

Chapitre II



Les voies d'accès aux principaux produits de base

3- Le Raffinage du Pétrole et la Pétrochimie

- a) Introduction
- b) Raffinage du pétrole
- c) **La pétrochimie**

c) La pétrochimie

i) Introduction

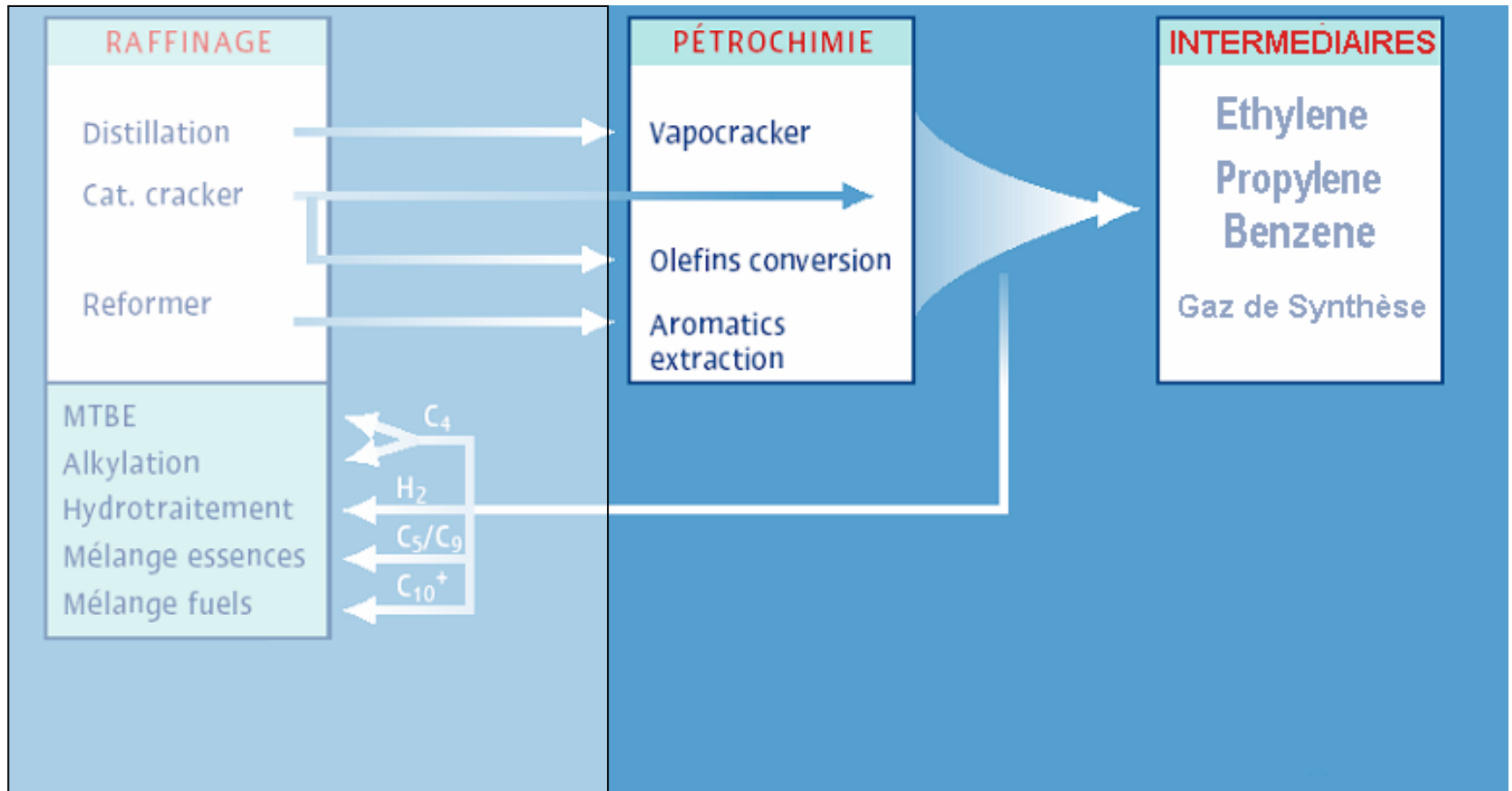
Définitions : La pétrochimie permet d'obtenir, à partir des bases pétrolières fournies par le traitement du pétrole brut et à partir du gaz naturel, en une seule transformation chimique les intermédiaires de première génération : oléfines, dioléfines, hydrocarbures aromatiques, acétylène, hydrogène et gaz de synthèse



Utilisation de 4 procédés :

- le **craquage thermique** d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau ou **vapocraquage**
- le **reformage catalytique** de coups essence provenant de la distillation primaire du pétrole brut
- le **reformage à la vapeur** d'hydrocarbures
- l'**oxydation** partielle d'hydrocarbures

La pétrochimie



Mélanges complexes

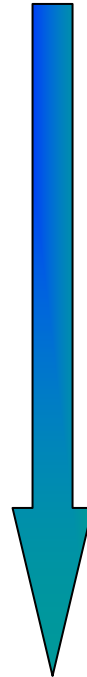
Séparation

Transformation

Traitement

distillations

réactions



Intermédiaires de première génération

Ethylène, propylène, benzène, gaz de synthèse...

ii) Préparation des oléfines et dioléfines

Origine initiale de l'éthylène : hydrogénation de l'acétylène, déshydratation de l'éthanol ou extraction des gaz de cokerie



Les oléfines (éthylène, propène, butène) sont préparées par craquage thermique d'hydrocarbures (naphta, éthane, propane) en présence de vapeur d'eau = **vapocraquage**

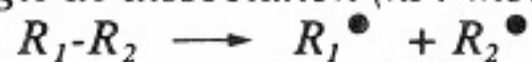
La coupe pétrolière naphta est une essence, provenant de la distillation primaire du pétrole brut (50°C-205°C). Sa composition dépend du pétrole brut d'origine. Elle contient majoritairement des paraffines, des naphènes et des quantités variables d'hydrocarbures aromatiques.

Le craquage thermique des hydrocarbures saturés linéaires ou cycliques conduira à la rupture de la liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. L'énergie de la liaison carbone-carbone (330-360 kJ/mol) est plus faible que celle des liaisons carbone-hydrogène (380-420 kJ/mol); la première étape du craquage thermique consistera en une rupture homolytique de la liaisons carbone-carbone

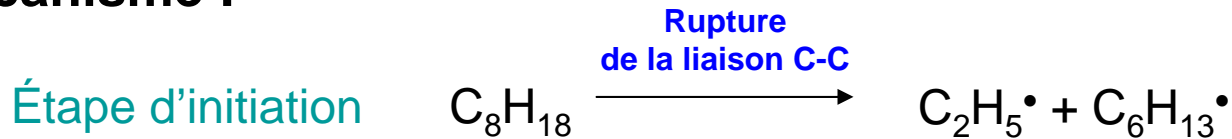
Energie de dissociation

R ₂	R ₁	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃		435	368	356
C ₂ H ₅		410	356	343
i-C ₃ H ₇		397	351	335
C ₆ H ₅		381	389	377
CH ₂ = CH		431	385	372

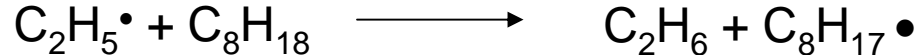
Tableau 17 - Energie de dissociation (kJ/mol) pour la réaction



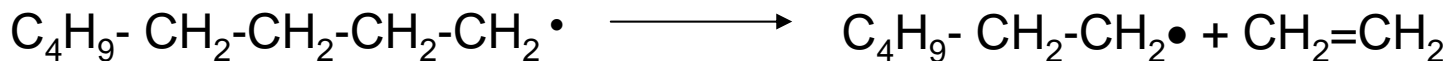
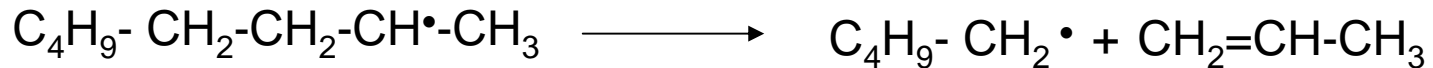
Mécanisme :



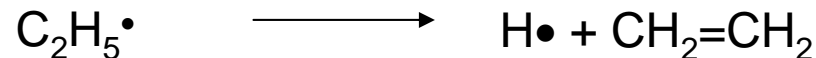
Le plus petit radical libre joue le rôle d'initiateur pour amorcer la phase de propagation et se stabilise sous la forme d'hydrocarbure par abstraction d'un hydrogène d'une nouvelle molécule d'hydrocarbure



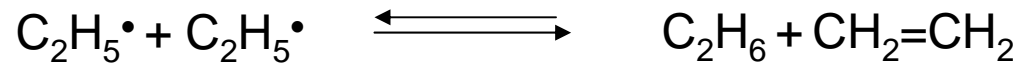
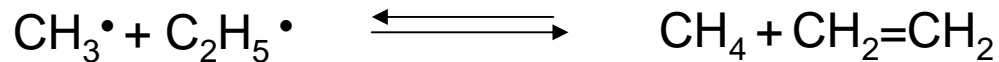
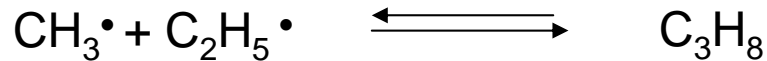
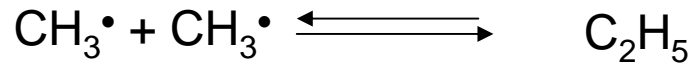
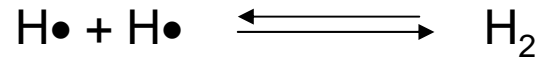
Les plus grands radicaux libres formés conduisent à la formation d'une oléfine et d'un nouveau radical libre par réaction β -scission



Evolution des radicaux par β -scissions successives jusqu'à la formation de radicaux libres de faibles masses qui jouent le rôle d'initiateur de chaînes en se stabilisant par abstraction d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure ou par perte de H et formation d'une oléfine



Étape de terminaison : réaction bimoléculaires de recombinaison ou de dismutation entre radicaux



Réactions secondaires :

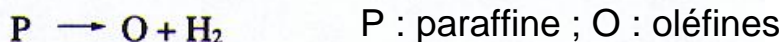
- réactions de déshydrogénation
 - réactions de cyclisation
 - réactions de cycloaddition

Réactions	$\Delta_r G_{298,15}^\circ$ kJ / mol	$\Delta_r H_{298,15}^\circ$ kJ / mol	$\Delta_r S_{298,15}^\circ$ kJ / mol
Isomérisation	0-4	(-4)-(-12)	8-16
Craquage	25-50	70 - 100	135-145
Déshydrogénation	85-100	120 - 140	120-130
Cyclodéshydrogénation	25-40	40 - 50	40-50
Aromatisation	85-105	210 - 300	335-375

Tableau 18 - Données thermodynamiques à 25 °C pour les principales réactions du craquage thermique.

Les réactions, exceptée la réaction d'isomérisation, sont fortement endothermiques avec des variations d'entropie positives. Elles sont donc favorisés à haute température et par une faible augmentation de la pression partielle car augmentation du nombre de molécules

Enthalpie libre de formation des hydrocarbures en kJ/atome de C en fonction de la température



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(O) + \Delta_f G^\circ(H_2) - \Delta_f G^\circ(P) = \Delta_f G^\circ(O) - \Delta_f G^\circ(P)$$

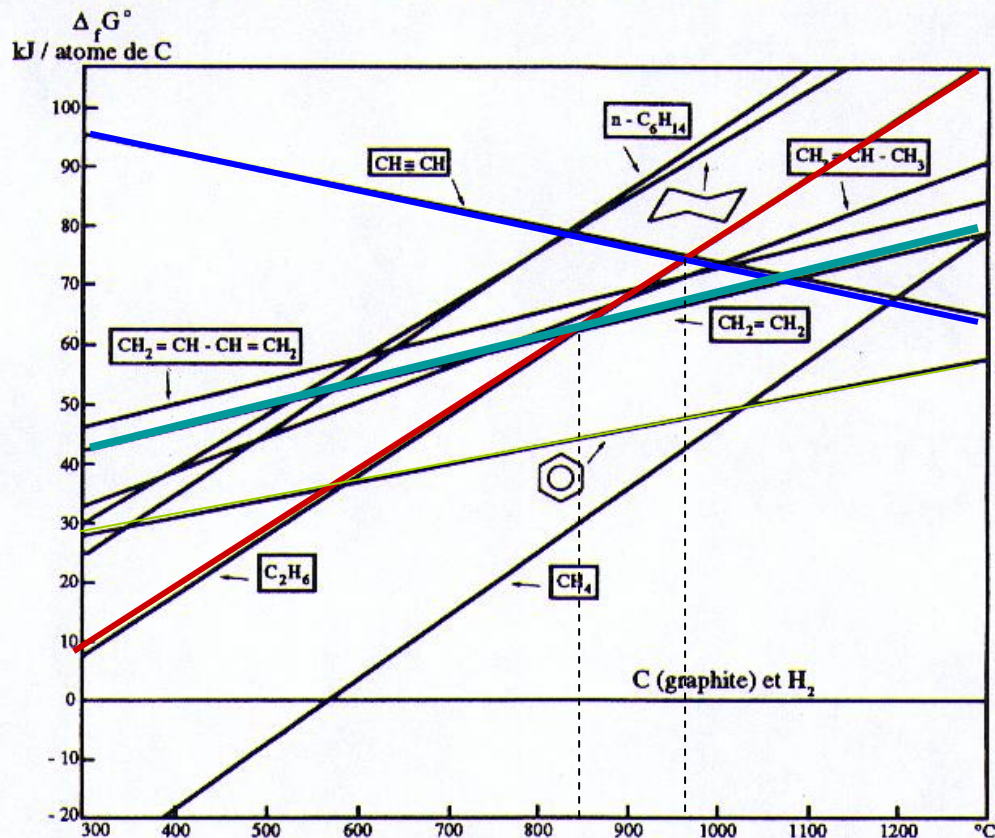
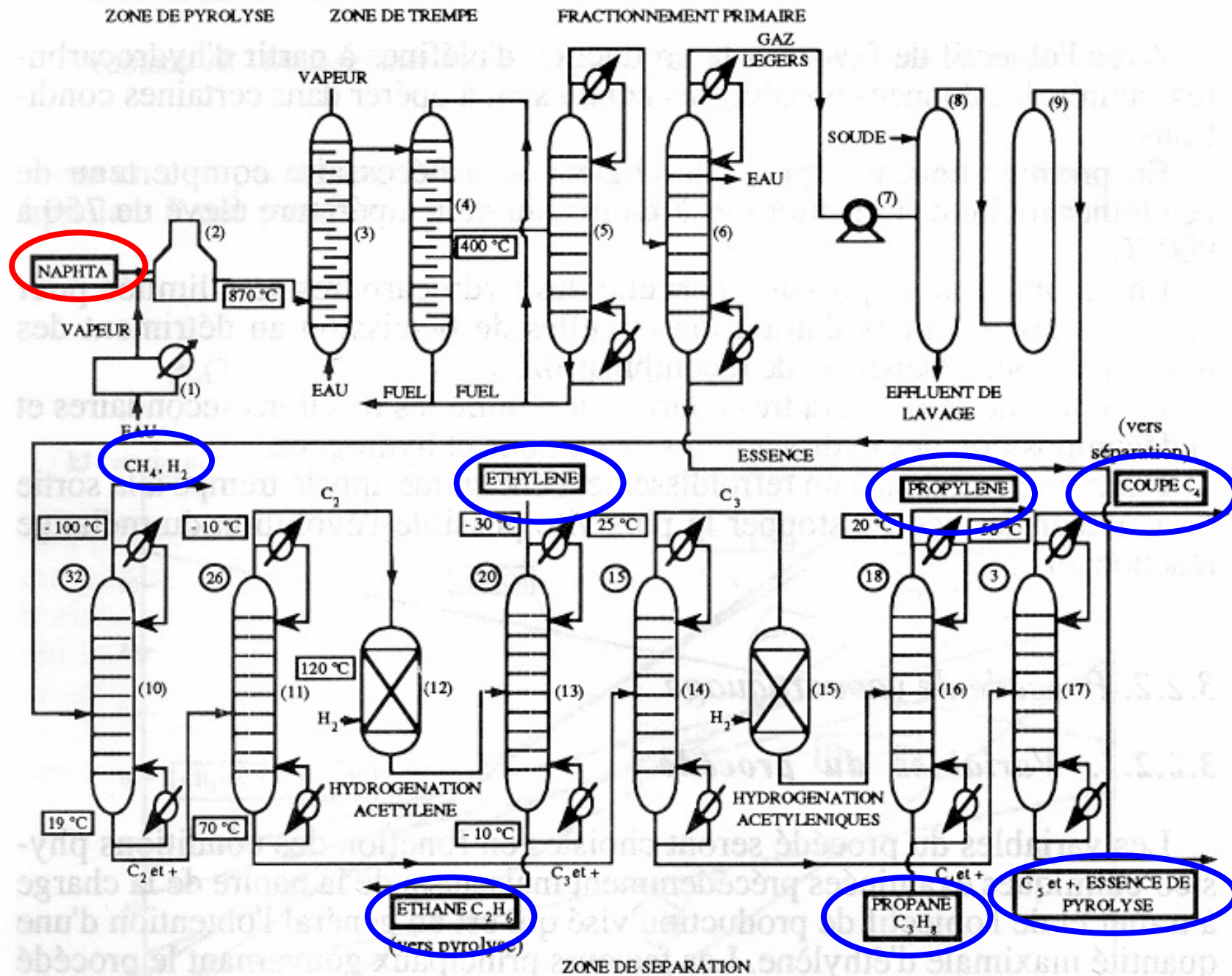


Figure 14 - Enthalpie libre de formation des hydrocarbures en kJ / atome de C en fonction de la température en °C.

Remarque :

- La formation d'éthylène à partir d'éthane à $T > 800^\circ\text{C}$
- plus grande stabilité des hydrocarbures aromatiques à T élevée
- La formation d'acétylène est favorisée à $T > 1100^\circ\text{C}$



ZONE DE SEPARATION

charge produit	éthane	propane	naphta	gazole
éthylène	75-78	40-42	30-33	23-26
propène	3	15-17	15-17	14-16
coupe C ₄	2,6	4-4,5	8-9	8,5-9,5
essence	2	7	15-19	18-20

Tableau 19 - Rendement en % du vapocraquage en fonction de la charge.

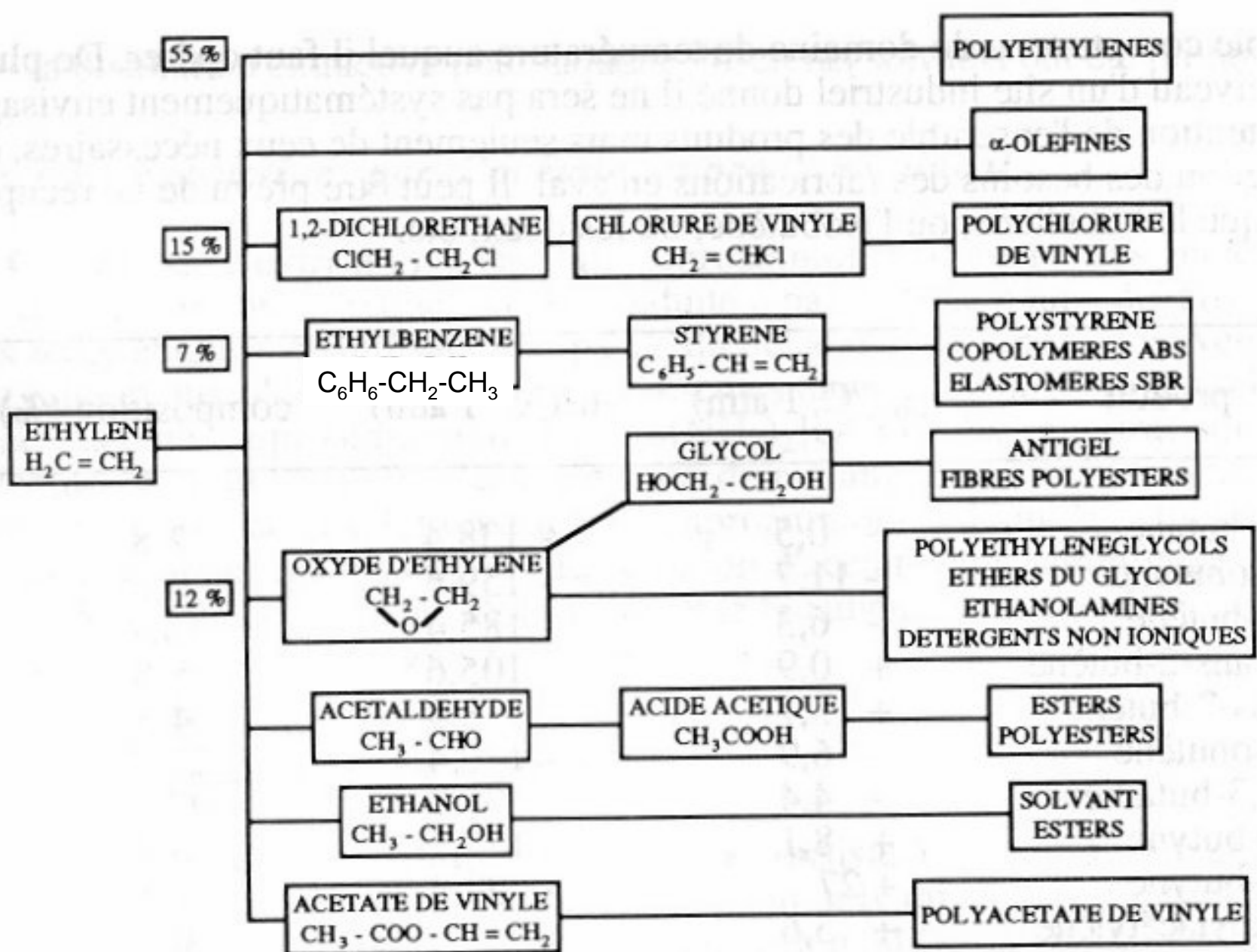


Tableau 20 - Principales utilisations de l'éthylène.

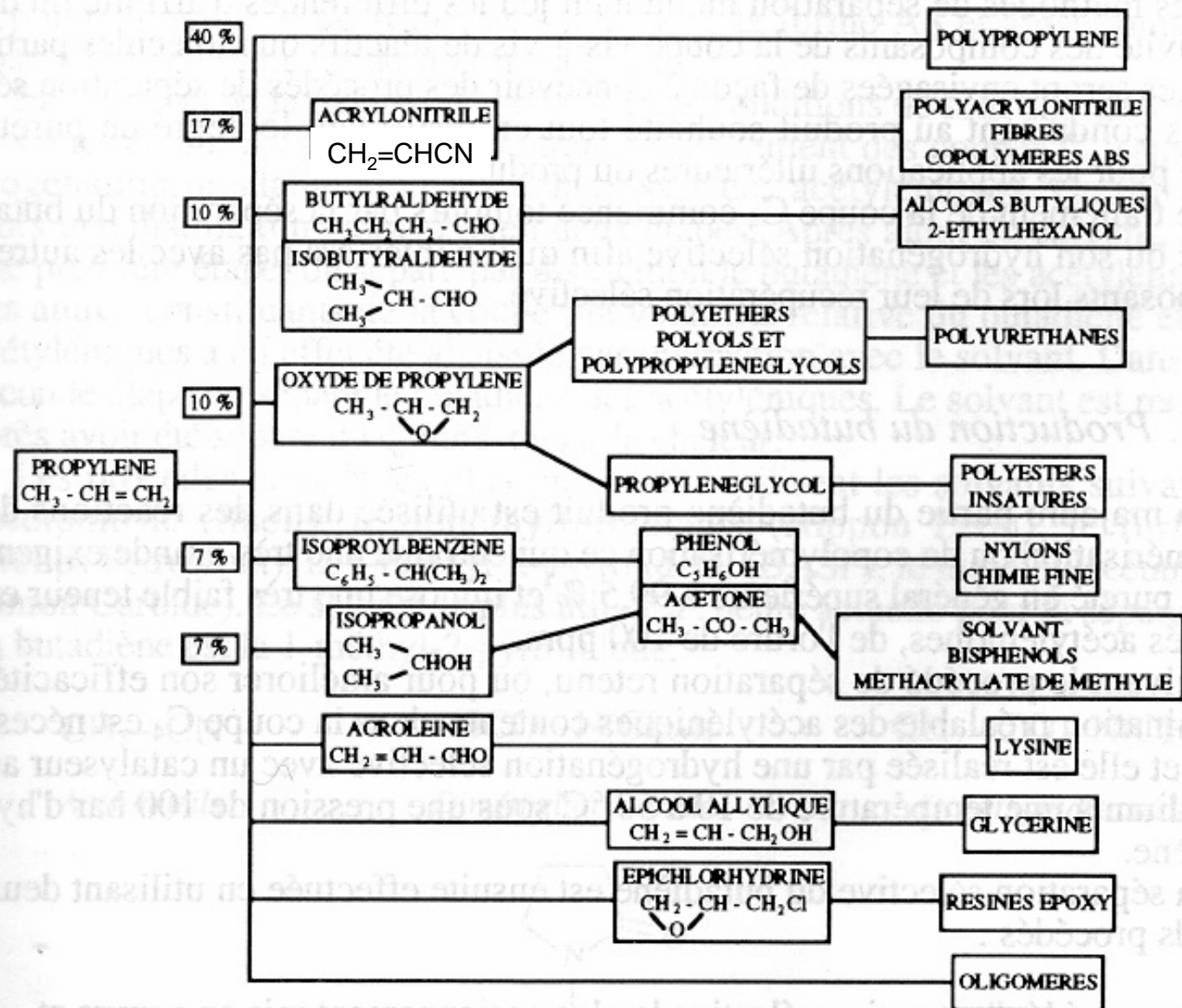


Tableau 21 - Principales utilisations du propène.

iii) Préparation des oléfines et dioléfines en C₄

Le butadiène et les différents butènes peuvent être récupérés à partir de coupes C₄ riches en oléfines et dioléfines.

La quantité de coupe C₄ produite à partir dépend de la nature de la coupe de départ mais aussi de la sévérité de l'opération. La production de coupe C₄ diminue quand on passe du naphta léger au gazole.

Les caractéristiques des différents hydrocarbures composant la coupe C₄ montrent qu'une séparation physique telle que la distillation ou la recristallisation est soit techniquement impossible soit économiquement non viable compte tenu de la température à laquelle il faut opérer.

produit	t _{Eb} (°C, 1 atm)	t _F (°C, 1 atm)	composition (%)
n-butane	- 0,5	- 138,4	2,8
isobutane	- 11,7	- 159,6	0,6
1-butène	- 6,3	- 185,4	13,7
trans-2-butène	+ 0,9	- 105,6	5,8
cis-2-butène	+ 3,7	- 138,9	4,8
isobutène	- 6,9	- 140,4	22,2
1,3-butadiène	- 4,4	- 108,9	47,5
1-butyne	+ 8,1	- 125,7	0,2
2-butyne	+ 27	- 32,3	1,6
vinylacétylène	+ 5,6		0,7

Tableau 22 - Températures d'ébullition et de fusion des composants de la coupe C₄.

a- production de Butadiène

La majeure partie du butadiène produit est utilisée dans des réactions de polymérisation ce qui entraîne une grande exigence de pureté (99.5%) et impose une très faible teneur en dérivés acétyléniques (100 ppm).

L'élimination préalable des acétyléniques contenus dans la coupe C4 est nécessaire et elle est réalisée par une hydrogénation sélective avec un catalyseur au palladium à une température de 1 à 15°C sous pression de 100 bar d'hydrogène.

La séparation sélective du butadiène est ensuite effectuée en utilisant deux grands procédés :

- le **procédé d'extraction sélective** utilise la capacité du butadiène à former sélectivement par rapport aux oléfines et paraffines un complexe avec l'acétate cuproammoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OCO-CH}_3$

⇒ L'extraction est effectuée dans une série de mélangeurs et le butadiène est ensuite désorbé de la solution d'acétate cuproammoniacal qui l'a extrait de la coupe par chauffage vers 80°C. La solution d'acétate cuproammoniacal est recyclée en tête de la chaîne d'extraction et le butadiène subit une dernière purification par distillation sous pression

- la **distillation extractive** utilise différents solvants

⇒ Le principe de la distillation extractive consiste à ajouter à un mélange non séparable directement par distillation un solvant qui, par interaction sélective avec un composant du mélange va modifier la volatilité relative des constituants et va permettre d'isoler avec une pureté satisfaisante le produit recherché.

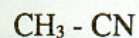
Ainsi les composés A et B de points d'ébullition très proches, donc non séparables par distillation, peuvent être mis en contact avec un solvant S. Si ce dernier complexe sélectivement le composé A, il va élever le point d'ébullition de A qui se trouve sous la forme AS et ainsi donner la possibilité de le séparer de B non complexé.

En fonction de la nature du solvant et des conditions de fonctionnement du procédé retenu, il est possible de traiter directement la coupe C₄ sans hydrogénation préalable pour se débarrasser des acétyléniques.

On effectue **une distillation extractive** en deux étapes :

Après ajout du solvant dans la première étape, on sépare par distillation le butadiène et les acétyléniques des autres constituants de la coupe. La volatilité du butadiène et des acétyléniques a en effet été baissée par interactions avec le solvant. Dans une seconde étape, on sépare le butadiène des acétyléniques et le solvant est recyclé.

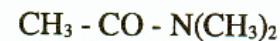
Les procédés actuels les plus importants utilisent les solvants suivants : l'acétonitrile (Shell); le diméthylformamide (Nippon Zeon); la 1-méthyl-2-pyrrolidone (BASF); le diméthylacétamide (Union Carbide)



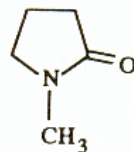
Acétonitrile.



Diméthylformamide.



Diméthylacétamide.



1-Méthyl-2-pyrrolidone.

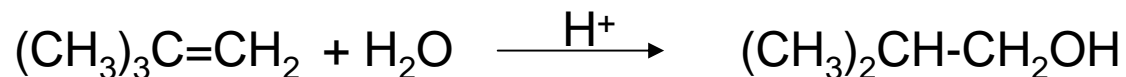
b- production d'isobutène

Pour isoler l'isobutène dans une coupe C4, débarrassée préalablement des acétyléniques et du butadiène qu'elle contient, plusieurs voies sont possibles basées sur la plus grande réactivité de l'isobutène par rapport aux autres butènes, liée à sa structure ramifiée.

⇒ Sa réactivité en milieu acide fait que l'isobutène conduit à des carbocations plus stables, permettant de le convertir en produits facilement séparables du milieu. Les différentes méthodes sont les suivantes :

- l'hydratation de l'isobutène

Le principe consiste à convertir sélectivement l'isobutène en tert-butanol par hydratation en milieu acide. Le tert-butanol est aisément séparé du mélange réactionnel puis il peut être déshydraté pour régénérer l'isobutène.

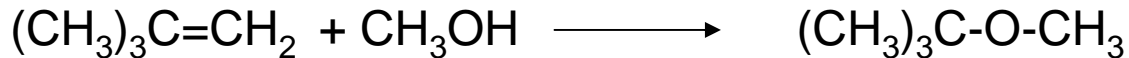


La réaction d'hydratation est conduite à une température de 10 à 30°C par traitement du mélange par une solution d'acide sulfurique à environ 50% en masse pour limiter les réactions secondaires de polymérisation. Rendement 95%, Pureté 100%

• Synthèse de méthyltertiobutyléther (MTBE)

Le MTBE est un agent antidétonant qui peut être utilisé dans la préparation de supercarburants afin d'améliorer leur indice d'octane.

Le MTBE peut être préparé à partir d'une coupe C4 par éthérification par le méthanol, catalysée par des résines échangeuses de cations



IV) Préparation des hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques, **benzène**, **toluène** et **xylènes** constituant la fraction notée BTX, sont obtenus par extraction des coupes d'hydrocarbures dont la teneur en aromatiques est élevée.

Deux coupes pétrolières particulières ont à la fois les caractéristiques de points d'ébullition nécessaires et teneur élevée en hydrocarbures aromatiques recherchés pour constituer des sources potentielles de production de benzène, toluène et xylènes :

- l'essence de pyrolyse obtenue par vapocraquage de naphta ou de gazole
- L'essence obtenue après une opération de reformage catalytique

produit	essence de pyrolyse	essence de reformage
paraffines	8	34
oléfines	2,5	---
dioléfines	8	---
benzène	36	7
toluène	17,5	26
aromatiques en C ₈	9	25
alkénylbenzènes	3	---
aromatiques en C ₉ et +	16	8
	81,5	66

Tableau 23 - Exemple de composition d'essences de pyrolyse et de reformage.



Le benzène est le composant aromatique majoritaire

Le toluène, l'*ortho*xylène et le *para*xylène sont des intermédiaires recherchés

L'éthylbenzène est, par exemple, recherché pour la préparation du styrène par déshydrogénation

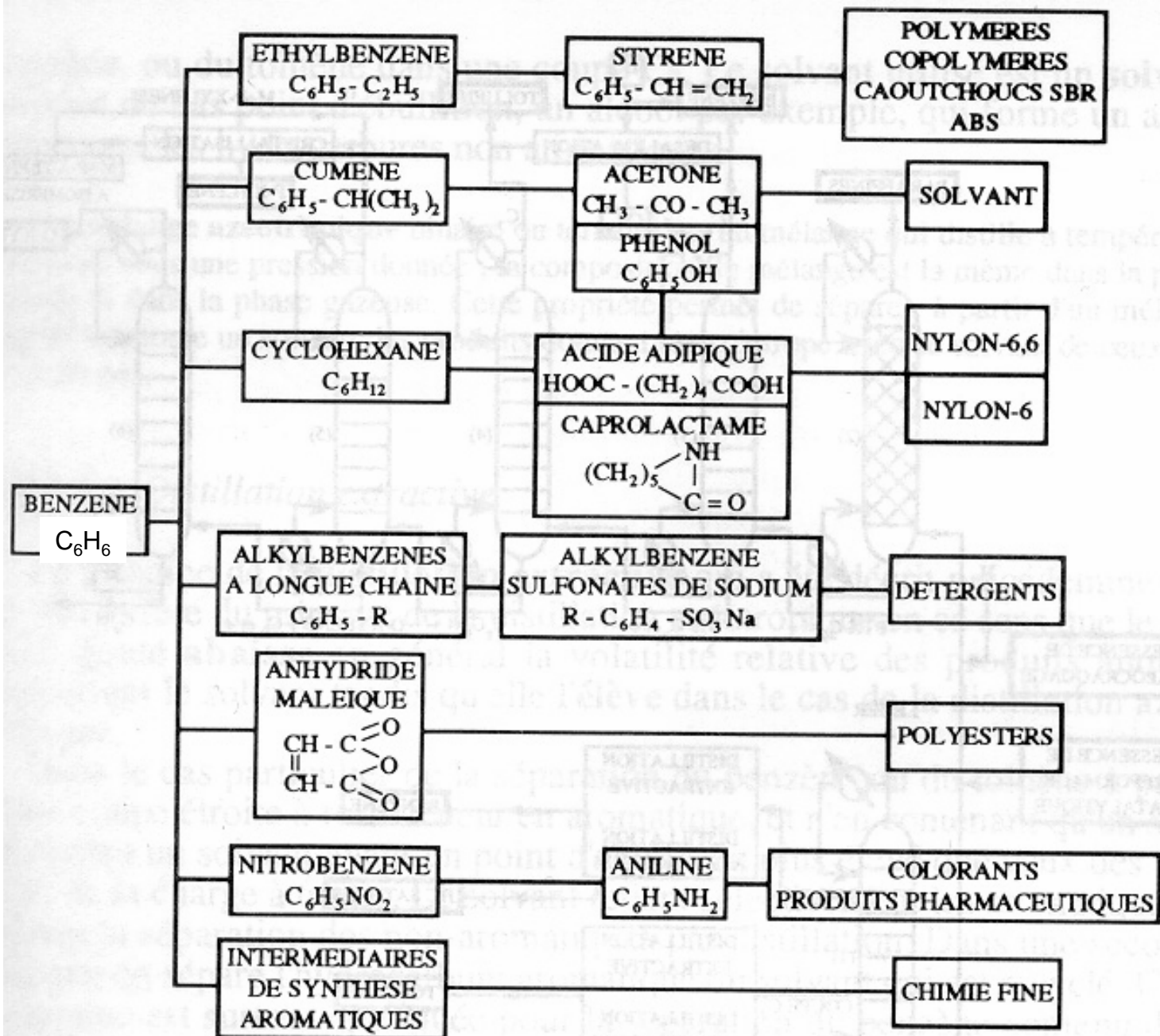
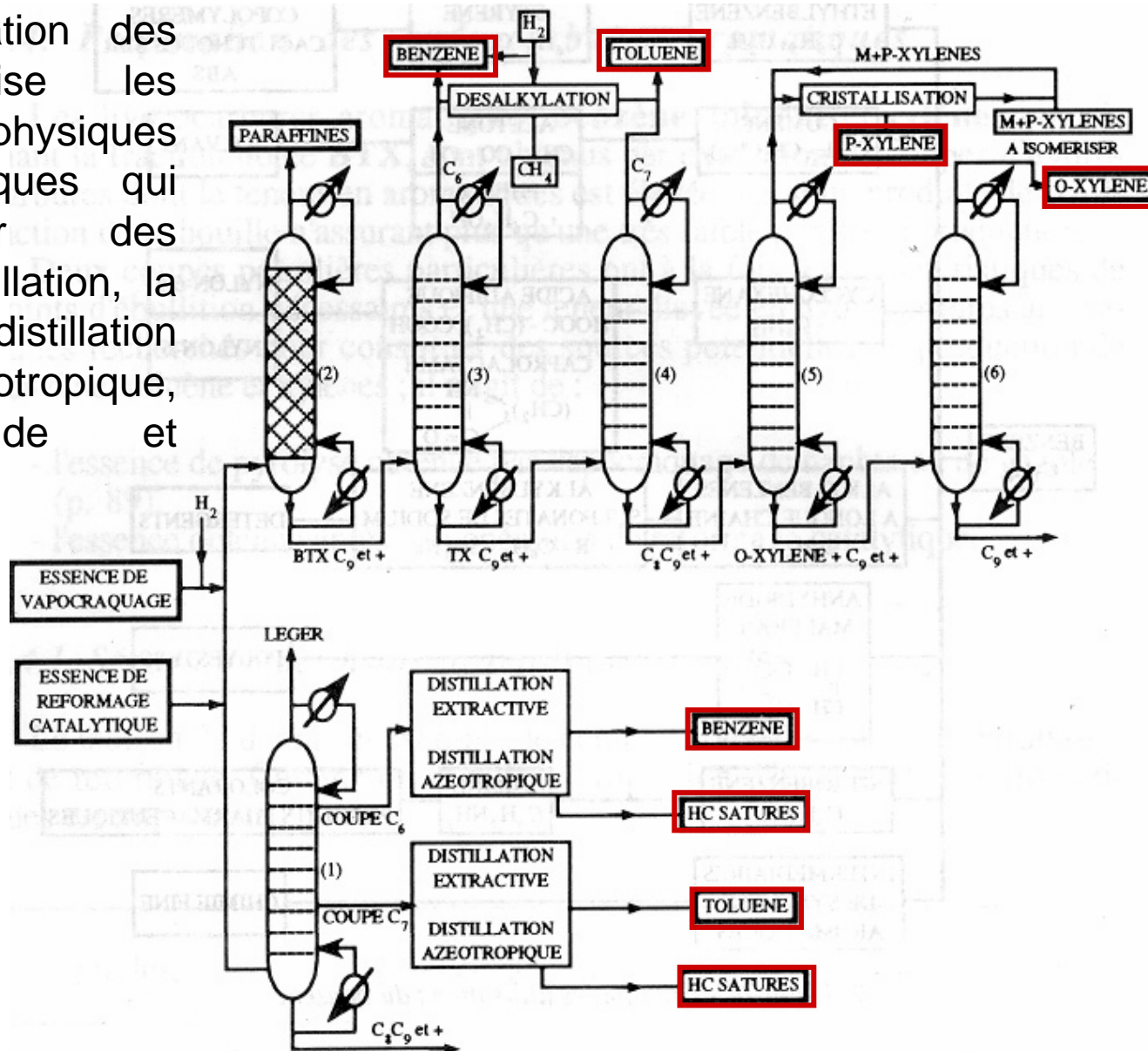


Tableau 24 - Principales utilisations du benzène.

(a) Procédé de séparation

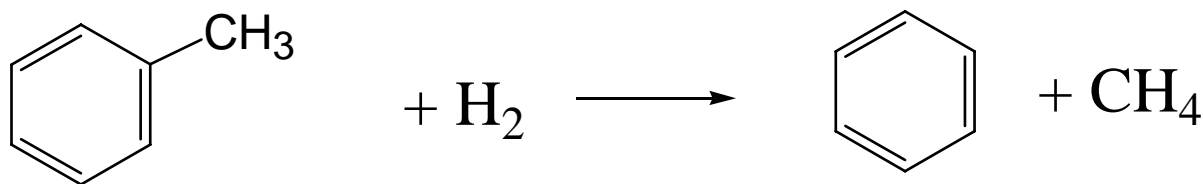
Pour réaliser la séparation des aromatiques, on utilise les différences de propriétés physiques et de structures chimiques qui permettent d'appliquer des procédés tels que la distillation, la cristallisation, la distillation extractive ou azéotropique, l'extraction liquide-liquide et l'adsorption sélective.



b) Procédés de conversion des Aromatiques

⇒ Les besoins de l'industrie chimique en benzène sont très importants alors que le toluène est moins demandé ; il est donc utile de pouvoir convertir une partie du toluène en benzène par **hydrodésalkylation**.

L'hydrodésalkylation du toluène peut être réalisée par voie thermique ou catalytique sous pression d'hydrogène et conduit à la formation de benzène et de méthane



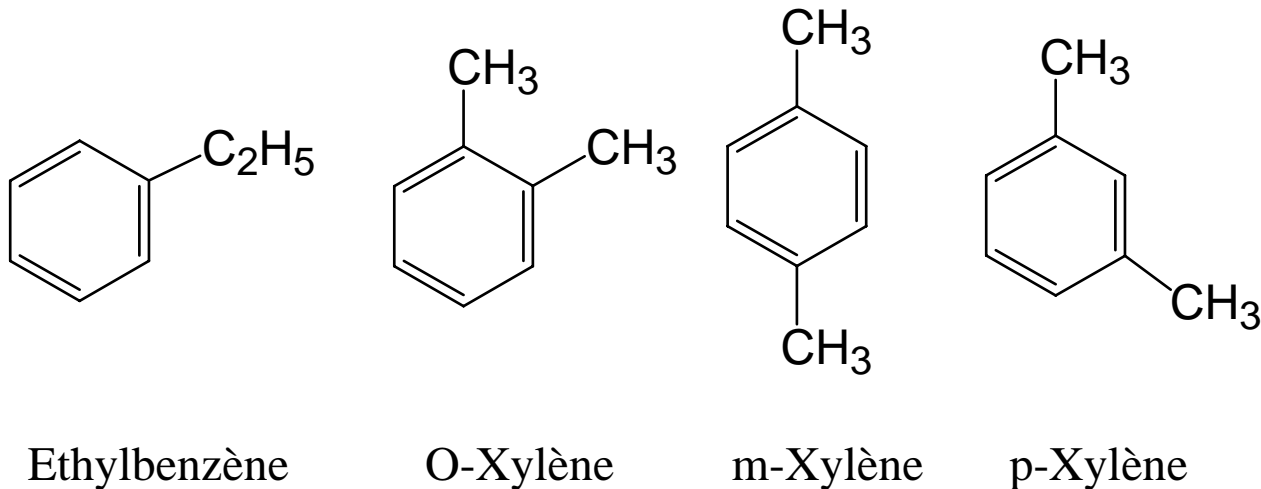
→ La conversion thermique est conduite à une température de 650 à 750°C sous une pression d'hydrogène de 40 à 60 bar.

→ La conversion catalytique est conduite à 600-700°C sous 40 à 50 bar d'hydrogène et le catalyseur est de l'oxyde de chrome

Rendement 97-99% en benzène

⇒ Lors des diverses séparations, on récupère une quantité importante du m-xylène, peu utilisé sauf dans des supercarburants ; on peut le reconvertir partiellement en o-xylène et p-xylène par **isomérisation**

L'isomérisation conduit à un équilibre entre 4 hydrocarbures aromatiques en C₈



La réaction peut-être réalisée en phase liquide en utilisant des catalyseurs de Friedel et Crafts tels que le chlorure d'aluminium ou des mélanges tels que HF-BF₃ et des catalyseurs de type zéolithe.

V) Préparation des gaz de synthèse

a) introduction

Les unités de préparation des gaz de synthèse ont pour objectifs de préparer des mélanges gazeux nécessaires à la mise en œuvre des procédés de synthèses de l'ammoniac, du méthanol et des alcools.

Pour l'ammoniac, il faut disposer d'un mélange de N_2-H_2 en respectant la stoechiométrie 1:3.

Pour le méthanol et les alcools, il s'agit de préparer des mélanges de $CO-H_2$ ayant respectivement des stoechiométries 1:2 et 1:1

Ces procédés sont de plus des sources de production de monoxyde de carbone destiné par exemple aux réactions de carbonylation ou à la préparation de phosgène $COCl_2$ et d'hydrogène pur.

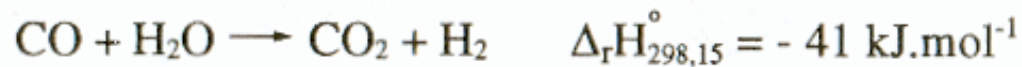
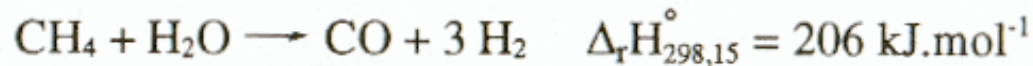
Deux grands procédés sont appliqués :

- Le reformage d'hydrocarbures à la vapeur d'eau
- l'oxydation partielle d'une charge carbonée

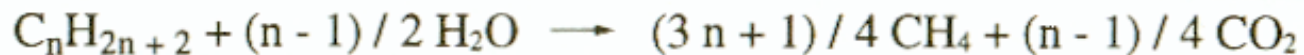
b) Le reformage à la vapeur d'hydrocarbures

Le **reformage à la vapeur** permet de traiter des charges telles que le méthane, les gaz de pétrole et les naphas.

Dans le cas du méthane les deux réactions principales sont les suivantes :



A partir d'hydrocarbures supérieurs on suppose que la première étape est une conversion en méthane :



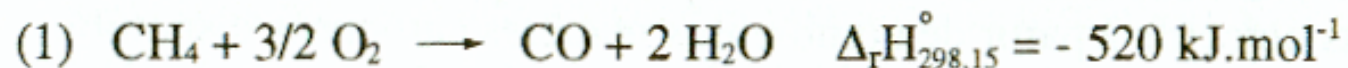
La réaction de reformage étant endothermique les tubes du réacteur sont chauffés. Le catalyseur utilisé pour le reformage est à base de nickel déposé sur des aluminosilicates. Le catalyseur au nickel étant sensible aux produits sulfurés la charge doit être préalablement soumise à un traitement d'**hydro-désulfuration**.

La composition des gaz effluents dépend des conditions de réaction : température, pression, rapport eau / hydrocarbures. Une haute température, de 800 à 1000 °C, une basse pression et un rapport eau / hydrocarbures élevé, de l'ordre de 5, favorise la formation de CO et H₂. Une température plus basse, de 600 à 700 °C, une pression plus grande et un rapport eau / hydrocarbures plus faible, de l'ordre de 2, conduit à un mélange gazeux riche en méthane.

c) Oxydation partielle de charges hydrocarbonées

Le procédé d'**oxydation partielle** permet de traiter des charges allant du méthane aux résidus lourds pétroliers et au charbon, mais il est plutôt utilisé pour traiter les charges lourdes, le méthane étant de préférence converti par reformage à la vapeur.

Les deux principales réactions du procédé sont les suivantes :



La vapeur d'eau utilisée dans cette seconde réaction provient de celle formée dans la première réaction et de vapeur d'eau injectée dans les brûleurs avec l'oxygène et les hydrocarbures à convertir.