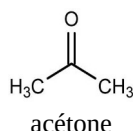


CUMENE, PHENOL, ACETONE 2014

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).

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, principalement de zéolithe comme d'un catalyseur. On sépare le cumène des sous-produits par distillation. Parmi les sous-produits, les diisopropylbenzènes (C₃H₇-C₆H₄-C₃H₇), le nonène (C₉H₁₈) et l'hexène (C₆H₁₂) 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.

Les zéolithes représentent, en 2013, environ 80 % des catalyseurs employés, l'acide phosphorique 15 % et le chlorure d'aluminium 5 %.

La synthèse du cumène représente de 7 à 8 % de la consommation mondiale de propylène.

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.

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 2012, en milliers de t/an. Monde : 14 730.

Asie-Pacifique	6 214	Etats-Unis	3 885
Europe et Russie	4 331		

Source : Rajeev M. Pandia

En 2014, la production de l'Union européenne est de 2,257 millions de t dont 868 716 t en Allemagne et 287 669 t en Finlande.

Phénol : capacités de production, en 2012, en milliers de t/an. Monde : 11 646.

Asie-Pacifique	5 282	Etats-Unis	2 927
Europe	3 147		

Source : Rajeev M. Pandia

En 2015, la capacité de production chinoise est de 2,53 millions de t/an.

En 2014, la capacité de production mondiale est de 13,212 millions de t et en 2012, la production mondiale est de 8,9 millions de t.

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 2014, la production de l'Union européenne est de 2,508 millions de t dont 1 066 890 t en Allemagne.

Acétone : capacités de production, en 2012, en milliers de t. Monde : 7 600.

Asie-Pacifique	3 278	Etats-Unis	2 632
Europe	2 899		

Source : Rajeev M. Pandia

Répartition de la production, en 2012 :

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

Source : Merchant Research & Consulting

En 2014, la production de l'Union européenne est de 1,462 million de t dont 473 852 t en Allemagne, 268 795 t en Espagne, 123 887 t en Italie.

Principaux producteurs : capacités de production de phénol, en milliers de t/an, en 2014.

Ineos Phenol (Royaume Uni)	1 870	FCFC (Taiwan)	400
Mitsui (Japon)	940	Kumho (Corée du Sud)	385
CEPSA (Espagne)	850	Activia (Etats-Unis)	300
Sabic (Arabie Saoudite)	680	Axiall (Etats-Unis)	300
Shell (Pays Bas, Royaume Uni)	600	Versalis (ENI, Italie)	300
Honeywell (Etats-Unis)	500	Dow Chemical (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 5 sites de production : Mobile (Alabama, Etats-Unis) avec 540 000 t/an de phénol et 280 000 t/an d'acétone, Pasadena (Texas, Etats-Unis) avec 907 000 t/an de cumène, 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 2016.

[Mitsui \(Japon\)](#), possède deux usines au Japon, une dans la province d'Osaka avec 200 000 t/an de phénol et 120 000 t/an d'acétone et une dans la province de Chiba avec 190 000 t/an de phénol 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 a démarré, fin 2014, une usine, en Chine, à Shanghai, en joint venture avec [Sinopec](#), d'une capacité de 250 000 t/an de phénol et 150 000 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 725 000 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 1 million de t/an de cumène, 600 000 t/an de phénol et 370 000 t/an d'acétone. Une usine a démarré, à Shanghai, en Chine, en avril 2015, possédée à 75 % avec 25 % à Sumitomo, et

des capacités de production de 360 000 t/an de cumène, 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 246 000 t/an d'acétone. Début 2015 a démarré 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.

[Activia](#) (Etats-Unis), a acquis, en novembre 2015, aux Etats-Unis, l'usine de Haverhill, dans l'Ohio, à la société [Haverhill Chemicals](#), avec une capacité de production de 300 000 t/an de phénol et 173 000 t/an d'acétone.

[Axiall](#) possède, aux Etats-Unis, une capacité de production de 900 000 t/an de cumène à Pasadena, au Texas, vendue en septembre 2015, à Ineos et 300 000 t/an de phénol et 185 000 t/an d'acétone à Plaquemine, en Louisiane.

[Versalis \(ENI, Italie\)](#), produit du cumène à Priolo, en Italie, avec 320 000 t/an et de l'acétone et du phénol, à Mantoue, avec 300 000 t/an de phénol et 185 000 t/an d'acétone.

[Dow Chemical](#) exploite, aux Pays Bas, à Terneuzen, une usine de production de cumène avec 700 000 t/an et aux Etats-Unis, une usine à Freeport, au Texas, avec 295 000 t/an de phénol et 180 000 t/an d'acétone. En octobre 2015, les activités de Dow Chemical dans la chlorochimie et les résines époxy ont été reprises par le groupe [Olin](#), les production de cumène, phénol et acétone étant regroupées dans [Olin Epoxy](#).

SITUATION FRANÇAISE : en 2014.

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 230 000 t/an de cumène, 185 000 t/an de phénol et 114 000 t/an d'acétone.

Cumène :

- Exportations : confidentielles.
- Importations : 1 169 t à 99 % d'Allemagne.

Phénol :

- Exportations : confidentielles.
- Importations : 15 333 t à 46 % d'Espagne, 28 % d'Allemagne, 11 % de Finlande.

Acétone :

- Exportations : 32 341 t à 44 % vers l'Italie, 19 % l'Espagne, 18 % la Suisse, 17 % l'Allemagne.
- Importations : 21 720 t à 17 % d'Allemagne, 16 % de Belgique, 12 % des Pays Bas, 10 % d'Italie, 7 % de Russie.

UTILISATIONS :

Consommations :

- Cumène : 13,1 millions de t, en 2012, dans le monde. Répartition de la consommation :

Asie du Nord-Est (Chine, Japon, Taïwan et Corée du Sud)	39 %	Europe de l'Ouest	23 %
Amérique du Nord	24 %		

Source : Rajeev M. Pandia

- Phénol : 9,959 millions de t, en 2012, dans le monde. En milliers de t :

Asie-Pacifique	4 120	Etats-Unis	12 632
Europe	2 899		

Source : Rajeev M. Pandia

En 2014, la consommation chinoise est de 1,573 million de t.

- Acétone : 5,966 millions de t, en 2012, dans le monde. En milliers de t :

Asie-Pacifique	2 275	Europe	1 526
Etats-Unis	1 697		

Source : Rajeev M. Pandia

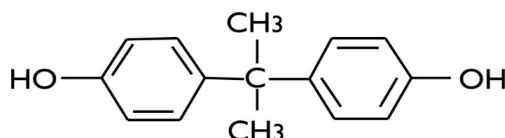
Secteurs d'utilisation :

Phénol : dans le monde, en 2013.

Bisphénol A	49 %	Caprolactame	8 %
Résines phénoliques	25 %	Alkyl phénol	4 %

Source : Rajeev M. Pandia

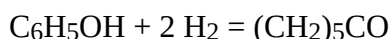
- Le bisphénol A est produit par réaction entre deux moles de phénol et une mole d'acétone.



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 le 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 ((CH₂)₅C(O)NH) est un intermédiaire de la synthèse du nylon 6. Il est obtenu à partir de la cyclohexanone ((CH₂)₅CO) 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 2012.

Solvant	29 %	Bisphénol A	22 %
Méthacrylate de méthyle	24 %	Méthylisobutylcétone	8 %

Source : Rajeev M. Pandia

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, vinyliques et acryliques.

L'alcool isopropylique (ou isopropanol) peut être préparé à partir d'acétone, le procédé classique étant à partir du propylène. Novapex a ainsi construit, en France, une unité de production à Roussillon (38), à partir d'acétone, d'une capacité de 40 000 t/an, selon un procédé développé par Mitsui.

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 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^{er} 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 a pris effet le 1^{er} janvier 2015 pour tout autre conditionnement, contenant ou ustensile comportant du bisphénol A et destiné à entrer en contact direct avec des denrées alimentaires.

