

LES MONOMERES ACRYLIQUES	1
L'Acrylonitrile	1
L'acrylonitrile en France avant 1950	1
Pechiney	1
Ugine (S.E.C.E.M.A.E.U.)	2
L'acrylonitrile en France après 1950.....	3
Accord Pechiney-Ugine	3
Accord Ugine/Houillères du Bassin de Lorraine.....	4
Accord avec Distillers	5
Divorce et fin	5
La politique acide cyanhydrique d'Ugine : vers les esters acryliques	6
Les esters acryliques	7
Synthèse à partir de l'acrylonitrile.....	7
Synthèse de l'acide acrylique et des esters acryliques à partir du propylène	8
Synthèse des esters à partir de l'acide acrylique.....	8
Les débouchés des acrylates et méthacrylates.....	9
L'Acide Polyacrylique	9
Sources générales:	10

LES MONOMERES ACRYLIQUES

L'Acrylonitrile

L'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH-CN}$, cyanure de vinyle) a été préparé pour la première fois par Moureu, en 1893, par déshydratation de l'acrylamide ou de l'éthylène cyanhydrine sur anhydride phosphorique. C'est une substance toxique, soluble dans l'eau jusqu'au taux de 7% environ; sa température d'ébullition est de 78°C. C'est aussi un monomère très réactif qui se convertit aisément en polymère en présence de générateur de radicaux libres. Le polymère est semi-cristallin; son point de fusion (>300°C) est supérieur à son point de décomposition; sa structure est caractérisée par l'importance des forces d'interactions chaînes-chaînes où la polarité élevée du groupe CN joue un rôle déterminant qui explique sa faible solubilité dans la plupart des solvants organiques sauf dans les solvants polaires. L'acrylonitrile se copolymérise aisément avec de nombreux autres monomères vinyliques et acryliques

La première mention d'utilisation industrielle de l'acrylonitrile en chimie macromoléculaire apparaît au cours des années 1930, en Allemagne, en copolymérisation avec le butadiène, pour la fabrication de caoutchouc synthétique (Buna N) auquel il apporte, comparativement aux copolymères de butadiène et de styrène (Buna S), une meilleure tenue aux solvants. Les travaux de Reppe, une synthèse directe, économique, à partir d'acétylène et d'acide cyanhydrique, permettaient d'envisager un développement industriel important.

L'acrylonitrile en France avant 1950

Avant 1940, à la différence de l'industrie allemande, l'industrie française ne s'intéresse pas à la fabrication de caoutchouc synthétique, en général. Elle dispose, dans son empire colonial, de plantations d'hévéa qui, pense-t-on, apportent à son industrie caoutchoutière une certaine indépendance. Cependant, la guerre impose une autre approche et une remise en cause de cette doctrine. La question d'une fabrication industrielle sur le territoire national est posée à un groupe d'industriels français par l'industrie et le gouvernement allemand. Mais aucune réponse concrète n'y est apportée.¹

Pechiney

Pechiney, avant la guerre, avait étudié la chloration du caoutchouc et commercialisé le caoutchouc chloré. Cette expérience aidant, la Société a continué à s'intéresser aux produits

caoutchoutiques, surtout pendant cette période de guerre, et en particulier aux Perbunan allemands, copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, et donc à l'acrylonitrile lui-même¹. En 1942, on remarque les études sur la préparation de l'acrylonitrile (appelé Solvant B pour conserver une certaine confidentialité) au laboratoire de Salindres, par pyrolyse du nitrile hydracrylique (obtenu par réaction du cyanure de sodium sur la monochlorhydrine du glycol). Un peu plus tard, un brevet est déposé concernant la production d'acide cyanhydrique par déshydratation de la formamide sur catalyseur métallique (BF 917.300 -10 juillet 1945). Un autre brevet (BF 982.131) est déposé le 12 janvier 1949, sur la fabrication du nitrile acrylique par passage simultané d'acétylène et d'acide cyanhydrique dans une solution d'un catalyseur (halogénure cuivreux et alcalin) suivi d'une purification par lavage en colonne, à contre-courant, pour éliminer les impuretés indésirables (vinyl et divinylacétylène). Le sujet conserve donc une certaine permanence, du moins au niveau de la recherche et semble devoir aboutir. En novembre 1948, on peut lire que "*côté acrylonitrile, nous sommes bien décidés à construire un atelier à Saint-Auban car l'éventualité d'une production de caoutchouc nitrile est toujours présente au niveau national*"ⁱⁱ.

Ugine (S.E.C.E.M.A.E.U.)²

La société Ugine est déterminée à édifier une chimie industrielle fondée sur l'acétylène qu'elle produit à la Chambre. A partir de l'acétylène et d'acide chlorhydrique on peut fabriquer facilement le chlorure de vinyle, mais l'industrie française est déjà bien encombrée par plusieurs producteurs dont le nombre augmente de jour en jour. La fixation d'acide cyanhydrique conduit à l'acrylonitrile. Ce dernier n'a peut être pas le même potentiel de développement que le chlorure de vinyle: le polymère est infusible et ne peut être mis en œuvre comme les thermoplastiques connus. Mais Du Pont de Nemours est en train de développer une fibre, que l'on dit très prometteuse, basée sur un polymère d'acrylonitrile. Rhône-Poulenc/Rhodiaceta envisagent de leur côté de se lancer dans la production de cette nouvelle fibre sans disposer d'une source de monomère personnelle, ni envisager de s'en créer une.

Théoriquement, Ugine dispose des sources des deux matières premières de bases nécessaires à la synthèse de l'acrylonitrile: l'acide cyanhydrique et l'acétylène. Mais les procédés en place sont techniquement dépassés et doivent donc être reconsidérés à la lumière des développements techniques récents.

La synthèse de l'acide cyanhydrique

Il est obtenu à partir de cyanure de sodium par action de l'acide sulfurique. Le cyanure de sodium est fabriqué à l'usine de Villers-Saint-Sépulcre par le procédé Kastner, puis Du Pont de Nemours, par réaction de sodium métal (fabriqué par Ugine également dans son usine de Pomblière, en Savoie), d'ammoniac et de charbon de bois. Plus tard, le procédé Du Pont avec brûleurs immergés, a été adopté. A l'origine, le cyanure était commercialisé pour les industries extractrices d'or. Il est aussi à la base de quelques autres fabrications d'importance modeste (sulfocyanure de potassium par exemple, cyanures métalliques).

Le procédé de fabrication de l'acide cyanhydrique à partir de cyanure est simple mais il n'est pas adapté à une production importante et économique. Il fallait trouver un autre procédé évitant de passer par le cyanure. Pendant la guerre, dans l'usine de la société filiale, la S.I.D.A. (Société Industrielle des Dérivés de l'Acétylène), à La Chambre, en Savoie, aurait séjourné un certain Andrussov, inventeur d'un procédé original par combustion du méthane en présence d'ammoniac. Ce procédé est étudié à partir de mi-1951 par les chercheurs d'Ugine. L'expérimentation est poursuivie dans un atelier de la poudrerie de Toulouse loué à la S.I.D.A. On fait réagir le méthane et l'ammoniac en présence d'air sur une toile de platine rhodié, à 1000°Cⁱⁱⁱ.

¹ Historique Péchiney. Paragraphe Elastomères

² La raison sociale complète, Société d'ElectroChimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, est communément remplacée par l'Electrochimie ou plus simplement Ugine (voir historique de la société)



L'acide cyanhydrique est séparé des gaz par absorption dans l'eau.

La production expérimentale ne dépasse pas 1 tonne/jour. Cet acide cyanhydrique sera utilisé pour produire de l'acétone cyanhydrine qui servira à approvisionner l'usine de Bernouville de la Société Alstom, pour sa fabrication de méthacrylate de méthyle.

L'intérêt du procédé Andrussow est confirmé.

La synthèse de l'acrylonitrile.

La SECEMAEU étudie la synthèse de l'acrylonitrile à partir de 1945, toujours à La Chambre, études poursuivies, avec de sérieuses difficultés, au Centre de Recherches de Lyon (C.R.L.), selon le procédé Bayer (Professeur Kurtz) par réaction de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique. La réaction d'addition a lieu à basse température, de l'ordre de 80°C, en présence de sels cuivreux.

Pour un développement industriel, l'acide cyanhydrique serait produit par le procédé Andrussow qui donne satisfaction, mais la production d'acétylène à partir de carbure de calcium, donc par voie électrochimique, est remise en cause: ce n'est pas la voie la plus économique. Il vaudrait mieux effectuer la synthèse de l'acétylène à partir du méthane, abondant dans le gisement de gaz découvert à Saint Marcet, donc recourir à la voie pétrochimique ou, à défaut, carbochimique.

Les deux procédés envisagés (acide cyanhydrique et acétylène) sont donc fondés sur la même base chimique, le méthane.

L'acrylonitrile en France après 1950

Accord Pechiney-Ugine

Pour des raisons non explicitées (disponibilité en acide cyanhydrique ? financement ?), l'atelier de Saint-Auban ne voit pas le jour. Par contre, Pechiney (P.Jouven) propose à la Société des Produits de l'Azote³ (J.Gall), filiale d'Ugine, de s'associer pour fabriquer l'acrylonitrile sur le site de Lannemezan (Société des Produits de l'Azote); un projet d'accord est signé le 31 octobre 1950^{iv}. Car l'intérêt de l'acrylonitrile s'est singulièrement accru depuis que Du Pont de Nemours a décidé de construire une usine de production de fibres de polyacrylonitrile (marque Orlon) pour laquelle la société américaine entrevoit un grand avenir.

"Les deux sociétés ont décidé de s'associer pour poursuivre des études permettant d'arriver à la fabrication de l'acrylonitrile et de la diméthylformamide (ndlr solvant de filage du poly acrylonitrile) et pour réaliser ensuite la fabrication de ces produits au stade industriel, en principe dans le cadre des usines de la S.P.A."^v

Pour le Président d'Ugine l'état des lieux est le suivant : «des études longues ont été faites au laboratoire, des échantillons de plusieurs kilos de monomère ont été livrés à Rhône-Poulenc. Le produit n'est pas tout à fait équivalent au produit allemand (acheté par Rhône-Poulenc à BASF), mais il est convenable^{vi}. Le projet initial est toutefois handicapé par la disponibilité en méthane: "les réserves de méthane prévues par la Régie (15 ans) et le prix élevé de livraisons de méthane ne sont pas très encourageants pour créer à Lannemezan une affaire industrielle de grande importance. Il conviendrait de décider après les études éventuellement faites en commun, où l'usine définitive devrait être implantée»^{vii}.

³ La S.P.A. est contrôlée par Ugine (33%). Elle est installée à Lannemezan. Fabrications: ammoniac, acide nitrique, nitrate d'ammonium, méthanol, formol, colles phénoliques, hydrazine.

Les discussions entre les deux sociétés apparaissent plutôt tortueuses, voire confuses, à la lumière des quelques documents d'archives disponibles⁴. Selon la proposition définitive d'Ugine, communiquée le 17 mars 1951, l'acide cyanhydrique serait fait par Electrochimie seule et l'acrylonitrile par une association paritaire Ugine/Pechiney, "*ce qui (pour les gens de Pechiney) clôt la possibilité d'une entente, sur la fabrication du nitrile, avec Pechiney*".^{viii}

L'affaire acrylonitrile, entre Pechiney et Ugine, ne se fera pas

Accord Ugine/Houillères du Bassin de Lorraine

Une cause de cet échec est peut-être l'intervention de l'Etat et de la volonté gouvernementale de faire participer les sociétés charbonnières, dont il est propriétaire, à de nouvelles activités susceptibles de compenser, à terme, la décroissance inéluctable des mines de Lorraine, avec la contribution et la caution de l'industrie privée. L'association d'Ugine avec les Houillères du Bassin de Lorraine apporterait à Ugine une source de méthane provenant des gaz de cokeries et aux Houillères une technologie et les moyens de recherches qu'elles n'ont pas.

Au début de l'année 1950, Ugine était déjà probablement en discussion avec les Houillères du Bassin de Lorraine (H.B.L.). Elles aboutiront à la création d'une "Association Ugilor", pour étudier la production d'acétylène à partir de méthane, ainsi que d'acide cyanhydrique et de nitrile acrylique^{ix}. On apprend, en effet, en décembre 1951 que "*sur intervention du Président des Houillères de Lorraine, M.Dreyfus, Electrochimie (a) passé un contrat de 10 ans résiliable toutefois au bout de 5 ans si les participants ne sont pas contents l'un de l'autre. Ce contrat porte sur:*

- la transformation du méthane en acétylène,
- la fabrication de l'acide cyanhydrique,
- la fabrication de l'acrylonitrile"

Pour Jouven, directeur à Pechiney qui a mené l'affaire, cette "*nouvelle est désagréable car je crois être responsable en grande partie de l'intérêt que porte Ugine au nitrile acrylique*"^x.

L'affaire prend corps et se consolide: en décembre 1954 est constituée la Société Ugilor, filiale des H.B.L. (50%), de la Société d'Electrochimie (33,3%) et de la Société des Produits de l'Azote (16,6%). L'usine sera installée sur un site exploité par les Houillères du Bassin de Lorraine, à Saint Avold. Ugine est maître d'œuvre; l'exploitation sera assurée par Ugine avec du personnel d'Ugine.

Toutes les recherches sont effectuées dans les laboratoires d'Ugine (Centre de Recherche de Lyon.). La mise au point est difficile, notamment pour ce qui concerne la purification de l'acrylonitrile. En définitive, pour limiter les risques et les pertes de temps, le procédé de synthèse de l'acrylonitrile est acheté à la société Bayer.

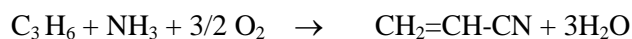
La production d'acide cyanhydrique démarre en février 1957, celle de l'acrylonitrile en avril, pour une première tranche de 3.000 tonnes/an devant être portée, à terme à 10.000 tonnes/an.^{xi}

⁴ Quelle importance réelle les deux sociétés attribuent à ce projet acrylonitrile ? On peut s'interroger à la lecture du courrier de Jouven citant le Président Perrin, en mars 1952: "*Tout en souhaitant que cette affaire soit faite en commun à titre de preuve de bonne collaboration de nos deux sociétés, il (Perrin) estime que ni Pechiney, ni l'Electrochimie n'entendait retirer de (cette affaire) leurs moyens d'existence*".

⁵ Pechiney n'a pas encore perdu tout espoir d'entrer dans le domaine des acryliques. On peut lire dans un courrier de Jouven (Directeur de la Division 3 de Pechiney) à P.Jean (qui sera son remplaçant) daté de fin 1954 "*Je suis bien d'accord avec toi sur l'intérêt que présenterait la fabrication d'acryliques et je crois qu'il faudra que nous sautions le pas*". La question est évoquée encore, un peu plus tard, vers 1955, lors de la création du pôle chimique de Lacq et de la S.N.P.A.

Accord avec Distillers

Le procédé acétylène ex-méthane de Bayer ne donne pas entière satisfaction et reste économiquement discutable. Par ailleurs, le développement de la pétrochimie donne accès à des sources d'hydrocarbures (éthylène, propylène) économiques et abondantes. La société américaine Sohio (Standard Oil of Ohio) montre l'exemple en industrialisant une fabrication d'acrylonitrile directement à partir de propylène. Le procédé en lit fluidisé est révolutionnaire et s'impose comme le procédé le plus économique et le plus performant au monde:



La réaction principale est accompagnée de quelques réactions secondaires dont la formation d'acide cyanhydrique :



Le catalyseur est le type molybdate de bismuth.

Cette réussite, et la quasi-impossibilité d'acheter le procédé américain pour des raisons économiques, incitent Ugine à rechercher une voie semblable, mais libre d'exploitation. Ugine est en relation d'affaire avec la société anglaise Distillers⁶. Cette société ayant étudié, sans le développer, un procédé de fabrication de l'acrylonitrile ex-propylène, en deux étapes, avec passage intermédiaire par l'acroléine, une collaboration est établie entre les deux sociétés pour industrialiser ce procédé exploitant un catalyseur nouveau, fruit des recherches de la société anglaise. Le procédé est en deux étapes: oxydation du propylène en acroléine (catalyseur : sélénium-oxyde de cuivre), puis réaction de l'acroléine sur l'ammoniac en présence d'air. Vers 1960, une association est fondée entre les deux sociétés. Distillers apporte le procédé, Ugine, l'atelier pilote. Les recherches sont très fructueuses et conduisent à une amélioration du procédé initial, se rapprochant du procédé Sohio: les conditions sont trouvées pour que la synthèse puisse être effectuée maintenant en une seule étape (catalyseur antimoine-oxyde d'étain-oxyde de fer). On opère en lit fixe (et non en lit fluide comme Sohio). L'acide cyanhydrique est également, ici aussi, un sous-produit utilisable pour la production d'acétone cyanhydrine (donc de méthacrylate de méthyle). L'étude pilote est réalisée à Pierre-Bénite et l'unité industrielle d'ammoxydation du propylène est implantée à Saint-Avoid (1965)^{xiii}.

Dans un premier temps, l'unité de Saint-Avoid est alimentée en propylène par camions citernes venant de Hollande. Dans un second temps, c'est le complexe de Carling qui en assure l'approvisionnement. L'affaire est une réussite. Une unité de 25.000 tonnes d'acrylonitrile est construite à Saint-Avoid selon le procédé Distillers-Ugine. Elle démarre en 1965.

Une seconde unité est installée à Yvours (Rhône) en 1968. Le propylène provient des vapocraqueurs de la raffinerie voisine de Feyzin.

Divorce et fin

L'activité acrylonitrile va subir les contrecoups de la réorganisation de la chimie française, de la compétition internationale et de l'évolution technique.

En 1974, Ugilor devient CDF-Chimie à 100%. CDF-Chimie, créée en 1966 pour rassembler les activités chimiques des différentes sociétés houillères, prend en charge l'intégralité des installations d'acrylonitrile, esters acryliques et méthacrylate de méthyle de Saint Avoid ainsi que la société Altulor.

Ugine (devenue Ugine-Kuhlmann en 1966, puis Pechiney-Ugine-Kuhlmann, en 1970) reprend, seule, le site d'Yvours (45.000 tonnes d'acrylonitrile)

⁶ Il existe d'autres liens industriels entre les deux sociétés : acquisition d'un procédé phénol-acétone mis au point par Distillers exploité à Pont de Claix (Isère) avec la société Progil; fondation de la société Distugil (50/50 Distillers/Ugine), pour l'exploitation d'un procédé de fabrication de chloroprène et de l'élastomère correspondant, usine à Champagny (Isère).

Les actifs étant ainsi répartis, chaque société reprend à son compte le fonctionnement des usines (Yvours pour Ugine-PCUK, Saint Avold pour CDF-Chimie) et l'activité commerciale correspondante.

Trois ans plus tard, le 1^{er} janvier 1977, le nom Ugilor disparaît totalement. C'est maintenant Norsolor toujours filiale intégrale de CDF-Chimie qui gère alors une capacité de production de 90.000 tonnes d'acrylonitrile et 85.000 tonnes d'esters acryliques et méthacryliques^{xiii}.

L'importance au niveau mondial des emplois de l'acrylonitrile, en particulier dans le domaine des polymères (textile, matières plastiques, élastomères) mais également dans celui des intermédiaires chimiques (synthèse de l'adiponitrile), entraîne un investissement exagéré des sociétés chimiques dans la production de monomère avec, comme conséquences, une surcapacité générale, une offre pléthorique et une chute des prix. Par ailleurs, en France, la production de fibres acryliques se développe insuffisamment. Elle souffre et résiste mal à la concurrence. En 1985, le groupe Rhône-Poulenc Textile, confronté à la crise générale du textile, cesse sa production de fibres Crylor (Colmar)⁷ dont la production était passée de 32.000 tonnes environ en 1973 à 20.000 tonnes environ en 1983. Dès 1978, PCUK arrête sa production à d'Yvours⁸.

La situation de l'atelier acrylonitrile de Norsolor est différente dans la mesure où la production est absorbée sur le site pour la synthèse des esters acryliques. Mais elle ne résistera pas à la remise en cause de l'acrylonitrile comme source de matière première pour la synthèse des acrylates. L'atelier d'acrylonitrile est fermé quelques années plus tard après le démarrage de la production d'acide acrylique à partir de propylène (1988-1989).

A partir de cette époque, la France n'est plus productrice d'acrylonitrile. La société PCUK reste cependant consommatrice d'acrylonitrile qu'elle doit se procurer sur le marché international pour ses fabrications de résines ABS et caoutchouc nitrile produits à Villers-Saint-Sépulcre depuis 1960.

La politique acide cyanhydrique d'Ugine : vers les esters acryliques

Revenons en 1957. Avec son unité d'acide cyanhydrique de Saint-Avold, Ugilor dispose d'une position particulière et originale au niveau national, avec une installation exploitant un procédé moderne. Mais Ugine veut en tirer le maximum de profit et s'efforce de définir une politique de développement plus large pour valoriser au maximum cette unité d'acide cyanhydrique. Le site de Saint-Avold dispose de deux productions importantes, acide cyanhydrique et l'acrylonitrile. Comment peut-on les développer ?

Ugine est la seule société française productrice d'acétone cyanhydrine, intermédiaire incontournable de la fabrication du méthacrylate de méthyle et l'unique fournisseur d'Alsthom. Elle va essayer de s'intégrer vers l'amont et de pénétrer dans la chimie du méthacrylate de méthyle.

Les débouchés de l'acrylonitrile, en tant que monomère, sont entre les mains des sociétés textiles (Rhodiaceta pour l'instant, peut-être les Filés de Calais/Courtauld par la suite). Il y a, aussi, les copolymères, avec le styrène notamment, mais les débouchés, pour l'instant, sont modestes. On ne parle probablement pas encore de résines ABS. Mais, par contre, on pense déjà que l'acrylonitrile pourrait être à la base d'une industrie des monomères acryliques et que l'expérience acquise dans l'étude de la synthèse du méthacrylate de méthyle pourrait être mise à profit pour développer cette chimie.

En 1957 les débouchés de l'acide acrylique et de ses dérivés, en France, sont modestes. Il s'en consomme de l'ordre de 300 tonnes/an. Ce sont des monomères de spécialités surtout utilisés comme

⁷ Voir chapitre Fibres acryliques

⁸ Parallèlement, P.C.U.K cède à C.D.F.-Chimie ses fonds de commerce acrylonitrile et également résines alkydes en échange du fond de commerce phtalate des Charbonnages et de l'absorption de Courrières-Kuhlmann (installations oxo)

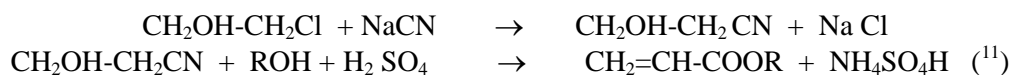
comonomères plastifiants ou fonctionnels d'appoint, notamment dans la fabrication de dispersions destinées aux industries du cuir, des peintures, du papier (couchage), des textiles, dans la production de vernis. Il s'agit d'applications récentes. La France n'est pas productrice de ces monomères. Elle doit se les procurer à l'étranger où le marché est plus développé, en Allemagne notamment (BASF, Degussa).

Ugilor décide donc de s'engager dans une politique acrylique grâce à sa plate-forme acide cyanhydrique de Saint Avold: acrylonitrile, acide et esters méthacryliques, acide et esters acryliques. On a vu dans les chapitres précédents le déroulement historique des deux branches acrylonitrile et méthacrylate de méthyle. Les esters acryliques viennent les compléter.

Les esters acryliques⁹

Synthèse à partir de l'acrylonitrile

Le procédé utilisé à l'origine par Röhm en Allemagne en 1927, et par Röhm et Haas à partir de 1931 aux Etats-Unis, exploité industriellement pendant la guerre, part de l'éthylène cyanhydrine. Celle-ci est traitée à 160°C par un mélange de méthanol et d'acide sulfurique concentré. L'acrylate de méthyle est séparé du milieu réactionnel par distillation¹⁰.

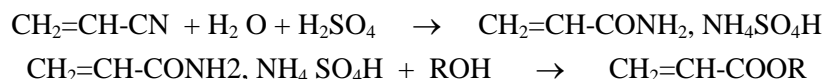


Par la suite ce procédé a été abandonné et remplacé par celui de Reppe, à partir d'acétylène :



Les esters homologues sont obtenus par une réaction de transestérification.

A Ugilor, puis Norsolor, les acrylates de méthyle et d'éthyle sont fabriqués à partir d'acrylonitrile. Les esters supérieurs sont obtenus par transestérification. La synthèse d'acide acrylique, à partir d'acrylonitrile n'a jamais donné lieu, semble-t-il, à une exploitation industrielle aux Etats-Unis et en Allemagne. Elle est seulement mentionnée dans un document très succinct des BIOS qui se trouve entre les mains des chercheurs d'Ugine. Pourtant la similitude avec la séquence des réactions allant de l'acétone cyanhydrine au méthacrylate de méthyle laisse espérer, une voie exploitable.



L'expérience acquise au cours de la mise au point du procédé continu de synthèse du méthacrylate de méthyle, et surtout de son estérifieur, permet aux chercheurs d'Ugine de réussir la transposition malgré les problèmes de polymérisation intempestive, de corrosion, de bouchage, qui imposent de fréquentes interventions.

Le procédé, monté à Saint-Avold, avec une capacité initiale de 1.500 tonnes/an, commence à entrer en production à partir de C₂H₂. Il sera acheté par la société japonaise Mitsubishi et installé au Japon, à Yokkaichi. Cependant, ce procédé est lourd. Son coût est élevé en raison du prix des matières premières, des pertes en acide sulfurique et de la formation incontournable de sulfate d'ammonium.

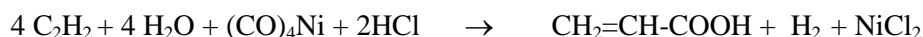
⁹ Pour le méthacrylate de méthyle voir le chapitre polyméthacrylate de méthyle.

¹⁰ Modern plastics 23(2)152 A (1945); Monomers, Blout E.R., Hohenstein W.P., Mark H. 1949

¹¹ Au congrès des chimistes allemands du 12 décembre 1938, sont mentionnées deux voies d'accès:
1) acétylène → acétaldéhyde → acétaldéhyde cyanhydrine → acrylonitrile → ester acrylique
2) éthylène → oxyde d'éthylène → éthylène cyanhydrine → acrylonitrile → ester acrylique

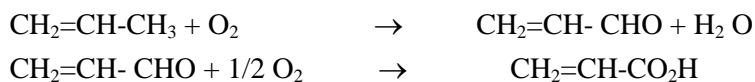
Synthèse de l'acide acrylique et des esters acryliques à partir du propylène

La chimie des esters acryliques aurait pu être construite à partir de l'acide acrylique, aisément estérifiable, si ce dernier avait été d'un accès facile, ce qui n'était pas le cas dans les années 1960 où l'acide ne pouvait être obtenu que par hydrolyse totale de l'acrylonitrile et des esters ou par la synthèse de Reppe pratiquée à la BASF:



Il se trouve que, vers 1970, les chercheurs du site de Pierre Bénite (devenu PCUK) étudient l'amélioration du procédé de synthèse de l'acroléine. Cette dernière est alors utilisée pour la préparation de la méthionine, un acide aminé naturellement peu répandu mais particulièrement important pour l'alimentation des volailles. Le client unique est la société l'Alimentation Equilibrée de Commentry qui fabrique la méthionine. PCUK est donc fournisseur d'acroléine, un marché étroit, avec un seul client, mais dont le développement est spectaculaire. La base chimique de départ est le propylène. La demande commerciale devenant extrêmement importante, il est nécessaire d'améliorer significativement le procédé et de rechercher à un système catalytique plus performant.

Au Japon, plusieurs sociétés chimiques travaillent sur la synthèse directe de l'acroléine à partir de propylène. La connaissance du milieu industriel japonais permet de traiter avec l'une d'elles dont le procédé est particulièrement intéressant: la société Nippon Shokubai Kagaku Kogyo. Dans la pratique, l'oxydation du propylène en acroléine est toujours accompagnée de la formation d'acide acrylique. Celle-ci peut être favorisée et complétée par une deuxième étape de réaction. En d'autres termes, le procédé de fabrication de l'acroléine qui intéresse PCUK (Ugine) est aussi la première étape d'un procédé de fabrication de l'acide acrylique qui ne concerne plus PCUK, mais CDF-Chimie et sa filiale acrylique (Ugilor, Norsolor).



Le fondement du procédé est l'emploi comme catalyseur d'un mélange d'oxydes métalliques (Co, Fe, Ni, Mo) vers 300/400°C. Les réactions ont lieu dans deux réacteurs multitubulaires, à lit fixe, successifs^{xiv}. La réaction qui conduit à l'acide est analogue à la réaction d'ammoxydation du propylène conduisant à l'acrylonitrile. Cette réaction directe fait l'économie de l'hydrolyse.

La production d'acroléine débute à Pierre Bénite en 1972^{xv}. Les accords entre Nippon Shokubai et Ugilor sur l'acide acrylique sont signés à la fin de 1974. La fabrication est installée par Norsolor et démarre en 1980 à Saint-Avold, PCUK s'étant retirée de la chimie des acryliques. Le procédé japonais supplante totalement le procédé ex-acrylonitrile, fragilisant l'atelier acrylonitrile à Saint-Avold.

En 1992, l'atelier de Saint-Avold produira 220.000 t d'acide et d'esters acryliques.

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo et Atofina (succédant à Norsolor, précédant Arkema) ont monté une société commune, aux Etats Unis, à Bayport, l'American Acryl.

Synthèse des esters à partir de l'acide acrylique

Les esters sont obtenus par estérification directe de l'acide, en continu pour les acrylates d'éthyle et de méthyle, en discontinu, pour les acrylates supérieurs courants, comme les acrylates de butyle et de 2-ethyl hexyle^{xvi}.

Les débouchés des acrylates et méthacrylates

L'acrylate de méthyle se transforme très facilement en un polymère incolore, transparent, élastique, sous l'action de la chaleur ou de dérivés peroxydiques. Les acrylates homologues polymérisent également aisément. Les propriétés des polymères sont fonction de la nature du radical alcoxy. La souplesse augmente avec l'allongement de la chaîne lorsque celle-ci est linéaire. Les esters des alcools ramifiés, du cyclohexanol, de l'éthylène glycol, etc... sont synthétisables et connus. Les esters acryliques supérieurs sont obtenus généralement par réaction de transestérification à partir de l'acrylate de méthyle ou éthyle.

L'intérêt possible des esters acryliques repose sur plusieurs arguments:

- Tous ces produits (acryliques et méthacryliques) copolymérisent aisément entre eux (les rapports des constantes de vitesse de copolymérisation sont identiques dans la série homologue) et également avec les monomères vinyliques (acétate de vinyle, styrène, chlorure de vinyle et chlorure de vinylidène).

- La synthèse des acrylates et méthacrylates n'est pas limitée à celles des esters d'alkyls légers: il est possible d'introduire des groupes fonctionnels saturés lourds, mais aussi des groupes insaturés, des systèmes fonctionnels, des fonctions acides, amines, amides, époxy, des groupes ammonium quaternaires, des groupes chlorés et fluorés et, d'une façon générale, des fonctions réactives qui pourront être mises à profit pour construire, à façon, des macromolécules fonctionnalisées.

Cette capacité ouvre à la famille des polymères et copolymères acryliques une myriade d'applications. L'importance de ces monomères tient davantage parfois à la fonction chimique qu'ils apportent qu'au tonnage qu'ils représentent. On trouve les polymères acryliques dans les apprêts, les floculants, les dispersants, les dopes de viscosité. Ce sont des agents interfaciaux: ils peuvent amener la compatibilité entre deux milieux ou, au contraire, leur rigoureuse incompatibilité. Ils sont présents dans les industries des peintures, du textile, du papier, des adhésifs, des huiles, de l'extraction pétrolière, de la détergence, du traitement des eaux etc...

Norsolor ne commercialise pas de polymère, à une exception près, celle de l'acide polyacrylique. Les monomères sont vendus à d'autres sociétés qui les mettent en œuvre pour leurs propres fabrications, généralement en copolymérisation avec des monomères vinyliques. Ces applications sont, par exemple:

- la synthèse de dispersions aqueuses de polymères (usines de Ribécourt (Pechiney à l'origine), de Villers-Saint-Paul (Kuhlmann à l'origine), de Polysynthèse, Protex, etc...)

- les additifs de viscosité pour huiles moteur (dopes): copolymères obtenus à partir de plusieurs esters méthacryliques (méthyle, butyle, octyle, lauryle) synthétisés par les fabricants d'huile eux-mêmes ou par certaines sociétés chimiques (à titre d'exemple Rhône-Poulenc, usine de Persan-Beaumont).

- les matières plastiques: copolymères avec le chlorure de vinyle pour calandrage, copolymères type méthacrylate de méthyle-styrène-butadiène (MBS) comme résines renforçantes du polychlorure de vinyle, etc...

L'Acide Polyacrylique

La disposition de l'acide acrylique et le marché particulièrement intéressant que son polymère laisse entrevoir, amène Norsolor à développer la fabrication de dérivés de l'acide polyacryliques.

L'acide polyacrylique de basse masse molaire est soluble dans l'eau. Les produits de haute masse, surtout s'ils sont réticulés, ne sont plus solubles mais conservent une très grande hydrophilie qui a permis de mettre au point des polymères dits « super-absorbants » susceptibles de fixer jusqu'à mille fois leur poids d'eau. Ces produits ont pris un très grand essor dans les articles d'hygiène, à partir de 1982. Ces super-absorbants acryliques sont des copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de

sodium réticulés. Ils se présentent, à l'usage sous forme de particules solides. Ils sont commercialisés par Norsolor (puis Atochem, Arkema) sous les noms de marques Aquakeep, Norsocryl. A Saint-Avold la polymérisation de l'acide est effectuée en suspension.

Sources générales:

Entretien et/ou correspondance avec MM. A.Pichler, G.Schaal

La chimie des acryliques. Ouvrage collectif - Edition Nathan - Communications Norsolor/Techno-Nathan, 1987

Le PMMA. Ouvrage collectif. Editions Nathan - Communication Altulor/Orkem/Techno Nathan 1988

Flamand, Hincky, Jaouen, Chim.Indust. 81 (2) 139 1959

Mémorial de l'Electrochimie, 1889:1966. Association amicale des Anciens de l'Electrochimie.

Editions lyonnaises d'art et d'histoire, 1991

ⁱ P.Hayes, Hist.Econ. Et Soc 3 479 1992

ⁱⁱ Archives Péchiney (courrier Jouven)

ⁱⁱⁱ Techniques de l'Ingénieur J 6070 Schaal mise à jour Didier Aubert

^{iv} Archives Pechiney note P.Jean du 26 juillet 1950

^v Archives Péchiney (courrier Jouven)

^{vi} Archives Pechiney (courrier Jouven)

^{vii} Archives Pechiney (courrier Jouven)

^{viii} Archives Pechiney note de P.Jean 27 octobre 1952

^{ix} Archives Pechiney (courrier Jouven)

^x Archives Pechiney (courrier Jouven)

^{xi} Ind.Plast.Mod, janvier 1957

^{xii} Encyclopédie.Polym.Sc. and Techn. Wiley and Son 1985

^{xiii} Officiel des.Matières Plastiques 1978

^{xiv} Techniques de l'Ingénieur. Acide acrylique J 6055 G.Schaal, Darcas mise à jour P.Leroux

^{xv} Techniques de l'Ingénieur J6100 G.Schaal, mise à jour Y.François

^{xvi} Techniques de l'Ingénieur J 6105 G.Schaal, Darcas mise à jour N.Burricand