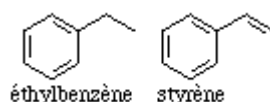


ETHYLBENZENE, STYRENE 2012

ORIGINE :

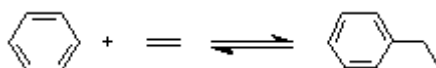
L'éthylbenzène et le styrène sont deux composés aromatiques. L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage aux côtés des [xylènes](#) (voir le chapitre "[benzène, toluène, xylènes](#)") dont c'est un isomère, mais son extraction n'est pas toujours rentable. On préfère, en général, le synthétiser à partir du [benzène](#) et de l'[éthylène](#), cette synthèse représentant, en 2012, 99 % de la production. 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 :

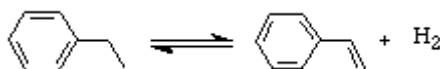


Cette réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ = -113,3$ kJ/mol à 25°C) nécessite une catalyse par un acide de Lewis. Les procédés les plus anciens utilisent le [trichlorure d'aluminium](#) $AlCl_3$, la réaction ayant lieu en phase liquide, à 180°C, sous une pression de 9 bar. Le taux de conversion est 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 avec le benzène).

Des procédés plus récents (Mobil Badger...) utilisent des zéolithes pour catalyser la réaction en phase gazeuse. La réaction a lieu entre 400 et 450°C sous 20 à 30 bar. Le catalyseur doit être régénéré toutes les 6 à 8 semaines, en brûlant le coke formé. Pour cette raison, deux réacteurs fonctionnent en parallèle. Alternativement l'un produit de l'éthylbenzène pendant que dans l'autre le catalyseur est régénéré, cette opération durant 36 h. En 2012, environ 1/3 des unités de production utilisent ce procédé.

Synthèse du styrène :

Plus de 80 % 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 styrène peut aussi être obtenu par coproduction lors de la synthèse de l'[oxyde de propylène](#). Celle-ci est effectuée à partir du [propylène](#) et de l'hydroperoxyde de 1-phényléthyle et amène à la formation d'alcool alpha-méthylbenzylique qui, par déshydratation, donne du styrène.

L'hydroperoxyde de 1-phényléthyle étant lui même formé, par oxydation de l'éthylbenzène.

[LyondellBasell](#) et [Shell](#) produisent ainsi du styrène.

PRODUCTIONS :

- Ethylbenzène : production, en 2012, dans l'Union européenne : 3,876 millions de t.

- Styrène : productions, en 2012, en milliers de t. Monde : 26 400, Union européenne : 5 115.

Chine	4 830	Corée du Sud	2 300
Etats-Unis	4 200	Taiwan	1 580
Japon	2 392		

Source : Merchant Research & Consulting

En 2012, la production de l'Allemagne est de 867 526 t, celle de l'Italie de 619 040 t.

Principaux producteurs : en 2012, en milliers de t/an de capacités de production. La capacité mondiale est de 33 millions de t/an.

Styrolution	2 210	Total	1 660
Shell	2 170	LyondellBasell	1 600
Americas Styrenics	2 100		

Source : rapports des sociétés

Les capacités de production de [Styrolution](#), joint venture 50/50 entre [BASF](#) et [Ineos](#), sont de 2,21 millions de t avec des unités de production aux Etats-Unis, au Texas, à Bayport avec 770 000 t/an et Texas City avec 485 000 t/an, en Belgique, à Anvers avec 500 000 t/an et au Canada, dans l'Ontario, à Sarnia avec 455 000 t/an.

[Shell](#), produit du styrène, en joint venture 50/50 avec Sabic, dans Sadaf, à Al Jubail, en Arabie Saoudite avec 550 000 t/an en propre, à Scotford, dans l'Alberta, au Canada, avec 450 000 t/an, en joint venture 50/50 avec [BASF](#) à Moerdijk, aux Pays Bas avec 500 000 t/an en propre, à Singapour avec 350 000 t/an et en joint venture 50/50 avec [CNOOC](#), à Huizhou, province de Guangdong, en Chine avec 320 000 t/an en propre.

Les activités de [Chevron Phillips Chemicals](#) et [Styron](#) (ex-Dow Chemicals) ont été regroupées 50/50 dans [Americas Styrenics LLC](#). La production de styrène est assurée par l'usine de St James, en Louisiane, aux Etats-Unis, d'une capacité de 2,1 millions de t/an de styrène.

[Total](#) produit du styrène, en France, à Gonfreville (76), avec 600 000 t/an, en Corée du Sud à Daesan, en association (50/50) avec [Samsung](#) avec 465 000 t/an en propre, aux Etats-Unis, à Carville, en Louisiane, en joint venture 50/50 avec [Sabic](#), avec 595 000 t/an en propre.

Les capacités de production, en propre, de LyondellBasell sont de 1,6 million de t/an sur 4 sites dans des jointes venture. Avec IPIC (Abu Dhabi) et BASF à Channelview, au Texas, Etats-Unis, avec Bayer 50/50 à Maasvlakte, près de Rotterdam, aux Pays-Bas avec 340 000 t/an en propre, avec Sumitomo dans Nihon Oxirane, à Chiba, au Japon avec 154 000 t/an en propre et 27 % d'une jointe venture avec ZRCC (Sinopec) à Ningbo, en Chine avec 350 000 t/an en propre. Fin 2013, la part de 40 % de LyondellBasell dans Nihon Oxirane a été reprise par Sumitomo qui envisage de cesser la production de 425 000 t/an de cette usine, en 2015. En 2012, les ventes ont été 1,35 million de t. LyondellBasell présente la particularité de coproduire du styrène avec l'oxyde de propylène.

SITUATION FRANÇAISE : en 2012.

Production : les capacités de Total, à Gonfreville (76) sont de 600 000 t/an de styrène.

Importations :

- Ethylbenzene : 22 829 t des Etats-Unis à 45 %, des Pays Bas à 28 %.
- Styrène : 287 976 t des Pays Bas à 59 %, d'Allemagne à 29 %, de Belgique à 9 %.

Exportations :

- Ethylbenzène : 8 693 t vers les Pays Bas à 95 %.
- Styrène : 170 971 t vers l'Espagne à 34 %, le Royaume Uni à 27 %, les Pays Bas à 13 %, la Belgique à 13 %.

UTILISATIONS :

Consommation de styrène : en 2012, dans le monde, elle a été de 27 millions de t avec, en 2008, 4,14 millions de t aux Etats-Unis, en 2009, 1,4 million de t au Japon.

Secteurs d'utilisation de l'éthylbenzène : en 2012, il est utilisé à plus de 99 % pour produire du styrène. Moins de 1 % de la production est utilisée comme solvant de peintures.

Secteurs d'utilisation du styrène : dans le monde, en 2012.

<u>Polystyrène</u>	59,5 %	Résines de polyesters insaturés	4,6 %
Résines <u>ABS</u> et <u>SAN</u>	17 %	<u>Caoutchoucs SBR</u>	3,6 %
<u>Copolymères styrène-butadiène</u>	5 %		

Source : IHS Chemical

- La fabrication de polymères représente donc près de 90 % des débouchés du styrène.
- 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.