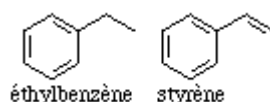


ETHYLBENZENE, STYRENE 2016

ORIGINE :

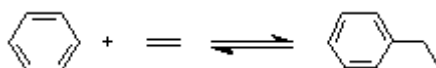
L'éthylbenzène et le styrène sont deux composés aromatiques. L'éthylbenzène est présent dans les essences de reformage aux côtés des [xylènes](#) (voir le chapitre "[benzène, toluène, xylènes](#)") dont c'est un isomère, mais son extraction n'est pas toujours rentable. On préfère, en général, le synthétiser à partir du [benzène](#) et de l'[éthylène](#), cette synthèse représentant, en 2014, 99 % de la production. Son débouché, à 99 %, est le styrène, qui n'existe pas à l'état naturel.



FABRICATION INDUSTRIELLE :

Synthèse de l'éthylbenzène :

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

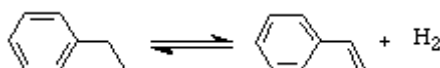


Cette réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ = -113,3$ kJ/mol à 25°C) nécessite une catalyse par un acide de Lewis. Les procédés les plus anciens utilisent le [trichlorure d'aluminium](#) AlCl_3 , la réaction ayant lieu en phase liquide, à 180°C, sous une pression de 9 bar. Le taux de conversion est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

Près 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 %). La consommation est, par tonne de styrène, de 0,79 t de benzène et 0,29 t d'éthylène.

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. En 2013, ce mode de fabrication représente 20,4 % des capacités mondiales de production.

Capacités de production, en 2013, selon les deux modes de fabrication, en milliers de t/an.

	A partir de l'éthylbenzène	A partir de l'oxyde de propylène	Total
Amérique du Nord	4 697	1 270	5 967
Amérique du Sud	540	0	540
Europe	3 355	2 100	5 455
Moyen Orient et Afrique	2 975	0	2975
Asie du Nord-Est	13 008	2 145	15 153
Asie du Sud-Est	1 400	1 150	2 550
Total	25 975	6 665	32 640

Source : Argus

PRODUCTIONS :

- Ethylbenzène : production, en 2014, dans l'Union européenne : 2,286 millions de t.

- Styrène : productions, en milliers de t. Monde, en 2012 : 26 400, Union européenne, en 2014 : 4 648.

Chine, en 2012	4 830	Japon, en 2014	2 457
Etats-Unis, en 2012	4 200	Taïwan, en 2014	1 974
Corée du Sud, en 2014	3 022	Pays Bas, en 2014	1 729

Source : Merchant Research & Consulting

En 2014, la production de l'Allemagne de 709 447 t.

En 2013, la Chine possède 21,4 % des capacités mondiales de production. En 2014, les capacités de production de l'Amérique du Nord sont de 5,925 millions de t/an, celles de l'Europe de 5,482 millions de t/an, celles de la Corée du Sud sont de 2,870 millions de t/an, celles du Japon de 2,667 millions de t/an, celles de Taïwan de 2,030 millions de t/an, celles de Singapour de 940 000 /an.

En 2014, les exportations de la Corée du Sud sont de 1,474 million de t, celles du Japon de 1,073 million de t.

En 2014, 40 % des importations chinoises sont assurées par la Corée du Sud.

Principaux producteurs de styrène : en 2016, en milliers de t/an de capacités de production. La capacité mondiale est, en 2013, de 32,640 millions de t/an.

<u>Shell</u>	2 720	<u>LyondellBasell</u>	1 430
<u>Ineos Styrolution</u>	2 180	<u>Trinseo</u>	1 275
<u>Total</u>	1 740	<u>Formosa Plastics Group</u>	1 220
<u>Petrochina</u> , en 2013	1 505	<u>Sabic</u> , en 2013	1 160

Source : Merchant Research & Consulting et rapports des sociétés

Shell, produit du styrène, à Scotford, dans l'Alberta, au Canada, avec 450 000 t/an, à Singapour avec 900 000 t/an, en joint venture 50/50 avec Sabic, dans Sadaf, à Al Jubail, en Arabie Saoudite avec 550 000 t/an en propre, en joint venture 50/50 avec BASF dans Ellba, à Moerdijk, aux Pays Bas avec 500 000 t/an en propre et en joint venture 50/50 avec CNOOC, à Huizhou, province de Guangdong, en Chine avec 320 000 t/an en propre.

Les unités de production de Ineos Styrolution sont situées aux Etats-Unis, au Texas, à Bayport (Pasadena) avec 779 000 t/an de styrène et 870 000 t/an d'éthylbenzène et Texas City avec 450 000 t/an de styrène, en Belgique, à Anvers avec 500 000 t/an de styrène et au Canada, dans l'Ontario, à Sarnia avec 455 000 t/an de styrène. Fin 2014, Ineos a acheté la part de 50 % de BASF dans leur société commune.

Total produit du styrène, en France, à Gonfreville (76), avec 680 000 t/an, en Corée du Sud à Daesan, en association 50/50 avec Hanwha 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 situées sur 3 sites dans des joints venture. Avec IPIC (Abu Dhabi) et BASF à Channelview, au Texas, Etats-Unis, avec 740 000 t/an en propre, avec Bayer 50/50 à Maasvlakte, près de Rotterdam, aux Pays-Bas avec 340 000 t/an en propre et avec 27 % d'une joint venture avec ZRCC (Sinopec) à Ningbo, en Chine avec 350 000 t/an en propre.

LyondellBasell présente la particularité de coproduire du styrène avec l'oxyde de propylène.

Trinseo (ex-Dow Chemical) produit du styrène en Europe, en Allemagne à Boehlen, avec 300 000 t/an et aux Pays Bas, à Terneuzen, avec 500 000 t/an et aux Etats-Unis au travers d'une joint-venture 50/50, Americas Styrenics LLC, avec Chevron Phillips Chemicals qui exploite une usine de St James, en Louisiane, d'une capacité totale de 950 000 t/an de styrène.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

Production : les capacités de Total, à Gonfreville (76) sont de 680 000 t/an de styrène.

Importations :

- Éthylbenzène : 21 124 t du Royaume Uni à 99 %.
- Styrène : 313 851 t des Pays Bas à 74 %, du Royaume Uni à 10 %.

Exportations :

- Ethylbenzène : 20 635 t vers l'Italie à 80 %, les Pays Bas à 13 %.
- Styène : 199 886 t vers les Pays Bas à 31 %, l'Espagne à 25 %, la Belgique à 19 %, l'Allemagne à 11 %.

UTILISATIONS :

Consommation de styrène : en 2013, dans le monde, elle a été de 31 millions de t. En 2014, la consommation chinoise a été de 10 millions de t, celle de Corée du Sud de 2,368 millions de t, celle de Taïwan de 1,795 million de t, celle du Japon de 1,384 t, celle d'Inde de 572 000 t totalement importées. En 2013, la consommation des Etats-Unis a été de 5,44 millions de t.

Secteurs d'utilisation de l'éthylbenzène : en 2014, 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 2014.

Polystyrène cristal et choc	37 %	Copolymères styrène-butadiène	5 %
Polystyrène expansé	22 %	Résines de polyesters insaturés	4,6 %
Résines ABS et SAN	17 %	Caoutchoucs SBR	3,6 %

Source : IHS

- La fabrication de polymères représente donc près de 90 % des débouchés du styrène.
- L'[ABS](#) (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 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](#) (Styrene-AcryloNitrile) est le copolymère du styrène et de l'acrylonitrile, polymérisé en émulsion.
- Le [SBR](#) est un caoutchouc Styène-Butadiène.