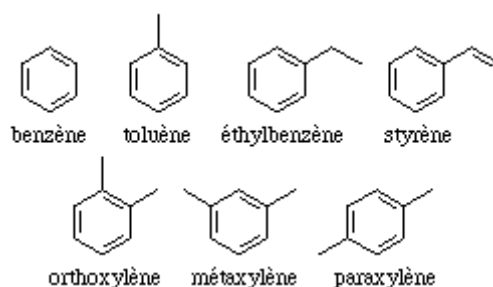


## BENZENE, TOLUENE, XYLENES 2012

### Hydrocarbures aromatiques :

Le benzène, le toluène et les xylènes (abréviation BTX) sont de précieux intermédiaires de première génération. Ils font tous partie des hydrocarbures aromatiques, dont les plus importants en chimie organique industrielle sont les suivants :



Pour l'éthylbenzène et le styrène, voir le chapitre consacré à ces produits.

### OBTENTION :

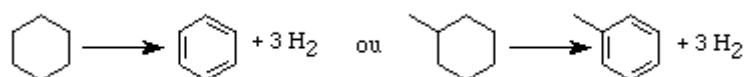
Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation, dans le naphta (dont ils représentent jusqu'à 20 % de la masse). Une simple séparation des aromatiques ne suffit pas aux besoins du marché, il faut en synthétiser à partir des autres hydrocarbures. Pour cela on effectue soit un reformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gazoles). Certains aromatiques moins utilisés (toluène ou métaxylène) peuvent être convertis en benzène, paraxylène ou orthoxylène.

Par ailleurs, lors de la pyrolyse de la houille afin de fabriquer le coke destiné essentiellement à la sidérurgie, il y a formation de goudrons qui par distillation donnent du benzol, mélange de benzène, toluène et xylènes. Le benzol forme la fraction la plus légère des goudrons. Une tonne de charbon peut donner environ 11 kg de benzol.

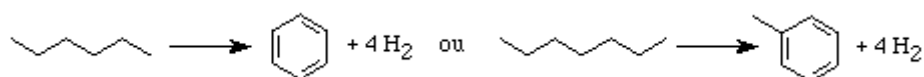
**Vapocraquage :** voir le chapitre "vapocraquage". Pour obtenir une plus grande proportion de composés aromatiques, il est préférable de partir de charges moyennes ou lourdes (naphta ou gazole) qui contiennent déjà des hydrocarbures à 6, 7 ou 8 atomes de carbone. Le développement de la production de gaz de schiste aux Etats-Unis s'est traduit par une utilisation plus importante d'éthane au détriment du naphta pour alimenter les vapocraqueurs de production d'éthylène. Le gaz de schiste contient, en moyenne 75 % de méthane, 16 % d'éthane, 5 % de propane et 1 % de butane, pentane, hexane... L'emploi d'éthane dans un vapocraqueur donne, en moyenne, 0,9 % de benzène et 0,1 % de toluène, alors qu'une charge de naphta produit, en moyenne, 6,7 % de benzène et 3,4 % de toluène.

**Reformage catalytique :** cette opération consiste à synthétiser des composés aromatiques par :

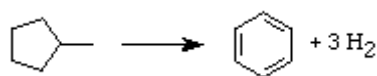
- Déshydrogénation des cyclohexanes :



- Déshydrocyclisation des alcanes :



- Déshydroisomérisation des cyclopentanes :



On utilise comme charge du naphta qui contient en général des molécules ayant 5 à 10 atomes de carbone dont 10 à 70 % de cycloalcanes, jusqu'à 60 % d'alcanes et moins de 20 % d'aromatiques. La réaction est catalysée par un composé multifonctionnel accélérant la déshydrogénation, la cyclisation et l'isomérisation. On utilise pour cela un catalyseur à base de platine (0,2 à 0,8 % de la masse) sur un support d'alumine activée par des chlorures ou des fluorures et contenant éventuellement un second métal (Rh, Ir, Ag, Au, Ge...). Ce catalyseur sensible aux poisons métalliques (plomb, mercure), aux composés soufrés et à l'eau, impose un prétraitement de la charge. On obtient un produit riche en aromatiques (de 35 à 70 % en masse suivant le procédé et la charge) et du dihydrogène.

**Séparation des aromatiques** : elle suit le vapocraquage, le reformage catalytique ou l'obtention du benzol et a pour but de séparer les aromatiques du mélange, puis d'isoler chaque aromatique.

La première étape a lieu par extraction liquide-liquide grâce à un solvant suffisamment polaire pour que les alcanes ne soient pas solubles et qui permet de solubiliser les aromatiques. On utilise les solvants suivants : diéthylèneglycol, dioxyde de tétrathiofène, N-méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde, N-formylmorpholine...

Ensuite une distillation permet de séparer le benzène ( $t_{eb} = 80,1^\circ\text{C}$ ), le toluène ( $t_{eb} = 110,6^\circ\text{C}$ ), une coupe aromatique contenant des produits ayant au moins 9 atomes de carbone (C9+) et une coupe aromatique à huit atomes de carbones (C8) qui contient de l'éthylbenzène et les trois xylènes. Une distillation à superfractionnements permet de séparer l'orthoxylyène ( $t_{eb} = 144,4^\circ\text{C}$ ) et l'éthylbenzène ( $t_{eb} = 136,2^\circ\text{C}$ ) du mélange, alors que le paraxylène ( $t_{eb} = 138,3^\circ\text{C}$ ) et le métaxylène ( $t_{eb} = 139,1^\circ\text{C}$ ) ne sont pas séparés lors de cette distillation. Il faut opérer par cristallisation, l'isomère para ( $t_{fus} = 13,3^\circ\text{C}$ ) cristallise avant l'isomère méta ( $t_{fus} = -47,9^\circ\text{C}$ ) avec un rendement de 63 % ou par adsorption sur zéolithes avec un rendement supérieur à 90 %.

**Isomérisation des aromatiques à huit atomes de carbone** : lors du reformage, les isomères ortho, méta et para du xylène et l'éthylbenzène sont obtenus dans les proportions thermodynamiques qui sont à  $400^\circ\text{C}$  : métaxylène : 47,5 %, paraxylène : 23 %, orthoxylyène : 22,5 %, éthylbenzène : 7 %.

Malheureusement, le métaxylène majoritaire est moins utile : il peut servir de solvant, mais n'est pas un intermédiaire en chimie organique industrielle. Il est donc intéressant de l'isomériser après l'avoir séparé de ses isomères. Cette réaction est possible, à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$  avec des catalyseurs de Friedel et Craft, à partir de  $250^\circ\text{C}$  avec des zéolithes ou à partir de  $380^\circ\text{C}$  avec des aluminosilicates amorphes ou des aluminés halogénées. Deux types de procédés existent :

- en phase vapeur entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , à basse pression (1 à 2 bar),
- en phase liquide à des températures inférieures à  $345^\circ\text{C}$  grâce à l'un des deux premiers types de catalyseurs décrits.

Pour l'éthylbenzène, le cas est différent puisqu'il peut être transformé en styrène (voir le chapitre éthylbenzène, styrène). Sa récupération dans les huiles de reformage n'est cependant pas toujours rentable ; on peut alors l'isomériser en xylène. Cette réaction, plus difficile que la précédente, demande un catalyseur bifonctionnel acide de Lewis / hydrogénation. On utilise généralement du platine (0,35 % à 0,6 % de la masse) dispersé sur un matériau acide (aluminosilicate ou alumine halogénée). Des catalyseurs plus récents sont à base de zéolithes.

**Conversion du toluène** : le toluène, moins intéressant que le benzène, l'ortho ou le paraxylène, peut être transformé de deux façons différentes :

- L'hydrodésalkylation le transforme en benzène et en méthane, à 650°C, sous une pression de 50 à 60 bar, en présence de dihydrogène.
- La disproportion est une réaction catalytique de dismutation du toluène en benzène et xylènes. Elle a lieu en phase vapeur (500°C, 2 bar ou 450°C, 30 à 40 bar en présence de dihydrogène) ou en phase liquide (300°C, 45 bar, catalyseur zéolithe).

**Part des différents procédés** : en 2012, dans le monde.

Benzène : il est obtenu à 41 % par reformage catalytique, 38 % par vapocraquage, 12 % par disproportion du toluène, 4 % par hydrodésalkylation du toluène et 5 % à partir du charbon, la part de ce dernier étant de 21,4 % en Chine. Dans l'Union européenne, le reformage compte pour 30 %, le vapocraquage pour 65 % et la conversion du toluène pour 5 %.

Toluène : il est obtenu, aux Etats-Unis, en 2010, à 90 % par reformage catalytique.

Xylènes : ils sont obtenus à 80 % par reformage catalytique.

## **PRODUCTIONS** :

**Benzène** : productions, en 2011, en milliers de t. Monde : 41 600, Union Européenne, en 2012 : 6 372.

Chine, en 2012	11 000	Allemagne, en 2012	1 774
Etats-Unis, en 2011	5 800	Taiwan (capacités 2010)	1 700
Japon (capacités 2010)	5 570	Inde, en 2011	1 135
Corée du Sud (capacité 2010)	5 000	Russie, en 2011	1 000

Sources diverses

La capacité de production mondiale est, en 2012, de 57,2 millions de t.

Productions, dans l'Union européenne, en 2012, sur un total de 6,372 millions de t.

Allemagne	1 774 264 t	République tchèque	287 433 t
Pays Bas	955 024 t	Hongrie	282 367 t
France	782 149 t	Pologne	222 992 t

Belgique	543 382 t	Portugal	36 752 t
----------	-----------	----------	----------

Source : Eurostat

Les productions d'Italie (où les capacités de production de Versalis à Priolo sont de 370 000 t/an), Espagne (où les capacités de production de Repson sont de 290 000 t/an, à Tarragone et Puertollana et celles de Cepsa de 645 000 t/an à Huelva et Algeciras), Royaume Uni (où les capacités de production de Sabic, à Teesside, sont de 500 000 t/an, celles d'Ineos, à Grangemouth de 290 000 t/an, celles de Essar Energy, à Stanlow, de 240 000 t/an, celles de ConocoPhillips, à Immingham, de 200 000 t/an), Finlande (où les capacités de production de Borealis, à Porvoo, sont de 150 000 t/an) et Roumanie sont confidentielles.

Commerce international : il porte sur 4,5 millions de t, en 2011.

- Principales régions exportatrices : Asie du Sud-Est : 826 000 t, Asie de l'Est : 682 000 t.

- Principales régions importatrices : Etats-Unis : 1 254 000 t, Europe : 822 000 t, Chine (importations nettes) : 750 000 t.

**Toluène** : productions, en 2010, en milliers de t. Monde : 19 800, Union Européenne (2012) : 1 412.

Productions, dans l'Union européenne, en 2012, sur un total de 1,412 million de t.

Allemagne	696 997 t	Belgique	57 822 t
France	132 134 t	Pologne	24 629 t
Portugal	114 256 t	République tchèque	18 712 t

Source : Eurostat

Les productions des autres principaux pays de l'Union européenne sont confidentielles.

**Xylènes** : productions, en 2010, en milliers de t. Monde : 42 500, Europe de l'Ouest : 4 880

**Paraxylène** : productions, en 2010, en milliers de t. Monde : 29 400, Union Européenne (2012) : 1 773.

La production de l'Allemagne, en 2012, est de 348 157 t.

**Orthoxylène** : production, en 2012, en milliers de t. Union Européenne : 453.

La production de l'Allemagne, en 2012, est de 175 891 t.

**Métaxylène** : la production de l'Allemagne, en 2012, est de 121 005 t.

#### **Producteurs mondiaux :**

ExxonMobil produit des BTX aux Etats-Unis, au Texas, à Baytown et Beaumont et en Louisiane, à Baton Rouge, aux Pays-Bas, à Botlek, en Belgique, à Anvers, à Singapour, en Chine, à Fujian, en Thaïlande, à Sriracha.

En 2012, les capacités de production de benzène sont de 580 000 t/an à Bayton, 330 000 t/an à Baton Rouge, 830 000 t/an à Botlek, 910 000 t/an à Singapour.

Les capacités de production de toluène sont de 622 000 t/an à Singapour.

Les capacités de production d'orthoxyène sont de 130 000 t/an à Botlek.

Les capacités de production de paraxylène sont au total de 3,4 millions de t/an avec 555 000 t/an à Bayton, 300 000 t/an à Beaumont, 700 000 t/an à Botlek, 950 000 t/an à Singapour, 200 000 t/an à Fujian, 500 000 t/an à Sriracha. En 2012, les ventes de paraxylène ont été de 2,875 millions de t.

Shell produit des BTX, aux Etats-Unis, à Deer Park, au Texas, au Canada, à Scotford, dans l'Alberta et Sarnia, dans l'Ontario, aux Pays Bas, à Moerdijk avec 550 000 t/an de benzène, en Allemagne, à Godorf avec 600 000 t/an de benzène, 140 000 t/an de toluène, 280 000 t/an de xylènes, à Singapour avec 230 000 t/an, à Nanhai, en Chine, à Showa, au Japon, à Al Jubail en joint venture 50/50 avec Sabic dans Sadaf, en Arabie Saoudite.

Total produit des BTX, en Corée du Sud, à Daesan, en joint venture 50/50 avec Samsung avec des capacités de production de 680 000 t/an de benzène et 760 000 t/an de paraxylène auxquelles doivent s'ajouter, en 2014, 420 000 t/an de benzène et 1 million de t/an de paraxylène. Total produit également des BTX en France, à Gonfreville (76) avec des capacités de production de 200 000 t/an de benzène, 120 000 t/an de paraxylène, 115 000 t/an d'orthoxyène, à Feysin (69), associé à Solvay, avec 110 000 t/an de benzène, 50 000 t/an de toluène et avec Gexaro, société commune 50/50 avec Ineos, produit 240 000 t/an de benzène à Lavera (13). Total est associé à Saudi Aramco (Saudi Aramco : 62,5 %, Total : 32,5 %) dans la société Satorp qui produit, depuis 2013, 150 000 t/an de benzène et 700 000 t/an de paraxylène.

Mitsubishi Gas Chemical produit des xylènes, à Mizushima, au Japon, avec, en 2012, 350 000 t/an de paraxylène, 50 000 t/an d'orthoxyène et 220 000 t/an de métaoxyène.

BP produit du paraxylène aux Etats-Unis, à Texas City avec 1,3 million de t/an et Decatur, dans l'Alabama, avec 1,1 million de t/an et en Belgique, à Geel avec 700 000 t/an et du métaoxyène, à Texas City, aux Etats-Unis.

BASF produit du benzène, aux Etats-Unis, à Port Arthur, au Texas, en association avec Total (60 % BASF, 40 % Total) avec 110 000 t/an, en Allemagne, à Ludwigshafen avec 300 000 t/an, en Belgique, à Anvers avec 280 000 t/an, en Chine, à Nanjing, en association 50/50 avec Sinopec avec 130 000 t/an.

Ineos, produit des BTX, en France, à Lavera, en association 50/50 avec Total (voir le détail ci-dessous), au Royaume Uni, à Grangemouth, en Allemagne, à Cologne, avec un total, en Europe de 600 000 t/an de benzène et aux Etats-Unis, à Chocolate Bayou, au Texas.

JX Nippon Oil produit du paraxylène au Japon avec 2,62 millions de t/an.

S-Oil, produit des BTX, en Corée du Sud, à Onsan avec 600 000 t/an de benzène, 350 000 t/an de toluène et 1,7 million de t/an de paraxylène.

S-K Corp. produit des BTX en Corée du Sud, à Ulsan avec 800 000 t/an de benzène et 700 000 t/an de paraxylène.

GS Caltex produit des BTX en Corée du Sud avec 900 000 t/an de benzène et 1,35 million de t/an de paraxylène.

## **SITUATION FRANÇAISE : en 2012.**

### **Productions :**

- Benzène : 782 149 t.
- Toluène : 132 134 t.
- Xylènes : confidentielles.

### Exportations :

- Benzène : 105 685 t vers les Pays Bas à 47 %, la Belgique à 14 %, le Royaume Uni à 12 %, l'Espagne à 12 %.
- Toluène : 24 241 t vers les Pays Bas à 43 %, la Hongrie à 26 %, la Suisse à 13 %.
- Xylènes en mélange : 464 t vers la Suisse à 21 %, l'Espagne à 14 %, l'Italie à 13 %, le Royaume Uni à 13 %.
- Para et orthoxylènes : confidentielles.

### Importations :

- Benzène : 200 227 t du Royaume Uni à 27 %, de Belgique à 24 %, des Pays Bas à 22 %.
- Toluène : 23 346 t de Belgique à 33 %, du Portugal à 23 %, des Pays Bas à 13 %, d'Espagne à 12 %.
- Xylènes en mélange : 4 021 t du Portugal à 48 %, d'Allemagne à 23 %, des Pays Bas à 20 %.
- Paraxylène : 3 191 t de Russie à 97 %.
- Orthoxylène : 9 527 t des Pays Bas à 35 %, de Russie à 22 %, des Etats-Unis à 22 %, d'Allemagne à 21 %.

### Producteurs :

- Total produit des BTX à Gonfreville (76) avec des capacités de production, en 2012, de 200 000 t/an de benzène, 120 000 t/an de paraxylène, 115 000 t/an d'orthoxtylène.
- Gexaro, société commune 50/50 entre Total et Ineos, produit, en 2012, 240 000 t/an de benzène à Lavera (13).
- AP Feysin, société détenue à 57,5 % par Total et 42,5 % par Solvay, produit 110 000 t/an de benzène et 50 000 t/an de toluène, à Feysin (69).

### UTILISATIONS :

**Benzène** : la consommation est de 40 millions de t dans le monde, en 2012, et de 7,1 millions de t aux Etats-Unis.

Répartition de la consommation, en Europe de l'Ouest (UE à 15 + Norvège) en 2012, pour la synthèse des principaux produits dérivés, avec entre parenthèses leur utilisation principale :

éthylbenzène (styrène)	47 %	nitrobenzène (aniline puis colorants)	9 %
cumène (phénol et acétone)	26 %	alkylbenzène (tensioactifs)	3 %
cyclohexane (polyamides)	12 %		

Source : APPE

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme anti-détonant. La concentration maximale autorisée dans l'essence sans plomb et le gazole a été réduite de 5 % à 1 % en volume, en 2000, en Europe.

**Toluène** : la consommation mondiale, en 2012 est de 19 millions de t.

Répartition de la consommation, dans le monde, en 2011.

Synthèse du benzène et des xylènes	58 %
Solvant	13 %

Synthèse du diisocyanate de toluène (TDI)	7 %
---	-----

Source : IHS

Le diisocyanate de toluène est l'un des composants à la base de la fabrication du polyuréthane.

Parmi les autres utilisations, on peut citer la fabrication du 1,3,5-trinitrotoluène ou TNT par nitration du toluène.

**Xylène** : le mélange issu du reformage, souvent enrichi en méta-xylène, est appelé xylène. Il sert de solvant.

Sur une consommation de 45,4 millions de t, en 2011, répartition des utilisations, en 2011 :

Paraxylène	79 %	Méta-xylène	1 %
Ortho-xylène	7 %	Solvant et autres	13 %

Source : IHS

**Paraxylène** : consommation mondiale, en 2012, en milliers de t. Monde : 33 000, Union Européenne : 3 200.

Son principal débouché est la fabrication de l'acide téréphtalique ou de son ester, le diméthyltéréphtalate, servant à la fabrication du PET (polyéthylène téréphtalate) et des fibres polyester pour les vêtements.

**Ortho-xylène** : son principal débouché est la fabrication de l'anhydride phtalique utilisé pour la fabrication de plastifiants pour PVC ainsi que pour la fabrication de résines polyester insaturées employées dans des composites (domaine maritime et construction) et de résines alkydes servant de revêtement de surface. Il remplace, pour la fabrication de l'anhydride phtalique, de plus en plus, le naphthalène. Il est également employé dans la fabrication de médicaments et de colorants.

**Méta-xylène** : il est employé, quasi exclusivement, dans la production d'acide isophtalique destiné à la synthèse de résines polyester insaturées, de résines alkydes et de comonomère dans la production de résines polyéthylène téréphtalate.

### **TOXICITE :**

Le benzène est un produit toxique pouvant induire des intoxications par voies respiratoires ou cutanées. Les intoxications aiguës se traduisent par un effet narcotique sur le système nerveux qui peut entraîner un arrêt respiratoire. Par ailleurs, le benzène est cancérigène et peut causer des altérations génétiques héréditaires. La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) sous forme de vapeur dans l'air pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 1 ppm soit 3,25 mg/m<sup>3</sup> ; elle est inférieure au seuil de détection olfactif qui est d'environ 5 ppm.

Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % ne doivent pas être mis à la disposition du public, les carburants échappant à cette limitation. En particulier, dans l'enseignement secondaire, le seul produit strictement interdit est le benzène.

Le toluène est irritant ; sa valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) pour une exposition quotidienne de 8 heures par jour est de 100 ppm soit 375 mg/m<sup>3</sup>.

Les xylènes peuvent provoquer des irritations cutanées ou respiratoires, leur valeur limite moyenne d'exposition est de 100 ppm soit 435 mg/m<sup>3</sup>.

