#### ETHYLBENZENE, STYRENE 1994

#### **ORIGINE:**

L'éthylbenzène et le styrène sont deux composés aromatiques. L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage aux côtés des xylènes (voir le chapitre "benzène, toluène, xylènes") dont c'est un isomère, mais son extraction n'est pas toujours rentable. On préfère, en général, le synthétiser à partir du benzène et de l'éthylène. Son débouché ultra-majoritaire, le styrène, n'existe pas à l'état naturel.

### **FABRICATION INDUSTRIELLE:**

### Synthèse de l'éthylbenzène :

La synthèse a lieu par alkylation du benzène par l'éthylène :

$$\bigcirc$$
 + =  $\longrightarrow$   $\bigcirc$ 

Cette réaction exothermique ( $\Delta rH^\circ$  = - 113,3 kJ/mol à 25°C) nécessite une catalyse par un acide de Lewis. Les procédés les plus anciens utilisent le trichlorure d'aluminium AlCl3, la réaction ayant lieu en phase gazeuse, à 180°C, sous une pression de 9 bar. Le taux de conversion est de l'ordre de 40 à 45 %, l'éthylène et le benzène sont recyclés après séparation et les dérivés polyalkylés (diéthylbenzène (15 %)...) subissent une reconversion (par transalkylation sur du benzène). Des procédés plus récents (Mobil Badger...) utilisent des zéolithes pour catalyser la réaction en phase gazeuse. Des développements ont lieu actuellement sur des procédés en phase liquide.

# Synthèse du styrène :

Plus de 90 % de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène :

Cette réaction endothermique (ΔrH° = 123,5 kJ/mol à 625°C) est accompagnée de diverses réactions parasites (formation de benzène, toluène, pyrènes, phénylacétylène...). La déshydrogénation étant favorisée par des températures élevées et des faibles pressions, on travaille vers 650°C en présence de vapeur d'eau pour abaisser les pressions partielles. L'éthylbenzène est préchauffé vers 500 °C, puis mélangé à de la vapeur d'eau à 700 ou 750°C dans un rapport de 1 pour 1,2 à 2,2. Le

mélange obtenu est dirigé sur le premier lit catalytique : la plupart des procédés utilisent des catalyseurs à base d'oxyde de fer III, avec des teneurs de 10 % en K2O. Après réchauffage, le mélange est dirigé vers un second lit catalytique : on obtient alors 60 à 70 % en masse de styrène que l'on sépare, puis purifie à 99,7 % et auquel on ajoute des inhibiteurs de polymérisation (dérivés nitrés ou nitrosés du phénol) pour le stockage (tertiobutylcatéchol à 10 ppm). Les principales impuretés sont l'éthylbenzène (0,05 %) et le méthylstyrène (0,04 %).

Le procédé Arco de synthèse de l'oxyde de propylène à partir du propylène et de l'hydroperoxyde de 1-phényléthyle amène à la formation d'alcool a-méthylbenzylique qui, par déshydratation, donne du styrène. L'hydroperoxyde de 1-phényléthyle étant lui même formé à partir de l'éthylbenzène.

## PRODUCTIONS de styrène :

Capacités de production fin 1993, en 103 t/an. Monde : 17 287, Union Européenne : 4 340.

Etats-Unis	5 236	Corée du Sud	1 175
Japon	2 385	ex-URSS	1 165
Pays-Bas	1 330	Canada	695
Allemagne	1 250	France	680

# **Principaux producteurs:**

Les principaux producteurs sont : Dow Chemical, Shell, BASF et Arco. Ils détiennent, chacun, jusqu'à 10 % des capacités de production mondiales.

## **SITUATION FRANÇAISE**:

La production française est assurée par Elf Atochem qui possède deux sites à Gonfreville l'Orcher (76) et Carling (57), dont les capacités de production sont respectivement 390 000 et 330 000 t/an.

#### **UTILISATIONS:**

Secteurs d'utilisation : en 1994.

Polystyrène	65 %	Latex styrène- butadiène (SBL)	6 %
Copolymères styréniques (ABS, SAN)	13 %	Polyesters insaturés	4 %
Caoutchouc styrène- butadiène (SBR)	6 %	Divers	6 %

- L'ABS est un copolymère de l'Acrylonitrile, du Butadiène et du Styrène. Le SAN est le copolymère du Styrène et de l'AcryloNitrile.
- Les polymères représentent donc plus de 90 % des débouchés du styrène.