

Alkylation des composés aromatiques

par **Jean-Louis SENDEL**

*Ingénieur ENSCS (École nationale supérieure de chimie de Strasbourg)
Ingénieur procédés Elf-Atochem*

1. Présentation générale de l'alkylation	J 5 690 - 2
1.1 Définition de l'alkylation	— 2
1.2 Importance des réactions d'alkylation des composés aromatiques	— 2
2. Réactions chimiques	— 2
2.1 Réactions d'alkylation	— 2
2.2 Transalkylation	— 3
2.3 Conditions d'alkylation et de transalkylation	— 3
2.4 Déalkylation	— 3
2.5 Réactions secondaires	— 3
3. Mécanismes de réaction	— 3
3.1 Catalyse par carbocations	— 3
3.2 Alkylation par carbanions	— 4
3.3 Mode d'action des zéolithes	— 4
3.4 Nature des réactifs et vitesse d'alkylation	— 4
3.5 Rôle du catalyseur	— 4
3.6 Isomérisation	— 5
4. Productions industrielles	— 5
4.1 Production de l'éthylbenzène	— 5
4.1.1 Principes généraux	— 5
4.1.2 Procédé au chlorure d'aluminium	— 5
4.1.3 Procédé par contact des zéolithes avec des réactifs gazeux	— 6
4.1.4 Procédé par contact des zéolithes avec des hydrocarbures aromatiques en phase liquide et avec l'éthylène gazeux	— 7
4.1.5 Comparaison des procédés	— 8
4.2 Production du cumène	— 8
4.2.1 Procédé à l'acide phosphorique	— 8
4.2.2 Autres procédés	— 9
4.2.3 Précautions particulières à la production de cumène	— 9
4.3 Production des alkylbenzènes	— 10
4.3.1 Procédé au chlorure d'aluminium $AlCl_3$	— 10
4.3.2 Procédé à l'acide fluorhydrique HF	— 10
4.4 Production des alkylphénols	— 10
4.4.1 Production des crésols et des xylénols par alkylation du phénol par le méthanol	— 10
5. Sécurité et protection de l'environnement	— 11
5.1 Risques	— 11
5.2 Rejets	— 12
Références bibliographiques	— 12

Cet article est consacré à l'étude de l'alkylation des seuls dérivés aromatiques qui ont une importance industrielle :

- le **benzène** ;
- à une échelle beaucoup moindre, le **phénol**.

L'alkylation des amines aromatiques (aniline, naphtylamines, etc.) ne concerne que des volumes faibles et n'est citée ici que pour mémoire.

L'introduction du radical alkyle peut se faire sur un atome de carbone situé, en fonction des conditions dans lesquelles se fait la réaction, soit dans le noyau aromatique, soit dans une chaîne latérale, s'il y en a une.

Nous n'étudierons pas l'obtention des amines substituées à l'azote ou celle des phénols substitués (alkyl-phényl-éthers).

1. Présentation générale de l'alkylation

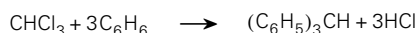
1.1 Définition de l'alkylation

L'alkylation est la fixation d'un ou plusieurs radicaux aliphatiques, c'est-à-dire saturés (*alkyle*), dans une molécule ou sur un atome.

Dans le cas le plus simple, cette fixation est la conséquence de la réaction d'**addition d'un alcène sur un hydrocarbure saturé** : cas de la réaction de l'éthylène sur le benzène ; il se forme de l'éthyl-benzène puis, la réaction se répétant, des di-, tri-, jusqu'aux hexaéthylbenzènes.

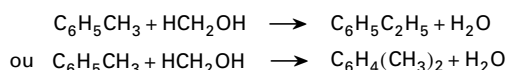
Dans cette réaction, l'alcène peut être remplacé par un composé organique susceptible de libérer un radical alkyle dans le milieu réactionnel : un alcool, un halogénure d'alkyle, un ester, un éther, un alcane, etc.

Exemple :



Dans ce cas, il peut y avoir libération d'un autre composé qui peut avoir une action néfaste sur le milieu réactionnel.

Cette addition peut se faire sur le noyau aromatique lui-même ou sur une chaîne latérale préexistante. Ainsi, suivant les conditions opératoires, l'une des deux réactions ci-dessous prédominera :



Il est convenu de ne pas considérer les réactions d'addition d'hydrocarbures éthyléniques entre eux comme des réactions d'alkylation : la molécule formée contient une liaison éthylénique ; elle réagit à son tour, ce qui conduit à la **formation de polymères par polyaddition**.

1.2 Importance des réactions d'alkylation des composés aromatiques

Ce type de réaction autorise, en principe, la production de squelettes hydrocarbonés de dimension et de configuration souhaitées, dans lesquels pourront être ultérieurement introduits les groupes fonctionnels voulus.

Sur le plan industriel, ces réactions ont une grande importance dans :

— l'**industrie des matières plastiques** : l'addition d'éthylène au benzène permet la production d'**éthylbenzène** à partir duquel est assurée la totalité de la production de **styrène**, et donc des **polystyrènes** et des caoutchoucs qui en contiennent, et des ABS ;

— l'**industrie chimique** en général : l'addition de propylène au benzène conduit au **cumène** dont l'hydroperoxyde est utilisé pour produire le **phénol** et l'**acétone** ;

— l'**industrie des détergents** : les alkylats obtenus par action du benzène sur des hydrocarbures ou un mélange d'hydrocarbures voisins des dodécènes conduisent, **après sulfonation** (cf. article *Sulfonation et sulfatation* [J 5 740]), à des composés ayant des **propriétés tensioactives**.

À titre indicatif, on estime qu'en 1994, 72 % du benzène consommé dans le monde, environ 17 Mt/an, était transformé par alkylation.

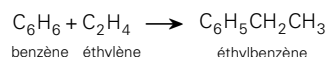
2. Réactions chimiques

2.1 Réactions d'alkylation

Si Ar H symbolise un hydrocarbure aromatique et $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ | \end{array}$ un alcène (ou oléfine), la réaction d'alkylation s'écrit de manière générale :

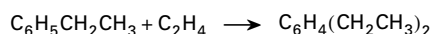


Exemple :

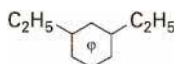


Cette réaction est exothermique : $\Delta H \approx -473 \text{ kJ/mol}$.

Elle ne s'arrête pas à ce stade, mais se poursuit par la fixation d'autres chaînes latérales suivant le schéma :



Ce dernier composé est de la forme :

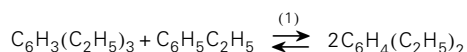


Cette seconde réaction a les mêmes caractéristiques que la première ; toutefois l'enthalpie libérée par la fixation du premier radical est, en général, légèrement supérieure à celle de fixation des suivants.

2.2 Transalkylation

À côté des réactions citées ci-dessus, il existe les réactions de transalkylation par lesquelles une molécule polyalkylée est mise au contact d'une molécule de degré d'alkylation moindre, ou de l'hydrocarbure aromatique initial, pour donner naissance à plusieurs molécules de degré d'alkylation intermédiaire.

Exemple :



Cette réaction est très légèrement exothermique : $\Delta H \approx 5,44$ kJ/mol, dans le sens (1).

2.3 Conditions d'alkylation et de transalkylation

Ces réactions se font en présence de **catalyseurs**. De leur nature, examinée par la suite, dépendent :

- les conditions de réaction : température et pression ;
- les proportions à l'équilibre des divers isomères des composés polyalkylés ;
- le taux d'alkylation par passage dans le réacteur ;
- la plus ou moins grande importance des réactions de transalkylation par rapport à celle d'alkylation ;
- la position du carbone alkylé : sur le noyau, ce qui est le cas le plus fréquent, ou sur la chaîne latérale s'il s'agit de la fixation d'un deuxième radical.

2.4 Déalkylation

Il est possible de **séparer la chaîne latérale** d'un noyau aromatique.

Certaines des réactions qui ont lieu dans les fours de vapocraquage en vue de produire éthylène et propylène sont des réactions de déalkylation. Elles s'y produisent toutefois à côté de nombreuses réactions d'aromatisation, de coupures de chaînes et de déshydrogénation dans des conditions sévères (températures de l'ordre de 700 °C).

Les réactions industrielles de déalkylation se font généralement **sous forte pression d'hydrogène** et à des **températures élevées**. On obtient l'hydrocarbure aromatique et du méthane ; ce dernier provient de l'hydrogénation des radicaux méthyle séparés du toluène et des xylènes mais aussi de l'hydrogénation des fragments d'une chaîne latérale plus compliquée, en général peu stable dans les conditions opératoires (700 °C et 4 MPa) : ainsi le radical propyle du cumène formera, après rupture de son squelette et hydrogénation des fragments, trois molécules de méthane. Cela fait que l'on ne peut pas considérer cette réaction comme la réaction inverse de la réaction d'alkylation.

On opère :

- soit thermiquement, donc sans catalyseur, par exemple sous 4 MPa et 700 °C ;
- soit en présence de catalyseur, par exemple des oxydes de molybdène déposés sur de l'alumine.

Globalement, cette réaction est **fortement exothermique** à cause de l'hydrogénation des fragments.

2.5 Réactions secondaires

Le milieu dans lequel se fait l'alkylation est particulièrement réactif du fait des catalyseurs utilisés.

Aussi, à côté des réactions souhaitées d'alkylation et éventuellement de transalkylation, se produisent des réactions :

- de **polymérisation** de l'oléfine avec elle-même ou avec les oligomères déjà formés ;
- d'alkylation de ces oligomères sur l'hydrocarbure à alkyler.

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques, les réactions d'**isomérisation** peuvent affecter :

- soit uniquement la chaîne latérale, en général dans le sens d'une ramification plus poussée ;
- soit la position relative des chaînes latérales sur le noyau, en général dans le sens d'une augmentation de la quantité de l'isomère *méta* ;
- soit déplacer des radicaux, par exemple méthyle, prélevés sur la chaîne latérale qui est donc raccourcie, de celle-ci vers le noyau.

L'importance de ces réactions croît avec la durée de contact, la température ; elle dépend aussi de la nature du catalyseur : les zéolithes favorisent l'isomère *méta* par suite de l'effet de filtre de leurs pores.

3. Mécanismes de réaction

3.1 Catalyse par carbocations

Les alkylations industrielles d'hydrocarbures aromatiques se font par **catalyse acide** avec formation d'ions carbonium. Parmi les catalyseurs agissant suivant ce processus, citons :

- le chlorure d'aluminium AlCl_3 ;
- l'acide fluorhydrique HF ;
- l'acide phosphorique H_3PO_4 ;
- le trifluorure de bore BF_3 ;
- l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Ce sont des réactions de **substitution électrophile** s'effectuant en deux étapes, comme indiqué ci-après.

■ La **formation de l'ion carbonium**, par addition, sur l'alcène utilisé, d'un proton provenant d'un acide XH susceptible d'en libérer (acides sulfurique, fluorhydrique, phosphorique, catalyseur de type Friedel et Crafts en milieu acide, zéolithes modifiées) suivant la représentation :



La vitesse de formation de cet ion dépend de la nature de l'alcène et de celle du catalyseur : l'éthylène est le moins réactif des alcènes de faible masse molaire ; les plus réactifs sont ceux qui ont un atome de carbone tertiaire, tout en ayant la plus faible masse molaire (l'isobutène).

À partir des octènes, la réactivité diminue et les réactions secondaires prennent de l'importance.

■ L'ion formé attaque celui des atomes du noyau aromatique qui dispose de la plus forte densité d'électrons. La présence de substituants sur le noyau influe sur cette densité :

- le radical méthyle du toluène favorise la substitution électrophile ;
- un atome de chlore fixé sur le noyau rend cette substitution plus difficile ;
- la présence d'un groupement nitré empêche pratiquement l'alkylation.

Nota : citons également pour mémoire l'**alkylation par radicaux libres**. Ce mécanisme est invoqué dans le cas de la formation de toluène à partir de benzène en présence de tétra-acétate de plomb chauffé dans l'acide acétique pour libérer des radicaux méthyle.

Ce mécanisme n'a pas d'application industrielle.

3.2 Alkylation par carbanions

C'est le mode d'action des catalyseurs à caractère basique : aluminium, métaux alcalins (sodium, potassium), leurs hydrures, quelques associations de ces métaux avec des corps organiques comme le chlorotoluène, l'antracène ou le phénol, les zéolithes de type X ou Y modifiées par la présence de cations (césium, potassium) et éventuellement (brevet Monsanto) d'un composé phosphoré ou boré.

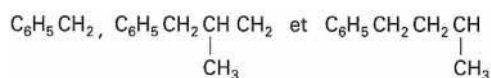
La fixation du radical aliphatique se fait, dans ce cas, de préférence sur la chaîne latérale, contrairement à ce qui se produit lors de la catalyse acide où la fixation se fait sur le noyau.

Le mécanisme de réaction met en œuvre trois étapes :

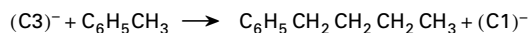
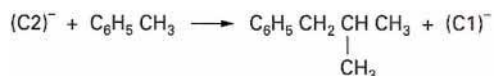
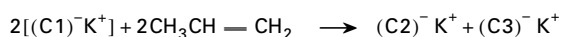
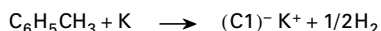
- la formation d'un carbanion (C1)⁻ à partir de l'hydrocarbure aromatique ;
- l'addition du carbanion (C1)⁻ sur l'alcène pour former les divers carbanions possibles (C2)⁻ et (C3)⁻ par exemple ;
- la réaction de ces carbanions sur l'hydrocarbure aromatique pour former les hydrocarbures alkylés.

■ Exemple de l'alkylation du toluène par le propylène

(C1), (C2), (C3) désignent respectivement :



les réactions s'écrivent :



Ces réactions ouvrent de nouvelles méthodes de préparation d'alkylbenzènes de structures définies. Elles ne sont pas exploitées industriellement à ce jour.

3.3 Mode d'action des zéolithes

Les zéolithes utilisées industriellement sont du type ZSM5 à caractère fortement acide. Elles agissent grâce à la formation de carbocations par le mécanisme décrit au paragraphe 3.1. Les réactions peuvent avoir lieu avec des réactifs gazeux, ou liquides et gazeux.

Les zéolithes introduisent un paramètre de réglage supplémentaire : la taille des pores ou canaux à franchir pour arriver aux centres actifs. Ce paramètre permet d'adapter la sélectivité, l'activité et éventuellement les proportions relatives des isomères.

3.4 Nature des réactifs et vitesse d'alkylation

En règle générale, la vitesse d'alkylation augmente avec :

- le nombre d'atomes de carbone de l'alcène jusqu'à un maximum de huit atomes ;
- le degré de substitution de l'alcène : un carbone tertiaire est plus réactif qu'un carbone secondaire, lui-même plus réactif qu'un carbone primaire ;
- la présence de certains radicaux sur le noyau : —CH₃ ou —OH par exemple.

La présence sur le noyau d'autres radicaux : halogènes, —NO₂, —CN, —COOH, —SO₃H, diminue cette vitesse.

Il peut y avoir compensation entre la réduction de vitesse due à certains radicaux (—COOH) et l'augmentation due à d'autres radicaux (—OH).

3.5 Rôle du catalyseur

Les grandes catégories de catalyseurs sont :

- les **zéolithes** : solides, non toxiques, non corrosives, peu sensibles aux impuretés, elles nécessitent des températures et des pressions relativement élevées pour obtenir des rendements par passage limités ; de plus, leurs performances décroissent avec leur durée de service ;
- les **acides forts** : sulfurique, phosphorique, fluorhydrique ou leurs dérivés : chlorure d'aluminium ou trifluorure de bore. Généralement introduits et purgés en continu, ce qui maintient constante l'activité du milieu réactionnel, ils sont parfois déposés sur un support solide mais sont très sensibles aux impuretés polaires (eau, ammoniac, etc.). Leur élimination pose des problèmes d'environnement. Leur classement en fonction de leur activité dépend du système dans lequel ils interviennent, mais leur activité est en général supérieure à celle des zéolithes, pour une sélectivité souvent comparable.

Les critères de choix d'un système catalytique sont :

- ses facilités de mise en œuvre, de régénération et de renouvellement ;
- ses performances : rendement par passage, sélectivité, quantités respectives des isomères et stabilité dans le temps ;
- sa toxicité et ses propriétés corrosives ;
- son aptitude à assurer ou non la transalkylation des produits polyalkylés et à former ces produits ;
- sa sensibilité aux impuretés ;
- les conditions opératoires : température et pression.

On notera que l'augmentation du rapport hydrocarbures/alcène à l'entrée de l'alkylateur :

- diminue la production de dérivés polyalkylés ; cela est utile lorsque l'on ne souhaite pas installer une section de transalkylation (cas de la production de cumène par le procédé à l'acide phosphorique) ;
- limite l'élévation de la température due à l'exothermicité de la réaction ; cela peut éviter d'avoir à installer des dispositifs d'évacuation de la chaleur entre les diverses couches de catalyseur.

3.6 Isomérisation

L'isomérisation concerne :

— les radicaux formant à titre transitoire des chaînes latérales ou des chaînes latérales déjà existantes : la tendance est à l'augmentation du degré de ramification : l'**addition du propylène sur le benzène** conduit en général à la formation de l'isopropylbenzène (ou **cumène**) et non à celle du *n*-propylbenzène ;

— les positions respectives de plusieurs chaînes fixées sur le même noyau : thermodynamiquement, l'isomère *mé*ta est le plus stable ; sa formation est donc prédominante lorsque le temps de réaction est long, la température élevée et le catalyseur actif (HF ou AlCl_3).

L'encombrement stérique du radical ajouté peut, comme la dimension et la tortuosité des pores des zéolithes, favoriser la production de l'isomère *para*, comme le montrent les exemples ci-après :

— dans le cas de l'**alkylation du toluène**, la distribution des isomères obtenus après fixation d'un second radical est donnée dans le tableau 1 ;

— dans le cas de l'**alkylation du benzène par le dodécène-1**, la répartition des isomères, suivant la position du groupe phényle sur la chaîne dodécyle et le système catalytique, est donnée dans le tableau 2.

Tableau 1 – Alkylation du toluène : répartition des isomères

Second radical R	Pourcentage d'isomères (d'après [1])		
	<i>ortho</i>	<i>mé</i> ta	<i>para</i>
méthyle	54	17	29
éthyle.....	45	30	25
isopropyle	37	30	33
tert-butyle.....	0	7	93

Tableau 2 – Alkylation du benzène : par le dodécène-1

Position du groupe phényle (d'après [1])	Système catalytique		
	HF	AlCl_3	H_2SO_4
1	0	0	0
2	20	32	41
3	17	22	20
4	16	16	13
5	23	15	13
6	24	15	13

On notera :

— comme le benzène ne se fixe pas sur le premier atome de carbone du propylène, il ne se fixe pas sur le premier atome de carbone du dodécène ; cela est le résultat de l'isomérisation du radical dodécyle ;

— les composés correspondant à la formation du noyau aromatique sur les atomes de carbone 7 à 11 du dodécène sont les mêmes que ceux qui correspondent à la fixation sur les atomes 2 à 6.

4. Productions industrielles

Les procédés industriels varient en fonction des produits recherchés, à cause des différences de comportement des réactifs dans un milieu donné.

Seront décrits successivement les procédés de préparation :

— de l'**éthylbenzène** en présence de AlCl_3 ou bien de zéolithes (procédé soit en phase gazeuse, soit en phase liquide) ;

Nota : un procédé utilisant le **trifluorure de bore** a eu quelques applications industrielles dans les années 70. Il est dépassé par les procédés cités et ne sera donc pas détaillé.

— du **cumène** en présence d'acide phosphorique déposé sur alumine ;

— des **alkylats** pour détergents.

4.1 Production de l'éthylbenzène

4.1.1 Principes généraux

Dans les trois catégories de procédés envisagées, l'éthylène gazeux agit sur du benzène pour former un mélange d'hydrocarbures, les alkylats.

Ces alkylats sont séparés par distillation :

— en benzène qui n'a pas réagi et qui est recyclé ;

— en éthylbenzène constituant la production ;

— en composés polyalkylés, essentiellement des diéthylbenzènes (DEB) et triéthylbenzènes (TEB), qui sont recyclés pour être transalkylés ;

— en résidus utilisables comme combustible.

La réaction d'alkylation est exothermique : elle libère 113,3 kJ par mole d'éthylène fixée à 25 °C ; la réaction de transalkylation est pratiquement athermique.

Tous les procédés revendiquent la possibilité d'utiliser l'une ou l'autre des matières premières (benzène, éthylène) sous forme diluée, pourvu que le diluant ne soit pas réactif ou ne donne pas naissance à des composés ne pouvant pas être séparés.

Néanmoins, industriellement, ce sont les produits purs qui sont presque toujours employés.

Historiquement, le procédé le plus ancien et encore le plus utilisé est le procédé au **chlorure d'aluminium**.

Le procédé aux **zéolithes** utilisant tous les réactifs en phase gazeuse s'est développé à partir des dernières années de la décennie 70 grâce à la mise au point et à l'utilisation par Mobil Badger de la zéolithe *ZSM-5*.

La première unité industrielle d'alkylation du benzène en phase liquide par de l'éthylène au moyen de zéolithes a démarré en 1990 ; fin 1995, sept unités supplémentaires étaient à l'étude ou en construction.

4.1.2 Procédé au chlorure d'aluminium

Ce procédé est décrit dans l'article *Éthylbenzène-Styrène* [J 6 315] du présent traité, auquel le lecteur voudra bien se reporter.

Cette version, la plus récente, a été précédée d'une version dans laquelle :

— la pression dans l'alkylateur était la pression atmosphérique ;

— la chaleur de réaction était évacuée par vaporisation partielle du milieu réactionnel à l'ébullition ; les vapeurs condensées retournaient dans l'alkylateur ;

— le milieu réactionnel n'était pas brassé par une pompe mais par la seule circulation de l'éthylène en cours d'adsorption ;

— du fait de la température inférieure (100 à 120 °C), la solubilité du complexe catalytique était insuffisante et ce complexe était dispersé.

Dans le nouveau procédé, la solubilité plus grande permet une réaction en phase homogène. Il en résulte :

- une réduction du volume du réacteur pour une production donnée ;
- une réduction des consommations de benzène, d'éthylène et de catalyseurs par tonne d'éthylbenzène produite, sans changement notable de la composition des alkylats.

4.1.3 Procédé par contact des zéolites avec des réactifs gazeux

Ce procédé est schématisé sur la figure 1.

Le benzène *frais* est desséché par distillation azéotropique dans la colonne C1.

Le benzène sec ainsi produit et le benzène recyclé sont réchauffés par récupération de la chaleur des effluents du réacteur dans l'échan-

geur tubulaire E1 et en partie par passage dans le four F. Le benzène sortant du four est alors mélangé aux polyéthylbenzènes (recyclés et réchauffés au préalable) et à une partie de l'éthylène avant de rentrer vers 390 °C et sous 2,07 MPa dans le réacteur d'alkylation R.

Le catalyseur γ est réparti entre plusieurs couches (de 4 à 6).

Pour compenser l'élévation de température due à la réaction dans la couche précédente, du benzène, prélevé entre l'échangeur E1 et le four F et de l'éthylène, froid, sont injectés entre chaque couche.

Les alkylats, sortant de l'alkylateur vers 440 °C, cèdent dans l'échangeur E1 une partie de leur chaleur au benzène qui va entrer dans le réacteur, en sortent vers 270 °C et cèdent à nouveau de la chaleur à un des bouilleurs de la première colonne de distillation avant d'y entrer ; un appoint de chaleur peut être apporté par un deuxième bouilleur.

Le distillat de la colonne est le benzène à recycler. Le produit extrait en fond est distillé dans deux colonnes qui séparent :

- l'éthylbenzène ;
- les polyéthylbenzènes recyclables ;
- un résidu.

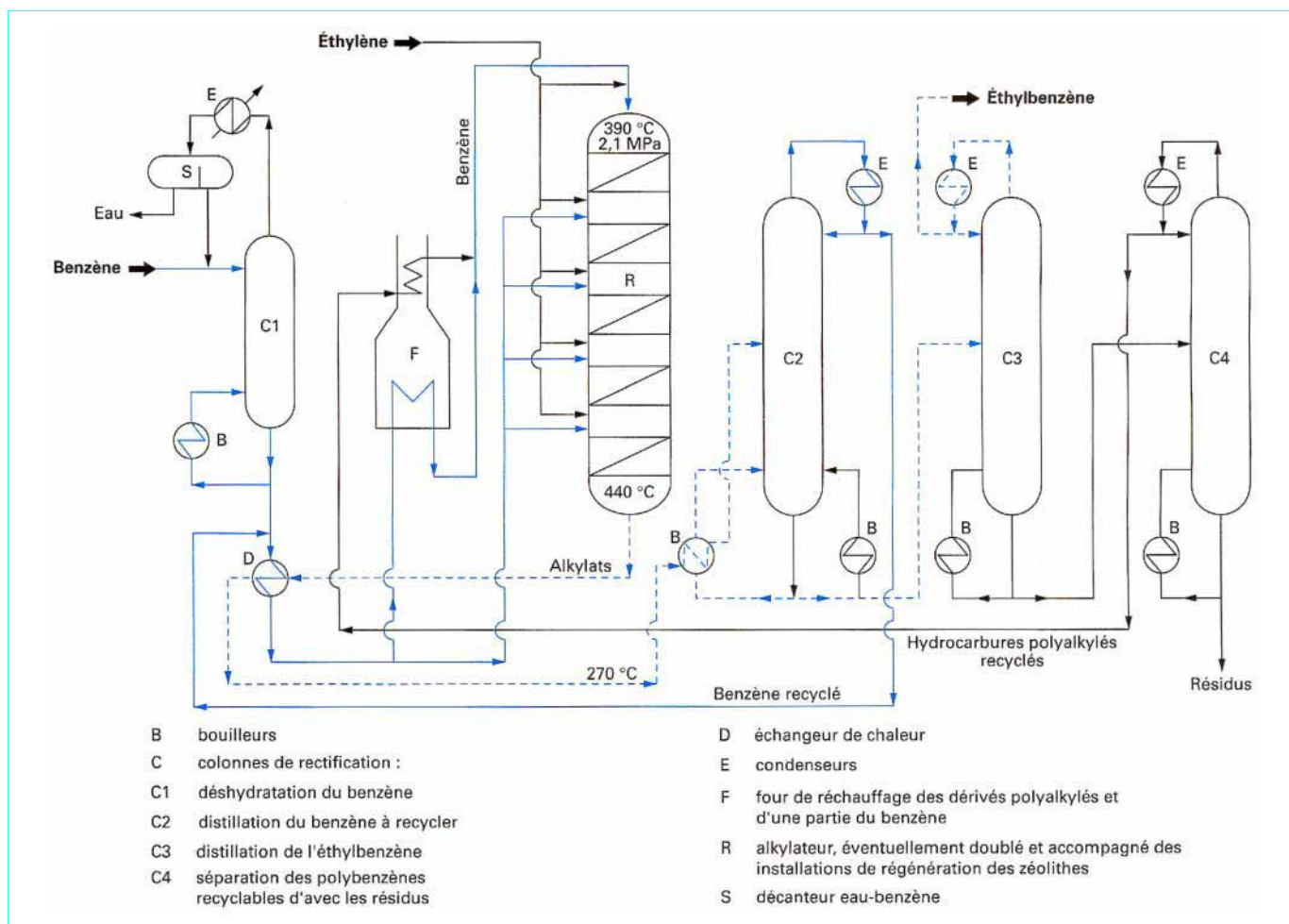


Figure 1 – Production d'éthylbenzène par le procédé en phase gazeuse avec des zéolites

Ce procédé peut comporter un deuxième alkylateur utilisé en remplacement du premier pendant ses périodes de régénération, mais comme transalkylateur indépendant le reste du temps.

Les pressions de fonctionnement des colonnes de distillation sont choisies comme pour le procédé $AlCl_3$ en fonction des niveaux de température des fluides chauffants et de ceux auxquels la chaleur récupérée peut être utilisée.

4.1.4 Procédé par contact des zéolites avec des hydrocarbures aromatiques en phase liquide et avec l'éthylène gazeux

Ce procédé est schématisé sur la figure 2.

Il est assez semblable au précédent. Les différences sont :

- la pression dans l'alkylateur plus élevée : 3,6 MPa au lieu de 2,2 MPa ;
- la température dans l'alkylateur plus basse : 250 °C au lieu de 370 °C ;

— le nombre de lits de catalyseur : réduit à 4 au lieu de 4 à 6.

De plus, la totalité du benzène destiné à l'alkylateur est injectée à l'entrée de l'alkylateur alors que l'éthylène est injecté comme précédemment entre les lits.

La chaleur de réaction est évacuée entre chaque lit par génération de vapeur dans un générateur externe à l'alkylateur.

La température plus basse permet d'envisager le remplacement du four par un échangeur à huile chaude.

La transalkylation se fait dans les mêmes conditions de température et de pression que l'alkylation, dans un réacteur distinct dont la sortie rejoint celle de l'alkylateur.

La distillation des alkylats est faite dans trois colonnes comme précédemment, mais les alkylats entrant plus froids dans la colonne séparant le benzène, l'apport de chaleur par le bouilleur sera plus conséquent.

Les procédés utilisant les zéolites sont relativement récents et sont en phase d'amélioration suite à leurs débuts d'utilisation industrielle.

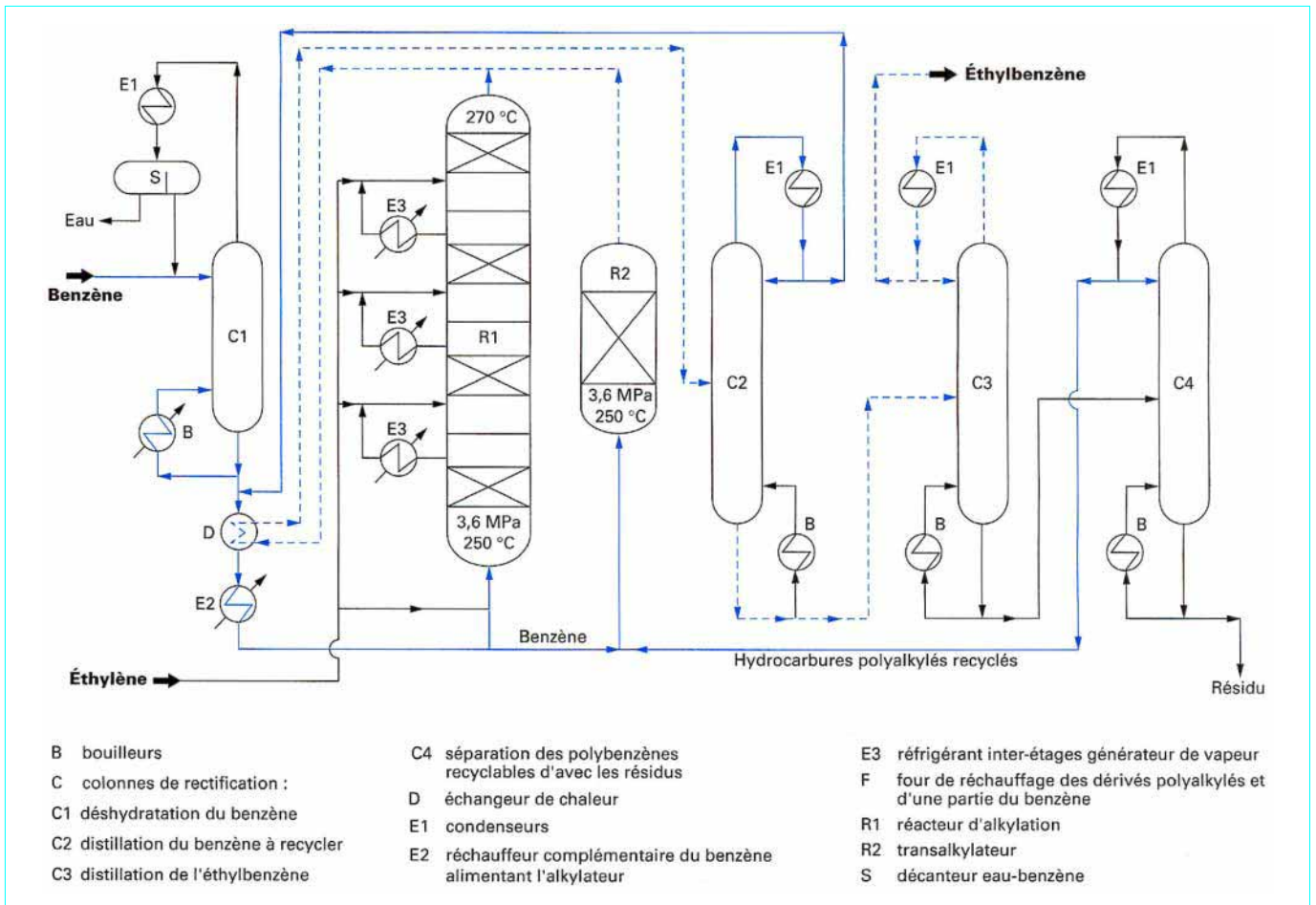


Figure 2 - Production d'éthylbenzène par le procédé en phase liquide sur zéolites

4.1.5 Comparaison des procédés

Les caractéristiques principales des procédés sont rassemblées dans le tableau 3.

Les principales autres différences sont les suivantes.

L'activité du milieu catalytique pour le procédé avec AlCl_3 peut être maintenue constante grâce à l'apport continu du catalyseur.

Les zéolithes des autres procédés doivent être régénérées par oxydation, au moyen d'un mélange d'air et d'azote, du carbone qui s'y est déposé. La fréquence de cette opération était initialement d'une fois tous les trois mois dans le procédé en phase vapeur. Elle aurait été réduite à une fois par an, que le milieu contienne du liquide ou non.

■ Pour éviter la corrosion par le milieu catalytique, liée à AlCl_3 , des matériaux spéciaux : *Hastelloy B*, acier émaillé, carbone aggloméré et imprégné doivent être utilisés.

■ Le procédé employant AlCl_3 est très sensible aux impuretés polaires : eau, ammoniac, alcools, amines. Toutefois, tous les procédés comprennent une colonne de déshydratation du benzène.

■ Si les pressions et les températures dans les procédés utilisant les zéolithes sont nettement supérieures à celles nécessaires au procédé avec AlCl_3 , ce dernier a pour handicap la nécessité d'installer une unité d'extraction des éléments minéraux (aluminium et chlore) et une unité de conditionnement des solutions les contenant. Cette extraction impose un refroidissement des alkylats donc l'installation d'échangeurs pour la récupération thermique. Ces unités sont évitées dans les procédés aux zéolithes.

■ En présence de phase liquide, la masse de zéolithes en place est plus de 8 fois celle utilisée en l'absence de phase liquide.

■ La **transalkylation des dérivés polyalkylés** peut être faite dans un réacteur distinct de l'alkylateur ou dans l'alkylateur lui-même, que le volume qui lui est réservé soit isolé ou non.

4.2 Production du cumène

La production industrielle de cumène est assurée par **alkylation du benzène par le propylène**.

Les alkylats obtenus sont séparés par distillation :

- en benzène n'ayant pas réagi, qui est recyclé ;
- en cumène qui constitue la production ;
- en composés polyalkylés, essentiellement le di-isopropylbenzène qui peut être recyclé pour être transalkylé ;
- en résidus.

La réaction d'alkylation est exothermique : elle libère 97,8 kJ par mole de propylène fixé.

Dans la pratique industrielle, le propylène est couramment **dilué par du propane**.

90 % du cumène est produit par le procédé à l'acide phosphorique adsorbé sur du kieselguhr. Ce procédé a commencé à être utilisé dans les années 30.

Le procédé au chlorure d'aluminium n'est commercialisé que depuis les années 80.

Des procédés utilisant les zéolithes de type Y en lit fixe ou dans le cadre d'une distillation catalytique sont en cours de développement.

4.2.1 Procédé à l'acide phosphorique

La figure 3 donne le schéma simplifié de ce procédé.

Le benzène *frais* et le benzène recyclé, ainsi que le propylène sont comprimés à 3-4 MPa et portés à 200-250 °C ; un peu d'eau est ajoutée avant de faire circuler le mélange du bas vers le haut d'un réacteur d'alkylation dans lequel sont disposées plusieurs couches d'alumine imprégnées d'acide phosphorique.

L'élévation de température peut être limitée par injection de propane liquide entre les couches de catalyseurs.

Le propylène est complètement absorbé. En sortie de R, les alkylats, sans tenir compte du propane, contiennent 16 % de cumène et 80 % de benzène (% en masse).

Souvent, vu la faible quantité formée, les di-isopropylbenzènes (DIPB), ne sont pas recyclés et ne sont même pas séparés des résidus.

Tableau 3 – Production d'éthylbenzène : caractéristiques des différents procédés

Catalyseur		AlCl_3	Zéolithes	
			en phase gazeuse	en phase liquide
Consommation de matières premières :		stœchiométrie		
— benzène	(t/tEB)	0,736	0,741	0,745
— éthylène	(t/tEB)	0,264	0,266	0,267
Conditions opératoires :				
— Température	(°C)	180	400	250
— Pression	(MPa)	0,9	2,1	3,6
Fraction massique dans les alkylats :				
— de l'éthylbenzène (EB)		0,45	0,20	0,18
— des polyéthylbenzènes		0,05	0,01	0,008
Teneur en xylènes dans EB		(g/t)	40	450
Rapport global massique :				
$\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ (1)			2,6	7,6

(1) À l'entrée de l'ensemble alkylateur + transalkylateur.

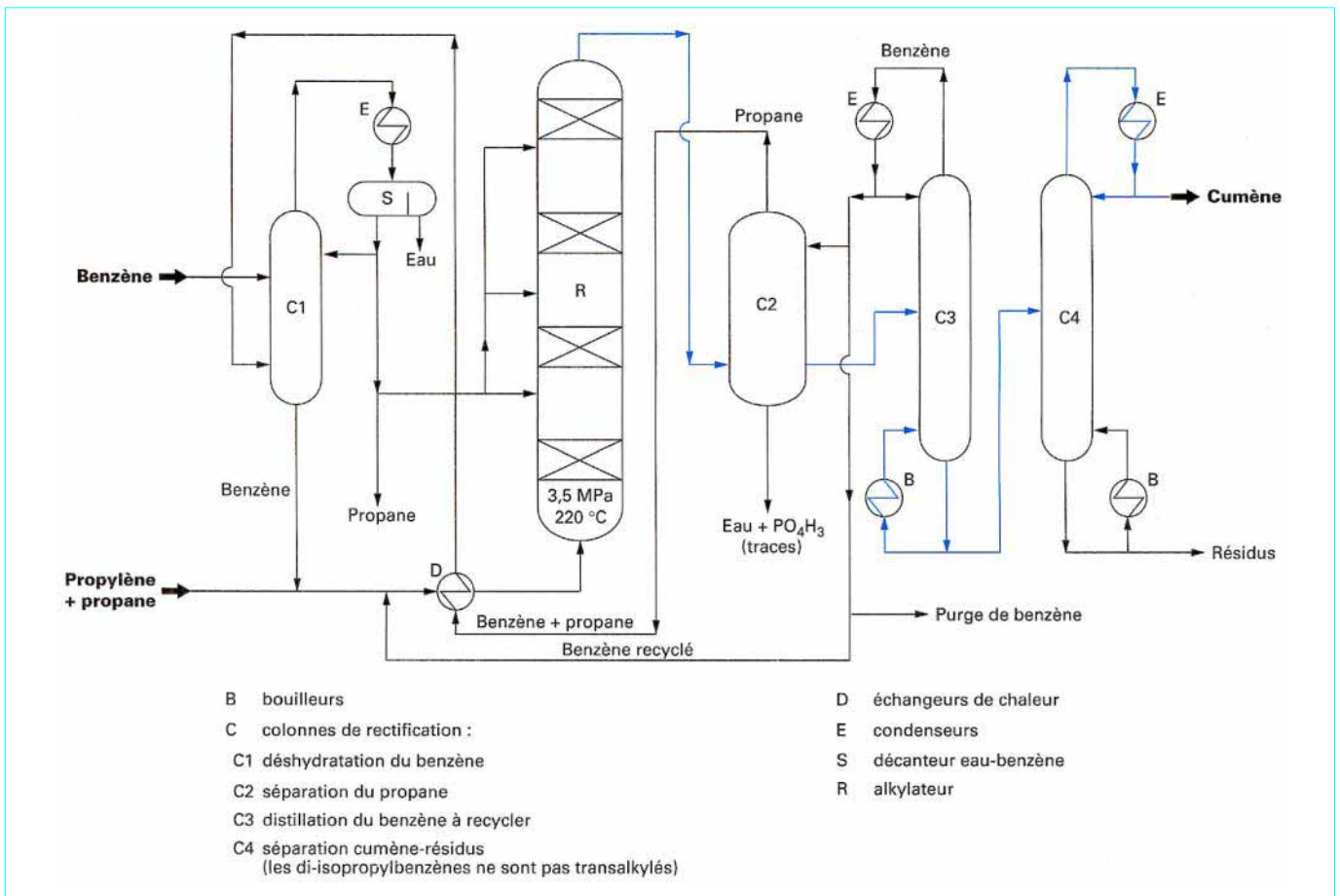


Figure 3 – Production de cumène par le procédé à l’acide phosphorique

La transalkylation des DIPB ne peut pas se faire sur le même catalyseur que l’alkylation. Les catalyseurs envisageables pour la transalkylation sont le chlorure d’aluminium, les zéolithes ou l’alumine imprégnée de trifluorure de bore.

Les alkylats sont distillés de manière à séparer :

- le propane si la charge de propylène en contenait ;
- le benzène à recycler ;
- le cumène ;
- éventuellement les DIPB ;
- les résidus.

Sur le tableau 4 ont été rassemblées les caractéristiques principales du procédé à l’acide phosphorique.

4.2.2 Autres procédés

■ Procédé au chlorure d’aluminium

Il est développé par Monsanto. Son schéma est analogue à celui de la fabrication de l’éthylbenzène (§ 4.1.2), mais la température du réacteur d’alkylation est inférieure à 135 °C.

■ Procédés utilisant les zéolithes

Leurs schémas sont analogues à ceux utilisés dans la fabrication de l’éthylbenzène (§ 4.1.3 et 4.1.4). Leurs avantages et inconvénients par rapport aux autres procédés sont analogues.

Tableau 4 – Production de cumène		
Caractéristiques principales du procédé à l’acide phosphorique		
Consommation de matières premières :		stœchiométrie
— benzène (t/t cumène)	0,650	0,673
— propylène (t/t cumène)	0,350	0,378
Conditions opératoires :		
— Température (°C)		230
— Pression (MPa)		3,4
Fraction massique dans les alkylats :		
— de cumène		0,14
— de propane (recyclé)		0,11
— de benzène (recyclé)		0,72
— autres (propylène et résidus)		0,03

4.2.3 Précautions particulières à la production de cumène

Dans le milieu réactionnel d’alkylation peuvent se réaliser :

- des réactions d’**oligomérisation du propylène** ;
- d’**isomérisation du cumène** en *n*-propylbenzène ;
- de formation d’**α-méthylstyrène**.

Ces réactions sont généralement peu importantes.

Par ailleurs, au cours du stockage du cumène, il peut se former, au contact de l'oxygène de l'air, de l'**hydroperoxyde de cumène**. Sa présence ou celle des produits de sa décomposition peut être gênante.

Sa formation peut être empêchée par l'addition d'inhibiteurs, généralement de la famille des phénols ou des amines.

4.3 Production des alkylbenzènes

L'industrie des **détergents** a remplacé dans les années 40 les savons naturels par des **sulfonates de dodécylbenzène**.

La non-biodégradabilité de ces derniers, due à leur structure fortement ramifiée, conduit à l'accumulation de mousses sur les réseaux hydrauliques.

À partir de 1960, les dodécylbenzènes, souvent préparés à partir de tétramères du propylène, ont été remplacés par des dérivés préparés à partir d'*oléfines* linéaires.

Deux procédés sont utilisés sur le plan industriel, le plus ancien au chlorure d'aluminium, le plus courant à l'acide fluorhydrique.

4.3.1 Procédé au chlorure d'aluminium $AlCl_3$

Il a été développé au début des années 60.

La première étape est la chloration d'alcènes (ou *oléfines*) contenant souvent 10 à 15 atomes de carbone. Puis on procède à l'alkylation du benzène par le monochloroalcane (ou *monochloroparaffine*) en présence de chlorure d'aluminium.

D'importantes quantités de dérivés de l'indane et de la téraline sont formées en même temps que les dérivés polychlorés.

4.3.2 Procédé à l'acide fluorhydrique HF

C'est pratiquement le seul procédé utilisé depuis les années 70. Pour les raisons indiquées au début de l'article, les dodécylbenzènes ramifiés ont été remplacés par des alcènes-1 ayant entre 9 et 14 atomes de carbone. Ces derniers sont préparés soit par déshydrogénation des paraffines de la coupe centrale du kérosène, soit par oligomérisation de l'éthylène avec des catalyseurs Ziegler.

Si le mélange obtenu contient assez peu d'hydrocarbures diéniques, un seul réacteur d'alkylation est suffisant. Sinon un deuxième alkylateur installé en série servira à transformer les dérivés polyaromatiques.

La figure 4 présente un schéma type de production d'alkylats détergents.

Le mélange de benzène et d'alcènes (éventuellement non séparés des alcanes) est refroidi avant d'être mélangé à l'acide fluorhydrique.

La réaction a lieu dans un alkylateur agité ; l'élévation de température due à la chaleur de réaction est limitée par la présence des paraffines ou d'un fort excès de benzène.

À la sortie de l'alkylateur, HF est décanté, séparé des produits lourds par distillation puis recyclé.

Les hydrocarbures décantés sont distillés. Les fractions obtenues sont :

- l'acide fluorhydrique recyclé ;
- le benzène recyclé ;
- les paraffines qui sont dirigées vers la déshydrogénation après avoir été traitées pour éliminer les composés fluorés ;
- les dérivés alkylés recherchés (alkylats légers) ;
- des résidus (alkylats lourds).

4.4 Production des alkylphénols

La production mondiale des alkylphénols, estimée en 1995 à environ 500 kt/an, se répartit comme suit :

- nonylphénols..... 200 000 t/an
- xylénol-2,6 100 000 t/an
- 3 isomères du crésol..... 100 000 t/an
- mono- et di-butylphénols l'essentiel du complément.

Les dérivés mono- et di-alkylés sont produits conjointement et, en général, les produits polyalkylés ne sont pas transalkylés.

La production est orientée :

— Vers celle des isomères *ortho*, ou 2,6 dans le cas du phénol dialkylé, par les catalyseurs peu acides :

- l'alumine, vers 300 °C, dans le cas de l'alkylation en phase gazeuse du phénol par le méthanol pour obtenir l'*o*-crésol ;
- l'aluminium métallique, dont la réaction avec le phénol présente dans le milieu génère *in situ* le complexe catalytique, dans la production du 2,6-di *tert*-butylphénol en phase liquide vers 80 °C.

— Vers celle de l'ensemble des isomères par les catalyseurs plus acides :

- acides sulfonés, catalyseurs à base d'alumine et de silice, acide phosphorique et trifluorure de bore, acide sulfurique comme dans le cas de l'alkylation du phénol par les nonènes.

Une augmentation du temps de séjour et/ou une élévation de température entraîne la formation de l'isomère *para* aux dépens de l'isomère *ortho*.

4.4.1 Production des crésols et des xylénols par alkylation du phénol par le méthanol

Les vapeurs de phénol et de méthanol traversent un réacteur tubulaire dont les tubes sont garnis de catalyseur à base d'alumine et maintenus vers 300 °C par la circulation d'un fluide caloporteur ; environ 45 % du phénol est converti ; les effluents sont distillés pour séparer successivement :

- le méthanol ;
- le phénol ;
- les crésols (en majorité l'isomère *ortho*) ;
- les xylénols ;
- les *lourds*.

Les températures d'ébullition des six isomères des xylénols sous la pression atmosphérique sont : 211,5 - 211,5 - 212 - 219,5 - 218 et 219 °C.

La fraction xylénol peut être traitée pour ajuster les teneurs des différents isomères soit par distillation, soit par cristallisation, soit après addition de toluène, par extraction liquide-liquide avec une solution de soude qui ne dissoudra pratiquement pas le xylénol-2,6 mais dissoudra les autres isomères. Ces derniers seront relargués par acidification puis décantés.

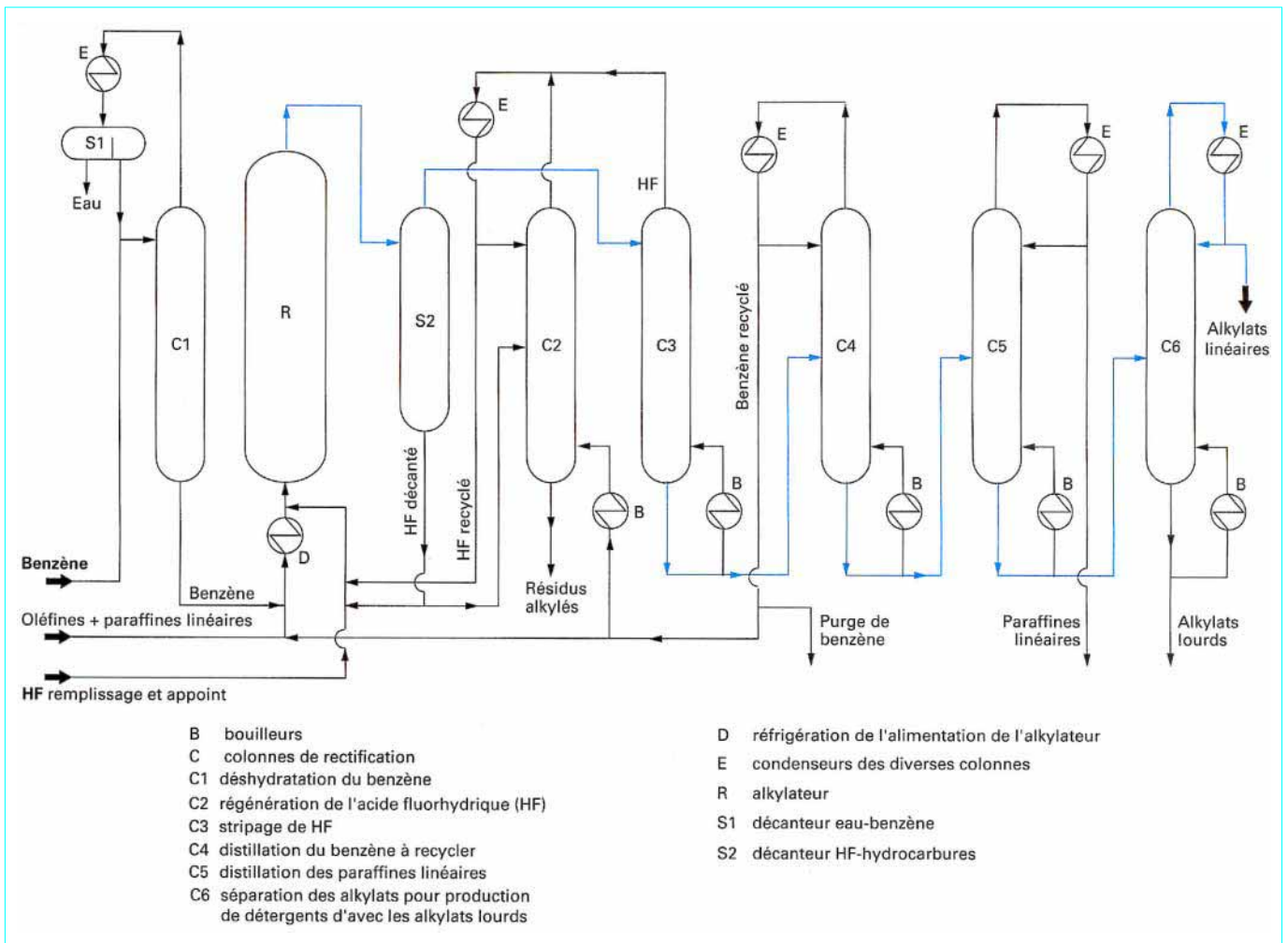


Figure 4 - Production d'alkylbenzènes pour la fabrication de détergent : procédé à l'acide fluorhydrique

5. Sécurité et protection de l'environnement

5.1 Risques

On se reportera toujours aux conditions et précautions d'emploi des matières premières mises en œuvre et des produits finis ou intermédiaires présents (cf. Fiches toxicologiques de l'INRS).

On soulignera les risques particulièrement importants liés à l'emploi des acides chlorhydrique et surtout fluorhydrique.

- Les risques principaux rencontrés découlent de la **toxicité** :
 - du benzène et de l'éthylène ;
 - de l'acide chlorhydrique pouvant se dégager à certains points des procédés utilisant $AlCl_3$;
 - de l'acide fluorhydrique.

- Les **risques d'incendie-explosion** sont liés à l'utilisation d'hydrocarbures et peuvent être aggravés suivant l'état, gazeux ou liquide, dans lequel le propylène est disponible (il est exceptionnel que l'éthylène soit stocké liquide).

Ce risque est également présent au moment de la régénération par combustion des zéolithes ou au moment de leur déchargement si la combustion des dépôts est insuffisante.

- Une **augmentation de pression** potentiellement dangereuse peut avoir lieu **dans le réacteur d'alkylation** :
 - en cas de défaut d'évacuation de la chaleur de réaction ;
 - en cas de destruction du milieu catalytique qui conduit à la non-absorption de l'éthylène ou du propylène.

Ce risque est combattu par une interruption automatique de l'introduction de l'oléfine lors d'une montée anormale de la pression ou de la température et la mise en place de soupapes de sécurité judicieusement dimensionnées.

Dans le cas des procédés au chlorure d'aluminium, une entrée d'eau importante entraîne la destruction, exothermique, du système catalytique et aussi la formation de dépôts solides, susceptibles d'obstruer le fond de l'alkylateur et certains circuits.

- **La réaction de l'eau avec l'acide fluorhydrique est très exothermique.** Le milieu devenu corrosif peut être le siège d'une production d'hydrogène. La résistance de l'enceinte corrodée peut devenir insuffisante sous l'effet de la pression d'hydrogène ; sa rupture conduirait à un épanchement d'HF hautement toxique.

5.2 Rejets

■ Rejets gazeux

Ils proviennent pour l'essentiel des gaz inertes contenus dans la charge d'éthylène ou de propylène. Après élimination éventuelle des gaz acides dans le cas du procédé à AlCl_3 , ils peuvent être brûlés.

■ Rejets liquides

Sauf dans le cas de l'emploi de chlorure d'aluminium, les rejets liquides sont très limités : leur source principale est l'eau contenue dans le benzène.

L'utilisation de chlorure d'aluminium conduit habituellement à l'obtention de **solutions acides de sels d'aluminium**. Souvent, après une concentration qui élimine aussi les hydrocarbures dissous, ces sels peuvent être utilisés comme agents floculants dans le traitement des eaux.

■ Rejets solides

Ils ne concernent que les procédés utilisant des zéolithes. Après combustion des dépôts, celles-ci peuvent être mises en décharge.

Références bibliographiques

- [1] KIRK (D.S.) et OTHMER (R.E.). – *Encyclopedia of chemical technology*, 4^e édition, vol. 2, 1 018 pages (p. 85 à 112) et vol. 11, 1 120 pages (p. 1 042 à 1 075), John Wiley, New York.
- [2] BOUNDY (R.H.) et BOYER (R.F.). – *Styrene, its polymers, copolymers and derivatives*. Reinhold Publishing Corp (édition épuisée) (1952).
- [3] CHAUVEL (A.), LEFEBVRE (G.), et CASTEL (L.). – *Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques*. Tome 1 : *La production d'éthylbenzène*, p. 398-405. Tome 2 : *Le phénol - La voie au cumène*, p. 122 à 126. Éditions Technip Paris 1985.
- [4] YEN-CHEN YEN. – *Process Economic Program*. Rapport 22 B : *Phenol*, 273 pages, Stanford Research Institute (1977).
- [5] SHAO-HWA-WANG. – *Process Economic Program*. Rapport 33 C : *Styrène et les rapports A et B précédents*, Stanford Research Institute (1993).
- [6] SMITH (R.M.). – *Process Economic Program*. Rapport 59 B : *Anionic surfactant* Stanford Research Institute (1992).
- [7] *Styrene-Ethylbenzene*. Rapport 91-9, 133 pages, Chem System 10591 (1992).
- [8] OLAH (G.A.). – *Friedel Crafts and related reactions*. Vol. 2, 1 348 pages, Interscience Publishers (1964).
- [9] KAEDING (W.W.), BREWSTER YOUNG (L.) et CHIUN CHU (C.). – *Shape selective reactions with zeolite catalysts*. *Journal of Catalysis* 89, p. 267-273 (1984).
- [10] SAVOSTIANOFF (D.) et Enquête de DIDIER (R.). – *Cumène - Phénols. Désordres asiatiques*. *Informations Chimie* n° 337, p. 83, avril 1992.
- [11] SAVOSTIANOFF (D.) et Enquête de DIDIER (R.). – *Cumène - Styrène. Vers un retournement durable*. *Informations Chimie* n° 356, p. 107-113, mars 1994.