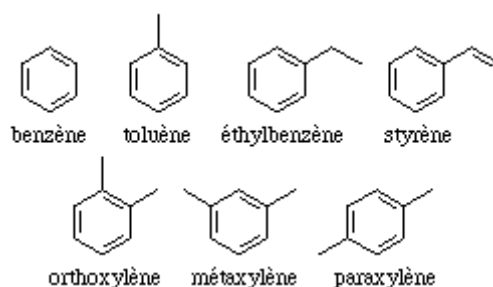


## BENZENE, TOLUENE, XYLENES 2014

### 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.

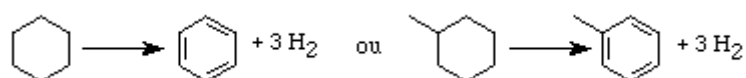
### OBTENTION :

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.

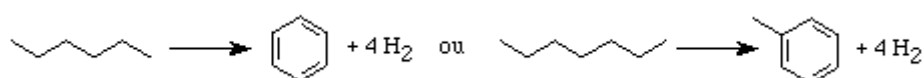
Par ailleurs, lors de la pyrolyse de la houille afin de fabriquer le coke destiné essentiellement à la sidérurgie, il y a formation de goudrons qui par distillation donnent du benzol, mélange de benzène, toluène et xylènes. Le benzol forme la fraction la plus légère des goudrons. Une tonne de charbon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

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

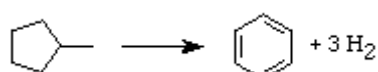
- Déshydrogénation des cyclohexanes :



- 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.

**Vapocraquage** : voir le chapitre "vapocraquage des hydrocarbures". 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. En conséquence, aux Etats-Unis, la production de benzène, toluène et xylènes issue des vapocraqueurs a fortement diminué.

**Séparation des aromatiques** : elle suit le reformage catalytique, le vapocraquage 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'orthoxyène ( $t_{eb} = 144,4^{\circ}\text{C}$ ) et l'éthylbenzène ( $t_{eb} = 136,2^{\circ}\text{C}$ ) du mélange, alors que le paraxyène ( $t_{eb} = 138,3^{\circ}\text{C}$ ) et le métaxyène ( $t_{eb} = 139,1^{\circ}\text{C}$ ) 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°C : métaxyène : 47,5 %, paraxyène : 23 %, orthoxyène : 22,5 %, éthylbenzène : 7 %.

Malheureusement, le métaxyène 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°C avec des catalyseurs de Friedel et Craft, à partir de 250°C avec des zéolithes ou à partir de 380°C avec des aluminosilicates amorphes ou des alumines halogénées. Deux types de procédés existent :

- en phase vapeur entre 400°C et 500°C, à basse pression (1 à 2 bar),

- en phase liquide à des températures inférieures à 345°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).

**Parts des différents procédés** :

Benzène : en 2014, dans le monde, il est obtenu à 47 % par reformage catalytique, 31 % par vapocraquage, 16 % par disproportion ou hydrodésalkylation du toluène et 5 % à partir du charbon. En Europe de l'ouest (UE à 15 + Norvège), le reformage compte pour 28,7 %, le vapocraquage pour 54,3 % et la conversion du toluène pour 5 %.

Toluène : il est obtenu, à 77 % par reformage catalytique.

Xylènes : ils sont obtenus à 87 % par reformage catalytique et à 7 % par disproportion du toluène.

## **PRODUCTIONS** :

**Benzène** : productions, en 2014, en milliers de t. Monde : 45 000, Union Européenne : 6 577.

Chine, en 2013	7 625	Taïwan	1 794
Etats-Unis, en 2013	5 667	Arabie Saoudite, en 2013	1 580
Corée du Sud	5 362	Thaïlande	1 425
Japon	4 269	France	1 139
Allemagne	2 150	Inde	1 062

Sources : APIC, Argus De Witt, Eurostat

En 2014, les capacités mondiales de production sont de 62,3 millions de t.

Productions, dans l'Union européenne, en 2014, sur un total de 6,577 millions de t.

Allemagne	2 150 061 t	Hongrie	291 277 t
France	1 139 067 t	Pologne	252 318 t
Pays Bas	739 634 t	Portugal	36 075 t
Belgique	513 372 t		

Source : Eurostat

Les productions d'Italie (où les capacités de production de Versalis à Priolo sont de 360 000 t/an), Espagne (où les capacités de production de Repsol sont de 290 000 t/an, à Tarragone et Puertollana et celles de Cepsa, filiale de IPIC d'Abu Dhabi, de 645 000 t/an à Palos de la Frontera et Gibraltar-San Roque), 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), République tchèque et Roumanie sont confidentielles.

Le commerce international porte, en 2014, sur 6 millions de t. Les exportations de la Corée du Sud sont, en 2014, de 1,898 million de t.

En 2013, les importations des Etats-Unis sont de 1,357 million de t à 29 % de Corée du Sud, 23 % du Japon, 12 % du Brésil, 12 % d'Inde, 11 % du Canada. Celles de Chine ont porté sur 1 million de t.

En 2014, les importations de l'Union européenne ont porté sur 803 437 t. En 2013 elles provenaient à 22 % d'Inde, 19 % d'Israël, 18 % de Turquie, 12 % des Etats-Unis. Les exportations, en 2014, ont été de 194 374 t, en 2013, à 90 % vers les Etats-Unis.

**Toluène** : productions, en 2010, en milliers de t. Monde : 19 800, Union Européenne, en 2014 : 1 344.

En 2015, la production chinoise est de 6,626 millions de t, celle de la Corée du Sud, en 2014, est de 2,078 millions de t, celle du Japon de 1,806 million de t, celle de la Thaïlande de 978 000 t.

Productions, dans l'Union européenne, en 2014, sur un total de 1,344 million de t.

Allemagne	636 322 t	Espagne	109 107 t
France	160 631 t	Belgique	57 763 t
Portugal	121 283 t		

Source : Eurostat

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

En 2014, les exportations de l'Union européenne ont porté sur 200 834 t, en 2013, à 22 % vers les Etats-Unis, 20 % vers la Turquie, 14 % vers la Suisse. Les importations ont été, en 2014, de 9 967 t, en 2013, à 66 % d'Israël, 18 % de Serbie.

**Xylènes non séparés** : productions, en 2010, en milliers de t. Monde : 42 500, Europe de l'Ouest : 4 880. En 2014, les exportations de l'Union européenne ont porté sur 67 235 t, en 2013, à 25 % vers les Etats-Unis, 12 % vers l'Afrique du Sud. En 2014, les importations ont été de 50 937 t.

**Paraxylène** : productions, en 2014, en milliers de t. Monde : 37 700, Union Européenne : 1 458.

En 2014, les capacités mondiales de production sont de 46,1 millions de t.

La production de l'Allemagne, en 2014, est de 348 624 t. En 2014, les exportations de l'Union européenne ont porté sur 190 157 t, en 2013, à 55 % vers les Etats-Unis, 10 % vers le Pakistan, 9 % vers la Chine. Les importations ont été de 65 798 t, en 2013, à 52 % d'Israël, 23 % de Russie, 14 % de Turquie.

**Orthoxylène** : production, en 2014, en milliers de t. Union Européenne : 541.

La production de l'Allemagne, en 2014, est de 175 688 t. En 2014, les exportations de l'Union européenne ont porté sur 25 185 t, en 2013, à 20 % vers l'Afrique du Sud, 11 % vers le Brésil, 9 % vers les Etats-Unis. Les importations ont été, en 2014, de 64 489 t, en 2013, à 66 % de Russie, 27 % d'Israël, 7 % de Turquie.

### **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, 825 000 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, début 2016, au total de 3,4 millions de t/an avec 700 000 t/an à Bayton, 300 000 t/an à Beaumont, 700 000 t/an à Botlek, 1 million de t/an à Singapour, 200 000 t/an à Fujian, 500 000 t/an à Sriracha.

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 500 000 t/an de benzène, en Allemagne, à Godorf avec 510 000 t/an de benzène, 130 000 t/an de toluène, 280 000 t/an de xylènes, à Singapour avec 230 000 t/an de benzène et 60 000 t/an de xylènes, 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 Hanwha avec des capacités de production de 1,145 million de t/an de benzène et 1,760 million de t/an de paraxylène. Total produit également des BTX en Belgique à Anvers, avec 460 000 t/an de benzène, 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 2014, 150 000 t/an de benzène et 700 000 t/an de paraxylène.

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

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 métaxylène, 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 avec une capacité de production, début 2016, de 3,120 millions de t/an dont 1 million de t/an à Ulsan en Corée du Sud.

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, du toluène et 1,35 million de t/an de paraxylène.

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

PTT Global Chemical, possède, en Thaïlande, à Map Ta Phut et Rayong, des capacités de production de 662 000 t/an de benzène, 60 000 t/an de toluène, 76 000 t/an de mélange de xylènes, 66 000 t/an d'orthoxyène et 1,195 million de t/an de paraxylène.

Reliance Industries (RIL), produit des BTX en Inde, avec 720 000 t/an de benzène, dans l'état de Gujarat, à Jamnagar, Hazira et Vadodara, 562 000 t/an d'orthoxyène à Jamnagar et 2 millions de t/an de paraxylène, n°5 mondial, à Jamnagar et Patalganga dans l'état de Maharashtra.

#### **SITUATION FRANÇAISE : en 2014.**

##### Productions :

- Benzène : 1 139 067 t.
- Toluène : 160 631 t.
- Xylènes : confidentielles.

##### Exportations :

- Benzène : 156 524 t vers l'Espagne à 52 %, les Pays Bas à 24 %, le Portugal à 9 %.
- Toluène : 19 016 t vers les Pays Bas à 38 %, la Hongrie à 32 %, la Belgique à 10 %.
- Xylènes en mélange : 509 t vers la Suisse à 19 %, la Belgique à 14 %, l'Espagne à 13 %, l'Allemagne à 11 %, le Royaume Uni à 11 %.
- Para et orthoxyènes : confidentielles.

##### Importations :

- Benzène : 141 262 t du Royaume Uni à 34 %, d'Allemagne à 28 %, de Hongrie à 11 %, du Brésil à 9 %.
- Toluène : 39 625 t du Portugal à 55 %, de Belgique à 16 %, d'Allemagne à 11 %, des Pays Bas à 8 %.
- Xylènes en mélange : 8 155 t des Pays Bas à 57 %, du Portugal à 35 %.
- Paraxylène : 19 t du Royaume Uni à 58 %, d'Allemagne à 26 %, des Etats-Unis à 11 %.
- Orthoxyène : 69 t du Brésil à 90 %.

##### Producteurs :

- Total produit des BTX 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.
- Gexaro, société commune 50/50 entre Total et Ineos, produit 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** : en 2014, la consommation est de 44,5 millions de t dans le monde. En milliers de t, en 2014 :

Chine, en 2013	8 481	Pays Bas, en 2013	1 970
Etats-Unis, en 2013	7 181	Arabie Saoudite, en 2013	1 943
Japon	3 710	Allemagne, en 2013	1 699
Corée du Sud	3 531	Singapour, en 2013	1 215
Taiwan	2 486	Russie, en 2013	1 083

Sources : APIC, Argus De Witt

Répartition de la consommation, en 2014, pour la synthèse des principaux produits dérivés, avec entre parenthèses leur utilisation principale :

	Monde	Europe de l'ouest		Monde	Europe de l'ouest
<u>éthylbenzène (styrène)</u>	55 %	46 %	nitrobenzène (aniline puis colorants)	11 %	13 %
<u>cumène (phénol et acétone)</u>	17 %	27 %	cyclohexane (polyamides)	10 %	9 %

Source : Platts et 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.

Ethylbenzène et cumène, voir ces chapitres.

Le nitrobenzène est destiné principalement à produire de l'aniline elle même destinée principalement à produire du 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène pour élaborer du polyuréthane.

Le cyclohexane est destiné principalement à produire, par oxydation, un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone puis de l'acide adipique ou du caprolactame pour fabriquer du nylon.

**Toluène** : la consommation mondiale, en 2015 est de 18,248 millions de t dont 7,371 millions de t en Chine.

Répartition de la consommation, dans le monde, en 2012.

Solvant et autres	35 %	Synthèse des xylènes	28 %
Synthèse du benzène	30 %	Diisocyanate de toluène (TDI)	7 %

Source : DGMK Conference October 9-11, 2013, Dresden, Germany

Le diisocyanate de toluène est l'un des composant 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 métaxylène, est appelé xylène. Il sert de solvant.

La consommation mondiale, en 2015, est de 48,540 millions de t. Répartition des utilisations, en 2011 :

Paraxylène	79 %	Métaxylène	1 %
Orthoxylène	7 %	Solvant et autres	13 %

Source : IHS

**Paraxylène** : consommation mondiale, en 2014, en milliers de t. Monde : 37 700, Union Européenne, en 2012 : 3 200.

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

**Orthoxylène** : son principal débouché, pour 90 % des utilisations, 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.

**Métaxylène** : 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 polyéthylènetéréphtalate.

### **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>.