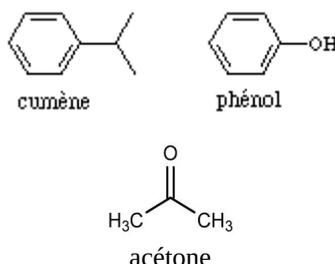


## CUMENE, PHENOL, ACETONE 2012

Le cumène, ou isopropylbenzène, est un dérivé du [benzène](#). C'est un intermédiaire qui sert presque exclusivement (à 95 %) à fabriquer du phénol et de l'acétone.

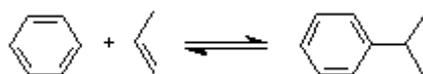
Le phénol et l'acétone sont des composés de grande importance. Bien que le phénol puisse être extrait des goudrons ou des eaux résiduelles des unités de craquage, ils sont produits en majeure partie par synthèse et le procédé utilisant le cumène comme intermédiaire est utilisé à plus de 98 %. Il fût découvert en 1944 par Hock et Lang et il est exploité depuis les années 50.



### FABRICATION INDUSTRIELLE :

#### **Synthèse du cumène :**

Le procédé UOP (Union Oil Products) est le plus utilisé pour synthétiser le cumène à partir du benzène et du [propylène](#) (ou propène). La réaction de synthèse est représentée ci-dessous :

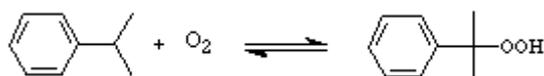


Les conditions opératoires sont les suivantes : 34 bar de pression et une température de 190°C à l'entrée du réacteur (la réaction étant exothermique ( $\Delta_r H^\circ = -113$  kJ/mol) le mélange sort à 250°C). La réaction a lieu en phase liquide en présence d'un catalyseur acide (acides polyphosphoriques sur [silice](#), par exemple). On sépare le cumène des sous-produits par distillation. Parmi les sous-produits, les diisopropylbenzènes ( $C_3H_7-C_6H_4-C_3H_7$ ), le nonène ( $C_9H_{18}$ ) et l'hexène ( $C_6H_{12}$ ) sont séparés pour être valorisés, le propane et les produits lourds sont incinérés. Le rendement est de 90 % par rapport au propène et de 97 % par rapport au benzène.

#### **Synthèse du phénol et de l'acétone :**

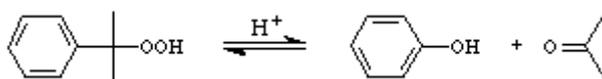
On ne décrira que le procédé au cumène pour lequel 1 tonne de cumène donne au plus 0,78 tonne de phénol. Cette synthèse, dont le rendement est de 90 %, a lieu en deux étapes indépendantes :

- La première consiste à oxyder le cumène par de l'air, à une température comprise entre 90°C et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bar en phase liquide et à un pH d'environ 9,5 pour éviter que la réaction de cission ait lieu dans le même réacteur. La réaction est exothermique ( $\Delta_r H^\circ = -117$  kJ/mol). Elle aboutit à la formation d'hydroperoxyde de cumyle :



Par distillation et entraînement à la vapeur, on obtient l'hydroperoxyde de cumyle à 80 %. Le taux de conversion est de 40 %.

- La seconde est la cission de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone suivant la réaction exothermique ( $\Delta_r H^\circ = - 252 \text{ kJ/mol}$ ) suivante :



Cette réaction a lieu à 50°C en présence d'[acide sulfurique](#) (0,1 à 2 %), puis le mélange est ensuite neutralisé par du phénolate de sodium et distillé (procédé Phenol Chemie). On peut également travailler à 60°C sous pression en présence d'acide sulfurique en solution dans le phénol (procédé Rhône-Poulenc) ou dans l'acétone (procédé Hercule). On obtient des sous-produits valorisables, en particulier de l'acétophénone et de l'alpha-méthylstyrène ; dus à des réactions secondaires, mais surtout 0,6 tonne d'acétone par tonne de phénol.

### Bilan matière :

0,872 t de benzène et 0,470 t de propylène donnent 1,310 t de cumène qui donne à son tour 1 t de phénol et 0,612 t d'acétone.

### PRODUCTIONS :

**Cumène** : capacités de production, en 2008, en milliers de t/an. Monde : 13 926.

Asie	4 899	Europe de l'Ouest	3 735
Etats-Unis	4 616	Europe centrale et de l'Est	446

Source : SI Group

En 2012, la production de l'Union européenne est de 2,133 millions de t dont 928 944 t en Allemagne et 268 846 t en Finlande.

**Phénol** : capacités de production, en 2008, en milliers de t/an. Monde : 9 438.

Asie	3 354	Europe centrale et de l'Est	271
Etats-Unis	2 823	Autres pays des Amériques	230
Europe de l'Ouest	2 720	Afrique	40

Source : SI Group

Répartition de la production, en 2012 :

Etats-Unis	26,1 %	Taïwan	8,6 %
Chine	10,0 %	Corée du Sud	7,8 %
Japon	8,9 %		

Source : Merchant Research & Consulting

En 2008, la production mondiale est de 8,7 millions de t.

En 2012, la production de l'Union européenne est de 2,494 millions de t dont 1 055 497 t en Allemagne.

**Acétone** : capacités de production, en 2008, en milliers de t. Monde, en 2010 : 6 700.

Asie	2 061	Europe	1 779
Etats-Unis, en 2010	1 560		

Source : SI Group

Répartition de la production, en 2012 :

Etats-Unis	26,9 %	Japon	8,4 %
Chine	10,7 %	Allemagne	7,1 %
Taiïwan	9,5 %		

Source : Merchant Research & Consulting

En 2012, la production de l'Union européenne est de 1,427 million de t dont 145 010 t en Italie. La production de la Chine est de 614 000 t.

**Principaux producteurs** : capacités de production de phénol, en milliers de t/an, en 2012.

<a href="#">Ineos Phenol</a> (Royaume Uni)	1 870	<a href="#">FCFC</a> (Taiïwan)	400
<a href="#">Mitsui</a> (Japon)	920	<a href="#">Kumho</a> (Corée du Sud)	385
<a href="#">Sabic</a> (Arabie Saoudite)	680	<a href="#">Haverhill Chemicals</a> (Etats-Unis)	306
<a href="#">Shell</a> (Pays Bas, Royaume Uni)	600	<a href="#">Axiall</a> (Etats-Unis)	300
<a href="#">CEPSA</a> (Espagne)	600	<a href="#">Versalis</a> (ENI, Italie)	300
<a href="#">Honeywell</a> (Etats-Unis)	500	<a href="#">Dow Chemical</a> (Etats-Unis)	295

Source : rapports des sociétés

La société Ineos (Royaume Uni) a fait l'acquisition de Phenol Chemie (groupe Degussa) en 2001 pour devenir [INEOS Phenol](#), premier producteur mondial de phénol et d'acétone. Ineos Phenol possède 4 sites de production : Mobile (Alabama, Etats-Unis) avec 540 000 t/an de phénol et 280 000 t/an d'acétone, Gladbeck (Allemagne) avec 650 000 t/an de phénol et 400 000 t/an d'acétone, Marl (Allemagne) avec 260 000 t/an de cumène et Anvers (Belgique) avec 680 000 t/an de phénol et 480 000 t/an d'acétone. La capacité totale de production d'acétone est de 1,160 million de t/an. Ineos, en joint venture avec [Sinopec](#), construit une usine, à Nanjing, en Chine, dans la province de Jiangsu, d'une capacité de 550 000 t/an de cumène, 400 000 t/an de phénol et 250 000 t/an d'acétone, qui devrait être opérationnelle fin 2015.

[Mitsui](#) (Japon), possède trois usines au Japon, une dans la province d'Osaka avec 200 000 t/an de phénol et 120 000 t/an d'acétone et deux dans la province de Chiba avec 230 000 et 190 000 t/an de phénol et 138 000 et 114 000 t/an d'acétone, une usine à Singapour, avec 300 000 t/an de phénol et 180 000 t/an d'acétone et devrait démarrer, fin 2013, une usine, en Chine, à Shanghai, en joint venture avec [Sinopec](#), d'une capacité de 375 000 t/an de phénol et 225 000 t/an d'acétone.

[Sabic](#) exploite, aux Etats-Unis, une usine à Mount Vernon dans l'Indiana, avec 350 000 t/an de phénol et 208 000 t/an d'acétone, une usine à Jubail, en Arabie Saoudite, avec 290 000 t/an de cumène, 220 000 t/an de phénol et 135 000 t/an d'acétone, une usine, en joint venture 50/50 avec [Sinopec](#), à Binhai, province de Tianjin, en Chine, avec 220 000 t/an de phénol et 130 000 t/an d'acétone.

[Shell](#) exploite une usine, aux Etats-Unis, à Deer Park, au Texas, avec une capacité de production de 545 000 t/an de cumène, de 600 000 t/an de phénol et 366 000 t/an d'acétone.

[CEPSA](#), possède à Palos de la Frontera, dans la province de Huelva, en Espagne, des capacités de production de 600 000 t/an de phénol et 370 000 t/an d'acétone. Une usine est en construction, à Shanghai, en Chine, avec prévu en 2014, 250 000 t/an de phénol et 150 000 t/an d'acétone.

[Honeywell](#), exploite, aux Etats-Unis, une usine à Frankford, en Pennsylvanie, avec une capacité de production de 500 000 t/an de phénol et 311 000 t/an d'acétone.

[FCFC \(Taïwan\)](#), exploite, à Taïwan, une usine à Mailiao, avec des capacités de 540 000 t/an de cumène, 400 000 t/an de phénol et 250 000 t/an d'acétone. En 2013 devrait démarrer la production de 450 000 t/an de cumène, 300 000 t/an de phénol et 180 000 t/an d'acétone, à Ningbo, en Chine.

[Axiall](#) possède, aux Etats-Unis, une capacité de production de 900 000 t/an de cumène dont 28 % est consommé en interne, 300 000 t/an de phénol et 185 000 t/an d'acétone à Pasadena (Texas) et Plaquemine (Louisiane).

[Dow Chemical](#) exploite, aux Etats-Unis, une usine à Freeport, au Texas.

### **SITUATION FRANÇAISE :**

Pour le phénol et l'acétone, [Novacap](#), avec sa filiale [Novapex](#), a repris les activités du groupe Rhodia et est le seul producteur français dans son usine de Roussillon (38) avec une capacité de production de 175 000 t/an de phénol et 108 000 t/an d'acétone.

#### Cumène :

- Exportations : confidentielles.
- Importations : 2 518 t à 88 % d'Allemagne.

#### Phénol :

- Exportations : confidentielles.
- Importations : 15 573 t à 31 % de Belgique, 30 % d'Allemagne, 17 % d'Espagne, 8 % du Royaume Uni.

#### Acétone :

- Exportations : 34 906 t à 45 % vers la Suisse, 22 % l'Espagne, 18 % l'Italie, 12 % l'Allemagne.
- Importations : 23 799 t à 22 % d'Allemagne, 20 % d'Espagne, 16 % des Pays Bas, 11 % de Belgique.

### **UTILISATIONS :**

#### **Consommations :**

- Cumène : 12,934 millions de t, en 2011, dans le monde.
- Phénol : 7,934 millions de t, en 2010, dans le monde. En milliers de t, en 2008 :

Asie	3 242	Europe centrale et de l'Est	160
Etats-Unis	2 352	Autres pays des Amériques	160
Europe de l'Ouest	2 231	Afrique	82

Source : SI Group

En 2011, la consommation chinoise est de 1,6 million de t, avec des importations de 760 000 t.

- Acétone : 5,352 millions de t, en 2008, dans le monde. En milliers de t :

Asie	1 945	Europe	1 445
Etats-Unis	1 584		

Source : SI Group

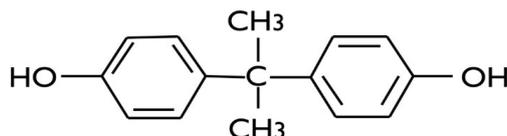
### Secteurs d'utilisation :

Phénol : en 2008.

	Monde	Etats-Unis	Europe de l'Ouest	Asie
Bisphénol A	40 %	39 %	40 %	48 %
Résines phénoliques	30 %	33 %	24 %	35 %
Caprolactame et cyclohexanone	8 %	17 %	26 %	2 %
Alkyl phénols	4 %	4 %		
Aniline	2 %			3 %

Source : SI Group

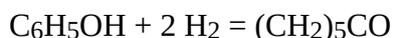
- Le bisphénol A est produit par réaction entre deux moles de phénol et une mole d'acétone.



Il est utilisé comme monomère pour obtenir le polycarbonate et comme agent durcisseur des résines époxydes utilisées comme revêtements de boîtes de conserve, de canettes...

- Les résines phénoliques sont élaborées par réaction entre le phénol et la formaldéhyde. Elles sont utilisées, par exemple, dans la fabrication du contre-plaqué. La Bakélite est une résine phénolique qui fut la première résine synthétique commercialisée.

- Le caprolactame ((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(O)NH) est un intermédiaire de la synthèse du nylon 6. Il est obtenu à partir de la cyclohexanone ((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO) provenant elle-même, en partie, de l'hydrogénation partielle du phénol :



- L'utilisation en chimie fine regroupe de nombreux produits, qui ne sont pas synthétisés en grande quantité, mais sont d'une grande importance : acide salicylique pour la synthèse de l'aspirine, acétylparaaminophénol pour le paracétamol, chlorophénols pour les herbicides, hydroquinone et ses dérivés pour l'alimentation.

Acétone : en 2008.

Solvant et autres	40 %	Bisphénol A	25 %
Méthacrylate de méthyle	21 %	Méthylisobutylcétone	8 %

Source : SI Group

Le méthacrylate de méthyle (MMA,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Il est obtenu à partir d'acétone et de cyanure d'hydrogène en passant par la cyanohydrine d'acétone.

La méthylisobutylcétone (MIBK) est principalement utilisée dans la dilution des résines époxydes, vinyles et acryliques.

## **TOXICITÉ :**

### **Phénol :**

Le phénol est rapidement absorbé lors de son introduction dans l'organisme. L'absorption est estimée à 70 à 80 % en 6 heures pour une exposition à des vapeurs de phénol à des concentrations comprises entre 1,6 à 5,2 ppm. Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus, les organes cibles sont le cerveau et les reins.

Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose.

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes.

En France, le ministère du travail a fixé à 5 ppm, soit  $19 \text{ mg/m}^3$ , la valeur limite moyenne d'exposition (VME).

### **Bisphénol A :**

Le bisphénol A est un perturbateur endocrinien qui a des effets sur la reproduction, le métabolisme et des pathologies cardiovasculaires. Il est classé reprotoxique de catégorie 3. Ces effets sont avérés sur l'animal et suspectés chez l'homme. Sa principale voie d'introduction dans l'organisme est la voie alimentaire, à partir d'aliments contenus dans des matériaux en polycarbonate ou revêtus de résines époxydes. Ces effets pourraient être observés même à de faibles niveaux d'exposition, au cours des phases sensibles du développement de l'individu (femmes enceintes, nourrissons, jeunes enfants).

Pour cette raison, il est interdit dans les biberons, en France, depuis le 23 juin 2010.

En France, la loi du 24 décembre 2012, a suspendu, à compter du 1<sup>er</sup> janvier 2013, l'utilisation du bisphénol A dans tous les conditionnements, contenants et ustensiles destinés à entrer en contact direct avec des denrées alimentaires pour les nourrissons et enfants en bas âge.

Cette suspension prendra effet au 1<sup>er</sup> janvier 2015 pour tout autre conditionnement, contenant ou ustensile comportant du bisphénol A et destiné à entrer en contact direct avec des denrées alimentaires.

Dans l'attente de cette suspension, tout conditionnement comportant du bisphénol A devra comporter un avertissement sanitaire déconseillant son usage aux femmes enceintes, aux femmes allaitantes et aux enfants de moins de trois ans.