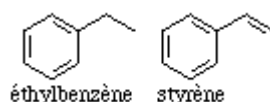


ETHYLBENZENE, STYRENE 2007

ORIGINE :

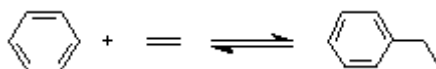
L'éthylbenzène et le styrène sont deux composés aromatiques. L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage aux côtés des [xylènes](#) (voir le chapitre "[benzène, toluène, xylènes](#)") dont c'est un isomère, mais son extraction n'est pas toujours rentable. On préfère, en général, le synthétiser 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 :

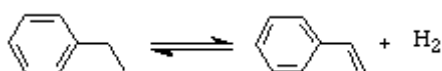


Cette réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ = -113,3$ kJ/mol à 25°C) nécessite une catalyse par un acide de Lewis. Les procédés les plus anciens utilisent le [trichlorure d'aluminium](#) AlCl_3 , la réaction ayant lieu en phase gazeuse, à 180°C, sous une pression de 9 bar. Le taux de conversion est 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 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 ($\Delta_r H^\circ = 123,5$ 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 K_2O . 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 α -méthylbenzylique qui, par déshydratation, donne du styrène. L'hydroperoxyde de 1-phényléthyle étant lui même formé à partir de l'éthylbenzène.

Dow Chemicals et la société italienne Snamprogetti développent un nouveau procédé de production de styrène directement à partir d'éthane et de benzène. Ce procédé s'affranchit de la production d'éthylène, donc d'un vapocraqueur fournissant l'éthylène. L'éthane est récupéré lors du raffinage.

PRODUCTIONS :

- Ethylbenzene : production, en 2006, dans l'Union européenne : 5 895 kt.
- Styrène : productions, en 2006, en kt : Monde : 24 920, Union Européenne : 5 382

Etats-Unis	4 830
Japon	3 300
Pays-Bas (capacités de production 2007)	1 645
Allemagne (capacités de production 2007)	1 210

Principaux producteurs :

Les activités dans le styrène des groupes Ineos et Nova ont été regroupées, en 2007, dans une société commune Ineos-Nova avec, en 2008, une capacité de production, de 1,68 million de t/an de styrène, produit sur les sites de Bayport et Texas City (Texas, Etats-Unis) et de Sarnia (Ontario, Canada).

En Amérique du Sud et du Nord, en 2008, les activités de Chevron Phillips Chemicals et Dow Chemicals ont été regroupées dans Americas Styrenics LLC. La production de styrène est assurée par l'usine de St James (Louisiane, Etats-Unis) d'une capacité de 2,1 millions de t/an de styrène.

Les capacités de production, en propre, de Lyondell sont de 1,3 million de t/an avec une participation aux productions des usines de Channelview (Texas, Etats-Unis), Maasvlakte (Pays-Bas) et Chiba (Japon).

Les capacités de production annuelle de BASF sont de 2,1 million de t d'éthylbenzène et de 2,6 millions de t de styrène.

Autres producteurs importants : Shell, Total Petrochemicals (pour ce dernier voir le chapitre situation française).

SITUATION FRANÇAISE :

Les capacités de production françaises de styrène sont, en 2007, de 720 kt/an. Les usines de Carling et Gonfreville sont exploitées par Total Petrochemicals. L'unité de Carling devrait fermer et la production regroupée, début 2009, sur le site de Gonfreville.

Par ailleurs, Total Petrochemicals produit du styrène à Daesan, en Corée du Sud en association (50-50) avec Samsung. Les capacités de production totales du site, sont, en 2008, de 850 kt/an. Dans le monde, en 2007, la production de Total Petrochemicals a été de 1,3 million de t d'éthylbenzène et 1,7 million de t de styrène.

	Importation 2007		Exportation 2007	
Ethylbenzène	121 t	Allemagne : 87 t	94 t	Espagne : 89 t
		Espagne : 29 t		Belgique : 5 t
Styrène	390 796 t	Pays-Bas : 341 963 t	77 799 t	Royaume-Uni : 32 395 t
		Allemagne : 26 154 t		Belgique : 12 672 t
		Belgique : 12 034 t		Espagne : 6 488 t

UTILISATIONS :

Secteurs d'utilisation :

- Les polymères représentent donc plus de 90 % des débouchés du styrène dont 70 % des utilisations destinées à fabriquer le [polystyrène](#).

Autres copolymères :

- L'ABS est un copolymère de l'Acrylonitrile, du Butadiène et du Styrène, obtenu par greffage, en émulsion d'acrylonitrile et de styrène sur du polybutadiène.

- Le SAN est le copolymère du Styrène et de l'AcryloNitrile, polymérisé en émulsion.

- Le Métacrylate de méthyle-Butadiène-Styrène (MBS) est obtenu par greffage en masse d'un mélange métacrylate-styrène sur un élastomère butadiène-styrène.