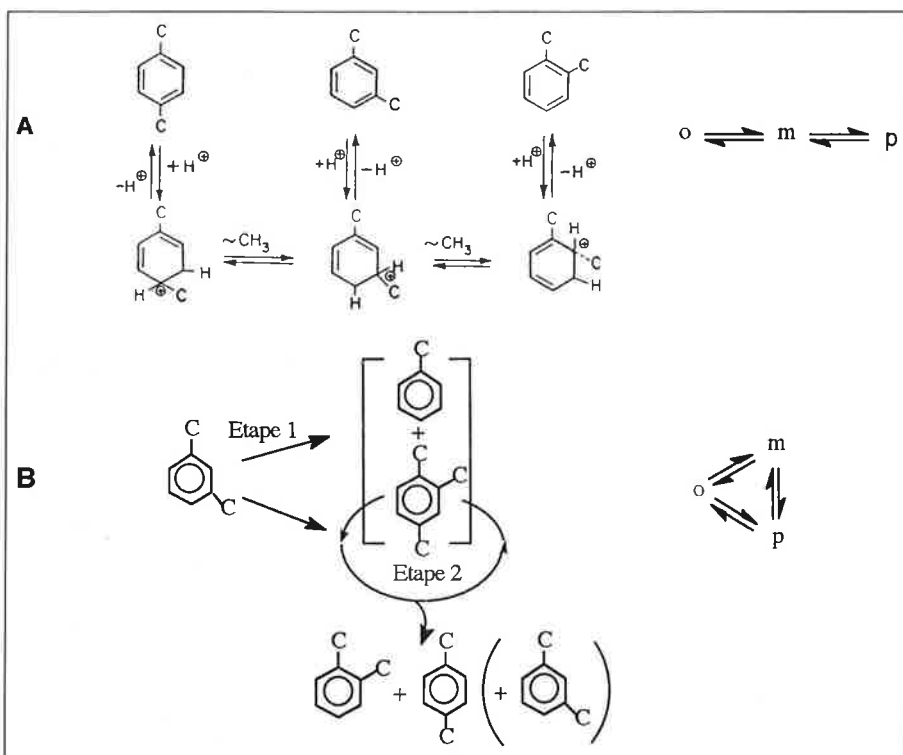


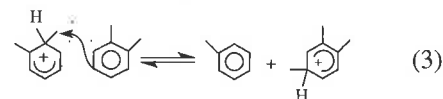
Figure 2 - Mécanismes d'isomérisation des xylènes : A) monomoléculaire, B) bimoléculaire.

Toutes ces conditions sont réunies pour certaines zéolithes à larges pores (en particulier zéolithes HFAU désaluminées [8]) et pour les silicoaluminates mésoporeux du type MCM41 récemment découverts par Mobil. Dans le cas de ces derniers tamis moléculaires à canaux monodimensionnels très longs, l'isomérisation peut être totalement bimoléculaire [9].

En revanche, ce mécanisme ne joue aucun rôle avec les zéolithes de taille de pores intermédiaire telle que la zéolithe HMFI (zéolithe HZSM5, une MFI avec des protons en position d'échange), la taille des intersections de canaux (où sont situés les sites acides protoniques) étant inférieure à celle des intermédiaires bimoléculaires de la dismutation des xylènes ou de la transalkylation xylènes-triméthylbenzènes. Par ailleurs, ces zéolithes ayant des pores de taille très voisine de celles des molécules de xylènes, l'isomérisation monomoléculaire est limitée par la diffusion. Ceci se traduit, notamment, par une transformation directe apparente des isomères ortho en para et par la formation privilégiée de l'isomère le plus petit (le paraxylène) lors de l'isomérisation du métaxylène. Ceci ne présente toutefois qu'un intérêt limité dans les procédés d'isomérisation des xylènes car ces derniers opèrent au voisinage de l'équilibre thermodynamique.

### Transméthylation des méthylbenzènes

Deux types de mécanismes ont été proposés pour expliquer les réactions de transméthylation. Le premier implique un transfert de méthyle d'ions benzéniques résultant de la protonation des méthylbenzènes à d'autres molécules de méthylbenzène, par exemple :



Le second mécanisme fait intervenir des carbocations benzyliques et des intermédiaires diphenylméthane (figure 3). Ce mécanisme semble plus probable car il permet d'expliquer que les alcanes branchés et l'hydrogène ont un effet inhibiteur sur la dismutation des xylènes, mais aucun effet sur leur isomérisation monomoléculaire [10].

Cet effet inhibiteur serait dû à une diminution de la concentration des carbocations benzyliques, intermédiaires de la dismutation [10] :

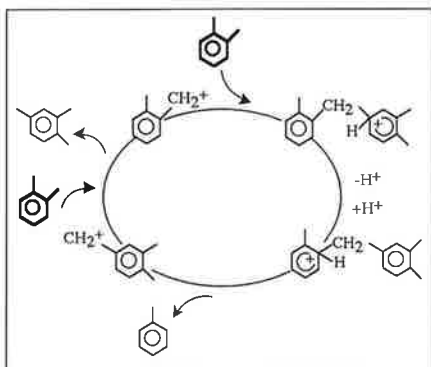
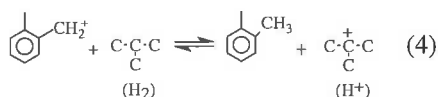


Figure 3 - Mécanisme de dismutation de l'ortho-xylène.

Les intermédiaires diphenylméthane de la transméthylation étant très encombrés, cette réaction est très sensible aux effets stériques, contrairement à l'isomérisation monomoléculaire. C'est pourquoi, le rapport des vitesses de dismutation et d'isomérisation des xylènes est très faible, dans le cas de la zéolithe HMFI dont l'intersection de canaux où sont situés les sites acides est étroite (environ 8,5 Å de diamètre), alors qu'il peut atteindre des valeurs supérieures à l'unité sur les zéolithes HFAU qui présentent des cages très grandes (supercages de 13 Å de diamètre).

A température élevée ( $\geq 450$  °C), la dismutation du toluène peut toutefois se produire dans les pores de la zéolithe HMFI. Cette réaction de **substitution électrophile** conduit préférentiellement

à l'ortho- et au paraxylènes. Toutefois, l'isomérisation des xylènes étant de 3 à 4 ordres de grandeur plus rapide que la dismutation du toluène [11], c'est le mélange des xylènes, à l'équilibre thermodynamique, qui est obtenu avec les zéolithes à larges pores (exemple HFAU) et, même, avec la zéolithe HMFI non modifiée. Deux conditions (figure 4) doivent être satisfaites pour obtenir une sélectivité élevée en paraxylène [11] :

- Le paraxylène doit être le constituant principal (avec le benzène : l'autre produit de transméthylation) sortant des pores de la zéolithe (condition 1).

- Aucune isomérisation du paraxylène désorbé des pores ne doit se produire sur la surface externe des cristallites de zéolithe (condition 2). En effet, même si le nombre des sites acides de cette surface est très inférieur à celui des sites internes ( $< 1$  %), l'isomérisation des xylènes, très rapide devant la dismutation du toluène, pourra s'y produire.

La condition 1 ne peut être satisfaite qu'en inhibant la désorption des isomères ortho et méta dont la taille est légèrement supérieure à celle de l'isomère para, ce qui restreint le choix du catalyseur aux zéolithes de taille de pores intermédiaire telle que la zéolithe MFI. Dans les pores de ces zéolithes, les xylènes sont à l'équilibre thermodynamique, car l'isomérisation des xylènes est très rapide devant la dismutation du toluène, et **c'est la différence des vitesses de diffusion du paraxylène et de ses isomères qui détermine la distribution des xylènes en sortie**

**des pores.** Il s'agit donc, par une modification de la zéolithe, d'augmenter la sélectivité du tamisage des molécules de xylène. Différents types de modifications ont été proposés : en particulier par dépôt de silice, de magnésie ou de coke (polyaromatiques produits au cours de la transformation des composés organiques). Tous ces traitements conduisent à une diminution importante de la vitesse de diffusion de l'ortho-xylène (de 1 à 2 ordres de grandeur) et, par conséquent, à une augmentation très nette de la sélectivité en paraxylène. Le dépôt de coke sur la surface externe des cristallites de zéolithe donne les meilleurs résultats. Par ailleurs, contrairement au dépôt de magnésie (qui bouche les pores), il n'a aucun effet négatif sur la vitesse de dismutation du toluène [11]. On notera que l'effet positif très marqué de ce dépôt de coke externe s'explique aussi par le fait qu'il bloque l'accès aux sites acides externes de la zéolithe, satisfaisant donc également la condition 2.

Le procédé industriel développé par Mobil (MSTDP) utilise cette méthode de sélectivation de la zéolithe MFI. Il opère à une conversion du toluène de 30 %, donnant une sélectivité en paraxylène de 87 % et permettant la production simultanée de benzène ultra pur (99,99 wt %) [12].

### Transformations de l'éthylbenzène

L'isomérisation de l'éthylbenzène nécessite l'utilisation d'un catalyseur présentant des sites acides et des sites hydrodéshydrogénants. Ces **catalyseurs bifonctionnels**, utilisés pour l'isomérisation de la coupe C<sub>8</sub> aromatiques, sont constitués d'une zéolithe acide à larges pores, généralement du type mordénite, associée à une fonction hydrodéshydrogénante généralement le platine. Les zéolithes de taille de pores intermédiaire, telle que la zéolithe HMFI, ne peuvent être utilisées, car elles sont particulièrement actives en désalkylation de l'éthylbenzène.

Le schéma réactionnel proposé pour des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorée [13] rend bien compte de l'isomérisation de l'éthylbenzène sur Pt zéolithe (figure 5). Bien que l'éthylcyclohexane, les diméthylcyclohexanes (et les alkylcyclopentanes en C<sub>8</sub>) sont formés en

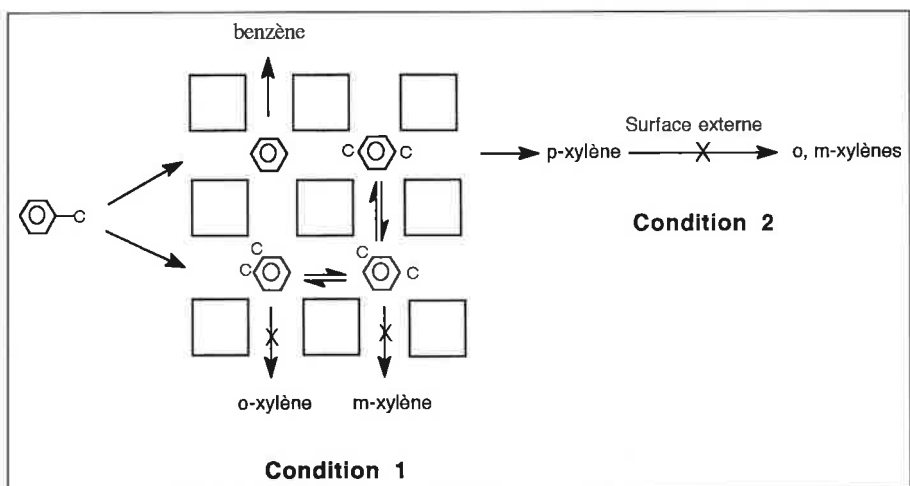


Figure 4 - Dismutation du toluène sur zéolithes. Conditions à satisfaire pour obtenir une sélectivité très élevée en paraxylène.

quantité beaucoup plus importante que les alcènes correspondants, ces derniers sont les véritables intermédiaires de l'isomérisation de l'éthylbenzène. Sur les catalyseurs industriels, l'activité du platine est suffisamment élevée pour que l'isomérisation des alcènes intermédiaires soit cinétiquement limitante. Cette isomérisation se produit par l'intermédiaire d'ions carbénium et de cyclopropanes protonés [13].

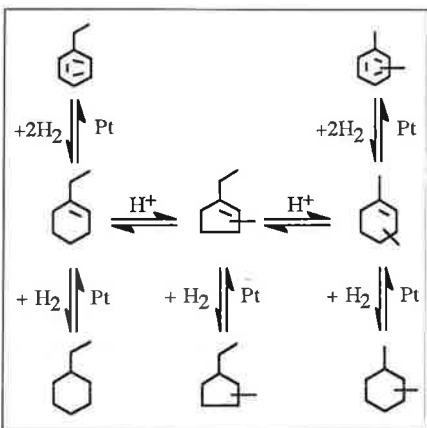
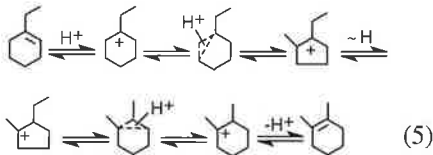
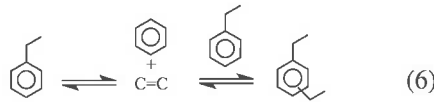


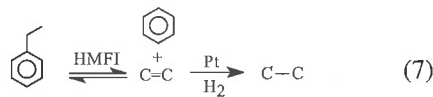
Figure 5 - Mécanisme bifonctionnel d'isomérisation de l'éthylbenzène en xylènes [13].

Cette isomérisation de type B (via des cyclopropanes protonés), bien que plus lente que l'isomérisation de type A (par sauts d'alkyle), ne nécessite pas de sites acides forts pour sa catalyse. Une acidité trop forte, de même qu'une densité trop grande de centres acides, conduisent à une diminution de la sélectivité de l'isomérisation par suite, notamment, d'un hydrocraquage important des naphthènes et d'une désalkylation de l'éthylbenzène. Au cours de la transformation industrielle de la coupe  $C_8$  aromatique, la dismutation de l'éthylbenzène et les transalkylations éthylbenzène-xylènes sont également observées. Sur les zéolithes à larges pores utilisées, ces réactions se produisent, comme la dismutation des xylènes (figure 3) par l'intermédiaire de diphenylméthanes.

En revanche, sur les zéolithes à taille de pores intermédiaire, comme la zéolithe HMFI, la dismutation de l'éthylbenzène se produit par désalkylation-alkylation [11] :



En effet, comme nous l'avons souligné plus haut, ces zéolithes sont très actives en désalkylation de l'éthylbenzène. Cette dernière réaction est d'ailleurs utilisée dans le procédé MHTI (Mobil High Temperature Isomerisation) pour transformer totalement l'éthylbenzène en benzène pendant l'isomérisation des xylènes [12]. La température élevée choisie (425 °C), l'addition d'un composé hydrogénant permettent de déplacer l'équilibre vers les produits de désalkylation.



L'hydrogénation de l'éthylène a, également, comme avantage de limiter les réactions secondaires rapides de cet alcène, telle que la formation de produits lourds désactivant le catalyseur (coke). Un autre procédé MVPI (Mobil Vapor Phase Isomerisation), basé sur la dismutation de l'éthylbenzène, opère à température plus basse (315 °C) avec la zéolithe HMFI. L'intérêt de cette zéolithe, par rapport aux zéolithes à larges pores, est que la perte en xylènes par transméthylation et dismutation est beaucoup plus faible [11]. La sélectivité élevée de la zéolithe MFI est due à des contraintes stériques affectant la formation des intermédiaires de ces réactions.

## Alkylation des aromatiques. Vers des procédés plus propres

### Procédés industriels

La plupart des procédés commerciaux d'alkylation des aromatiques opèrent par **catalyse acide** (substitution électrophile), quelques procédés récents utilisant toutefois des catalyseurs basiques pour des réactions de substitution des groupes alkyles telles que la synthèse de l'isobutylbenzène à partir du toluène et du propène [5]. L'alkylation du benzène permet la préparation des principaux dérivés benzéniques : éthylbenzène (> 50 % de la consommation du benzène), cumène (environ

20 %) et alkylbenzènes à longues chaînes linéaires (environ 7 %) qui sont utilisés, respectivement, pour la production de styrène, phénol ou surfactants [4]. D'autres alkylaromatiques importants, quoique produits en plus faibles quantités, sont l'éthyl- et l'isopropyltoluène, le diisopropylbenzène, (préférentiellement para) le 2,6-diisopropyl naphthalène ou le 4,4-diisopropylbiphényle [5].

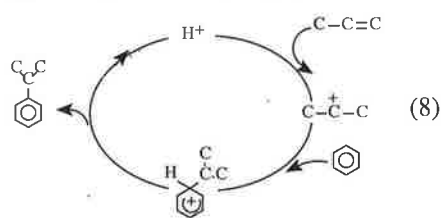
L'alkylation était précédemment réalisée en phase liquide sur des catalyseurs du type Friedel Crafts tels que  $AlCl_3$ , avec récupération de la chaleur de cette réaction exothermique sous forme de vapeur basse pression et d'eau chaude d'intérêt limité dans une unité chimique. Ces catalyseurs posent des problèmes sérieux de corrosion et de pollution. Ainsi, dans les unités d'éthylbenzène, 2 à 4 kg d' $AlCl_3$ , 1 kg d'acide chlorhydrique (pour l'activation du catalyseur) et 5 kg de soude caustique sont consommés par tonne d'éthylbenzène produit [4]. C'est pourquoi, des procédés utilisant des catalyseurs zéolithiques, qui ne présentent pas ces inconvénients, ont été développés. Avec ces catalyseurs, le principal problème est leur désactivation, relativement rapide par suite de la formation, dans leurs pores, de composés carbonés lourds non désorbables (coke), d'où la nécessité d'une régénération assez fréquente [5].

Le premier procédé d'alkylation sur zéolithe a été commercialisé en 1976 pour la synthèse de l'éthylbenzène (procédé Mobil Badger) [12]. Ce procédé, qui a connu un grand développement, opère en phase gaz à 380-450 °C avec une zéolithe HMFI, le rapport benzène/éthylène étant très supérieur à l'unité. Il permet d'obtenir des rendements très élevés (99,6 %), de récupérer la quasi-totalité de la chaleur de réaction ( $\Delta H = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sous forme de vapeur moyenne et basse pression, et peut fonctionner avec l'éthylène dilué provenant du vapocraquage. La formation d'éthylbenzène est accompagnée de celle de sous-produits polyéthylbenzènes. Ceux-ci, recyclés avec le benzène dans le réacteur de synthèse, conduisent à de l'éthylbenzène par transalkylation. La zéolithe HMFI formant peu de coke, les durées de cycle entre régénérations vont de 40 à 60 jours [5]. Un autre procédé (Albene), développé en Inde, uti-

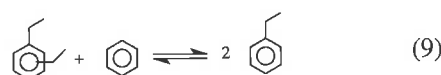
lise l'éthanol (à 40 % d'eau) provenant de la fermentation de la biomasse, le catalyseur étant un ferrosilicate du type MFI appelé Encilite [14]. Pour la production du cumène, plusieurs procédés utilisant des zéolithes à larges pores, ont été récemment développés par Mobil, Dow (zéolithe du type mordénite très désaluminée) et Enichem (zéolithe BEA). Par ailleurs, un procédé de synthèse sélective du para-éthyltoluène sur une zéolithe HMFI modifiée (par des traitements similaires à ceux utilisés pour la dismutation du toluène) est commercialisé par Mobil. Le para-éthyltoluène produit est déshydrogéné en paraméthylstyrène qui conduit à un polymère ayant des propriétés plus intéressantes que le polystyrène [12].

### Mécanisme réactionnel, une question de porosité

L'alkylation par des oléfines est une réaction classique de **substitution électrophile**. Ainsi, le mécanisme d'isopropylation du benzène s'écrit :



L'éthylation, qui fait intervenir un ion éthylcarbénium instable, est beaucoup plus lente (1 500 fois) que l'isopropylation, et la formation de n-propylbenzène, qui fait intervenir un carbocation primaire n-propyle, est négligeable devant l'isopropylation. Par ailleurs, les groupes alkyles étant activants, le produit de monoalkylation généralement souhaité s'alkyle plus rapidement que le réactif aromatique. Si la polyalkylation peut être limitée, en utilisant un large excès du réactif aromatique (d'où nécessité de recycler celui-ci), elle ne peut être totalement évitée. L'alkylation sera donc toujours accompagnée d'une transalkylation, par exemple :



soit dans le réacteur d'alkylation (cas de l'éthylbenzène), soit dans un réacteur annexe (cas du cumène). Dans ce second cas, le même type de zéolithe

est utilisé dans les deux réacteurs. C'est une des raisons pour lesquelles une **zéolithe à larges pores** doit nécessairement être utilisée en production du cumène. Les zéolithes de taille de pores intermédiaire, telles que la HMFI, présentent un autre inconvénient : elles favorisent l'isomérisation du cumène en n-propylbenzène, ce qui complique la purification du cumène :



Une autre réaction secondaire, la **formation de produits lourds** souvent polyaromatiques qui ne peuvent se désorber des pores (coke), joue un rôle important en alkylation, même si la quantité de réactif qu'elle consomme est très faible. En effet, cette formation de coke est responsable de la désactivation relativement rapide des catalyseurs, ceux-ci devant donc être périodiquement régénérés. Cette formation de coke peut toutefois être limitée si la zéolithe et les conditions opératoires sont judicieusement choisies [15]. Le coke étant un produit de réaction non désorbé, sa « formation » nécessite des étapes chimiques généralement bimoléculaires (condensation et transfert d'hydrogène), mais aussi sa rétention dans les pores de la zéolithe [16, 17]. Si les réactions bimoléculaires sont favorisées par la densité des centres acides, elles peuvent être limitées par les **contraintes stériques exercées par les parois des cages sur leurs intermédiaires bimoléculaires**, donc encombrés. Le choix se portera donc sur des zéolithes présentant une faible densité de sites acides et des cages ayant une taille juste suffisante pour permettre l'alkylation. Par ailleurs, la rétention du coke se produisant souvent par blocage stérique, la présence de **cages pièges (de grand volume et d'ouverture étroite)** ou de canaux monodimensionnels doit être évitée [15]. Pour l'éthylation du benzène, le candidat idéal est une zéolithe HMFI de rapport Si/Al élevée ; la taille de ses cages (en fait des intersections de canaux) est très voisine de celle des ouvertures des canaux, ce qui rend difficile le blocage stérique des molécules de coke. L'isopropylation du benzène nécessite des zéolithes à larges pores, pour permettre la formation et,

surtout, la désorption du cumène ; leur densité de sites acides doit être très faible (Si/Al très élevé). La mordénite, bien qu'ayant des canaux monodimensionnels, peut être choisie car la désalumination nécessaire à l'obtention d'une faible densité des centres acides crée des mésopores qui rendent quasi tridimensionnelle la circulation des molécules de réactif et produit (figure 6) diminuant considérablement l'effet désactivant du coke [18].

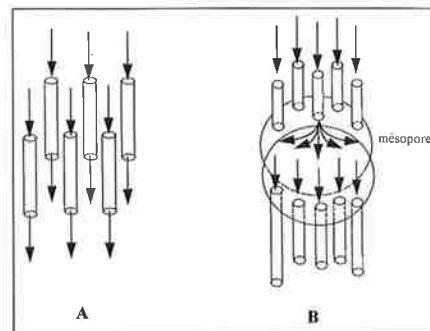


Figure 6 - Influence des mésopores sur le mode de diffusion des molécules organiques dans la mordénite. A) : mordénite (MOR), B) : mordénite désaluminée (MORDA).

### Conclusion

Cette brève revue des procédés de production des alkylaromatiques commercialement les plus importants : paraxylène, éthylbenzène, cumène, démontre que ce domaine est de plus en plus réservé aux catalyseurs zéolithiques. Deux raisons principales à cela :

- Les **zéolithes se substituent très avantageusement aux catalyseurs du type Friedel Crafts** utilisés auparavant, amenant un progrès considérable du point de vue environnement.

- Leur structure poreuse permet une **orientation plus sélective des réactions** vers le produit désiré.

Une recherche industrielle très active a permis le développement de procédés originaux d'ajustement de la structure poreuse des zéolithes. Elle a, par ailleurs, initié une recherche fondamentale sur les mécanismes des réactions d'isomérisation, de transalkylation et d'alkylation permettant la démonstration du rôle essentiel que joue la structure poreuse sur l'orientation des réactions ou sur leur mécanisme. Le haut niveau de connaissances et le dynamisme de la recherche industrielle dans ce domaine permettent encore d'espérer de nouveaux progrès.

## Références

- [1] Barraqué M., *L'Act. Chim.*, **1997**, *10*, p. 18.  
 [2] Alario F., Barraqué M., Marcilly C., *Techniques de l'Ingénieur*, J 5920, p. 1.  
 [3] Beck J.S., Haag W.O., *Handbook of heterogeneous catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, *5*, p. 2136.  
 [4] Franck M.G., Stadelhofer J.W., *Industrial aromatic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1987** (486 p.).  
 [5] Beck J.S., Haag W.O., *Handbook of heterogeneous catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, *5*, p. 2123.  
 [6] Lanewala M.A., Bolton A.P., *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, p. 3107.  
 [7] Corma A., Sastre E., *J. Catal.*, **1991**, *129*, p. 177.  
 [8] Morin S., Gnep N.S., Guisnet M., *J. Catal.*, **1996**, *159*, p. 296.  
 [9] Morin S., Ayrault P., El Mouhahid S., Gnep N.S., Guisnet M., *Appl. Catal. A : General*, **1997**, *159*, p. 317.  
 [10] Gnep N.S., Guisnet M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1983**, *22*, p. 237.  
 [11] Olson D.H., Haag W.O., *A.C.S. Symposium Series*, **1984**, *248*, p. 275.  
 [12] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape selective catalysis in industrial applications*, Chemical Industries, vol. 36, M. Dekker, Inc, New York and Basel, **1989** (303 p.).  
 [13] Gnep N.S., Guisnet M., *Bull. Soc. Chim.*, **1977**, *5-6*, p. 429.  
 [14] Lin D.H., Coudurier G., Vedrine J.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, *49*, p. 1431.  
 [15] Guisnet M., Magnoux P., *Catalysis Today*, **1997**, *36*, p. 477.  
 [16] Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, *111*, p. 1.  
 [17] Guisnet M., Magnoux P., Moljord K., *A.C.S. Symposium Series*, **1996**, *634*, chapitre 5, p. 77.  
 [18] Gnep N.S., Roger P., Cartraud P., Guisnet M., Juguin B., Hamon C., *C. R. Acad. Sci.*, Série II, **1989**, *309*, p. 1743.  
 [19] Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* *33*, Elsevier, Amsterdam, **1987** (390 p.).

## XV<sup>e</sup> JIREC

### Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

Besançon, 26-29 mai 1998

- Thème retenu : sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie.
- Conférences plénières, ateliers, communications courtes.

Renseignements : Grimep, B. Montfort, IUT, Département Chimie, BP 1559, 25009 Besançon Cedex.  
 Tél. : 03.81.66.68.63 - Fax : 03.81.66.68.58 - E-mail : grimep@univ-fcomte.fr