

CR-produits de pétrochimie

Le pétrole a initialement été utilisé comme combustible d'éclairage, et les premières tentatives de raffinage ont eu pour objet d'améliorer cette application, car le pétrole brut brûle mal (production du « pétrole lampant » ou kérosène, 1850). Il est ensuite apparu comme source d'énergie calorifique et mécanique (d'abord chauffage des chaudières à vapeur, puis moteurs « à combustion interne »), et c'est en 1940 que le pétrole a commencé à être exploité systématiquement comme source de matières premières organiques, dont la production et les transformations constituent le domaine de la pétrochimie (ou pétroléochimie).

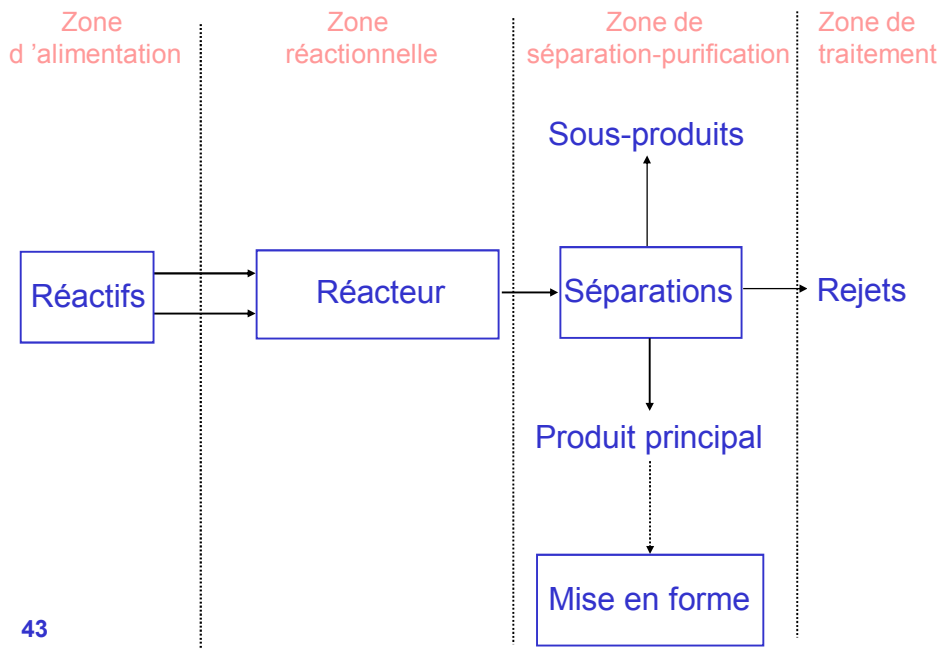
L'industrie pétrochimique qui date de la 2nd guerre mondiale, utilise des hydrocarbures issus du pétrole pour la fabrication des produits chimiques organiques.

La chimie du pétrole est inséparable des raffineries qui fournissent la matière première provenant principalement des oléfines, hydrocarbures non saturés, dont l'éthylène C_2H_4 est le plus ancien produit de base, auquel il faut ajouter le propylène, le butylène, le butadiène, l'acétylène, obtenus à partir du craquage des gaz du pétrole. Les hydrocarbures non saturés obtenus à partir du reformage des essences fournissent les produits de base de la pétrochimie aromatique : benzène, toluène, xylène (BTX). Enfin les quantités d'hydrogène et de soufre libérés par les raffineries ont été exploitées dans l'industrie inorganique.

Toutes ces matières servent à fabriquer des produits finis aussi divers que le plastique, les textiles synthétiques, les colorants, les explosifs, les détergents, les solvants, les engrais, les caoutchoucs, les résines, les adhésifs, les peintures et certains produits pharmaceutiques...etc. Leur synthèse est illustrée grâce à des équations et des schémas de procédé.

2. 1^{er} schéma par blocs

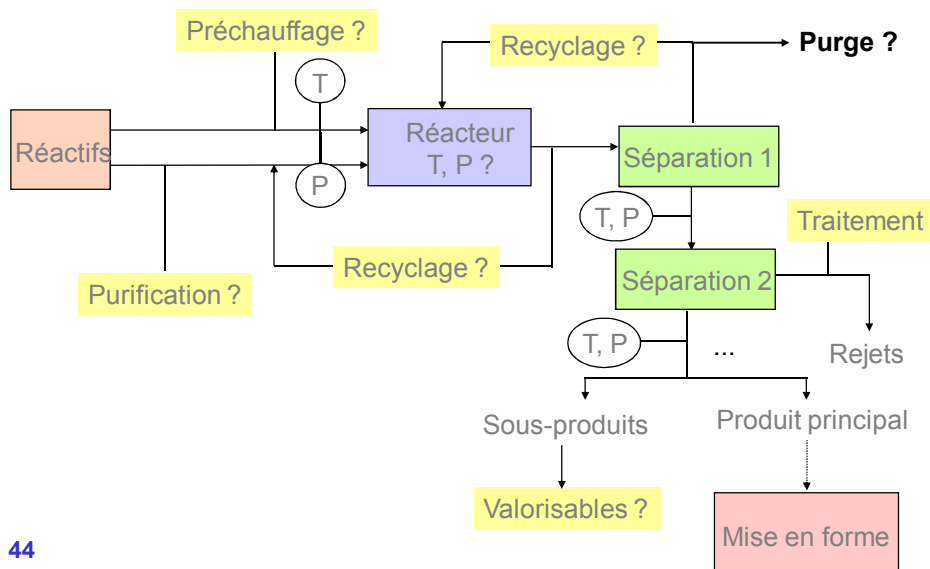
Accueil



43

3. Schéma par blocs plus élaboré

Accueil



44

Exemples d'application :

1. Fabrication de l'anhydride phtalique :

Il est produit d'abord par l'oxydation ménagée de naphthalène du charbon dans l'acide sulfurique concentré en présence de sulfate de mercure. Le procédé a été remplacé par la suite par l'oxydation catalytique de phase de vapeur de naphthalène en air en présence d'un catalyseur d'oxyde de vanadium. Actuellement, la matière première (feedstock) de naphthalène a été

généralement remplacée par l'utilisation d'ortho-xylène obtenu de raffinerie et des craqueurs. Le catalyseur généralement utilisé est le pentoxyde de vanadium avec le trioxyde de diantimoine-dioxyde de titane. Les catalyseurs alternatifs comprennent le trioxyde de molybdène et l'oxyde de calcium, ou des oxydes de manganèse. Les équations de réactions respectives pour les deux feedstock sont les suivantes :



avec un dégagement d'une énergie $\Delta H_{298} = -1.127\text{KJ/mol}$

La technologie du procédé a peu changé bien que les rendements se soient améliorés et les catalyseurs utilisés actuellement ont une durée de vie plus longue de trois ans.

Une autre amélioration a été la baisse de l'air à la proportion du poids de l'ortho-xylène à 9.5/1 depuis 20/1, permettant ainsi une réduction des coûts et des économies d'énergie.

Dans le procédé basé sur l'ortho-xylène montré dans la **figure1**, le feedstock est vaporisé et mélangé avec l'air. Le mélange air/ortho-xylène est introduit dans un réacteur avec des tubes verticaux remplis de catalyseur. La réaction a lieu à 375-425°C et au-dessous d'une pression de 1bar.

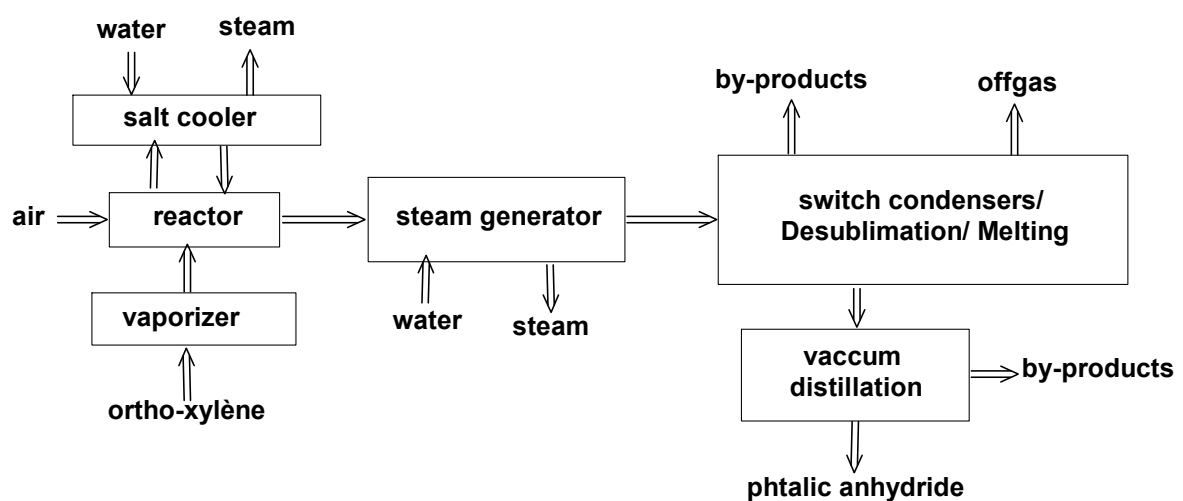
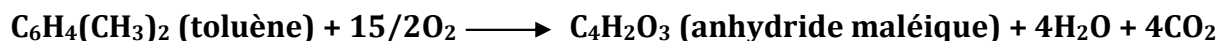


figure1: schéma du processus de fabrication de l'anhydride phtalique

Le contrôle de température est important parce que la réaction principale et les réactions secondaires sont exothermiques. Le réacteur est refroidi en refaisant circuler un sel fondu sur l'extérieur des tubes.

Environ 70% de xylène sont convertis en anhydride phtalique, 15% sont non convertis, 15% sont oxydés en anhydride maléique tandis que le 1% de résidu forme une lourde impureté.

L'anhydride maléique est formé par la réaction suivante :



Les gaz du réacteur sont refroidis avant l'entrée dans une série de trois condensateurs qui séparent l'anhydride phtalique des sous-produits. A cause de la basse pression partielle d'anhydride phtalique dans le flot, il se produit une désublimation (passage d'un état gazeux à l'état solide) plutôt qu'une condensation. L'anhydride phtalique s'accumule sur les murs des condensateurs comme un solide. Quand la charge sur la surface de transfert de chaleur atteint un certain niveau, le flux du gaz est arrêté et une huile de plus haute température est envoyée dans les tubes pour faire fondre le solide. Quand un condensateur est dans le mode de désublimation, le deuxième est dans le mode de fonte tandis que le troisième est en mis en attente.

La purification du produit est faite par distillation sous vide. Un produit épuré avec une pureté de plus de 99.5% d'anhydride phtalique est obtenu.

Le produit est stocké dans un état fondu ou mis en sac comme flocons (sous forme de fibres du coton ou de la laine).

2. Fabrication de l'acide adipique :

L'acide adipique, $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$, est un des acides carboxyliques aliphatiques les plus importants disponibles dans le commerce. Les deux groupements carboxyliques, $-\text{CO}_2\text{H}$, peuvent générer deux sortes de sels. Habituellement, il est un solide cristallin blanc, légèrement soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'acétone.

Des 2.3 millions de tonnes métriques d'acide adipiques sont produits dans le monde entier, environ 42% sont produits aux Etats-Unis, qui consomment aussi 62% de la production totale. L'Europe occidentale produit 40%, l'Asie-Pacifique 13%, tandis que les autres régions représentent les 5% restants.

Utilisation de l'acide adipique :

La consommation d'acide adipique est liée au nylon à presque 90%. Le nylon est utilisé pour des applications quotidiennes diverses comme les connecteurs électriques, les câbles de pneus, les lignes de pêches, les tissus, la pose des tapis et beaucoup d'autres produits utiles. L'acide adipique de catégorie technique est utilisé pour produire des plastifiants, des polyesters non saturés pour la production de résines rigides et flexibles et des mousses, des couches de fil, des élastomères, des adhésifs et des lubrifiants.

L'acide adipique de catégorie alimentaire est utilisé comme une aide de gélification, acidulant, agent de levage (fermentation) et tampon.

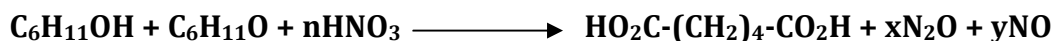
Processus de fabrication :

Presque tout l'acide adipique commercial est produit à partir du cyclohexane dans un processus continu comme indiqué sur la **figure 2**.

Le cyclohexane est oxydé à l'air à une température de 150-160°C et environ 8-10 atm en présence d'un catalyseur de Cobalt.



Le produit est un mélange : cyclohexanone/ cyclohexanol (cétone-alcool, ou CA). Le mélange est distillé pour récupérer le cyclohexane non converti qui est réutilisé à l'alimentation du réacteur. Le mélange CA résultant peut alors être distillé pour en améliorer la qualité avant d'être envoyé à l'étape d'oxydation par acide nitrique. Ce processus rapporte de 75 à 80 % molaires de CA, avec une proportion de cétone-alcool de 1 :2. La deuxième étape est l'oxydation par l'acide nitrique du mélange : cyclohexanone-cyclohexanol, CA. La réaction continue comme suit :



50 à 60% d'acide nitrique en présence d'un catalyseur de vanadium et de cuivre réagit avec le mélange CA dans un réacteur de 60 à 80°C et de 0.1 à 0.4 MPa. Les rendements de conversion de 92 à 96% sont accessibles en utilisant un feedstock de CA de haute pureté. Comme la réaction est fortement exothermique, la chaleur de réaction est d'habitude dissipée en maintenant une haute proportion (40 :1) d'acide nitrique au mélange CA.

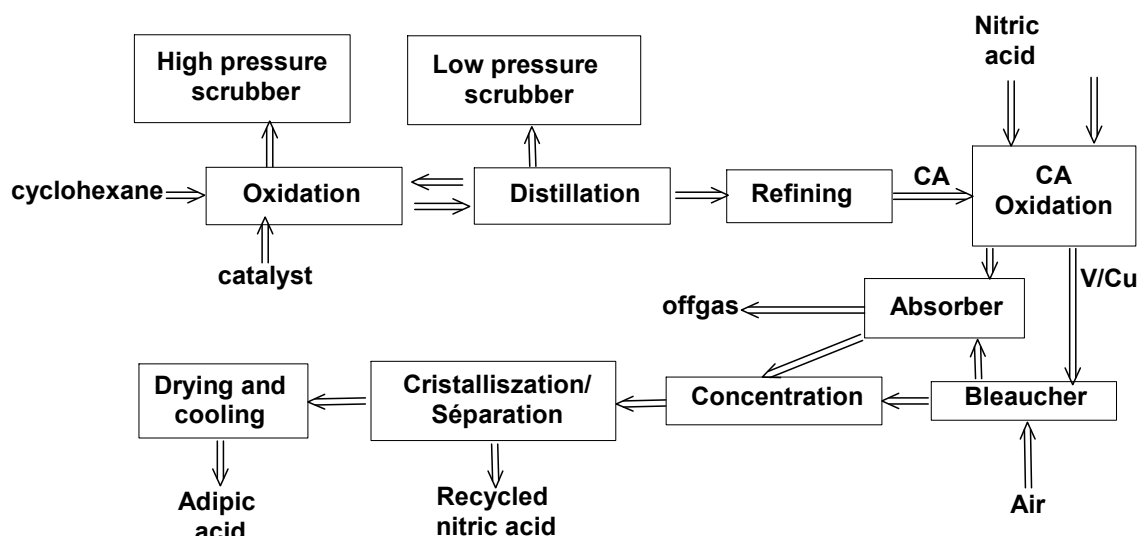


figure2: schéma du processus de fabrication de l'acide adipique

Lors de la réaction, l'acide nitrique est réduit en oxyde d'azote : NO_2 , NO , N_2O et N_2 . Les oxydes dissous sont épurés du produit de réaction par utilisation d'air dans une colonne de blanchiment et récupérés par la suite comme l'acide nitrique dans une tour d'absorption. Le N_2 et le N_2O sont libérés dans l'atmosphère. Les oxydes d'azote, qui entrent par la partie inférieure de l'absorbeur, coulent à contrecourant d'un flot d'eau qui entre près du sommet de l'absorbeur. Le NO non-absorbé est déchargé du sommet tandis que l'acide nitrique dilué est retiré du fond de l'absorbeur et réutilisé dans le procédé de l'acide adipique.

La solution épurée, acide nitrique/acide adipique, est refroidie et envoyée à un cristalliseur, où les cristaux d'acide adipique sont formés. Les cristaux sont séparés de la solution mère dans une centrifugeuse et sont transportés vers des installations de fonte et/ou de séchage d'acide adipique. La solution mère est séparée de l'acide adipique non cristallisé dans le distillateur et réutilisé dans les réacteurs.