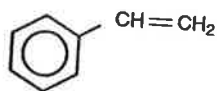


Styrène

Le styrène (ou vinylbenzène), de formule :



est mentionné dès 1884 par Wurtz dans son *Traité de chimie moderne* : "Il existe tout formé dans le styrax, suc épais de l'écorce du *Liquidambar oriental*".

Le styrène n'existant à l'état naturel qu'à l'état de traces, sa production est entièrement synthétique.

Plus de 90 % du styrène est produit par déshydrogénation de l'éthylbenzène, lui-même synthétisé uniquement dans ce but et principalement par alkylation du benzène par l'éthylène.

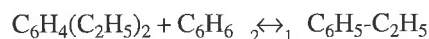
Alkylation du benzène

Alkylation du benzène par l'éthylène

La réaction principale, exothermique et rapide, s'écrit :



Il faut lui adjoindre les réactions ultérieures de l'éthylbenzène avec l'éthylène qui conduisent à la formation des différents isomères polyalkylés. Ces polyéthylbenzènes, eux-mêmes mis en présence de benzène dans le même milieu catalytique, sont transformés en composés inférieurs. Exemple :



Cette réaction est lente, équilibrée, légèrement endothermique dans le sens 1. Ces réactions sont effectuées en présence d'un catalyseur qui varie suivant les procédés.

Procédés d'alkylation du benzène

Les procédés diffèrent par le catalyseur utilisé :

- le procédé le plus ancien et encore le plus utilisé est celui au **chlorure d'aluminium** : il sera détaillé par la suite ;
- les procédés les plus récents utilisent des **zéolithes** et font intervenir les hydrocarbures en phase gazeuse (Mobil Badger).

Pour des raisons de durée de vie des zéolithes, un procédé mettant en œuvre les hydrocarbures à l'état liquide est en cours de mise au point (Unocal).

Tous ces procédés atteignent des consommations de matières premières proches de la stœchiométrie après recyclage des polyéthylbenzènes. Si le rendement en éthylbenzène par passage est de l'ordre de 40 % à 45 % pour le premier procédé, il n'est au mieux que de la moitié pour les autres.

Les avantages des procédés utilisant les zéolithes sont :

- une moins grande sensibilité aux impuretés polaires,
 - un milieu réactionnel non corrosif,
 - l'absence des rejets liés à l'utilisation d' AlCl_3 .
- Le procédé décrit ci-après est celui utilisant le chlorure d'aluminium. Le milieu réactionnel est très corrosif à cause de la présence d' AlCl_3 . Les matériaux utilisés dans cette section sont :
- soit des alliages riches en nickel : Hastelloy B (pour les réacteurs et les échangeurs),
 - soit à base de carbone aggloméré par des résines adéquates (pour les échangeurs),
 - soit protégés par des revêtements antiacides : émail, briques antiacides (pour les réservoirs et les réacteurs).

Mode d'obtention

Le benzène frais et le benzène recyclé sont déshydratés habituellement par distillation azeotropique.

Pour permettre la récupération de l'enthalpie de réaction, les conditions de fonctionnement en température et pression de ce réacteur sont actuellement voisines de 180°C et 0,9 MPa (soit 9 bar). Avant cette récupération thermique, l'alkylation se faisait à la pression atmosphérique et à des températures correspondant à l'ébullition du mélange (voisines de 100°C).

Dans les deux cas, les effluents du réacteur, c'est-à-dire les alkylats, contiennent de l'ordre de 45 % d'éthylbenzène (en masse). Ils sont détendus, puis refroidis et décantés.

Les vapeurs détendues sont refroidies, lavées au benzène sec, puis à l'eau pour retenir les dernières traces d'acide chlorhydrique ; les gaz restants sont évacués après avoir éventuellement subi des traitements complémentaires (récupération des traces de benzène) en fonction de leur destination.

La phase liquide dense décantée est un complexe organo-métallique qui possède des propriétés catalytiques. Elle est souvent recyclée vers l'alkylateur.

La phase liquide surnageante est traitée dans une section de lavage pour en éliminer les matières minérales susceptibles de

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de J.-L. Sengel (Société Elf Atochem) publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (juin 93, J 6315), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42.22.35.50. Fax : (1) 45.49.35.22. *L'Actualité Chimique* remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

se déposer ultérieurement. Ces matières sont des produits dérivés du chlorure d'aluminium. Le traitement consiste, le plus souvent, en :

- un lavage à l'eau (une solution d' AlCl_3 est alors extraite),
- un lavage à la soude,
- un lavage final à l'eau,

Certains procédés font précéder le premier étage de lavage à l'eau d'une étape de neutralisation à l'ammoniac anhydre.

Une fois lavés, les hydrocarbures sont distillés pour séparer :

- le benzène humide, qui est recyclé,
- l'éthylbenzène,
- les polyéthylbenzènes, qui sont recyclés,
- des hydrocarbures lourds, fluides, avec très peu d'éléments minéraux, qui sont utilisables comme combustibles ou comme solvants ou diluants.

Les conditions opératoires (pression et température) de la distillation sont choisies en fonction :

- du besoin ou non de récupérer l'enthalpie de condensation des vapeurs en tête de colonne et de la température à laquelle cette récupération thermique doit avoir lieu ;
- du niveau thermique du fluide disponible pour le chauffage des colonnes ; de la vapeur d'eau ou des fluides caloporteurs peuvent être utilisés.

Traitement des effluents

Liquides

Les quantités d'effluents produites sont minimales.

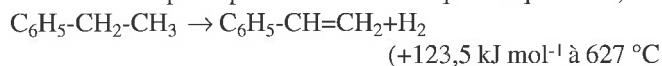
Les eaux chargées de chlorure d'aluminium peuvent être concentrées et utilisées éventuellement pour leurs propriétés floculantes. Les eaux sodées sont utilisées pour achever le lavage.

Effluents gazeux.

Ils sont traités pour limiter les émissions d'hydrocarbures, notamment de benzène dans l'atmosphère.

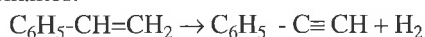
Déshydrogénation de l'éthylbenzène

La réaction principale est endothermique et équilibrée)



Elle est accompagnée des réactions parasites de formation de benzène et de toluène.

La déshydrogénation se poursuit avec la formation de phénylacétylène, en général présent à l'état de traces non gênantes.



Les formations de styrène et de phénylacétylène sont favorisées par élévation des températures et abaissement des pressions.

La déshydrogénation peut se combiner avec des réarrangements de molécules pour former des composés polycycliques (pyrène).

Pour obtenir des rendements corrects, il est indispensable d'opérer sur un catalyseur et, pour empêcher la désactivation de ce dernier, l'éthylbenzène (EB) est dilué par de la vapeur d'eau dans un rapport massique eau/EB de 1,2 à 2,2 suivant les

procédés. Le dépôt de carbone est ainsi évité car le carbone en formation est évacué sous forme de gaz carbonique.

Procédés de déshydrogénation de l'éthylbenzène

La grande majorité des procédés opèrent avec des catalyseurs à base d'oxydes de fer et contenant de l'ordre de 10 % d'hydroxyde de potassium, disposés sur plusieurs lits fonctionnant de manière adiabatique.

Les effluents d'un lit sont réchauffés avant leur introduction sur le lit catalytique suivant pour compenser le refroidissement dû à l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation.

Les paramètres qui font évoluer le procédé sont l'amélioration des catalyseurs et surtout l'abaissement de la pression de fonctionnement des réacteurs.

Les procédés utilisent des réacteurs adiabatiques avec réchauffage intermédiaire des effluents d'un réacteur par échangeur tubulaire à cause des températures élevées. Les matériaux utilisés sont des aciers austénitiques (Cr : 18 % - Ni : 8 %) améliorés ou des Incoloy 800 H.

L'éthylbenzène frais, mélangé à l'éthylbenzène recyclé, est vaporisé puis chauffé (en évitant sa décomposition) jusque vers 500 °C dans le four.

De la vapeur d'eau, dite de procédé, préalablement surchauffée, lui est mélangée. Rapport massique vapeur/EB et températures sont réglés de manière à ce que le mélange atteigne la température voulue à l'entrée du premier lit catalytique dans le réacteur de déshydrogénation.

Ces paramètres évoluent avec le vieillissement du catalyseur. Leurs ordres de grandeur dans les procédés récents sont :

- rapport massique vapeur/EB 1,5 à 2,0...
- température de la vapeur au moment du mélange 700 à 750 °C...
- température du mélange à l'entrée du lit catalytique 600 à 650 °C...

Le mélange traverse un premier lit catalytique en se refroidissant à cause de l'endothermicité de la réaction. Il est ensuite réchauffé, souvent dans un échangeur tubulaire intégré dans la virole du réacteur, par de la vapeur surchauffée aux environs de 750 °C, jusqu'à la température d'entrée sur le second lit catalytique. Cette température est du même ordre que celle d'entrée sur le premier lit.

Certaines installations possèdent un troisième lit catalytique également précédé d'un réchauffage.

Les effluents du dernier lit catalytique sont à une température souvent voisine de 580-600 °C. La concentration du styrène rapportée aux seuls produits organiques y est souvent comprise en 60 et 70 % en masse.

Après récupération de la chaleur des effluents, ceux-ci sont condensés et séparés en :

- hydrogène résiduaire extrait par un compresseur ;
- une phase aqueuse, liquide, qui, après traitement comprenant en général un stripage, est vaporisée et recyclée comme vapeur de procédé ;
- une phase organique liquide qui est distillée.

Au cours de la distillation sont séparés :

- le mélange éthylbenzène + benzène + toluène du styrène et des résidus¹.

- le styrène commercial des résidus¹
- l'éthylbenzène, qui est recyclé, du mélange benzène + toluène,
- parfois le benzène du toluène.

Inhibiteurs de polymérisation

Durant ces opérations, il faut limiter la polymérisation du styrène dans les appareils qui en contiennent :

- par utilisation d'inhibiteurs de polymérisation ;
- par réduction des températures de distillation : les pressions des colonnes traversées par des flux importants de styrène sont abaissées au-dessous de la pression atmosphérique.

Deux types d'inhibiteurs de polymérisation sont utilisés :

- le premier est utilisé pour son rôle au cours de la distillation. Jadis, cet inhibiteur était très souvent le soufre ; actuellement, c'est souvent un dérivé nitré ou nitrosé d'un phénol. Il doit garder son efficacité aux températures élevées et il est utilisé à des concentrations relativement importantes. Pour éviter qu'il ne perturbe les procédés de polymérisation ultérieure, le styrène commercial ne doit pas en contenir ;

- le second est en général du tertibutylcatéchol ou TBC. Il assure, à une concentration de l'ordre de 10 ppm, la stabilité du styrène durant son stockage et son transport. La séparation EB/styrène nécessite de nombreux étages théoriques : environ 80 à 90. Pour éviter que le matériel de séparation utilisé ne contrecarre l'effet de la baisse de pression en tête de colonne, il faut que ce matériel ait une faible perte de charge et, pour limiter les dimensions des équipements, une bonne efficacité. Les plateaux, à calottes, à clapets ou perforés, même sophistiqués, sont actuellement remplacés par des garnissages ordonnés.

Traitement des effluents

Les eaux de procédé sont recyclées, à l'exception d'une éventuelle purge de déconcentration des chaudières.

Produit obtenu

Le styrène commercial a une pureté de 99,7% minimum en masse.

Ses impuretés principales sont :

- l'éthylbenzène..... environ 500 ppm
- les méthylstyrènes..... environ 400 ppm
- le cumène et le n-propylbenzène..... environ 400 ppm

ppm : partie par million soit 10⁻⁶ en masse.

Il contient en outre 10 ppm de TBC.

Néanmoins, il est conseillé de conserver le styrène à une température de l'ordre de 10 à 15 °C.

Utilisation du styrène.

Le développement du styrène est lié à la découverte et à l'exploitation de son aptitude à polymériser :

- soit avec d'autres dérivés éthyléniques (notamment le butadiène) pour donner des élastomères :
- SBR (Styrene Butadiene Rubber),
- SAN : copolymère styrène/acrylonitrile,

- ABS : copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène ;
- soit avec lui-même pour donner des produits dont les propriétés varient avec les additifs utilisés : on obtient ainsi des polymères aussi clairs, transparents et fragiles que le cristal quand le styrène est utilisé partiellement pur (polystyrène cristal), ou bien des polymères résistant aux chocs mais opaques quand le styrène est polymérisé en présence de quelques pour-cent en masse de butadiène.

Par action de gaz (butane, pentane...) absorbés par la matrice de polymère ou insufflés au moment de l'extrusion (azote ...), on obtient des produits expansés ou susceptibles de l'être.

Les réactions de polymérisation mentionnées ci-dessus sont des réactions d'addition de composés oléfiniques sur la double liaison vinylique du styrène. A l'exception de ce type de réaction, la réactivité chimique (noyau aromatique et insaturation vinylique) du styrène n'est pratiquement pas exploitée industriellement.

Par contre, la possibilité de sulfoner le polymère lui a largement ouvert le domaine des résines échangeuses d'ions.

Prix de vente

Le prix du styrène est très variable. En France, son prix moyen en 1993 était de 3 000 F/t.

Production mondiale

La répartition, par applications, de la consommation mondiale de styrène est la suivante :

- polystyrène (qualités choc, cristal ou expansible) 66 %
- copolymères ABS et SAN (acrylonitrile/butadiène/styrene et styrène/acrylonitrile).....12 %
- SBR (Styrene Butadiene Rubber).....7 %
- SBL (Styrene Butadiene Latex).....6 %
- polyesters insaturés (UP).....5 %
- divers.....4 %

Note

¹ Ces résidus, composés d'hydrocarbures à température d'ébullition plus élevée que celle du styrène, de polymères et d'inhibiteurs.

Tableau I - Capacités de production de styrène dans le monde en 1994.

Pays	kt	Principaux producteurs en Europe
Belgique	240	BASF
Espagne	125	Repsol
France	680	Elf Atochem à et Gonfreville
Carling		
Pays-Bas	1330	Dow Shell
Italie	440	Montedipe - Enichem
Allemagne	1230	BASF - ROW - Hüls
Grande-Bretagne	330	BP - Enichem
Total (Europe de l'Ouest)	4375	
Pays d'Europe de l'Est	1230	
Amérique du Nord	6015	
Amérique centrale et du Sud	520	
Moyen-Orient et Golfe arabo-persique	378	
Asie et Océanie	4910	
Total	17.428	