

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

5/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT de GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

LES PRINCIPAUX PROCÉDES PETROCHIMIQUES
DANS LE MONDE,

PROPOSITION D'UN MODELE DE DEVELOPPEMENT
DE LA PETROCHIMIE EN ALGERIE.

Proposé par :

PROFESSEUR
S.E. CHITOUR

Etudié par : **Melles**

BAGHLI HOUDA
HAMDY MALIKA

Dirigé par :

PROFESSEUR
S.E. CHITOUR

PROMOTION

JUIN 1995

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT de GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

LES PRINCIPAUX PROCEDES PETROCHIMIQUES
DANS LE MONDE,

PROPOSITION D'UN MODELE DE DEVELOPPEMENT
DE LA PETROCHIMIE EN ALGERIE.

Proposé par :

PROFESSEUR

S.E. CHITOUR

Etudié par : M^{elles}

BAGHLI HOUDA

HAMDI MALIKA

Dirigé par :

PROFESSEUR

S.E. CHITOUR

PROMOTION

JUIN 1995

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

>> رب — أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت
علي و علي والدي وأن أعمل صالحا ترضاه
<< وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين

من خلال العمل المتواضع، حاولنا اعطاء نظرة شاملة عن أهم الطرق المنتجة للمواد البتروكيمياوية و عن أكبر الدول المنتجة لهذه المواد في العالم، و من ثم تحديد وضع الصناعة البتروكيمياوية في الجزائر، بهدف عرض نموذج لتطويرها هذا الأخير، يتركز على تصميم مركب بتروكيمياوي يتأسس من وحدة التكسير ببخار الماء التي تمون سواء بالنفثا سواء بغاز البترول المسال و كذلك من وحدات انتاج أهم هذه المواد.

Résumé :

Dans ce modeste travail, nous avons essayé de donner un aperçu globale sur les principaux procédés de fabrication des produits pétrochimiques dans le monde, par suite situer l'industrie pétrochimique en Algérie dans le but de proposer un modèle de développement basé sur le dimensionnement d'un complexe pétrochimique, constitué d'un steam-cracking soit d'une charge naphta, soit une charge des gaz de pétrole liquifiées, et des unités de fabrication des principaux produits.

SUMMARY :

Through this modest achievement, we have tried to give a look into the principal petro-chemical procedurs, and also on the great producers of petrochemical's products in the world, in order to situate the Algerian petrochemical's industry ; besides, to propose a model of developement in our country.

This objective will be reachen from the build-up of a petro-chemical complexe made of a steam cracking of a napha charge or from liquified petrol gaz, and fabrication's units of the main products.

Dédicace

A la mémoire de mon père

A ma mère pour ses sacrifices et encouragements

A mes Frères Fouad, El-Hadj et sa fiancé Samia

A ma soeur Mina et son mari

A ma grand-mère et mes tantes : Afifa, Habiba et Hakima

A mes oncles Zakaria, Kheireddine et Abderahman

A mes amis, Houssemeddine, Amel et Hayet

B.Houda

Dédicace

A ma mère et mon père, qui m'ont permis de mener à bien mes études

A mon frère Karim pour son soutien moral malgré son éloignement

A mes Frères et Soeurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers.

En signe de reconnaissance et d'Affection

H.MALIKA

REMERCIEMENTS

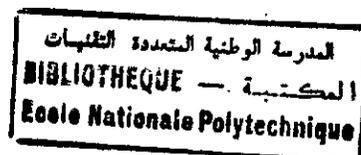
Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur Chitour qui a proposé et suivi de près ce travail.

Nous adressons également nos remerciements les plus vifs à Monsieur Ahmed-Zaïd pour l'amabilité d'assurer la présidence du jury et à Madame Haddoum, Madame Yagoub et Monsieur Salem pour avoir accepté d'en faire partie.

Nous adressons également nos remerciements les plus vifs à Monsieur Khadir, Directeur de l'E.N.I.P. pour son aide qui nous a été précieuse.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin et tous les camarades trouvent dans ce modeste travail l'expression d'une profonde gratitude.

SOMMAIRE



Introduction

<u>1ere Partie</u> : Les principaux procédés pétrochimiques	2
dans le monde	
I- Introduction à la pétrochimie dans le monde	2
II- Procédés de base de la pétrochimie	5
II.1-Description des procédés physiques	
de séparation du pétrole brut	6
II.1.1- Système liquide-vapeur	6
II.1.2- Système liquide-liquide	7
II.1.3- Système liquide - solide	7
II.1.4- Systèmes solide-vapeur	8
II.2- Les procédés de transformation moléculaire	8
II.2.1- Le reforming catalytique	9
II.2.2- Le cracking catalytique	20
II.2.3- L'hydrocracking	26
II.2.4- L'isocracking	32
II.2.5- L'alkylation des composés aromatiques	34
II.2.6- L'isomérisation	38
II.2.7- L'hydrotraiting	41
II.2.8- La polymerisation	45
III- Les produits pétrochimiques	48
A- les produits intermédiaires de 1ere génération	48
I- les gaz de synthèse	48
I.1- L'hydrogène	48
I.2- L'ammoniac	50
I.3- le methanol	53
II- Le steam cracking	56
III- Les butènes et le butadiène	67
IV- L'isoprène	74
V- Le benzène, le toluène, les xylènes (les B.T.X)	75
VI- Le styrène	80

B- Les produits intermédiaires de 2eme génération.....	84
I- Le chlorure de vinyle monomère (VCM).....	84
II- Lurée.....	87
III- L'isopropanol.....	89
VI- L'acrylonitrile.....	97
V- L'oxyde d'éthylène - l'éthylène glycol.....	94
IV- L'acide acrylique.....	93
C- Les produits finis.....	101
I- Les matières plastiques.....	101
1.1- Les thermoplastiques.....	101
1.1.1- Les polyéthylènes.....	101
1.1.2- Le polypropylène.....	108
1.1.3- Le polychlorure de vinyle.....	111
1.1.4- Le polystyrène.....	113
1.1.5- L'acrylonitrile butadiene styrène copolymère (ABS).....	115 115
1-2 Les thermomodurcissables (résines).....	116
- les aminoplastes.....	116
II- les caoutchoucs synthétiques.....	118
II.1- les elastomères- styrenebutadiene rubber (SBR).....	121
II.2- Le caoutchouc butyl (copolymère isobutylène/isoprène).....	118
III- Les fibres synthétiques.....	121
III-1- Les fibres polyester.....	122
III-2- Les fibres polyamides.....	122
III-3 Les fibres acryliques.....	123
IV- Les engrais.....	123
<u>2eme partie</u> : Proposition d'un modèle de développement de la pétrochimie en Algérie.....	125
I- Introduction.....	125
II- Historique de l'industrie pétrochimique en Algérie.....	126
III- Modèle prévisionnel de consommation des produits pétrochimiques à l'horizon 2010.....	132
IV- Evaluation des capacités à installer.....	133

V- Dimensionnement du complexe.....	133
V-1 Dimensionnement des unités des principaux produits.....	133
V-2 Dimensionnement du steam-cracking.....	138
VI- Conclusion et recommandations.....	144
Conclusion générale.....	145

INTRODUCTION

L'être humain s'est toujours intéressé à mieux exploiter les ressources naturelles. Le pétrole et le gaz naturel constituent une source irremplaçable dans l'industrie pétrochimiques, qui donne naissance à des produits de plus en plus divers et en quantités croissantes destinés à de multiples usages.

En effet, la pétrochimie peut être définie comme étant l'ensemble des développements scientifiques, techniques et industriels de la chimie des dérivés du pétrole ou / et du gaz naturel.

Cette industrie s'est rapidement développée grâce aux progrès remarquables qu'a connu la chimie organique qui est à la base de cette industrie et aussi au développement technologiques des procédés de fabrication des produits pétrochimiques.

En effet, les fractions pétrolières obtenues par des procédés physiques de séparation constituent les matières premières qui alimentent les unités de transformations chimiques produisant les produits de base de la pétrochimie, à savoir les oléfines et les aromatiques.

Ces derniers sont appelés produits intermédiaires de 1ère génération, lesquels permettent d'obtenir par introduction d'hétéroatomes (oxygène, chlore, etc...), les produits intermédiaires de 2ème génération qui permettent à leurs tours d'obtenir, par des réactions complexes, des produits finis.

La pétrochimie a donc pour but essentiel de produire à partir d'un nombre réduit des produits de base, une très haute gamme de produits finis très utilisés dans la vie moderne et dans tous les secteurs.

La réalisation de cette industrie nécessite donc une disponibilité des produits pétroliers.

L'Algérie possède une richesse pétrolière importante, la production nationale des hydrocarbures liquides et gazeux connaît une augmentation considérable, dont la grande quantité est destinée à l'exportation avec des prix non satisfaisants, cette sous-exploitation de nos richesses pétrolières nous a conduit à dépendre des pays développés en produits pétrochimiques.

Dans le cadre de la valorisation de ces produits pétroliers et d'élargir notre base pétrochimique qui ne satisfait pas les besoins du marché national et pour remédier à cette situation de dépendance nous proposons dans notre modeste étude de dimensionner un complexe pétrochimique prêt à satisfaire nos besoins en produits finis de grande consommation à l'horizon 2010.

Pour ce faire nous proposons un modèle de production à partir des charges disponibles en grandes quantités à savoir la naphta et les gaz de pétrole liquéfiés (G.P.L.).

Ces charges seront utilisées pour alimenter un steam-cracking selon les quantités nécessaires de produits de première génération.

Ainsi, nous présentons deux scénarios de production avec les conditions de réalisation.

Enfin, ceci nous permettra de définir le modèle le plus approprié à l'Algérie selon les contraintes techniques et économiques.

Pour mieux définir la situation actuelle de la pétrochimie en Algérie, nous donnerons dans la 1ère partie un aperçu sur l'évolution de cette industrie et le potentiel existant en produits pétrochimiques dans le monde.

1ère PARTIE

LES PRINCIPAUX PROCÉDES

PETROCHIMIQUES DANS

LE MONDE

I - Introduction à la pétrochimie dans le monde

« Au siècle dernier, il y avait la chimie d'une part, le pétrole d'autre part ; l'une produisait des matières colorantes, l'autre alimentait les lampes-pigeon. Curieusement, pendant de nombreuses années, ces deux industries se sont ignorées. La chimie se diversifiait, et le pétrole connaissait les développements que vous savez. Un peu avant, et surtout pendant la seconde guerre mondiale, le pétrole s'est ouvert à la chimie et réciproquement. Ainsi est née la pétrochimie. Ce mariage date déjà d'une génération et il est difficile maintenant de distinguer les apports des deux parents à une fille si bien venue, une chose est certaine, les apports ont été généreux et l'enfant se porte bien ».

L'industrie pétrochimique est née entre 1919 et 1920, quelque temps après la première guerre mondiale, aux Etats-Unis à la suite de deux circonstances ; le désir de l'industrie pétrolière de trouver une meilleure valorisation du pétrole brut et du gaz naturel ; et l'obligation pour l'industrie chimique de suppléer à la pénurie de certaines matières premières issues du charbon ou d'autres produits naturels utilisés avant l'ère du pétrole et du gaz naturel.

L'industrie pétrochimique est née avec la production de l'alcool isopropyl (isopropanol). Depuis cette époque, l'industrie pétrochimique est devenue l'une des industries dominantes dans les pays développés en même temps qu'une force motrice et un objectif dans les pays en développement, surtout ceux de ces pays qui produisent du pétrole brut et / ou du gaz naturel.

Les premiers produits pétrochimiques résultaient de la récupération directe de sous-produits des procédés de raffinage. Plus tard est apparu le procédé de cracking (1912) qui a joué un rôle important dans l'industrie pétrochimique d'un certain nombre de matières de base (oléfines). Ce dernier développement de l'industrie pétrochimique a été encouragé par deux facteurs :

- a - une période de prix bas du pétrole brut
- b - par l'introduction du « vapocraquage » donnant des rendements élevés en sous-produits du gaz riche en oléfines.

Parallèlement au cracking, les produits de base pétrochimiques étaient issus du reforming thermique et plus tard du cracking catalytique et du reforming catalytique.

Deux compagnies « Union-Carbide Chemicals Co. » et « Standard Oil of New Jersey » sont connues dans l'histoire de l'industrie pétrochimique comme étant les véritables pionniers de cette industrie.

Tout particulièrement « Union-Carbide Co. » est considérée comme le vrai fondateur de l'industrie pour avoir été la première compagnie à fabriquer de l'éthylène et à le convertir en un grand nombre de produits intermédiaires et de produits finis utiles, en effet Carbide a réussi à séparer l'éthane du gaz naturel, le propane en temps que composé pur du gaz naturel, plus tard Carbide s'est mise à fabriquer du chlorure de vinyl à partir de l'éthylène dichloride ou encore à partir de l'acétylène et de l'acide chlorhydrique, qui ont servi à la fabrication de chlorure de polyvinyl (P.V.C.) et des nombreux copolymères du P.V.C.

Quant à la deuxième compagnie la « Standard Co. of New Jersey », elle a été le pionnier de la fabrication d'alcool isopropyl, utilisant comme matière de base le propylène tiré du cracking du gaz naturel.

Dans la décennie qui a précédé la seconde guerre mondiale d'autres compagnies ont fait leur entrée dans la fabrication de produits pétrochimiques. Parmi elles l'unité d'oxydation d'hydrocarbure de la « Cities Services Co. » a été le précurseur des plus grandes facilités d'oxydation que la « Celanese Chemical Corp » a commencé à mettre en opération en 1948. « Sharples Solvants Corp. » a mis en oeuvre le procédé de chloration du pentane.

Une autre grande compagnie, qui a été également active dans le développement de l'industrie pétrochimique, est le « Dow-Chemical Co ». Cette dernière a produit de l'éthylène à

partir de fractions de kérosène en 1929 et l'a utilisé pour la production d'éthylène dichloride. Elle a fabriqué aussi en 1936 de l'éthylène à partir de pétrole brut réduit et l'a utilisé pour fabriquer de l'éthylbenzène, qui était à son tour utilisé pour produire du styrène ; une matière importante dans la fabrication du caoutchouc synthétique et des plastiques.

Des travaux visant les possibilités de fabrique des aromatiques à partir du pétrole par le procédé de cracking aboutissent à un composé connu sous le nom de « butadiène » qui est hautement réactif et d'un grand intérêt pour l'industrie pétrochimique, notamment pour la fabrication des caoutchoucs synthétiques.

La seconde guerre mondiale a modifié radicalement la courbe du taux de croissance de la production des produits pétrochimiques. En effet, la production de caoutchoucs synthétiques (exigeant la fabrication à grande échelle de butadiène et de styrène dérivé du pétrole), la production d'aromatiques à partir du pétrole, celle de l'ammoniac à partir du gaz naturel et d'autres productions ont été encouragées par cette situation.

Avant la seconde guerre mondiale, l'industrie du caoutchouc, dépendait essentiellement du caoutchouc naturel, dont l'offre et le prix variaient considérablement d'une année à l'autre. C'est pour réduire cette dépendance que le caoutchouc synthétique est né pendant la guerre, de sorte que 85% de la production totale de caoutchouc était constituée par le caoutchouc S.B.R (Styremé Butadiène Rubber).

Ainsi donc, la seconde guerre mondiale a été la période de l'avènement et du développement du caoutchouc synthétique et du butadiène (produit par déshydrogénation des butylènes) qui lui sert de base.

Après la seconde guerre mondiale, l'industrie pétrochimique a connu une croissance relativement plus rapide. En effet, de nouveaux procédés ont continué à être développer et commercialiser, c'est le cas de la production de l'acrylonitrile à partir du propylène par ammoxidation, ce produit servant à fabriquer des polymères et des copolymères d'acrylonitrile.

A partir de 1955 les développements de la pétrochimie ont gagné du terrain en Europe qui était encore sous l'emprise du charbon. En effet, en Allemagne Wacker et Hachst ont développé l'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde. En Grande-Bretagne en même temps fût développer la production d'acide acétique à partir du naphta. Alors que, la production d'aromatiques et particulièrement le benzène résulte des procédés de désalkylation développés aux Etats-Unis.

Parallèlement, les travaux de Ziegler en Allemagne et Natta en Italie ont permis le développement du polyéthylène haute densité et du polypropylène mais aussi grâce à la contribution de diverses compagnies américaines.

Plus particulièrement en Europe la production du butadiène par déshydrogénation thermique du butane ou butènes était en compétition avec la production du butadiène à partir de la coupe C4 issue de la pyrolyse du naphta visant la production de l'éthylène.

Généralement avant les années 1950 les développements de l'industrie pétrochimique étaient situés essentiellement en Amérique du Nord. Dans les années 1950 la production de produits pétrochimiques en Europe a atteint un statut signifiant, et à partir des années 1960 le développement est devenu mondial.

Des considérations à la fois politiques et économiques ont influencé le marché mondial des produits pétrochimiques, en effet, l'étendu de cette industrie a été due à l'émergence de plusieurs nouveaux pays, à l'augmentation de la population mondiale, à l'augmentation du niveau de vie, ce qui implique une demande en énergie (produits de raffineries), en source d'alimentation (utilisation des engrais), en source de commodité (plastiques) sans précédent.

Le premier facteur de développement a été la disponibilité d'une charge économique et facilement transportable ; par exemple la naphta.

Le second développement au cours de ces dernières années a été le facteur de capacité. Avec l'augmentation de la demande d'un grand nombre de produits et la simplification des

Tableau 1

Production d'engrais dans les pays arabes, 1993
(en milliers de t/an)

	Capacité	Production	Consommation
Ammoniac	7 411	5 554	4 869
Urée	6 965	4 544	2 406
Nitrate d'ammonium	2 774	1 739	1 431
Sulfate d'ammonium	-	-	421
Phosphorite	46 345	34 635	16 536
Acide phosphorique	4 919	3 986	3 202
Phosphate	1 430	965	725
TSP	3 760	1 589	451
Potassium	1 400	1 346	114
Phosphates composés	4 214	3 130	640
NPK	2 075	896	849
Composés	387	-	-
Soufre	-	2 924	3 233
Acide sulfurique	16 816	12 390	12 073

Tableau 2

Capacités de production de produits pétrochimiques
dans les pays arabes, 1993
(en milliers de t/an)

	Capacité	% Pays arabes/Monde
Méthanol	2 566	17,1
Ethylène	3 530	23,5
PEBD	1 132	7,5
PEHD	965	6,4
PVC	690	4,6
Oxyde d'éthylène	1 024	6,8
Ethylène glycol	910	6,1
Bichlorure d'éthylène	810	5,4
MVC	300	2,0
MBTE	1 200	8,0
Ethanol	718	4,8
Benzène	365	2,4
Ethylbenzène	327	2,2
Styrène	360	2,4
Polystyrène	100	0,7
Total pays arabes	14 997	4,5 %
Capacité mondiale	330,426	

procédés ; la production de ces produits devient plus rentable pour de grandes capacités ce qui a eu pour effet de rendre les produits pétrochimiques de moins en moins chers.

Malgré les variations d'évolution des prix des hydrocarbures, l'industrie pétrochimique a continué son développement, qui est du au fait de l'augmentation du taux d'utilisation des capacités existantes.

La localisation des capacités de production d'éthylène en 1988 permet de montrer qu'environ 74 % de celle-ci se trouvent dans les pays industrialisés capitalistes suivants :

1° USA	34,8 %
2° Japon	8,8 %
3° RFA	7,76 %
4° France	5,00 %
5° Canada	4,8 %
6° Hollande	4,7 %
7° Grande-Bretagne	4,00 %
8° Italie	3,8 %

Les augmentations des prix pétroliers des années 1970, puis leurs chutes des années 1980 permis la mise en place d'une industrie pétrochimique dans les pays ~~à~~ exportateurs de pétrole. Les pays arabes et l'Iran, ont connus un accroissement d'environ un tiers de la capacité de production des principaux produits entre 1985 et la mi 1988, l'Arabie Saoudite détenait 63,1 % des capacités d'éthylène du monde arabe et de l'Iran, 56,4 % de celles du méthanol et 59,3 % de celles du polyéthylène. C'est aussi le seul pays de la région qui dispose de capacité de production de styrène (295 kT/an) et de P.S (95 kT/an). L'Egypte, le Koweït, le Qatar ainsi que l'Algérie et les Emirats Arabes Unis disposent de capacités substantielles de production d'engrais. En 1993, la production d'engrais dans les pays arabes est résumée dans le tableau (1), ainsi que les capacités de production des produits pétrochimiques Tableau (2).

L'industrie pétrochimique occupe maintenant, une place stratégique dans l'économie d'un pays, elle se caractérise essentiellement par :

- Des investissements élevés par rapport aux autres secteurs industriels.
- Une technologie de production sans cesse en développement.
- Un effet néfaste sur l'environnement.
- Une offre et une demande en produits pétrochimiques instables dans le temps.

Elle se base sur plusieurs procédés, qui permettent l'obtention des produits de base de la pétrochimie.

II - Procédés de base de la pétrochimie :

Le pétrole est un liquide très visqueux dont la couleur par transparence va du jaune rougeâtre au brun. C'est un mélange complexe d'hydrocarbures paraffiniques, naphtheniques, et aromatiques. Les pourcentages de compositions dépendent de l'origine du brut. Les oléfines et dioléfinés sont complètement absentes dans ce mélange, le pourcentage en aromatiques est souvent très bas, voire inexistant.

Le pétrole brut est essentiellement constitué d'hydrocarbures, mais il existe aussi de petites quantités de composés soufrés, nitrés ou oxygénés. Ils sont éliminés par épuration des effluents sortant des diverses unités de raffinages.

Il est donc nécessaire (pour produire les produits de base de la pétrochimie), de valoriser les coupes pétrolières, issues des différentes unités de séparation du brut, dans des unités de transformation moléculaires (cracking, reforming, steam cracking) produisant les oléfines, dioléfines et les aromatiques avec des rendements appréciables.

Cette opération, de valorisation, des produits pétroliers en leurs donnant des qualités selon les spécifications répondant à leurs usages, est appelée raffinage du pétrole et comporte deux groupes de procédés : les procédés physiques et les procédés chimiques.

II - 1 Description des procédés physiques de séparation du pétrole brut :

Ceux sont des procédés simples qui visent soit la séparation du pétrole brut en fraction pétrolières différenciées par en moins une propriété physique, soit la séparation des fractions pétrolières en hydrocarbures simples présents initialement dans un mélange d'isomères.

Ces procédés sont basés sur les différents types de méthodes de séparation suivants :

* Systèmes liquide - vapeur : méthodes de distillation, et l'absorption dans un solvant liquide

* Systèmes liquide - liquide : extraction par solvant

* Systèmes liquide - solide : absorption sur solide et cristallisation.

* Système solide - vapeur : procédés d'absorption ; hypersorption et tamis moléculaires.

II - 1 - 1 : Systèmes liquide-vapeur :

a) Distillation :

La distillation est un procédé de séparation utilisant la chaleur comme agent de séparation.

Le pétrole brut est soumis à la distillation fractionnée sous la pression atmosphérique pour séparer les produits de volatilité différente. A cet effet, il est rapidement porté à température élevée dans un four tubulaire et injecté dans une colonne divisée en plusieurs zones par des plateaux communiquant entre eux. En tête de colonne on recueille les gaz non condensables à la température ordinaire (du méthane au butane), dont on extrait par liquéfaction fractionnée à basse température, le propane et le butane, ceci constitue la fraction de gaz de pétrole liquéfiés (G.P.L.).

Du haut en bas de la colonne, on se recueille par soutirages latéraux des fractions à points d'ébullition de plus en plus élevés (éther de pétrole, essence légère, essence lourde, kérosène, gaz-oil). A ce stade la température dans la colonne ne doit pas dépasser 300°C pour éviter toutes altérations par décomposition thermique. Au bas de colonne, on retire un résidu liquide, le fuel lourd que l'on soumet à une distillation sous vide à une température inférieure à 350°C dans une autre colonne. On obtient le fuel oil, l'huile minérale, les vaselines, les bitumes et les paraffines.

Le résidu atmosphérique peut être valorisé aussi dans une unité de cracking catalytique ou hydrocracking qui seront étudiés par la suite. Les différentes fractions fournies par la distillation sont soumises à d'autres procédés afin d'obtenir les produits de qualité désirée.

A côté de la distillation fractionnée, il existe d'autres méthodes de distillation modifiée. La superfractionnement utilisée pour la séparation des paraffines appartenant à l'intervalle C5 - C7 ou bien pour la séparation de l'éthylbenzène pure du mélange de C8 aromatiques.

D'autres méthodes de distillation ajoute un troisième composé au mélange, pour faciliter la séparation qui était jusqu'alors impossible. La distillation azéotropique est utilisée dans le cas où les points d'ébullition d'un mélange binaire sont très proches. La distillation extractive permet le fractionnement grâce à un solvant sélective, à point d'ébullition supérieure

à celui des hydrocarbures à séparés, et qui est ajouté pour modifier les volatilisés relatives des constituants du mélange. Cette méthode est utilisée pour séparer les aromatiques des naphthènes, les naphthènes des paraffines et les dioléfinés des oléfines.

b) - Absorption :

L'absorption est un procédé utilisé pour recueillir les constituants les plus solubles d'un mélange gazeux d'hydrocarbures dans un solvant liquide. Un hydrocarbure liquide est dit absorbant lorsqu'il absorbe facilement les gaz de poids moléculaire supérieur à celui de l'éthane.

Le solvant liquide est introduit à la tête de la colonne d'absorption, il sort chargé de gaz en bas de cette colonne. Il passe ensuite, dans la colonne de désorption où sont dégagés les gaz dissous, d'où la récupération des gaz en tête de colonne et du liquide absorbant pur en bas de colonne qui sera recyclé en haut de la 1ère colonne.

Ce procédé est utilisé pour la purification des gaz de synthèse et pour la production d'urée.

II - 1 - 2 : Systèmes liquide - liquide :

Extraction par solvant :

L'extraction par solvant est un procédé de séparation utilisant un solvant liquide pour extraire des composés désirables, ou indésirables des fractions pétrolières. Les solvants les plus utilisés sont le propane liquide, le phénol, le furfural, dioxyde de soufre liquide, diméthyl sulfoxide, éthylène glycol et sulfolane. L'éthylène glycol par exemple permet d'extraire les aromatiques des paraffines. Le raffinat est séparé du solvant par distillation. Le propane liquide dissout les paraffines et laisse les aromatiques et les asphaltes.

Le sulfolane permet l'extraction des BTX (Benzène, toluène, ^{ms}xylènes) avec une grande pureté. Une grande variété de solvants est utilisé pour produire les asphaltènes et les résines, mais tous solvant destiné à l'extraction doit avoir un point d'ébullition différent de celui des hydrocarbures traités. Il doit être bon marché, non corrosive, thermiquement stable et non toxique.

II - 1 - 3 : Systèmes liquide - solide :

a) Cristallisation :

La cristallisation est le procédé le plus important, utilisé pour isoler des hydrocarbures relativement lourdes. Il est utilisé pour l'isolation des cires de paraffines des huiles lubrifiantes, ainsi que pour isoler le P-xylène à partir d'un mélange de C8 aromatiques.

Un autre type de séparation liquide - solide est appelé cristallisation extractive. Le principe est basé sur le changement de l'état liquide à l'état solide du composé désiré par formation de cristaux, ceci sous l'effet de la pression et la température.

b) Absorption sur solide :

L'absorption est un procédé utilisé pour obtenir un composé spécifique, à partir des fractions pétrolières en les absorbant sur un solide. Ce dernier doit avoir une grande surface spécifique, et la propriété de garder les constituants absorbés en sa surface.

C'est un traitement mécanique d'une seule phase liquide par une phase solide, comprenant d'absorption, puis la séparation mécanique des deux phases et enfin la désorption du composé désiré. Généralement, l'absorbant est du silicagel ou des terres activées.

C'est l'exemple de l'absorption des aromatiques sur du silicagel à partir d'un mélange avec des paraffines, qui sont ensuite désorbés et récupérés. Le procédé a pour application la production de longues chaînes de n-paraffines utilisés dans l'industrie des détergents biodégradables. Une autre méthode de production des n - paraffines est l'utilisation des tamis moléculaires. Ces derniers se forment par déshydratation des zeolites synthétiques qui sont des aluminosilicates ou alcali-métal cristallins.

La déshydratation de ces matériaux laisse des cavités intercrystallines constituant ainsi des pores de taille uniforme, ceci permet la séparation des paraffines à chaînes linéaires des paraffines à chaînes branchés de longueur comparables

Les n - paraffines seront éventuellement utilisés comme charge pour un steam cracking produisant de l'éthylène, les isoparaffines pour produire du propylène et les naphtènes pour produire du butadiène.

Ce procédé inclue une étape supplémentaire de purge entre l'absorption et la désorption utilisant un gaz (azote) et éventuellement un liquide.

II - 1 - 4 : Systèmes solide - vapeur :

Absorption des gaz

Cette méthode comprend les procédés d'absorption appliqués aux hydrocarbures au poids moléculaire bas, et aux gaz légers dont la séparation par les méthodes de condensation n'est pas facile à réaliser. Les deux méthodes utilisées en raffinage sont l'absorption sur charbon de bois et l'absorption sur zeolites synthétiques.

La première méthode s'opère dans une colonne d'hypersorption en continue. Elle est utilisée pour la séparation du méthane et de l'éthane, ainsi que la séparation du méthane et de l'azote, la séparation de l'éthylène en mélange avec d'autres hydrocarbures. Ce procédé peut remplacer le démethaniseur dans une unité de séparation des gaz produisant de l'éthylène et du propylène. Malgré l'efficacité de cette méthode, elle reste coûteuse à cause des hautes températures et les quantités de charbon utilisées.

II - 2 : Les procédés de transformation moléculaire :

A l'opposé des procédés physiques qui n'altèrent pas la nature chimique des constituants du pétrole, les procédés de transformation moléculaire des fractions pétrolières sont plus complexes et permettent la production d'une série d'hydrocarbures qui ne sont pas présents dans le pétrole brut, mais qui sont très important pour les produits de la pétrochimie.

Ces principaux procédés de transformation sont :

- * Le reforming catalytique
- * Le cracking (catalytique, hydrocracking, isocracking)
- * L'alkylation des composés aromatiques
- * L'isomérisation
- * L'hydrotraiting
- * La polymérisation

II - 2 - 1 : Le reforming catalytique :

Le reforming catalytique est un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques.

A l'origine, le but du reforming catalytique était essentiellement la transformation de coupes pétrolières à faible indice d'octane (Naphtas) en bases pour carburant à haut indice d'octane (NO). Cette amélioration résultant d'une forte augmentation de la teneur en aromatiques, on envisagea l'utilisation du procédé pour la production de ceux-ci.

Progressivement, les industriels ont mis au point des procédés pour le raffinage avec des rendements en essences plus élevés, et des procédés pour la pétrochimie dont la production d'aromatiques est optimisée. Il en résulte des procédés plus spécifiques et mieux adaptés à leurs contraintes énergétiques et antipollution.

a) Types de réactions à promouvoir :

Les charges habituellement traitées par reforming sont des essences issues de la distillation du pétrole brut, les naphtas. Si la concentration en hydrocarbures aromatiques est toujours inférieur à 20 % en volume, la teneur en cyclanes peut varier de 10 à 70 %, la teneur en paraffines est très variable. L'augmentation de la teneur en aromatiques aux dépend des autres hydrocarbures implique :

- La déshydrogénation des cyclanes (alkylcyclohexanes) en composés aromatiques ;
- La deshydrocyclisation des n-paraffines et des iso-paraffines en composés aromatiques (ces deux réactions s'accompagnant d'une production importante d'hydrogène, de sorte que ce procédé est une source de ce gaz) ;
- L'isomérisation des paraffines et des cyclanes (cette réaction alimentant les deux transformations précédentes en structures moléculaires favorables).

Les conditions opératoires et les catalyseurs mis en oeuvre pour réaliser ces trois réactions favorisent, en outre des réactions parasites, notamment :

- Le craquage des paraffines et des cyclanes ;
- L'hydrodesalkylation des composés aromatiques ;
- La dismutation des composés aromatiques ;
- L'alkylation des composés aromatiques.

Enfin la forte proportion d'hydrocarbures aromatiques et les températures élevées mises en jeu favorisent la formation de coke qui se dépose sur les catalyseurs et entraîne leur désactivation progressive.

b) Thermodynamique des réactions :

La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température ; de ce fait, on opère à température élevée (supérieure à 300°C). Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées.

La déshydrogénation des cyclanes en aromatiques est une réaction endothermique, favorisée par l'augmentation de la température et la diminution de la pression. Sa vitesse diminue avec le nombre d'atome de carbone de la charge. La deshydrocyclisation des paraffines est encore plus endothermiques que la déshydrogénation (tableau 3).

Tableau 3 - Reforming catalytique : données thermodynamiques

Réactions	ΔH (kJ/mol)	Température d'équilibre à différentes pressions (°C)			
		0,1 Mpa	1,0 Mpa	2,5 Mpa	5,0 Mpa
1) Cyclohexane → Benzène + 3H ₂	210	294	355	443	487
2) Methylcyclopentane → benzène + 3H ₂	- 10 à - 20	315	391	492	540
3) n-hexane → benzène + 4H ₂	250	354	487	562	623
4) Methylcyclohexane → Toluène + 3H ₂	- 10 à - 20	248	320	356	385
5) n-Heptane → Toluène + 4H ₂	250	305	428	496	550

Elle est favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse. Cette réaction est beaucoup plus lente, pour augmenter à vitesse il faut adopter des conditions très sévères.

L'isomérisation est une réaction faiblement exothermique et très rapide, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression. Mais, elle est inhibée par les composés aromatiques formés dans la réaction globale de reformage.

La formation de coke résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, favorisé par une haute température et une basse pression. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui exerce un effet défavorable sur la déshydrogénation.

Le tableau 3, donne certains résultats sur les calculs thermodynamiques de ces réactions. L'examen de ce tableau montre que les meilleures conditions permettant l'ensemble des transformations recherchées, vers la formation d'hydrocarbures aromatiques correspondent à une pression de 0,1 MPa et à des températures inférieure à 350°C.

Mais alors, la sélectivité de l'opération se trouve réduite par la formation de coke et les réactions de craquage. Il devient nécessaire d'activer sélectivement les réactions désirées et d'opérer sous une pression d'hydrogène suffisante.

c) Activation catalytique des réactions :

L'activation des réactions est réalisée par des catalyseurs qui favorisent aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation.

De ce fait, les systèmes catalytiques mis en oeuvre sont multifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent : une fonction hydrogénation/déshydrogénation, apportée par la présence d'un métal, soit noble, soit contenant des oxydes ou sulfures de Cr, Mo, Co, Ni, W ; une fonction acide, fournie par le support constitué d'alumine - γ additionnée d'un composé halogéné.

Plus récemment, de nouveaux catalyseurs bi et multimétalliques ont été commercialisés. L'introduction de rhénium permet l'obtention d'une grande stabilité des performances dans le temps, liée à une apparente tolérance vis-à-vis des dépôts de coke, par conséquent on peut réaliser des cycles plus longs, et opérer dans des conditions plus sévères (pression plus basse, taux hydrogène plus faible, température plus élevée).

L'activité des catalyseurs du reforming est réduite par : la formation d'un dépôt de coke au cours du traitement qui dépend de la nature de la charge ; ce dépôt est éliminé lors de

la régénération ; la présence dans la charge de poisons qui sont en partie retirés par un pré-traitement (composés soufrés, azotés et l'eau).

Le pré-traitement vise principalement l'élimination des composés soufrés, généralement par une hydrodésulfuration de la charge, suivie d'une colonne de stabilisation pour séparer l'H₂S formé. Cette opération a l'avantage d'éliminer simultanément les autres contaminants.

d) Mise en oeuvre industrielle :

1°) Types d'installations industrielles :

Jusqu'en 1971, on distinguait deux types d'unités de reforming catalytique:

- Les unes semi-régénératives, avec traitement in situ du catalyseur, lors d'arrêts périodiques tous les six mois à un an ;
- Les autres régénératives cycliques, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire à même, lors des régénération, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue (réacteur swing).

Par la suite, est apparue une nouvelle génération de procédés dits régénératifs, utilisant des catalyseurs multimétalliques. Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie supporte des conditions de traitement plus sévères ce qui donne de meilleurs rendements en hydrocarbures aromatiques.

2°) Conditions opératoires :

Les réacteurs sont, suivant le cas, au nombre de trois ou quatre, disposés en série, avec préchauffage de la charge et chauffage intermédiaire des effluents. Le tableau 4 donne un aperçu des conditions opératoires moyennes.

Tableau 4 : Condition opératoires moyennes des différents procédés de reforming

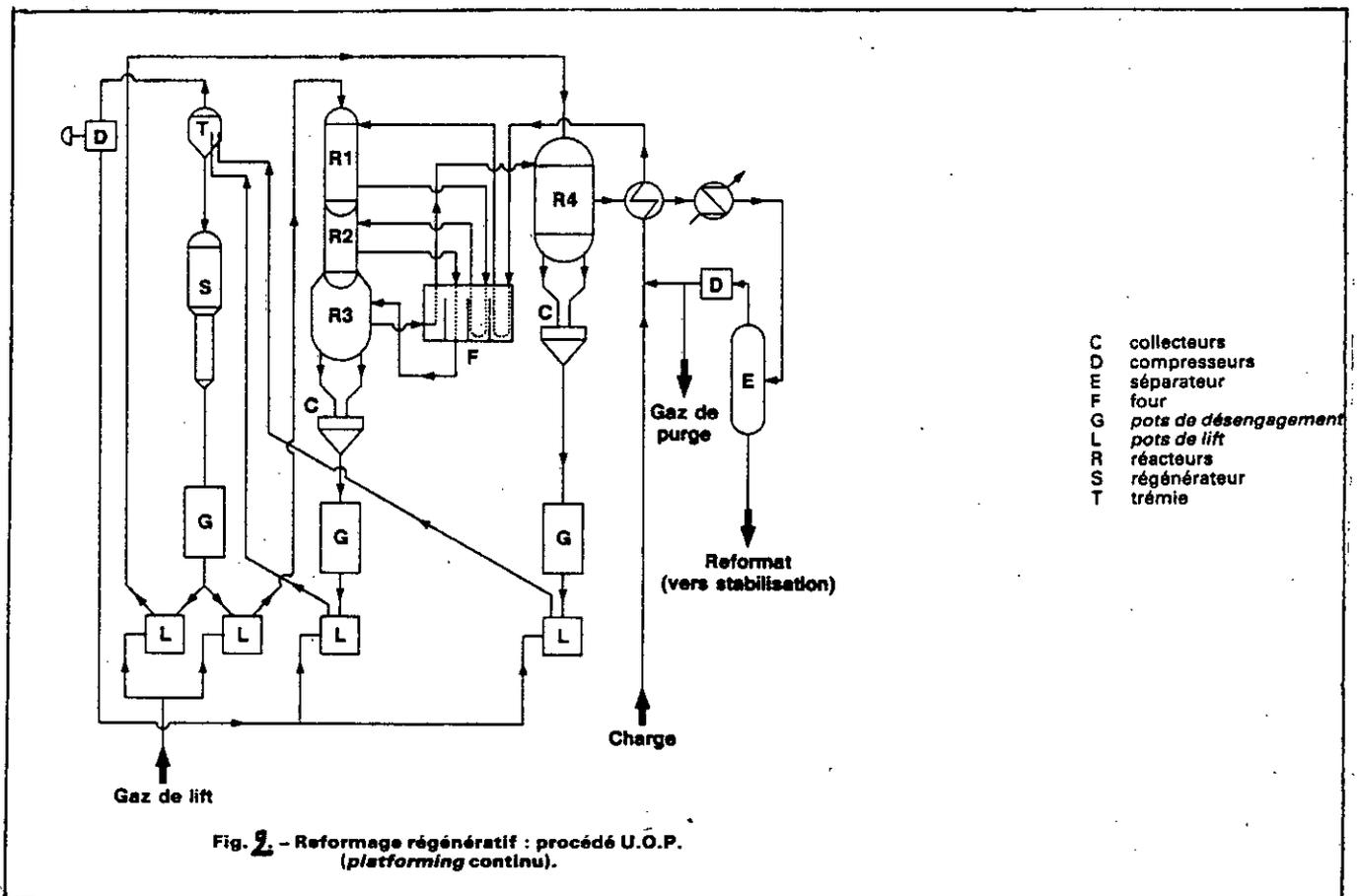
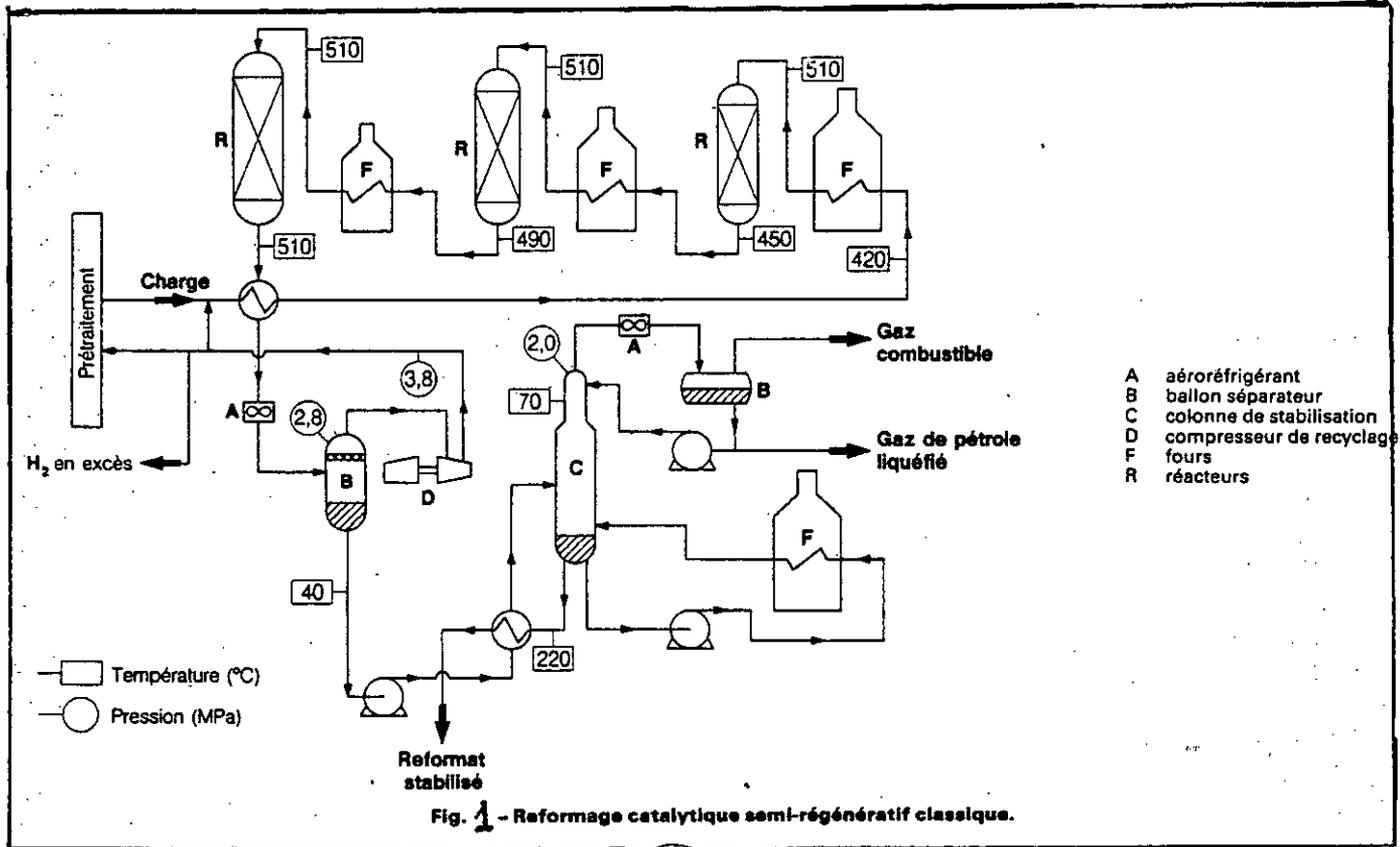
	Domaine général d'évolution	Reforming régénératif semi-	Reforming régénératif cyclique	Reforming régénératif	Reforming spécifique d'aromatiques
Pression (Mpa) ..	0,7à4	1,5à2,5	0,7à1,5	1	0,7à1,5
T(°c) en début et fin de cycle	480à550	510à540	510à540	510à540	520à550
Rapport molaire H ₂ /hydro-carbures de la charge...	3à10	5à6	4à5	3à4	≈5
Carbures de la charge	1 à 4	2 à 3,5	3,5 à 4	1,5 à 4	≈2
V-V-H (1) (h-1)					

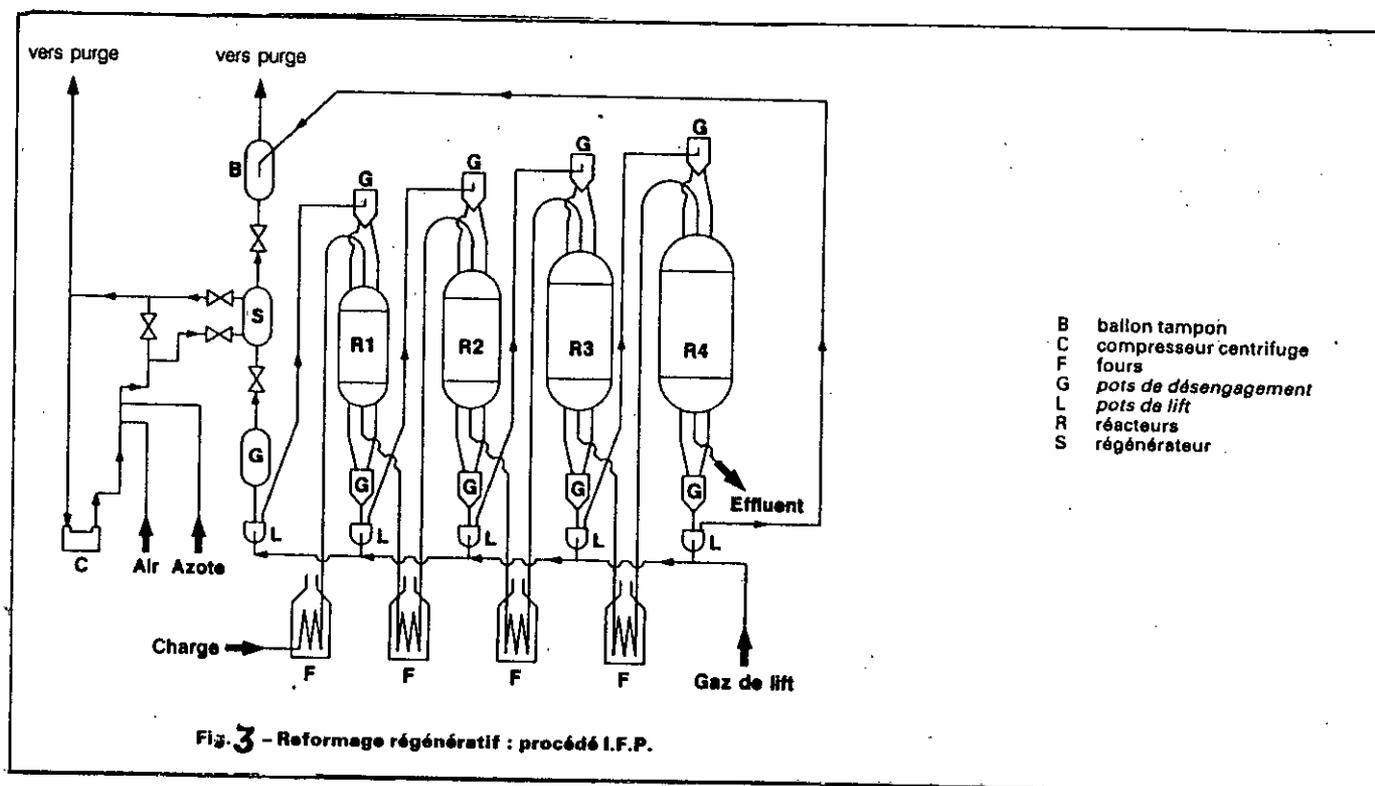
(1) débit volumique liquide horaire par unité de volume du catalyseur

3°) Principaux procédés de reforming (avec schémas)

Parmi les nombreux procédés actuels, on distingue soit des techniques de reforming proprement dites : Loudriforming (Houdry) ; Platforming (U.O.P.) : Magnaforming (Engelhard, Atlantic Richfield) ; reforming catalytique (I.F.P., Engelhard, Kellog, Asahi, Amoco). Soit des variantes obtenues par combinaison avec d'autres procédés ou destinées à des applications spécifiques ; Aromizing (I.F.P.).

Le schéma de principe des divers types de reforming semi-régénératifs ou régénératifs cycliques, est sensiblement le même (fig. 1). Il comporte une série de trois ou quatre réacteurs





et fours alternés. L'effluent est refroidi, puis détendu, afin de permettre la récupération et le recyclage partiel de l'hydrogène, et enfin stabilisé par élimination des constituants, légers (C2-C3). Pour les systèmes régénératifs cycliques, un réacteur supplémentaire dit swing est prévu.

Le principe des technologies régénératives introduits par U.O.P et I.F.P. est totalement différent.

Le procédé U.O.P. (fig. 2), utilise des réacteurs (4) à écoulement radial, disposés en série ; les trois premiers sont empilés ; le dernier, qui contient la moitié de la quantité globale du catalyseur de l'unité, est à part.

Le système catalytique, introduit dans les réacteurs (R1 et R4) est soutiré au fond des réacteurs (R3 et R4). La section de régénération comporte une termie de désengagement, un ballon de stockage (régénérateur). La circulation du catalyseur est assurée par des lifts de gaz inerte. Les différentes phases de l'opération sont électroniquement contrôlés.

Le procédé I.F.P. (fig 3) s'apparente plus aux schémas conventionnels avec quatre réacteurs séparés ; la circulation du catalyseur dans chacun de ces éléments s'effectue par gravité ; il circule en dehors de ceux-ci à l'aide d'un lift de gaz. Le catalyseur est soutiré du fond du dernier réacteur et envoyé à la section de régénération. Celle-ci se compose de deux ballons de stockage. Le catalyseur régénéré est envoyé en tête du premier réacteur. Les différentes séquences de l'opération sont programmées et entièrement automatisées.

Dans le cas de la production d'hydrocarbures aromatiques, on effectue à la suite du reforming en fractionnement de façon à ne conserver que la coupe qui contient les hydrocarbures recherchés.

e) Calcul industriel d'un reforming catalytique :

La composition de la charge et, en particulier, sa teneur en précurseurs directes : naphènes (cyclanes) et en composés aromatiques constituent des paramètres importants. Pour mesurer l'aptitude d'une charge à produire une essence aromatique, on a utilisé le facteur de caractérisation K.u.o.p. (tableau 5).

On peut employer la somme $(N + 2 A)$ où N représente la teneur en naphènes et A celle en aromatiques (% massique) avec $K.u.o.p. = 12,6 - (N + 2 A) / 100$

La charge peut changer selon le produit désiré, on prend les coupes étroites suivantes :

60 à 145° C pour l'ensemble des BTX

65 à 85 °C pour le benzène

85 à 110°C pour le toluène

110 à 145°C pour les xylènes

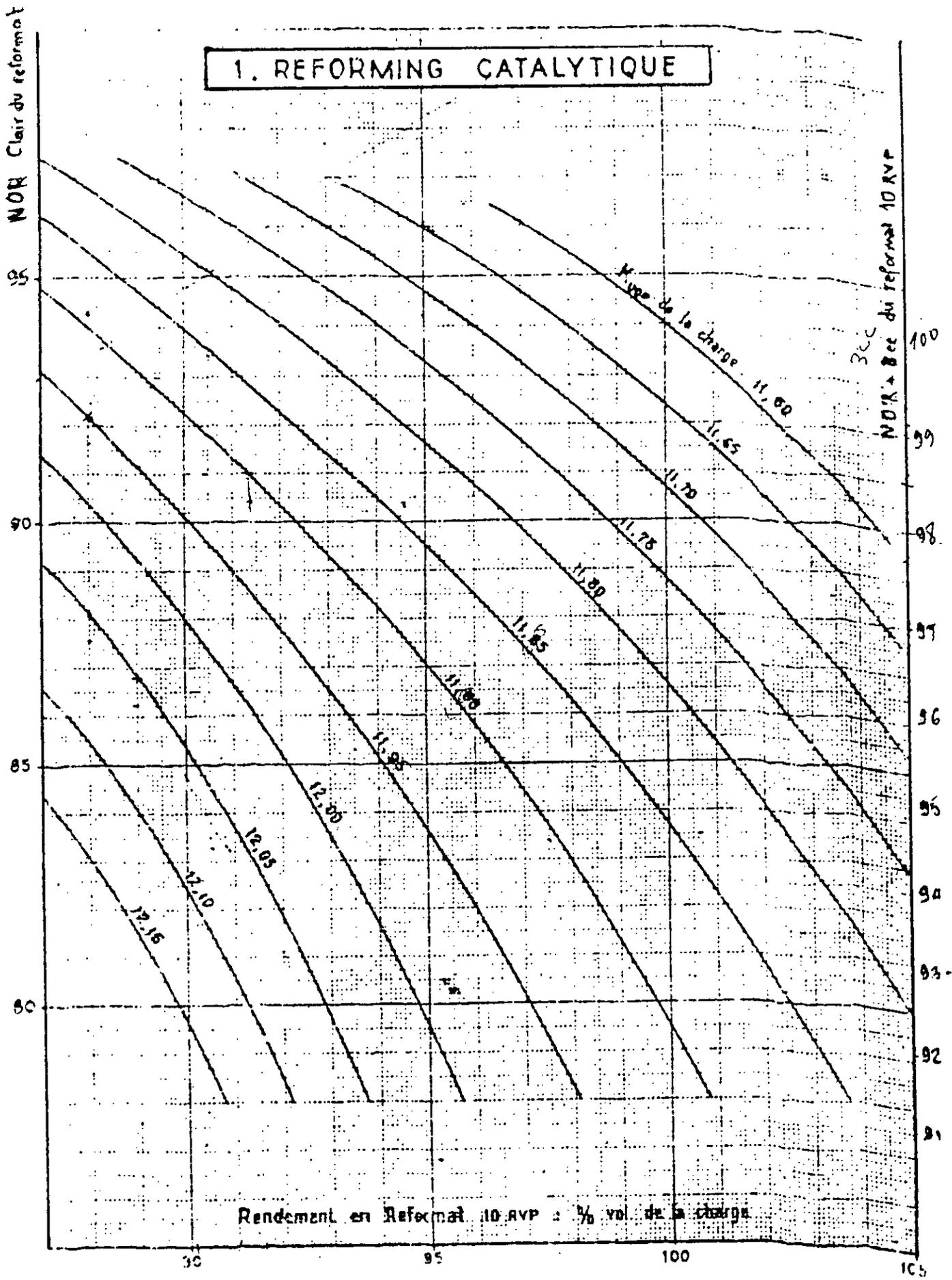
En fonction des caractéristiques de la charge les abaques suivants donnent les rendements en produits obtenus. Si on veut obtenir un réformat 10 RVP (tension de vapeur de 0,7 kg/m²) l'abaque n°1 donne le rendement de ce produit en fonction du NO clair de la charge et de sont K.u.o.p. en pourcentage volumique.

L'abaque n°2 donne la variation de densité du réformat en fonction du rendement en réformat et du (NOR) clair. Le réformat et le résidu seront obtenus par bilan pondéral. L'abaque n°3 donne la production brut de la fraction (C4 -), formée des constituants gazeux, récupérés à la sortie du réacteur, en fonction du rendement en réformat (10 RVP).

Il donne aussi le pourcentage es gaz (C1, C2, C3) et le C4 en % volumique de la charge.

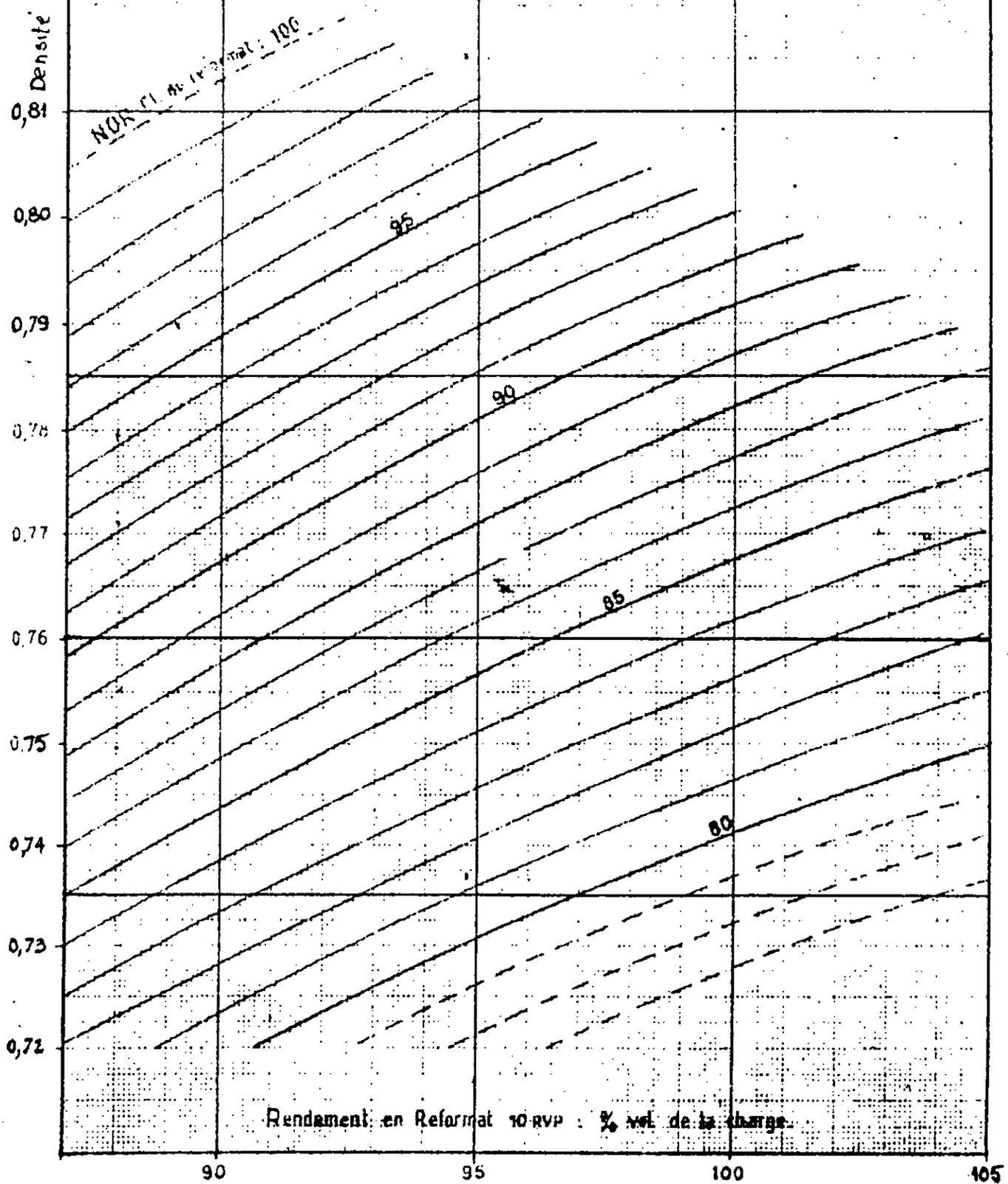
Le tableau 6 regroupe et compare les performances obtenues pour différents procédés.

1. REFORMING CATALYTIQUE



2. REFORMING CATALYTIQUE

Densité du Reformat 10RVP



3. REFORMING CATALYTIQUE

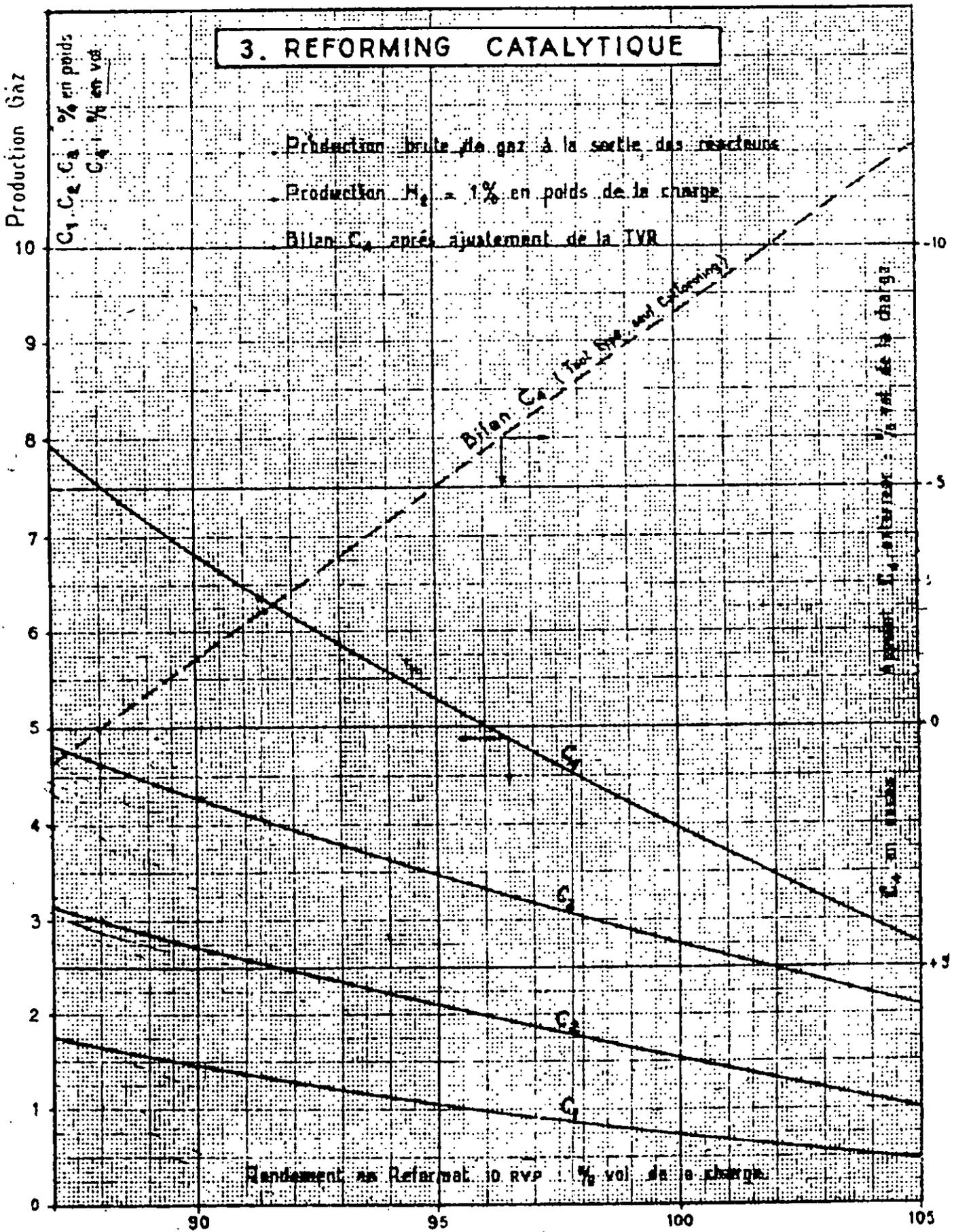


Tableau 5. – Facteur de caractérisation d'une charge.

K_{UOP}	Composition du reformat
10	100 % d'aromatiques
11	100 % de naphtés (cyclanes) ou 100 % d'aromatiques légèrement substitués
12	mélange d'aromatiques et de naphtés
13	100 % de paraffines

Tableau 6 – Reformage de coupes BTX issues de brut du Koweït.

Type de reformage		Conventionnel (1)		Régénératif (2)		Aromizing				
Caractéristiques de la charge	Intervalle de distillation (°C)	75 à 140	107 à 160	75 à 140	107 à 160	60 à 85	60 à 107	60 à 160	107 à 160	90 à 160
	% masse par rapport au brut	8,5	7,1	8,5	7,1	2,4	5,1	12,6	7,1	8,5
	Composition (% masse) :									
	– paraffines	63,6	62,2	63,6	62,2	79,8	79,3	69,6	62,2	64,2
– naphtés	22,9	21,2	22,9	21,2	18,2	17,4	19,5	21,2	22,2	
– aromatiques	13,5	16,6	13,5	16,6	2,0	3,3	10,9	16,6	13,6	
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composition du produit (% masse)	Hydrogène	1,9	2,2	2,2	2,4	2,1	2,7	2,7	3,0	3,0
	C ₁ + C ₂ (3)	5,8	3,2	4,6	2,9	9,6	9,2	8,8	5,1	6,9
	GPL (4)	11,2	9,6	9,2	7,7	24,5	19,9	14,3	9,8	11,6
	Essence C ₅ + (5)	81,1	85,0	84,0	87,0	63,8	68,2	74,2	82,1	78,5
	Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Teneur en aromatiques de l'essence produite (% masse)	Benzène	2,1	1,7	2,0	1,7	31,9	19,5	9,3	1,6	5,2
	Toluène	12,7	13,2	13,0	13,7	3,7	25,4	21,7	19,0	25,1
	Aromatiques en C ₈	21,8	21,2	22,3	21,7	1,1	2,9	20,8	34,3	26,2
	Aromatiques en C ₉ + (6)	16,3	19,2	17,2	19,5	0,3	0,3	8,8	15,2	11,2
	Total	52,9	55,3	54,5	56,6	37,0	48,1	60,6	70,1	67,7
Pureté de l'hydrogène (% vol.)	81	86	84	88	67	73	74	85	80	

(1) Pression : 1,5 MPa pour un indice d'octane égal à 95.
(2) Pression : 1,0 MPa pour un indice d'octane égal à 95.
(3) Méthane et éthane.
(4) Gaz de pétrole liquéfié.
(5) Hydrocarbures à cinq atomes de carbone et plus.
(6) Hydrocarbures à neuf atomes de carbone et plus.

Tableau 7 - Traitements annexes du reformage catalytique : données économiques. Conditions en France mi-1986.		
	Prétraitement	Depentaniseur
Capacité (t/an).....	Charge : 800 000	Distillat : 60 000
Investissements en limites des unités (MF)	40	6,5
Charge initiale de catalyseur (MF).....	1,5	0
Bilan matières	voir (A)	voir (B)
Consommations par tonne.....	de charge	de distillat
Utilités :		
• combustible (GJ).....	1,3	0
• vapeur à moyenne pression (t).....	0,15	2,3
• électricité (kWh)	10	20
• eau de refroidissement (m ³).....	0,5	0
Catalyseur (F)	1,5	0
Produits chimiques divers (F).....	1,0	0
(A) Charge (t)..... 1,0 Hydrogène d'appoint (kg) ... 12,5 Hydrogène de purge (kg) 0,1 Gaz combustible (kg)..... 9,8 Essence désulfurée (t)..... 1,003		(B) Charge (t)..... 11,5 Distillat (t)..... 1,0 Soutirage (t)..... 10,5

Tableau 8 - Reformage catalytique : données économiques. Conditions en France mi-1986. Capacité de traitement : 800 000 t/an. ND : chiffres non disponibles.					
	Reformage		Aromizing		
	conventionnel	régénératif			
Intervalle de distillation de la charge (°C).....	75 à 140		60 à 107	107 à 160	60 à 160
Investissements en limites des unités (MF)	115	140	180	160	185
Charges initiales de catalyseur :					
• support (MF).....	6,5	4,5	8,5	8,5	9,5
• teneur (% masse) en métaux précieux (1).....	0,35	0,35	0,6	0,6	0,6
Bilan matières.....	Voir tableau V (p. 11)		Voir tableau V (p. 11)		
Consommations par tonne de charge					
Utilités :					
• combustible (GJ)	2,5	2,5	1,9	1,8	3,3
• vapeur (2) :					
HP consommée (t).....	0,12	0,12	ND	ND	0,5
HP produite (t).....	(-) 0,11	(-) 0,11	ND	ND	(-) 0,3
MP produite (t).....	(-) 0,17	(-) 0,16	ND	ND	(-) 0,5
• électricité (kWh)	15	25	45	30	5
• eau de refroidissement (m ³).....	ND	ND	10	10	1
• azote (Nm ³) (3)	0	0,6	0,7	0,7	0,7
Catalyseur (4) (F).....	2,5	2,0	3,0	3,0	3,0
Produits chimiques divers (F).....	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Main-d'œuvre :					
nombre d'opérateurs postés.....	3	3	3	3	3
(1) Mi-1986, les métaux précieux valaient 90 000 F/kg environ. (2) Vapeur HP : à haute pression (2,5 à 3,5 MPa). Vapeur MP : à moyenne pression (1,2 à 1,5 MPa). La vapeur produite est utilisée sur le site pour un autre procédé. (3) Nm ³ : normomètre cube, volume de gaz mesuré dans les conditions normales de pression (1 atm = 0,1013 MPa) et de température (0 °C). (4) Y compris l'appoint de métaux précieux.					

Reforming Catalytique : Données économiques 1992

Tableau 9:

Capacité : 800.000 t/an

	Reforming Catalytique (Engelhard corp)	Reforming Catalytique (I.F.P)	Plat forming (V.O.P)
* Investissement en limites des Unités (MF)	115 - 160	160	240
* Catalyseur M\$	-	1,7	-
* Consommation par tonne de charge utilités			
* Combustible (Gj)	2,2	2,25	-
* Electricité Kwh	18	8	-
* Vapeur, nette, HP (+)	-	0,01	-
* Eau de refroidissement (m3)	1,5	0,25	-
* Azote (Nm3)	-	0,8	-

f) - Données économiques :

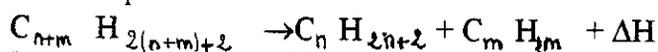
Les tableaux 7, 8 et 9 rassemblent diverses informations économiques sur les principaux types de reforming catalytique et sur les unités annexes : hydro désulfuration de la charge et séparation des (C5 -).

II - 2 - 2 : Le craking catalytique :

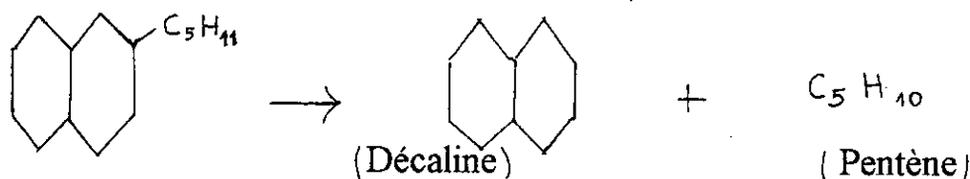
Le but essentiel du craking est l'obtention d'une grande quantité, de l'essence légère de bonne qualité, aux dépens des huiles lourdes, produits trouvant peu de débouchés par rapport aux essences. Le craking thermique étant abandonné après la seconde guerre mondiale. Actuellement, trois procédés principaux de craking existent le craking catalytique ; l'hydrocracking ; l'isocracking.

a) - Types de réactions :

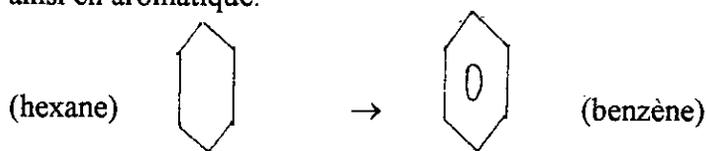
La réaction principale produite lors de cette opération est la rupture d'une longue chaîne d'une molécule paraffinique en donnant une plus petite molécule paraffinique et une molécule oléfinique.



Les réactions secondaires produites concernent les naphtés, les oléfines et les aromatiques éventuellement présent dans la charge de craking catalytique. Les naphtés en craquant commencent par se désalkylér. La chaîne droite ainsi obtenue peut craquer à son tour.

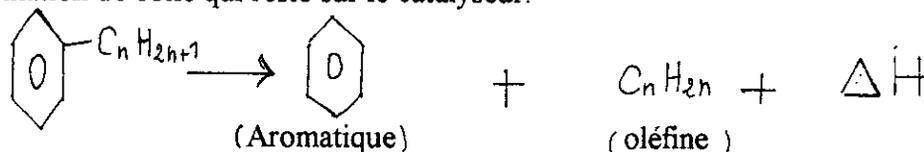


En présence de certain catalyseurs, les naphtés se déshydrogènt assez facilement et passent ainsi en aromatique.



Les oléfines craquent en donnant une paraffine et une oléfine plus courte, quand l'effet thermique en est la cause. Mais, en présence de catalyseur, les oléfines se saturent, se polymérisent et se transforment en aromatiques.

Le noyau aromatique est très stable et c'est ainsi que la principale réaction pour ces composés reste la désalkylation et éventuellement la déshydrogénation et la condensation en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaires moyens. Il peut se produire de même la cyclisation des chaînes latérales détachées. La condensation de ces produits conduit à la formation de coke qui reste sur le catalyseur.



b) - Thermodynamique et cinétique :

Toutes les opérations de craquage, donnent en réaction primaire des oléfines ($\Delta H < 0$). Elles nécessitent un apport de chaleur initial en utilisant des températures élevées et de basses pressions, puis la température est maintenue par l'exothermicité de la réaction de craquage.

D'après l'étude du craquage d'hydrocarbures purs on remarque que :

- La stabilité thermique décroît lorsque le poids moléculaire augmente ;
- Une double liaison confère plus de stabilité à la molécule ;
- Thermiquement, la liaison C-C est plus stable que la liaison C - H pour les molécules courtes ;
- Les isoparaffines sont plus faciles à déhydrogéner que les paraffines normales.

Il en résulte, que l'on peut juger la facilité du craquage à partir de la nature de la charge, les paraffines sont plus faciles à craquer ; ensuite les naphthéniques ; enfin les noyaux aromatiques qui sont très difficiles à craquer.

Les pétroles bruts contenant des naphthènes donnent généralement par craquage de bons rendements en essence.

c) - Les catalyseurs :

Le catalyseur modifie profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbones et augmente la vitesse de transformation. Il permet d'abaisser la sévérité des opérations, donc d'éliminer la majorité des réactions secondaires qui, au détriment de l'essence, produisent des gaz, du coke et des résidus lourds.

Les premiers catalyseurs étaient constitués par des silices aluminées dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre atomes de carbone. Ils ont été améliorés par l'incorporation de tamis moléculaire et terres rares, ce qui augmente leur sélectivité. La température de réaction peut être diminuée à pression atmosphérique. Les dépôts de coke imposent une régénération permanente du catalyseur.

d) Principaux procédés :

Le cracking catalytique a été caractérisé lors de son évolution par deux tendances :

- L'amélioration des propriétés du catalyseur pour obtenir de meilleurs rendements et qualités, ainsi, qu'une durée de vie plus longue ;
- La pression doit être faible, on travaille à une atmosphère
- L'amélioration des techniques de mise en oeuvre, qui ont conduit au procédé lit mobile (T.C.C.) et au procédé à lits fluidisés (F.C.C.).

Le premier procédé de craquage catalytique (T.C.C.) est celui de Houdry ; l'alimentation (gazoil ou résidu du pétrole) est chauffée à 480°C environ dans un four et se détend dans une tour pour y abandonner son résidu asphaltique.

Les vapeurs partent ensuite dans un réacteur contenant des catalyseurs à silicate d'aluminium où le craquage s'effectue à 470°C et à pression atmosphérique.

Dans le cas où le catalyseur se mélange au gazoil, celui-ci se vaporise, au contact du catalyseur chaud et entre dans un réacteur où la réaction de craquage. Le catalyseur usé tombe par gravité au fond du réacteur où la température est maintenue à 480°C par il est repris et envoyé à la tour de la régénération dans laquelle un courant d'air et de vapeur d'eau élimine le coke déposé à la température de 600°C.

Le deuxième procédé de craquage catalytique (F.C.C.) Fluide Catalytique Cracking est basé sur l'utilisation d'un lit catalytique fluide, la température est de l'ordre de 450°C et la pression de l'ordre de 1 atm.

Le catalyseur est sous la forme de fines particules (poudres) maintenus en suspension dans la charge (laquelle, après préchauffage, est injectée à l'état gazeux dans le réacteur par le mouvement des vapeurs de celle-ci dans le réacteur.

Les gaz de craquage dont la teneur en oléfiques est importante peuvent alimenter des unités de polymérisation.

La régénération du catalyseur s'effectue en continue, à partir des particules empoisonnées récupérées en bas du réacteur, au fur et à mesure que des particules fraîches sont ajoutées en haut du réacteur.

Les produits issus de la section de réaction passent ensuite dans une colonne de séparation, on obtient les gaz, l'essence, le gazoil et le résidu.

e) - Calcul industriel du cracking catalytique :

Nous nous intéresserons surtout au thermofor catalytic cracking (T.C.C.). Les critères de sévérité du craquage et la conversion sont définis comme suit :

Conversion = 100 - % vol de cycle oil.

Le cycle oil est l'ensemble de la fraction liquide obtenue en retranchant les gaz et l'essence de point final 221°C à l'effluent brut du réacteur : il est fractionné en distillation L.C.O. (light cycle oil) et en résidu lourd H.C.O. (Heavy cycle oil).

Les caractéristiques de la charge, à savoir son d°API et son K.u.o.p déterminent la sévérité du procédé. L'abaque n° 1 donne la conversion maximum que l'on peut réaliser pour des conditions opératoires classiques (en fonction de ces paramètres).

Les caractéristiques des produits sont données par les abaques n°1 et n°2. Pour les essences le rendement reste en fonction du NO clair désiré. La conversion étant fixée, l'abaque n° 2 donne directement en fonction du NO clair la valeur du rendement en essence TVR = 10R.V.P. de point final 200°C.

Pour les gaz, l'abaque n° 2 donne en fonction de la conversion et du NOR clair désiré, la production du dry gaz (C3) exprimé en % poids de la charge.

L'abaque n° 1 donne aussi la production de L.C.O exprimée en % vol de la charge. La production de H.C.O. est donnée par la formule : H.C.O. = 100 - (conversion + LCO).

Pour le coke, l'abaque n° 1 donne les quantités brûlées au régénérateur exprimé en % poids de la charge : courbes discontinues. L'abaque n° 3 donne la répartition du soufre dans les produits exprimée en % poids.

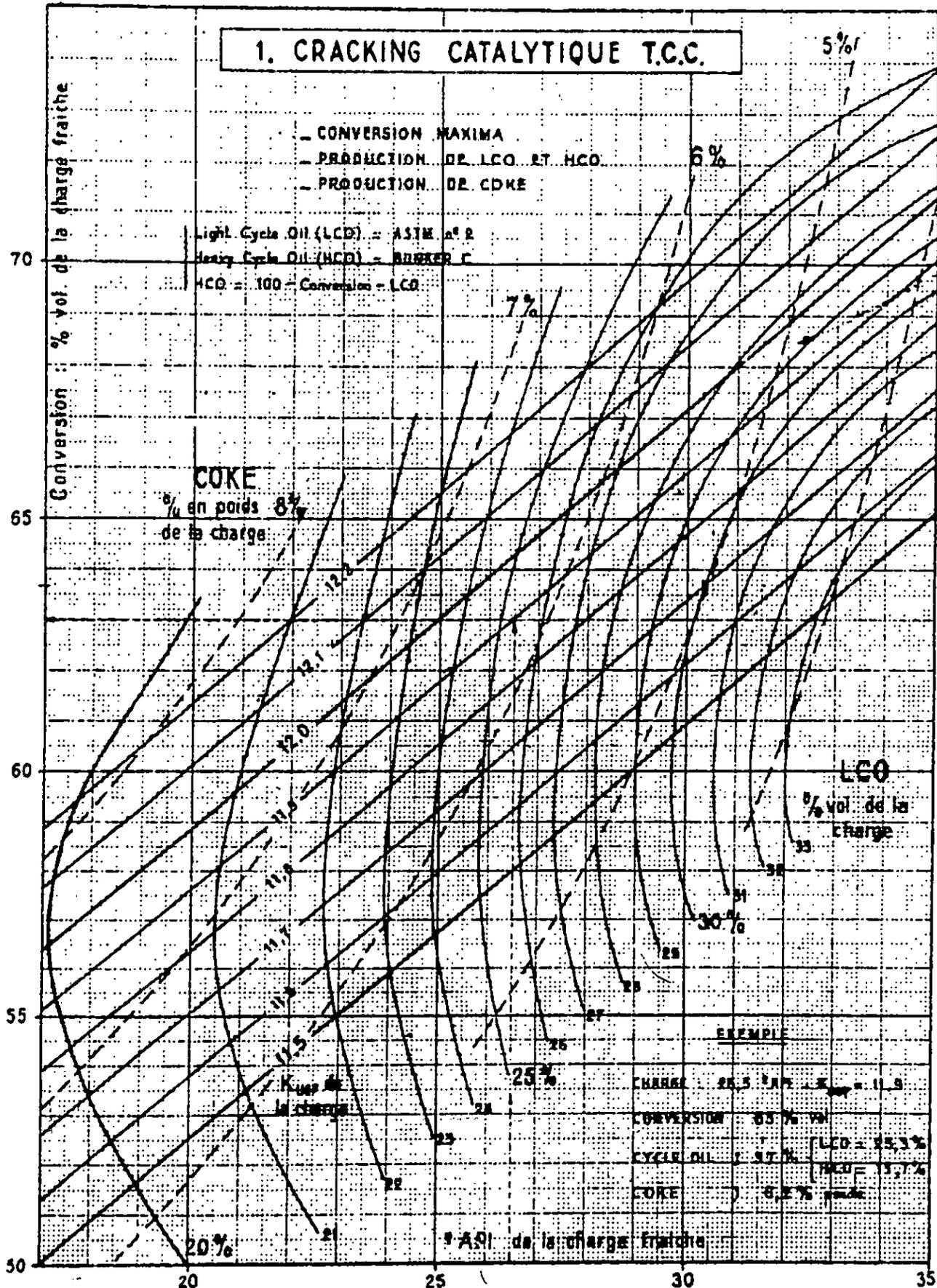
F) - Données économiques :

Le tableau 10 montre le montant de l'investissement et les utilités pour le procédé orthoflow catalytic cracking, utilisé par The M.W. Kellogg Compagny.

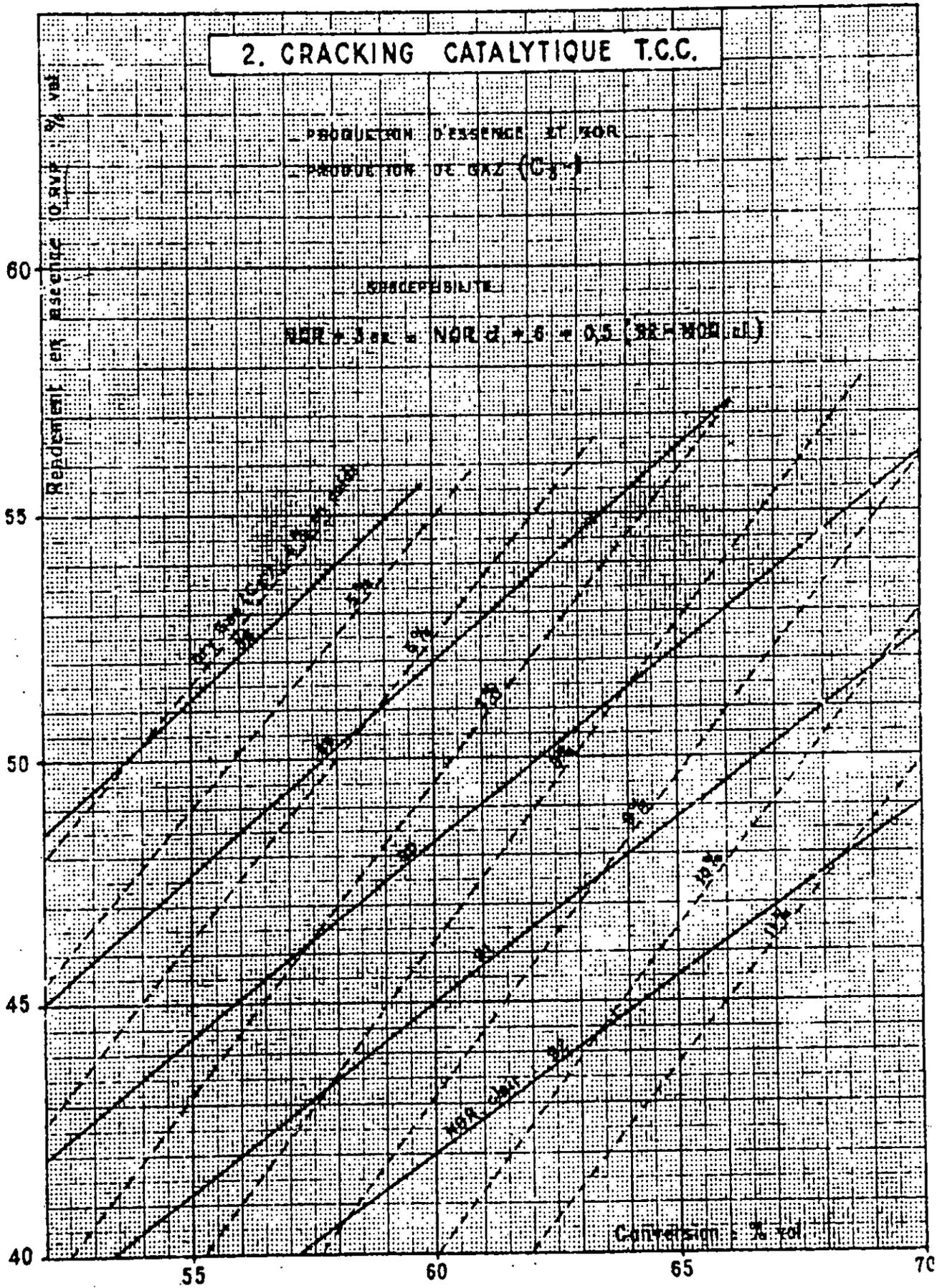
Tableau 10 : Données économique fluid catalytic cracking 1990

Capacité (T/an)	2500000
Investissement en limite de l'unité M\$	90 - 100
Utilisé par tonne de charge :	
Electricité (KWH)	5,5 - 8,3
Vapeur [(600 psig) (T)	0,17 - 0,83
Catalyseur (kg)	0,4 - 0,6

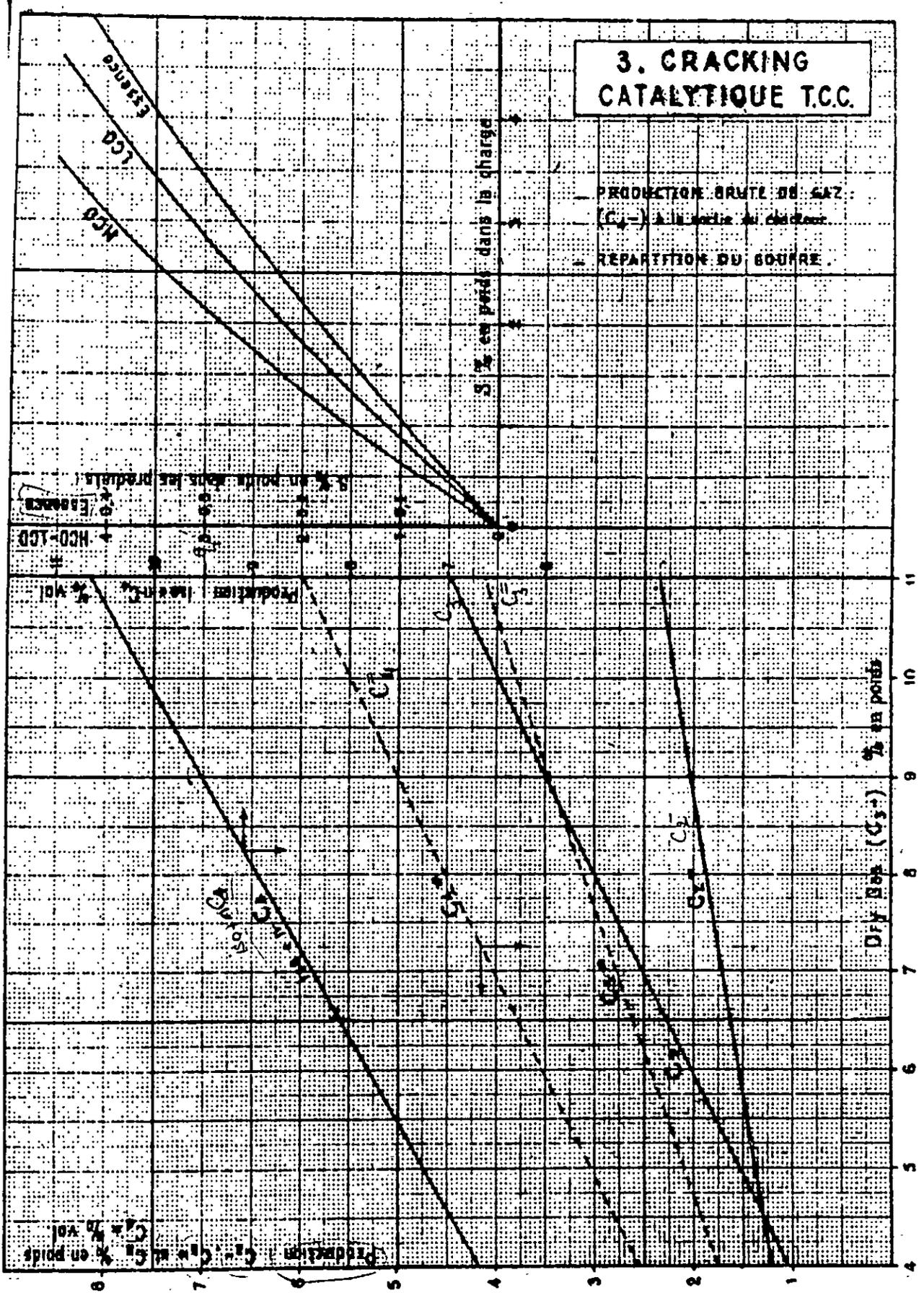
1. CRACKING CATALYTIQUE T.C.C.



2. CRACKING CATALYTIQUE T.C.C.



3. CRACKING CATALYTIQUE T.C.C.



II - 2 - 3 : L'hydrocracking :

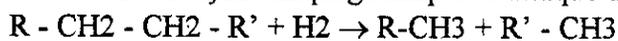
L'hydrocracking est un procédé qui se base sur le même principe que le cracking catalytique. Il convertit les fractions lourdes en coupes hautement valorisables, il met en oeuvre une forte pression d'hydrogène en présence de catalyseur.

a) - Les types de réaction et les conditions opératoires :

1°) Les réactions :

Les réactions d'hydrocraquage sont essentiellement caractérisées par la rupture d'une liaison C-C suivant la position attaquée on peut distinguer trois types principaux :

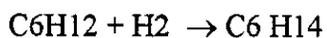
- Réactions d'hydrocraquage simple : l'attaque de C-C se situe dans une chaîne.



- Réactions d'hydrocraquage simple : l'attaque de C-C se situe à un niveau adjacent à un noyau



- Réaction d'ouverture de cycle : une liaison C - C du cycle est attaquée.



Les réactions parallèles les plus importantes sont les réactions d'hydrogénation des oléfines et des aromatiques. Les réactions d'hydrodécomposition des corps sulfurés, azoté et oxygénés peuvent se produire simultanément.

2°) Les conditions opératoires :

Du fait de la présence d'hydrogène et vue les produits recherchés, on opère généralement à haute température (400° C), et sous une haute pression (100 atm).

b) Les catalyseurs d'hydrocracking :

Les catalyseurs mis en oeuvre en hydrocraquage sont des catalyseurs bi-fonctionnels, possédant une fonction hydrogénante-déshydrogénante et une fonction acide. Ces catalyseurs assurent donc simultanément l'activation des liaisons H-M, H -C, C - C.

Pour les catalyseurs de la première étape de l'hydrocraquage la fonction hydrogénante deshydrogénante est apportée par les sulfures des métaux (Co-Ni) associés à des sulfures de (Mo-W). Pour les catalyseurs de seconde étape, cette fonction est apportée par le métal : la nickel ou le palladium. La fonction craquante (acide) est apportée par un oxyde réfractaire véritable acide solide, du type silice alumine amorphe ou cristallisée dont l'acidité est stimulée par adjonction du fluor.

L'activité craquante doit être plus forte en seconde étape qu'en première étape afin d'obtenir l'effet maximum de craquage en vue d'une production maximum d'essence d'où l'utilisation de catalyseurs à base de zéolites dans la seconde étape.

c) Les installations industrielles :

- On peut distinguer deux parties principales dans les installations d'hydrocraquage :

- La section réactionnelle qui peut avoir un ou deux réacteurs
- La section de fractionnement qui peut comprendre plusieurs colonnes (stabilisation, fractionnement des produits liquides, séparation des C3 - C4 ...) l'agencement des colonnes dépendra essentiellement des produits traités et du but de l'opération : production de distillat moyen, d'essence de G.P.L..

Pratiquement, la nature des produits obtenus est fixée par notification des conditions opératoires, par le choix du système réactionnels (1 ou 2 réacteurs) et par le fractionnement. Les produits désirés sont séparés et la fraction restante est recyclée.

d) Principaux procédés :

Le procédé d'hydrocraquage en une étape est utilisé pour la désulfurisation, la demétallisation, la réduction de la viscosité et l'hydrocracking des résidus atmosphérique et sous vide. C'est le procédé LC - Fining des firmes ABB Lummus Crest Inc., Oxy Research & Development Co. and Amoco Corp.

La charge fraîche mélangée à l'hydrogène de recyclage est préchauffée par échange avec l'effluent du réacteur, et amenée à la température d'introduction au réacteur dans le four. Après conversion dans le réacteur (1), où le catalyseur est maintenu en suspension, l'effluent est envoyé dans une colonne de séparation à haute pression (2) puis dans une deuxième à basse pression (3), les produits ainsi obtenus sont séparés dans une colonne de fractionnement (4), tandis que le gaz de recyclage (H₂) est séparé (5) des produits est purifié (6) et renvoyé à la section de réaction (voir fig 4).

L'installation comprend aussi l'opération d'addition et de soutirage discontinu du catalyseur, pour maintenir la qualité des produits à un niveau optimum. Ce procédé opère à 370° - 435°C sous 98 à 245 atm. La pression partielle d'hydrogène est comprise entre 70 - 190 atm. La conversion peut varier de 40 % à 97 %, la désulfurisation de l'ordre de 60 - 90 %, la demétallisation de l'ordre de 50 - 98 %.

Le procédé (I.F.P et BASF AG) hydrocraquage doux est utilisé pour valoriser le gasoil sous vide en produisant des distillats moyens et un fuel oil contenant peu de soufre.

Ce procédé est basé sur des catalyseurs bifonctionnels à haut rendement, et très sélective vis-à-vis des distillats moyens. L'installation comprend une section de réaction (1,2), une colonne de séparation des gaz (3), un stripper (4) et une colonne de fractionnement des produits. Cette opération peut-être mise en oeuvre à une température de réaction supérieur à 400° C avec une pression partielle d'hydrogène supérieur à 30 atm (voir fig. 5).

e) Calcul industriel d'une installation d'hydrocracking :

A partir des caractéristique de la charge utilisée, et du produit désirée on peut calculer les caractéristiques des produits par la méthode suivante :

Connaissons la densité (d) le % en soufre (s) et le K.u.o.p. de la charge, pour une production maximale en essence on fait un choix du rendement en essence compris entre 25 et 35 % vol de la charge pour la fraction C5/C6.

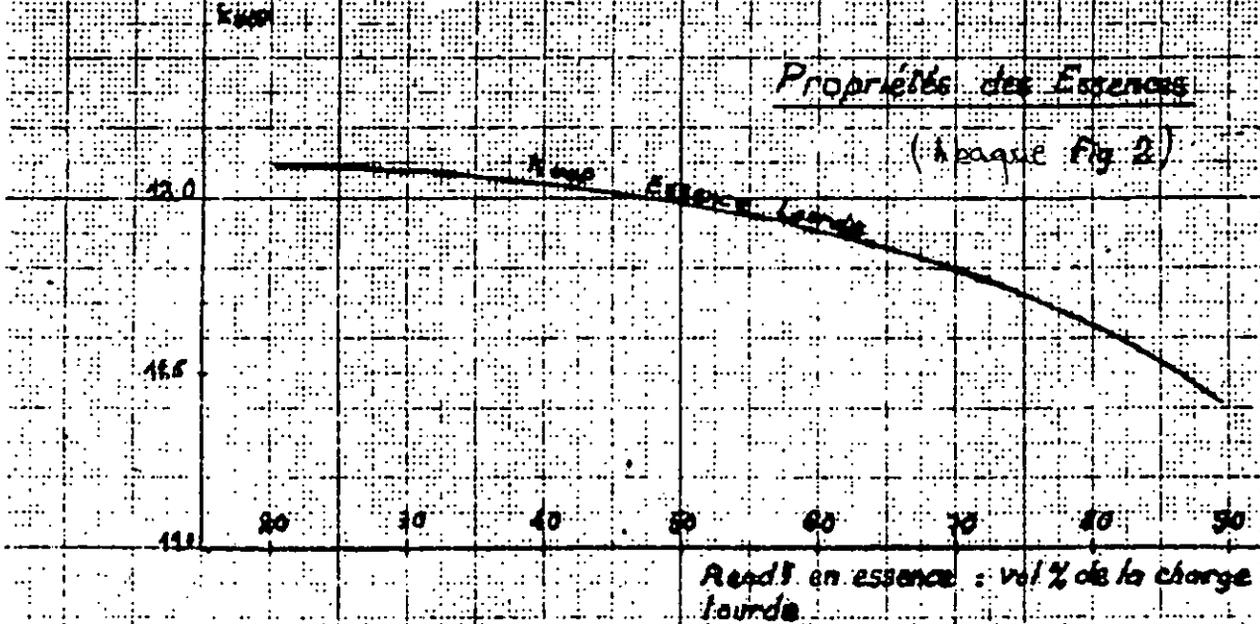
L'abaque (fig.1) donne les % poids de la charge des produits (du gaz, essence lourde C7 - 200° c et le butane). L'abaque (fig. 2) donne le N° de l'essence légère en fonction du rendement.

L'abaque (fig.5) donne la densité du distillat C7 - 200° C en fonction de la densité de la charge et du rendement en essence C6/C5. L'abaque (fig.4) donne la consommation en

HYDROCRACKING

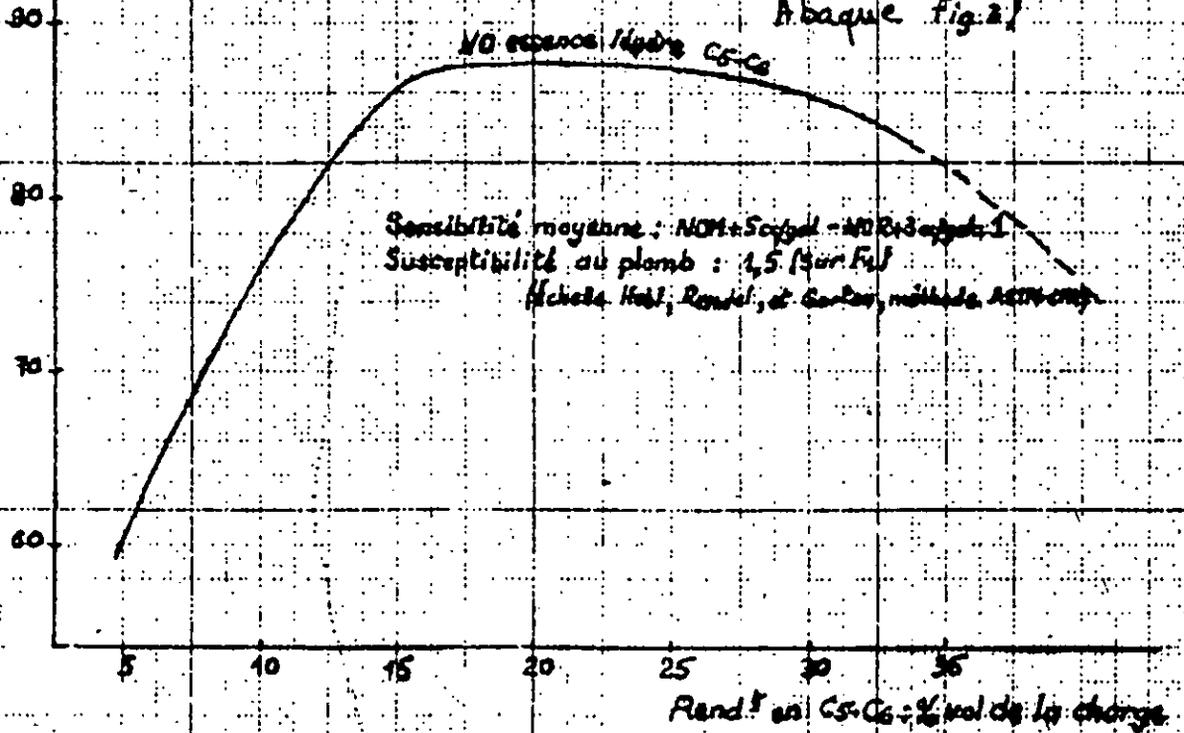
Propriétés des Essences

(Abaque Fig. 2)



NO clair F_1

Abaque fig. 2



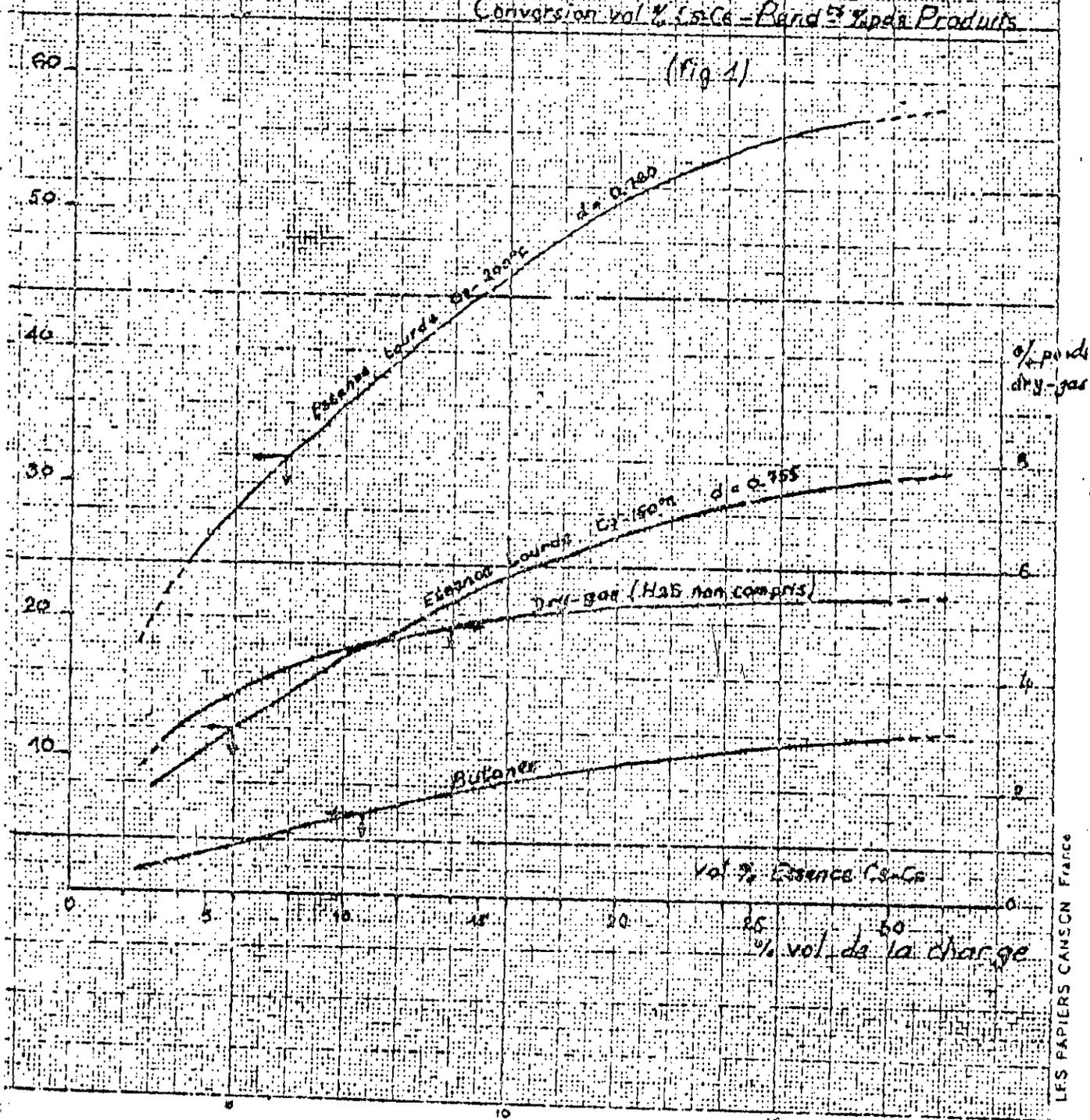
HYDROCRACKING

(Charges distillant entre 300°C et 500°C)

% poids de la charge

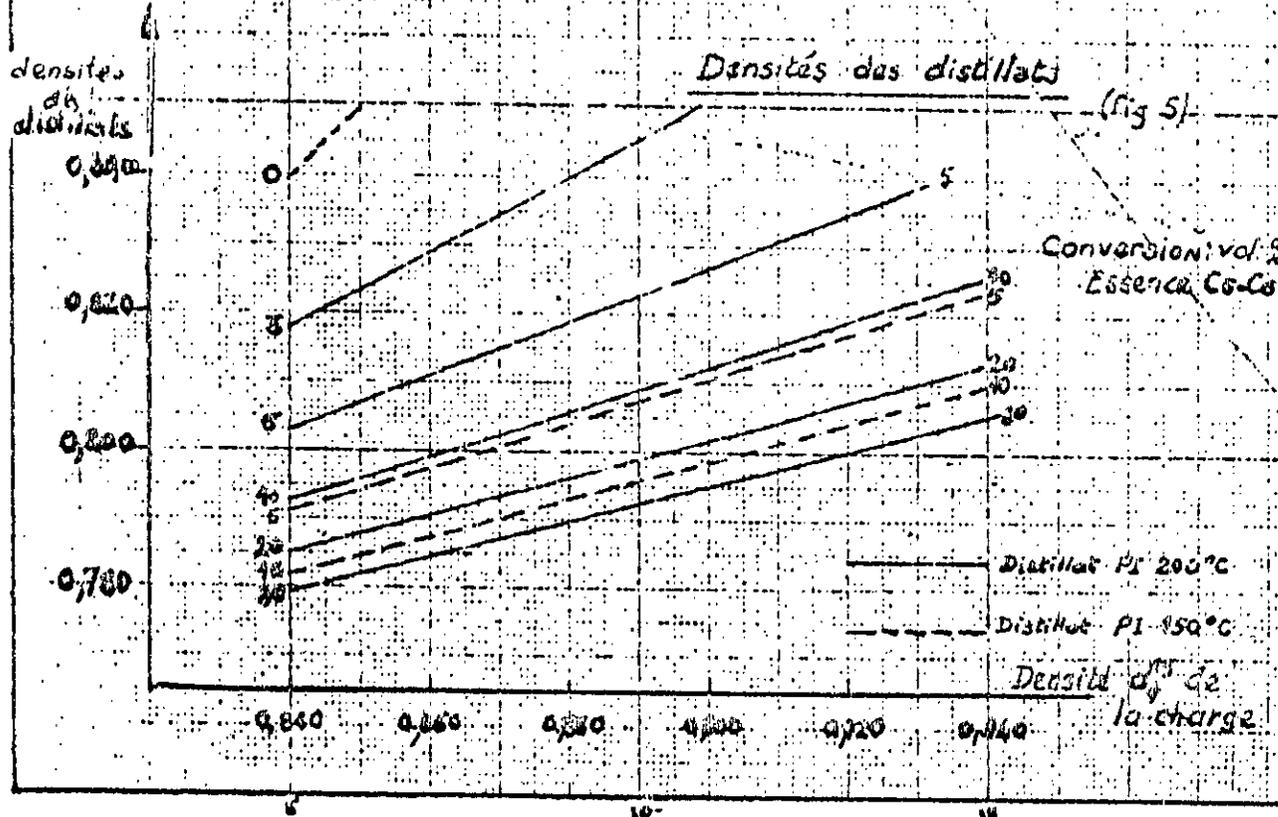
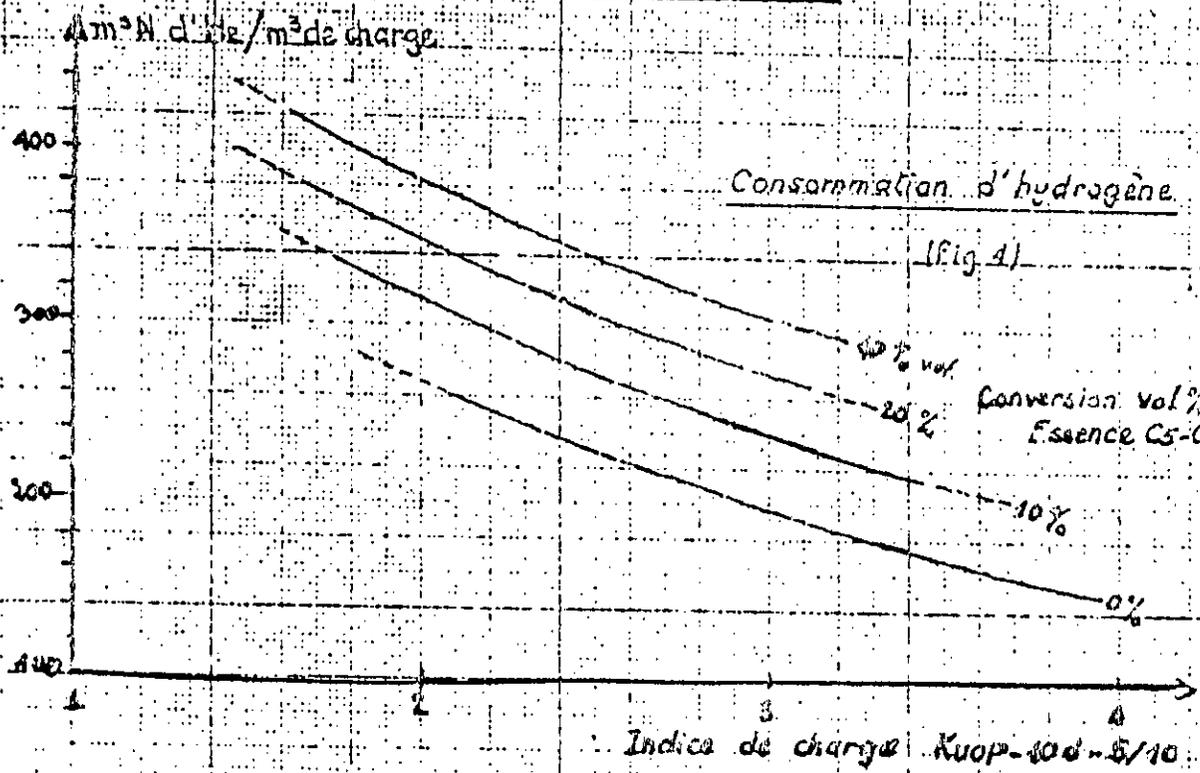
Conversion vol % C₅-C₆ - Benzène Produits

(fig. 1)



LES PAPIERS CAUSON France

HYDROCRACKING



LES PAPIERS CANISIEN FRANÇAIS

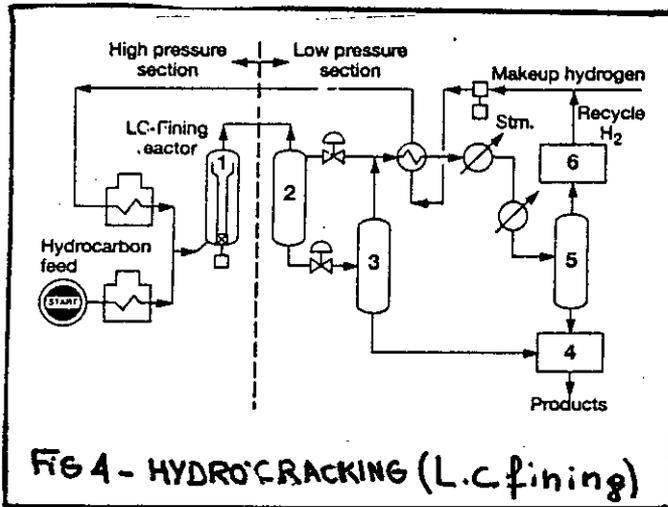


FIG 4 - HYDROCRACKING (L.C. fining)

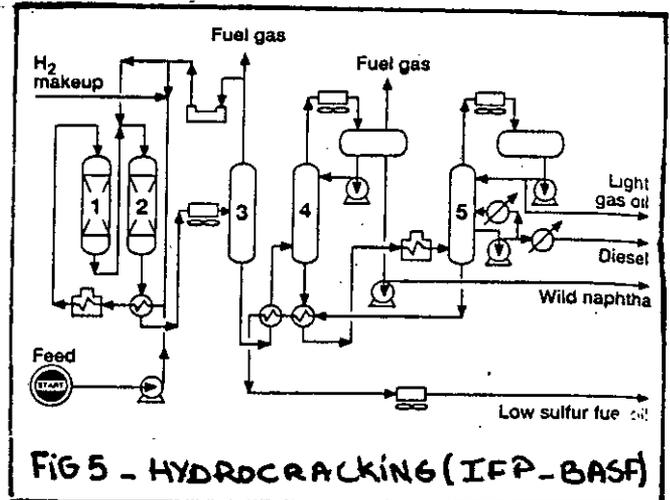


FIG 5 - HYDROCRACKING (IFP-BASF)

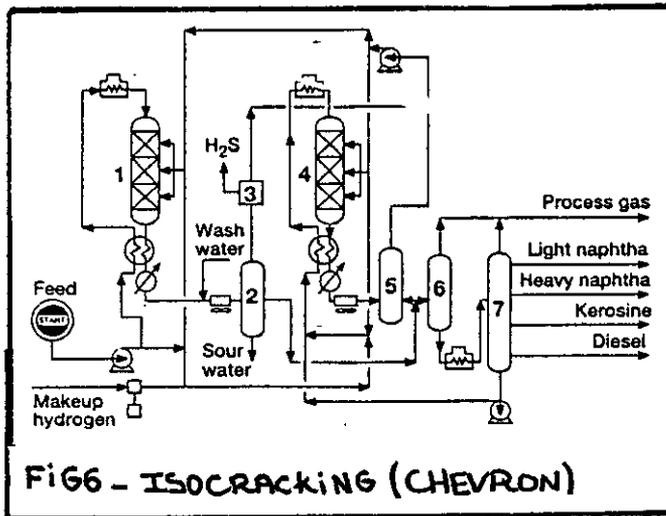


FIG 6 - ISOCRACKING (CHEVRON)

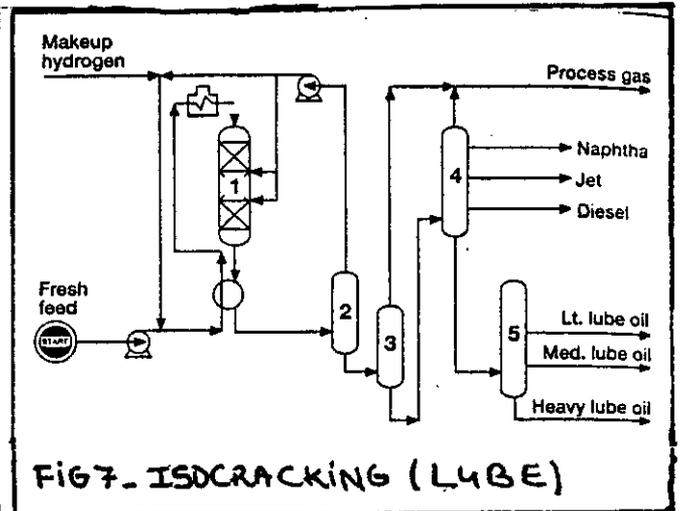


FIG 7 - ISOCRACKING (LUBE)

hydrogène en fonction du rendement en essence C5/C6 et de l'indice de la charge supposé connu.

Les différents pourcentage en produits pouvant être obtenus par bilan pondéral.

f) Les données économiques sont rassemblées dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Données économiques d'hydrocracking (1995)

	<u>LC - Fining</u>	<u>LC - Fining</u>	<u>REP & BASE</u>
Capacité (T/an)	4600 000	2050 000	1250 000
Investissement en limite de l'unité (\$)	42 \$/(t/an)	100 \$/(t/an)	19\$/(t/an)

Utilité par tonne :

Combustible (GJ)	0,5	0,6	9,5 kg
Electricité (kwh)	70	148	23
Vapeur (t)	0,15	0,4	0,05
Hydrogène (m3)	-	-	145
Eau (m3)	2,2	19	-
Catalyseur en \$	-	-	0,08

II - 2 - 4 : L'isocracking :

Le but de ce procédé est la conversion de naphta lourde et d'huile lourde, issues du F.C.C., pour produire des produits légers de hautes qualités ; tels que les gaz de pétrole liquifiés (C3, C4), des essences, des charges de reforming catalytique, des kerosènes des gazoil, et aussi des charges de steam cracking pour la fabrication d'éthylène.

a) Les réactions et conditions opératoires :

Ce sont essentiellement des réactions de cracking qui se font à température élevée et à basse pression (une atmosphère), les catalyseurs du tupe géolithes, sont normalement utilisés et régénérés au bout de deux ans.

Selon les charges les produits obtenus sont différents, c'est ainsi qu'avec une charge lourde pouvant aller de 25,8 °API à 21,6 °API les rendements sont surtout important en produits moyens (kérozène, gazoil) avec de bonnes propriétés (point de congélation bas pour le kérosène allant de - 65°F à -75°F et bon indice de cétane 58 pour le gazoil).

b) Principaux procédés d'isocracking

Le procédé chevron isocracking est utilisé pour convertir les naphtas, les gazoil atmosphérique et sous vide, ainsi que les huiles lourdes en produits plus légers de bonne qualité et de plus grand valeur : LPG, essence, charge pour reforming catalytique, carburateur, kerosène, diesel, huiles lubrifiantes, fuel oil peu sulfureux et charges pour FCC.

Les catalyseurs utilisés sont des zéolites (cristallins et amorphes) afin d'atteindre les mêmes objectives que les procédés de raffinage.

Généralement, la section de réaction est constituée de plusieurs réacteurs (1,4), des colonnes de séparation à haute pression (2,5), un épurateur de recyclage facultatif (3), une colonne de séparation à basse pression (6) et une colonne de fractionnement (7) pour fournir

une certaine flexibilité, (i - e) changer le rapport entre produits légers et lourds et obtenir le rendement catalytique maximale (voir fig. 6).

Le procédé lube isocracking est utilisé pour convertir les distillats brut ou les huiles deasphaltées en huiles lubrifiantes de haute qualité, avec des sous produits de grande valeur : naphtha, carbu-réacteurs, diesel et cires.

L'huile et l'hydrogène sont chargés dans le réacteur (1) où la production de lubrifiants, la désulfuration, la dénitrogénéation, la réduction des résidus et la démétallisation sont réalisées. L'effluent du réacteur est vaporisé instantanément dans des colonnes de séparation à haute et basse pression (2,3). Les produits légers sont distillés dans une colonne atmosphérique (4). Les huiles obtenus sont distillées dans une colonne sous vide (5), pour avoir les lubrifiants légers, moyens et lourds (voir fig. 7).

Les conditions opératoires utilisées sont des températures modérées, et des pressions permettant une période de cycle de régénération du catalyseur proche de 2 ans.

c) Performances de l'isocracking :

Le tableau 12 donne les rendements obtenus par les deux procédés d'isocracking pour différentes charges.

Tableau 12 : Rendements des produits d'isocracking :

Charge	Charges		Produits				
	Naphta	VGO	Sévérité moyenne	Léger	Moyen	Lourd	
Densité, °API	72,5	21,6	Rendts (% vol)	100	39,4	20,5	9,1
Sulfure % poids	0,005	2,5	densité, °API	21,4	33,9	33,0	32,5
Azote, ppm	0,1	900	haute sévérité				
Rdts % vol			Rendt (% vol)		32,7	9,0	
Propane	55	-	Densité, °API		34,8	340	
Isobutane	29	12,5					
n-butane	19	2,5					
Naphta légère	23	7,0					
Naphta lourde	-	7,0					
Kerozène	-	48,0					
Diesel	-	50,					

d) - Données économiques :

d) - Données économiques :

Le tableau 13 donne les données économiques pour les deux type de procédés d'isocracking.

Tableau 13 - Données économique : isocracking 1992

Chevron Isocracking	Sibur-Kogalyma
Capacité 1500000 t/an	Capacité 250 000 t/an
<u>Investissement aux limites de l'unité</u> : 84x10 ⁶ \$	<u>Investissement aux limites de l'unité</u> : 20,5x10 ⁶ \$
<u>Utilités par tonne de charge</u> :	<u>Utilités par tonne de charge</u> :
Combustible (m3) - 0,033	Combustible (10 ⁹ J) 0,92
Electricité (Kwh) 58	Electricité (Kwh) 25
Vapeur, net (t) 0,20	Vapeur, net (T) 0,042
Eau (m3) 11	Eau (m3) 5

II - 2.5. L'Alkylation de composés aromatiques :

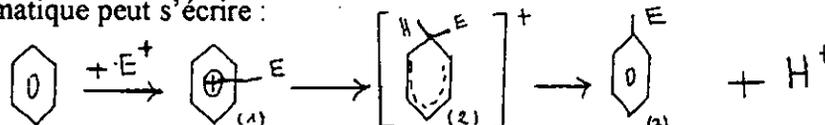
L'alkylation des composés aromatiques est une réaction largement utilisée par l'industrie chimique qui consomme de l'ordre de 70% du benzène pétrochimique l'alkylation du benzène par un agent alcoylant en présence d'un catalyseur conduit principalement à la synthèse d'éthylbenzène de cumène et d'alkyl-benzène linéaires.

L'éthylbenzène est le plus important produit d'alkylation destiné à la fabrication du styrène. Le cumène assure 90 % de la production du phénol.

Les alkylbenzènes linéaires ou alkylats détergents sont utilisés pour la fabrication de détergents biodégradables après sulfonation.

a) Les réactions :

L'alkylation (ou alcoylation) est une réaction de substitution électrophile, dont le principe schématique peut s'écrire :



Le réactif électrophile, E⁺, attiré par le noyau benzénique, forme un complexe (1), puis un ion (2) très instable

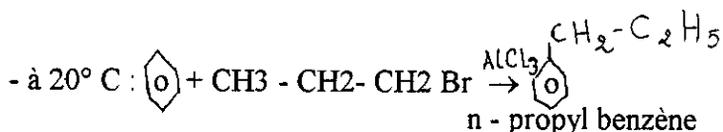
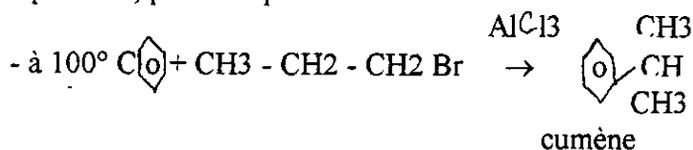
Ce dernier libère un proton en formant le produit substitué (3). L'alkylation est une réaction de Friedel et Crafts, dont le principe général est de faire réagir un dérivé halogéné X R sur un composé aromatique Ar H en présence d'un catalyseur acide de Lewis :



Le catalyseur provoque la formation d'un carbocation R⁺ qui attaque le composé aromatique comme décrit ci-dessus.

Il se produit en même temps que l'alkylation, des réactions complémentaires, principalement de réarrangement et de polyalkylation avec isomérisation, donnant naissance à des produits.

Le réarrangement est favorisé par un temps de séjour prolongé et pour une élévation de la température, par exemple :



La polyalkylation et isomérisation est favorisée par la première introduction d'un radical alkyl, elle active le noyau aromatique et le rend plus soluble dans la phase catalytique. Il peut donc réagir et donner un produit polyalkylé.

b) Mise en oeuvre industrielle :

1° Les charges industrielles :

Les industriels sont les suivants :

- * Les composés aromatiques : il s'agit presque exclusivement de benzène
- * Les agents d'alkylation : de façon générale, toute source de carbocation peut être un agent d'alkylation :

- Les dérivés halogénés - dérivés du fluor, chlore, brome et de l'iode ;
- Les alcools - ils sont plus réactifs que les halogénures, surtout en présence d'acides forts ;

- Les oléfines - elles sont les meilleurs agents alcoylants

La réaction d'alkylation avec les oléfines revient à une addition sur la double liaison ;

- autres agents tertiaires, éthers, mercaptans

* Les catalyseurs c'est un élément indispensable, généralement on utilise des acides de Lewis ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) des acides protoniques forts (HF , H_2SO_4 , H_3PO_4) ou aussi des zéolites (silice-alumine, silice - magnésium).

Une quantité excessive d'eau désactive le catalyseur.

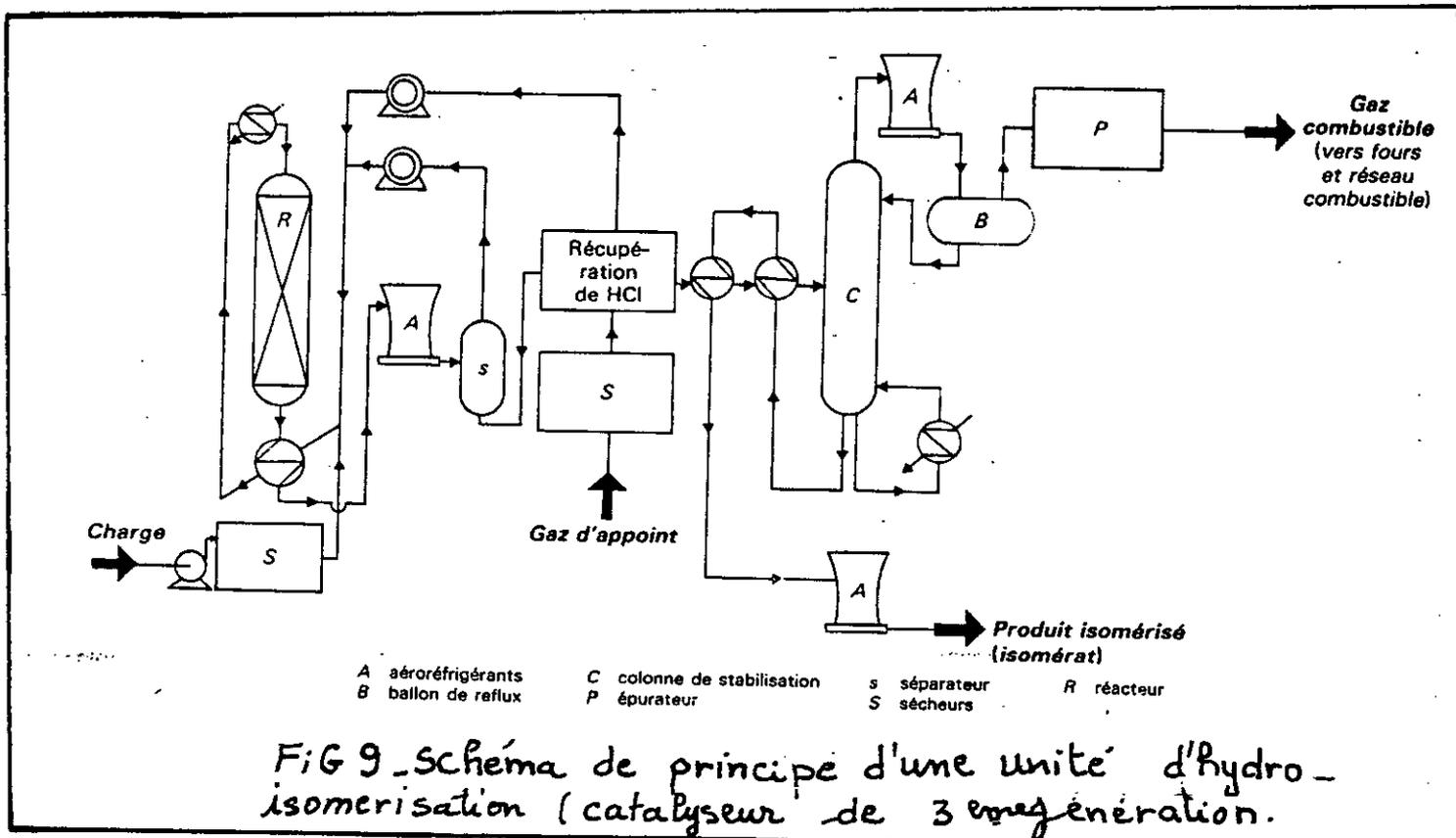
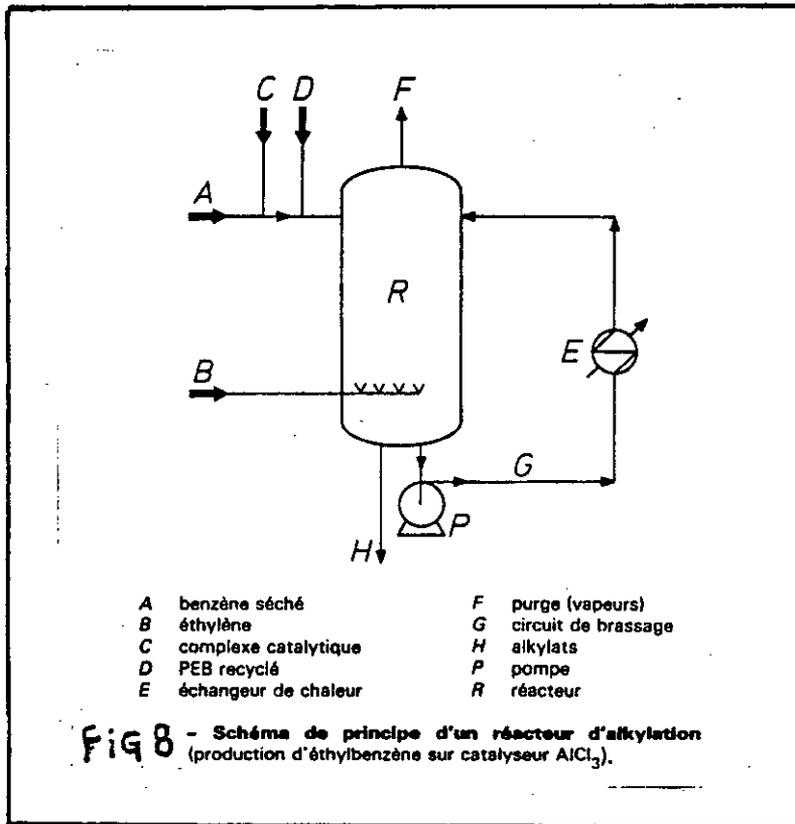
Nous nous intéresserons dans ce qui suit à l'alkylation du benzène produisant de l'éthylbenzène.

2° Les installations industrielles :

Le benzène séché est introduit avec le complexe catalytique et les polyéthylbenzènes recyclés, à contre-courant de l'éthylène, dans le réacteur R (fig - 8). Le volume réactionnel est brassé par la pompe de façon à homogénéiser le milieu et à en permettre le refroidissement dans l'échangeur E.

Le réacteur peut être décomposé en deux appareils distincts : l'alkylateur et le transalkylateur. Le réacteur peut fonctionner à ébullition avec évacuation de l'énergie thermique par condensation des vapeurs.

Lorsque la zone réactionnelle fonctionne à la pression atmosphérique, AlCl_3 peut être introduit directement dans le réacteur. Le complexe catalytique se forme in situ.



3°) Conditions opératoires :

La température, le temps de séjour, le taux de complexe et sa teneur en HCl, le rapport éthyle/phényle sont les paramètres principaux de la réaction.

Ils ne sont pas indépendants et leur valeur relative est à optimiser en fonction des performances recherchées. Les influences de chaque paramètre sont indiquées ci-après.

La température joue sur la cinétique de la réaction d'alkylation, mais favorise également la formation de produits lourds.

Pour une température donnée, la vitesse de la réaction augmente avec le taux de complexe catalytique et la quantité de promoteur (HCl) en présence. Une augmentation du temps de séjour favorise la formation de produits lourds.

Actuellement, les procédés évoluent vers une température élevée (160 à 180°C), permettant de récupérer de l'énergie tout en améliorant les performances.

Le rapport éthyle/phényle influe sur le taux de conversion du benzène, mais aussi sur la formation des polyéthylbenzène. Ce paramètre est défini comme le nombre total de tous les radicaux C₂H₅ plus l'éthylène présent, divisé par le nombre total des noyaux aromatiques. C'est un rapport molaire ; sa valeur est habituellement comprise entre 0,4 et 0,6.

c) Les principaux procédés :

Le procédé d'alkylation licencié par Cdf chimie - technip et Monsanto-Lummus qui fabrique de l'éthylbenzène utilise le catalyseur AlCl₃.

Le benzène séché dans une colonne de distillation azéotropique est mis en contact, dans un réacteur, avec l'éthylène, en présence du complexe catalytique composé d'AlCl₃, d'HCl et d'hydrocarbures, qui constitue une phase séparée à 1 température ambiante. En sortie de zone réactionnelle, le complexe est décomposé ; les alkylats sont neutralisés puis séparés dans un train de distillation. Le benzène et les polyéthylbenzènes sont recyclés dans le réacteur. Les composés plus lourds que les PEB recyclés constituent les goudrons valorisables comme agents fluidifiants ou combustibles.

Le procédé Alkar de U.O.P. utilise le catalyseur BF₃, pour la fabrication d'éthylbenzène sur support de solide de γ alumine. Il est très sensible aux impuretés (notamment l'eau). La réaction a lieu entre 170 et 300°C sous une pression suffisante pour maintenir les hydrocarbures en phase liquide. Un appoint de BF₃ est injecté en continu pour compenser les pertes. Un réacteur de transalkylation est nécessaire. Ce procédé, actuellement en déclin, présente l'avantage de réduire les problèmes de corrosion et de pollution.

Le procédé développé récemment par Mobil Badger utilise le catalyseur de zéolites. La réaction a lieu en phase vapeur dans un réacteur multilits dont le catalyseur doit être régénéré périodiquement (1/15 jours). L'éthylène et le benzène sont mélangés avec les PEB recyclés et surchauffés avant l'entrée dans le réacteur. La température maximale de réaction est de 425°C avec une pression de 15 à 31 bar. Les performances globales de ce procédé sont semblables à celles des procédés modernes utilisant AlCl₃. L'avantage immédiat est de résoudre le problème de la pollution. Par contre, l'éthylbenzène produit contient des xylènes devant être pris en compte lors de la production du styrène.

Le procédé U.O.P Pacol - dérgent alkylation utilise le catalyseur HF pour la production d'alkylats linéaires détergents. Il est en fait couplé à une déshydrogénation préliminaire de n - paraffines (coupes C10 à C13 ou C11 - C14), produisant une coupe d'oléfines linéaires en mélange avec les n - paraffines n'ayant pas réagi.

La zone réactionnelle consiste en deux unités de réaction décantation en série. La coupe oléfinique est mélangée avec le benzène et le catalyseur HF avant le premier réacteur.

Les réacteurs sont dimensionnés de façon à maintenir l'émulsion acide - hydrocarbures. La zone réactionnelle fonctionne à pression atmosphérique entre 40 et 70°C. Le rendement est de 95 %.

Le catalyseur H₃ PO₄ supporté sur kieselguhr, est utilisé pour la production du cumène, selon la réaction d'alkylation par le propylène.

Ce procédé a été développé par U.O.P. le benzène et le propylène circulent dans un réacteur à travers plusieurs lits catalytiques. Des réactions parasites d'alkylation entre impuretés et de polyalkylation sont possible, de même que la polymérisation du propylène.

La réaction a lieu en phase tapeur entre 200 et 250°C sous 26 à 43 bar.

d) Données économiques :

Les prix de ces unités ont évolués, c'est ainsi que pour une unité d'alkylation de benzène d'une capacité de 750 000 T/an l'investissement aux limites de l'unité était en 1992 de 7,35 10⁶ \$.

II - 2 - 6 L'isomérisation :

L'isomérisation des paraffines normales (ou lineaires) à quatre, cinq et six atomes de carbone en paraffines ramifiées (isoparaffines), est utilisée pour l'obtention de produits de base à haut indice d'octane (NO) destinés à la formation des carburants, à partir des essences légères ou après alkylation aliphatique dans le cas du n butane, n-pentane et n-hexane.

a) Les réactions :

L'isomérisation est une réaction équilibré et faiblement exothermique (4 à 20 kJ/mol). La formation de structures ramifiées étant favorisée à base température on essaie industriellement d'opérer à température aussi faible que possible. Mais quelle que soit la température, on obtient toujours à la sortie du réacteur un mélange de paraffines normales et d'isoparaffines.

b) Cinétique et activation catalytique :

Les données cinétiques ne sont pas indépendantes du système catalytique utilisé, néanmoins, il est généralement admis que la réaction est d'ordre un par rapport à l'hydrocarbure.

L'activation catalytique est effectuée par le biais des catalyseurs acides qui permettent la formation de carbocations, reconnu comme espèces actives intermédiaires. Depuis l'utilisation, en phase liquide ou sur support, des catalyseurs monofonctionnels de Friedel et Crafts pour l'isomérisation du n - butane, on distingue trois générations de catalyseurs.

Les catalyseurs de la deuxième et la troisième génération, ou catalyseurs bifonctionnels d'hydroisomérisation, ont à la fois une activité acide apportée par un support de grand surface spécifique (200 à 300 m²/g) et une fonction hydrogénante deshydrogénante apportée par un métal (platine) et fonctionnent sous pression d'hydrogène. Le support peut être une alumine, alumino-silicates amorphes, zéolites et des aluminés chlorées pour les catalyseurs de troisième génération.

Les catalyseurs les plus actifs sont préparés à partir d'un catalyseur conventionnel de réforming catalytique. La stabilité et l'activité de ces catalyseurs superacides sont maintenues

par utilisation d'hydrogène sous pression et injection en continu avec la charge d'acide chlorhydrique.

Du point de vue mécanisme de la réaction, il s'agit d'une réaction de réarrangement intramoléculaire par carbocation. La génèse du carbocation permet de différencier deux mécanismes : l'un monofonctionnel avec les catalyseurs de Friedel et Crafts et les catalyseurs de 3^{ème} génération, et l'autre bifonctionnel avec les catalyseurs de 2^{ème} génération.

c) Conditions opératoires :

Les conditions opératoires utilisées sont conformes aux données de la thermodynamique et de la cinétique.

- Pression total : 20 à 80 bar
- Vitesse spatiale volumique : 1 à 3 m³/h de charge par m³ de catalyseur
- Rapport molaire H₂ / charge : 1 à 3
- Température de l'ordre à 250° C pour le procédé Hysomer et 120 à 180° C pour les autres procédés (200 à 230° c dans le cas du N - butane).

Dans ces conditions, selon que le procédé opère à 250 ou 150°C, l'approche à l'équilibre, pour le n - pentane par exemple, est de 97 à 99 %, et le rendement en isomères C₅ - C₆ varie de 95 à 98 % en masse par rapport à l'essence légère traitée.

Les catalyseurs d'hydro-isomérisation sont sensibles à divers poisons susceptibles de neutraliser leur acidité (ammoniac, hydrocarbures aromatiques, ainsi que l'eau) ou d'inhiber la fonction métallique (sulfure d'hydrogène).

Ainsi, il est courant d'exiger des charges contenant moins de 0,5 p.p.m de soufre et d'azote organique et moins de 1 p.p.m d'eau. Il est également souhaitable de limiter à 1 à 2 % (en masse) la teneur en hydrocarbures supérieures à C₆, afin de minimiser les réactions de dégradation qui entraînent une perte de rendement, une consommation inutile d'hydrogène et un vieillesse accéléré du catalyseur.

d) Les principaux procédés :

Quatre procédés d'hydroisomérisation sont commercialisés dans le monde par les sociétés Shell, universal oil products (UOP), British Petroleum (BP) et l'institut français du pétrole (IFP).

Le procédé Hysomer de Shell opère avec un catalyseur de deuxième génération (platine), alors que les trois autres procédés fonctionnent sur catalyseurs de troisième génération et sont les seuls, à réaliser l'isomérisation du n - butane, moins réactif que ses homologues supérieurs.

La figure 9 présente le schéma de principe d'une unité d'hydroisomérisation à basse température.

Le tableau 13 illustre un exemple d'isomérisation d'essence légère : le nombre d'octane recherché est passé de 69 à 83. Il est possible d'obtenir un N.O.R. plus élevé en opérant avec un recyclage des n - paraffines non transformées.

Pour isoler les composés à recycler, les deux techniques suivantes sont possibles.

Super fractionnement : cette distillation, effectuée avec un grand nombre de plateaux (80 à 100) et un taux de reflux important, permet le recyclage des molécules linéaires et peu ramifiées, mais exige des investissements élevés et surtout consomme beaucoup plus d'énergie.

Séparation sur tamis moléculaire : certains silico-aluminates cristallisés (tamis moléculaires type 5A) ont des diamètres de pores tels qu'il leur est possible d'absorber sélectivement les n - paraffines.

Tableau 13- Isomérisation à basse température d'une essence légère.

Propriétés physico-chimiques	Charge	Isomérat
Densité à 15°C (1)	0,652	0,646
N.O.R. (nombre d'octane recherche) (2) ...	69	83
<i>Répartition des différents constituants avant et après isomérisation (pour-cent en masse)</i>		
Constituants	Charge	Isomérat
Légers C ₅ - (3)	0,4	1,8
<i>i</i> -C ₅ (isopentane).....	21,6	34,9
<i>n</i> -C ₅ (pentane normal)	26,5	14,0
Cyclopentane	1,4	1,3
Diméthyl-2,2 butane	0,9	13,4
Diméthyl-2,3 butane.....	2,2	4,6
Méthyl-2 pentane.....	13,1	13,8
Méthyl-3 pentane.....	10,2	7,8
<i>n</i> -C ₆ (hexane normal).....	18,6	5,1
Autres paraffines en C ₆	5,1	3,2

(1) Par rapport à l'eau à 4°C.

(2) **Nombre d'octane (ou indice d'octane)**: c'est la caractéristique essentielle des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé; elle détermine les qualités de combustion du carburant et ses conditions optimales d'utilisation.

Elle est mesurée dans un moteur de référence proposé dès 1930 par la Cooperative Fuel Research aux États-Unis et connu sous le nom de moteur *CFR*. « Un carburant a un nombre d'octane égal à *x* si, dans le moteur *CFR*, il se comporte comme un mélange de *x* parties en volume d'*isooctane* et (100-*x*) de *n*-heptane » [l. b. 1].

Selon que la vitesse de rotation du moteur est de 600 tr/min ou de 900 tr/min, on distingue le nombre d'octane recherche N.O.R. (méthode *F₁*) et le nombre d'octane moteur N.O.M. (méthode *F₂*).

(3) Hydrocarbures saturés à moins de cinq carbonés.

e) Données économiques :

Le tableau 14 résume quelques données économiques sur ce procédé

Tableau 14- Données économique : isomérisation - 1992 -

Capacité (t/an)	200 000
- Investissement au limites d'unité (MF)	45
* <u>Utilités par tonne de charge</u> :	
- Electricité (KWH)	22
- Combustible (Kg)	18
- Eau de refroidissement (m3)	13 + 0,08 Kg Ccl ₄ + 0,09 Kg NaOH

II - 2 - 7 L'hydrotraitement :

L'hydrotraiting désigne différentes opérations dont le but est d'utiliser l'hydrogénation en vue d'éliminer les composés sulfurés, azotés ou oxygénés à partir de divers effluents de la raffinerie, ou bien en vue de saturer les composés oléfiniques.

a) Les fractions :

Les principales réaction d'hydrotraitement sont des réactions d'hydrogénation ($\Delta H < 0$) sélective, en présence d'un excès d'hydrogène et d'un catalyseur à température et pression élevées. L'élimination des contaminants est réalisée par rupture de la chaîne molculaire ou du cycle au point de jonction entre l'atome de carbone et le soufre, l'azote ou l'oxygène.

Cette rupture est accomplie par l'introduction d'hydrogène en produisant H₂S, NH₃ et de l'eau respectivement.

Il se produit les réactions de saturation des diènes ainsi que la saturation des oléfines, réactions exothermique nécessitant une quantité supérieur d'hydrogène.

La désulfuration est la plus grande application de l'hydrotraitement. Le soufre est éliminer par la formation de SO₂.

b) Catalyseurs et conditions opératoires :

Les catalyseurs utilisés sont du tupe oxide de métal (cobalt - moly b den), on opère à température comprise entre 260 - 430° C et sous une pression entre 4-100 atm selon les produits et les compositions désirés.

c) Les principaux procédés :

L'hydrotraitement regroupe un grand nombre de procédés d'hydrogénation ainsi que des procédés de traitement à l'hydrogène visant des buts multiples et différents. Le tableau 15 résume les principales utilisations de l'hydrogénation en raffinage.

Tableau 15 - Utilisation de l'hydrogénation en raffinage.

Nature de la coupe	Provenance	Composés à hydrogéner	Type d'hydrogénation	But recherché	Utilisation finale
Oléfines légères en C ₃ ou C ₄	Vapocraquage Cokéfaction Viscoréduction Craquage catalytique	Alcènes + traces d'alcadiènes et d'alcynes	partielle ou totale	Améliorer la combustion	Gaz combustible
		Traces d'alcadiènes et d'alcynes	sélective	Permettre l'utilisation dans la polymérisation	Carburant pour automobile
Essences	Cokéfaction Viscoréduction	Alcadiènes et alcènes	totale	Permettre l'utilisation dans le reformage	Carburant pour automobile
	Vapocraquage	Alcadiènes, alcénylaromatiques, indéniques	sélective	Diminuer la formation de gomme Améliorer la stabilité à l'air	Carburant pour automobile
Essences spéciales White spirit	Distillation directe du pétrole	Aromatiques	partielle ou totale	Diminuer la toxicité du produit final	Solvants divers
Kérosène	Distillation directe du pétrole	Aromatiques	partielle ou totale	Améliorer la combustion	Carburacteur ⁽¹⁾
Gazole	Distillation directe du pétrole	Aromatiques	partielle ou totale	Améliorer la combustion	Carburant diesel
Paraffines	Distillation et séparation du pétrole	Aromatiques	totale	Diminuer la toxicité du produit final	Paraffines alimentaires et médicinales

(1) Carburacteur : carburant pour moteur à réaction ou turbine à gaz d'aviation.

Nous citerons ici le procédé le plus utilisé puis deux procédés des plus récents successivement. Le procédé EXXON Hydrotreating technology est utilisé pour traiter des charges issues soit de la distillation du brut, soit des procédés de craquage, dans un large domaine de densité.

Il a pour but l'élimination du soufre, azote, métaux, la raturation des oléfines, diolefines et aromatiques, tout en valorisant les charges. Ce procédé regroupe les utilisations suivantes :

- Hydrotraitement des naphthas et distillats sous le nom d'hydrofining ;
- Hydrotraitement des gazoils sous le nom de GO - fining.
- Hydrotraitement des résidus sous vide et atmosphérique sous le nom de Resid fining.

Le schéma de l'installation globale est présenté sur la fig - 10. La charge contenant des contaminants solide est d'abord filtrée en (1) puis. Ensuite envoyée au réacteur où l'augmentation de la température est contrôlée par un échangeur de chaleur. L'hydrogène est recylé en (4). Ce procédé donne un diesel de bonne qualité (soufre < 0,05 % en masse).

Le procédé Hyvahl est utilisé pour traiter les résidus (sous vide et atmosphérique) ayant une teneur en métal élevée, pour obtenir un fuel et des distillats moyens de bonne qualité.

C'est un procédé utilisant un lit fixe de catalyseur bifonctionnel. L'installation comprend un échangeur de chaleur (1), un four (2), un réacteur démétaillisation / conversion (3), hydrotraiteur (4), des colonnes de séparation à haute pression (5,6) une colonne topping (7), colonne de distillation sous vide (8), un épurateur d'amines (9), un compresseur de recyclage (10), un compresseur d'hydrogène (11) et une colonne de conversion thermique (12). Le rendement de ce procédé est compris entre 80 % et 95 %. Fig - 11.

Le procédé synsat est utilisé pour traiter une charge de diesel à basse pression en produisant une bonne qualité de diesel (teneur en aromatiques bas, teneur en soufre basse). Les sous-produits peuvent être le fuel gaz et la naphta.

La charge liquide fraîche, l'hydrogène et les gaz de recyclage sont chauffés-est envoyés en haut du réacteur où sont disposés des lits séparés de catalyseur. L'effluent en haut de réacteur est soutiré, refroidit puis vaporise pour séparer les vapeurs et les liquides qui seront renvoyés au réacteur (recyclés). Le contact entre le liquide de recyclage et l'hydrogène frais est utilisé pour atteindre la température optimale et la pression partielle d'hydrogène optimale nécessaire pour la desulfurisation et / ou la saturation des aromatiques efficace. Fig - 12 .

d) Données économiques :

Tableau 16 : Données économique Hydrotraiting - 1992 -

	Hüls Hydrotrea ting	Hyvahl (IDP)	Synsat (ABB Lummus)
Capacité (t)	625 000	1 000 000	1 000 000
Investissement aux limites de l'unité 10 ⁶ \$	1,3	88	24 - 32
Utilité par tonne de charge :			
- Combustible (Kg)	---	11,5	---
- Electricité (kwh)	---	70	---
- Vapeur (Kg)	---	280	---
- Eau de refroidissement (m3)	---	9	---
- Catalyseurs (\$)	---	2 - 4	---

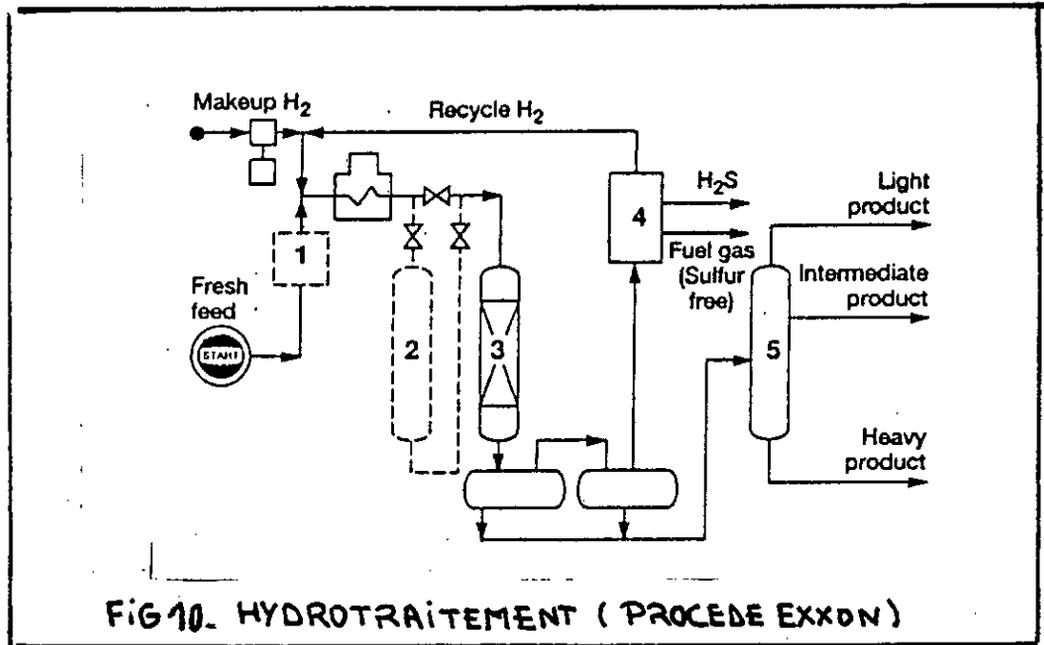


FIG 10. HYDROTRAITEMENT (PROCÉDE EXXON)

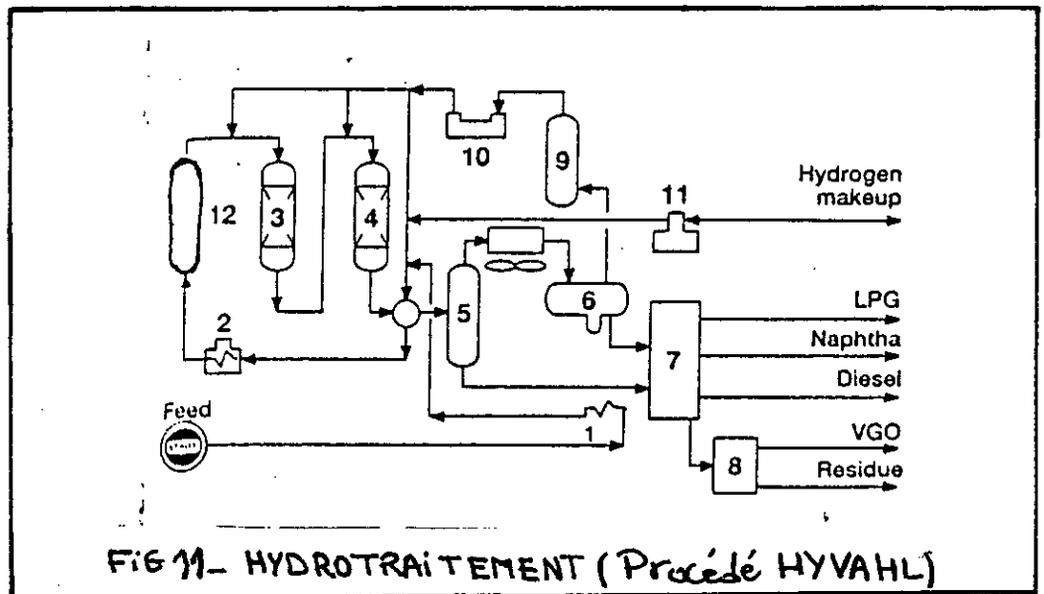


FIG 11. HYDROTRAITEMENT (Procédé HYVAHL)

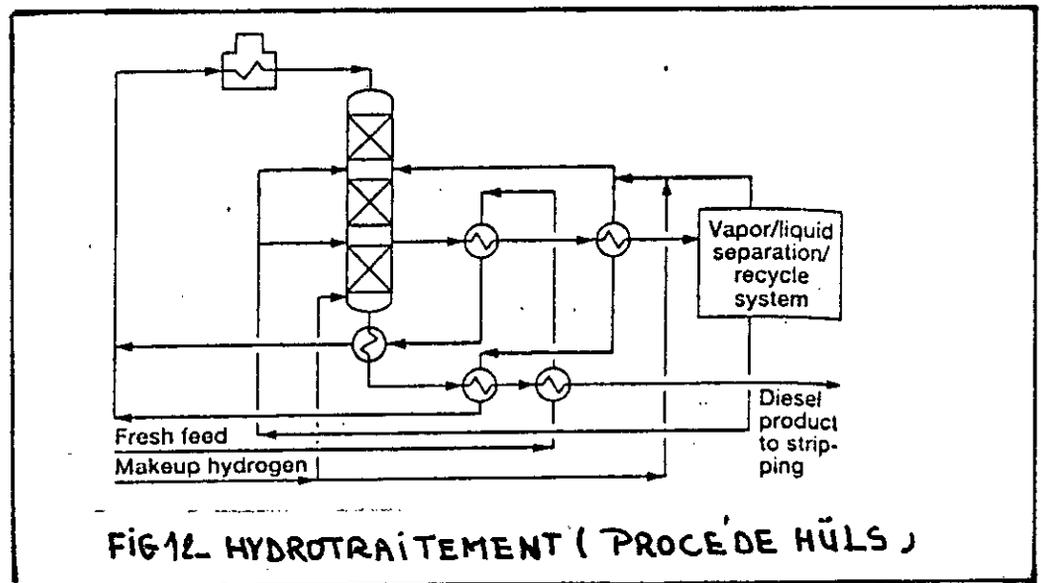


FIG 12. HYDROTRAITEMENT (PROCÉDE HÜLS)

En comparant ces trois procédés, nous constatons que le procédé « hùls » exige le moins d'investissement par rapport aux deux autres, car il utilise un seul réacteur à lit fixe qui représente la totalité de l'installation d'hydrotraitement. Le procédé Hyvahl semble être le plus cher, mais cela est en rapport avec les éléments de l'installation qui sont ici au nombre de 12, ce qui permet l'obtention de produits hautement valorisables.

II - 2 - 8 - Polymérisation :

En raffinerie le terme de polymérisation désigne l'autocombinaison de 2 (ou plus) molécules oléfiniques donnant une oléfine de poids moléculaire supérieur.

En industrie chimique, la polymérisation est une opération très importante pour la synthèse de macromolécules ayant diverses propriétés et applications.

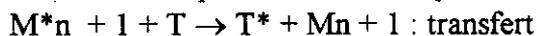
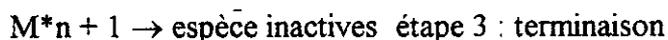
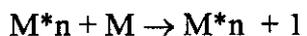
a) Les réactions :

Les réactions de formation de macromolécules (polyme) à partir de monomères ou d'oligomères peuvent être soit des réactions de polymérisation en chaîne (polyaddition), soit des réactions de poly-condensation.

La polymérisation en chaîne permet la formation de chaîne macromoléculaires par addition successive de molécules monomère portant à son extrémité une espèce active, notée (*) dans les étapes de la polyaddition suivantes :



----- étape 2 : propagation



T est appelé agent de transfert. Le centre actif peut être un radical libre (polymérisation radicalaire), un carbocation (polymérisation cationique), un carbanion (polymérisation anionique). La polycondensation est une opération de synthèse au cours de laquelle l'addition de chaque nouveau motif est accompagnée d'une élimination d'une petite molécule, en produisant une macromolécule. La petite molécule est généralement de l'eau. Ce type de réaction n'est pas une polymérisation en chaîne.

Ces étapes sont essentiellement indépendantes et les réactifs doivent être di ou polyfonctionnels. Le temps de réaction, pour obtenir une grande conversion, est plus grand que celui requis pour la polyaddition.

b) Les principaux procédés :

Les réactions de polycondensation sont généralement exothermiques. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler la chaleur de réaction. Ceci peut être réalisé par l'emploi d'un solvant approprié en solution de polymérisation ou en limitant la conversion en produit, ou enfin par l'utilisation d'un système de refroidissement.

La deuxième caractéristique de cette réaction, qu'il faut contrôler est la viscosité. L'augmentation de la viscosité est limitée par l'effet de la chaleur, en utilisant un solvant pour limiter le taux de conversion. Les principaux procédés utilisés en polymérisation sont en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Tableau - 17

Tableau 17. – Comparaison des diverses méthodes de polymérisation et de polycondensation.

	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	Polymère contenant un minimum d'impuretés.	Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. Difficulté de contrôle du degré de polymérisation et large distribution des masses molaires moyennes pour les taux de conversion élevés.
Polymérisation en solution	Contrôle aisé de l'énergie thermique dégagée.	Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. Équipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. Réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	Contrôle aisé de l'énergie thermique dégagée. Séparation aisée du polymère. Bonne pureté du polymère.	Contrôle critique de l'agitation. Réaction relativement lente.
Polymérisation en émulsion	Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé, avec une distribution étroite des masses molaires. Contrôle aisé du dégagement thermique.	Contamination du polymère par l'émulsifiant ou l'agent de coagulation qui entraîne une coloration variable du polymère. Contrôle critique de l'agitation.
Polymérisation en lit fluidisé	Excellents transferts de chaleur et de matière.	Contrôle critique de la stabilité du lit fluidisé.
Polycondensation en masse	Procédé le plus adapté aux utilisations industrielles. Pas de recyclage de solvant.	Milieu très visqueux ; température souvent élevée. Réactions secondaires.
Polycondensation en solution et polycondensation interfaciale	Sont les seules possibles pour la synthèse de polymères à température de fusion très élevée ou à monomères très particuliers (aramides, polycarbonates).	Ces techniques obligent à une élimination de solvant ou d'agent dispersant et à des recyclages.

La polymérisation en masse se fait en l'absence de tout agent dispersant du monomère et, en principe, ne met en jeu que celui-ci et l'amorceur. Elle est dite homogène ou hétérogène selon que le polymère est soluble (cas du styrène) ou non (cas du chlore de vinyle) dans le monomère. Puisque il n'y a aucun agent dispersant (solvant) pour absorber la chaleur dégagée par la réaction, il faut utiliser une agitation vigoureuse et un taux de conversion bas.

Ce procédé est utilisé pour la polymérisation de l'éthylène, du propylène, de l'acrylonitrile et du chlore de vinyle. La polymérisation en solution consiste en une réaction de polymérisation du monomère dissout dans un solvant organique approprié. Le contrôle de la température et de la viscosité est plus facile que pour la polymérisation en masse, spécialement si le polymère est soluble dans l'agent dispersant.

Les catalyseurs utilisés sont du type organo-métalliques, alkyllithium tralkylaluminium ou un mélange d'un catalyseur de type organo-métallique avec un sel de métal de transition.

Ce procédé est utilisé essentiellement pour la production d'élastomères stéréospécifiques « cis - polybutadiène » bien qu'étant le plus étudiée au laboratoire, ce procédé est relativement peu utilisé dans l'industrie, par suite des difficultés d'élimination du solvant et du coût de son recyclage. On peut citer le procédé Dow Chemical de polymérisation en solution du styrène, dans lequel on ajoute 5 à 15 % d'éthylbenzène afin de faciliter les échanges thermiques et diminuer la viscosité du milieu.

La polymérisation en suspension consiste à disperser le monomère dans l'eau sous forme de gouttelettes de 0,1 à 0,5 mm ; la phase aqueuse est en général additionnée d'un agent stabilisateur (polymère hydrosoluble, polyphosphate) qui empêche la coalescence des microbilles de polymère ; l'amorceur utilisé doit être soluble dans le monomère et non dans l'eau. On peut considérer qu'une polymérisation en suspension est formée d'une multitude de polymérisations en masse, la dispersion dans l'eau éliminant les problèmes liés à la viscosité et à l'évacuation de la chaleur de réaction. Ce procédé est appliqué au styrène ainsi qu'au chlorure de vinyle et à l'acétate de vinyle.

La polymérisation en émulsion permet d'obtenir des polymères de masse molaire élevée avec une grande vitesse de polymérisation. Le monomère doit être insoluble (ou très peu soluble) dans l'eau ; l'amorceur doit être soluble dans l'eau.

Un émulsifiant (ou tension-actif) est dissout dans l'eau à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (cmc) ; le monomère est dispersé sous forme de gouttelettes (0,1 à 1 mm) ; par diffusion dans l'eau, il forme des micelles protégées par les molécules d'émulsifiant ; la quasi totalité des polymérisations se fait dans les micelles qui grossissent au dépend des gouttelettes.

Ce produit est utilisé pour la production du SBR (Styrène - Butadiène - Rubber), d'ABS (acrylonitrile - butadiène - styrène), des polyactales et polychlorure de vinyle.

- A -

Les produits intermédiaires de 1ère génération

I - LES GAZ DE SYNTHÈSE

I - 1 : L'hydrogène

I - 2 : L'ammoniac

I - 3 : Le méthanol

II - LE STEAM CRACKING

II - 7 : L'éthylène

II - 8 : Le propylène

III - LES BUTENES ET LE BUTADIENE

IV - L'ISOPRENE

V - LES BTX

VI - LE STYRENE

I - Les gaz de synthèse :

I - 1 Hydrogène :

I - 1 - 1 Importance industrielle et usages de l'hydrogène:

L'importance croissante de l'hydrogène résulte dans sa grande utilisation dans les différents domaines tel que : le raffinage de pétrole, l'industrie chimique et dans des utilisations thermiques spéciales.

a) Industrie chimique : pour la synthèse de l'ammoniac, la synthèse du méthanol et synthèse Oxo pour la production des alcools.

b) Raffinage du pétrole : en particulier l'hydrodesulfuration, hydrogénation des hydrocarbures insaturés, ainsi que l'hydrocraquage des distillats.

c) L'utilisation thermiques spéciales : tels que l'industrie alimentaire, la pétrochimie et la chimie fine, l'industrie de verre, en métallurgie et en électronique.

I - 1 - 2 Sources d'hydrogène

L'hydrogène peut provenir :

- De la décomposition des hydrocarbures du gaz naturel, pétrole ou charbon soit par oxygénation partielle, soit par traitement à la vapeur.

- De l'électrolyse de l'eau

- Le traitement de certains mélanges gazeux sous produits de la fabrication du coke, de celles des oléfines par vapocraquage et surtout de la production des essences par reformage catalytique.

a) Reformage à la vapeur :

La charge utilisée est le gaz naturel ; une fois désulfurée est portée à haute température 800°C avec la vapeur d'eau et un catalyseur à base de nickel. Le mélange gazeux obtenu renferme 70 % d'hydrogène.

b) Oxygénation partielle des coupes pétrolières :

Concerne les hydrocarbures lours (fuel, résidus pétroliers) on brûle l'hydrocarbure dans un mélange avec l'oxygène et la vapeur d'eau dans des conditions d'une combustion réductrice. Le mélange obtenu contient de l'hydrogène purifié.

c) Electrolyse de l'eau :

Elle présente une faible part de la production mondiale (environ 1 %). Son coût est lié au prix de l'énergie électrique dont elle est grande consommatrice 4.7 kwh/m³ H₂.

L'hydrogène produit par électrolyse a une pureté élevé qui le destine, en particulier aux industries alimentaires.

d) Procédés pétrochimiques et chimiques avec sous production d'hydrogène :

- Reformage catalytique : selon la charge de départ, on produit 10 à 20 kg d'hydrogène par tonne de charge.
- Craquage catalytique de distillats sous vide : ce procédé ne renferme que 20% d'hydrogène (environ)
- Vapocraquage du naphta : fournit un gaz renfermant près de 90% d'hydrogène.
- Cokéfaction du charbon : le gaz de four de coke est relativement riche en hydrogène (60% en volume), constitue une source négligeable d'hydrogène.

I - 1 - 3 Les procédés de purification

Il s'agit en pratique de techniques de séparation physiques ou physico-chimique qui visent à retirer les impuretés, indésirables dans l'application à laquelle on le destine ; on peut aussi augmenté la pureté en hydrogène.

La purification met en oeuvre des techniques de séparations physique et physico-chimiques que l'on peut classer en quatre groupes.

a) Absorption :

Concerne la séparation des composés oxygénés et soufrés des gaz résultant de reformage à la vapeur ou de l'oxydation partielle des hydrocarbures.

b) Adsorption :

La faible volatilité de l'hydrogène, et son caractère peu polaire et peu favorable, font qu'il est pratiquement inadsorbable sur des adsorbants solides, (gels de silice), donc aisément purifiable par une telle voie.

c) Perméation :

On peut purifier l'hydrogène par perméation gazeuse au travers d'une membrane de palladium, allié à l'argent ou non. Le principe repose sur la particularité de l'hydrogène moléculaire de se dissocier en hydrogène atomique vers 300 à 400°C au contact d'une surface de Palladium, puis de diffuser au travers cette paroi et de se recombinaison en H₂ à la sortie.

Il est facile donc de séparer les autres constituants, du fait qu'ils ne sont pas des poisons pour la membrane.

d) Cryogénie :

Consiste, après liquéfaction des impuretés à basse température, à les vaporiser de façon à récupérer, par détente, l'énergie dépensée pour le refroidissement.

e) Fiche technique du produit :

L'hydrogène : H₂

Gaz incolore, inodore, sans saveur

- Masse moléculaire : 2,016

- Température normale d'ébullition = - 252.77°C

- Masse volumique à pression atmosphérique

- * du gaz à 0°C : 0,0899 kg/m³
- * du liquide à - 252,6° C : 70,8 Kg/m³
- Température critique : 33.3 K (-239.7°C)
- Pression critique : 1.3 10⁶ Pa
- Solubilité dans l'eau à 0°C = 50 vol H₂/vol h₂O

I - 2 L'ammoniac

I - 2 - 1 - La fabrication de l'ammoniac

La fabrication de l'ammoniac est effectuée à partir de ses éléments (H₂ et N₂) dits gaz de synthèse. Il y a deux principaux procédés pour la production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures.

- Le reforming à la vapeur du gaz ou d'essence
- L'oxydation partielle à l'oxygène

I - 2 - 2 Thermodynamique des réactions mises en jeu :

La réaction de synthèse de l'ammoniac est : $N_2 + 3H_2 \Rightarrow 2NH_3$ est exothermique, et endentropique. $\Delta H^{\circ}_T = - 18467 - 12.96 T + 0.004585 T^2$
par exemple à T = 500°C $\Delta H^{\circ} = - 2545$ cal/mol

La constante d'équilibre est fonction de la température

$$\log_{10} K_p = \frac{2940}{T} - 6.178$$

L'équilibre de la réaction est favorisé par une pression élevée et une température basse.

I - 2 - 3 Cinétique de la réaction :

La réaction est favorisée en présence de catalyseurs type oxyde de fer (Fe₃O₄) activé par des oxydes alcalins (K₂O, CaO, Al₂O₃), la durée de vie de catalyseur est de 2 à 5 ans suivant les conditions opératoires.

L'équation cinétique la plus admise est celle de Temkin et Pyzher qu'exprime la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits.

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_1 \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}^{1.5}}{P_{H_2}}$$

~~Cette équation de vitesse est représentée dans le réseau de courbes de courbes suivantes. L'étude cinétique a montré qu'en général la vitesse de réaction maximale est obtenue lorsqu'on réalise dans le réacteur un rapport initial H₂/NH₃ égal à 2,5 / 1 alors que la stoechiométrie est de 3/1.~~

I - 2 - 4 Les matières premières :

Le gaz naturel est devenu la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac (environ 90 %) et cela pour des raisons économiques : coût de matière première, coûts d'investissement et d'exploitation.

Le gaz naturel a totalement supplanté le naphta pour la production de l'ammoniac. Les fuels lourds sont aussi utilisés pour leurs abandonce et leurs bas prix ; mais à moindre échelle à

cause de la difficulté d'exploitation de ses installations. De même la production d'ammoniac à partir du charbon reste marginale.

I - 2 - 5 Les procédés de réalisation industrielle :

Divers procédés de production d'ammoniac se basent sur le reformage d'hydrocarbures; les réactions mises en oeuvre sont les mêmes, les différences résident dans l'arrangement des sections de l'unité de production. Les processus unitaires de la fabrication de l'ammoniac font l'objet du savoir-faire des sociétés spécialisées. Au niveau de la synthèse, les unités opèrent à basse pression de l'ordre de 80 à 110 bar, quant aux températures elles sont aux environs de 480 - 500°C.

Une installation de synthèse de l'ammoniac comporte actuellement les principaux éléments suivants : Dans le cas du reformage du gaz naturel.

- a - Desulfuration finale du gaz naturel (< 0.11 P.P.m)
- b - Reformage primaire à 38 bar
- c - Post-combustion à l'air, où l'azote est introduit, suivie d'une récupération de calories et d'une génération de vapeur à haute pression
- s - Conversion de CO par la vapeur d'eau
- e - Décarbonisation du gaz de synthèse où la teneur en CO₂ est abaissée de à 0,1 % en volume.
- f - Méthanisation qui élimine les traces des composés oxygénés
- g - Compression du gaz
- h - Boucle de synthèse de l'ammoniac à haute pression (100 à 250 bar) ; constituée :

. D'un réacteur catalytique de synthèse

. Une série d'échangeurs (ammoniac condensé puis séparé à l'état liquide)

. Des réfrigérations à l'ammoniac pour refroidir et condenser l'ammoniac produit.

L'originalité des procédés réside dans la nature des catalyseurs employés mais aussi dans la conception des réacteurs. Parmi les améliorations les procédés de la production d'ammoniac par reformage à la vapeur de gaz naturel on trouve :

- Le procédé AMV de I.C.I : caractérisé par l'introduction d'un excès d'air au niveau du reformage secondaire ce qui réduit sensiblement la consommation en énergie.
- Le procédé de Fertimont, filiale de Montedison
- Les techniques parc de K.T.S., bien adaptée aux installations de faibles capacités.

I - 2 - 6 Les produits obtenus :

L'ammoniac est produit à l'état liquide, anhydre, généralement à la température de - 33°C ce qui permet son stockage dans des réservoirs à pression atmosphérique.

La qualité standard généralement obtenue contient :

NH₃ 99.5 % en masse (minimum)

H₂O 0,5 % en masse (maximum)

Incondensable 0,3 % en volume

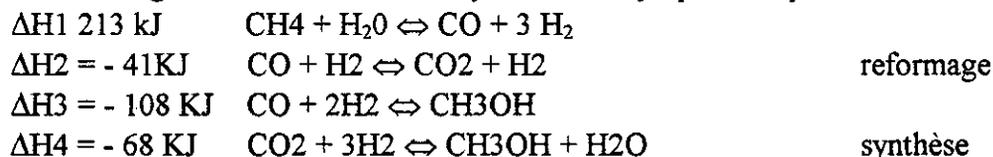
Huile 5 p.p.m (5.10⁻⁶ en masse)

Une quantité très importante de Co₂ est produite environ 49t/h dans une unité de 1000 t/J d'ammoniac (à partir du gaz naturel).

1 - 3 Le méthanol

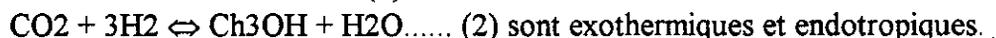
I - 3 - 1 Préparation du gaz de synthèse :

La fabrication du méthanol est effectuée par reformage catalytique d'hydrocarbures, principalement du gaz naturel suivie d'une synthèse catalytique sous pression.



I - 3 - 2 Aspects thermodynamiques de la synthèse de méthanol :

Les deux réactions principales dans la synthèse de méthanol sont :



La deuxième réaction est considérée comme étant la résultante de la première transformation ainsi que de la réaction inverse de la conversion à la vapeur de CO₂.



de sorte que la réaction (1) constitue l'étape fondamentale tel que : $\Delta H^\circ T = -74653 - 63.98 T + 32.61T^2 + 8.5310 \cdot 10^{-6} T^3 - 7.77 \cdot 10^{-9} T^4$

I - 3 - 3 Aspects cinétiques de la synthèse du méthanol :

La conversion simultanée du CO et du CO₂ est caractérisée par le rendement en carbone qui est défini comme suit :

$$\text{Rendement carbone (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de CH}_3\text{OH produit} \times 100}{\text{Nombre de moles (CO + CO}_2\text{) dans le gaz de synthèse}}$$

l'équation cinétique qui traduit les résultats de la conversion du CO en méthanol est due à Natta :

$$v = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_P}}{A + B \cdot P_{\text{CO}} + C \cdot P_{\text{H}_2} + D \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

où A, B, C, D, sont des constantes qui dépendent du catalyseur utilisé : le calcul des pressions dans cette expression doit tenir compte des activités. La production de méthanol est favorisée par :

- L'augmentation de pression
- La diminution de température
- L'accroissement du rapport CO/CO₂ dans le gaz de synthèse
- L'élévation du contenu en hydrogène de la charge réformée, tout au moins pour des pressions supérieures à 6.M pa abs.
- deux types de catalyseurs sont utilisées à l'échelle industrielles.
- Les systèmes zinc-chrome
- Les systèmes à base de cuivre

I - 3 - 4 Les matières premières :

Les matières premières peuvent être, soit des hydrocarbures liquides du gaz naturel, du charbon ou encore du bois. La composition idéale du gaz de synthèse du méthanol est :

$$R = \frac{[H_2]}{2[CO] + 3 [O_2]} = 1,1 \text{ à } 1,2$$

Le reformage du gaz naturel conduit à un gaz de synthèse léger riche en hydrogène (R = 1.3 à 1.4) alors que le reformage des hydrocarbures liquides conduit à un gaz lourd plus pauvre en hydrogène. Le gaz naturel pour des raisons économiques est préféré aux hydrocarbures liquides.

I - 3 - 5 Les principaux procédés :

a) **Le procédé I.C.I.** : est le plus répandu représentant environ 60% des projets actuels.

A lit de catalyseur unique, refroidi par injection de gaz de trempe au moyen de distributeurs en forme de losanges et à flux axial, ce type de réacteur adiabatique produit jusqu'à 3000 t/Jour. (Fig.).

Le méthanol est produit à une pureté de 99.95 % en masse, l'impureté principale est l'éthanol (1 à 50 P.P. m).

b) Autres procédés :

En dehors du procédé I.C.I., il existe divers autres procédés dont le plus important est le procédé Lurgi (20% du méthanol mondial).

Le réacteur de synthèse est alors une chaudière à température constante, produisant de la vapeur à 25 bar. Le catalyseur se trouve dans des tubes à l'extérieur desquels, coté calandres circule de l'eau de refroidissement pour la récupération de l'énergie thermique dégagée par la synthèse du méthanol.

I - 3 - 6 Données économiques :

a) Prix de vente de l'ammoniac : Tableau - 18

	1984	1986
Prix de vente (\$/t)	130	100

L'énergie représente 90% du prix de revient du méthanol départ usine, le prix de l'énergie doit être inférieur à 0,5 \$/Mbtu soit 12 F/kth en 1987 pour une installation nouvelle.

Pour une installation plus ancienne (sans frais d'amortissement) ce prix doit rester inférieur à 1.5 \$ /Mbtu soit 36F/kth.

(1 MBTu = 1055 MJ = 252 th)

b) Consommation de matières premières et d'utilités :

Pour 1 tonne de méthanol produite dans une unité de 200 (kt/an) l'ordre de grandeur de consommation est le suivant :

- Gaz naturel : 9000 kw (38000 MJ)
- Electricité : 40 kwh (145 MJ)
- Azote : 3Nm³ (pour l'inertage des catalyseurs)
- Eau de chaudière : 3,5 m³
- Catalyseurs à remplacer tous les 3 ans

- Sous production de vapeur : 0,4 t
 - Sous production condensat : 1,3 t
 - Sous production de gaz riche en hydrogène : 70 Nm³ de gaz contenant 80% de H₂.
- En terme de bilan énergétique global pour produire une tonne de méthanol, il fallait en 1986 ; 8,5 kth contre 7,0 kth pour les nouvelles unités.

I - 3 - 7 Usage et production :

a) **Usages** : le méthanol est un intermédiaire de synthèse des produits suivants :

- Formaldéhyde, DMT (diméthyltéréphtalate), méthylamines ...
- Acide acétique
- Protéines (procédé I.C.I.)
- Carburant [essence + méthanol + cosolvant ou méthanol + TBA (tertiobutanol)]

b) **La consommation mondiale en méthanol :**

L'évolution de la consommation mondiale en méthanol est décrite par le tableau suivant (19) :

	1991	1992	1993	1994	1995
Consommation dans le monde (1000 mt/an)	18.290	19.359	20.357	22.716	24.500

c) **Capacité de production :**

La capacité de production mondiale se répartie dans le tableau suivant pour quelques pays en 1992. Tableau -20.

Pays	Compagnie	Capacité en 10 ³ mt/an
Algérie	Almer	110
Bésil	GPI, Metanon, Limitado	220
Italie	OMVAG	120
Japon	Mitsubishi Gas Chemical Co	270
Mexique	Sirte oil Co	660
USA	Air Product et Chemical INC, ... etc	5300
Total dans le monde	-----	23.625

II - Le steam cracking :

Le steam-cracking est un procédé de base de la pétrochimie qui consiste en la pyrolyse d'hydrocarbures saturés issus du gaz naturel ou du pétrole en présence de vapeur d'eau ; son but est de produire en premier lieu l'éthylène, mais aussi le propylène et selon la charge utilisée une coupe C4 riche en butadiène ou C5+ riche en aromatiques essentiellement en benzène, ainsi que d'autres constituants légers ou lourds.

La diversité des produits pétrochimiques à savoir les matières plastiques, fibres synthétiques, élastomères etc ... ; est liée aux quantités des matières premières en hydrocarbures.

Or, le gaz naturel et les fractions pétrolières obtenus par distillation sont principalement constituées d'hydrocarbures saturés, paraffines et naphthènes dont la réactivité chimique s'avère médiocre qui ne donnent pas lieu à des transformations sélectives et rapides, par conséquent permet d'obtenir des composés divers, pour ce faire il faut s'adresser à des hydrocarbures insaturés de nature aliphatique ou aromatique qui en raison de leurs nombreuses possibilités réactionnelles présentent sur le plan de synthèse organique une souplesse d'emploi remarquable.

II - 1 Caractéristiques physico-chimiques du steam-cracking :

La réaction fondamentale du craquage des fractions lourdes consiste en la scission d'un hydrocarbure alifatique saturé en une paraffine et une oléfine c'est le craquage primaire, les entités ainsi formées conduisent, par un craquage secondaire à des produits légers variés riches en oléfines dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires.

Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la pyrolyse imposent sur le plan des conditions opératoires industrielles un certain nombre de contraintes.

- Apport considérable de chaleur à niveau très élevés.
- Limitation de la pression partielle en hydrocarbures dans le réacteur.
- Réalisation d'un temps de séjour très court pour interdire dans la mesure du possible le développement des processus de condensation plus lents.

Dans la pratique industrielle la technique la plus répandue consiste à faire passer dans des tubes disposés dans un four un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau portés à haute température, les hydrocarbures sont alors pyrolysés et les produits résultants sont séparés après une trempe brutale périodiquement les dépôts de coke éliminés par combustion ménagée des hydrocarbures saturés sont favorisées thermodynamiquement à haute température et basse pression.

Mais, par ailleurs, la comparaison des énergies des liaisons C-C et C-H (345 KJ/mol et 413 KJ/mol) permet d'affirmer que l'acte primaire de la pyrolyse réside dans la rupture d'une liaison C - C car ça nécessite une énergie inférieure à celle mise en jeu dans le cas de C-H.

II - 2 Considérations thermodynamiques :

Les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux hydrocarbures saturés qui leur donnent naissance qu'à des températures relativement élevées (>350°C), ceci est illustré par la figure (13) qui traduit la variation de l'énergie libre (ΔG°) en fonction de la température (K) pour certains hydrocarbures.

Pour une température donnée un hydrocarbure.

Pour une température donnée un hydrocarbure est :

- Instable par rapport à ses éléments constitutifs (C+H₂) et tous les hydrocarbures dont le point représentatif demeure situé au dessous du sien propre (apport d'énergie).
- Stable dans le cas contraire.

Donc, les hydrocarbures sont à toute température instable par rapport à leurs éléments constitutifs sauf le méthane dans le domaine des températures basses et moyennes (<200°C).

L'acétylène, dont la synthèse à partir de ses éléments ou des hydrocarbures saturés nécessite une énergie considérable ; ne devient stable par rapport aux paraffines légères qu'à des températures élevées à 1000°C ; contrairement aux hydrocarbures insaturés comme l'éthylène, stable par rapport à l'éthane à des températures (> 750°C), le benzène est stable par rapport à l'hexane à partir de 350°C ou 400°C.

Le recours à des températures élevées dans la synthèse des oléfines à partir des paraffines ou des naphthènes constitue un moyen d'activation de la réaction dont la vitesse augmente exponentiellement avec la température.

Vue l'extrême simplicité de la structure chimique d'un hydrocarbure saturé, l'activation thermique ne provoque que la rupture d'une liaisons C - C ou C - H.

Ces transformations fortement endothermiques, s'effectuent avec augmentation du nombre de molécules. En vertu du principe de Lechatelier, le craquage et la deshydrogénation.

II - 3 Mécanisme réactionnel et cinétique de la réaction :

Pour chaque réaction, il existe un niveau thermique requis (température minimale de la réaction), pour atteindre un degré d'avancement élevé à des temps de contact de l'ordre de la seconde.

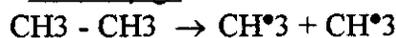
D'après la figure (14), les deshydrogénation n'interviennent de manière notable qu'à partir de 800 ou 850°C, alors que la vitesse de la réaction de craquage devient importante au-dessus de 700°C. Par ailleurs les réactions de formation des hydrocarbures polyaromatiques et du coke ne se déroulent assez rapidement qu'à partir de 900° à 1000°C, elle constituent les étapes les plus lentes du schéma réactionnel de la pyrolyse.

En conclusion on dira que, l'adoption de temps de contact élevés ou l'élévation des températures de réaction favorisent d'autant la filière conduisant aux dérivés aromatiques lourds, et aux dépend de la sélectivité de la production d'oléfines légères par craquage.

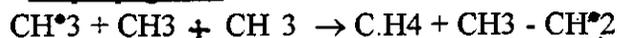
La polymérisation des composés insaturés aliphatiques (oléfines, dioléfines et dérivés acétyléniques) s'avère particulièrement défavorisées du point de vue thermodynamique (haute température, basse pression).

Riche et ses collaborateurs ont mis en évidence le caractère radicalaire des processus réactionnels ; Par exemple, dans le cas de la pyrolyse de l'éthane, qui est déjà complexe, les différentes étapes élémentaires sont :

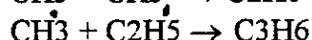
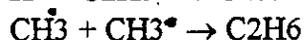
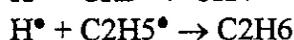
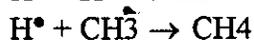
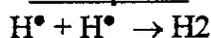
- L'amorçage :



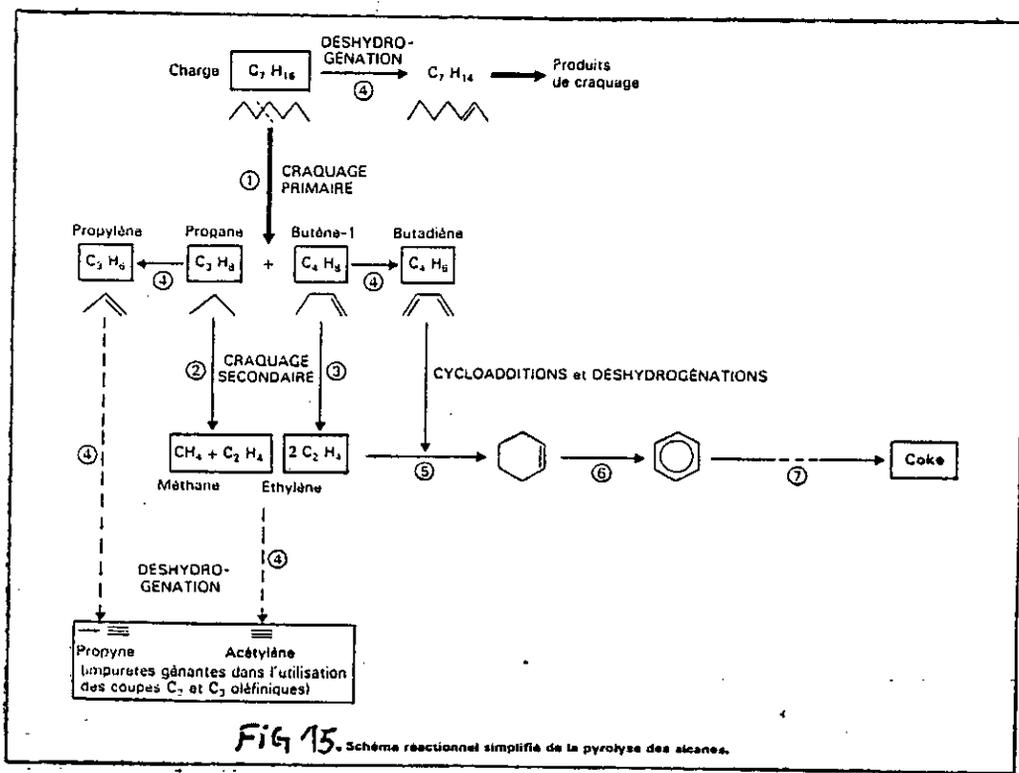
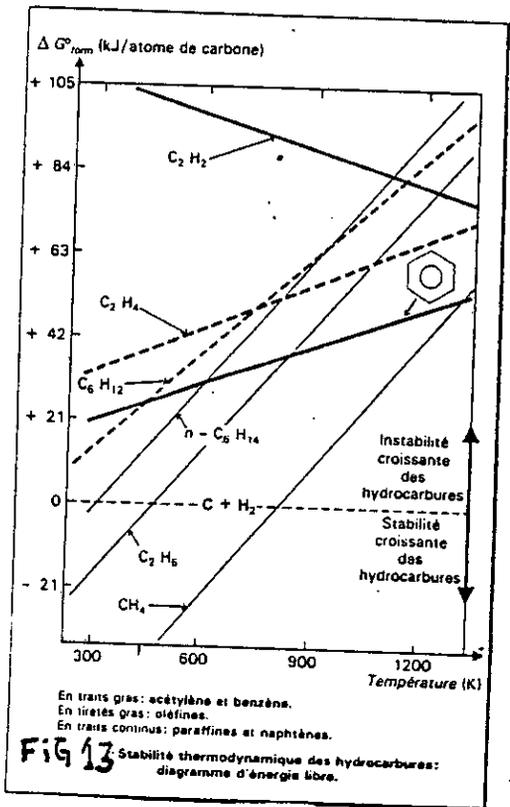
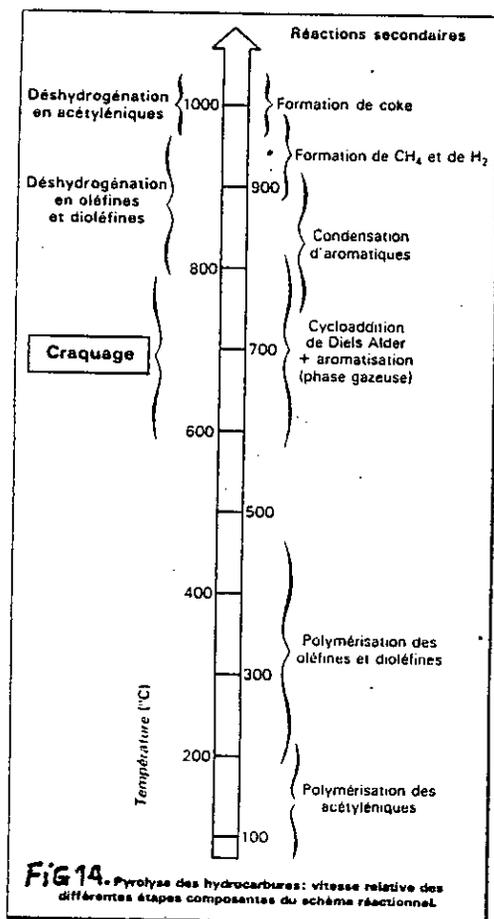
- La propagation :



- Les ruptures :



A côté des produits primaire (éthylène, hydrogène et méthane) apparaîtront des produits secondaires dont la présence souligne suffisamment la très grande complexité des schémas réactionnels.



Enfin, sur le plan des conditions opératoires industrielles, un certain nombre de contraintes sont imposé par les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques :

- Apport considérable d'énergie thermique à un niveau de température très élevée (environ 800° C), dans le but de porter la charge à la température de réaction requise et de compenser efficacement l'endothermicité des processus chimiques impliqués ;

- Limitation de la pression partielle en hydrocarbures dans le réacteur, de manière à favoriser la production de molécules légères insaturées par craquage et deshydrogénation, et à éviter les réactions parasites de condensation qui les transforment en produits aromatiques plus lourds ;

- Réalisation de temps de séjour très courts, afin d'interdire dans la mesure du possible le développement des processus de condensation plus lentes, qui contribuent à diminuer le rendement de la pyrolyse en oléfines recherchées ;

- Mise en oeuvre d'une trempe efficace des effluents du réacteur pour en figer la composition et éviter ainsi, toute évolution ultérieure de ceux-ci au profit des hydrocarbures saturés plus stables à basse température.

II - 4 - Les variables opératoires du steam - cracking :

Dans un réacteur mettant en oeuvre une réaction thermique en phase gazeuse, les principale variables opératoires sont :

1°) - **La température** : qui fixe le niveau d'activation du système les températures de pyrolyse varient entre 720° C et 850° C en fonction de la nature de la charge, c'est ainsi que la pyrolyse de l'éthane se pratique entre 800 et 850° C.

2°) - **Temps de séjour** : L'importance du temps de séjour est plus grand pour les charges lourdes que pour les charges légères, c'est ainsi que pour le craquage de l'éthane, du propane est a un degré moindre, du butane on note peu de différence dans le rendement en produits pour des temps de séjour allant de 0.2 à 1.2 sec. En revanche, pour les charges liquides on opère avec des temps de séjour de 0.2 à 0.3 sec.

Les temps de séjour courts améliorent la sélectivité en ethylène et propylène, mais d'autres contraintes font que le temps de séjour minimum est de 0.2 sec.

3°) **Pression partielle des hydrocarbures et rôle de la vapeur d'eau** : les réactions de pyrolyse qui conduisent aux oléfines légères sont favorisées à basse pression, où les réactions de condensation sont défavorisées.

Une diminution de la pression partielle en hydrocarbures par dilution à la vapeur d'eau, réduit la vitesse de l'ensemble des réactions, mais améliore sensiblement la sélectivité de la pyrolyse en faveur des oléfines légères recherchées. La vapeur d'eau a aussi des effets sur la cinétique à savoir :

- Apport de calories lors de l'introduction d'eau dans la charge
- Diminution dans la section réactionnelle de la quantité de chaleur à fournir par mètre linéaire.

- Contribution à l'élimination partielle des dépôts de coke dans les tubes de four 1ère réaction avec la vapeur d'eau



La vapeur d'eau utilisée entraîne certains inconvénients si on dépasse la valeur limite de sa teneur dans la charge il faut chauffer jusqu'à la température de réaction; qui augmente le volume réactionnel et par suite les investissements aux niveaux des fours.

La quantité de vapeur d'eau utilisée exprimée en poids moléculaire des hydro-carbures traités est d'environ 0.25 à 0.40 pour l'éthane, pour les coupes pétroliers qui donnent des sous-produits lourds elle est importante 0.50 à 1t/ t de charge.

4°) Intensité de craquage « Sévérité » : dans la pratique industrielle, les variables précédentes (température, temps de séjour, pression et le taux de dilution de la vapeur) ; sont liées entre elles, et pour faire une optimisation de l'ensemble de ces variables ; on est amené à faire un compromis dans le choix du dessin du four et des conditions opératoires car, par exemple si on veut réaliser un craquage avec un temps de séjour très court en même temps sous faible pression, par un choix des tubes de petits diamètres et de faible vitesse de passage, ceci provoque des effets secondaires qui perturbent la réaction, donc il est nécessaire d'établir un compromis entre les effets secondaires et de la faible pression; et compromis ; fait introduire la notion de sévérité qui peut être définie de différentes façons suivant le constructeur ainsi que selon la nature de la charge.

a) Pour le craquage de l'éthane ou de propane, on définit la sévérité comme la conversion de la charge c'est-à-dire la fraction de l'éthane ou du propane transformée.

b) Pour une charge liquide (naphta ou gazole) qui produit une quantité importante de propane, dans ce cas on a plusieurs définitions de sévérité ; dont on cite :

- La température de sortie des tubes dont le résultats dépend du type de four et de la nature de la charge.

- Le rendement en C3 - (C3 et plus légers) couramment utilisé ou encore le rapport éthylène / propylène.

Ces définitions sont générales, la notion de sévérité en industrie est plus significative en se rapprochant des mécanismes réels.

5°) L'influence de la nature de la charge : la gamme des charges utilisées en steam-cracking est large on trouve des hydrocarbures légers (éthane, propane), jusqu'aux coupes pétrolières lourdes, ainsi que les gazoles légers et lourds ; dont on distingue :

* Les naphtas légères C5 (150°C)

* Les naphtas lourdes C5 (180°C)

* Le kérozène : 180 - 250°C

* Le gazole léger : 250°C - 350°C

* Le gazole lourd : 350 - 450 à 500°C

Aux États-Unis, on utilise le gaz naturel associant au méthane, l'éthane et le propane pour fabriquer l'éthylène. Alors qu'en Japon et en Europe de l'ouest, on utilise les coupes pétrolières les plus lourdes.

Les charges légères ont un rendement élevé en éthylène, les charges lourdes ont par contre des rendements plus faibles en éthylène et favorisent la production de coproduits comme le propylène, le butadiène l'essence C5+ et fuel.

a - Vapocraquage d'éthane, de propane et de butane

Aux États-Unis l'éthane des gaz naturels est la charge du vapocraquage, l'éthane donne des rendements élevés en éthylène (77.8%), la sélectivité diminue lorsque la conversion augmente.

Pour le propane ; les deux principaux produits sont l'éthylène et la propylène. e butane n'est pas utilisé comme charge de vapocraquage en industrie.

b - Le vapocraquage de naphta :

En Europe et au Japon, la coupe pétrolière naphta est la plus utilisées comme charge du vapocraquage.

« Naphta » est une coupe liquide dont les constituants légers ont cinq atomes de carbone et le point d'ébullition final est de 200°C

On distingue des naphtas longs dont le point d'ébullition final est de 200 et 220°C et naphtas courts dont le point d'ébullition final est de 140°C

Les produits issus du vapocraquage du naphta sont très divers de l'hydrogène jusqu'à des fractions liquides très aromatiques.

Si dans un four de pyrolyse on maintient constant le temps de séjour et la vapeur d'eau, en augmentant la température de sortie du four le rendement en éthylène croit, alors que les quantités en propylène diminuent.

Actuellement, pour obtenir des rendements importants en éthylène on opère à hautes sévérités (850°C) avec des temps de séjour de 0.2 à 0.4 sec, à ces hautes températures il y a formation de coke ce qui rend indispensable de mettre en oeuvre des réactions de cokage.

En général le rendement en éthylène et en propylène est d'autant plus élevé que la naphta est riche en paraffines.

c - Vapocraquage de gazole : Les gazoles sont des fonctions pétrolières liquides comme les naphtas, mais qui diffèrent par leur intervalle de distillation .

- 250°C et 350°C : gazoles légers ou atmosphériques

- 350°C - 450°C (Voire 500°C) : gazoles lourds ou sous-vide.

Le vapocraquage de gazole est très peu pratiqué mais constitue un substituant au naphta pour répondre à la demande des produits pétrochimiques à cause de la pénurie en naphta et l'excédent croissant des coupes plus lourdes.

La distribution des produits de vapocraquage de gazole est différente de celle du naphta; à cause de l'aromaticité des gazoles qui influe sur le rendement en éthylène qui décroît.

De manière générale le vapocraquage de gazole engendre moins de constituants légers que celui du naphta et plus de produits lourds ainsi la coupe C5-200° C voit croître la quantité des B.T.X.

Le problème qui se pose dans le vapocraquage du gazole est sa teneur en soufre importante ; en pratique le tiers environ est éliminé sous forme de H₂S dans la section froide; le reste se trouve dans la fraction 200°C à des concentrations 2 à 3 fois plus importantes, incompatibles avec les règlements actuels sur la pollution.

d - Vapocraquage du pétrole brut :

Le vapocraquage du pétrole brut, sans fractionnement a été envisagé à cause de l'augmentation du prix du naphta.

Cette utilisation rencontre plusieurs obstacles, à savoir la complexité de la charge, ainsi que la teneur en cendres (0,01 à 0,1% en poids) ; la teneur importante en asphaltène qui peut atteindre les 20% en poids, aussi le souffre avec une concentration de 0.1 à 0.5 % qui nécessite une desulfuration ; ce qui n'est pas nécessaire pour la charge naphta.

Ainsi que le rapport H/C du brut (1.4 à 1.9) est faible par rapport à celui du naphta (20 à 30) ce qui engendre la mauvaise adaptation de la charge à la production de l'éthylène.

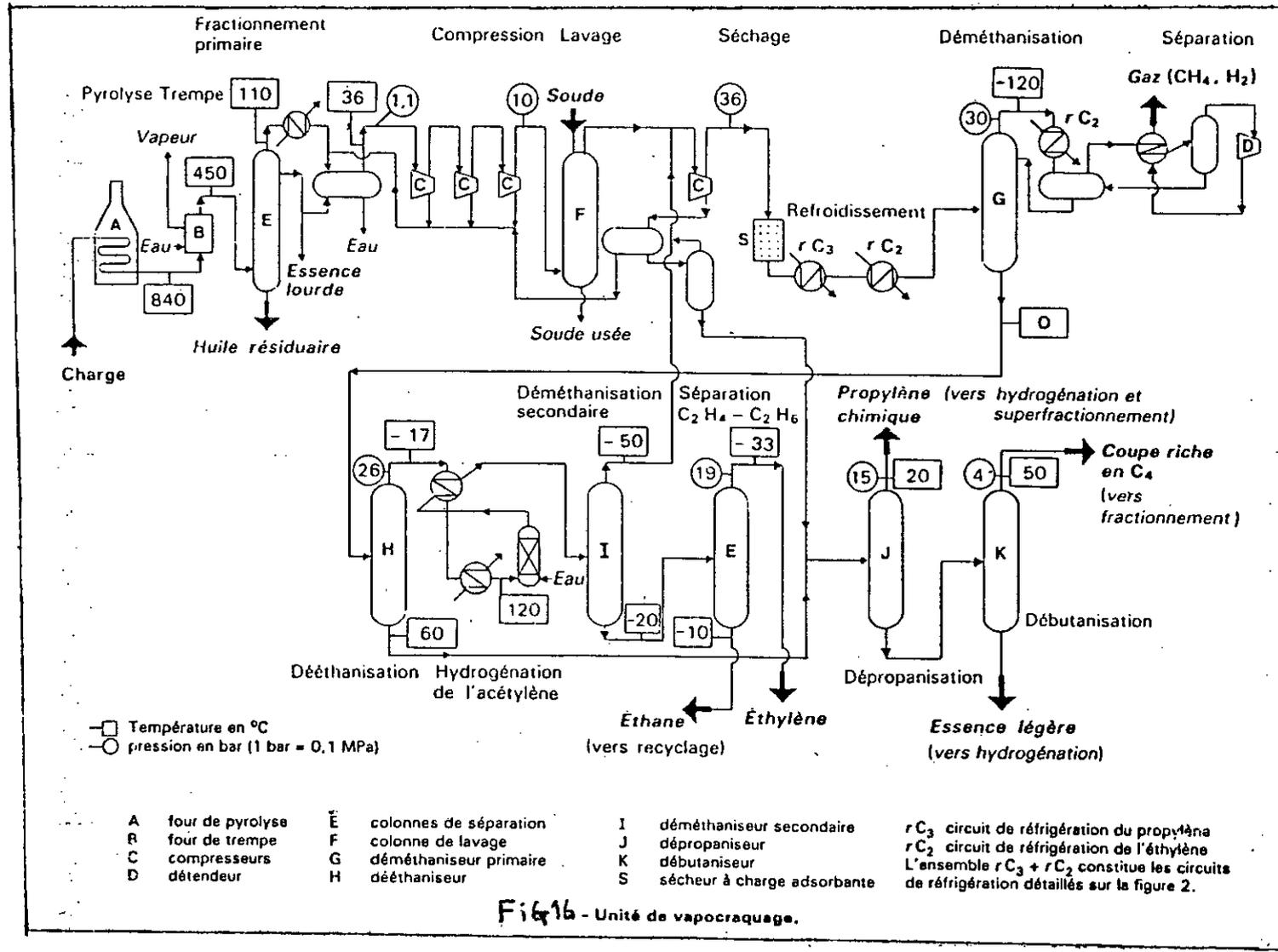
Enfin, un autre inconvénient, sa teneur en coke qui nécessite l'opération de décokage et d'autres sous-produits imposant le recyclage.

Malgré ces difficultés ; trois procédés ont été développés pour la production de l'éthylène à partir du vapocraquage du pétrole brut sont : Carbide - Kurecha - Chiyoda Dow et Kunigi. Le tableau 117 donne les rendements en produits de pyrolyse de ces trois procédés.

Pour toutes ces raisons le pétrole brut ne semble pas pouvoir remplacer le naphata comme charge du vapocraquage.

II - 5 La mise en oeuvre industrielle du vapocraquage :

Dans une unité de vapocraquage quelle que soit la nature de la charge considérée, il s'agit en pratique de porter cette charge le plus rapidement à la température du craquage de maintenir à la sortie du four un niveau très élevé de température, avec un temps de séjour très court, ensuite il faut brutalement refroidir l'effluent de manière à éviter les réactions ultérieures. Mais la complexité de cette unité est liée à la nature de la charge, le choix de naphta offre le cas d'étude le plus complet, car cette charge constitue la coupe pétrolière la plus utilisée pour la production d'éthylène.



D'une manière générale, une unité de vapocraquage comporte deux sections, l'une dite chaude; réalise la pyrolyse de la charge et l'autre dite froide assure la séparation et la purification des produits formés.

Elle se compose d'un certain nombre de fours, de chaudières, de trempe et d'un train de fractionnement la charge entre dans la section chaude de l'unité par la zone de convection du four où elle est préchauffé (820°C - 860°C) puis mélangée à la vapeur d'eau également préchauffée à une pression de 2 bars, les hydrocarbures et l'eau traversent la zone de radiation du four où s'effectue une augmentation rapide de la température, en suite la pyrolyse des hydrocarbures.

A la sortie du four, les effluents sont figés par une trempe brutale puis sont alors transférés vers une tour de fractionnement primaire qui sépare en fond un résidu lourd, et les produits légers de pyrolyse en haut sous forme gazeuse. Après compression, lavage à la soude, et séchage, les effluents légers entrent dans la section froide de l'unité qui assure la séparation de :

- L'hydrogène, plus ou moins concentré
- L'éthylène à 99.9 % poids
- Propylène à 95 % poids
- Une coupe C4 contenant 25 à 50% de butadiène
- Une fraction de l'essence de vapocraquage riche en aromatique.

II - 6 Données économiques :

Les investissements et consommation de matières premières, de catalyseurs et d'utilités (pour une production d'éthylène en Europe de l'ouest en mi-1990) sont données dans le tableau suivant.

Tableau 21: Données économiques du vapocraquage (1990)

Charge	Ethane	Ethane	Naphta	Gazole
		propane	moyen	atmosphérique
	50	50		
Investissements en limite d'unité (10cF)	1500	1650	1850	2300
Consommation par tonne d'éthylène fabriquée				
Charge kg	1.25	2.25	3.05	3.5 à 4
Produits chimiques :				
- Soude caustique 100% (Kg)	2	3	0.5	2
- Monoéthanolamine (Kg)	-	-	0.2	1
- Divers (F)	2.6	2.6	2.6	2.6
Catalyseurs (F)	2.6	2.6	6.0	6.0
Utilités :				
- Vapeur (t)	1	2	(-0.15)	0.9
- Combustible (10°J)	10	4	(*)	(*)
- Electricité (KWh)	30	40	80	100
- Eau de refroidissement (m3)	200	220	280	300
- Eau de procédé (m3)	2	2	2	2

(*) Méthane et Hydrogène résiduaire sont brûlés dans les fours.

II - 7 - : L'éthylène

a) Evolution de la demande :

La demande globale en éthylène a augmenté de 5 % par an en 1980, mais cet accroissement a été freiné en 1992 et 1993. Elle était de 62 million mt/an en 1992 (réf. Chem systems). Les projets des compagnies pétrochimiques devraient croître jusqu'à 4,5 % par an à partir de l'an 2000 pour satisfaire une demande mondiale qui sera de 88 million mt/an.

En 1992, les USA, l'Europe de l'ouest et le Japon contribuaient par 64 % de la demande en éthylène, mais en l'an 2000 ce taux devrait décroître pour atteindre 56%, cette baisse sera due à l'augmentation de la demande en Asie et qui envisage d'augmenter sa capacité de production. En Amérique Latine, la demande devrait croître de 4,5 % par an avec le Mexique et le Venezuela prévoient de devenir des exportateurs de ce produit.

Tableau 2.2: La capacité de production mondiale d'éthylène (1994)

Régions	Capacité en éthylène m/a
Asie / Pacifique	13.774.800
L'Europe de l'Ouest	18.260.364
L'Europe de l'est / C.I.S	3.764.840
Moyen Orient	4.641.840
Amerique du Nord	26.418.492
Amerique du Sud	3.650.800
Afrique	982.860
Total	71.493.155

b) Evolution de la production :

La production mondiale d'éthylène atteignait en 1994, plus de 71 million mt/an (Mt/an) répartis entre les différents pays comme suit : (Tableau - 2.3)

	1981	mi - 1990	1994	Prévision 2000
Capacité mondiale Mt/an	52.60	65.67	71.493.155	81.000.000
	(Réf. Mercier)	(Réf.: Technique de l'ingénieur)	(Réf. : OGJ (1994))	(«)

c) Principales utilisations :

L'éthylène est considéré comme la principale matière première pour la fabrication des matières plastiques.

**Le tableau suivant donne la répartition en pourcentage
de la consommation de l'éthylène (24)**

Produits fabriqués à partir d'éthylène	Europe de l'Ouest	Etats Unis	Japon
1) Polyéthylène: PEBD+PELBD	37	27	28
2) Polyéthylène: PEHD	17	23	20
3) Oxyde d'éthylène	10	14	10
4) Chlorure de vinyle	19	13	17
5) Ethyl-Benzène	7	7	10
6) Oligomère	(**)	6	(**)
7) Acétaldéhyde	5	1	4
8) Acétate de vinyle	(**)	3	3
9) Divers	5	6	8
Total	100 %	100 %	100 %

(**) : Inklus dans la rubrique « Divers »

Tableau 25: Répartition de la capacité en éthylène par pays (mt/an) 1994

Pays	Capacité en éthylène (mt/an) 1994
1) L'Algérie	132.860
2) Brésil	2.014.800
3) Egypte	200.000
4) France	2.855.000
5) L'Allemagne	4.484.000
6) L'Italie	1.930.000
7) Japon	5.767.800
8) Mexique	1.418.420
9) La Roumanie	735.000
10) USA	22.062.617

II - 8. Le propylène :

Le propylène est un produit obtenu à partir du steam cracking (cf chapitre steam cracking) sous produit de l'éthylène à partir de l'éthane et le naphta et principalement produit par le craquage catalytique.

1°) - Marché du propylène :

Le propylène est un produit important pour la fabrication de polypropylène, d'acrylonitrile, et de phénol et d'autres polymers. La consommation actuelle mondiale est environ 33 million de t / an, et elle est en augmentation.

La production de propylène sous produit du steam cracking devrait croître entre 2 % et 4,8 % par an entre 1993 et 2005. Les USA à eux seuls possède 75 % de la production mondiale du propylène.

2°) Le prix du propylène : le prix du propylène est donné par le tableau suivant. (26)

	1993	1995	1998	2000
Prix c/lb	13	14	21	19

Les prix du propylène sont très faibles car les estimations de l'alkylation (l'alkylation est l'usage le plus important du propylène) sont basses et celles de l'isobutane sont élevées.

3°) La consommation du propylène :

La consommation globale en propylène a augmenté de 28.9 MMT en 1989 à 38.3 MMT en 1995 c'est-à-dire un taux d'accroissement de 4,7 % par an.

4°) Usages de propylène : le tableau suivant donne la répartition en pourcentage des usages du propylène.

Tableau 27 : Les usages du propylène (%)

Produits fabriqués à partir de propylène	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
1) Polypropylène	39	38	48
2) Acrylonitrile	17	15	20
3) Alcools OXO	12	8	9
4) Oxyde de propylène	10	11	7
5) Cumène	9	9	6
6) Alcools isopropylique	5	5	2
7) Oligomères du propylène	3	6	-
8) Divers	5	8	8
Total	100 %	100 %	100 %

(Réf. : HC Processing / Marg 1994)

III - Les butènes et le butadiène :

III - 1 Les butènes :

Une large quantité des hydrocarbures C4 est produite à partir du steam cracking et du cracking catalytique. Une partie de ces fractions est isolée pour être utilisée comme matière première, par exemple le butadiène peut être isolé par extraction, l'isobutène peut être combiné sélectivement avec le méthanol pour produire le MTBE (méthyl - tertibuthyl-ether).

La séparation des butènes 1 et butène 2 est très difficile car leurs températures d'ébullition sont très proches des autres fractions C4. Mais maintenant il existe un procédé de distillation extractive pour séparer ces produits.

1°) Description du procédé : « Distillation extractive »

La fig. 17 décrit l'installation de la distillation extractive des butènes. L'alimentation constituée des résidus C4 du raffinage (raffinat 2) est envoyée dans la colonne de distillation extractive (1). Le solvant entre par le sommet de cette colonne, le mélange de butane coule à travers les butènes séparés sortent du bas de la colonne (1) vers la colonne de stripping (2).

Les butènes sortent du sommet de la colonne (2) après condensation. Le produit est envoyé vers une unité de séparation des butènes. La faible quantité de solvant contenue dans le butène est envoyée au bas de la colonne (2), après un transfert de chaleur, elle est ensuite envoyée vers le sommet de la colonne (1).

2°) - Récupération des butène 1 et butène 2 :

La fig. 17 montre le procédé de récupération de butène 1 et butène 2. Après séparation du butadiène et de l'isobutène, le raffinat 2 est séparé des fractions butènes et butane par la distillation extractive des butènes. Butène 1 et butène 2 sont séparés dans des unités de distillation.

Les données techniques de l'unité de distillation extractive, la séparation du butène est incluse, sont indiquées dans le tableau

Le montant de l'investissement est d'environ 38 \$ par tonne métrique de l'alimentation (1987).

3°) Séparation i so et n - butanes à partir de i - butènes, butène 1 et butène 2 :

Durant le traitement de la coupe C4, seulement le butadiène est séparé par la distillation extractive, l'iso-butène n'est pas enlevé pour produire le MTBE.

Il n'est pas possible par la distillation de séparer l'isobutène des mélanges d'oléfines récupérés contenant l'isobutène, butène 1 et butène 2.

L'isobutène peut-être seulement séparé en mélange avec le butène 1, mais quand il est mélangé avec le solvant la séparation par distillation n'est pas possible, les données techniques sont données dans le tableau

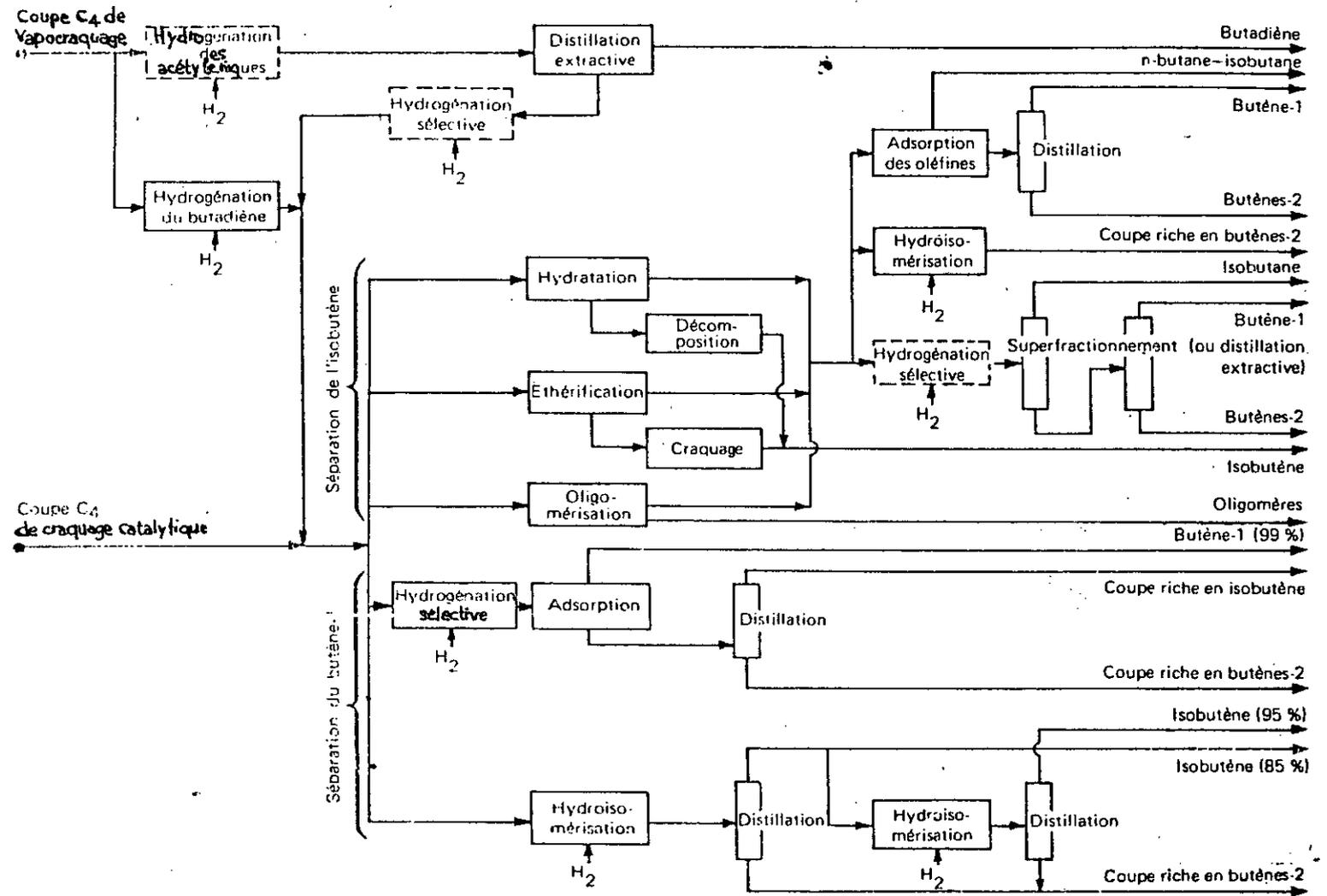


FIG 17 La mise en œuvre pétrochimique des coupes C₄ de vapocraquage et de craquage catalytique.

Tableau 28 : Récupération du butène 1 et butène 2

		Composition des produits % en poids		
Composé	% poids			
		Butanes	Butène 1	Butène 2
i-butane	25.6	43.5/98.9	-	-
n-butane	32.7	54.5	0.2	3.6
Butène - 1	26.6	1,8	99.6(65,6*)	0.5
Butène - 2	15.1	0.2	0.2	95.(99.1)*
Utilités par tonne de la charge :				
- Chaleur exigée (Gcal) 0.76				
- Energie électrique (kwh) 27				
- Eau de refroidissement à 10°C (m3) 15				
- Solvant (g) < 20				

Tableau 29 : Séparation des butanes à partir des butènes

		Composition des produits % en poids	
		Butanes	Butènes
i - Butane	28,2	80.1	-
n - Butane	8.2	18.4	2.6
i - Butène	16.8	0.9	25.4
n - Butène	46.8	0.6	72.0
Utilités par tonne de charge :			
- Chaleur exigée (Gcal)		0.515	
- Energie électrique (KWh)		25	
- Eau de refroidissement (m3)		10	
- Solvant (gr)		< 20	

4°) Séparation du butène 2 du n - butane :

Après séparation de l'isobutane et butène 1 du raffinent 2 par distillation l'octène est produit à partir du butène 2, par oligomérisation l'octène est séparé.

III - 2 Le butadiène :

Le butadiène est produit à partir :

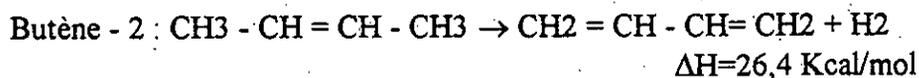
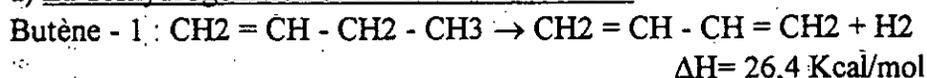
- * De la coupe C4 issue d'un steam cracking de naphta (cf chapitre SC)
- * Des hydrogénation des butènes et butanes.

1°) Deshydrogénation catalytique des butènes :

La moitié du butadiène produit dans le monde, provient de la deshydrogénation des butènes ; ces derniers issus du cracking catalytique des gazoils, de la deshydrogénation du butane. Ils ne sont obtenus qu'en mélange (28 à 45 %) dans la coupe C4 comprenant : butènes, isobutènes, n-butane et isobutane.

Pour assurer aux concentrations en n - butènes de la coupe C4 d'atteindre 70% et de préférence 80 à 95%, la conversion des butènes en butadiène n'étant que partielle à chaque passage sur le catalyseur ; il est nécessaire de recycler le butène non converti.

a) La deshydrogénation se fait selon les réactions :



Une température élevée et une faible pression favorisent ces réactions les procédés industriels, utilisent la vapeur d'eau surchauffée en grandes quantités, pour réduire la pression partielle des hydrocarbures et diminue la formation du carbone. Ils diffèrent par la nature des catalyseurs et le mode opératoire (cyclique ou continue).

Le tableau suivant donne des exemples des résultats obtenus avec plusieurs catalyseurs (30).

Catalyseur	Schell 105 Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	Schell 205 Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	Dow B Phosphate de Ni et Ca	Phillips 1490 Fe ₂ O ₃ bauxite
Température (°C)	620-680	620-680	600-680	620-680
Conversion par passe (%)	20 - 30	26 - 28	Jusqu'à 45	27 - 33
Sélectivité en butadiène (%)	80 - 70	73 - 75	90	69 - 76
Vapeur/butène (mol/mol)	10 - 18/l	8/l	18 - 20 /l	9 - 12 /l
Durée et fréquence de la régénération	1h/7 j	1h/j	15 / 30 mn	pas

Dans ce type de procédé, la charge préchauffée est mélangée à la vapeur surchauffée avant de passer sur un lit catalytique d'une épaisseur 8 à 10 cm.

La température initiale est de 620°C et augmente progressivement avec l'usure du catalyseur. La pression opératoire est de 5 bars le catalyseur DOW B est le plus utilisé qui atteint une sélectivité de 90 % et une conversion de 40 à 45 % par passe mais nécessite plus de vapeur d'eau, et des cycles courts.

Le phosphate de calcium est de nickel donne des quantités importantes de sous-produits cétoniques et acétyléniques.

b) Les conditions opératoires sont :

Cycle : 30 mn

Temps de réaction : 15 mn

Régénération : 11 mn par passage d'air dilué à la vapeur.

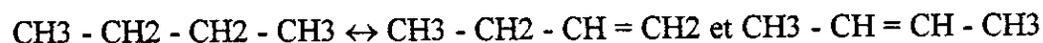
Pression : 1.6 - 2.2 bars

Température : 600 - 680°C

Vapeur / butène (mol/mol) : 20/1

Sélectivité : 88 - 91 %

2°) Deshydrogénation du n - butane :



Ces réactions endothermiques et isentropiques sont équilibrées à 600°C et à 1 atm ; on obtient 57.7 % de conversion ; et à 0,1 bar avec la même température la conversion est 45, 4 % pour la seconde.

Les meilleurs catalyseurs contiennent de l'alumine et de l'oxyde de chrome, mais ils ne peuvent pas être utilisés en présence de la vapeur d'eau. Ces réactions sont menées à des températures sont comprises entre 550 - 700°C et à faible pression (1 bar).

a) Procédé Phillips : Comprend les étapes suivantes :

- Deshydrogénation de n - butane en butènes
- Séparation des butènes du butane
- Deshydrogénation des butènes en butadiène
- Séparation et purification du butadiène par distillation extractive.

b) Le procédé Houdry :

C'est le procédé le plus répandu pour produire le butadiène, à partir d'une charge à 95 % de n - C4 en une seule étape, conduit à un mélange de butènes et de butadiène ; dont il sera séparé. Le catalyseur utilisé contient 18 à 20 % d'oxyde de chrome. Le procédé est cyclique, la charge et le recyclage de C4 préchauffés à 600°C sont envoyés sur le lit catalytique sous 130 - 200 m bars abs ; on obtient du butadiène, du butènes, quelques sous-produits gazeux et du coke. f : g - 18, 19 .

Il existe d'autres procédés pour la production du butadiène dont on cite :

- Chloration des butènes
- Deshydrogénation indirecte du butane
- Aldolisation de l'acétaldehyde

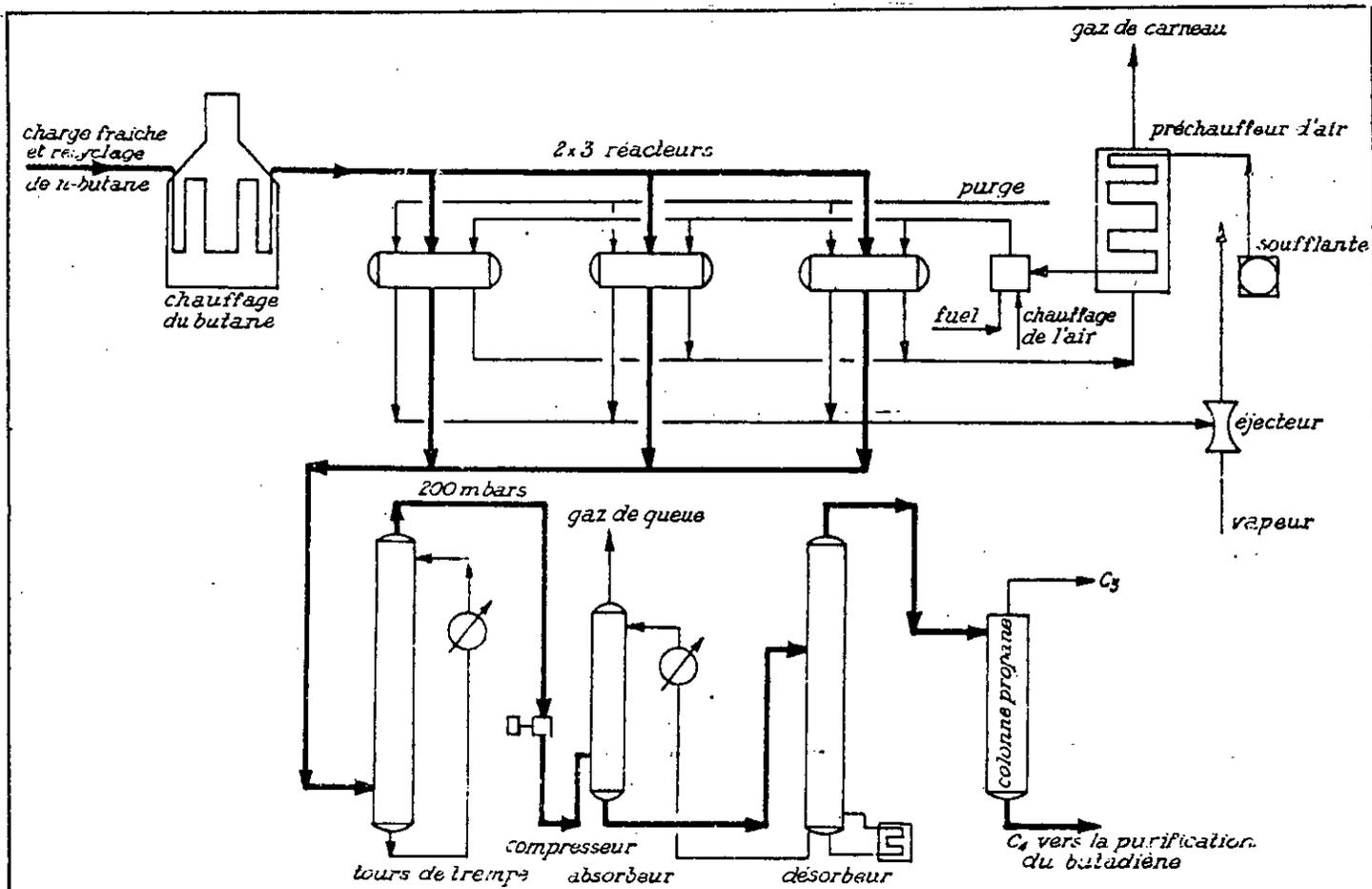


Fig 18. Butadiène - Déshydrogénation du butane par le procédé HOUDRY

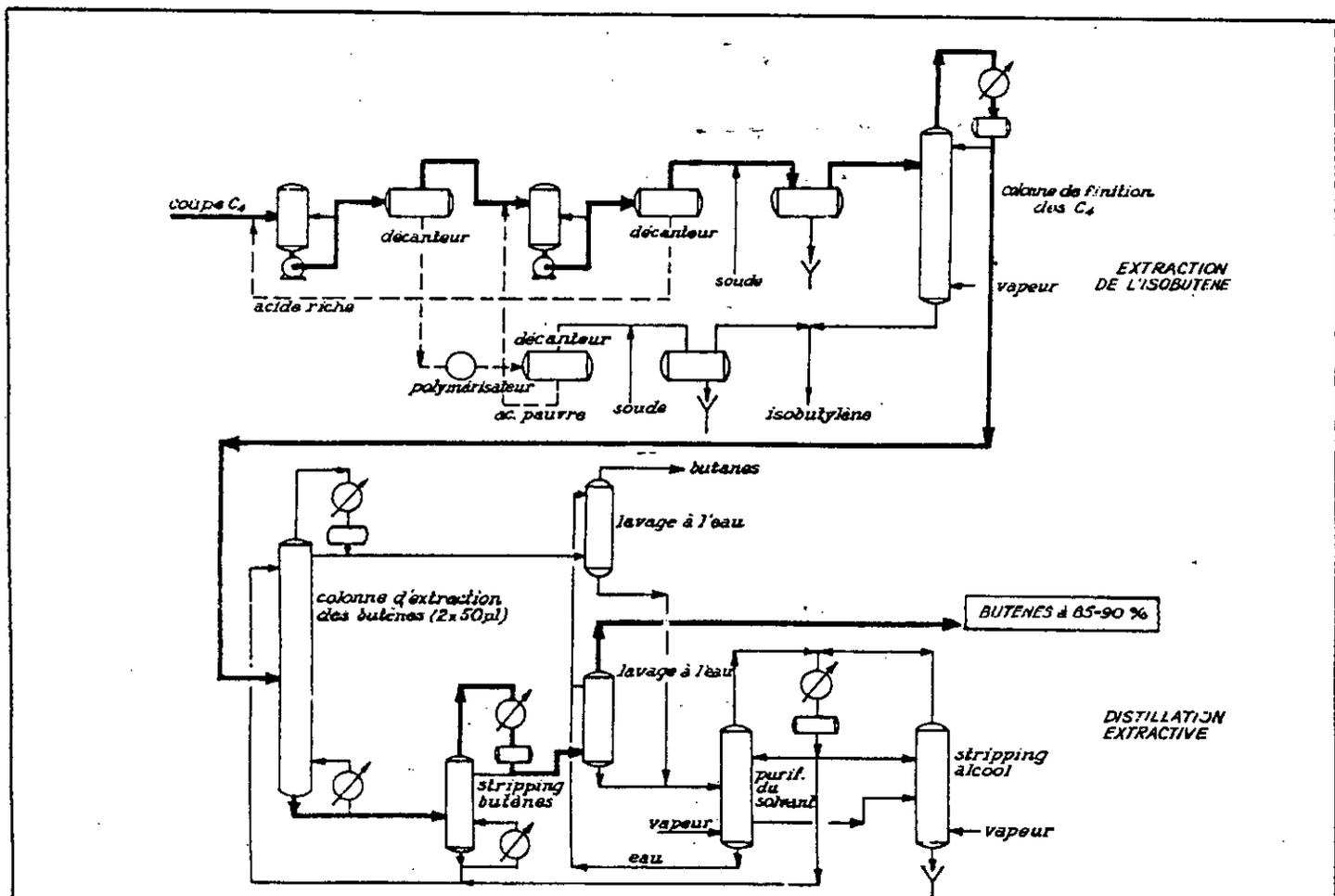


Fig 19. Butadiène - Préparation de la charge riche en butènes

- Utilisation de l'éthanol
- Synthèse du butadiène à partir de l'acétylène et du formol

3°) - Le marché du butadiène

Les charges légères du vapocraquage (l'éthane) ne donnent pas de butadiène, il faut donc pour fabriquer ce monomère utiliser des charges lourdes tel que le naphta et le gazole, ce qui est la conséquence de la stagnation de sa production depuis 1984. Plus de 80% de butadiène fabriqué dans le monde entre dans l'élaboration d'élastomères et de plastiques comme le S.B.R. (50 % du marché), les polybutadiènes (15 à 20 %).

Le butadiène conduit aussi à l'acide adipique, une matière première du nylon 6.6 ; le développement de nouveaux polyamides (12 et 12.12) assuré par « AtoChem. Et Hüls » devraient contribuer à relancer l'intérêt pour une chimie fine du butadiène qui reste pleine de promesse.

Le tableau - 31 donne la répartition des capacités par zone géographique en 1000 tm/an. en novembre 1987:

Zone géographique	Pourcentage des capacités %
1) Europe de l'ouest	35.60
2) Amérique du Nord	30.70
3) Asie et Océanie	19.01
4) Pays à économie planifiée (sans ex-URSS)	10.60
5) Amérique centrale et du Sud	3.70
6) Afrique	0.43
Total mondial	100 %

Le tableau - 32 donne les capacités par pays en 1000 tm/an (Novembre 1987):

Pays	Capacité 1000 tm/an	Projets
1) France	366	-
2) Italie	270	80
3) RFA + RDA	705	-
4) USA	1638	-
5) Mexique	55	100
6) Brésil	196	56
7) Japon	787	-
8) Roumanie	80	100
Total mondial sans ex-URSS	6259	+926

4°) Les utilisations du butadiène :

Le tableau-33 suivant donne la répartition en pourcentage de la consommation en butadiène:

Produit	Europe de l'Ouest	Etats-Uns	Japon
- Résine ABS	10	9	12
- Polyamide 6 - 6	8	7	0
- Chloroprene	7	5	4
- Caoutchouc nitrile	4	3	7
- Polybutadiène	21	24	26
- Caoutchouc SBR + latex	45	50	49
- Divers	5	2	2
Total	100	100	100

IV-L' ISOPRENE : (méthyle - 2 - butadiène 1,3)

L'isoprène monomère est le produit de base pour le fabrication du polyisoprène cis 1-4 pratiquement pur. Son extraction à partir de la coupe C₅ des effluents du steamcracking donne des quantités faibles, d'où plusieurs procédés ont été mis au point :

- Shell: déshydrogénation des isoamylènes (méthyle 2 - butène 1 et méthyle 2 - butène 2).
- Goodyear : à partir du propylène.
- IFP : à partir d'isobutène et de formol.
- SNAM : à partir de l'acétylène et de l'acétone.

IV-1- Procédés de fabrication:

a) Procédé Shell :

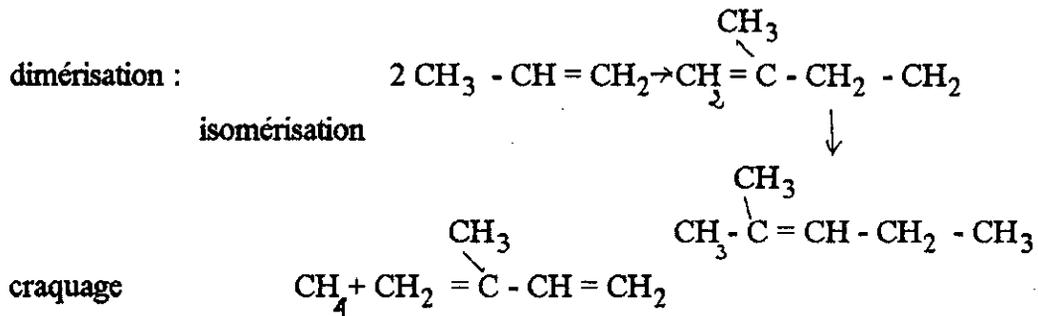
La fraction essence légère du cracking catalytique contient de 30 à 40% d'isoamylènes; par extraction de l'acide sulfurique on obtient des isoamylènes à 98%.

Au cours de l'extraction, il se produit l'isomérisation de la double liaison pour donner 90% de méthyle 2 - butène 2 et 10% de méthyle 2 - butène 1. La déshydrogénation de ces isomères conduit à l'isoprène, réalisé en phase vapeur sur un catalyseur Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂CO₃ à 600°C.

le gaz est comprimé avant la séparation qui comprend une distillation extractive à l'acétonitrile aqueux, puis une rectification de l'isoprène.

b) Procédé Goodyear :

Ce procédé à partir du propylène se fait en deux étapes :



- 1 tonne d'isoprène nécessite 1.52 t de propylène, avec les sous produits suivants :

0.15 t de $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8$ (1ère étape)

0.24 t de méthane

0.13 t d'autres hydrocarbures au craquage

- Utilité:

Vapeur : 27 t

Eau de refroidissement : 1000 m³

Electricité : 300 kWh

Un schéma de principe est donnée par la figure 21. A titre comparatif on donne la fig-20

IV-2 Les grands producteurs :

- Esso : aux Etats Unis qui traite les fractions olefiniques en dans une unité de déshydrogénation Houdry et produit de l'isoprène à 95% destiné au caoutchouc butyle.

- Shell : à Torrence et à Pernis (2500 t/an) pratique la déshydrogénation pour produire le monomère à 99% destiné au polyisoprène.

- Goodyear : produit à partir du propylène à Beaumont (Texas) 45000 t/an de monomère pour son unité de déshydrogénation.

V-LES BTX : (BENZENE-TOLUENE-XYLENE)

V.1. Les réactions mises en jeu :

La production des aromatiques est issue des réactions suivantes :

1) la déshydrogénation des naphènes (alkylcyclohexanes) en aromatiques

2) la déshydrocyclisation des paraffines et isoparaffines en aromatiques

Il faut joindre l'isomérisation des paraffines et isoparaffines et des alkylcyclohexanes transformation qui alimente les précédentes.

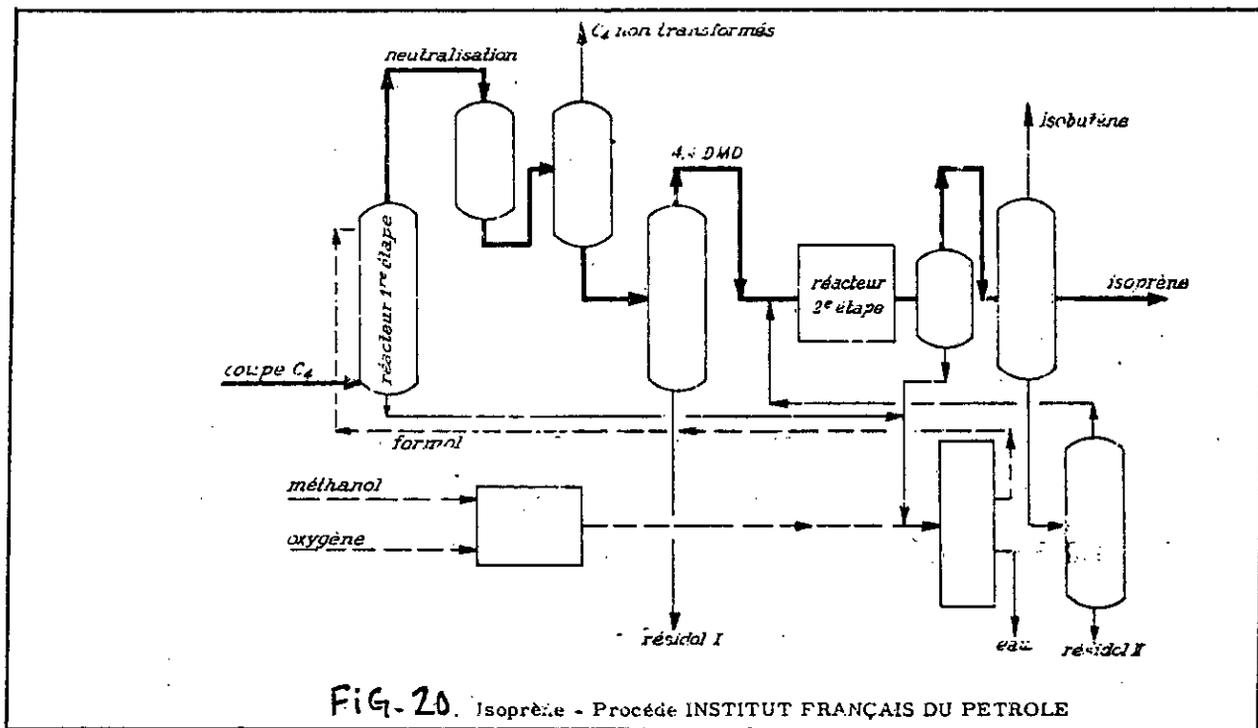


FIG-20. Isoprène - Procédé INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

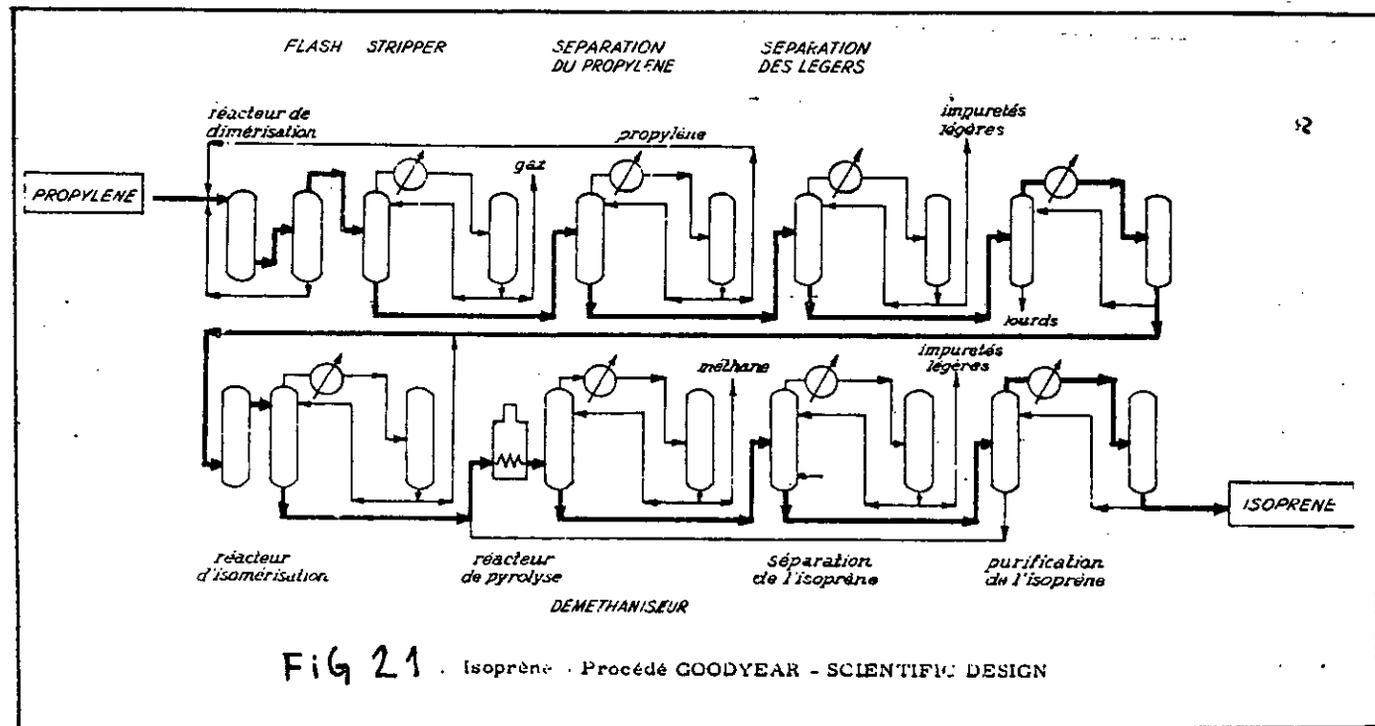


FIG 21. Isoprène - Procédé GOODYEAR - SCIENTIFIC DESIGN

Divers réactions parasites ont également lieu; les plus importantes sont les suivantes :

- formation du coke
- hydrocraquage des paraffines et des naphènes
- déméthanisation

V-2-Considérations thermodynamiques et cinétiques :

La stabilité des aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température; de ce fait on opère à température élevée ($> 300^{\circ}\text{C}$).

Les considérations thermodynamiques des différentes réactions mises en jeu sont illustrées dans le tableau suivant qui donne la température, la pression à une conversion de 90% : Tableau-34

Réactions	Température ($^{\circ}\text{C}$) d'équilibre à 90%			
	1 bar	10 bars	25 bars	50 bars
Cyclohexane \longrightarrow benzène + 3 H_2	294	355	443	487
Méthycyclopentane \longrightarrow benzène + 3 H_2	315	391	492	540
n-héxane \longrightarrow benzène + 4 H_2	354	487	562	623
Méthylcyclohexane \longrightarrow toluène + 3 H_2	248	320	356	385
n-heptane \longrightarrow toluène + 4 H_2	305	428	496	550

Les catalyseurs utilisés sont de deux types à base de silice alumine : les uns contiennent des oxydes ou sulfures de Cr, Mo, Co, Ni, W; les autres renferment des métaux nobles, le plus souvent le platine ou associé à d'autres constituants métalliques.

V-3-Procédé de fabrication des aromatiques :

" Cyclar process ", British Petroleum and UOP Inc.

1. Application : c'est un procédé pour l'aromatization catalytique et continu du propane et de butane.
2. Charge : propane, isobutane et n-butanes sont sélectivement convertis en aromatiques.
3. Produits : le produit aromatique le plus prédominant est le benzène; à coté du toluène et du xylène à plus faibles quantités, avec des quantités d'hydrogène à haute pureté.
4. Description : ce procédé combine l'utilisation des catalyseurs actifs et sélectifs, avec une régénération continu des catalyseurs assurée par l'UOP.

La charge est combinée avec le courant de recyclage de la charge non convertie. La section de récupération sépare efficacement les effluents des réacteurs dans la production

liquide, la charge non convertie, sous produits légers et l'hydrogène à haute pureté. L'hydrogène est récupéré à partir du courant des sous produits légers à une haute pureté en utilisant une réfrigération ou une absorption. *Tableau -35*

Nature de la charge	wt. units	wt. units
Propane	100.0	
Butane		100
Produits		
Benzène	19.3	18.0
Toluène	26.6	28.9
E t-BZ et Xylène	11.1	13.4
C ₉ + aromatique	6.6	7.2
Hydrogène	6.0	5.5
Fuel gras	30.4	27.0

Installations commerciales :

Les divers unités UOP cyclar sont en étude. La base technologique pour la régénération des catalyseurs est assurée par 60 unités.

V-4--Matières premières :

En dehors des produits liquides issus de la distillation de la houille dont les tonnages disponibles demeurent limités, les aromatiques proviennent essentiellement du traitement soit :

- des reformants
- des essences de pyrolyse, de naphta ou de gazole
- des produits de la cokefaction de la houille (voir *tableau -35*)

La teneur en aromatiques des effluents du reforming catalytique varie selon la nature de la charge (son intervalle de distillation) et aussi suivant la sévérité de l'opération.

La répartition des constituants évolue en fonction de ces paramètres, par exemple, pour une charge de point initial supérieur à 100°C, la quantité de benzène n'est pas importante que si la sévérité est élevée. Mais si la charge à un point de départ de 70% et à forte teneur en naphène, même à faible sévérité, la production du benzène est significative.

Les quantités d'aromatiques contenues dans les essences de pyrolyse ne dépendent pas de la nature de la charge, mais dépendent de la sévérité de l'opération.

Les trois sources d'aromatiques ont des compositions très différentes de sorte que selon les besoins du marché, l'une ou l'autre peut être utilisée; s'il convient de produire essentiellement du benzène, l'essence du pyrolyse est la plus adaptée, mais si on veut produire du xylène, on

utilise le réformant; étant entendu qu'un choix intermédiaire consiste à traiter simultanément les deux effluents en mélange.

V-5-Données économiques :

La consommation mondiale en benzène croit environ de 3.6% par an, 22.4 Mt en 1990 à 31.7 Mt en 2000.

Durant les années 90, l'utilisation du benzène ne couvrait que 76% de sa capacité. La construction des usines de l'éthylène va élever la capacité à 12.45 Mt, c.à.d. à un taux d'accroissement de 2.68 Mt/an par rapport au niveau de 1990. La capacité de production du benzène à partir des réformants a augmenté de 8.44 Mt en 1990 à 11 Mt / an en 1995.

Tableau-36 : Analyses typiques d'essences aromatiques

Composition (%)	Procédé	
	Vapocracking à 28% d'éthylène	Reforming catalytique à NO95
Benzène	36.9	6.0
Toluène	22.5	18.3
Ethylbenzène	6.2	4.5
Paraxylène	1.5	4.5
Métaxylène	3.7	9.2
Orthoxylène	2.0	5.1
aromatiques	11.0	9.6
non aromatiques	16.2	42.6
Total	100%	Total 100%

V-6-Utilisation des produits aromatiques:

Les produits aromatiques ont une importance économique considérable par leurs stabilité. Ils sont utilisés dans la fabrication d'élastomères résistants, des fibres textiles synthétiques et de résines thermodurcissables. Vu la facilité avec laquelle ils subissent des réactions de substitution, ils sont aussi à la base de l'industrie des matières colorantes de synthèse.

Les produits clés de la chimie aromatique qui couvrent des aspects très vastes et très divers sont : le benzène, le toluène, les isomères ortho, meta et para du xylène et l'éthylbenzène.

VI- LE STYRENE :

L'utilisation principale du styrène est la fabrication du polystyrène et ses copolymères ABS et SAN, il est aussi utilisé comme comonomère pour obtenir des différents élastomères (SBR, ...) et des résines thermodurcies (polyesters).

en 1990, la répartition des applications est la suivante :

- polystyrène : 66%
- copolymères ABS et SAN : 12%
- SBR : 7%
- SBL (styrène butadiène latex) : 6%
- polyesters insaturés (UP) : 5%
- Divers : 4%

VI-1-Principe du procédé :

Plus de 90% du styrène est produit par des déshydrogénation de l'éthylbenzène, lui même synthétisé uniquement dans ce but et principalement par alkylation du benzène par l'éthylène.

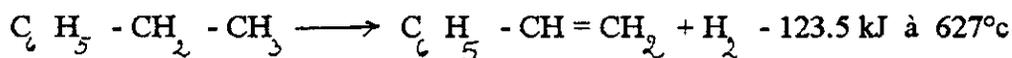
a) Alkylation du benzène par l'éthylène :

La réaction principale est exothermique rapide et en présence de catalyseur :



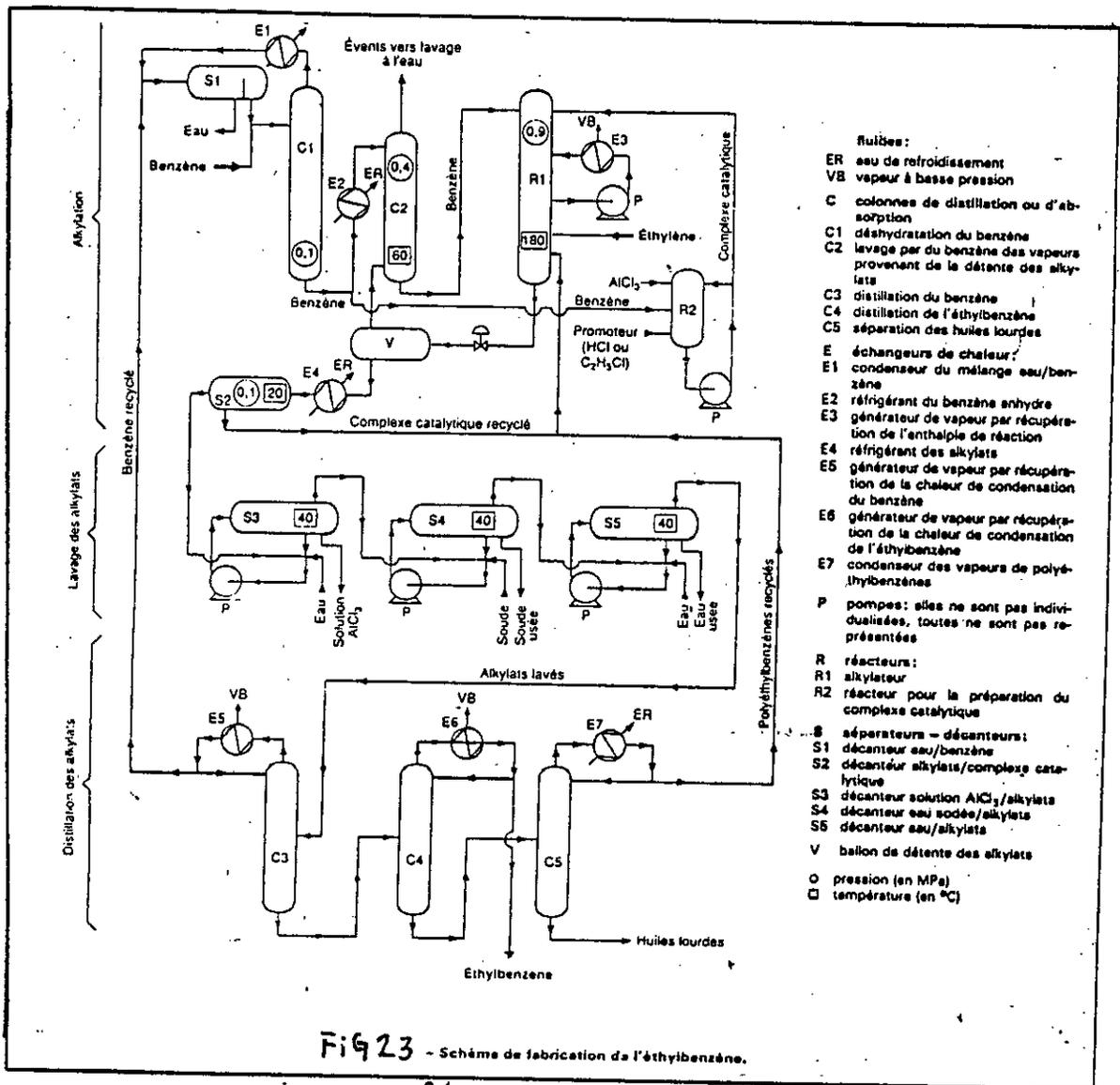
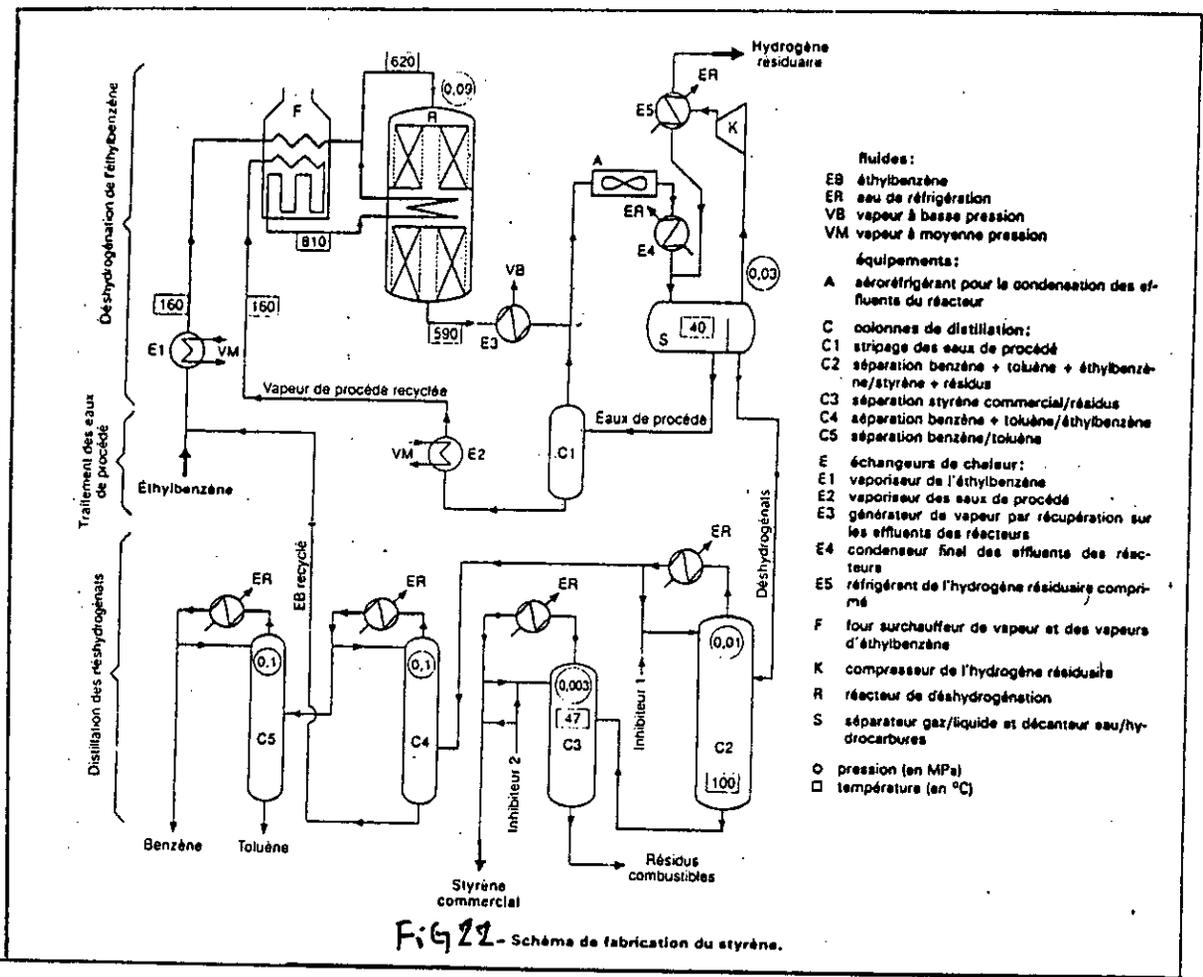
b) Déshydrogénation de l'éthylbenzène :

La réaction principale est endothermique et équilibrée :



Elle est accompagnée des réactions parasites de formation de benzène et de toluène. La déshydrogénation se poursuit avec la formation de phnylacétylène en général présent à l'état de traces non gênantes

Les formations de styrène et de phénylacétylène sont favorisées par élévation des températures et abaissement des pressions et en présence de catalyseurs. fig-22,23 .



VI-2 - Consommation des matières premières et d'utilités : Tableaux-37,38.

Tableau-37.

Matières premières	Alkylation t/t E.B	Déshydrogénation t/t styène	Ensemble t/t styène
Benzène (100%)	0.741 ¹		0.786
Ethylbenzène (100%)		1.08	
Ethylène (100%)	0.266		0.287
Benzène ²		-0.014	recyclé
Toluène ²		-0.028	-0.028
Catalyseurs	150 kg EB	0.650 kg	

(¹) : Sans le benzène recyclé de l'unité de déshydratation.

(²) : Il s'agit de production et non pas de consommation.

Tableau-38.

Utilités	Alkylation par t EB	Déshydrogénation par t styène	Ensemble par t styène
Vapeur à 35b (t)	0.65		07
Vapeur à 12b (t)		1.6	1.6
Vapeur à 2b saturée (t)	-0.9	1.0	~ 0
Electricité (kWh)	17	120	138
Combustible (GJ)		67	6.7
Eau de refroid. t=10°C (m3/h)	15	100	116

VI- 3-Données économiques : (1991)

a) Prix de vente :

Le prix du styène est très variable. En France, son prix moyen en 1992 était de 3100 F/t.

b) Production mondiale :

La répartition des capacités de production, par aires géographiques et par procédé est donnée dans le tableau suivant : Tableau-39.

Tableau-39.

Capacités de production de styrène dans le monde en 1991		
Pays	kt	Principaux producteurs
Espagne	125	Repsol
France	725	Elf Atochem à Carling
Pays bas	1250	Dow Shell
Italie	535	Montedipe Enichem
Allemagne	1230	Basf Row Hüls
Grande Bretagne	330	Bp Enichem
Total Europe de l'ouest	4195	
Europe de l'est	1230	
Amérique du nord	5270	
Amérique centrale et du sud	583	
Golfe persique	378	
Asie-Océanie	4313	
Total	15969	

c) Investissement :

Les capacités moyennes des unités récentes sont de l'ordre de 300-400 kt/an de styrène. Dans les pays en voie de développement, les capacités sont de l'ordre de quelques dizaines de kt.

Le montant de l'investissement en 1992 était de l'ordre de 3500 F par tonne de capacité annuelle installée. L'unité de l'ethylbenzène représente environ 30% de cet investissement.

LES PRODUITS INTERMEDIAIRES DE 2ème GENERATION :

I - LE CHLORURE DE VINYLE MONOMERE

II - L'UREE

III - L'ISOPROPANOL

IV - L'ACIDE ACETIQUE

V - L'ETHYLENE GLYCOL

VI - L'ACRYLONITRILE

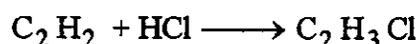
I - CHLORURE DE VINYLE MONOMERE : (CVM)

I - 1 : Procédés de fabrication :

Les premiers procédés industriels de fabrication du chlorure de vinyle étaient fondés sur l'hydrochloration de l'acétylène :



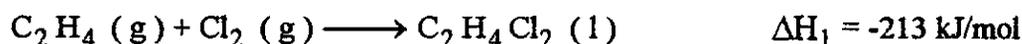
Un procédé mixte à partir d'éthylène et d'acétylène, rendant inutile l'étape d'oxychloration, a été quelques fois utilisé :



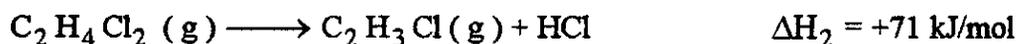
Ces procédés à base d'acétylène pourtant simples ont été abandonnés au profit de ceux à base d'éthylène, moins chers et moins onéreux.

Le chlorure de vinyle est obtenu à partir d'éthylène et de chlore par deux étapes :

- synthèse du 1,2-dichloréthane par chloration de l'éthylène :



- craquage du 1,2-dichloréthane :



Le bilan de matière global de ce procédé est donc :

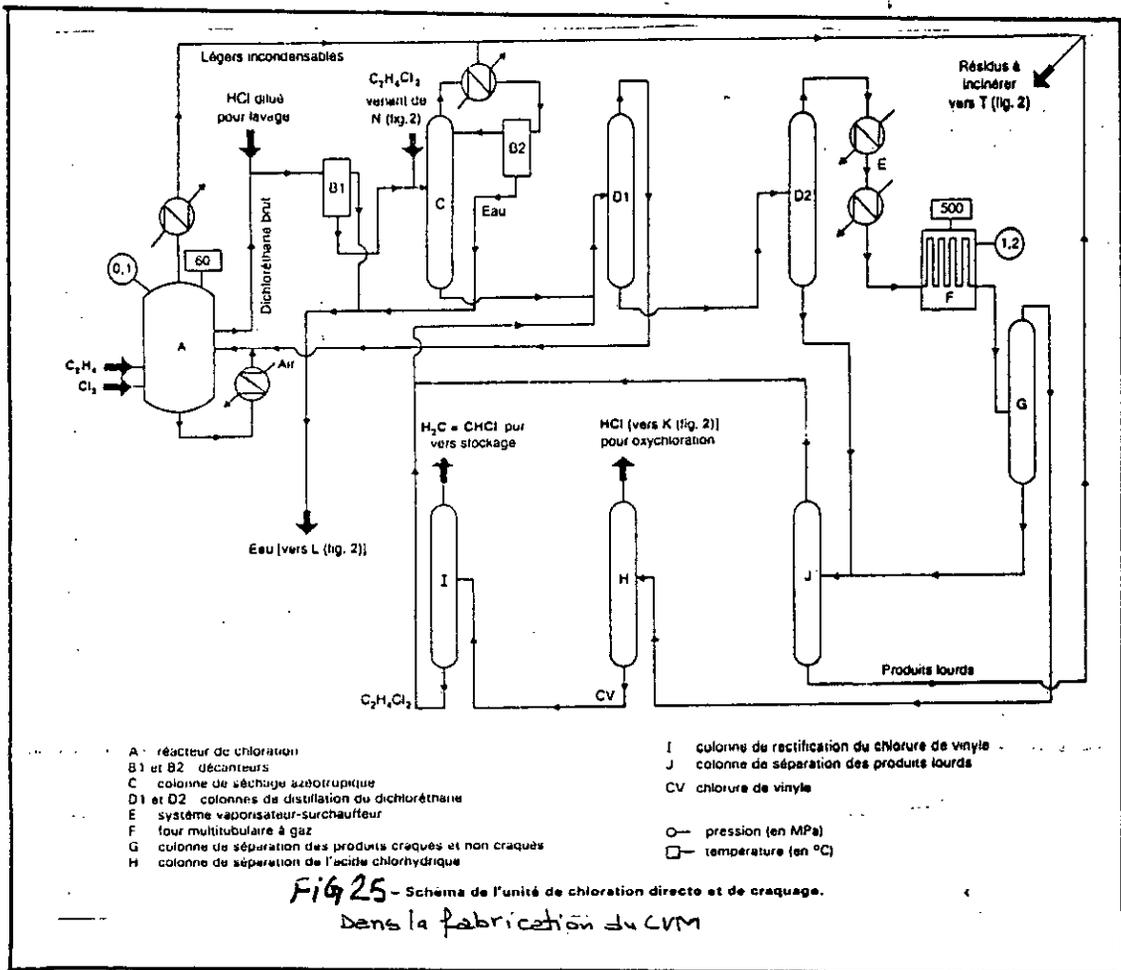
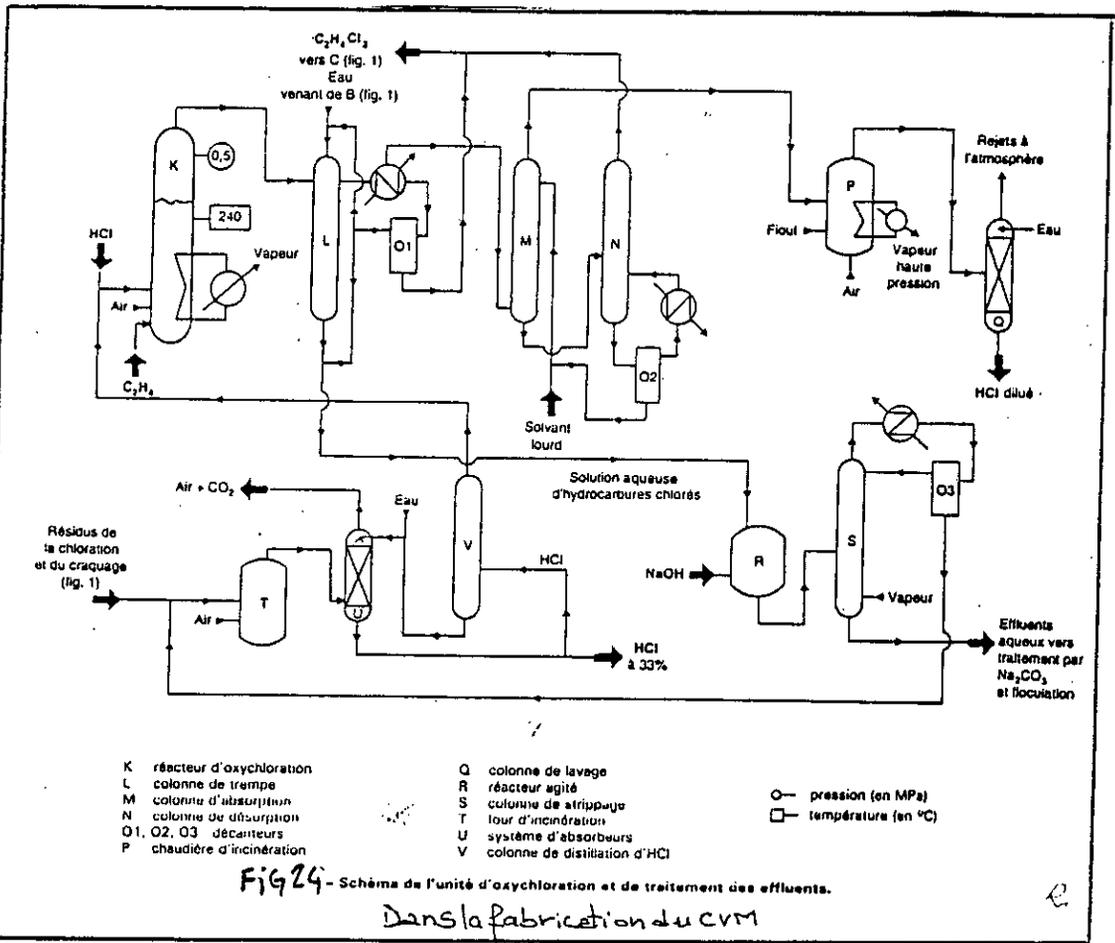


I - 2 : Aspects économiques :

I - 2 - 1 : Consommation de matières premières et d'utilités :

Pour une tonne de chlorure de vinyle produit sur une unité de 400 000 t/an :

- Ethylène : 0.46t
- Cl₂ : 0.58 t
- Eau de refroidissement : 200 m³
- Vapeur : 0.6 t
- Gaz : 4060 MJ 4 GJ
- Energie électrique : 200 kWh



I - 2 - 2 : Investissement :

Il était de l'ordre de 1000 MF en 1992 pour une unité de 400 000 t/an. Les frais de l'entretien annuel représentent 3% du montant de l'investissement.

1-2-3 : Production mondiale : (1991)

La production mondiale était I - 2 - 3 : estimée à 21Mt en 1991, répartie selon le tableau suivant : (4 0)

Pays	kt/an
Europe	7.9
Etats unis	5.7
Canada	0.4
Amérique du nord	0.9
Mexique	0.4
Afrique	0.3
Moyen orient et Golfe persique	0.4
Japon	2.6
Autres pays	

Parmi les principaux producteurs mondiaux en 1993, on cite :

- En Europe :
 - EVC (European Vinyls Corp)
 - Solvay
 - Elf Atochem
 - CVM (groupe Tessen derlo Chimie - EMC)
 - Hoechst - Wacker

- Dans le reste du monde :
 - Formosa Plastics Corp
 - BF Goodrich

I - 2 - 4 : Prix de vente :

Il était de l'ordre de 2500 à 3000 F/t en France, en 1992.

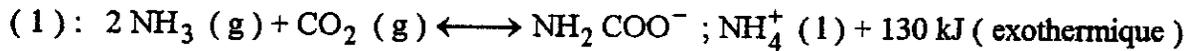
I - 3 : Utilisation :

La seule utilisation du chlorure de vinyle monomère est la production de résines (matières plastiques) par polymérisation ou copolymérisation avec des monomères comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

II - UREE :

II - 1 : Principe du procédé de fabrication :

Le procédé consiste à faire réagir de la dioxyde de carbone et l'ammoniac sous forte pression et à des température relativement élevées. En premier lieu, il y a formation de carbonate d'ammonium ionisé sous forme liquide, qui est transformé en urée par déshydratation.



II - 2 : Caractéristiques des différents procédés :

Les différents procédés de fabrication d'urée utilisent les mêmes principes de réactions, mais la différence consiste dans les conditions opératoires de synthèse et de recyclage des réactants.

a) Procédé Stamicarbon : fig -26

C'est le plus répandu des procédés dans le monde. Le principe est détaillé dans le schéma (procédé Hollandais)

b) Procédé Mitsui - Toatsu - Tokyo (procédé Japonais)

c) Procédé Snam - Progetti (procédé Italien)

d) Procédé Montedison / Techimont (procédé Italien)

II - 3 : Matières premières :

Les matières premières sont l'ammoniac sous forme liquide et le dioxyde de carbone à l'état gazeux qui provient des sections de décarbonisation des unités d'ammoniac avec une pureté supérieur à 98% de CO.

II - 4 : Consommation de matières premières et d'utilités :

II-4-1 : Matières premières :

Tous les procédés ont pratiquement les mêmes consommations de :

- 740 kg/t d'urée de CO

- 570 kg/t d'urée de NH

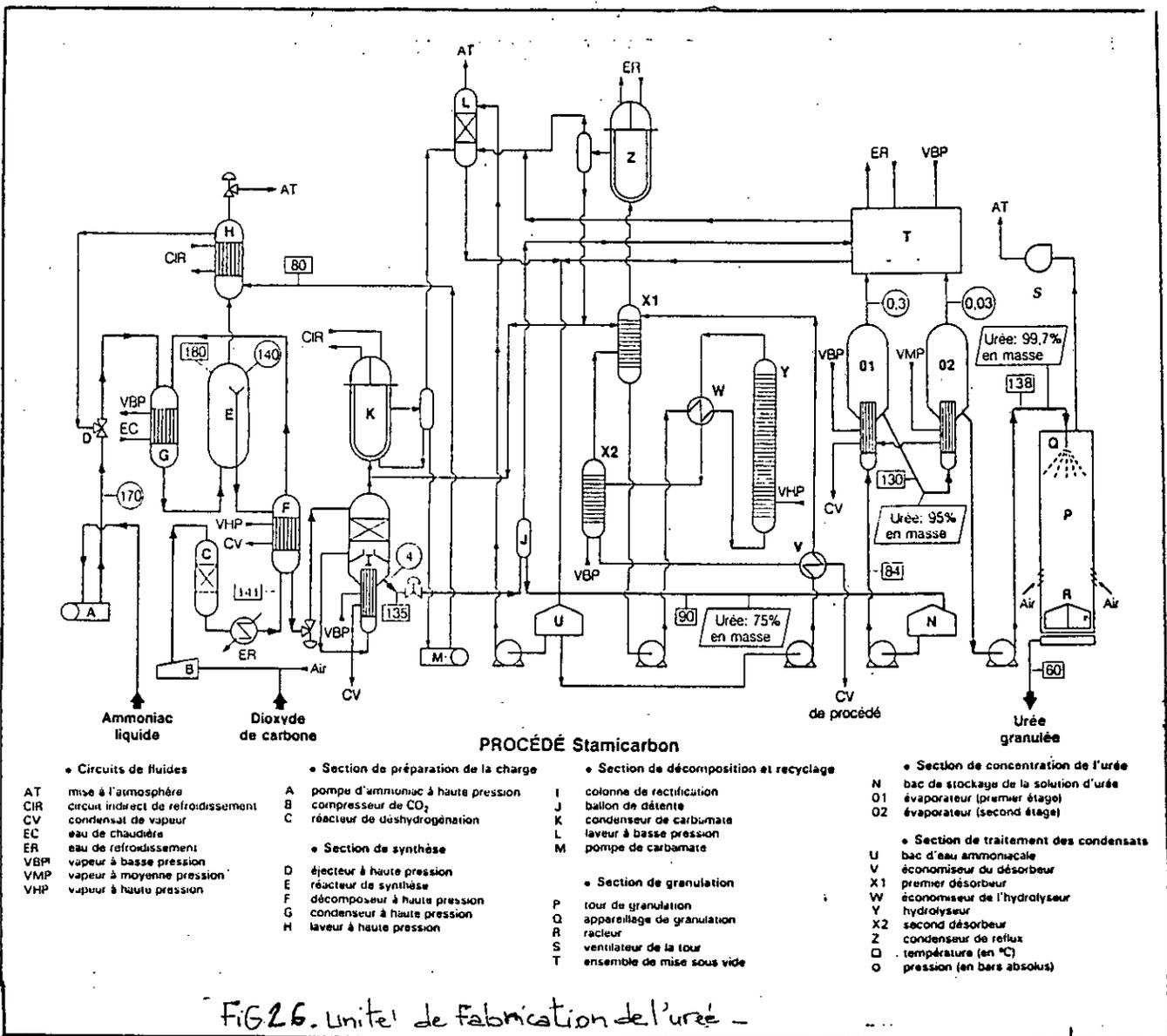
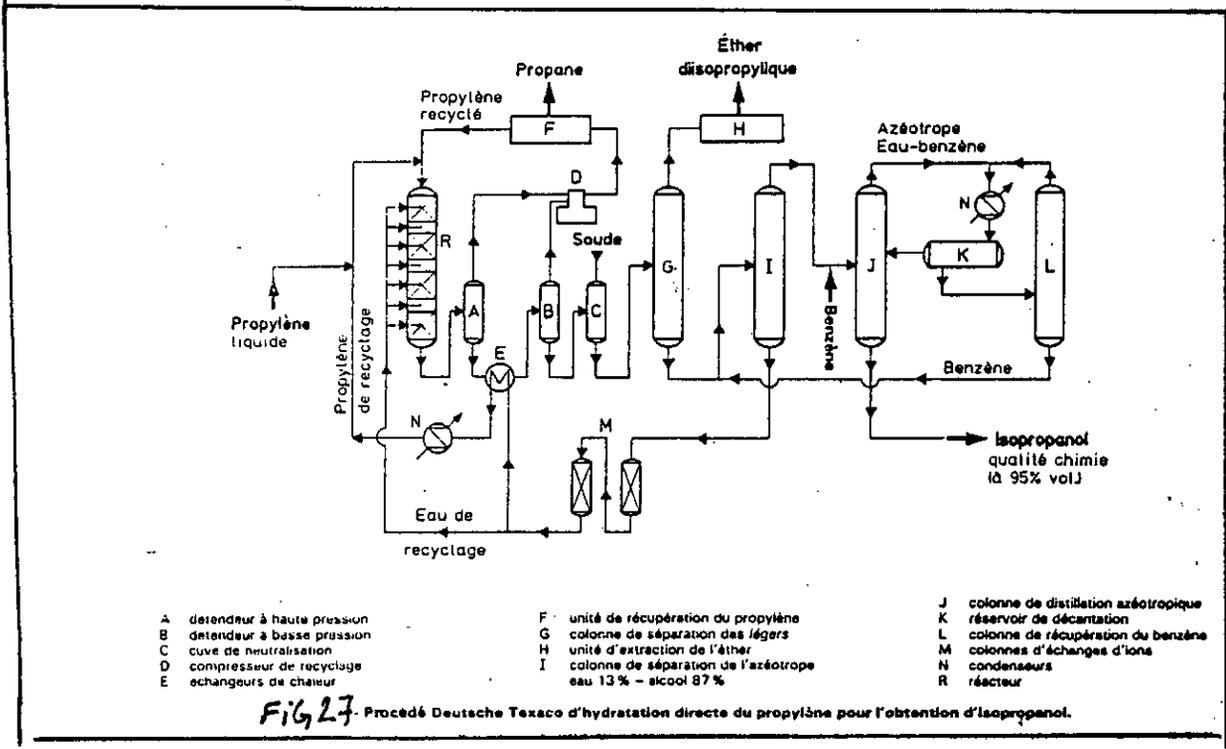


FIG 26. Unité de fabrication de l'urée -



II - 4 - 2 : Utilités :

Le tableau suivant donne une comparaison entre les utilités utilisés dans les procédés Stamicarbon et Snamprogetti : *Tableau - 41*

	Stamicarbon	Snamprogetti
Vapeur	731 kg/t urée (120 bar, 480°C)	760 kg/t urée (110 kg/cm ² , 510°C)
Electricité	15 kWh	21 kWh
Eau de refroidissement	70 m ³ /t urée (= 10°C)	80 m ³ /t urée

II - 5 : Données économiques :

II - 5 - 1 : Capacités de production :

Les unités d'urée sont généralement associées à d'autres unités d'ammoniac (pour fournir le dioxyde de carbone en plus de l'ammoniac). Les capacités installées sont en général de 800 à 1200 t/j jusqu'à 1750 t/j associées aux unités d'ammoniac de 1000 t/j.

Dans le monde, la capacité globale de production de l'urée était en 1986 d'environ 90 millions de tonnes.

En ce qui concerne l'investissement, une unité standard d'urée de 1750 t/j entièrement montée en Europe pouvait être évaluée à 300 millions de francs (2ème semestre 1985).

II - 5 - 2 : Prix de vente :

Le coût de l'urée est celui de l'ammoniac. Les prix sont variables; en Mars 1987, 1 tonne d'urée de l'ex URSS était vendue entre 75 et 80\$ et celle d'origine CEE entre 105 et 110\$ (côte du dollar : 6F).

II - 6 : Principales utilisations :

- a) Engrais : utilisé surtout dans la culture du riz.
- b) Additif à l'alimentation du bétail.
- c) Intermédiaire de synthèse de résines et de colles : colles urée - formol, résines aminoplastes (mélamine).

III - L'ISOPROPANOL:

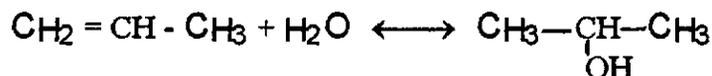
L'isopropanol ou propanol-2 (ou alcool isopropylique) est fabriqué industriellement à partir du propylène par deux méthodes : l'hydratation indirecte (procédé à l'acide sulfurique) et l'hydratation catalytique directe.

Sa formule chimique est la suivante :

Il a comme principale utilisation la synthèse de l'acétone. en effet, près de la moitié de la production d'isopropanol entre dans cette synthèse. Pour le reste, les usages sont variés : l'isopropanol est utilisé comme solvant essentiellement mais aussi comme matière première pour produits cosmétiques, pharmaceutiques ou chimiques divers.

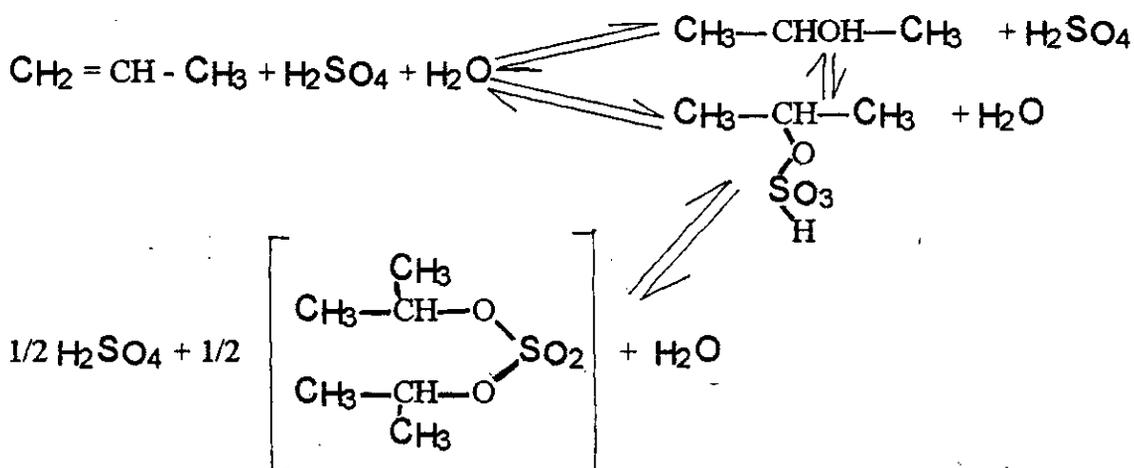
III - 1 : Mécanisme et thermodynamique de la réaction d'hydratation:

L'hydratation du propylène s'effectue par addition d'eau sur la double liaison, selon la réaction équilibrée :

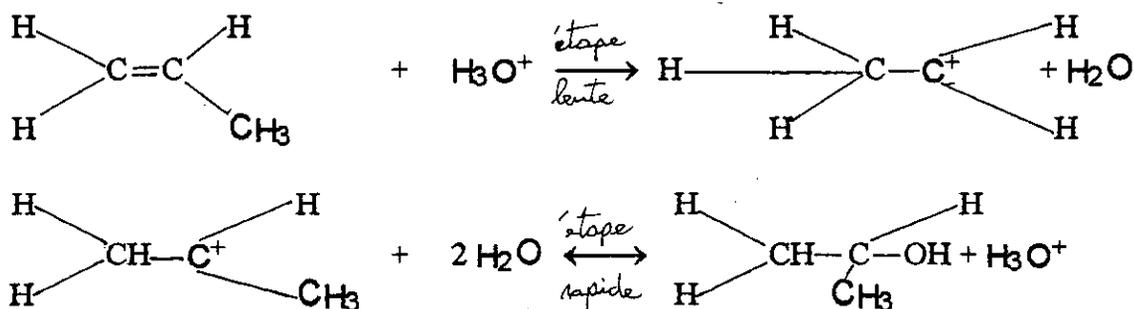


Cette réaction étant catalysée par les acides, l'addition du groupement OH s'effectue, selon la règle de Markovnikoff, sur le carbone le plus substitué et l'on obtient donc un alcool secondaire.

La synthèse de l'alcool par hydratation indirecte passe par l'intermédiaire d'esters sulfuriques obtenus par absorption du propylène dans une solution d'acide sulfurique; ces esters étant ensuite hydrolysés en alcool dans une seconde étape par dilution à l'eau selon les réactions suivantes :



L'hydratation directe du propylène en présence de catalyseur solides ou liquides s'effectue en une seule étape par l'intermédiaire d'ion carbenium selon un schéma où l'étape lente est le transfert d'un proton sur la double liaison pour donner cet ion qui réagit de manière rapide avec l'eau :



L'hydratation du propylène appartient au groupe des réactions équilibrés exothermiques. Elle s'effectue avec diminution du nombre de molécules. La formation d'isopropanol par hydratation directe nécessite d'effectuer la réaction à la plus basse température compatible avec les impératifs cinétiques, conditionnés par l'activité du catalyseur, et à la pression la plus élevée possible (phase gazeuse).

La chaleur de réaction ΔH° à $T = 298.15 \text{ K}$ est de l'ordre de -50 kJ/mole .

III - 2 : Procédés d'obtention :

L'isopropanol est obtenu industriellement par des procédés qui se différencient très nettement par les caractéristiques des catalyseurs utilisés.

Le procédé I.C.I. datant de 1951, utilise un catalyseur à base d'oxydes de tungstène et de zinc déposé sur silice et effectue la réaction en phase vapeur entre 230 et 290°C sous 20 à 25 Mpa .

Le procédé VEBA (1965) effectue la réaction également en phase vapeur entre 170 et 190°C sous une pression de 2.5 à 4.5 Mpa , en présence d'acide phosphorique déposé sur silice. Dans ces procédés en phase vapeur, la sélectivité molaire en alcool est égale à 96% , mais le taux de conversion qui est faible (5 à 6%) nécessite un taux de recyclage élevé et, par suite, une grande pureté de propylène (de l'ordre de 99%).

Dans deux procédés plus récents (1972), les conditions opératoires sont telles que les taux de conversion sont plus élevés et qu'il est alors possible d'utiliser du propylène de pureté plus faible (92 à 95%) ce sont :

- premièrement le procédé TOKUYAMA Soda qui utilise comme catalyseur une solution aqueuse d'un silicotungstate; la réaction est effectuée en phase aqueuse à 270°C sous 20 Mpa ; le taux de conversion du propylène se situe entre 60 et 70% avec une sélectivité molaire en alcool comprise entre 98 et 99% ,

- deuxièmement le procédé Deutsche Texaco qui opère à température plus basse (130 à 150°C) en phase mixte : eau liquide, propylène en phase supercritique sous 8 à 10 Mpa en présence de résine sulfurique disposée en lit fixe; pour limiter la formation d'oligomères et d'ether isopropylique; le rapport molaire eau/propylène est élevé (12 à 15); le taux de conversion est égale à $7,5\%$ avec une sélectivité en alcool proche de 93% (en moles).

D'une manière générale, l'effet du réacteur est traité de manière à séparer le propylène non converti qui est recyclé, à distiller les impuretés légères telles que le di (isopropyl) ether et l'acétone, et à séparer par distillation l'azéotrope eau-propanol-2 dont on enlève l'eau par formation de l'azéotrope benzène-eau.

III - 2 - 1 : Principe du procédé " hydratation directe", " Deutsche Texaco " :

Le réaction mise en jeu est globalement la suivante :



Etant exothermique et se produisant avec diminution du nombre de molécules, cette réaction est favorisée par une température basse et une pression élevée. Cependant, pour des

raisons liées à la cinétique de la réaction, on doit opérer à des niveaux thermiques relativement élevés qui dépendent du catalyseur. Il se forme des sous-produits en quantités moindres.

On distingue, parmi les procédés actuellement en fonctionnement, les trois principaux suivants :

- a) procédé en phase vapeur (ICI, Veba Chimie)
- b) procédé en phase liquide (Tokuyama Soda)
- c) procédé en phase mixte (Deutsche Texaco)

III - 2 - 2 : Description du procédé Deutsche Texaco :

Le propylène liquide de charge et de recyclage est adjoint à une première fraction d'eau déminéralisée de recyclage préchauffée. On utilise de grandes quantités d'eau pour éviter le développement de polymerisations indésirables (rapport molaire eau-propylène de 12.5 à 15). Le mélange obtenu est introduit à l'état supercritique en tête d'un réacteur à lits fixes décatayseur entre lesquels est injectée à plus bas niveau thermique l'eau déminéralisée restante, afin d'absorber la chaleur dégagée par la réaction et de contrôler la température.

L'effluent de la réaction est alors détendu en deux temps avec refroidissement intermédiaire de façon à récupérer à l'état gazeux le propylène non converti, la phase liquide est pour sa part neutralisée par la soude, puis fractionnée dans une série de quatre colonnes à distiller (G, I, J, L : voir schéma) où le produit est purifié. La conversion par-passe est 75%.

III - 3 : Données économiques :

III - 3 - 1 : Prix de vente :

Le prix moyen, pour de grandes quantités départ usine, s'établissait en France aux environs de 2800 F/t.

III - 3 - 2 : Production : (1985)

Tableau - 42 : Production mondiale d'isopropanol.

Pays	Société	Capacité
Pays Bas	Shell	250
France	Shell Chimie	110
ex RFA	Veba, Deutsche T.	110+140
G. Bretagne	Shell	100
	BP Chemicals	80
Espagne	I.Q.A.	
Total Européen		825
USA		1220
Autres pays		300
Total mondial		2345

III - 4 : Principales utilisations :

Près de la moitié de la production d'isopropanol en Europe entre dans la synthèse de l'acétone. Le reste, comme solvant ou matière première pour produits cosmétiques etc.

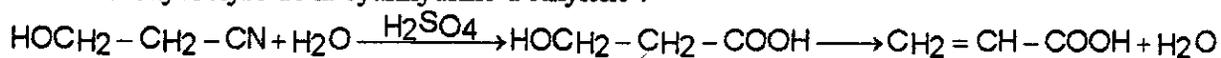
IV - L'ACIDE ACRYLIQUE :



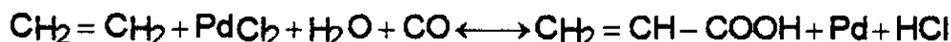
C'est un intermédiaire pour produire les polymères acryliques.

IV - 1 : Procédés de fabrication :

1. Hydrolyse de la cyanhydrine d'éthylène :

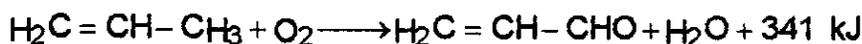


2. Carboxylation oxydante de l'éthylène :

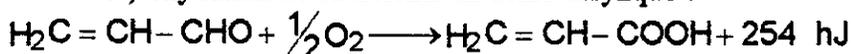


3. Oxydation catalytique du propylène qui se fait en 2 étapes :

a) oxydation du propylène en acroleïne :



b) oxydation de l'acroleïne en acide acrylique :



D'autres réactions secondaires se produisent conduisant à la formation de CO, de CO₂, de formol, d'acide formique, d'acide acétique et d'autres impuretés lourdes.

L'amélioration des performances des catalyseurs et de la purification limite la formation de ces produits. L'acide acrylique produit par cette réaction atteint une pureté de 99.5 à 99.8% en masse.

V - 2 : Consommation des matières premières :

Le propylène provenant d'un vapocraqueur avec une pureté de 95 à 99.9% en masse; il faut 680 à 720 Kg de propylène pour produire 1 tonne d'acide acrylique.

les catalyseurs : oxydes métalliques composés de cobalt, fer et molybdène; ont une durée de vie de 2 à 4 ans.

IV - 3 : Données économiques :

• L'investissement :

Il était environs de 15000 MF en 1993 pour une unité produisant 220 Kt / an d'acide acrylique. En France, l'unité de 220 Kt / an d'Elf Atochem fonctionne sur le procédé décrit ci-avant.

- **Producteurs :** Tableau -43 : Les plus grands producteurs dans le monde .

Pays	Société	Capacité de production en kt / an en 1992
U.S.A	Rohm et Haas Calanese Chemical CO BASF Corp Union Carbide	655
Europe		
Allemagne	BASF	350
	HÜLS	60
France	Elf Atochem	220
ex Tchécoslovaquie	Solokov	25
Asie		
Japon	Sumitomo Toa Gosei Mitsubishi Petrochemical Nippon Shokubai Idemitsu	400
Reste du monde	Lucky (Corée) FPC (Taiwan) BEC	120
Monde		1630

La plupart des producteurs cités dans le tableau utilisent le procédé de l'oxydation du propylène. Les différences par rapport au procédé décrit ci-avant concernent le type de catalyseur utilisé et la section de purification des gaz réactionnels.

- **Prix de vente :**

L'ordre de grandeur était le suivant en 1992 :

En Europe : 7.0 F/kg

Aux Etats Unis : 6.5 F/kg

Au Japon : 7.2 F/kg

- **Principales utilisations :**

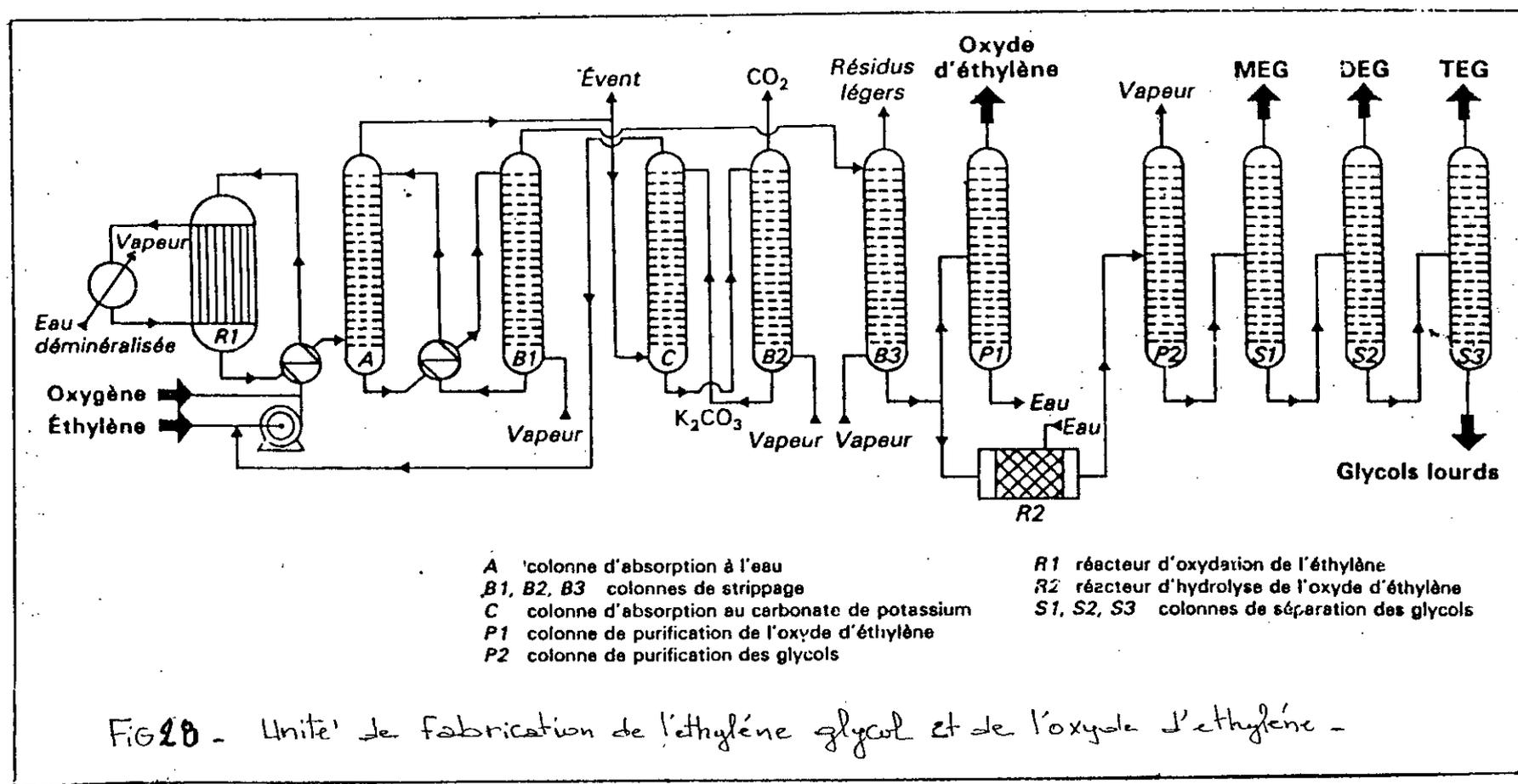
L'acide acrylique est essentiellement utilisé pour la fabrication d'ester acryliques (72% de la production totale), des polymères acryliques (24%), et le reste pour des applications diverses (4% principalement des copolymères).

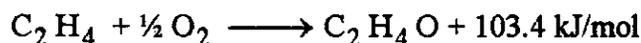
Les produits ainsi formés ont des applications dans les domaines de la colle, du textile, de la peinture, des résines,...

V - OXYDE D'ETHYLENE :

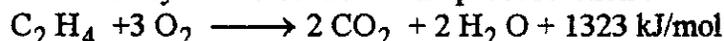
V - 1 : Principe du procédé :

L'éthylène est oxydé en présence d'un catalyseur à température élevée suivant la réaction:



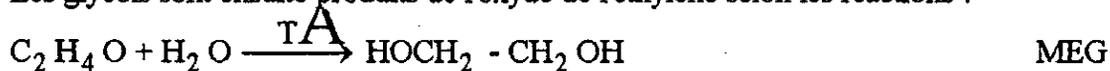


L'énergie thermique libérée est destinée pour produire de la vapeur. Le sous produit principal est le dioxyde de carbone obtenu par la réaction :



Ainsi, il ya formation d'une faible quantité de l'acétaldéhyde $CH_3 - CHO$, décomposé en CO_2 et $H_2 O$.

Les glycols sont ensuite produits de l'oxyde de l'éthylène selon les réactions :



V - 2 : Consommation de matières premières et d'utilités :

Les matières sont :

Ethylène à 99.9% en mole de pureté minimale.

Oxygène à 99.5 % en mole de pureté minimale.

En début d'activité du catalyseur, 80% en masse d'éthylène est convertie en oxyde d'éthylène. Ce taux de conversion baisse progressivement jusqu'à 70% et la durée de vie du catalyseur est déterminée par les conditions économiques.

1 à 2 tonnes de vapeur par tonne d'oxyde d'éthylène obtenue est produite par la réaction exothermique d'oxydation. La consommation d'électricité est environ 0.2 Mwh/t d'équivalent d'oxyde d'éthylène.

V - 3 : Données économiques :

V - 3 - 1 : Investissements battery limits :

Pour une unité de 160 kt/an en équivalent oxyde d'éthylène, l'investissement BL était compris entre 500 et 600 MF en 1984.

V - 3 - 2 : Production mondiale :

- En 1984, la capacité mondiale en oxyde d'éthylène était de 7600 kt avec un taux moyen d'utilisation des installations d'environ 70%.

- En 1993, la capacité est de (réf : PGA N° 622, 16 Fev 1995) 15.06 kt/an, et la production d'éthylène glycol en 1993 était d'environ 14.981 kt (même réf).

V - 3 - 3 : Prix de vente :

Sur le marché de l'Europe de l'ouest, en 1984, le prix de l'oxyde d'éthylène était de l'ordre de 6500 F/t et celui de MEG entre 4000 et 5000 F/t.

V - 4 : Principales utilisations :

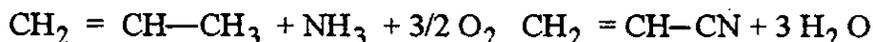
La principale utilisation de l'oxyde d'éthylène est la production des glycols ainsi que la fabrication des produits tensio-actifs.

Le monoéthylène glycol est la base de fabrication des résines polyesters, d'où les films, les fibres et les plastifiants. Le diéthylène glycol est utilisé pour la fabrication des résines polyesters, et comme humectant dans les colles, le tabac, les produits cosmétiques, comme solvant dans l'encre et les colorants. Le triéthylène glycol est utilisé dans les mêmes applications que le diéthylène glycol.

VI - L'ACRYLONITRILE :

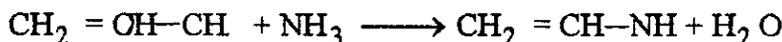
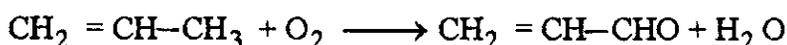
L'acrylonitrile a pour formule chimique ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$), et les propriétés physiques suivantes : $d_4^{20} = 0.797$ $T_{eb} = 77.3^\circ\text{C}$ $T(\text{fusion}) = -83.5^\circ\text{C}$

Les polymères acrylonitriles ont trouvé de grands usages dans le domaine des fibres et des matières plastiques. Les progrès les plus importants utilisent l'ammoxydation du propylène. La formation d'acrylonitrile par ammoxydation se produit suivant la réaction globale :



Elle est exothermique : $\Delta H = -120 \text{ kcal/mol}$.

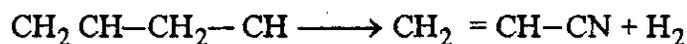
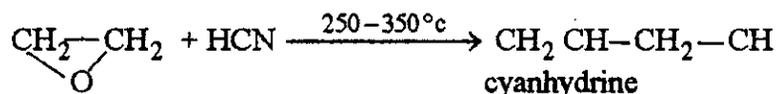
Il est possible que l'acroleïne soit un produit intermédiaire de la réaction qui se produira suivant le schéma :



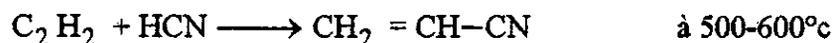
D'autres réactions conduisent à l'acide cyanhydrique, à l'acétronitrile, à l'azote, à l'oxyde de carbone et au gaz carbonique. Le mécanisme précis n'est pas connu. L'exothermicité globale, dans les conditions industrielles, est de 160 kcal/mol.

VI - 1 : Les procédés :

VI - 1 - 1 : Procédé utilisant l'oxyde d'éthylène:



VI - 1 - 2 : Procédé utilisant l'acétylène:

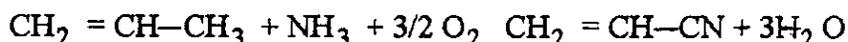


VI - 1 - 3 : Procédé utilisant le propylène utilisé industriellement:

Nous allons traiter ce dernier procédé.

Principe du procédé Sohio (PCUK) :

L'acrylonitrile est obtenu par amoxydation du propylène en présence d'ammoniac et d'air à 400-500 °c sur un catalyseur convenable. La réaction est exothermique.



Le catalyseur initial (Mo/Bi) a été remplacé par un autre de type Sb/u puis le catalyseur 41 de Sohio du type Mo/Bi/Fe/Co/Ni/K. L'avantage du procédé est qu'il emploie un lit fluidisé qui facilite l'extraction de l'énergie thermique dégagée par la réaction.

Ce procédé qui utilise le propylène et l'ammoniac est le procédé PCUK, il emploie un réacteur en lit fixe pour éviter les pertes de catalyseur par attrition et donne un rendement par rapport au propylène de 70%.

VI - 2 : Consommation de matières premières :

Par tonnes d'acrylonitrile (procédé PCUK)

propylène : 1180 kg (1280 kg procédé Sohio)

ammoniac : 500 kg

acide sulfurique : 200 kg

Données économiques :

- Production : (1982)

Les principaux producteurs européens de l'acrylonitrile en 1982 sont indiqués dans le tableau suivant : (44)

Pays	Société	Capacité de production en kt/an
Grande Bretagne ex RFA	Border-Monsanto	85-180
	Erdoelchemie	280
	Hoechst	95
Italie	Anic	100
	Montedison	75
	Rumianca (SIR)	75
Pays bas	DSM	150
France	Norsolor	90

- Prix de vente : (1982)

En France, 570 à 730 F/100kg. Aux USA, 53 à 54.5 \$/Lb (7.0 à 7.2 F/kg).

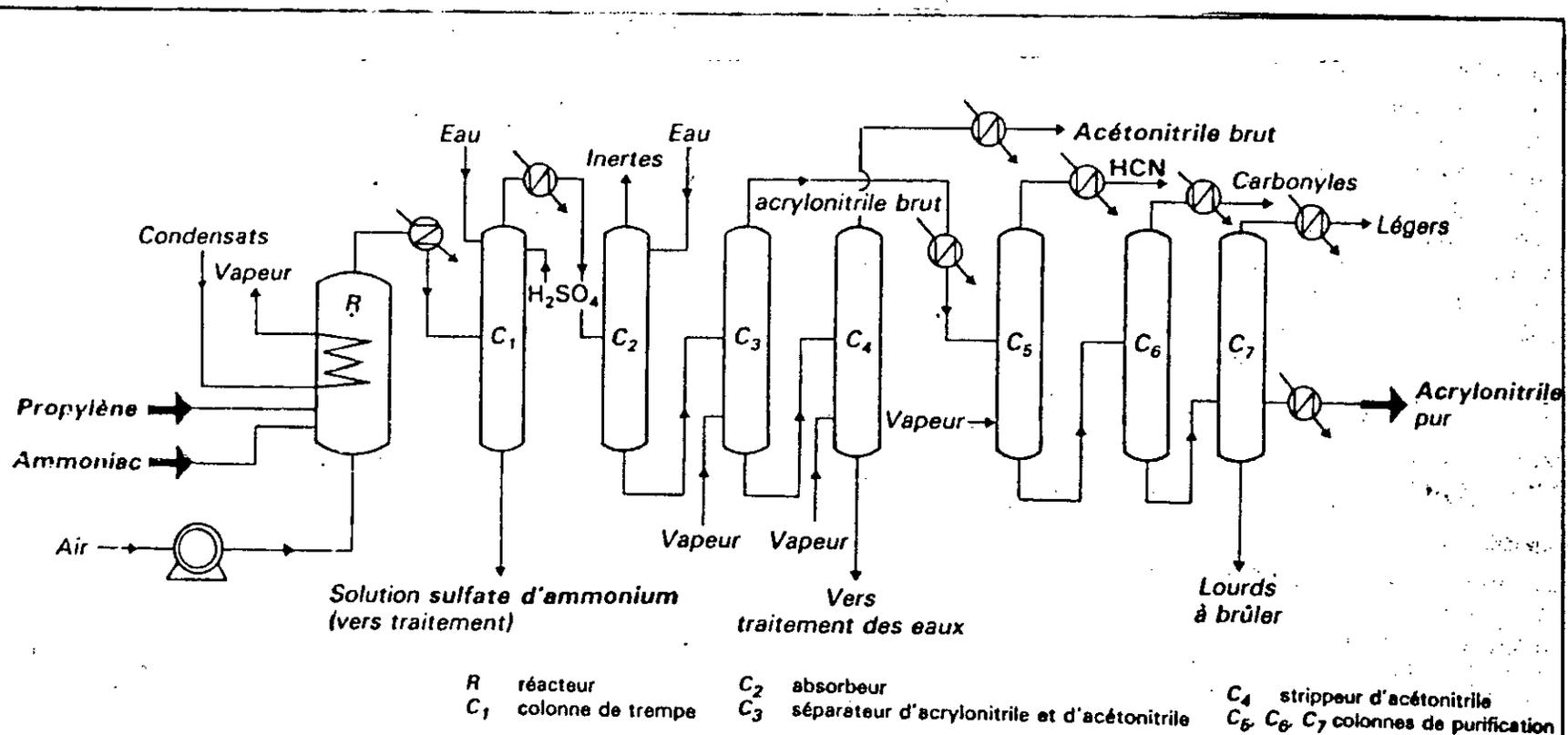


FIG. 29 - Unité de fabrication de l'acrylonitrile.

VI - 3 : Principales utilisations :

- Textiles : fabrication des fibres acryliques, préparation des tissus non tissés.
- Matières plastiques : copolymérisation des ABS et SAN, fabrication des résines acryliques.
- Elastomères : caoutchouc nitriles.
- Peintures et vernis.
- Colles et adhésifs.
- Fabrication de l'adiponitrile qui elle même donne l'héxaméthylène diamine pour produire le nylon 6-6.

Les produits de 3ème génération :

I - LES MATIERES PLASTIQUES

I - 1 : Les thermoplastiques

I - 2 : Les thermodurcissables

II - LES CAOUTCHOUCS

II - 1 : Les caoutchoucs butyles

II - 2 : Les SBR

III - LES FIBRES SYNTHETIQUES

III - 1 : Les fibres polyesters

III - 2 : Les fibres polyamides

III - 3 : Les fibres acryliques

IV - LES ENGRAIS

I - LES MATIERES PLASTIQUES :

La révolution des matières plastiques démarre vraiment au lendemain de la seconde guerre mondiale. Les matières plastiques restent encore aujourd'hui avec une croissance supérieure à 4% par an le véritable moteur de la pétrochimie.

La diversité des origines, des structures et des propriétés rendent difficile une classification des matières plastiques.

On distingue les thermoplastiques qui se prêtent à l'extrusion et au moulage à chaud; les thermodurcissables qui durcissent irréversiblement sous l'action de la chaleur.

Les premiers, avec les deux tiers du tonnage, regroupent les polymères comme les polyéthylènes et polypropylène (par feuilles ou produits moulés), le PVC (souple ou rigide pour tuyaux et films), le polystyrène et ses dérivés et les polyamides.

Parmi les thermodurcissables, citons les résines alkydes, epoxy, urée-formol ou phénoliques (pour peintures, adhésifs), les silicones et les polycarbonates. La famille des polyuréthanes comporte une variété de produits; les secteurs qui utilisent les plastiques sont aussi variés.

Les consommations de matières plastiques par habitant varient fortement d'un pays à un autre; sans lien rigide avec le niveau de développement.

Les matières plastiques se concurrencent aussi entre elles : polystyrène et polypropylène se disputent par exemple nombres d'articles ménagers.

Parmi les industries qui utilisent de gros tonnages, signalons le cas de l'automobile qui au delà des revêtements intérieurs et du tableau de bord offre de débouchés aux matières plastiques. Les prévisions croissantes des matières plastiques restent bonnes, avec un rythme annuel de 4 à 5% par an pour les pays industrialisés.

Une certaine saturation pourrait apparaître au delà de consommations de 100-120 kg (environ) par habitant; niveau où les problèmes de déchets, de pollution et de recyclage deviennent par ailleurs importants. Les pays en voie de développement connaîtraient une augmentation plus retenue (6.9%), qui porterait la consommation de l'Africain à 16kg par habitant et par an ou celle du Sud-Américain à plus de 30 ans en l'an 2000. La production mondiale de matières plastiques atteindra alors 130-160 Mt en l'an 2000.

I - 1 : Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques regroupent les polymères suivants :

1. Les polyéthylènes (PEHD, PEBD, PEBDL)
2. Polypropylène
3. Polychlorure de vinyle (PVC)
4. Polystyrène
5. ABS

I - 1 - 1 : Les polyéthylènes :

Nous distinguons le PEHD, PEBD et PEBDL.

1) : Polyéthylène haute densité : (PEHD)

a) **Les procédés** : On distingue deux étapes correspondantes à l'évolution dans le temps du système catalytique :

- Procédé de première génération :

Activité catalytique faible, température et pressions élevés ($T > 140^{\circ}\text{C}$ et $P > 4$ Pa abs) et nécessite l'élimination des résidus catalytiques pour éviter les phénomènes d'oxydation et de vieillissement prématuré du polymère.

- Procédé de deuxième génération :

- Amélioration de l'activité catalytique en utilisant des catalyseurs supportés, et amélioration de la sélectivité".

- Pas de section d'élimination des résidus catalytiques.

Il existe trois types de procédés de deuxième génération :

*procédé en solution qui utilise deux types de catalyseurs qui sont :

catalyseurs souples : procédé Compact (Stami-Carbone DSM)

catalyseurs supportés : procédé Phillips H.S.S.

procédé Amoco (Indiana)

*procédé en suspension :

- procédé Solvay

- procédé Phillips " particule form P.F. "

*procédé en phase gazeuse

Ce dernier procédé est très utilisé industriellement car son investissement est moindre par rapport aux deux autres procédés, malgré les difficultés de la mise au point.

Le catalyseur est préparé par un dépôt de chrome sur la silice des hydratés. Ce catalyseur a une productivité de 100kg par gramme de chrome, ce qui évite l'opération de décentrage. Le produit obtenu a une densité de 0.94 à 0.966 g/cm³.

Les conditions opératoires sont : température 85-100°C et pression 2.10 Pa abs.

b) Données économiques : *Tableau -45* .

Prévision de production du PEHD dans le monde					
Année	1994	1995	1996	1997	1998
Capacité MM t/ân	15.4	15.8	16.3	16.4	16.5

Source : HC processing, Mai 1995, p57

Les données sur les producteurs et les capacités de production entre 1985 et 1995 sont données dans ce chapitre PEBD.

Tableau 45 Consommation d'utilités de matières premières, par tonne de polymère produite par différents procédés :

	Polymérisation en suspension (réacteur torique ou autoclave)	Polymérisation en phase gazeuse	Polymérisation en solution	Polymérisation en solution-masse haute pression
Monomère : éthylène+comonomères (t)	1.020	1.020	1.020	1.020
Solvant ou diluant (kg)	30		30	
Electricité (kW)	650 à 700	600 à 700	650 à 700	750 à 900
Vapeur (t)	1 à 2	0.1 à 0.3	1 à 2	Petit excédent de vapeur à 4 bar

Tableau 47 : Les grands producteurs du polyéthylène dans le monde :

Producteurs	Amérique du nord	Amérique latine	Europe de l'ouest	Europe de l'est	Afrique et Moyen or.	Asie Pacifique
Atochem		Polilago	x			
Basf			x	x		
Borealis			x			Proposé
BP			x			x
Dow	x	x	x			
Enichem			x		Quatar	
Exxon	x		x		x	x
Finna	x		x			
Formosa	x					x
Hoechst		x	x			x
Ici						x
Mitsubishi					x	x
Mutsui		Plastilgo				x
Mobil	x				x	x
Phillips	x					x
Repsol			x		Polimed	
Solvay	x	x	x			
Unioncarbide	x	x			Kuwait	x
Westlake	x					Titan

Source : HC Processing, May 1994

Tableau : 48.

Capacité mondiale (en kt / an) par procédé						
Produit	Procédé	1985	1990	1991	1992 (estimation)	1995 (estimation)
PEBD	autoclave	7180	7930	8220	8290	8630
	tubulaire	7090	7840	8130	8040	8400
PEL	suspension	8810	10870	12460	13120	14120
	solution	1190	1780	2020	2560	3340
	ph. gazeuse	3940	6430	7740	9120	10210
Total PE		28210	34850	38570	41130	44700

Source : TI, J6539

Tableau 49 .

Capacité mondiale (kt/an) par type de polyéthylène					
	1985	1990	1991	1992 (estimation)	1995 (estimation)
PEBD	14270	15770	16350	16330	17030
PEBDL	4570	7240	8720	10800	11830
PEHD	9370	11840	13500	14000	11840
Total	28210	34850	38570	41130	44700

Source : TI, J56539

Tableau-50.

Capacité de production (kt/an) des unités " tubulaires "					
	1985	1990	1991	1992 (estimation)	1995 (estimation)
Afrique	48	65	65	65	65
Amérique du Nord	1530	1890	1905	1841	1840
Amérique du Sud	505	535	555	555	555
Asie de l'Est	825	1050	1130	1130	1310
Asie de l'Ouest	(*)	(*)	(*)	(*)	180
Europe de l'Ouest	3158	3273	3388	3368	3368
Europe de l'Est	1026	1026	1086	1086	1086
Total	7092	7839	8129	8044	8404

(*) : quantités très faibles, mal connues

Source : TI, J6539-4

c) Investissement :

En 1992, en France, pour une unité de 100000 t/an de PEBD, l'investissement en limite d'unité pouvait être estimé à 320 MF (hors d'études et licence).

L'entretien annuel est de l'ordre de 2.5% de l'investissement.

2) : Polyéthylène basse densité : (PEBD)

Le polyéthylène est la polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement.

Le polyéthylène basse densité est un thermoplastique de grande diffusion, dont la majeure partie est utilisée sous forme de films, sachets, sacs, trousseaux retractables, films agricoles (serre, paillage). Les autres débouchés font appel au moulage par injection, à l'induction, à l'isolation et au gainage des câbles électriques et téléphoniques.

Les deux grandeurs principales qui permettent de caractériser le polyéthylène basse densité sont : - sa masse volumique : 915 à 935 kg/m³

- son indice de fluidité : masse de polyéthylène s'écoulant d'une filière calibrée sous une charge donnée, à 190°C : 0.1 à 300 gr/10 min

a) Procédés de fabrication :

Principes des procédés haute pression :

Le polyéthylène de basse densité (PE-BD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 50 Mpa et des températures de 150 à 300°C.

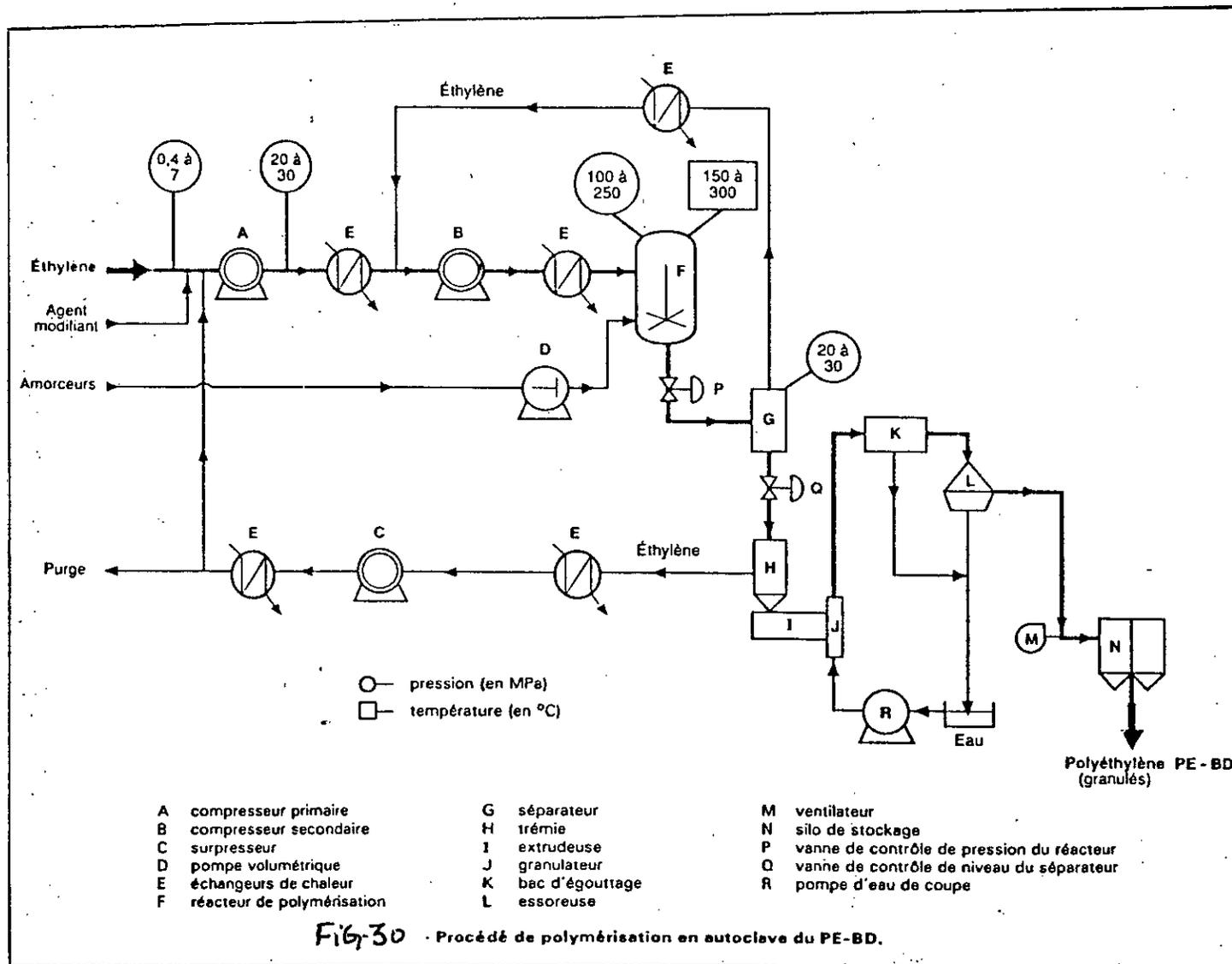
Les procédés sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymères et monomères (la teneur en polymère est de 16 à 30%).

• Procédé en autoclave :

Le réacteur autoclave, dont le volume dépasse 1000 l sur les plus grosses unités, est muni d'un agitateur entraîné par un moteur électrique (en général interne); alimenté par des électrodes étanches.

L'éthylène frais, fourni en limite d'unité à une pression de 0.4 à 7 Mpa, est successivement comprimé entre 20 et 30 Mpa puis entre 100 et 250, et introduit en plusieurs points du réacteur autoclave.

Le taux de conversion (éthylène polymérisé / éthylène introduit), de l'ordre de 15 à 20%, est limité par la température maximale de sortie (environ 300°C).



- **Procédé tubulaire :**
Il est décrit par la fig (30).

b) Utilités :

Les moyennes, par tonnes de PE-BD, sont les suivantes :

- électricité : 0.7 à 1.2 Mwh
- vapeur > 2 Mpa consommée : 0.1 à 0.2 t
- vapeur < 1 Mpa produite : 0.5 à 1.0 t
- azote : 1 Nm³

Les données économiques sont indiquées dans le chapitre PEHD.

3) : Polyéthylène linéaire : (PEBDL)

Le polyéthylène linéaire (PEBDL) est constitué de chaînes dépourvues de branchement longs et sont obtenus par polymérisation catalytique à pression et température modérés.

Les principales applications sont résumées dans le tableau suivant : (51)

Type d'application	Procédés de mise en oeuvre	Répartition du tonnage consommé
Films pour emballages, sac,...	Extrusion-soufflage	40%
Tubes et gainages des cables élec.	Extrusion	14%
Bouteilles et corps creux	Extrusion-soufflage	22%
Emballages ménagers, jouets, caisses,...	Injection	18%
Cuves de grandes capacités	Rotomoulage	6%

a) Principe des procédés :

L'éthylène est polymérisé à basse pression en une présence d'un comonomère (butène, pentène, hexène, octène). La nature et la concentration du comonomère influent sur la densité et les caractéristiques mécaniques du polymère.

Les procédés et leurs performances dépendent fortement :

- du catalyseur utilisé
- des conditions de mise en oeuvre de la réaction (suspension dans un hydrocarbure, phase gaz, solution dans un hydrocarbure solution-masse).

Pour les catalyseurs, ils sont constitués de deux familles :

- Catalyseur Ziegler - Natta :

ils sont les plus souvent constitués d'un composé halogène, d'un métal de transition des groupes IV ou V de la classification périodique des éléments (titane, vanadium) et d'un composé allégé d'un métal des groupes I à III (alkalaluminium halogéné ou non).

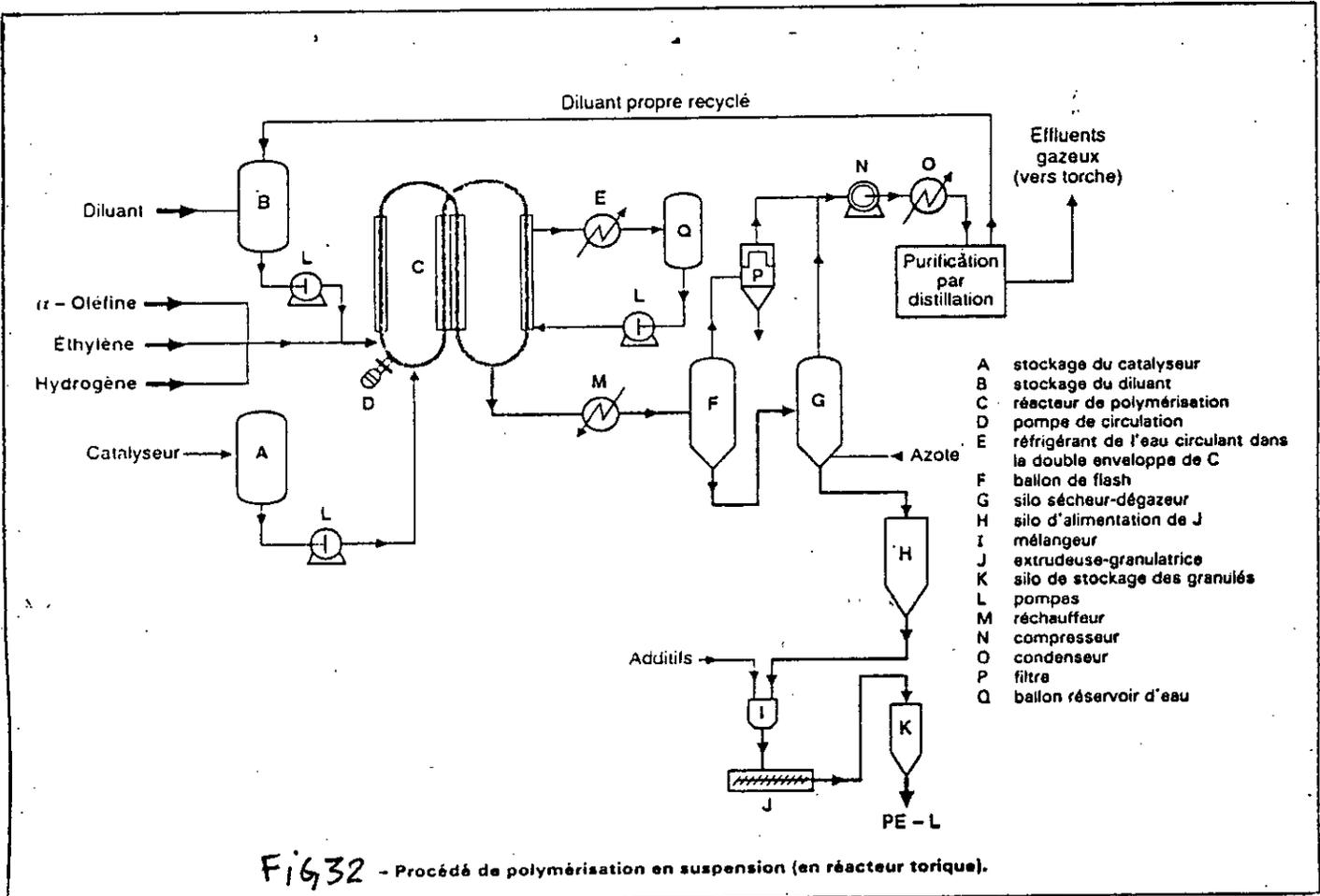
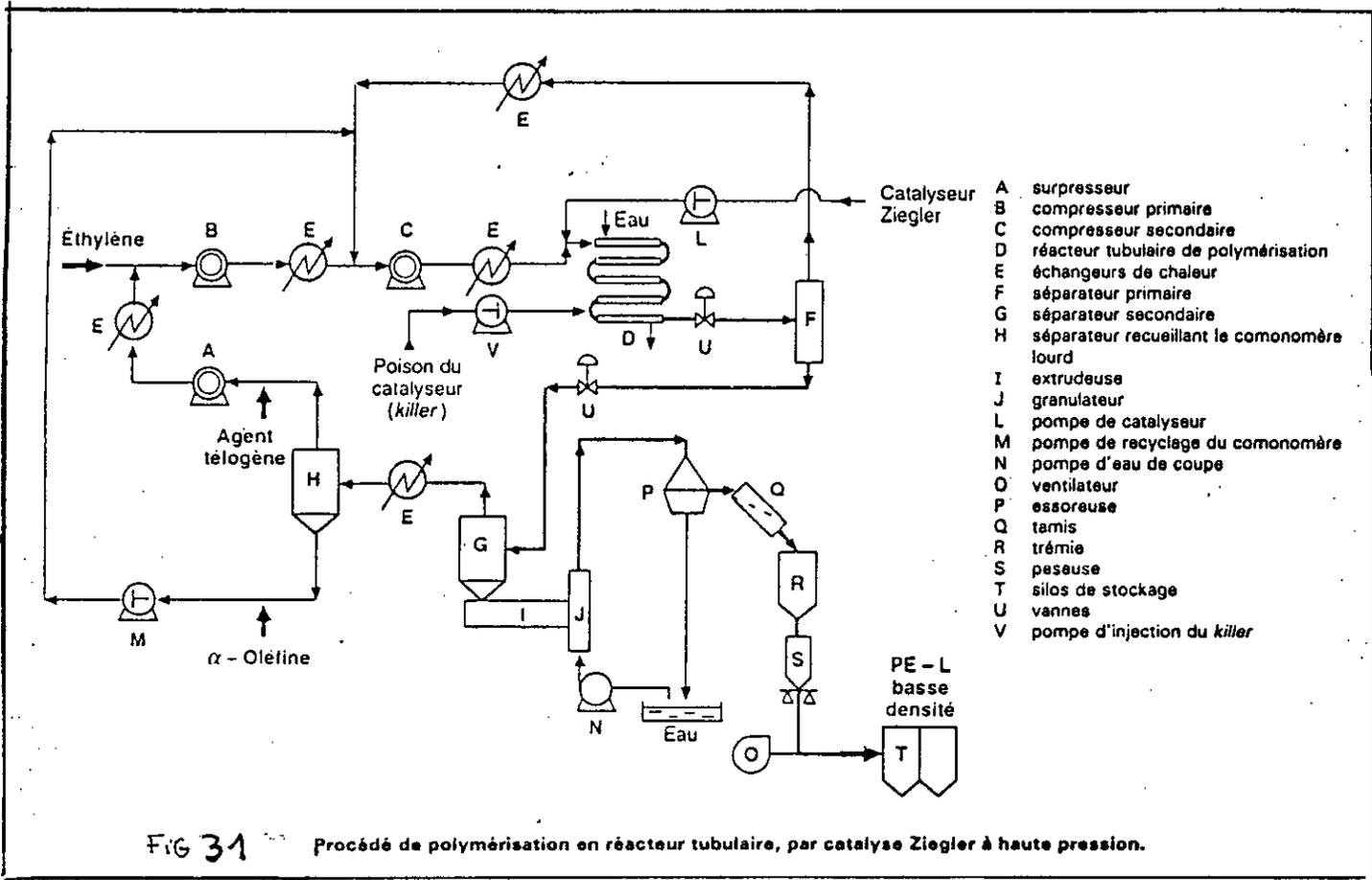
La combinaison de ces éléments peut conduire à :

- des solides ($TiCl_3$, VCl_3 , AlR_3)
- des liquides ($TiCl_4$, VCl_4 , AlR_2Cl) qui constituent la partie active.

Celle-ci est généralement supportée, déposée par des supports solides cristallins.

Ces catalyseurs se caractérisent par :

- Une grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcool, etc.) (Poison)
- Une activité très élevée.
- La faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent.



- Leur sensibilité à l'hydrogène, agent de transfert de chaîne permettant le contrôle de la masse moléculaire du polymère.

- Catalyseur en Chrome (Phillips)

Ils sont obtenus par dépôts d'oxyde de chrome sur silice ou aluminium-silice.

Ils se distinguent des catalyseurs Ziegler-Natta par :

- une plus grande sensibilité aux impuretés polaires

- l'influence réduite de la teneur en hydrogène de milieu réactionnel

Les trois grands procédés pour produire ce polyéthylène sont :

- Procédé en réacteur autoclave agité, à pression moyenne : Dow Chemical, Dupont Canada .
- Procédé en réacteur autoclave : Hoechst, Mitsui Solvay .
- Procédé en phase gazeuse : Union Carbide, Atochem (fig 32).

b) Données économiques :

• Production :

Les capacités mondiales et européennes sont données dans le tableau suivant : (51).

	Capacité mondiale kt		Capacité européenne kt	
	1985	1991	1985	1991
PE-L basse densité	4000	8000	800	1500
PE-L haute densité	9000	12000	1000	3000
Total	13000	20000	1800	4500

Le taux de croissance mondiale reste élevé (10% par an). Cela est dû aux investissements récents réalisés par les pays riches en matières premières, qui deviennent ainsi exportateurs de polymères.

La séparation haute/basse densité est fictive; certains procédés pouvant produire les deux polymères.

• Principaux producteurs :

Atochem, Petrochimi Danubia, Dow Chemical, BP Chimie Solvay, Hoechst, Row (Rheinische Olfein Werke), Enichem, DSM, Huels.

• Investissements en limites d'unités :

Il peut être estimé en 1991 de 450 à 500 MF, pour une unité de 100 kt/an fonctionnant sur le procédé basse pression.

I - 1 - 2 : Le polypropylène :

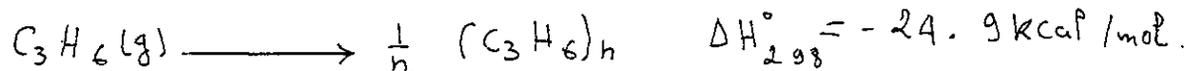
a) Introduction :

Le polypropylène est le produit vedette de la chimie des polymères. Aucune autre grande matière plastique n'a enregistré pendant aussi longtemps de tel croissance (environ 17% par an).

En ce qui concerne les catalyseurs, d'importants progrès dans les techniques de fabrication du propylène. C'est le procédé développé par Himont-Mitsui qui domine aujourd'hui largement, il intervient dans les 50% à 60% de la capacité mondiale; installée soit par le biais du procédé lui même, soit par licence pour le catalyseur haute activité "spheripol" (comme le , alkylaluminium, donneur d'électrons) qui fournissent 45 tonnes de polymères par kg de catalyseur, alors qu'avant, le rendement était 10 à 15 t/kg de catalyseur.

b) Principe du procédé :

La synthèse du polypropylène est très proche de celle du polyéthylène basse pression, mais la chaleur de polymérisation est légèrement inférieure à celle dégagée lors de la polymérisation de l'éthylène :



La réaction se fait en présence de catalyseur oxyde métallique ou Ziegler-Natta. Ces catalyseurs doivent théoriquement conduire aux résultats suivants :

- vitesse rapide de polymérisation
- rendement élevé en polymère par gramme de métal de façon à ne pas traiter le polymère pour éliminer les résidus catalytiques.

Les catalyseurs Ziegler-Natta sont les seuls utilisés industriellement.

Du point de vue de la cinétique de la réaction, la polymérisation du propylène est une réaction d'ordre "1" :

$$\frac{d[PP]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [TiCl_3]$$

- où : [M] : la concentration en propylène
[TiCl₃] : la concentration en catalyseur
k_p : constante de vitesse de polymérisation

Le catalyseur est un autre catalyseur utilisé en combinaison avec divers chlorure de dialkylaluminium, en particulier , utilisé en industrie.

c) Procédés de polymérisation :

Il existe trois sortes de procédés qui ont été développés suivant le milieu réactionnel :

- Procédé en suspension
- Procédé en masse
- Procédé en phase gazeuse

Les procédés opérant en solution ne présentent plus d'intérêt industriel. Tous les procédés peuvent conduire à des polymères divers et opèrent à basse pression.

• Procédé en suspension :

C'est le procédé le plus représentatif, en particulier les unités de polymérisation en suspension de l'éthylène à basse pression peuvent être utilisées. La principale différence entre ces unités est la récupération du polypropylène.

Le procédé Montédison est la base du développement du polypropylène et comprend plusieurs étapes :

- Préparation du catalyseur
- Polymérisation
- Récupération du monomère et du solvant
- Elimination des résidus catalytiques
- Opération de séchage et d'extrusion du produit

• Procédé en masse :

Ce procédé possède la particularité d'éviter la présence d'un diluant inerte, c'est le monomère qui agit comme diluant. Les procédés se distinguent par le choix du réacteur et du catalyseur.

- Dart Industries (El Paso, Rexall Drugaud Chemical) : réacteur continu agité, catalyseur très actif mis au point par Montedison, Mitsui Petrochemical.
- Phillips : polymérisation en continu dans un réacteur à boucle.

- Montedison : réacteur à boucle, catalyseur superactif (procédé Himont en Italie opère industriellement pour une capacité de 80 000 t/an).
- Solvay : réacteur à boucle, catalyseur propre très actif.
- Sumitomo : réacteur continu agité, catalyseur propre très actif.

A côté de ces deux procédés, il existe un autre procédé opérant en phase gazeuse, réalisé par deux types de technologies : BASF et Union Carbide.

d) Consommation des matières premières et d'utilités :

Le tableau suivant donne ces données pour les trois types de procédés (52) :

Procédé	Suspension		Masse		Gaz	
	Montedison conventionnel	Montedison nouveau catalyseur	El Paso Dart	Himont Spheripol	BASF	Union Carbide Shell lit fluidisé
Capacité (t/an)	60 000	90 000	90 000	90 000	90 000	80 000
Propylène (t)	1.08	1.05	1.02	1.02	1.02	1.02
Diluant (kg)	20	10				
Catalyseurs et produits chimiques	360	310	280	280	280	280
Electricité (kWh)	500	690	580	462	490	588
Eau de refroid. (m3)	320	125	62	38	47	45

e) Données économiques :

Producteurs :

Les différentes données sur la capacité de production mondiale sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau 53

F	1994	1995	1996	1997	1998
Capacité mondiale en MM t / an	19.8	20.8	22.2	23.1	27.1

Source : HC Processing, May 1994

Tableau 54

Les plus grands producteurs de polypropylène par région						
Producteur	Amérique du nord	Amérique latine	Europe de l'ouest	Europe de l'est	Afrique et Moyen or.	Asie Pacifique
Amoco	x		x			
Appryl	Epsilon		x			
Borealis			x			x
Exxon	x		x			
Fina	x		x			
Formosa	x					x
Himont	x	x	x		P	x
Hoechst			x		x	x
Mitsubishi	Artitech					x
Mitsui		x				x
Shell	x	x				x
Solvay	x		x			x
Sumitomo	Phillips/Sumika		x			x

I - 1 - 3 : Le polychlorure de vinyle :

a) : Les procédés :

Parmi les procédés de fabrication du polychlorure de vinyle par polymérisation du chlorure de vinyle, on distingue trois grands procédés qui sont les suivants :

1. Procédé de polymérisation en masse (Atochem)

Dans un réacteur agité, le CVM est transformé en PVC, en présence d'initiateurs et en l'absence d'eau. La réaction de type radicalaire est fortement exothermique

$$H = -1550 \text{ kJ/kg PVC.}$$

Le PVC étant insoluble dans son monomère, on a successivement deux phases : d'abord une phase liquide (CVM seul), puis, en début de polymérisation, une dispersion fluide de PVC gonflé de CVM dans le chlorure de vinyle; au cours de la polymérisation, la viscosité augmente et le milieu devient pâteux et pulvérulent.

Une bonne agitation et un meilleur contrôle sont favorisés en réalisant la polymérisation en deux stades :

- Prépolymérisation avec une faible conversion (10% en masse) dans un réacteur équipé d'une agitation pour les milieux liquides.

- Polymérisation dans un réacteur équipé d'une agitation pour les milieux pâteux et pulvérulents. La conversion en fin de réaction est de 70 à 85% selon la qualité produite.

• Consommations des matières premières et d'utilités :

Pour une tonne de produit fini :

- CVM (99% pur en masse) : 1007 kg
- Initiateurs : 35 à 45 g d'oxygène actif
- Eau de refroidissement (30°C) : 100 m³
- Vapeur (basse pression) : 300 kg
- Electricité : 230 kWh au total.

2. Procédé de polymérisation en émulsion : (Atochem)

Le CVM est polymérisé en phase aqueuse avec un initiateur hydrosoluble (persulfate) en présence d'un émulsifiant. Divers mécanismes de polymérisation ont été proposés. On obtient en général un latex (émulsion de particules de polymère dans l'eau) avec des particules de diamètre de 0.05 à 0.5µm; pour augmenter le diamètre (> 0.5µm), on fait l'opération d'ensemencement. Selon cette technique, on prépare au préalable par polymérisation en émulsion un latex dit "semence" avec des particules de .2 à 0.5µm. Cette semence est ensuite chargée dans un réacteur avec le monomère et l'initiateur pour obtenir une seconde étape de particule de 0.8 à 1µm.

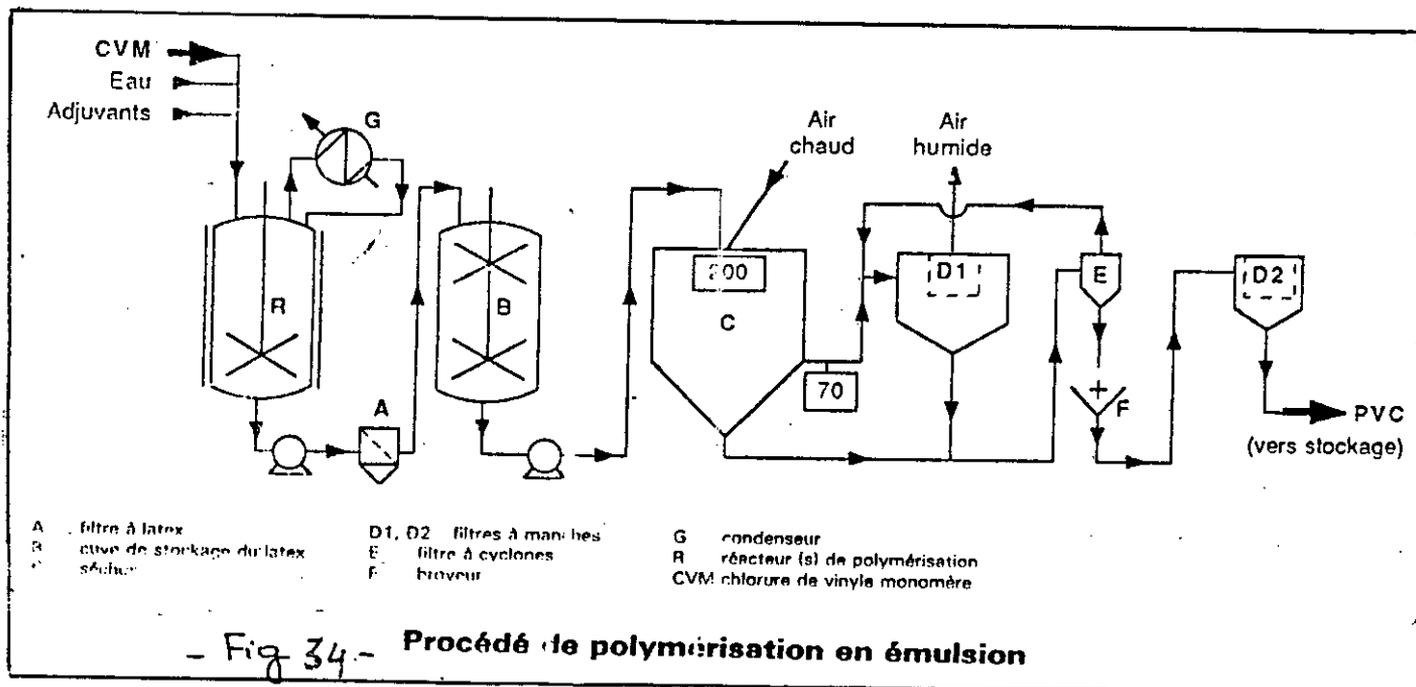
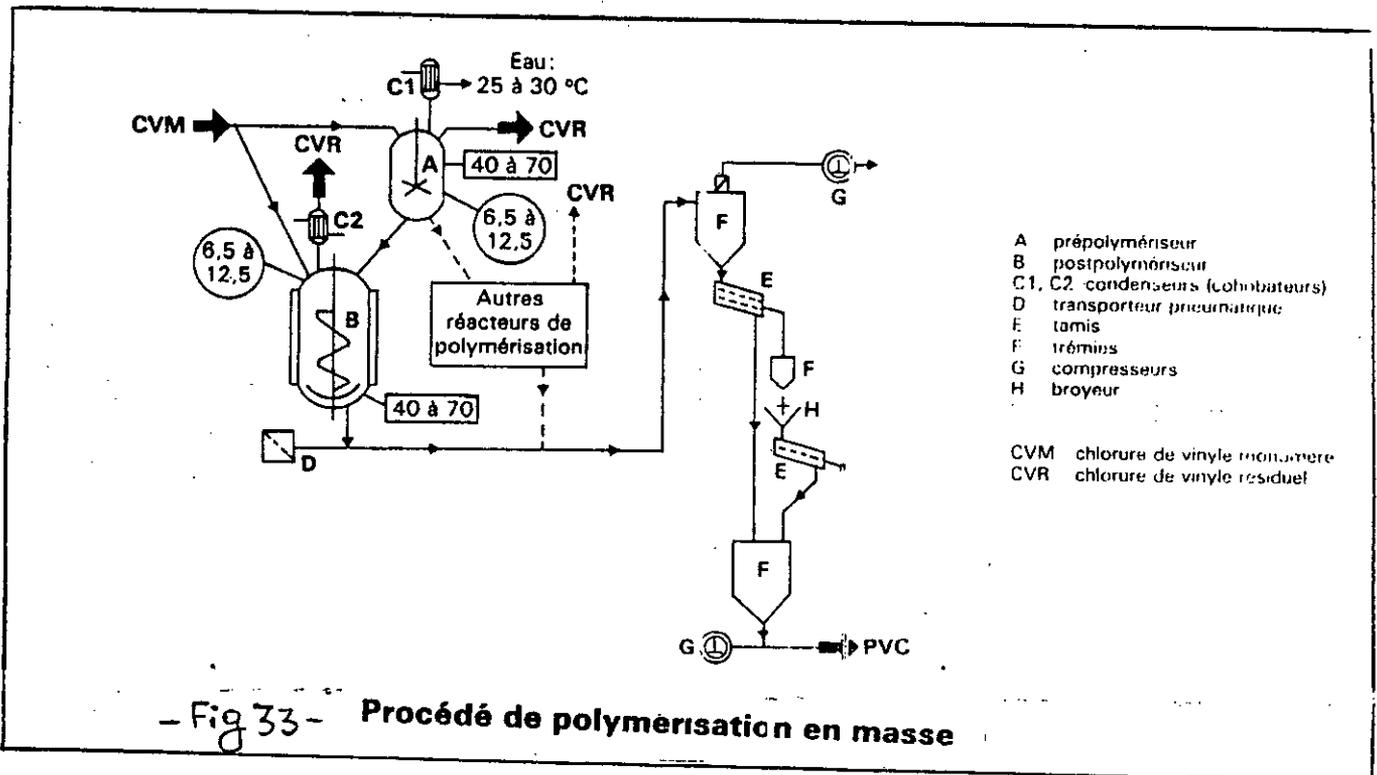
Selon le niveau de viscosité recherché, le latex peut être constitué d'une ou de deux populations de particules, en général de 0.8 à 1µm pour une population de grosse particules et de 0.2µm pour une population de fines particules.

La réaction de polymérisation de type radicalaire est fortement exothermique ($H = -1550 \text{ kJ/kg PVC}$). L'enthalpie de réaction est évacuée par la double enveloppe un condenseur. La température de polymérisation comprise entre 35 et 70°C règle le degré de polymérisation, et on ajoute des fractions d'émulsifiants pour maintenir la stabilité mécanique du latex.

• Consommation des matières premières et d'utilités :

Pour une tonne de produit fini :

- CVM : 1015 kg
- Initiateurs : 0.2 à 1 kg



- Emulsifiants : 10 à 30 kg
- Energie électrique : 250 à 280 kWh
- Energie thermique de séchage : 4500 à 5200 kJ
- Energies diverses : 1300 kJ
- Eau déminéralisée : 1.6 à 2 m³

Il existe aussi le procédé de polymérisation en microsuspension (Atochem) qui nécessite plus de matières premières et qui donne naissance à des polymères concurrents le PVC émulsion dans les revêtements pour sols, tissus, enduits, etc.

b) Données économiques :

Production :

La capacité de production mondiale ainsi que les estimations jusqu'à 1998 sont données dans le tableau suivant (55) :

MM t/an	1994	1995	1996	1997	1998
Capacité de production dans le monde	24.4	25.6	26.2	26.3	26.3

Source : HC Processing, May 1994

Les grands producteurs sont donnés dans le tableau (56) :

Grands producteurs du PVC					
Producteur	Amérique du nord	Amérique latine	Europe de l'ouest	Europe de l'est	Asie / Pacifique
Geon	x				x
Formosa	x				x
Shintech	x				x
Solvay		x	x		x
Ici		x	x	x	x

Source : HC Processing, May 1994

Tableau-57 : Comparaison entre les données économiques des procédés pour la production d'une tonne de PVC :

Matières premières et utilités	Suspension	Emulsion
VCM (t)	1.004	1.03
Electricité (kWh)	200	350
Vapeur (t)	(6.5 kg/cm ³ g) : 0.9	(6 kg / cm ² g) : 0.5
Gaz naturel (m ³)		90
Eau déminéralisée (m ³)	2.2	
Eau du procédé (m ³)	1.5	
Eau dionisée (m ³)		2
Licensor	Europe Vinyls Corporation (Americas INC)	European Vinyl Corp. (Americas INC)

I - 1 - 4 : Le polystyrène :

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse découverte en 1939, mais seulement produite en grandes quantités et commercialisée en 1930 aux Etats Unis et en Allemagne.

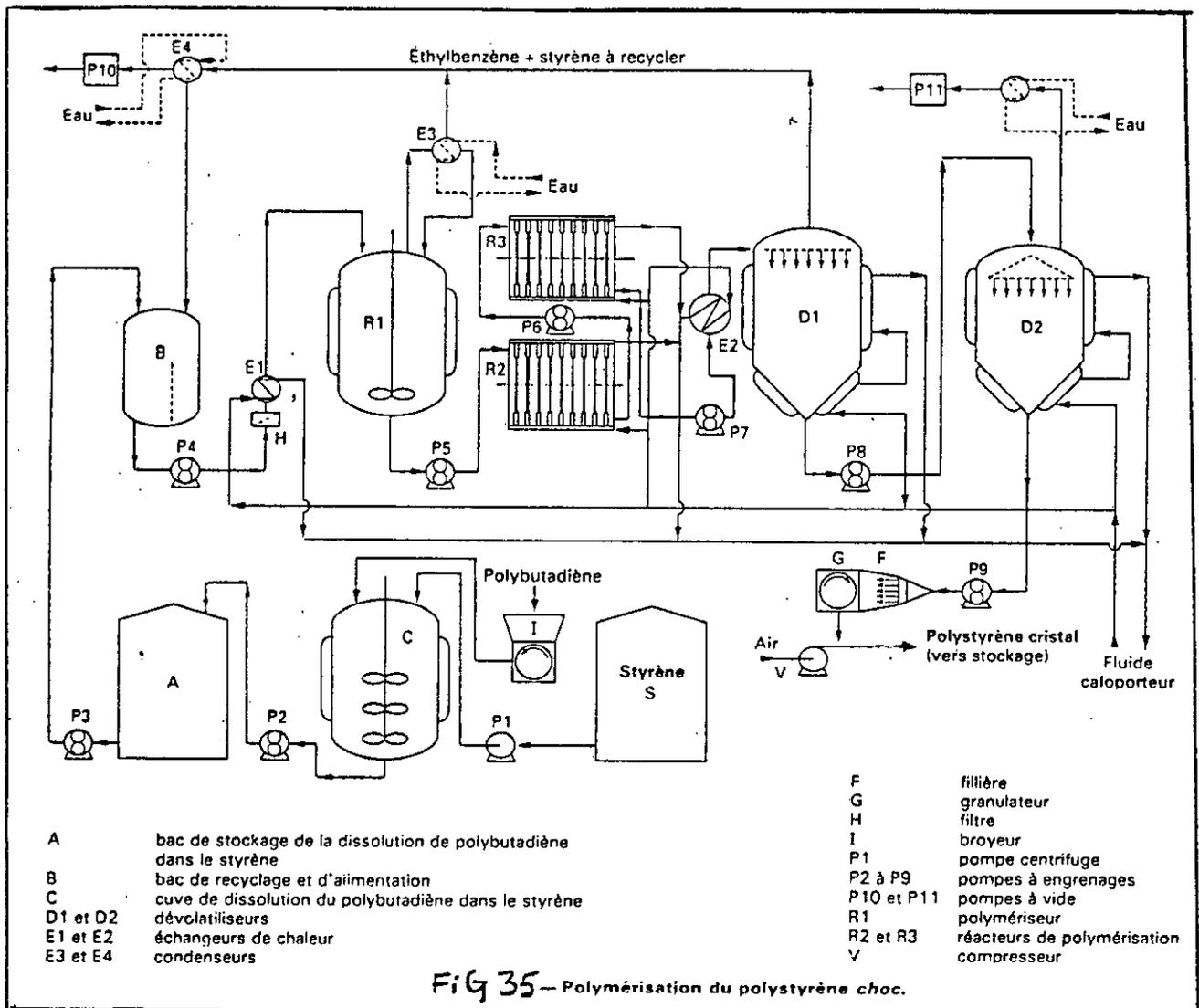


Fig 35 - Polymérisation du polystyrène choc.

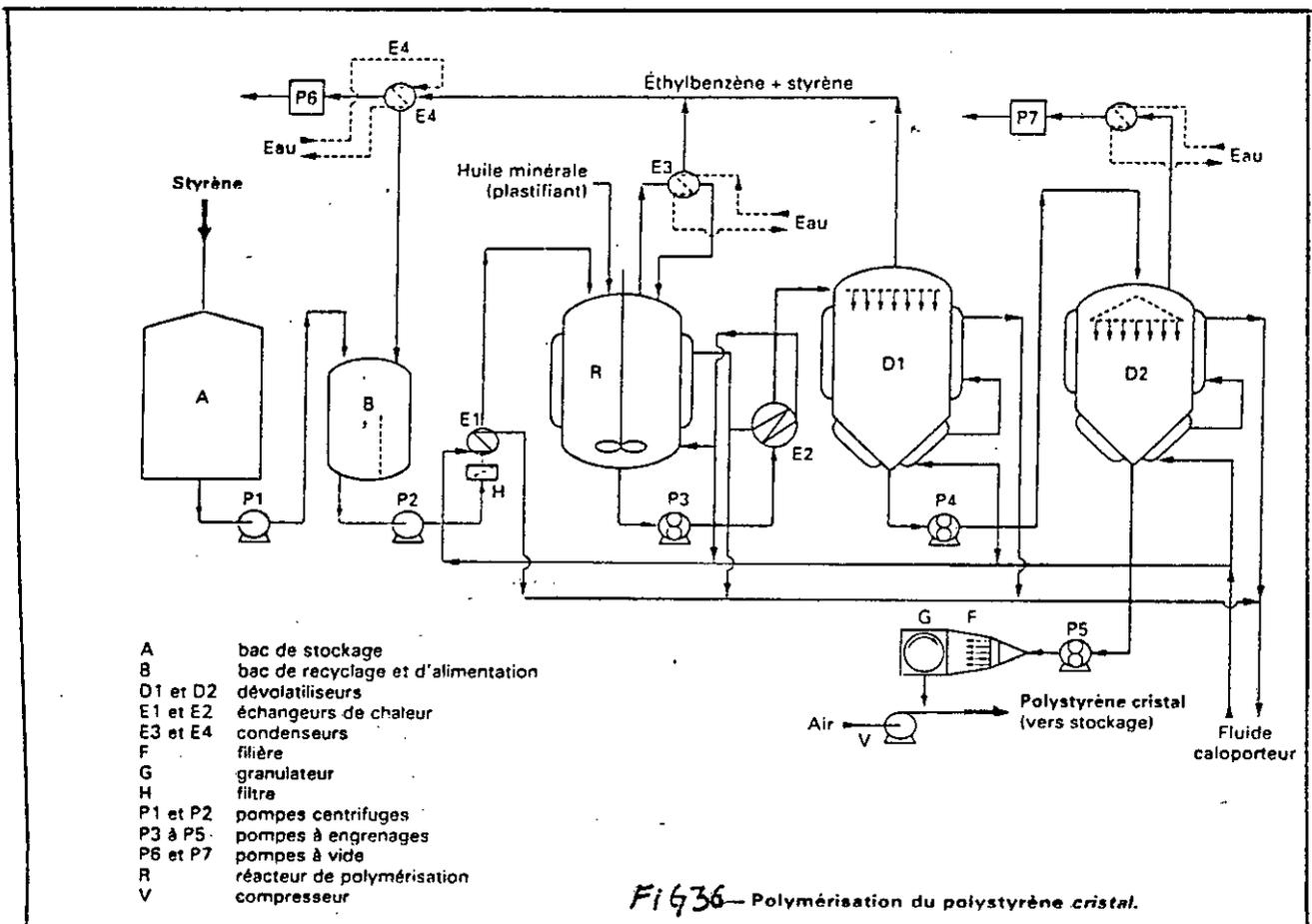


Fig 36 - Polymérisation du polystyrène cristal.

a) Les procédés :

Les premiers procédés étaient de type de polymérisation en suspension et en discontinu, ils ne sont actuellement plus guère utilisés que pour certaines résines de polystyrène de masse moléculaire élevée.

Dès 1940 ont été mis au point des procédés de polymérisation en masse ou en masse modifiée plus économiques.

Le polystyrène est produit par deux procédés en continu et en discontinu. On s'intéressera au premier type pour son faible (relativement) investissement.

Les Procédé de polymérisation en continu :

Se font en présence ou sans catalyseurs, sans l'action contrôlée de la température (80-170 °c), en présence ou non d'un diluant (éthylbenzène : 0 à 15%). Ce procédé ancien dans son principe connaît de nombreuses variantes, surtout sur le plan des équipements.

- Production du styrène cristal :

Lorsque la polymérisation a lieu en présence de styrène, de plastifiant et de lubrifiant seuls, le produit obtenu est un polystyrène cristal (transparent).

Le schéma du procédé est donné dans la fig (36).

- Production du polystyrène choc :

Lorsque la polymérisation a lieu à partir de styrène et de polybutadiène (2 à 10% en masse), on obtient un polystyrène choc.

Le schéma du procédé est donné dans la fig (35).

I - 1 - 5 : Les ABS :

a) Les procédés :

- Procédé de polymérisation en émulsion :

La polymérisation des ABS selon le procédé en émulsion aqueuse nécessite la préparation préalable d'un latex d'élastomère (généralement du polybutadiène pur ou copolymère butadiène-styrène ou copolymère butadiène-acrylonitrile), n'étant pas compatible avec la résine SAN (copolymère styrène-acrylonitrile) de l'ABS, il est nécessaire de lui faire subir une réaction de greffage des monomères styrènes et acrylonitrile. fig - 37

Les latex de polybutadiène greffé et de résine SAN sont mélangés puis coagulés par action de la chaleur, de l'agitation et d'un agent flocculant. La dispersion obtenue est alors filtrée, lavée et séchée. L'ABS se présente alors sous forme de poudre blanche.

b) Autres procédés :

Le procédé en émulsion décrit ci-avant reste majoritaire dans le monde, mais il existe par ailleurs deux autres procédés :

- La polymérisation en masse, essentiellement exploitée par Dow Chemicals.

- La polymérisation en masse-suspension, essentiellement exploitée par Monsanto et ses filiales.

Devant la grande variété de grades et de coloris d'ABS produits, nous ne pouvons que donner des fourchettes de consommation comme présenté dans le tableau suivant:

tableau 58 : fourchettes de consommation en 1000 t/an

Matières première pour ...	ABS standard	ABS chaleur
Styrène	0.46 à 0.65	0.05 à 0.45
α-méthylstyrène		0.1 à 0.55
Acrylonitrile	0.15 à 0.30	0.15 à 0.30
Butadiène	0.10 à 0.30	0.10 à 0.20
Pigments	0.00 à 0.08	0.00 à 0.00
Autres adjuvants	0.01 à 0.05	0.01 à 0.05
Total	1.02 à 1.04	1.02 à 1.04

c) Utilisation:

Les ABS peuvent être mis en oeuvre par injection, extrusion thermoformage, calandrage, extrusion-souffrage. Ce sont essentiellement l'injection, l'extrusion et le thermoformage qui sont utilisés.

Les principaux débouchés des ABS se trouvent dans :

- L'industrie automobile (planches de bord, consoles, pièces habillage intérieur et extérieur, calandres, etc...)
- L'électroménager et la réfrigération (capotages d'aspirateurs, robots ménagers, cuves et contre porte réfrigérateur)
- L'ameublement (équipement de bureau, de jardin, etc...)
- L'emballage (pots de crème et de margarine, flacons cosmétiques)
- La radiodiffusion et la télématique, la téléphonie (capotage de postes radios et télévisions, de micro-ordinateurs, de téléphones)
- Les sports et loisirs (jouets, bagages, skis, motos, casques, planches à voile, caravanes, bataux).
- Le bâtiment (tubes et raccords)

I - 2 : Les thermodurcissables :

• Les aminoplastes :

Les aminoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues généralement par polycondensation de l'urée ou de la mélamine avec le formaldéhyde avec élimination d'eau, conduisant à un réseau tridimensionnel.

Les aminoplastes (principalement urée-formaldéhyde : UF et melamine-formaldéhyde MF) sont utilisés par de nombreuses industries soit sous forme de polycondensat seul appelé résine (très souvent en solution dans l'eau), soit sous forme de matière moulée.

Contrairement aux phénoplastes, les aminoplastes permettent l'obtention de teintes claires et résistent mieux aux courants de cheminement. Toutefois, leur tenue à l'humidité est moins bonne.

a) Les matières premières : sont l'urée, la melamine et le formol

- l'urée : (voir chapitre urée)
- le formol (cf. chapitre formol)
- la melamine : se présente sous forme de cristaux, possède six atomes d'hydrogène réactifs. Elle est obtenue par polymérisation de la cyanamide.

b) La polycondensation :

• Polycondensation avec le formol :

- Polycondensation urée-formol :

La réaction dépend du pH, du rapport molaire des deux réactifs et de la température. En milieu acide, elle conduit à un produit insoluble et infusible. Les résines commerciales sont obtenues en milieu pH contrôlé (7.5 à 8.5), par adjonction d'agent alcalin (ammoniacque) de façon à neutraliser l'acide formique pouvant résulter de l'instabilité du formol avec un rapport molaire formol/urée compris entre 1.5/1 et 1.6/1 sous température modéré. Le produit obtenu se présente sous forme d'un sirop solution trouble aqueuse, de polycondensat de faible masse moléculaire. Le sirop est utilisé pour l'imprégnation de charges ou de supports. Le polycondensat nécessite l'adjonction d'un durcisseur rendant le pH plus acide en vue de la réticulation finale aboutissant sous l'action de la chaleur à l'état thermodurci.

La formation de résine débute par la fixation de formol sur urée conduisant à un mélange methylolurée. Ces derniers polycondensent avec élimination d'eau et dans quelques cas de formol. Après adjonction de durcisseur, les réactions se poursuivent avec accroissement de la masse moléculaire et formation d'un réseau tridimensionnel.

- Polycondensation melamine formol :

La réaction est la même que pour la polycondensation urée-formol. Les condensations pour la préparation de résines commerciales sont :

- pH = 8.5 à 9.0
- rapport molaire formol/melamine : 2 à 3 (généralement 2 à 2.5) /1
- Température de 80°C

Le produit obtenu se présente sous forme d'un sirop ou solide. Le polycondensat, généralement en milieu acide ou neutre, peut atteindre l'état final thermodurci sous l'action de la chaleur. La formation de résine débute par la fixation de formol sur les groupes amino conduisant à des composés methylolés. La fixation du formol est plus facile et plus complète qu'avec l'urée.

- Polycondensation ou mélamine phénol formol (MPF)

Les résines peuvent être obtenues par polycondensation d'un mélange de mélamine et de phénol (moins de 10% de phénol) avec le formol; le phénol améliore la tenue à l'humidité.

- Polycondensation mélamine polyester formole (MPV)

obtenues par polycondensation de formol avec un mélange de mélamine et de polyester.

c) Préparation industrielle :

Les résines sont fabriquées en discontinu (charge par charge) dans des installations comparables aux phenoplastes.

Le pH est ajusté par adjonction d'un agent alcalin au moment du chargement du réacteur et doit être vérifié régulièrement pendant toute la fabrication. L'augmentation de la masse moléculaire est suivie par des tests de solubilité dans l'eau et (ou) des mesures de viscosité.

Lorsque la polycondensation a atteint le degré souhaité, la réaction est stoppée par refroidissement et le pH est ajusté (7.0 à 8.0) pour permettre une bonne conservation des résines obtenues.

d) Données économiques :

Prix :

Le prix de la mélamine est environ cinq fois supérieur à celui de l'urée.

Les prix des résines (fin 1992) :

- colles à bois : 2.00 à 2.50 F/kg

- résines pour autres applications : 4.80 à 5.50 F/kg
- urée-formol : 6.50 F/kg
- mélamine-formol : 17 à 19 F/kg

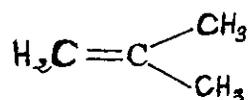
II - LES CAOUTCHOUCS :

Les caoutchoucs synthétiques ont connu un développement remarquable surtout dans les pneumatiques qui consomment plus de 60% de la production dont on cite :

II - 1 : Copolymère isobutylène / isoprène ou caoutchouc butyle

II - 1 - 1 : Principe du procédé :

Le polyisobutylène par suite de l'absence de doubles liaisons, ne peut pas être vulcanisé par les méthodes classiques; mais l'incorporation dans la chaîne de faibles quantités (environ 2% en masse) qui permet l'obtention d'un élastomère vulcanisable c'est le copolymère, le caoutchouc butyle.



isobutylène

Le procédé décrit dans la fig (39) est exploité par Socabu (Société du Caoutchouc Butyl) sous licence d'Esso Research and Engineering Co.L'installation comprend une unité d'extraction d'isobutylène, une unité de copolymérisation et une unité de finition.

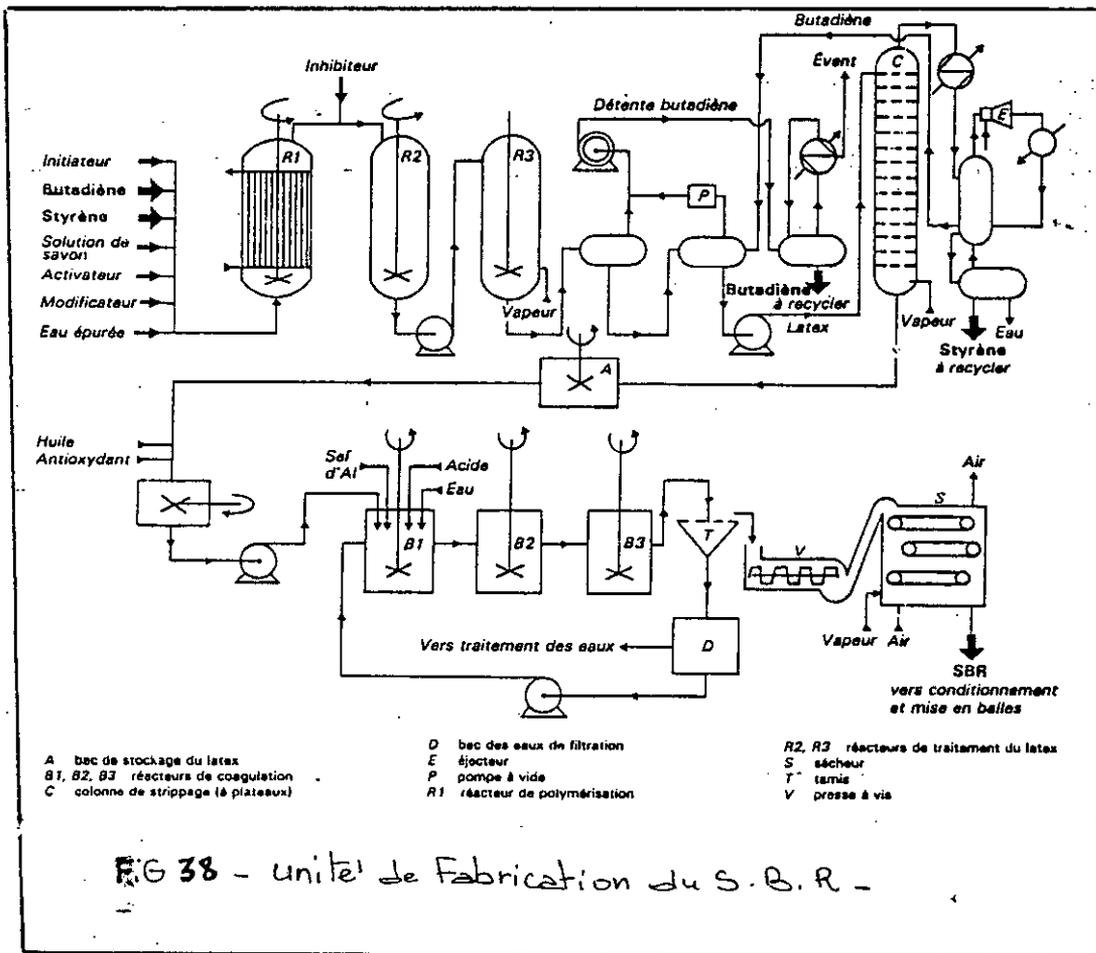
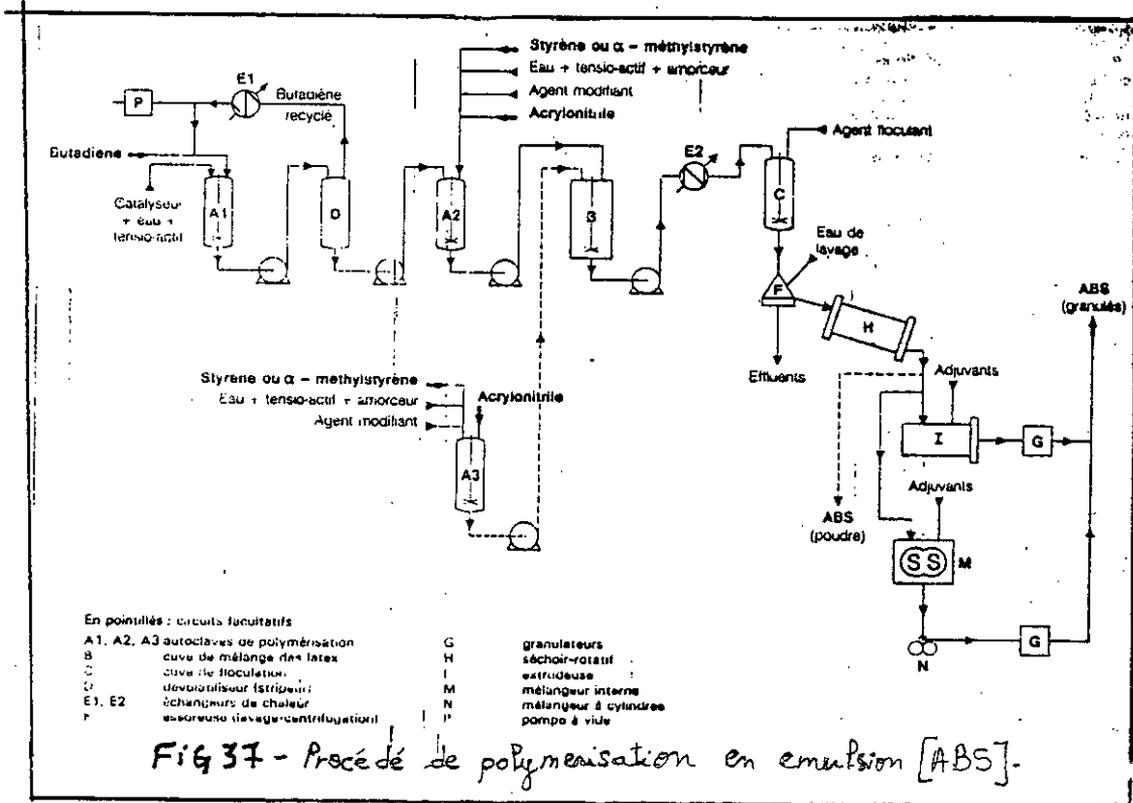
II - 1 - 2 : Consommation des matières premières et d'utilités:

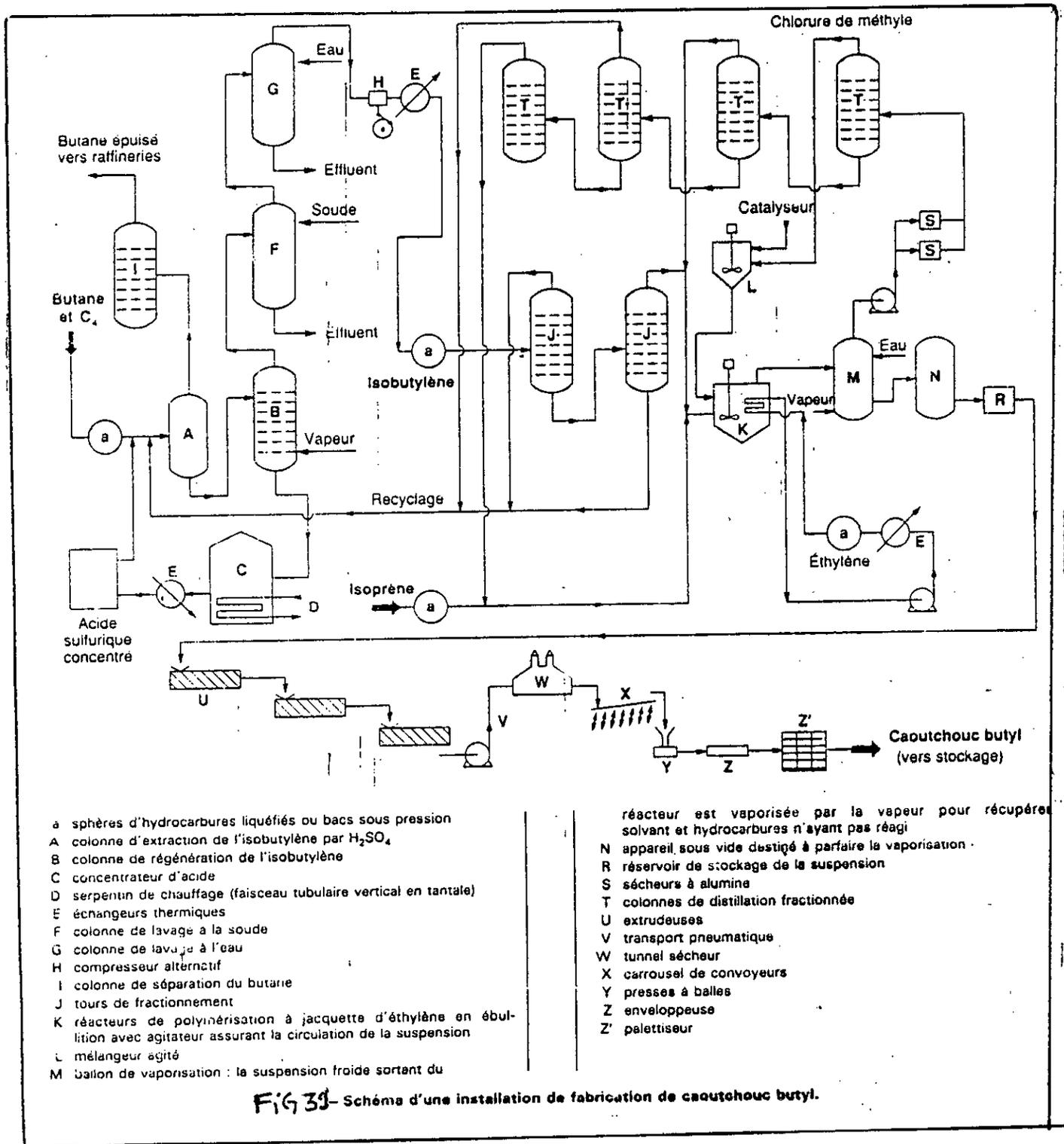
- Environ 1020 kg d'isobutylène par tonne de caoutchouc
- Electricité : 1.5 Mwh / t de caoutchouc
- Les autres utilités sont fournis par Esso Energie

II - 1 - 3 : Données économiques :

- Prix de vente :
En 1991, en Europe, le prix était entre 12 à 17 F/kg selon les qualités.
- Production et capacités mondiales :
La consommation mondiale de caoutchoucs butyles était estimée à 470 kt en 1990.
Les capacités de production estimées pour les différents producteurs sont données dans le tableau ci-après (59):

Producteurs	Site	Capacité (kt)	Production
Socabu (1)	France	52	butyles
Exxon Chemical	Grande Bretagne	60	butyles, halobutyls
Bayer / Poly sar	Belgique	95	butyles, halobutyls
Exxon Chemical	USA	121	butyles
		102	butyles, halobutyls
Bayer / Poly sar	Canada	120	butyles, halobutyls
Japon Butyl Co	Japon	50	butyles
		25	halobutyls
	ex URSS	90	butyles





- a sphères d'hydrocarbures liquéfiés ou bacs sous pression
- A colonne d'extraction de l'isobutylène par H_2SO_4
- B colonne de régénération de l'isobutylène
- C concentrateur d'acide
- D serpentín de chauffage (faisceau tubulaire vertical en tantale)
- E échangeurs thermiques
- F colonne de lavage à la soude
- G colonne de lavage à l'eau
- H compresseur alternatif
- I colonne de séparation du butane
- J tours de fractionnement
- K réacteurs de polymérisation à jacquette d'éthylène en ébullition avec agitateur assurant la circulation de la suspension
- L mélangeur agité
- M ballon de vaporisation : la suspension froide sortent du

- réacteur est vaporisée par la vapeur pour récupérer solvant et hydrocarbures n'ayant pas réagi
- N appareil sous vide destiné à parfaire la vaporisation
- R réservoir de stockage de la suspension
- S sécheurs à alumine
- T colonnes de distillation fractionnée
- U extrudeuses
- V transport pneumatique
- W tunnel sécheur
- X carrousel de convoyeurs
- Y presses à balles
- Z enveloppeuse
- Z' palettiseur

FIG 39- Schéma d'une installation de fabrication de caoutchouc butyl.

II - 1 - 4 : Principales utilisations :

Il est utilisé principalement dans la confection des chambres à air et des vessies de vulcanisation des pneumatiques (80%). Les autres utilisations (20%) sont dans le bâtiment, les canalisations (bacs de stockage) et dans le domaine alimentaire (Chewing gum).

II - 2 : Les SBR :

II - 2 - 1 : Principe du procédé :

La copolymérisation du butadiène et du styrène peut être réalisée soit en solution dans un tiers solvant, soit en émulsion dans l'eau. C'est le procédé que l'on va décrire car c'est le plus utilisé.

Pour obtenir une émulsion stable et homogène du milieu réactionnel, il faut lui incorporer un émulsifiant (savon acide gras). La copolymérisation est radicalaire, déclenchée par des initiateurs activateurs. Elle se déroule à froid (5°C) pour conduire à des produits de meilleures caractéristiques. Elle dure une dizaine d'heures arrêtée entre 60 et 65% de conversion (en masse) pour préserver certaines caractéristiques du produit.

L'addition de modificateurs permet le contrôle des longueurs de chaînes du polymère. Le schéma du procédé est donné dans la fig (33).

II - 2 - 2 : Consommation des matières premières et d'utilités :

Les proportions de butadiène et de styrène varient en fonction des caractéristiques finales recherchées. Pour les qualités les plus courantes, le rapport molaire est d'environ 3/1.

II - 2 - 3 : Données économiques :

- Prix de vente :

En 1984, en Europe, il était de 8000 à 10000 F/t selon la qualité.

Les principaux producteurs de SBR en 1983 sont donnés par le tableau suivant (60):

Société	Capacité de production en kt/an	Pays
Enichem	440	Italie : 275 G. Bretagne : 165
Goodyear	330	USA
Polysar	240	France : 120 Canada : 120
Japan Synthetic Ruber	305	Japon
Hüls	210	ex RFA
Shell	205	Pays bas : 120 France : 82
Petroflex	185	Brésil
Total monde	4300	

III - : LES FIBRES SYNTHETIQUES :

Les fibres synthétiques, utilisées surtout par l'industrie textile, voient leur production dépasser les 10 Mt et occupent la seconde place des polymères. Les fibres synthétiques les plus importantes sont les polyesters, les polyamides (nylons), les polyacryliques et à moindre utilisation les polyoléfines. Les fibres synthétiques marquent un taux d'accroissement d'environ 9% par an.

La fabrication des fibres implique des transformations physiques des polymères linéaires avec les chaînes de polymères dans un état désordonné. Les propriétés les plus importantes des polymères pour la production des fibres sont :

- 1) point de fusion élevée, préférentiellement de l'ordre de 100
- 2) structure linéaire et symétrique et haut poids moléculaire.

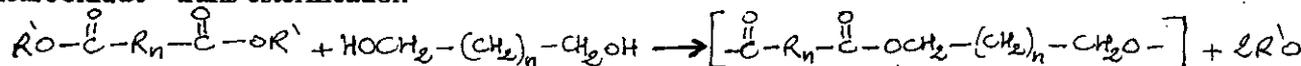
III - 1 : Les fibres polyesters :

Ces polymères ne sont pas convenables pour la production de fibres synthétiques à cause de leur faible point de fusion, ils sont utilisés pour la production des résines.

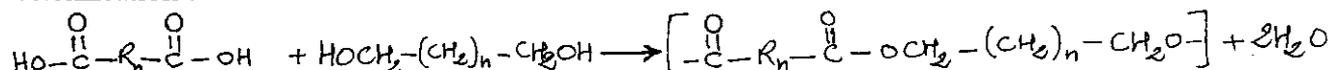
Les polyesters sont utilisés pour la préparation du polyéthylène-terephthalate. Ce polyester reste le plus dominant pour la fabrication des fibres.

Les polyesters commerciaux sont condensés et produits dans des conditions sévères. Les réactions les plus importantes sont :

1) La réaction entre un diol $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ et un ester, d'un acide dicarboxylique - trans esterification -



2) la réaction entre un diol et un acide dicarboxylique esterification :



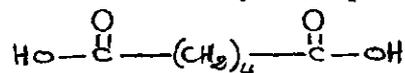
3) et enfin la réaction entre un diol et l'acide dichlorure.

Le polyéthylène-terephthalate (PET) est préparé par la réaction entre le diméthylterephthalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG) ou entre l'acide terephthalique et l'EG, pour terminer et stabiliser la polymérisation, un excès de glycol est ajouté.

La transesterification et l'esterification se font en deux étapes, à des températures différentes. Dans la première étape, la température est modérée (150-200°C). Les fibres polyesters sont caractérisés par leur facilité de se mélanger avec le coton à 50/50 ou 65/35 (PET/coton). Les grands usages de ces fibres sont les habillements.

III - 2 : Les Fibres polyamides :

Les polyamides sont des polymères de condensation formés par la réaction entre un acide dicarboxylique et un diamine (Nylon 66 et 610) ou par polymérisation de omega amino acide (Nylon 7 et 11). Le nylon 66 est la première fibre synthétique commercialisée développée en Allemagne par I.G. Farben. Ce nylon est produit à partir des monomères d'acide adipique :



et l'hexaméthylène diamine (HMDA) :



L'acide adipique est produit à partir du benzène ou cyclohexane, ou encore par oxydation du cyclohexanol.

L'HMDA est produit soit par l'hydrogénation de l'adiponitrile ou de l'acide adipique ou bien du butadiène.

En 1922, environ 4.5 millions de tonnes de polyamides ont été transformés dans le monde, dont 3.6 millions sous forme de fibres textiles essentiellement à partir des nylons 6 et nylons 66 et 900 kt sous forme de granulés ainsi répartis :

Europe : 360 kt (40%)

USA : 250 kt (28%)
 Japon : 187 kt (21%)
 Asie du Sud Est : 50 kt (5.5%)
 Autres pays : 50 kt (5.5%)

Soit par type de P.A. :

P.A. 6 : 414 kt (46%)
 P.A. 66 : 387 kt (43%)
 P.A. 11 autres P.A. 12 + autres : 99 kt (11%)

Pour les producteurs voir tableau - 63 .

III - 3 : Les Fibres acryliques :

L'acrylonitrile est polymérisé pour produire les fibres acryliques en utilisant des initiateurs anioniques ou radicalaires à basse températures.

La polymérisation de l'acrylonitrile se fait par addition et souvent par copolymérisation avec d'autres monomères comme le méthanol d'acétate de vinyle, chlorure de vinyle et pacrylamide. La réaction s'effectue en phase aqueuse avec des catalyseurs redox comme le persulfate d'ammonium, le résultat de la polymérisation est filtré et séché.

Les fibres acryliques possèdent des propriétés proches de celles de la laine, une grande résistance et une grande capacité d'absorption de l'eau, etc

IV - LES ENGRAIS :

Cette dénomination est réservée aux matières fertilisantes dont la fonction principale est apportée aux plantes des éléments directement utiles à leur nutrition.

Les engrais existent sous deux formes :

- Engrais simples : ce sont des engrais ayant une teneur déclarée en un seul élément fertilisant majeur N, P ou K.
- Engrais composées : NPK, NP, NK, PK : ce sont des engrais ayant des teneurs déclarées en au moins deux éléments fertilisants majeurs.

Notre intérêt s'est porté particulièrement sur les engrais azotés qui sont dérivés de l'ammoniac qui est lui même un engrais dont la fabrication à partir du gaz naturel a fait l'objet du chapitre : Ammoniac.

Engrais simples azotés :

A part la cyanamide calcique et le nitrate de sodium naturel qui représentent des tonnages tout à fait mineurs, tous les engrais azotés minéraux sont dérivés de l'ammoniac, qui est à la fois un engrais utilisé en application directe et comme produit intermédiaire.

La fabrication des nitrates nécessite un autre intermédiaire, l'acide nitrique, lui même dérivé de l'ammoniac.

Un engrais particulier, fabriqué en Chine, est le bicarbonate d'ammonium qui est fabriqué à partir de l'ammoniac dans les quelques 1200 petits ateliers produisant chacun 10000 à 2000 t/an d'ammoniac à partir du charbon.

La consommation mondiale des différents types d'engrais est donnée par le tableau 61 suivant : (en millions de tonnes d'éléments fertilisants N, P_2O_5, K_2O) :

Compages	80/81	81/82	82/83	83/84	84/85	85/86	86/87	91/92
Azote(en N)	60.5	60.4	61.0	67.2	70.6	70.3	72.0	82
Phosphore (en P_2O_5)	31.6	30.9	30.7	32.7	34.2	33.0	34.5	37
Potasse (en K_2O)	24.2	23.6	22.6	25.5	26.0	25.6	25.5	27
Total	116.3	114.9	114.3	125.4	130.7	129.0	132.0	146

Le tableau suivant nous donne la production et la consommation d'engrais par région (1986/1987) en Mt d'éléments fertilisants, (62) :

	Engrais azotés	
	Produits	Consommés
Europe occidentale	11.2	11.5
Europe de l'Est + ex URSS	22.3	16.5
Amérique du Nord	12.0	10.5
Amérique Latine	2.9	3.7
Afrique	1.7	1.9
Moyen Orient	1.7	1.1
Asie et Océanie	23.7	26.8
Total monde	75.5	72.0

Tableau - 63 - PRINCIPAUX PRODUCTEURS MONDIAUX

	Europe	USA	Japon
PA 6-6	BASF Bayer DSM Du Pont de Nemours Rhône-Poulenc SNIA	Du Pont de Nemours Hoechst-Celanese Monsanto	Asahi Toray UBE
PA 6	BASF Bayer DSM Du Pont de Nemours EMS Enichem Rhône-Poulenc SNIA	Allied-Signal BASF Bayer EMS Nylon Corp.	Mitsubishi Kasei Toray UBE Unitika
PA 6-9		Monsanto	
PA 6-10	BASF Rhône-Poulenc	Monsanto	Toray
PA 6-12	Höls	Du Pont de Nemours Höls	
PA 11	Elf Atochem	Elf Atochem	
PA 12	Elf Atochem EMS Höls	Elf Atochem EMS Höls	UBE
PA 6/12	EMS	EMS	Toray UBE
PA 4-6	DSM		
PA semi-aromatique amorphe	Bayer Elf Atochem EMS Höls	Du Pont de Nemours	Mitsubishi Kasei Unitika
PA semi-aromatique cristallin	BASF Solvay	Amoco	Asahi Mitsubishi Gas Mitsui Petrochemical Toyobo Toray
PA aromatique cristallin	Akzo	Du Pont de Nemours	Teijin

2ème PARTIE

**PROPOSITION D'UN MODELE
DE DEVELOPPEMENT
DE LA PETROCHIMIE
EN ALGERIE**

I - INTRODUCTION :

L'industrie pétrochimique constitue l'un des industries de base des plus stratégiques pour l'Algérie, car c'est en secteur très vaste qui utilise d'importantes ressources naturelles, minérales ou organiques, ses produits finaux conditionnent en effet, la quasi-totalité des secteurs de l'activité économique (Agriculture, industries chimiques ...).

Les restrictions en financements extérieurs que connaît l'Algérie depuis plusieurs années ont freiné l'élan de vaste programme de développement et d'intégration industrielle qui avait été projeté dans les années (1970).

Il en résulte une pénurie aiguë en matières premières importées, ce qui caractérise le marché national par une très grande dépendance vis-à-vis de l'extérieur, et une production limitée et insuffisante faute de financement et de maîtrise des procédés de fabrication.

Ce secteur est aujourd'hui gêné par la difficultés d'approvisionnement en matières premières importées. Il nécessite pour un développement auto entretenu la constitution à moyen terme d'un tissu industriel intégré producteur de produits pétrochimiques de 1ère et 2ème génération.

II - HISTORIQUE DE L'INDUSTRIE PETROCHIMIQUE EN ALGERIE :

Le développement de la pétrochimie n'est pas une idée nouvelle ou une création d'après l'indépendance Algérienne, mais elle est ancienne puisqu'elle était dans la tête des responsables du gouvernement colonial qui l'on inscrite dans le plan dit de "Constantine" 1959-1963 qui consistait à construire une industrie pétrochimique dans la zone d'Arzew, suite à la découverte du pétrole à Hassi Messaoud en 1956.

Les projets prévus dans ce plan sont:

- Liquification du méthane pour l'exportation (— m³ en 5 ans).
- Une usine d'azote d'une capacité de 120 t/j d'ammoniaque pour produire 150000 t/an d'engrais.
- Enfin divers projets partant du chlore ou de l'éthylène.

Les responsables de l'Algérie indépendante ont repris le dossier pétrochimie et l'on inscrit comme un des objectifs les plus importants dans les différents plans de développement :

- Plan triennal (1967-1969) :

Il avait comme objectif d'améliorer les branches chimie et transformations plastiques.

- Le premier plan quadriennal (1970-1973) :

Il consistait à améliorer la production de certains produits pétrochimiques qui sont indiqués dans le tableau 64.

Ce tableau permet de remarquer que les engrais et produits de base pour engrais présentent en tonnage, les productions les plus importantes au cours de la période du plan (70-73) :

- Ammoniac :	660 000 t
- Nitrated'ammonium :	620 000 t
- Urée :	508 000 t
- Acide sulfurique :	340 000 t
- Autres :	129 000 t

- Total :	2 297 000 t

On voit que le plan quadriennal 70-73 a mis l'accent surtout sur la production d'engrais.

- Le second plan quadriennal (1974-1977) :

Il a pour objectifs :

- Production de certains produits pétrochimiques.
- Investissements et emplois prévus pour cette industrie.

Le tableau 20 donne ces objectifs et permet de faire trois observations :

- La production a été prévue d'augmenter de 1973 à 1977 de façon considérable (plus du doublement).
- Les engrais occupent toujours la place dominante dans la production totale (96% en 1973 et 80% en 1977).
- La différence (4% en 1973 et 20% en 1977) représente la production des autres produits pétrochimiques essentiellement destinés au secteur industriel comme les matières plastiques.

Et on cite aussi le projet de plan de développement de la pétrochimie en Algérie (1980-1990). Ce projet n'a évidemment pas vu de délai d'exécution.

Les objectifs étant fixés pour être réalisés, l'étape qui suit leur études est de chercher à connaître les réalisations elles mêmes de ces objectifs; nous pensons qu'il faut voir l'évolution de la production pétrochimique en Algérie.

Pour commencer, il faut donner une idée sur l'évolution des matières premières. Pour cela, nous analyserons d'abord l'offre de pétrole brut pui l'offre du gaz naturel en Algérie.

Tableaux 65, 66

Tableau 64. Objectifs de production de certains produits pétrochimiques stratégiques contenus dans le plan quadriennal

Produit sous monopôle Sonatrach	Unité	Production escomptée dans le plan quadriennal 1970-1973				Production tactale cumulée 70-73	Secteur public ou privé
		1970	1971	1972	1973		
Acide sulfurique	tonnes	70 000	80 000	90 000	100 000	340 000	pub. + priv.
Ammoniac	tonnes	120 000	180 000	180 000	180 000	660 000	public
Nitrate d'ammonium	tonnes	110 000	170 000	170 000	170 000	620 000	public
Urée	tonnes	100 000	136 000	136 000	136 000	508 000	public
Méthanol	tonnes				100 000	100 000	public
Pneumatique (résine synthétique)					20 000	20 000	public
Pneumatiques	unités	310 000	327 000	327 000	332 000	1 289 000	privé
Engrais phosphatés:							
1) TSP	t			79 000	90 000	169 000	
2) DAP				39 000	56 000	95 000	
3) 15 15 15				18 000	22 000	40 000	
4) 20 20 0				1 300	14 500	27 500	
Produits sous monopôle SNIC :							
a) détergents	tonnes	16 000	17 800	19 100	20 100	83 600	public
b) peintures	tonnes	16 750	23 000	26 000	30 000	95 750	public

Source : Plan quadriennal 1970-1973 : L'industrie, Décembre 1969

Tab 65 : Evolution de l'offre de matières premières pétrochimiques dérivées du pétrole brut (en milliers de tonnes)

Matières premières	1973	1974	1975	1976	1977	1978
1) Butane	158.8	155.1	165.8	344.0		
2) Propane	20.1	14.5	16.5	308.6		
Sous total G.P.L	178.9	169.6	179.3	652.3 (a)	535.0 (a)	692.0
3) Essence normale	546.4	420.9	558.4	511.9	449.7	476
4) Essence super	314.1	305.7	253.6	298.2	336.5	354.6
5) Kérosène	337.9	362.9	450.0	404.5	395.3	1 682.8
6) Gasoil	1 651.8	513.1	1 626.5	1 463.8	1 351.0	1 166.5
7) Fuel-oil	1 356.7	1 290.2	1508.3	1 463.8	1 091.3	420.5
8) Naphta	434.0	466.6	576.3	453.6	351.7	420.7
Sous total carburants	4 640.9	4 365.4	4 973.1	4 466.6	3 975.5	4 453.7
9) Bitumes	52.3	39.0	62.0	56.1	56.1	54.5
10) Lubrifiants	0.1	1.1	2.0	18.3	32.3	51.7
Sous total bitumes/lubrifiants	52.4	40.1	64.0	74.4	88.4	106.2
Total	4 872.2	4 575.1	5 216.4	5 193.6	4 598.9	5 251.9

Tab 66 : Evolution de l'offre de matières premières pétrochimiques dérivées du gaz naturel (en milliers de m3 de G.N.L)

Années	Unités d'Arzew	Unités de Skikda	Total
1971	2.454		2.454
1972	2.752	54	2.806
1973	2.722	1.401	4.123
1974	2.888	4.934	4.822
1975	2.455	3.651	6.106
1976	2.699	5.209	7.908
1977	2.483	4.302	6.785
1978	5.511	5.535	10.864
1979 (a)			19.380
1980 (b)			16.000
1981 (b)			30.000

(a) : El Moudjahid du 20 Avril 1980

(b) : "Prévisions Sonatrach"

Ainsi donc l'Algérie a un potentiel considérable en matières premières utilisables dans l'industrie pétrochimique. Malgré l'augmentation de l'offre des matières premières de l'industrie pétrochimiques, les réalisations n'ont pas été à la mesure d'atteindre les objectifs qui étaient planifiés dans ce domaine.

Cependant, la disponibilité de matières premières si elle est nécessaire, n'est pas suffisante à elle seule. D'autres facteurs aussi stratégiques doivent également être présents comme les investissements.

Il est aussi d'une grande importance de connaître et d'analyser l'offre de produits pétrochimiques, devant servir ultimement à satisfaire les besoins de la production ou de la consommation.

En ce qui concerne l'offre des produits pétrochimiques de production, il s'agit essentiellement de :

a) Méthanol :

Tableau-67

Année	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
Prod. (t)	38 579	43 642	47 676	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000

1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000

b) Résines synthétiques :

Le complexe de méthanol et de résines synthétiques d'Arzew a pour projet de produire les trois groupes de résines :

- les résines phénoliques
- les résines ureiques
- les résines mélaminiques

Tableau-68 :

Année	1978	1979	1994
Production (tonnes)	326	1 356	21 000

c) Ethylène :

Tableau- 69 :

Année	1978	1979	1983	1984	1985	1986	1987
Prod. (t)	42 901	47 500	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000

d) Polyéthylène basse densité :

Tableau- 70 :

Année	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Prod. (t)	6 440	32 300	37 000	39 000	41 600	41 600	41 600	41 600	41 000	41 600

e) VMC et PVC:

Tableau- 71

Année	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Prod. (t)	18690	24000	28000	29700	31500	31500	31500	31500	31500	31500

f) Ammoniac :

Tableau - 72 :

Année	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
Prod. (t)	0	2749	18289	102276	104732	26950	26675	0	0	

g) Urée :

Tableau - 73 :

Année	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
Prod. (t)	0	0	70	109	5.523	0	20	78	0	

h) Détergents :- Tableau - 74 :

Année	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
Prod. (t)	18 000	20 300	21 531	21 140	17 441	19 441	21 732	

1978	1979	1980	1981	1985	1990
30 400	80 800	151 200	216 000	216 000	216 000

L'évolution de l'industrie pétrochimique en Algérie lui permis d'avoir un potentiel pétrochimique significatif.

En effet, le secteur pétrochimie est principalement assuré par l'Enip issue de la restructuration organique de la Sonatrach, elle est chargée de l'exploitation et du développement des industries pétrochimiques notamment :

- les matières de base pour l'industrie chimique et pharmaceutique
- les matières thermoplastiques et thermodurcissables
- les élastomères
- les fibres synthétiques

fabriqués dans les complexes suivants :

1) Le complexe éthylène et dérivés de Skikda (' CP1/K)

le complexe comprend des installations générales, des utilités, ainsi que des unités intégrées selon le tableau suivant :

Tableau - 75 :

Unités	Capacité (t/an)	Produits	Procédés
Ethylène	120 000	éthylène	Lummus
PEBD	48 000	PEBD	ABCD-ANIC
Chlore	36 000	chlore	Mitsui-Toatsu
Soude Caustique	41 250	soude caustique	Mitsui-Toatsu
Hypochlorite	4 000	hypochlorite	Mitsui-Toatsu
VMC	40 000	VMC	Mitsui-Toatsu
PVC	35 000	PVC	Mitsui-Toatsu
Acide chloridrique	11 000	HCl	Techneco-SNAM

Actuellement, ce complexe assure la satisfaction d'une partie de la demande interne en produits thermoplastiques de base et en produits chimiques primaires.

Il est à signaler que l'extension de l'unité éthylène est envisagée (projet en cours de lancement) en vue de l'augmentation de sa capacité de 120 000 t/an à 220 000 t/an pour alimenter principalement l'unité PEHD (Polymed), dont l'objet porte sur la réalisation d'une unité de PEHD de 130 000 t/an à Skikda (1977).

Les procédés utilisés sont indiqués dans les schémas suivants

2) Le complexe méthanol et résines synthétiques d'Arzew (CP1/Z)

Sa mise en exploitation a été effectuée en deux phases :

- 1976 : unité de méthanol
- 1978 : unités de résines synthétiques

Le complexe comprend les unités suivantes : Tableau - 76 :

Unités	Capacité (t/an)	Produits	Procédés
Méthanol	100 000	Méthanol	ICI
Formaldehyde/Formurée	2 000	Formol	
Résines phenoliques liquides	6 000	Résines	
Poudre à mouler	2 500		
Résines ureiques liquides	6 000	Résines	Montedison
Poudre à mouler	2 500		
Atomisées	3 000		
Résines mélaminiques liquides	1 000	Résines	

L'extension de l'unité de méthanol est prévue en vue de l'augmentation de sa capacité de 165 000 t/an ainsi qu'à l'élargissement de la gamme des résines synthétiques à certains produits actuellement importés.

~~Les procédés de fabrication sont indiqués dans les schémas suivants.~~

Les excédents d'éthylène et de méthanol sont destinés à l'exportation . En ce qui concerne les unités de transformations, le secteur de la chimie est aujourd'hui principalement composé de :

a) l'ENAD : pour les détergents et dérivés, qui produit environ 141 000 t de détergents alors que sa capacité installée est de 288 000 t/an.

b) l'ENGI : pour les gaz industriels, dont les principaux produits sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau - 77 :

Produits	U.M.	Capacités installées	Réalisation	
			1989	1990
Oxygène	10 m3/an		9.709	11.946
Azote	10 m3/an		14.966	17.748
Argon	m3/an		28	35
Gaz carbonique	t/an	30.224	12.865	11.950
Acétylène	m3/an	3.955	1.395	1.124
Protoxyde d'azote	t/an	360	278	295
Hydrogène	m3/an	630	122	129

c) l'ENAP : pour les peintures et dérivées qui produit : Tableau - 78 :

Produits	U.M.	Capacités installées	Réalisation	
			1989	1990
Peintures	t/an	185.301	113.184	97.34
Résines alkydes	t/an	35.500 (+colles PVA)	21.747	21.342

d) ASMIDAL : assure la production des engrais et pesticides.

La production nationale en engrais azotés couvre la totalité des besoins et fait même l'objet d'exportations; alors que les besoins en produits phosphatés qui représentent 60% de la demande nationale en engrais reste tribulaire des importations, malgré un important potentiel minéral.

L'évolution de la production est donnée par le tableau ci-dessous : Tableau - 79 :

Produits	Unité de mesure	Réalizations		
		1988	1989	1990
Pesticides	t/an	12.700	9.985	8.299
Aérosols	10.3 u	7.708	8.213	7.245
Ammoniac	t/an	244.800	160.575	365.442
Nitrate	t/an	247.650	229.396	216.8
Engrais phosphatés STPP	t/an	239.243	170.750	186.420
Tripoly phosphate de soude	t/an	14.820	11.982	15.030

III - Modèle prévisionnel de consommation des produits pétrochimique à l'horizon 2010 :

Pour dimensionner un complexe pétrochimique, il est nécessaire de connaître les besoins nationaux des produits finis à l'horizon, 2010. Pour cela nous avons essayé de faire une étude du marché algérien de ces produits, afin de réunir des informations suffisantes sur la consommation enregistrée ces dix dernières années, et pouvoir par la suite prévoir la tendance probable dans le futur.

Ensuite, nous avons calculer les quantités de matière de base (oléfines aromatiques) nécessaire pour assurer une production apte à satisfaire nos besoins en produits pétrochimiques.

Enfin, nous avons proposé deux(2) scénarios de production des matières de base à partir du steam cracking. L'un utilisant la naphta, l'autre utilisant les G.P.L., dont les quantités sont calculer à partir des rendements et des bilans de matière.

En analysant les données sur l'évolution de la consommation apparente pour les principaux produits pétrochimiques de 1985 à 1994 ; à savoir les thermoplastiques, les fibres synthétiques et les caoutchoucs synthétiques, nous (3) remarquons une regression au cours des années 1989 - 1992 [voir tableau 80], qui est due à un tassement de la demande, causée par la dévaluation du dinars, la baisse du pouvoir d'achat des ménages et le ralentissement de l'activité des grands secteurs porteurs.

La consommation apparente représente pour les thermoplastiques le volume des ventes réalisées par l'ENIP (production nationale + Importations).

En ce qui concerne les autres produits la consommation apparente est assimilée aux importateurs.

En supposant, que l'économie nationale va se stabiliser avec avec l'ouverture du marché, nous proposons un modèle prévisionnel de consommation enregistrée en 1994 avec un taux de croissance constant à moyen et à long terme. Il sera de 6% par an pur les thermoplastiques, de 10 % par an pour les fibres polyesters et polyacryliques. Pour les fibres polyamides, nous supposons un taux de croissance de 10 % par an entre 1994 et 2000 et de 20% par an entre 2000 et 2010. Pour les caoutchoucs synthétiques (S.B.R) nous supposons un taux de 5 % par an.

Nous avons fait l'hypothèse que la répartition entre les fibres sera de 2 % pour les polyamides, 80 % pour les polyesters et 18 %, pour les polyacryliques.

Le tableau (81) rassemble les données de prévision de consommation des principaux produits (PEHD, PEBD, PVC, PP, PS, fibres, SBR).

Ces derniers ont été calculer de la manière suivante :

$$C(1994) \times [1 + T]^n = C(1994 + n)$$

C(1994) : Consommation en 1994 (base du calcul) kt.

C(1994 + n) : Consommation en (1994 + n) (kt).

T = le taux de croissance en %

Par exemple : pour calculer la consommation probable en l'an 2000 pour le PEBD, nous avons :

C (1994) = 54 kt

T = 6 %

d'où C (2000) = $54 \times (1,06)^6 = 76,6 \cong 77$ kt

A partir de ce modèle prévisionnel, la consommation par habitant sera en 1995 de 6 kg en thermoplastiques, 0,22 kg en fibres et 0,5 kg en SBR.

En 2000, elle sera de 7 kg en thermoplastiques, 0,32 kg en fibres et 0,54 kg en thermoplastiques, 3,7 kg en fibre et 0,74 kg en SBR.

A partir de là, nous pouvons évaluer les capacités de production nouvelles à installer.

IV - Evaluation des capacités à installer :

Pour évaluer les capacités des produits finis à installer, nous avons déterminé les besoins de l'Algérie en chaque produit, en retranchant la production nationale de la valeur de la consommation prévisionnelle. Pour le PEBD la production nationale est de 48 kt, pour le PVC, elle est de 35 kt.

Nous avons exclu de notre étude l'unité de production du PEHD car il y a un projet en cours de réalisation qui sera mis en service en 1997 et produisant 130 kt de PEHD, cette capacité va couvrir les besoins de l'Algérie d'ici 2010.

Ensuite, nous avons calculé les capacités de façon à les dimensionner entre 120-150 % par rapport aux besoins de l'an 2010 sont de 74 kt : $74 \times 1,5 \cong 111$, la capacité de l'unité de PVC sera de 110 kt.

Ce surdimensionnement est effectué pour assurer une durée de vie de l'unité d'au moins 20 ans.

Nous obtenons, par ce calcul, les tableaux (82,88, 84, 85, 86, 87, 88, 89) qui représente les prévisions de production du (PEBD, PVC, PS, PF, fibres polyamides, fibres polyesters, fibres acryliques, SBR) respectivement :

Ces tableaux montrent aussi les possibilités d'exportation (limitation des importations) dès différents produits, dès la mise en service des unités supposées en l'an 2000. Les unités travaillent à 30 % de leur capacité la première année, à 50 % la deuxième année (2001) et à 80 % à partir de la 3ème année (2002). Ces hypothèses nous rapproche de la réalité industrielle.

V - Dimensionnement du complexe pétrochimique :

V - 1 Dimensionnement des unités des principaux produits finis :

Les capacités de production des principaux produits finis étant fixées, nous avons déterminé les quantités d'intermédiaires de 1ère génération pour leur fabrication, à partir des bilans de matière de chaque unité (cf. Partie procédés).

Les intermédiaires de 2ème génération sont le chlorure de vinyl monomère (CVM), le caprolactame, le phénol, l'acrylonitrile, l'acé téréphtalique purifié (TPA), l'éthylène glycol (EG). Nous avons (16) unités au total de produits intermédiaires de 2ème et 3ème génération, dont les bilans des unités, ainsi que la consommation des utilités sont les suivants :

(1) Unité de PEBd : Capacité : 130 kt

(Procédé autoclave)

. L'investissement (MF)	416
. <u>Matières premières</u> :	
- Etylène (kt)	156
. <u>Utilités</u> (par tonne de PEBD)	
- Vapeur < 2 MPA Produite (t)	0.5 à 1
- Vapeur > MPA consommée (t)	200 à 250
- Azote (Nm3)	1

(*) Nm3 correspond à 1m3 de gaz mesuré dans les conditions normales de pression (1.01310 5 pa) et de température (O°C).

2) Unité de PVC : Capacité 130 kt (procédé de polymérisation en masse).

. Investissement (MF/an)	374
. <u>Matières premières</u> : (par tonne de PVC)	
- CVM (kg)	1007
- Initiateurs (g)	35 à 45 d'oxygéné
- Eau de refroidissement (30° C) (m3)	100
- Vapeur basse pression (k)	300
- Electricité (kwh)	230 au total

3) Unité de CVM : Capacité de 132 kt

. Investissement (MF)	330
. <u>Matières premières</u> : (par tonne de CVM)	
- Ethylène (t)	0.46
- Chlore (t)	0.58
. <u>Utilités</u> (par tonne de CVM)	
- Vapeur (t)	0.6
- Eau de refroidissement (m3)	200
- Gaz (MJ)	4060
- Electricité (kwh)	200

4) Unité de polystyrène : capacité : 45 kt

(Procédé continu : polystyrène cristal)

. Investissement (MF)	167
. <u>Matières premières</u> : par tonne de PS produit	
- Styrene (t)	1.04
- Diluant recyclé (t)	0.01
. <u>Utilités</u> : (par t de PS)	
- Electricité (kwh)	110
- Fuel (MJ)	628
- Eau de refroidissement (m3)	3

5) Unité de styrène : capacité : 55 kt

. Investissement (MF) :

. Matières premières (par tonne de styrène produite)

- Benzène (t) 0,786

- Etylène (t) 0,287

. Sous produits :

- Toluène (t) 0,028

. Utilités :

- Vapeur à 35 bar (t) 0.7

- Vapeur à 12 bar (t) 1.6

- Electricité (kwh) 138

- Combustible (GJ) 6.7

- Eau de refroidissement (10°C) (m3/h) 116

6) Unité de P.P. : Capacité : 20 kt

(Procédé en masse : Hinnont INC)

. Matières premières : (par tonne de P.P. produit)

- Propylène (t) 1.01

- Catalyseurs (kg) 0.03

. Utilités : (par tonne de PP produit)

-Electricité (kwh) 120

- Vapeur (kg) 300

- Eau de refroidissement (m3) 100

7) Unité de fibres polyamides : capacité : 1,8 kt

(à partir de caprolactame)

Charge par tonne de fibres (t) 1,1

8) Unité de caprolactame : capacité : 2 kt

(à partir du phénole)

. Matières premières par tonne :

- Phénol (kt) 1,96

- Hydrogène (kt) 0,17

- Ammoniac (kt) 3,80

- CO2 (kt) 1,40

- Soufre (kt) 1,91

- Oleum (20 - 25 %) 2,99

. Sous produits sulfate d'ammonium (t) 11,0

. Utilités :

- Electricité (GWh) 3,3

- Vapeur (10 3 t/an) 53,0

- Fuel (kt/an) 0,08

- Eau de refroidissement (10 6 m3/an) 2,20

- Eau déminéralisée (10 3 m3/an) 20,00

13) Unité de TPA : Capacité : 38 kt

Matières premières par tonne de TPA produit :

- P. Xylène (t)	0,75
- Oxyène (t)	6,32

Utilités :

- Electricité (kwh)	1900
- Vapeur (t)	19
- Eau de refroidissement (10 3 m3)	4

14) Unité d'éthylène glycol (EG) : Capacité : 8 kt

. Investissement (MF)	40
-----------------------------	----

Matières premières

- Ethylène (kt)	8,8
-----------------------	-----

Utilités :

- Vapeur (t)	0,08
--------------------	------

15) Unité de SBR : Capacité : 35 kt

(Procédé Emulsion)

. Investissement (MF)	330
-----------------------------	-----

Matières premières :

- Butadiene (kt)	26,4
------------------------	------

- Styrène (kt)	8,0
----------------------	-----

- Huiles (kt)	0,5
---------------------	-----

Utilités :

- Electricité (GWH/an)	108,50
------------------------------	--------

- Vapeur (kt/an).....	11,66
-----------------------	-------

- Eau de refroidissement (10 3 m3/an)	1155
---	------

- Eau de déminéralisée (103m3/an)	420
---	-----

16) Unité de chlore : capacité : 76 kt

Matière première

- Sel (kt)	134
------------------	-----

Utilités :

- Electricité	
---------------------	--

A partir de ces bilans de matière, nous aboutissons aux quantités minimales de matière de base (oléfines, aromatiques) à fournir pour assurer la production ; à savoir 242 kt en éthylène, 21,26 kt en propylène, 26kt en butadiene, 45,12 kt en benzène et 28,5 kt en P-xylène.

Pour fabriquer ces derniers, nous allons proposé deux scénarios de production, en utilisant un steam cracking soit de charge naphta, soit de charge GPL.

9) Unité de phénol : capacité de 2 kt

(à partir du cumène)

Charge par tonne de phénol (en tonne) :

- Benzène 0,96
- Propylène 0,53

10) Unité de fibres acryliques : capacité : 4,1 kt

Matières premières :

- Acrylonitriles (kt/an) 4,2

Utilités :

- Electricité (103 kwh/an) 8
- Vapeur (kt/an) 82
- Eau de refroidissement (10 6 m3/an) 3,6
- Eau déminéralisée (10 3 m3/an) 131
- Air comprimé (103 m3/an) 176

11) Unité d'acrylonitrile : Capacité : 4,2 kt

(à partir du propylène)

Matières premières :

- Propylène (kt/an) 7
- Ammoniac (kt/an) 3
- H2SO4 (kt) /an) 3,5

Sous produits :

- Sulfate d'ammonium 4,3
- HCN (t) 0,6
- Acroleine (t) 0,2
- Acetronitrile (t) 0,1

Utilités :

- Electricité (6 wh) 6
- Vapeur (Kt/an) 30
- Eau de refroidissement (m3) 2,5

12) Unité de fibre polyester : capacité de : 34 kt

(60 % coton - 40 % laine)

Matière premières :

- TPA (kt) 36
- EG (kt) 8

Utilités :

- Electricité (10 6 kwh) 31
- Vapeur (10 3 t/an) 170

V - 2 : Dimensionnement du steam-cracking :

Pour ce dimensionnement, on peut utiliser différentes charges, pour l'alimentation du steam-cracking. Nous proposons deux scénarios pour la production des matières de base à partir de deux charges différentes ; la naphta qui donne de bon rendements en B.T.X. ou les GPL qui donnent de bon rendements en éthylène.

Le premier scénario, utilise une charge de naphta moyen qui alimente le steam cracking, dont la coupe essence sera utilisée dans une unité de séparation des aromatiques. Le toluène issu de cette dernière sera transformé en benzène dans une unité d'hydrodesalkylation.

Les bilans de matières de ces unités sont résumés ci-dessous.

1°) Scénario 1 :

Steam-cracking de naphta

Naphta : 735 kT pour produire 250 kT d'éthylène.

A) le steam-cracking : charge naphta

. Investissement en limite d'unité (10 6 F)	1028
<u>Bilan de matières (en kT/an)</u>	
- Charge	735
- Ethylène	250
- Propylène	115
- Butadiene	33
- Autres C4	31
- Essences C5 - 200° C.....	137
- Fuel	32
- L'hydrogène	11
- Méthane	125
<u>Consommation des utilités et des sous produits :</u>	
(par tonne d'éthylène fabriquée)	
- Produits chimiques :	
* Soude caustique 100 % (kg).....	0.5
* Mono et hanolamine (kg)	0.2
<u>Utilités :</u>	
* Vapeur (t)	0,15
* Electricité (kwh)	80
* Eau de refroidissement (m3)	280
* Eau de procédé (m3)	2
- Main d'oeuvre (nombre d'opérateurs postés)	2

B) Séparation des aromatiques

Bilan de matières (kt/an)	
(1) . Charge : essence C5 (S.C. naphta).....	137
. Produits :	
- Benzène	50
- Toluène	25
- C8 aromatiques (xylènes)	13,3
- Non aromatiques	48,7
Total :	137

C) Hydrodesalkylation du toluène :

On produit aussi le benzène à partir de l'hydroalkylation du toluène issu de la séparation des aromatiques.

. Bilan de matières (kt/an)

. Charge

- Toluène	25,0
- H2 en provenance du S.C.	12,5
Total :	37,5

. Produits :

- Fuel gaz	16,6
- Aromatiques lourds	0,9
- Benzène	20
Total :	37,5

On obtient une quantité globale de benzène de 70 kt.

Selon ce bilan, on remarque que les quantités de matières premières sont suffisantes pour couvrir les besoins ; sauf pour le p - xylène.

L'investissement ce steam cracking semble intéressant.

Le dixième scénario utilise une charge du GPL ; avec les mêmes unités que précédemment (steam-cracking séparation des aromatiques, hydrodesalkylation) les bilans de matières de ces unités sont résumés de la manière suivante .

2°) Scénario 2:

A) Le steam cracking des GPL :(800 kt)

Bilan de matière (kt/an)

.L'investissement en limite de l'unité(MF).....1239

.Charge GPL 800

.Produits:

-Hydrogène.....	15,6
-Methane	198
-Ethylène	328
-Propylène	136,4
-Butadiène	26
-Autres C4.....	32,4
-Essence C5-200°C	55
-Fuel	8,6
.Total	800

.Utilités et consommation de produits chimiques (par tonne d'ethylène produite):

-Produits chimiques :

*Soude caustique 100% (kg)..... 3,5

*Catalyseurs (kg) 3

-Utilités:

*Électricité (kwh) 50

*Vapeur (t) 1,5

*Eau de refroidissement (m3) 230

*Eau de procédé (m3) 2

.Main d'oeuvre (nombre d'opérateur postés) 2

B) Séparation des aromatiques (kt/an)

Charge en provenance du S.C. (GPL)	167 kt
Bilan de matières (kt/an)	
. Charge	55
. Produits :	
- Benzène	22.4
- Toluène	5
- Xylènes	3.3
- Non aromatiques	24.3
Total :	55

C) Hydrodesalkylation du Toluène

Bilan de matière (kt/an)	
. Charge :	
- Toluène	5
- Hydrogène	2,5
. Total	7,5
. Produits:	
- Fuel gaz	3
- Aromatiques lourds	0,03
- Benzène	4,00
Total :	7,5

Nous remarquons à partir de ces calculs que la quantité d'éthylène est supérieur à la quantité nécessaire. L'excès peut être exporté ; la quantité de benzène est inférieur aux besoins, le déficit peut être assuré par la production qui est actuellement de 90 kt (Skikda). L'investissement du steam cracking est légèrement supérieur à celui du 1er scénario.

En résumé le scénario 1 peut être réalisé dans l'hypothèse de la valorisation de la coupe naphta dans la pétrochimie, au lieu qu'elle soit exportée à un prix (165 \$ / Mt) inférieur au prix des oléfines et des aromatiques ; en juin 1995 les prix de ses derniers sont les suivants (en \$ / mt) :

- Benzène : 287 - 295
- Toluène : 255 - 260
- o-Xylène : 700 - 716
- p-Xylène : 1760 - 1800
- Ethylène : 500 - 650
- Propylène : 500 - 580

Source : World prices Icis - Lor

En ce qui concerne le scénario 2, il sera réalisé dans l'hypothèse où l'ont veut valoriser les GPL qui sont vendus à des prix non satisfaisants sur le marché international (142 \$/mt) [source I.N.C 1995].

Dans les deux cas, la réalisation dépend d'une politique stratégique industrielle.

Tableau 80 : Evolution de la consommation apparente (1985-1994) des principaux produits (en milliers de tonnes)

Produits	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
PEHD	32.0	33.4	24.6	32.2	39.8	17.1	11.3	12.3	40.0	42.4
PEBD	52.1	73.9	64.4	60.6	56.8	49.7	35.1	32.1	50.0	54.0
PVC	33.5	35.6	33.9	37.7	44.7	24.1	21.4	9.2	40.0	42.8
PS	10.4	11.8	6.4	12.7	9.6	10.2	3.6	4.2	13.0	13.7
PP	4.0	3.6	2.0	4.5	5.2	2.6	2.5	2.9	5.0	5.5
Total thermoplastiques	132.0	158.3	131.3	147.7	156.1	103.7	73.9	60.7	148.0	158.4
Polyamides	0.89	0.4	0.2	0.4	0.5	0.4	0.7	0.05	0.05	0.09
Polyesters	3.30	2.5	4.2	1.7	1.2	1.4	0.3	0.4	0.9	4.7
Polyacryliques	1.30	0.5	1.3	0.9	1.3	1.6	1.5	0.4	0.5	0.6
Total fibres	5.49	3.4	5.7	3.0	3.0	3.4	2.5	0.85	1.45	5.4
Caoutchouc	12.3	12.4	6.3	9.6	9.7	11.1	6.9	6.7	9.4	12.7

Source : ENIP - 1993 - Statistiques douanières

Tableau 81 : Prévisions de consommation des principaux produits (1995-2010) (en milliers de tonnes)

Produits	1994	1995	2000	2008	2010
PEHD	42	44.5	60.0	80.0	107
PEBD	54	57	77	103	137
PVC	43	45.5	61.0	82	109
PS	14	15	20	25	30
PP	5.5	5.8	7.8	10.4	14.0
Total thermoplastiques	156.5	167.8	225.8	300.4	397
kg/hab		6	7	8.5	14.4
Polyamides	0.10	0.11	0.19	0.48	1.2
Polyesters	5.00	5.5	8.9	14.3	23.0
Polyacryliques	0.6	0.66	1.06	4.71	2.75
Total fibres	5.7	6.3	10.2	16.5	51.7
kg/hab		0.22	0.32	0.47	1.35
Caoutchouc (SBR)	13	13.4	17	22	28
kg/hab		0.48	0.54	0.62	0.74

Tableau 82 : PEBD: Prévisions de production capacité 130 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	9	29	34	39	44	49.5	55	89
Production nouvelle	—	39	65	104	104	104	104	104
Import	9	—	—	—	—	—	—	—
Export	—	10	31	65	60	54.5	49	15

Tableau 83 : PVC: Prévisions de production capacité 110 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	10.5	26	30	33.5	38	42	47	74
Production nouvelle	—	33	55	88	88	88	88	88
Import	10.5	—	—	—	—	—	—	—
Export	—	7	25	54.5	50	46	41	14

Tableau 84 : PS: Prévisions de production capacité 45 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	16	20	21	22	23	24	25	30
Production nouvelle	—	13.5	22.5	36	36	36	36	36
Import	16	6.5	—	—	—	—	—	—
Export	—	—	1.5	14	17	14	11	6

Tableau 85 : PP: Prévisions de production capacité 20 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	5.8	7.8	8.3	8.8	9.3	9.8	10.4	14
Production nouvelle	—	6	10	16	16	16	16	16
Import	5.8	1.8	—	—	—	—	—	—
Export	—	—	1.7	7.2	6.7	6.2	5.6	2

Tableau 86 : Prévision de production des fibres polyamides, capacité 1.8 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	0.11	0.19	0.23	0.28	0.33	0.40	0.48	1.2
Production nouvelle	—	0.54	0.9	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
Import	0.11	—	—	—	—	—	—	—
Export	—	0.35	0.67	1.26	1.11	0.94	0.96	0.24

Tableau 87 : Prévision de production des fibres polyester, capacité 34 kt

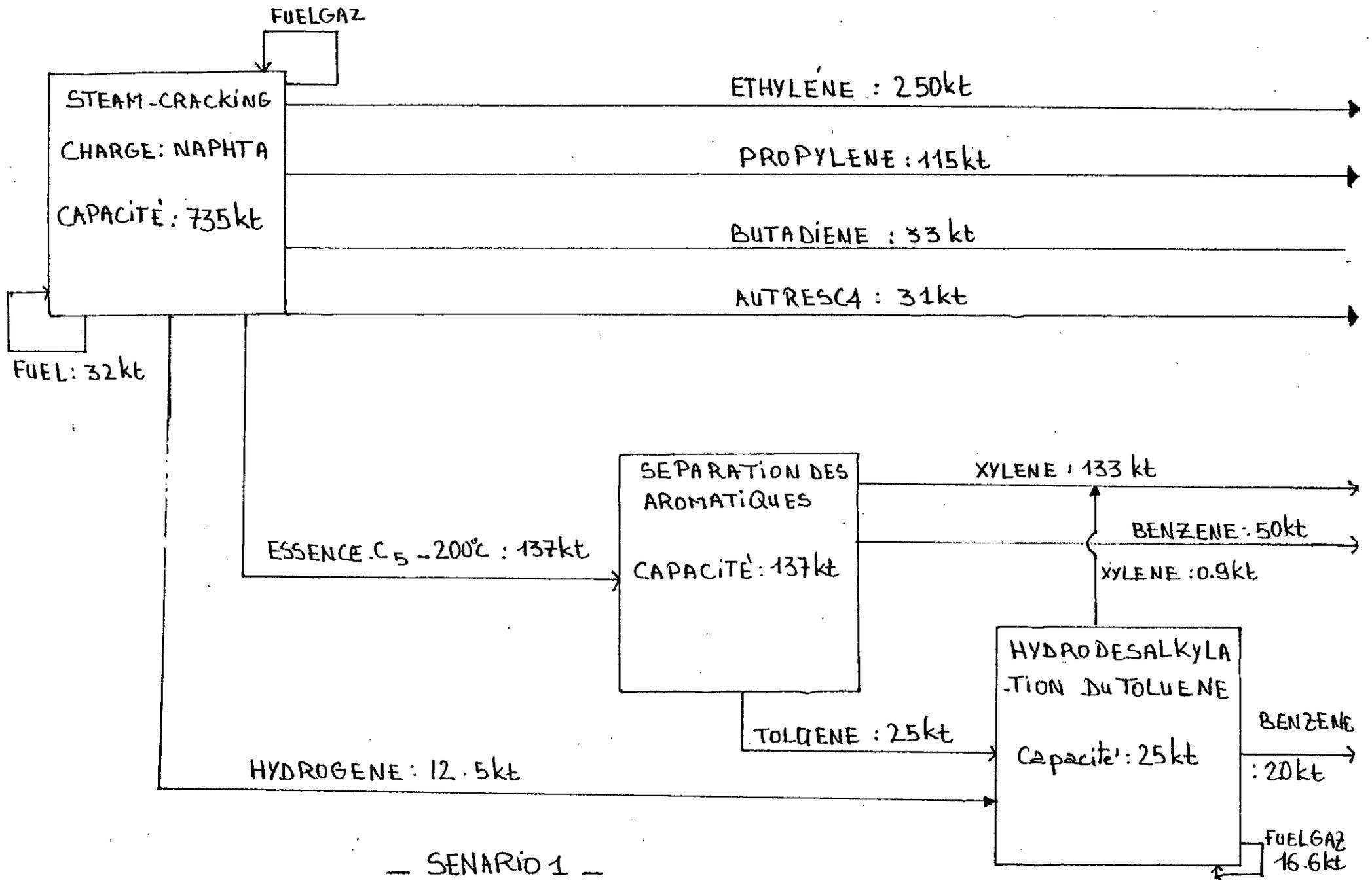
Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	5.5	8.9	9.7	10.7	11.8	13.0	14.3	23
Production nouvelle	—	10.2	17	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
Import	5.5	—	—	—	—	—	—	—
Export	—	1.3	7.3	16.5	15.4	14.2	12.9	4.2

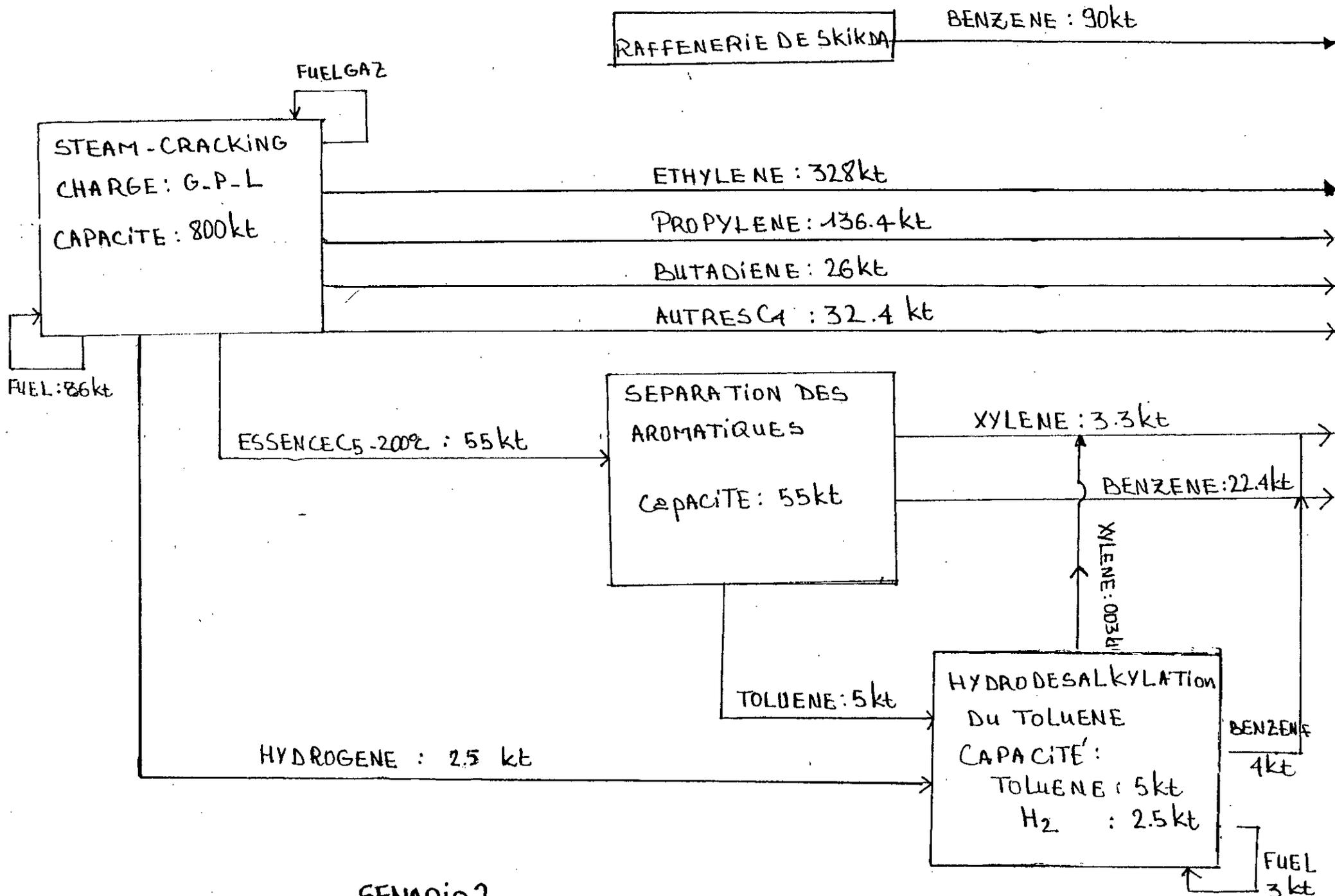
Tableau 88 : Prévision de production des fibres polyacryliques, capacité 4.1 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	0.66	1.06	1.17	1.29	1.41	1.56	1.71	2.75
Production nouvelle	—	1.23	2.05	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28
Import	0.66	—	—	—	—	—	—	—
Export	—	0.17	0.88	1.99	1.87	1.72	1.57	0.53

Tableau 89 : SBR: Prévisions de production capacité 35 kt

Année	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2010
Besoin	13	17	18	19	20	21	22	28
Production nouvelle	—	10.5	17.5	28	28	28	28	28
Import	13	6.5	0.5	—	—	—	—	—
Export	—	—	—	9	8	7	6	—





- SENARIO 2 -

IV - CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS :

Cette deuxième partie nous a permis d'étudier la situation pétrochimique de l'Algérie, en soulignant les réalisations déjà effectuées dans ce domaine, afin d'estimer ces besoins en produits de grande consommation à l'horizon 2010.

A partir de cette étude, le dimensionnement d'un complexe pétrochimique s'avère nécessaire, il sera basé sur un steam cracking, qui représente le procédé le plus performant pour la production des oléfines et des aromatiques.

le choix de la charge pourra être effectuée à partir d'une étude économique plus approfondie, et en prenant en considération : les besoins du marché local en oléfines aromatiques, le prix du naphta et des GPL sur le marché mondial et les besoins du marché local en essence (et donc en naphta) et en GPL.

Les deux scénarios proposés représentent le modèle de développement de la pétrochimie en Algérie. Les unités prioritaires de produits finis sont les unités de thermoplastiques (PEBD, PVC, PS, PP), les unités de fibres synthétiques et l'unité du caoutchouc (SBR), en passant par des unités intermédiaires (éthylène, glycol, caprolactane, acrylonitrile, styrène, VCM).

Dans ce modèle, nous recommandons une capacité du steam cracking de :

- 250 kt d'éthylène pour une charge Naphta
- 328 kt d'éthylène pour une charge GPL

Dans le cas où les quantités d'aromatiques sont insuffisantes, nous recommandons d'utiliser les quantités produites dans la raffinerie de Skikda.

L'implantation de ce complexe devra être à proximité d'une raffinerie (zone industrielle) afin d'avoir des utilités disponibles et de valoriser au mieux les sous-produits.

Le financement d'un tel projet pourrait être réalisé par le biais de sociétés à économie mixte (SEM), ou bien dans le cadre de l'union maghrébine; dans ce cas, le complexe doit assurer les besoins des autres pays maghrébins.

CONCLUSION GENERALE

Conclure un travail n'est jamais chose aisée, surtout lorsqu'il s'agit d'un modèle de développement. En effet, ce dernier n'arrive jamais à sa fin, car il n'est qu'un point atteint sur le plan théorique, qui devra être enrichi par d'autres études sur le plan pratique. Aussi, à l'issue de la rédaction du présent mémoire, beaucoup de sensations différentes se pressent en nous. Une déception!...car nous aurions aimé mieux faire, une certaine joie!...car nous avons appris beaucoup de choses.

En effet, dans la première partie, nous avons essayé de donner une image globale sur la pétrochimie dans le monde, et son importance pour le développement socio-économique d'un pays.

Il est important se signaler que la pétrochimie est un secteur industriel très vaste, il fait appel à une technologie très complexe sans cesse en évolution. Il nécessite un personnel qualifié de formation spécialisée et des investissements considérables. Cependant, c'est un secteur dynamique qui apporte un très grand nombre de produits à larges utilisations.

Dans la deuxième partie, nous avons proposé un modèle de développement de cette industrie en Algérie. Compte tenu de l'ampleur de ses besoins à l'horizon 2010, l'Algérie se doit d'encourager le développement pétrochimique par la mise en place d'un complexe de fabrication des produits pétrochimiques, qui permettra la valorisation des hydrocarbures, la réduction des importations, la reconstitution et la consolidation de la chaîne de production d'un secteur dynamique et pourvoyeur d'emplois.

En tout état de cause, ce modeste travail nous a permis d'entrevoir l'envergure du génie chimique, dont nous avons fait l'apprentissage depuis cinq années, et surtout de prendre conscience de la responsabilité qui devrait nous incomber en temps qu'ingénieurs chimistes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : E. CRESPEL, " Les atouts et contraintes de la pétrochimie dans l'industrie chimique ", dans " Pétrole et pétrochimie ", ed. Technip, IFP, p 37.....
- [2] : K. CHIKHA-BELKACEM, " Rapport situation et perspectives de l'industrie pétrochimiques mondiale ", dans " Revue Algérienne des sciences juridiques, économiques et politiques ", 1990.....
- [3] : Pétrole, gaz naturel et pétrochimie dans les pays arabes, " Le pétrole et le gaz arabes ", N° 622, 16 Fév 1995.....
- [4] : S.E. CHITOUR, " Le raffinage du pétrole ", ed. OPU, 1982.....
- [5] : S.E. CHITOUR, " Pétrochimie ", tome I et II, ENP, 1976.....
- [6] : P. WUTHIER, " Le pétrole : raffinage et génie chimique ", tome 1, ed. Technip, Paris 1972.....
- [7] : P.A. LAURENCE et A.A. RAWLINGS, " Advances in isomerization ", Proceedings of the 7th world petroleum congress.....
- [8] : A.V.G. HAHN, The petrochemical industry market and economics, Mc Graw Hill, New York, 1970.....
- [9] : R.F. GOLDSTEIN, The petroleum chemicals industry, E & F.N. Spons Ltd, London, 1967.....
- [10] : H. NORMANT, Chimie organique , ed. Masson et cie.....
- [11] : A.C. Mc FARLANE, Ethylbenzene process proves out oil and gas J, 9 Feb (USA), 1976.....
- [12] : Styrene, Information chimie, N° 222, Janv-Fév (France), 1982.....
- [13] : L.F. HATCH et SAMI MATAR, From hydrocarbonate petrochemicals, Hydrocarbon processing, N° 57, 11 Nov (USA) 1978.....
- [14] : P.J. LEWIS et F.G. DWYER, Ethylbenzene unit operate well on dilute ethylene, Oil and gas J, 26 Sep (USA) 1977.....
- [15] : Linear alkylbenzene, pacol, detergent alkylation, Hydrocarbon processing, N° 59, 11 Nov (USA) 1979.....
- [16] : Ethylbenzene alkar, Hydrocarbon processing, N° 59, 11 Nov (USA) 1979.....
- [17] : Nouveau procédé pour l'éthylbenzène, Information chimie, N° 155, Mai (France) 1976.....
- [18] : A. ROUMEGOUS, Etude de l'hydroisomérisation du n-pentane et du n-héxane sur catalyseur platine alumine hyperchlorée, Thèse Doct. Ing., Technip, Paris 1978.....
- [19] : Refining process handbook, Hydrocarbon processing, 9 Sep (USA) 1980.....
- [20] : L.F. HATCH et SAMI MATAR, From hydrocarbons to petrochemicals, Hydrocarbon processing (USA), July 1977, March 1979, Avr 1977.....
- [21] : Refining Handbook, Hydrocarbon processing, Nov1992.....
- [22] : J. MASSERON, L'économie des hydrocarbures, ed. Technip, Paris 1982.....
- [23] : CHAUVE et LEPRINCE, Procédé de pétrochimie, 2ème ed. Technip, Paris 1985.....
- [24] : CHAUVEL, Production d'oléfines et d'aromatiques, ed. Technip, Paris 1980.....
- [25] : LEPRINCE, Les produits intermédiaires de la chimie des dérivées du pétrole, ed. Technip, Paris 1967.....
- [26] : AFNOR, Produits pétroliers, AFNOR Paris, 1968.....
- [27] : A. CHAUVEL et P. LEPRINCE, Manuel d'évaluation économique des procédés avant projet en raffinage et pétrochimie, ed. Technip, Paris, 1976.....
- [28] : MERCIER, L'industrie pétrochimique et ses possibilités d'implantation dans les pays en voie de développement, ed. Technip, Paris, 1966.....

- [29] : WILLIAMSON, The American petroleum industry : the age of energy, ed. Evantson, 1963.....
- [30] : P. LAMBOUSE, Le développement des procédés de raffinage et de la pétrochimie, Ed. Technip, 1975.....
- [31] : MOUREAU, Dictionnaire technique des termes utilisés dans l'industrie du pétrole, ed. Technip, 1978.....
- [32] : IFP collection, Colloques et séminaires : économies d'énergie en raffinage et pétrochimie, ed. Technip, Paris, 1976.....
- [33] : ONU, « L'évolution récente des techniques et de l'économie de l'industrie pétrochimique », ed. Technip, Paris, 1970.....
- [34] : VELLINGER, L'industrie du pétrole T1, ed Dunod, Paris, 1970.....
- [35] : IGHEMAT, L'industrie pétrochimique en Algérie, ed OPU, Alger, 1986.....
- [36] : G. LEFEBVRE, Hydrogène, IFP, techniques de l'ingénieur, 1985.....
- [37] : A. MONTET et D. MADET, L'hydrogène aujourd'hui : production et marché, Journées d'étude des ISF, Paris 4 Mai 1984.....
- [38] : H.D. MARSCH et H.J. HERBORT, Produce synthesis gas by steam reforming natural gas, HC processing (USA), vol 61, N° 6, Juin 1982, p 101-5.....
- [39] : C. BAILLEUX et D. SAUMON, L'hydrogène aujourd'hui et demain épuré (EDF), N°1, 1984, p 5-9.....
- [40] : P.N. HAWKER, Shift co plus steam to H2, HC Processing (USA), vol 61, N°4, Avril 1982, p 183-7.....
- [41] : G. HAYAT, Production et purification de l'hydrogène, Pétrole et techniques, N°279, Avril 1981, p 41-6.....
- [42] : S.I. WANG, D.M. NICHOLAS et S.P. DIMARTINO, Analyss dictate H2 purification procee, OGI (USA), 82 N°1, 6 Jan 1984, p 111-7.....
- [43] : M.J.P. BULLFIERE, La purification de l'hydrogène par cryogénie, Rev Assoc Française, Techniciens du pétrole (F), N°238, Juil-Aout 1976, p 48-51.....
- [44] : A.M. WATSON, Use pressure swing absorption for lowest coast hydrogen, HC processing (USA), vol 62, N°3, Mars 1983, p 915.....
- [45] : KIRK, othmer encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., 1978, John Wiley.....
- [46] : R. DURAND, Production d'hydrogène par électrolyse, Techniques actuelles, recherches en cours, entropie (F), N°116-117, p 9-13.....
- [47] : C. MIQUEU, Méthanol : procédé ICI, Techniques de l'ingénieur, 1987.....
- [48] : G.A. L'HOMME, L'application des méthodes du génie des réactions chimiques à la synthèse industrielle du méthanol, Rev univ mines (F), Avr-Mai 1968.....
- [49] : H.D. SCHILLING, Methanol prospects for the long term demand and manufacture from coal, 13th congress of the world energy conference, Cannes 5-11 oct, 1986.....
- [50] : Metanol, MTBE suppliers will likely keep up with missing demand, (OGI), 29 Mars 1993.....
- [51] : J.P. MAZAUD (Heurtey industries), Ammoniac, Techniques de l'ingenieur, 1986.....
- [52] : Encyclopédie des gaz, L'air liquide, 1976, Elsevier.....
- [53] : Anhydrous ammonia, Data sheet, N°I 251, National safety council, 1970.....
- [54] : KIRK et OTHMER ; Encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., vol 2 1978, John Wiley, p 470-516.....
- [55] : P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, tome X, 1956, Masson, p 76 à 155.....
- [56] : A.V. SLACK, Ammonia, 1973 Marcel Dekker Inc.....
- [57] : Ammoniac, Information chimie (F), N°269, Jan-Fév 1986, p 99-122.....
- [58] : Butadiène : pénurie ou excédent ?, Info chimie, N°292, Mars 1988.....
- [59] : G. LEFEBVRE, A. CHAUVEL (IFP) et V. KAISER (Technip), Ethylène-proylène-butadiène, Techniques de l'ingénieur, 1990.....

- [60] : A. CHAUVEL, G. LEFEBVRE et C. RAIMBAULT, Production d'oléfines d'aromatiques, 1980 Technip.....
- [61] : World ethylene capacity tops 71 m.mt/y, OGI, Apr 25 1994, p 43-50.....
- [62] : Ethylène SD 100, Propylène SD 59, Butadiène SD 55, Safety data sheets, 1973 et 1974 (USA), Manufacturing chemists association.....
- [63] : J.L. SENDEL, Ethylbenzène-styrène : procédé elf Atochem, Techniques de l'ingénieur, 1993.....
- [64] : R.H. BOUNDY et R.F. BOYER, Styrene ; its polymers, copolymers and derivatives, ed. Reinhold publishing corp, 1992.....
- [65] : Styrene, Report SRI N°33-B de Déc 1977, Stanford research institute.....
- [66] : Styrene, Report N°80-3 de µDéc 1980, Chem system UOP styrene process, Process economic programm (PEP) review, 88-2-2 d'Aout 1989 SRI.....
- [67] : Styrene from butadiene, PEP review, 77-1-4 de Nov 1977 SRI.....
- [68] : Polystyrène : vers le retour des surcapacités, Info chimie (F), N°325, Jan-Fév 1991.....
- [69] : Styrene : le tournant, Info chimie (F), N°232, Déc 1990.....
- [70] : Ethylbenzène alkar, HC processing (USA), N°11, Nov 1979, p159.....
- [71] : Ethylbenzene unit operates well on dilute ethylene, OGI (USA) 75, N°40, 26 Sep 1977.....
- [72] : A. CHAUVEL et G. LEFEBVRE (IFP), Isopropanol, Techniques de l'ingénieur, 1988.....
- [73] : Isopropanol, Info chimie, Juin-Juil 1966, N°38, p 36-44.....
- [74] : T. HORIE, M. EMAIZUMI et Y. FUJINARA, New look cost isopropanol process, HC processing (USA), Mars 1970, vol 49, N°3, p 119-20.....
- [75] : Veba fights challenge of new IPA processes, European chem news, 10 Mars 1972, p22.....
- [76] : W.NEIER et J. WOELLENER, Use cation catalyst for IPA, Hydrocarbon processing (USA), Nov 1972, vol 51, N°11, p 113-16.....
- [77] : Y. ONOUE, Y. MISUTANI, S. AKIYAMA et Y. IZUMI, Hydratation with water, Chemtech, Juil 1978, p 432-35.....
- [78] : KIRK - OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 3rd ed 1979, vol 9, John Wiley, p 198-217 et 492.....
- [79] : KIRK - OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 2nd ed, vol 21, p 39.....
- [80] : M. FREJAQUES, Bases théoriques de la synthèse industrielle de l'urée, Chimind, vol 1, Juillet 1984, p 22 à 35.....
- [81] : Urée, Info chimie (F), Mars 1986.....
- [82] : A. BOLZINGER, Oxyde d'éthylène- Ethylène-glycols, Techniques de l'ingénieur, 1985.....
- [83] : Code of practice for ethyloxyde, 1983, Chemical industries association.....
- [84] : Oxyde d'éthylène, Information chimie (F) 247, Mars 1984, p 121-9.....
- [85] : G. Schaal, Acrylonitrile : procédé PCUK, Techniques de l'ingénieur, 1981.....
- [86] : Process economics program, Report N°17 A, Juil 1979, Stanford research institute SRI.....
- [87] : A. BOLZINGER, Elastomères SBR-Procédé émulsion, Techniques de l'ingénieur.....
- [88] : Encyclopedia of polymer science and technology, vol 1, p 436, 1966, Interscience publishers, John Wiley and sons.....
- [89] : ABS resin manufacture (placek), 1970 Noyes data corp - C.H. BASDEKIS, ABS plastics, 1964 Reinhold.....
- [90] : Revue : l'économie, mensuel économique, Algérie presse service, N° zéro 1993, Janvier.....
- [91] : Mutations N°7, Mars 1994, Revue éditée par la chambre nationale de commerce d'Algérie.....

- [92] : L'économie, mensuel économique édité par APS, N° 1 Fév 1993.....
- [93] : L.F. HATCH et SAMI MATAR, Synthetic fibers, Hydrocarbon processing, April 1980,
p 211-225.....
- [94] : Global petrochemical industry experiencing cyclic downturn, OGJ special, Mars 29
1993., Oil and Gas journal, p 43-49.....
- [95] : World polymers market outlook, Hydrocarbon processing, May 1994, p 57-58.....
- [96] : Polypropylène : l'euphorie jusqu'à quand ?, Info chimie, N°295 1988, p 115-123.....
- [97] : Engrais : perspectives mondiales, Info chimie, N° 291, Jan-Fév 1988, p 129-132.....
- [98] : Engrais : le bout du tunnel ?, Info chimie, N°302, Jan-Fév 1989, p 107-144.....
- [99] : worldwide petrochemical outlook weak in near term, Apr 1 1991, OGJ, p 21-26.....
- [100] : M. CHEVALIER, Aminoplastes : MF et UF, Techniques de l'ingénieur 1992.