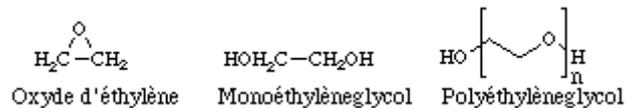


## OXYDE D'ETHYLENE, ETHYLENEGLYCOL 2015

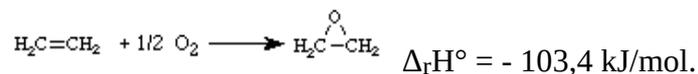
### PRÉSENTATION :

L'oxyde d'éthylène (époxyéthane ou oxirane) possède comme formule brute C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O. Il s'hydrolyse pour donner le monoéthylèneglycol (éthan-1,2-diol), ou MEG, de formule brute C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Par condensation, on obtient le diéthylèneglycol (DEG), le triéthylèneglycol (TEG) ou des polyoxyéthylènes (POE) polymères pouvant comporter plusieurs centaines d'unités monomériques que l'on rencontre aussi sous le nom de polyéthylèneglycol (PEG).

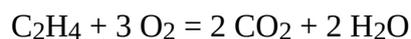


### FABRICATION INDUSTRIELLE :

**Oxyde d'éthylène :** l'[éthylène](#) est partiellement oxydé par le [dioxygène](#) à une température comprise entre 220 et 280°C et sous une pression de 1 à 3 MPa selon la réaction suivante :



Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5% et un catalyseur à base d'[argent](#) dispersé, avec une teneur de 7 à 20 %, sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire. La consommation d'argent pour cette utilisation a été, en 2015, de 317 t dont 209 t en Chine, avec un total de 5 048 t d'argent immobilisées dans les unités de production d'oxyde d'éthylène. La durée de vie du catalyseur est de 2 à 5 ans. Le principal sous-produit formé est le [dioxyde de carbone](#) provenant de la combustion complète de l'éthylène :



L'éthanal (CH<sub>3</sub>CHO) constitue également une impureté du mélange final.

Le réacteur est constitué par des faisceaux de milliers de tubes de 6 à 15 m de longueur et de 20 à 50 mm de diamètre, renfermant le catalyseur, et refroidis vigoureusement, la réaction étant exothermique. La phase gazeuse obtenue, renferme de 1 à 2 % d'oxyde d'éthylène et environ 5 % de dioxyde de carbone. L'oxyde d'éthylène est récupéré par dissolution dans l'eau et transformé directement en glycols ou distillé pour obtenir le produit pur. Le dioxyde de carbone est éliminé par dissolution dans une solution aqueuse de carbonate de potassium et la phase gazeuse ainsi purifiée est recyclée.

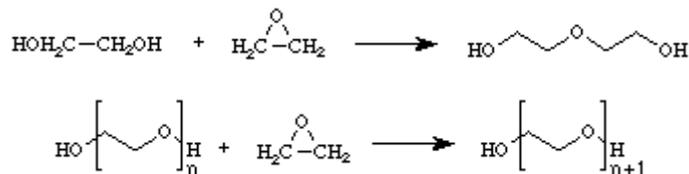
Les capacités de production peuvent atteindre, par unité de production, plus de 400 000 t/an.

La fabrication de l'oxyde d'éthylène, représente, en 2014, 15 % de la consommation mondiale d'éthylène dans le monde, 11 % en Europe de l'Ouest.

**Monoéthylèneglycol :** il s'obtient par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène en présence d'un grand excès d'[eau](#) afin d'éviter la formation des polyéthylèneglycols :



**Polyéthylèneglycols** : ils s'obtiennent par polyaddition sur l'oxyde d'éthylène :



## **PRODUCTIONS** :

Oxyde d'éthylène : en 2013, la production mondiale est de 23,6 millions de t, dans l'Union européenne, en 2015, de 2 152 259 t dont 984 278 t en Allemagne. En France, seul Ineos à Lavéra (13) produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. En 2012, 25 % des capacités mondiales de production sont situées dans les pays du Golfe, 25 % en Asie, hors Chine, 16 % en Chine, 12 % aux Etats-Unis. Fin 2015, les capacités de production chinoises sont de 5,844 million de t/an.

Monoéthylèneglycol : en 2015, les capacités de production mondiales sont de 35 millions de t/an, situées à 45 % en Asie, 26 % dans les pays du Golfe, 20 % en Amérique du Nord. En 2015, la production de l'Union européenne est de 1 216 380 t dont 291 607 t en Allemagne et 93 516 t en Espagne.

La production chinoise est de 2,19 millions de t et les importations, en 2015, de 7,5 millions de t.

Diéthylèneglycol : la production mondiale est estimée à 2 millions de t/an. En 2015, la production de l'Union européenne est de 78 307 t.

Triéthylèneglycol : la production mondiale est estimée à 200 000 t/an.

Polyéthylèneglycol : en 2015, la production de l'Union européenne est de 2 151 477 t, dont 928 626 t aux Pays Bas, 499 751 t en Allemagne, 281 602 t en Belgique, 186 597 t en Espagne.

**Principaux producteurs** : en 2015, en t/an de capacités de production.

Oxyde d'éthylène : avec des capacités mondiales de production, en 2013, de 25 millions de t/an.

- Dow Chemical (Etats-Unis) : 2,9 millions de t/an, aux Etats-Unis, à Seadrift, au Texas, Plaquemine et Saint Charles (Hahnville), en Louisiane et aux Pays Bas à Terneuzen avec 165 000 t/an. Par ailleurs, Dow est partenaire dans deux joint-ventures, Equate et The Kuwait Olefins Company (TKOC) à 42,5 % avec des sociétés koweïtiennes, qui produisent de l'oxyde d'éthylène destiné à la production d'éthylèneglycol.

- MEGlobal est une filiale de Equate, joint-venture entre Dow Chemicals à 42,5 %, Petrochemical Industry Company (PIC), du Koweït, à 42,5 %, Boubyan Petrochemical Company (BPC), à 9 % et Qurain Petrochemical Industries Company (QPIC), à 6 %. La production de 690 000 t/an est réalisée au Canada, dans l'Alberta, à Prentiss (Red Deer) et Fort Saskatchewan. Par ailleurs, Equate produit 850 000 t/an au Koweït à Shuaiba.

- Sabic (Arabie saoudite) : 2,5 millions de t/an, au travers de sociétés en propre et de plusieurs joint-ventures :

Saudi Kayan, détenu à 35 % par Sabic : 550 000 t/an, à Al Jubail, en Arabie Saoudite. Jubail United Petrochemical Company (JUPEC), à Al Jubail, en Arabie Saoudite, détenu à 75 % par Sabic : 1 000 000 t/an.

Saudi Arabia's Eastern Petrochemical (SHARQ), à Al Jubail, en Arabie Saoudite : 1,2 million de t/an, joint-venture 50/50 entre [Sabic](#) et des intérêts japonais menés par [Mitsubishi](#).

Yanpet, à Yanbu, en Arabie Saoudite : 640 000 t/an, en joint-venture 50/50 entre [Sabic](#) et [ExxonMobil Chemical](#).

Yansab, à Yanbu, en Arabie Saoudite, détenu à 51 % par Sabic.

Sinopec Sabic Tianjin Petrochemical Company (SSTPC), à Tianjin, en Chine, avec 360 000 t/an, joint-venture 50/50 entre Sabic et [Sinopec](#).

- [Shell Chemicals](#) (Pays Bas/Royaume Uni) : 1,5 million de t/an, aux Pays Bas, à Moerdijk (305 000 t/an), dans l'île de Jurong, à Singapour (710 000 t/an), aux Etats-Unis, à Geismar, en Louisiane (415 000 t/an), au Canada, à Scotford, dans l'Alberta et, en Chine, à Nanhai (60 000 t/an) par une joint venture 50/50 avec [CNOOC](#).

- [BASF](#) (Allemagne) : 1,26 million de t/an, en Belgique, à Anvers, avec 500 000 t/an, en Allemagne, à Ludwigshafen, avec 345 000 t/an, aux Etats-Unis, à Geismar, en Louisiane, avec 220 000 t/an et en Chine, à Nanjing, en joint-venture 50/50 avec le groupe chinois [Sinopec](#), avec 190 000 t/an en propre pour BASF.

- [Formosa Plastics Group](#) (Taïwan) : 1,2 million de t/an, avec la filiale [Nan Ya Plastics Corporation](#), à Taïwan et aux Etats-Unis, à Point Confort, au Texas.

Autres producteurs :

- [Lotte Chemical](#) (Corée du Sud) : 930 000 t/an en Corée du Sud, à Yeosu et Daesan.

- [Ineos](#) (Royaume Uni) : 920 000 t/an, en Belgique, à Anvers (420 000 t/an), Allemagne, à Köln (290 000 t/an) et en France, à Lavéra (250 000 t/an).

- [Reliance](#) (Inde) : 621 000 t/an, à Hazira, dans état du Gujarat, en Inde.

Ethylèneglycol (MEG, DEG et TEG) :

- [Sabic](#) (Arabie Saoudite) : 4,6 millions de t/an, dans les unités de production d'oxyde d'éthylène, voir ci-dessus. En particulier, [Saudi Kayan](#) : produit à Al Jubail, en Arabie Saoudite, 566 000 t/an de MEG, 41 000 t/an de DEG et 2 000 t/an de TEG.

- [ME Global](#) : 3,5 millions de t/an commercialisées qui proviennent de [ME Global](#) : 1,2 million de t/an au Canada, dans l'Alberta, à Prentiss (Red Deer) et Fort Saskatchewan, [Equate](#) et TKOC : 1,2 million de t/an au Koweït, à Shuaiba et [Dow](#) : 1,1 million de t/an aux Etats-Unis, à Seadrift, Texas et Saint Charles (Hahnville), en Louisiane. ME Global est une filiale de Equate, elle même joint-venture principalement entre Dow Chemical (42,5 %) et [Petrochemical Industry Company \(PIC\)](#) (42,5 %).

- [Sinopec](#) (Chine) est le troisième producteur mondial, avec, en 2013, une capacité de production de 2,4 millions de t/an et une production de 1,7 million de t, réalisées dans ses propres usines et dans des joint-ventures avec [Sabic](#) à Tianjin et [BASF](#) à Nanjing.

- [Shell Chemicals](#) (Pays Bas/Royaume Uni) : 2,0 millions de t/an, aux Pays Bas, à Moerdijk (155 000 t/an), dans l'île de Jurong, à Singapour (841 000 t/an de MEG, 11 000 t/an de DEG, 1 000 t/an de TEG), aux Etats-Unis, à Geismar, en Louisiane (375 000 t/an), au Canada, à Scotford, dans l'Alberta (450 000 t/an de MEG) et en Chine à Nanhai (350 000 t/an de MEG, 32 000 t/an de DEG, 2 200 t/an de TEG) par une joint venture, [CNOOC and Shell Petrochemicals Company](#), 50/50 avec [CNOOC](#).

- [Nan Ya Plastics Corporation](#) (Taiwan, filiale de [Formosa Plastics Group](#)) : 1,7 million de t/an, à Taïwan avec 1,32 million de t/an et aux Etats-Unis, à Point Confort, au Texas, avec 378 000 t/an.

Autres producteurs :

- [Lotte Chemical](#) (Corée du Sud) : 1 million de t/an, en Corée du Sud, à Yeosu et Daesan.
- [Reliance](#) (Inde) : 750 000 t/an de MEG, 65 000 t/an de DEG, 10 000 t/an de TEG, à Hazira, état du Gujarat, en Inde.
- [BASF](#) (Allemagne) : 747 000 t/an, en Belgique, à Anvers, en Allemagne, à Ludwigshafen, en Chine, à Nanjing.
- [Mitsubishi](#) (Japon) : 510 000 t/an, au Japon, à Kashima.
- [Ineos](#) (Royaume Uni) : 520 000 t/an, en Belgique, à Anvers avec 290 000 t/an, en France à Lavera avec 15 000 t/an, en Allemagne, à Köln avec 150 000 t/an.

[Polyéthylèneglycol](#) : [Dow](#), [BASF](#), [Clariant](#), [Huntsman](#), [Eastman](#).

**SITUATION FRANCAISE** : en 2015.

**Production** : une seule usine de production d'oxyde d'éthylène est exploitée par Ineos, à Lavéra (13), avec une capacité de production de 250 000 t/an d'oxyde d'éthylène, 53 000 t/an d'éthanolamines et 160 000 t/an de glycoéthers.

**Commerce extérieur** : du fait d'un seul producteur, les données sur les exportations sont confidentielles, sauf pour le polyéthylèneglycol.

- Oxyde d'éthylène : importations : 29 824 t à 34 % d'Allemagne, 27 % des Pays Bas, 25 % d'Espagne, 12 % de Belgique.
- Ethylèneglycol : importations : 77 935 t à 37 % de Belgique, 28 % d'Allemagne, 12 % d'Arabie Saoudite.
- Polyéthylèneglycol : importations : 26 945 t à 47 % de Belgique, 40 % d'Allemagne ; exportations : 11 747 t à 25 % vers le Nigéria, 12 % l'Italie, 7 % l'Algérie.
- Monoéthanolamine : importations : 15 140 t à 43 % d'Allemagne, 43 % de Belgique.
- Diéthanolamine : importations : 1 933 t à 41 % de Belgique, 28 % d'Allemagne, 19 % du Mexique.
- Triéthanolamine : importations : 11 082 t à 44 % d'Allemagne, 28 % de Belgique, 20 % d'Espagne.

**UTILISATIONS** :

**Oxyde d'éthylène** : débouchés en 2013, sur une consommation de 23,6 millions de t.

|               |      |
|---------------|------|
| MEG           | 71 % |
| Ethoxylates   | 9 %  |
| DEG, TEG, PEG | 7 %  |
| Ethanolamines | 5 %  |
| Polyols       | 2 %  |

**Monoéthylèneglycol** : principalement, à 86 %, en 2013, pour la fabrication de fibres, films et bouteilles de polyéthylènetéréphtalate (PET), 7,5 % comme antigel. Parmi les autres utilisations : synthèse du dioxane et du glyoxal.

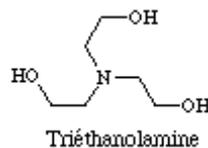
**Diéthylèneglycol** : la principale utilisation, en 2013, aux Etats-Unis, à 51 % et dans l'Union européenne, à 53 %, est la fabrication de résines polyester insaturées et de polyuréthane. Au Japon cette application compte pour 22 % des utilisations, la principale, à 35 %, étant comme adjuvant aux [ciments](#).

**Triéthylèneglycol** : la principale utilisation est dans la [déshydratation du gaz naturel](#).

**Polyéthylèneglycols** : ils sont utilisés comme solvants, lubrifiants ou plastifiants. Ils sont liquides à température ambiante lorsqu'ils contiennent moins de 500 unités monomériques et solides au delà (utilisation en cosmétique et pharmacie). Ils sont, en particulier, utilisés comme laxatifs.

**Ethoxylates** : ce sont des composés obtenus par addition de substrats lipophiles (alcools gras, alkyl phénol, acides gras, amines grasses) sur l'oxyde d'éthylène. Cette opération, appelée éthoxylation, très dangereuse en raison des propriétés inflammables de l'oxyde d'éthylène, est réalisée en pulvérisant le substrat dans l'oxyde d'éthylène gazeux. Les composés obtenus possèdent une partie hydrophile et sont de bons tensioactifs.

**Ethanolamines** : elles sont obtenues par addition d'une, deux ou trois molécules d'oxyde d'éthylène sur une molécule d'[ammoniac](#).



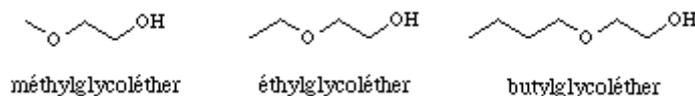
Productions dans l'Union européenne, en 2015 :

- Monoéthanolamine : 242 972 t.
- Diéthanolamine : 38 453 t.
- Triéthanolamine : 74 227 t.

Producteurs : [Dow](#), [AkzoNobel](#) (en Suède, à Stenungsund, en Allemagne, à Leverkusen, en Chine, à Ningbo), [BASF](#) (400 000 t/an), [Huntsman](#), [Ineos](#) (à Plaquemine, en Louisiane, aux Etats-Unis et Lavéra (13), en France)

Les éthanolamines sont utilisées pour leurs propriétés basiques lors du [raffinage du pétrole](#). Leur caractère tensioactif est utilisé dans l'industrie des cosmétiques, des produits d'entretien, des lubrifiants, des [ciments](#)... En 2011, 30 % de la production est utilisée comme tensioactif, 15 % dans les herbicides.

**Ethers de glycol** : ils sont obtenus par addition d'alcool sur l'oxyde d'éthylène. Les plus courants sont obtenus à partir du [méthanol](#), de l'éthanol et du butanol :



Le dernier étant non toxique est le plus utilisé. [Ils sont employés comme solvant, en particulier dans les encres et les peintures.](#)

**Autres utilisations** : on utilise l'oxyde d'éthylène dans des copolymères avec l'[oxyde de propylène](#). Il est également utilisé directement pour protéger les céréales, lors de leur stockage, comme inhibiteur de fermentation ainsi que, dilué dans un gaz neutre, comme agent de stérilisation d'appareillages, en particulier médicaux.

### **TOXICITÉ** :

L'oxyde d'éthylène est un gaz ( $T_{eb} = 10,5^{\circ}\text{C}$ ) neurotoxique et irritant : sa concentration limite admissible dans l'air est de 1 ppm pour une exposition de 8 heures, 5 jours par semaine. Il est de plus hautement inflammable (point éclair de  $- 17,8^{\circ}\text{C}$ ) et son mélange, à partir de 3 % en volume, dans l'air est explosif.

Il est présent dans le gaz naturel, la fumée de cigarettes et les gaz d'échappement des moteurs diesel.