

CHAPITRE TROIS

ÉLABORATION DES MATIÈRES PREMIÈRES POUR LES FIBRES SYNTHÉTIQUES

Ce troisième chapitre ne vise pas à la description précise des procédés d'élaboration des monomères des fibres synthétiques. Il s'agit simplement d'indiquer les principales étapes des procédés industriellement exploités à partir de matières premières de base, toutes issues de la pétrochimie. En effet, bien que le charbon soit plus abondant et moins cher que le pétrole, sa conversion en hydrocarbures demeure, malgré les efforts déployés, encore trop onéreuse.

1 - LES GRANDS INTERMÉDIAIRES PÉTROCHIMIQUES.

Le pétrole brut, comme on le sait, est l'objet d'une industrie complexe et mondialisée. Après son extraction il est tout d'abord distillé pour être transformé en un certain nombre de grands intermédiaires qui, à leur tour, entrent dans la fabrication des matières premières spécifiques des polymères polyamides, polyesters, polyacrylique et polypropylène.

Les opérations qui, à partir du pétrole brut, conduisent aux grands intermédiaires pétrochimiques des fibres synthétiques sont schématisées sur la figure 3-1.

Ces opérations ne conduisent pas à un corps précis donné mais à une famille de composés, les uns recherchés, les autres plus difficiles à écouler sur le marché. Pour ces derniers, les raffineurs soit réalisent des transformations chimiques, soit pratiquent souvent des prix incitatifs qui peuvent orienter le choix des procédés qui utilisent ces composés en aval.

La démarche peut être dangereuse ainsi que le montre l'exemple suivant. Dans les années 1960 - 1970 l'intérêt s'était porté sur le **toluène**, bon marché car produit en même temps que le **benzène** et les **xylènes** mais moins utilisé que ces derniers. Il en était résulté la mise au point de procédés originaux en partant du **toluène** :

- * Procédé SNIA VISCOSA pour le **caprolactame**.
- * Procédé PHILLIPS PETROLEUM / RHONE POULENC pour l'**acide téréphtalique**
(Par carbonylation du toluène à chaud et sous pression de CO₂ en présence de KOH avec régénération et recyclage de la potasse)

Ces procédés n'ont jamais été industrialisés car l'interdiction du **plomb-tétraéthyle** dans les essences automobiles et son remplacement par le toluène pour remonter l'indice d'octane a brusquement modifié le prix du toluène à la hausse, rendant ainsi les nouveaux procédés non concurrentiels.

Aujourd'hui le renchérissement des aromatiques, favorise les procédés qui partent des oléfines comme par exemple les procédés Du PONT et MONSANTO pour la production d'**hexaméthylène diamine**.

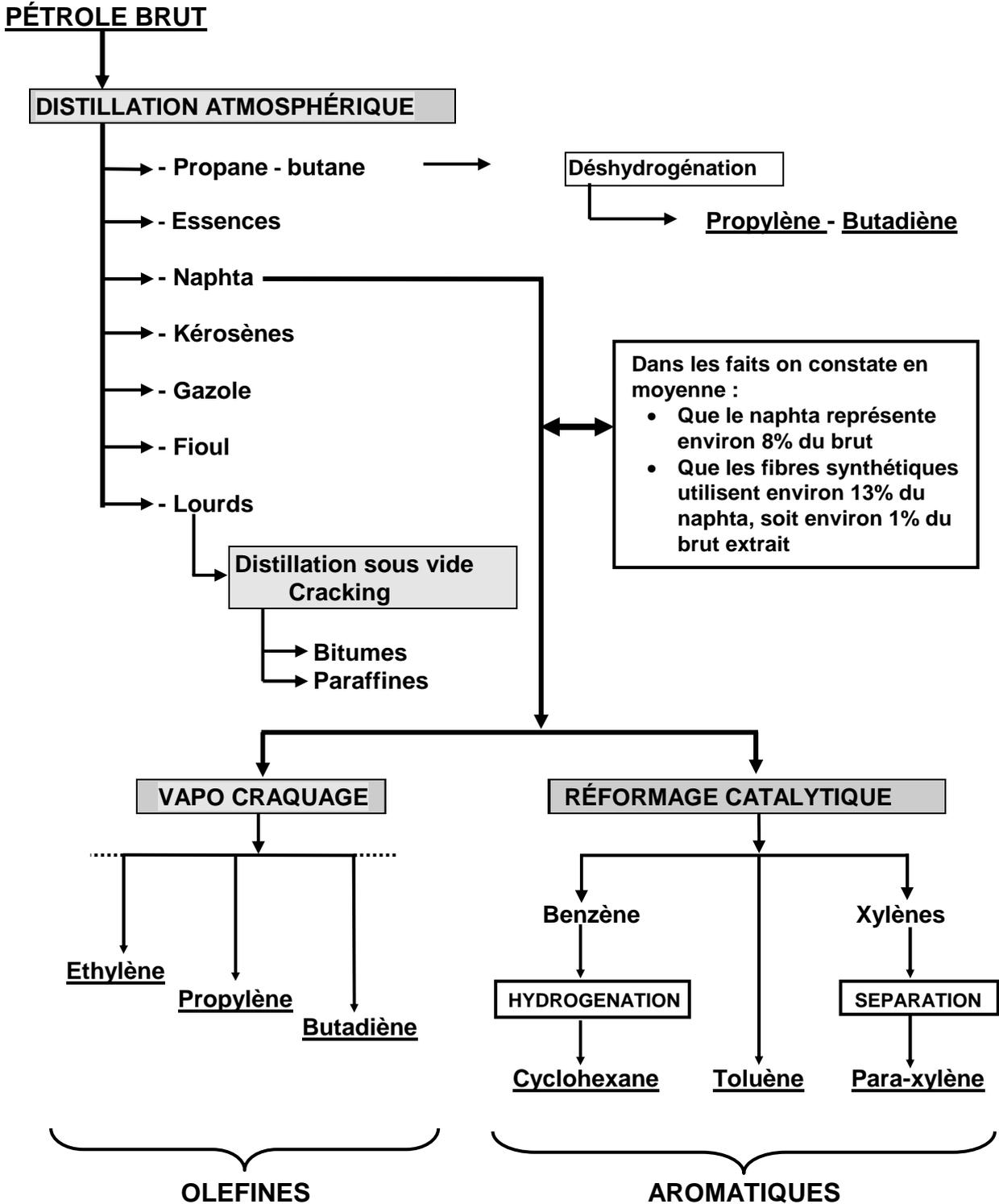
2 - ÉLABORATION DES MONOMÈRES DES POLYAMIDES.

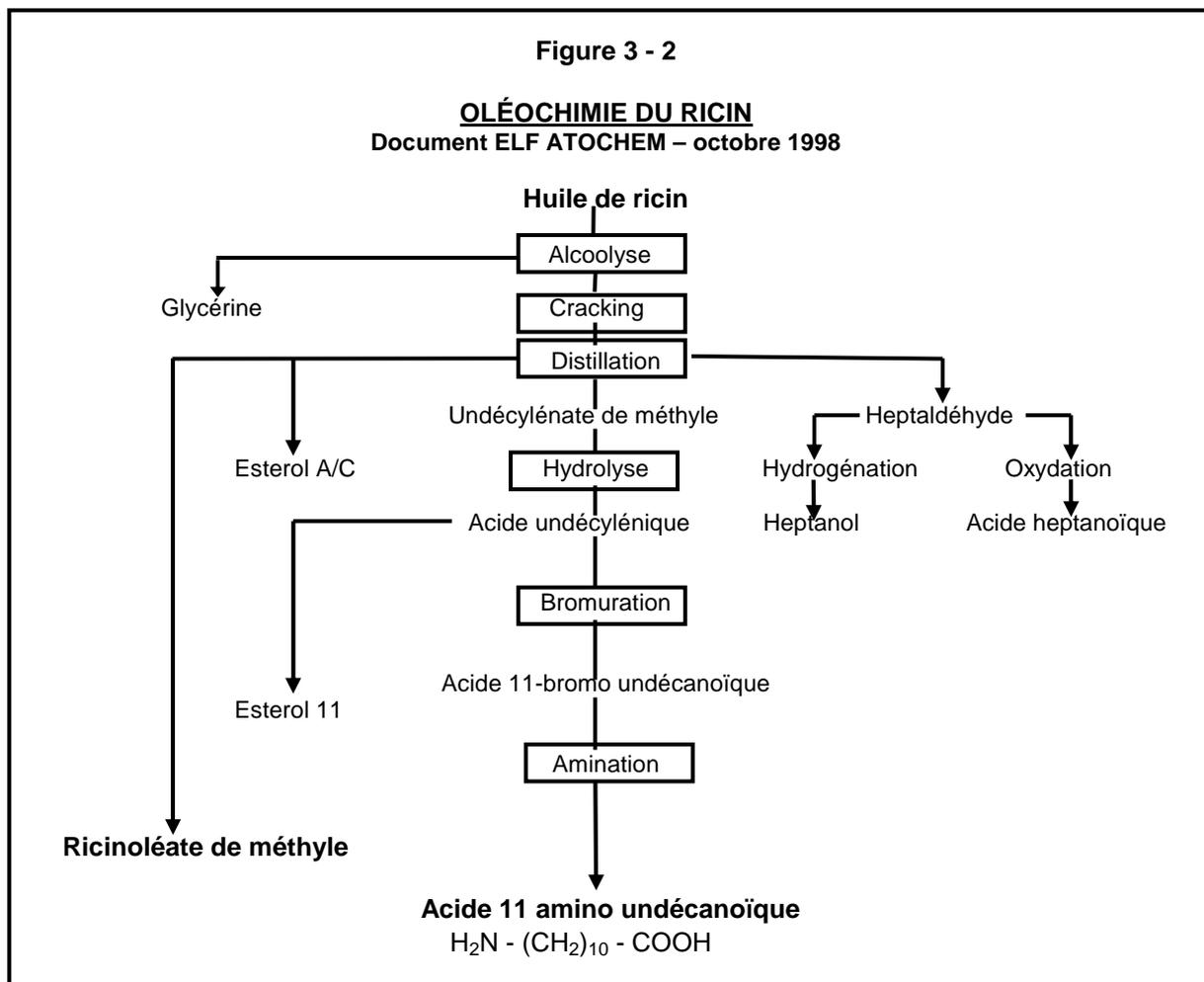
Seuls seront abordés les procédés de préparation des matières premières des polymères 6-6 et 6 dont sont issus au moins 95 % des fils et fibres polyamides produites dans le monde.

Le **polyamide 11** (RILSAN) n'est plus utilisé que pour la production de matières plastiques, essentiellement par ELF ATOCHEM (France). Sur le plan des matières premières, son obtention à partir de produits tels que l'huile de ricin (castor oil en anglais), aux cours et à la qualité très fluctuants. Le procédé d'élaboration est assez complexe : l'huile de ricin est extraite de la graine de ricin, plante subtropicale cultivée au BRESIL, en CHINE et surtout en INDE (1^{er} producteur mondial avec 300 000 t./an) Cette huile est composée d'un mélange de triglycérides d'acides gras contenant plus de 85% d'acide ricinoléique en C18. Cet acide en C18 peut être craqué pour obtenir deux molécules en C7 et C11 (l'acide undécylique) On passe en fait par les esters méthyliques. Voir la séquence sur la figure 3 – 2

Figure 3 - 1

**LES GRANDS INTERMÉDIAIRES PÉTROCHIMIQUES
DES FIBRES SYNTHÉTIQUES**





Les autres polyamides :

- ou sont utilisés que pour des applications particulières non textiles, généralement sous forme de matières plastiques, comme les polyamides **6-10**, **6-12**, **12**,
- ou n'ont pas connus une production industrielle importante, malgré des propriétés intéressantes, en raison du coût de leurs matières premières. C'est le cas par exemple du **polyamide 4**.
- On citera cependant le développement progressif du **polyamide 4-6** dans les usages techniques du fait de sa bonne tenue thermique supérieure à celle du **PA 6-6**.

2 - 1 - VOIES D'ACCÈS AUX MONOMÈRES DU POLYAMIDE 6-6.

L'obtention du polyamide 6-6 implique la préparation d'**acide adipique** et d'**hexaméthylène diamine** selon les voies indiquées sur la figure 3 - 3

La voie **phénol** → **cyclohexanol** → **acide adipique** qui fut la première à être mise en œuvre, n'est pratiquement plus utilisée dans le monde en raison du coût élevé du **phénol**.

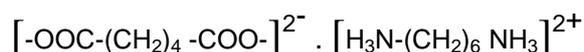
Un procédé toujours utilisé actuellement part du **cyclohexane** pour passer à l'**acide adipique** en deux étapes :

- Oxydation à l'air sur catalyseur à base de Ni du **cyclohexane** conduisant à un mélange de **cyclohexanol** et de **cyclohexanone** - appelé OLONE.
- Oxydation nitrique de l'olone pour obtenir l'**acide adipique** brut.

Dans la majorité des procédés l'**acide adipique** brut est ensuite :

- Pour une partie purifié par recristallisation.
- Pour une autre partie, nitrilé par de l'**ammoniac** sous pression, avec déshydratation, pour conduire à l'**adiponitrile** qui est ensuite hydrogéné en **hexaméthylène diamine** en présence de catalyseurs de type Nickel de RANEY.

L'**hexaméthylène diamine** obtenue est additionnée mole à mole à l'**acide adipique** pur pour former un "sel" appelé "**sel nylon**" ou "**sel N**", ou encore en ALLEMAGNE "**sel AH**". C'est un composé chimique défini de couleur blanche et fondant à 195 °C : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ auquel on attribue souvent la structure suivante :



Le sel N était au début isolé par précipitation dans un alcool comme le méthanol par exemple, après avoir subi une décoloration au noir de carbone. Aujourd'hui on prépare directement des solutions aqueuses, à des concentrations variant de 50 à 65%, en assurant la stœchiométrie des deux constituants par ajustement précis du pH à 0,02 unité près. La solution de sel N est ensuite transportée et stockée sous azote à une température légèrement supérieure au point de prise en masse : 40 à 60 °C selon la concentration.

Les solutions doivent être très finement filtrées avant utilisation (2 à 5 µm par exemple) car des précipités d'oligomères peuvent se produire durant le stockage du fait d'une très lente réaction de polycondensation.

On peut également isoler le sel sec pour les transports à longue distance, mais des précautions doivent être prises pour éviter la formation de blocs compacts (mottage) en présence d'humidité.

Dans les procédés précédents, l'unique matière première est le **cyclohexane**. Le coût de plus en plus élevé des cycliques saturés et aromatiques a conduit à deux nouveaux procédés de fabrication de l'hexaméthylène diamine en partant d'**oléfines**.

* Procédé MONSANTO

On réalise l'électrodimerisation de l'**acrylonitrile** pour obtenir l'**adiponitrile** :



C'est un procédé avantageux car :

- Des unités de petites tailles s'avèrent économiquement viables.
- Les ateliers de production de l'acrylonitrile sont en général en surcapacité du fait de la crise qui a stoppé l'évolution des fibres acryliques. La plupart de ces ateliers préparent l'**acrylonitrile** par amoxydation du **propylène** :



* Procédé Du PONT.

On réalise une hydrocyanation du **butadiène** :



L'**acide cyanhydrique** est lui-même obtenu à partir du **méthane** et de l'**ammoniac** :



C'est un procédé encore plus économique que le procédé MONSANTO mais les précautions qu'impose l'**acide cyanhydrique** ne sont compatibles qu'avec une grosse unité. Celle qui est installée à CHALAMPE (FRANCE) en J.V. 50 / 50 entre Du PONT et RHONE POULENC avait une capacité de 100 000 T./ an qui a été augmentée en 1996.

Des travaux sont effectués pour obtenir l'**acide adipique** également à partir d'oléfines, en particulier par carbonylation du **butadiène** (CORCO aux USA et RHONE POULENC en EUROPE). S'ils aboutissent, et si la politique d'investissements des grandes sociétés l'autorise, les conditions des compétitions "nylon 6-6 / nylon 6" et "nylon 6-6 / polyester" pourraient être sérieusement modifiées.

Voir la figure 3-4.

Signalons enfin que MITSUI PETROCHEM. a mis au point un procédé biotechnologique pour la fabrication de l'**acide adipique** et de l'**acide sébacique** à partir des paraffines normales obtenues au cours du raffinage du pétrole brut. Il n'y a pas d'indication à ce jour sur une industrialisation de ce procédé.

Remarque : L'**acide adipique** est également un intermédiaire dans la fabrication d'autres produits industriels (tels que certains polyuréthanes par exemple), ce qui représente environ 25% de la production d'acide adipique. Ceci entraîne des prévisions d'augmentation de capacité supérieures aux prévisions concernant le seul polyamide 6-6 :

- Consommation de 2 080 000 t en 1999.
- Prévision de 2 600 000 t en 2005.

Figure 3 - 3

PRÉPARATION DU SEL NYLON 6-6

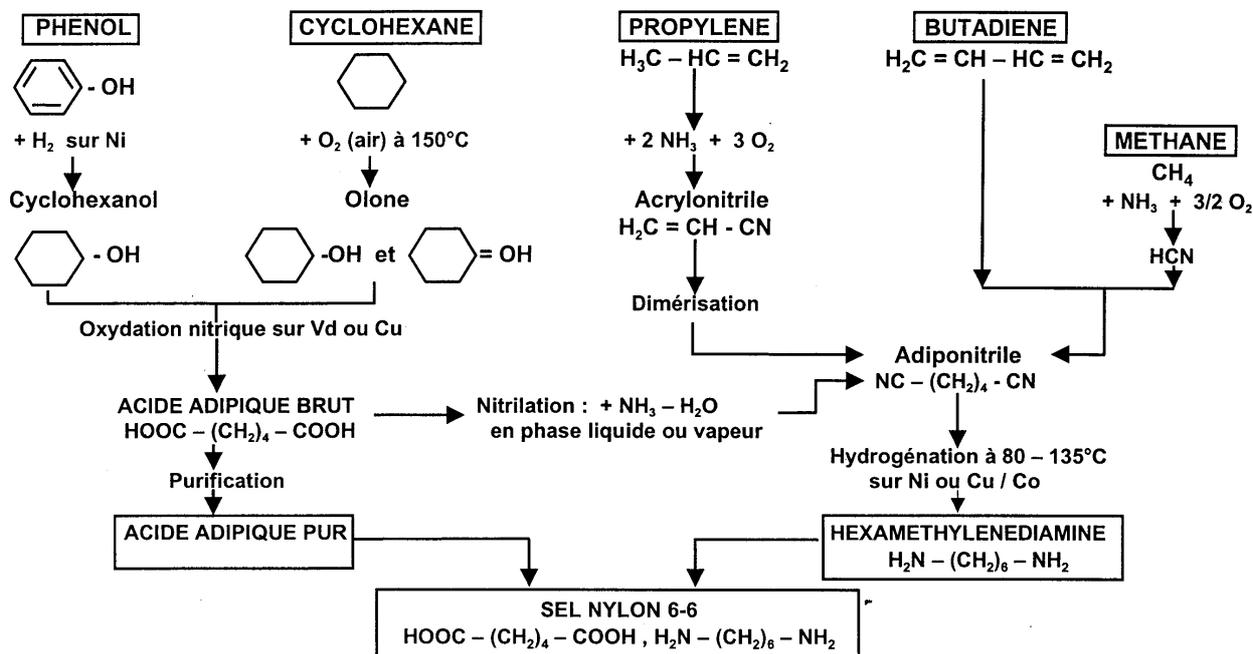
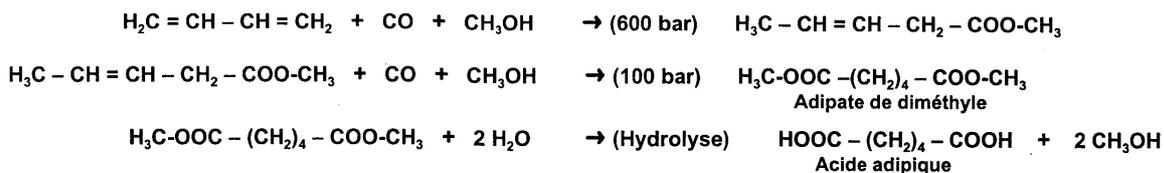


Figure 3 - 4

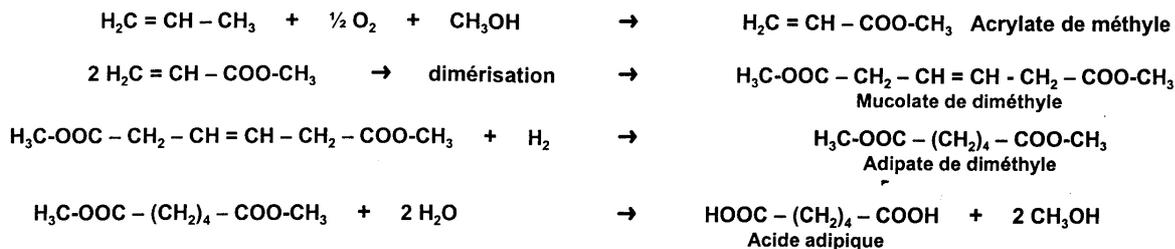
EXEMPLES DE NOUVEAUX PROCÉDÉS PROPOSÉS POUR L'OBTENTION DES INTERMÉDIAIRES DU POLYAMIDE 6-6

PROCEDE B.A.S.F. - Carbonylation du butadiène



Ce procédé conduit théoriquement à un meilleur prix de revient de l'acide adipique par rapport aux procédés existants. Cependant l'investissement initial serait très lourd et estimé à environ 600 MF (~92 millions d'Euros) pour une unité de 60 000 t./ an en incluant la préparation du CO.

PROCEDE Du PONT - A partir de propylène (décrit dans un brevet mais sans industrialisation connue)



2 - 2 - VOIES D'ACCÈS AU MONOMÈRE DU POLYAMIDE 6.

Il existe un grand nombre de procédés de préparation de la matière première du polyamide 6 : le **caprolactame** :



En fait aucun des procédés actuellement en exploitation n'est réellement satisfaisant.

Le plus utilisé actuellement comporte trois étapes comme le montre la figure 3-5 :

- a) - Fabrication de la **cyclohexanone** à partir du **phénol** ou du **cyclohexane**
- b) - Obtention de la **cyclohexanone oxime** par réaction avec l'**hydroxylamine** (préparée par le procédé RASCHIG)
- c) - Transposition de la **cyclohexanone oxime** en **caprolactame**.

Cette dernière opération, bien connue des chimistes sous le nom de transposition de BECKMANN, se fait dans l'**oléum** et elle est suivie d'une neutralisation qui conduit à la formation de 1,8 kg. de **sulfate d'ammonium** par kg. de **caprolactame**. Comme la fabrication de l'**hydroxylamine** par le procédé RASCHIG conduit également à la formation de **sulfate d'ammonium** (environ 2,7 kg ramené au kg. de caprolactame), la rentabilité va dépendre étroitement des possibilités d'écoulement de ce sous-produit sur le marché des engrais. Ce dernier a d'ailleurs plutôt tendance, surtout dans les pays industrialisés, à se porter vers des composants plus riches en éléments fertilisants mais néanmoins certains fabricants de caprolactame ont des contrats à long terme qui leur autorisent un bon équilibre économique.

Toutes les améliorations visent cependant à réduire, sinon supprimer, la production de ce sulfate d'ammonium.

Dans le procédé BASF le **sulfate d'hydroxylamine** est obtenu par réduction catalytique de l'**oxyde nitreux** par l'**hydrogène** en milieu sulfurique ce qui ramène la production de **sulfate d'ammonium** de 4,5 à 2,6 par kg. de **caprolactame**.

Le procédé STAMICARBON - DMS - dit H.P.O.- (Hydroxylamine Phosphate Oxime) réduit cette production à 1,8 kg. par kg. de **caprolactame**. Les **oxydes d'azote**, absorbés par une solution tampon d'**acide phosphorique**, sont réduits catalytiquement par l'**hydrogène**. Le **phosphate d'hydroxylamine** réagit avec la **cyclohexanone** en milieu solvant, l'**oxime** est extraite de la phase organique, tandis que l'**acide phosphorique**, extrait de la phase aqueuse, est recyclé après purification.

A coté du procédé classique et de ses améliorations (BASF ou HPO), deux autres procédés ont connu un développement industriel :

Le procédé TORAY procède à une photonitrosation du **cyclohexane** :

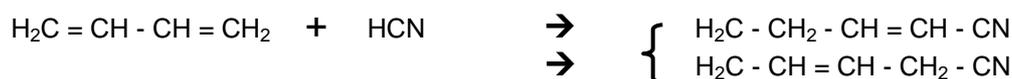


L'**hydrochlorure de cyclohexanone oxime** est ensuite transposé en milieu oléum. La production de **sulfate d'ammonium** serait de 1,85 kg./ kg. de **caprolactame**.

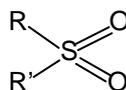
Le procédé SNIA part du **toluène** qu'on transforme par oxydation puis hydrogénation en **acide hexahydrobenzoïque**. Puis par nitrosation par le **sulfate acide de nitrosyle** on obtient un **sulfate de caprolactame** qui est neutralisé. Le procédé, qui produit 4,4 kg. de **sulfate d'ammonium**, a pu être amélioré en remplaçant la neutralisation par une hydrolyse suivie d'une extraction du **caprolactame** en milieu organique. On ne produirait plus que 0,2 kg. de **sulfate d'ammonium** mais il faudrait récupérer de gros volumes de **H₂SO₄** dilué. Le procédé ne semble pas très développé industriellement, sauf peut-être dans l'ex URSS.

Le procédé décrit par Du PONT dans un brevet de mars 1983 (USP 4 508 660) présente le très gros intérêt de partir du **butadiène**. Les conditions réactionnelles sont cependant assez délicates, du moins d'après ce que l'on en sait.

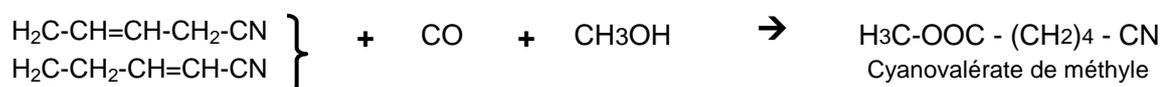
* Première étape : préparation des **pentènenitriles 2 et 3** à partir de **HCN** et du **butadiène** :



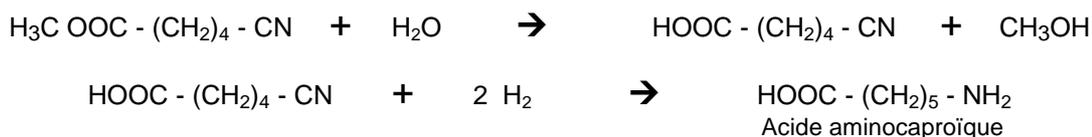
* Deuxième étape : alcoxycarbonylation des **pentènenitriles** en présence d'un complexe de cobalt et dans un solvant alkyl sulfone du type :



à 160 - 180 °C sous 200 à 300 bar.



* Troisième étape : Hydrolyse de l'ester et hydrogénation du nitrile.

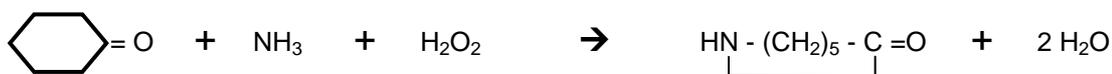


* Quatrième étape : Déshydratation de l'**acide amino caproïque** suivie d'une cyclisation. Cette réaction n'est pas sélective et il y aurait compétition avec la polycondensation directe de l'acide-amino en polyamide 6. (Ce qui n'est pas obligatoirement un handicap si les processus sont bien maîtrisés)



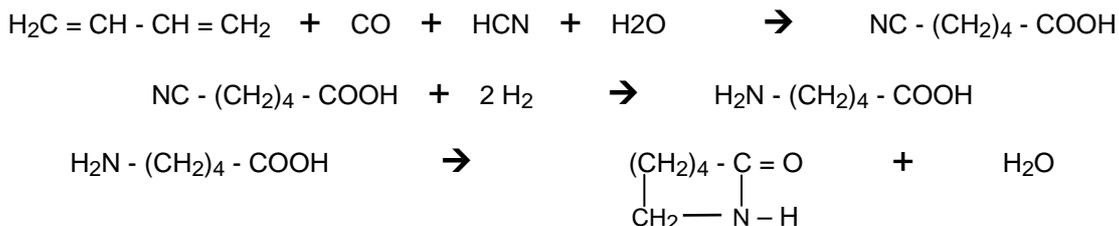
Le procédé breveté par ENICHEM (Italie) paraît extrêmement séduisant car, outre l'absence de production de **sulfate d'ammonium**, les émissions de **NOx** et **SOx** sont également évitées. Une unité industrielle devait démarrer en 1996/1997 à PORTO MARGHERA (Italie).

Le procédé consiste à faire réagir directement de l'**ammoniac** et du **peroxyde d'hydrogène** sur la **cyclohexanone** en présence de catalyseurs zéolite silicate-bioxyde de titane. Le rendement serait de 99 % par rapport à la cyclohexanone :



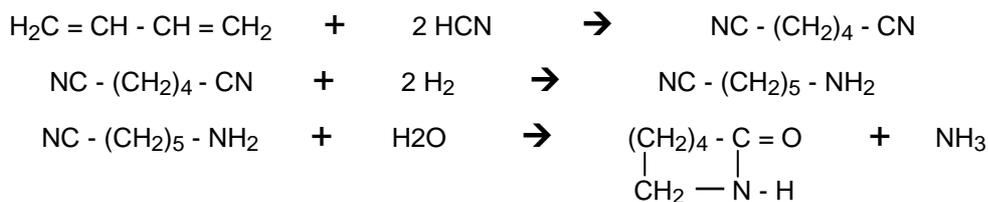
En fait les deux procédés qui sont les plus sérieux candidats pour de nouveaux investissements sont différents mais partent tous deux du **butadiène** :

Procédé Du PONT / B.A.S.F.



Selon des informations datant d'octobre 2000, D.S.M. aurait l'intention de construire en Asie, probablement à TAIWAN, une unité de 100 000 t/an en utilisant ce nouveau procédé, baptisé **Altam**, et dont Du PONT s'est retiré. Le démarrage de plusieurs unités de PA 6 dans cette région du monde a entraîné en effet une augmentation de la demande en caprolactame de 1 230 000 t en 1999 à 1 380 000 t en 2000.

Procédé RHODIA. (non encore industrialisé en 2002)



2 - 3 - CAPACITÉS MONDIALES DES INTERMÉDIAIRES DES POLYAMIDES 6-6 et 6.

Source : Chemical Fibers International - Avril 1997 et Septembre 1998

Une caractéristique majeure du sel N pour polyamide 6-6 est qu'il est l'objet, pour une grande part, d'un marché captif car les fabricants de PA 6-6 contrôlent en général toute la chaîne de fabrication. C'est le cas essentiellement de Du PONT, Rhône Poulenc, BASF et d'un japonais.

Par contre le marché du caprolactame est beaucoup plus ouvert et concurrentiel :

Sur le marché non captif les principaux fournisseurs mondiaux étaient en 1995 :

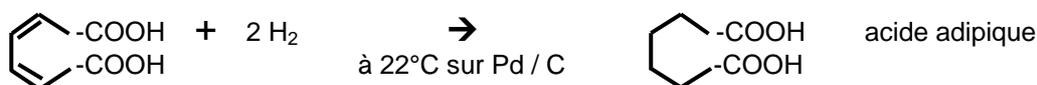
Pour le caprolactame : D.S.M. - B.A.S.F. - UBE - ENICHEM - C.P.D.C.

Pour le sel N : Du PONT - R.P./S.N.I.A. - ASAHI - B.A.S.F.

3 - Acidification.



4 - Hydrogénation.

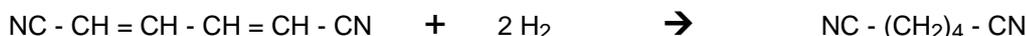


L'acidification est réalisée par H_2SO_4 ce qui donne $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. L'ammoniac NH_3 est régénéré par un traitement avec CaCO_3 :



- Préparation de l'adiponitrile.

En 1998 RHONE POULENC/RHODIA a annoncé le développement d'un procédé enzymatique d'hydrogénation du 1,4-dicyanobutane pour produire de l'**adiponitrile** et qui devait faire l'objet d'une installation pilote en 1999.

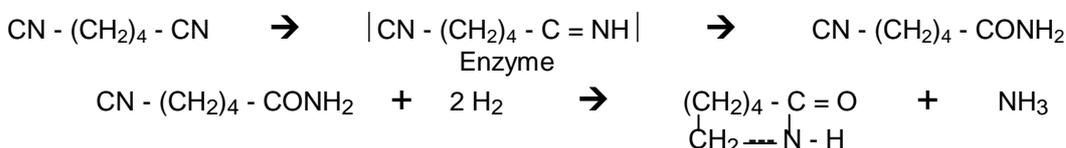


- Préparation du sel N

La bio-transformation du **toluène** se fait en présence d'**hexaméthylène diamine** (HMD) et non plus en présence d' NH_3 . On obtient le **muconate d'HMD** qui est ensuite hydrogéné en sel N. Une variante prévoit de préparer le **muconate d' NH_4** puis de régénérer NH_3 par déplacement avec l'HMD. Le **muconate d'HMD** est ensuite hydrogéné. Ce procédé ne donne pas de sous produit et le prix de revient est théoriquement intéressant. Cependant il n'y a pas d'information sur une application industrielle.

En ce qui concerne le **caprolactame** la firme danoise NOVO INDUSTRI a proposé, début 1987, une voie biotechnologique qui évite la production du sous-produit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dont l'utilisation n'est pas toujours assurée.

On utilise dans ce procédé une enzyme, la nitrilase, qui transforme l'adiponitrile en cyano-adipamide qui est ensuite converti en caprolactame :



2 - 5 - RÉCUPÉRATION DU C.P. DEPUIS LES EAUX DE LAVAGE DU POLYMÈRE 6.

Comme on le verra au chapitre quatre, la polymérisation équilibrée du caprolactame se produit avec un rendement de l'ordre de 90 - 92%. Il y a donc nécessité d'extraire du polymère final le caprolactame non entré en réaction. Le procédé le plus courant consiste en une extraction du polymère granulé avec de l'eau chaude et en plusieurs étapes en cascade. On obtient finalement une solution aqueuse diluée à 6 - 8% qui contient également des oligomères et des impuretés. La récupération du caprolactame de cette solution par une suite de distillations et de traitements chimiques est très délicate si l'on veut obtenir un produit de pureté comparable au caprolactame "neuf" ("virgin" en anglais).

3 - ÉLABORATION DES MONOMÈRES DES POLYESTERS.

Pratiquement 95 % des fils et des fibres polyester produits dans le monde sont à base de **polyéthylène téréphtalate** (P.E.T.). On notera, à propos du PET, que Du PONT avait annoncé en Février 1997 que ses travaux de R&D devraient aboutir dans les prochaines années à l'application de nouvelles techniques de production des intermédiaires de façon à en réduire le coût. Aucune informations n'a filtré sur ces "nouvelles techniques" qui ne connaîtront vraisemblablement pas une existence industrielle avant l'an 2000 ou au-delà. Les indications qui suivent restent donc pleinement valables.

Le **polybutylène téréphtalate** (P.B.T.) connaît un développement limité en textile alors qu'en 1996 a été lancé par SHELL le **polytriméthylène téréphtalate** (P.T.T.), suite à la mise au point d'un procédé original de préparation du 1,3-propanediol, pour des monofilaments à usages textiles et tapis. Le P.T.T. connaît d'ailleurs un succès grandissant.

Les polyesters à base d'**hexanediol** et d'**acide téréphtalique** (KODEL d'EASTMAN KODAK) ne sont plus fabriqués

Dans ce qui suit, nous verrons la fabrication :

* De l'**acide téréphtalique**.

* De l'**ester diméthylrique** de l'**acide téréphtalique** (D.M.T.) qui a longtemps été employé de préférence à l'acide téréphtalique.

- * De l'**éthylène glycol**.
- * Du **propane diol-1,3**.
- * Du **butane diol-1,4**.

3 - 1 - FABRICATION DE L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE.

Les procédés HENKEL 1 et HENKEL 2 qui partaient respectivement de l'**anhydride phtalique**, (issu lui-même de l'**ortho-xylène**), et du **toluène** ne sont plus utilisés car trop délicats : Ils impliquaient des réactions en phase solide et sous pression.

Le procédé P.R.P. (PHILLIPS - RHONE POULENC) au départ de **toluène**, et qui constituait une amélioration du procédé HENKEL 2, n'a pas été industrialisé car le **toluène** a cessé d'être une matière première attractive du point de vue de son prix.

Le procédé actuel le plus répandu part du **para-xylène** qui subit une oxydation. L'oxydation nitrique du **para-xylène** (Procédé I.C.I.) n'est plus utilisé et seuls subsistent, et se développent, le procédé AMOCO et ses variantes qui opèrent en deux étapes :

* Oxydation par l'air du para-xylène.



On opère en milieu acétique en présence de catalyseurs à base de **sels de Cobalt** et de **Manganèse** ainsi que d'un promoteur tel que le **tétrabromométhane**. L'acide téréphtalique impur - souvent appelé T.A. : **Téréphtalic Acid** - est cristallisé, lavé et séché.

* Purification de l'acide téréphtalique brut.

Le T.A. brut est remis en solution dans l'eau à 280 °C sous 72 bar. Les impuretés, notamment les résidus aldéhydiques, sont hydrogénées et on procède à une nouvelle cristallisation pour obtenir l'acide pur ou P.T.A. : **Pure Terephthalic Acid**. Les avantages du procédé sont que l'oxydation à l'air est économique et que le rendement en PTA est élevé. Par contre le recours à l'acide acétique comme solvant lors de l'oxydation, l'emploi de pressions élevées et d'hydrogène à la purification, posent des problèmes métallurgiques qui n'ont trouvé que des solutions coûteuses - comme l'emploi de réacteurs en titane, ou doublés titane, par exemple - et seulement vers la fin des années 70.

Le coût élevé de la purification a conduit des japonais (MARUZEN OIL, MITSUI, MITSUBISHI, ...) à améliorer les conditions d'oxydation et de préparation pour obtenir des acides téréphtaliques plus purs que le TA et pouvant se passer d'une purification ultérieure. Ils ont notamment recherché des systèmes d'agitation et des catalyseurs plus efficaces, une réduction de la température, un contrôle plus strict de la cristallisation, un meilleur lavage des cristaux, ... etc.

Ces acides téréphtaliques de qualité moyenne, dits M.T.A. : **Médium Terephthalic Acid** ou Q.T.A., ont tenté de supplanter le PTA au cours des années 80, essentiellement au JAPON. Les réserves émises à leur égard par les fabricants de fibres ont bloqué tous les développements. Des procédés de compensation de la coloration jaune amenée par ces acides incomplètement purifiés avaient même été mis au point par ajout de colorants de couleur complémentaires bleutées.

La taille des unités de fabrication de PTA ne cesse d'augmenter. Le module moyen est de l'ordre 300 000 t./ an. Il existait même, déjà en 1996, un projet de 500 000 t./ an pour la CHINE.

3 - 2 - FABRICATION DU TÉRÉPHTALATE DE DIMÉTHYLE (D.M.T.)

Nous avons vu que la purification de l'**acide téréphtalique** (A.T.) est une opération difficile. L'AT est en effet un solide qui se sublime à partir de 300°C environ avant de fondre vers 425°C et qui n'a que de rares solvants. C'est pourquoi, jusqu'au milieu des années 70, on utilisait exclusivement en polycondensation son ester diméthyle, le DMT (**DiMethyl Terephthalate**), qui avec un point de fusion (P.F) de 140,6°C, un point d'ébullition (P.Eb.) de 280°C sous pression atmosphérique et une bonne solubilité dans le méthanol, est beaucoup plus facile à purifier. Actuellement on ne construit pratiquement plus de nouvelles unités de DMT de sorte que ce monomère perd progressivement de son importance. Néanmoins le plus gros producteur européen de D.M.T., l'Allemand DEGUSSA-HÜLS, a augmenté sa capacité de 5 000 t./ an en 1999 pour la porter à 480 000 t./ an. Les autres producteurs européens sont KOSA qui a repris les activités de CELANESE, INTERQUISA (Espagne) et MONTEFIBRE (Italie).

La matière première est exclusivement le **para-xylène** qui est retiré du mélange des isomères ortho, méta et para du xylène. Les procédés qui consistaient à fabriquer de l'**acide téréphtalique brut**, à l'estérifier par le **méthanol** puis à purifier l'ester obtenu, sont abandonnés car ils consomment trop d'énergie malgré un bon rendement (jusqu'à 87 %) par rapport au para-xylène.

Les seuls procédés couramment utilisés actuellement sont les procédés DYNAMIT NOBEL (ex KATZCHMAN-IMHAUSEN), HERCULES ou leurs variantes qui passent par le **para-toluate de méthyle**.

L'oxydation a lieu vers 150°C avec de l'air sous pression en présence de sels de **Cobalt** et elle s'applique à un mélange de **para-xylène** et de **para-toluate de méthyle**. Elle est suivie d'une estérification sous 25 bar vers 240 - 250 °C. A la sortie de l'estérifieur on sépare le **para-toluate de méthyle** qui est recyclé à l'oxydation et le **DMT** brut qui est alors purifié par cristallisation puis distillation.

3 - 3 - MATCH DMT / PTA -- ÉVOLUTION DES CONSOMMATIONS MONDIALES.

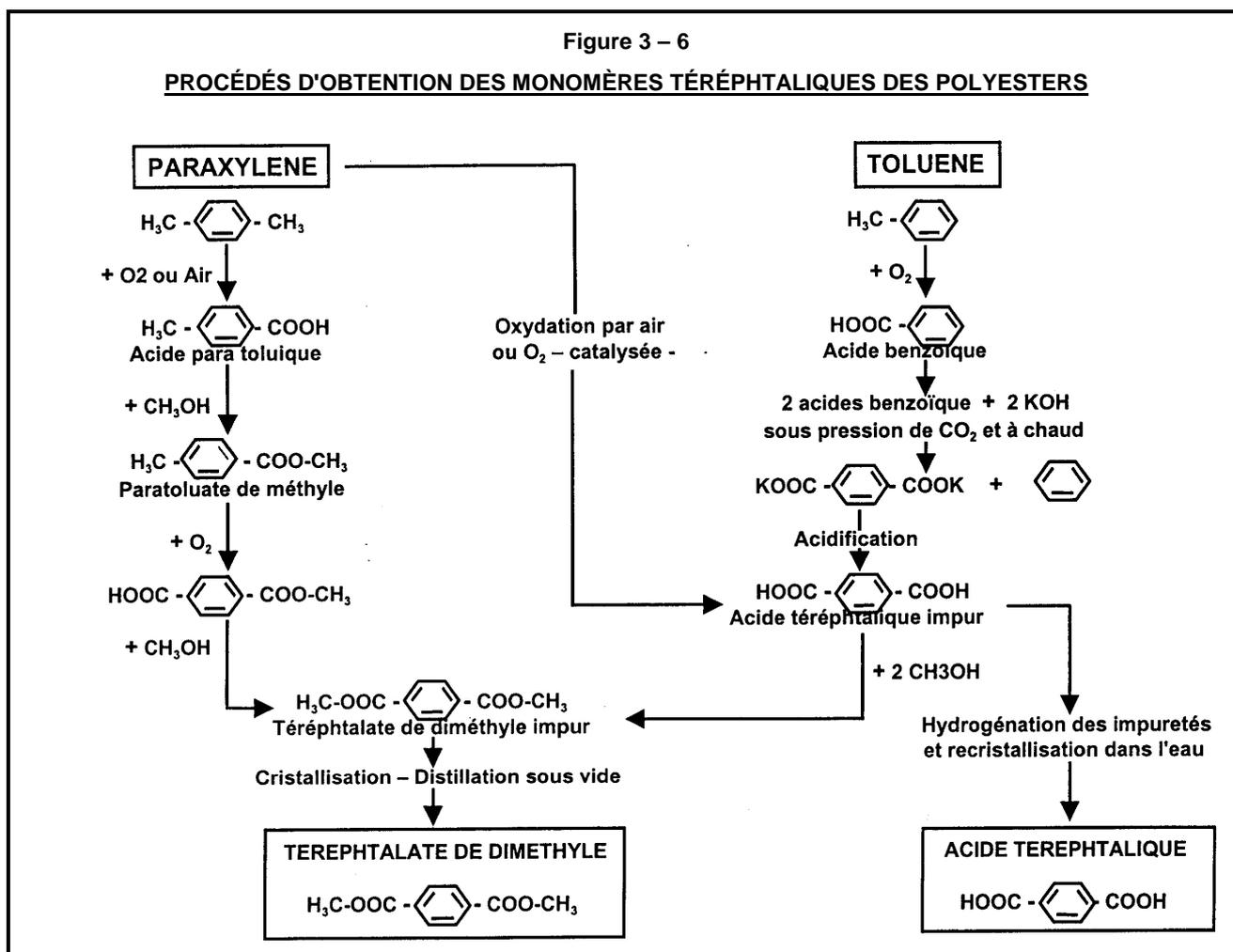
Source : P.C.I.

En 1000 t./ an	1985	1990	1997	2001	2007
D.M.T.	4 470	4 560	5 615	4 770	5 285
P.T.A.	4 420	6 550	16 972	23 000	33 600

Pour les voies de préparation de ces deux monomères voir la figure 3-6

P.T.A. et **D.M.T.** dérivent tous deux du para-xylène dont le prix en EUROPE de l'OUEST se situait en 1996 aux environs de 1000 USD / tonne. Les prévisions de l'époque voyaient ce prix en baisse vers 700 USD / t. pour les années 1997-2000. (P.C.I. Consultants - LONDRES). En fait, début 1999, on trouvait le para-xylène vers 450-500 USD / tonne alors qu'en septembre 2000 le prix était monté aux environs de 550 USD/t

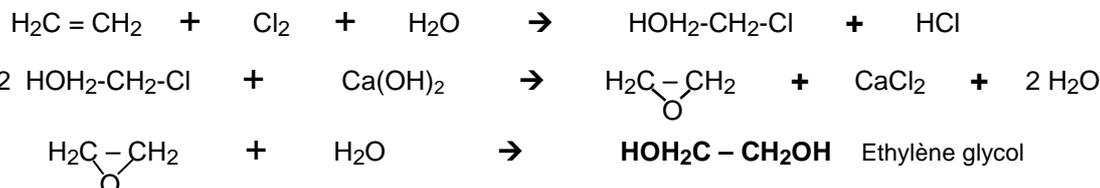
Ces mêmes prévisions auguraient une demande en **P.T.A.** de 24,5 millions de tonnes en 2005, alors qu'une informations de mai 2000 évoquait la nécessité de construire 25 unités nouvelles de 400 000 t./an chacune en ASIE pour faire face à l'accroissement de la production de polyesters d'ici 2008.



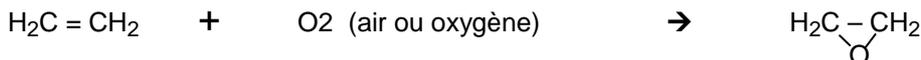
3 - 4 - FABRICATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL.

L'éthylène glycol est un liquide incolore légèrement visqueux bouillant à 197,4°C sous pression atmosphérique. Une autre de ses utilisations importantes est la fabrication d'antigel.

Le procédé initial passant par la **monochlorhydrine du glycol** à partir de l'éthylène est maintenant complètement abandonné :



Le procédé actuel part de l'**éthylène** qui est oxydé par l'**air** ou l'**oxygène** pur sur un catalyseur à l'Argent pour donner l'**oxyde d'éthylène**. Celui-ci est ensuite hydraté en **éthylène glycol**.



Le procédé OXIRANE, basé sur une acétoxylation en phase liquide de l'**éthylène**, conduisant directement à l'**éthylène glycol**, n'a pas connu de développement du fait de très gros problèmes de corrosion.

Il faut également noter de nombreux travaux qui ont été ou sont menés pour mettre au point la fabrication de l'**éthylène glycol** à partir du **charbon**, via les gaz de synthèse.

Capacités mondiales d'éthylène glycol en 1995 :

En milliers de tonnes / an

Source : Man-Made fibers - Sept 1996

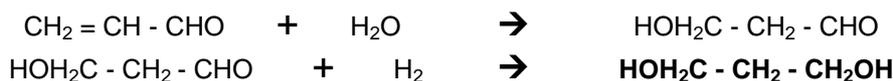
Rang	Pays ou région	Capacité	Producteurs
1	USA	3 340	BASF - DOW - SHELL - HOECHST - UNION CARBIDE -
2	Europe de l'ouest	1 479	BASF - DOW - BP - HOECHST - ENIMONT - SHELL - ICI -
3	Reste de l'Asie	1 211	
4	Arabie Saoudite	1 160	EASTERN PETROCHEMICAL - SAUDI YANBU
5	Japon	851	MITSUI - MITSUBISHI - NYSSO -
6	Canada	750	DOW - UNION CARBIDE - ALBERTA & ORIENT
7	Amérique du sud	623	
8	Europe de l'est	603	
9	Australie	20	

La capacité mondiale de production en 2000 était estimée à 14 448 000 tonnes avec une prévision d'environ 18 000 000 t. en 2007.

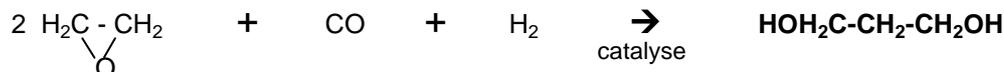
3 - 5 - FABRICATION DU PROPANEDIOL-1,3.

DEGUSSA fabriquait en petites quantités du **propane diol-1,3** depuis 1980 pour des synthèses de chimie fine et par un procédé coûteux. Ce procédé a été amélioré et développé à grande échelle depuis la fin des années 80.

Le **propanediol-1,3** est synthétisé par hydratation sélective de l'**acroléine** suivie par une hydrogénation sélective de l'intermédiaire **3-hydroxypropionaldéhyde** :



Une autre voie plus économique a été proposée par SHELL CHEMICAL en 1996 :



Par ailleurs Du PONT travaille une voie enzymatique en collaboration avec GENECOR International en introduisant des gènes de deux bactéries différentes dans un micro-organisme capable de convertir le sucre en 1,3-propanediol en plusieurs étapes. Le procédé est en 1999 au stade du pilote batch et une décision de construire une usine pilote a été annoncée en février 2000. La capacité n'est pas précisée sinon que la capacité de fermentation devrait être comprise entre 10 et 50 m³. L'intégration en amont du glucose provenant du maïs serait la clé de la compétitivité du process de Du PONT.

On notera que Du PONT produit aussi du **1,3-propanediol** par voie chimique en collaboration avec DEGUSSA-HÜLS. Les deux groupes ont inauguré en décembre 1999 une unité de 9 000 t./an en ALLEMAGNE.

3 - 6 - FABRICATION DU BUTANEDIOL-1,4.

Quatre procédés sont industriellement utilisés alors que d'autres sont en cours de mise au point étant donné l'intérêt croissant pour le **butanediol-1,4**. Voir la figure 3 - 7

- **Procédé REPPE** : Initialement développé par BASF au cours de la seconde guerre mondiale, ce procédé est aujourd'hui le plus utilisé, notamment par BASF, Du PONT et GAF-Hüls.

On réalise la synthèse du **butyne-2-diol-1,4** par réaction catalysée entre le **formaldéhyde** et l'**acétylène**, puis on hydrogène ce dernier en **butanediol-1,4**. La conversion est pratiquement complète.

- **Procédé MITSUBISHI** : Mitsubishi Chemical a développé depuis 1982 un procédé en trois étapes qui permet la fabrication du butanediol-1,4 et du **tétrahydrofurane** (THF) à partir du **butadiène**.

Le **butadiène** et de l'**acide acétique** sont convertis en **1,4-diacétoxybutène-2** par diacétoxylation sur Pd/C en phase liquide à 70°C sous 70 bar. Par hydrogénation sous 50 bar à 60°C on obtient le **diacétoxybutane**. Par hydrolyse de ce dernier sur une résine échangeuse d'ions on forme du **butanediol-1,4** et du **THF**.

- **Procédés à partir de propylène** : Il existe au moins deux procédés partant de **propylène** mais seul celui exploité par LYONDELL aux USA est en service aujourd'hui.

Le **propylène** est oxydé en **oxyde de propylène** qui est lui-même isomérisé catalytiquement en **alcool allylique**. L'alcool allylique subit une hydroformylation sous pression (action de CO + H₂) suivie d'une hydrogénation complète qui conduit à un mélange de **butanediol-1,4** et de **2-méthyl 1,3-propanediol**.

- **Procédé GEMINOX de BP/Lurgi** : Depuis que l'accès à l'anhydride maléique par oxydation directe du butane -est bien maîtrisée, cette voie de synthèse du BDO (butanediol-1,4) s'est beaucoup développée car elle représente le plus court chemin possible à partir d'une matière première bon marché..

Le procédé opère en deux étapes : oxydation du **n-butane** en **acide maléique** dans un réacteur à lit fluidisé puis hydrogénation de l'acide maléique en **butanediol-1,4**.

Le **butanediol-1,4** est un liquide visqueux, incolore, de P.F. 19,5°C et de P.Eb. 229,5°C sous pression atmosphérique.

La capacité mondiale en 1999 était d'environ 830 000 t./ an, le plus gros producteur étant BASF (USA + Europe) avec plus de 300 000 t./ an La capacité mondiale devrait dépasser 1 million de t./ an d'ici 2005. Par exemple BP-AMOCO a annoncé en 1998 la mise en chantier d'une unité de 65 000 t / an (dans un premier temps) qui devait démarrer mi 2000.

Actuellement environ 45% des capacités sont utilisées pour produire du THF et environ 25% pour fabriquer du polybutylène téréphtalate.

PROPRIÉTÉS COMPARÉES DES TROIS DIOLS LES PLUS UTILISÉS POUR PRÉPARER DES POLYESTERS

PROPRIÉTÉ	Ethylène glycol	Propane diol-1,3	Butane diol-1,4
Masse moléculaire (g./ mol)	62,1	76,1	90,1
Point d'ébullition sous la P. atmosphérique (°C)	197	214	230
Point de fusion (°C)	- 13	- 32	20
Densité à 20 °C (g./ cm ³)	1,11	1,05	1,01
Viscosité à 25 °C (poise)	0,17	0,45	0,71
Point flash (°C)	119	140	134

3 - 7 - FABRICATION DU MONOMÈRE DES POLYACRYLONITRILES.

L'acrylonitrile est un liquide incolore, très volatil, de P.Eb. 77,3 °C sous la pression atmosphérique.

Les procédés partent soit de l'**éthylène** soit du **propylène**. C'est l'ammoxydation de ce dernier qui constitue la voie la plus directe et la plus économique.

Voir la figure **3-8**

En 1997, BP CHEMICAL a annoncé la mise au point d'un procédé plus économique (- 20 %) et moins générateur de déchets. Dans des conditions similaires au précédent, en lit fluidisé et avec un catalyseur spécifique, il permettrait l'ammoxydation directe du **propane**. L'industrialisation est à l'étude.

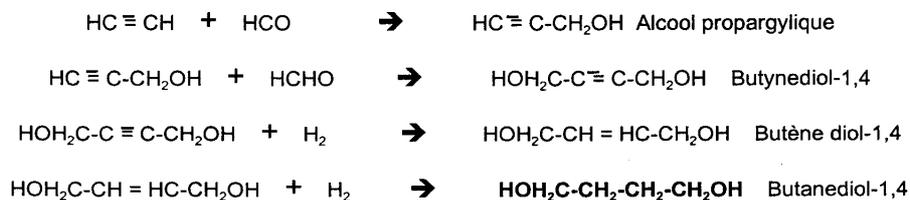
L'acrylonitrile est également utilisé pour être transformé en **adiponitrile** et dans la production d'ABS. Le tableau ci-dessous donne les évolutions de capacité de production par zones géographiques et par utilisation au plan mondial. (Source : Chemical Fiber International - Décembre 1998)

En milliers de tonnes	1996	1998	2000	2003
Amérique du Nord	925	1 024	1 030	1 039
Amérique latine	339	374	465	465
Europe de l'Ouest	1 286	1 322	1 393	1 394
Europe de l'Est	404	424	424	424
Afrique - Moyen orient	268	328	468	531
Asie sauf Japon	1 594	1 883	2 192	2 507
Japon	846	859	881	875
Monde				
Fibres acryliques	3 043	3 231	3 669	3 929
Adiponitrile	463	489	489	489
ABS	1,327	1 551	1 701	1 819
TOTAL	5 662	6 214	6 853	7 235

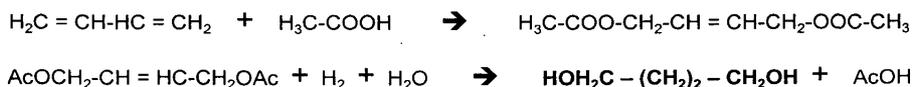
Figure 3 – 7

**PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE PRÉPARATION
DU BUTANEDIOL-1,4**

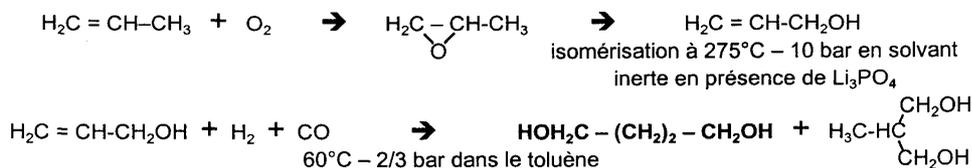
1 – Procédé REPPE par éthynylation du formaldéhyde.



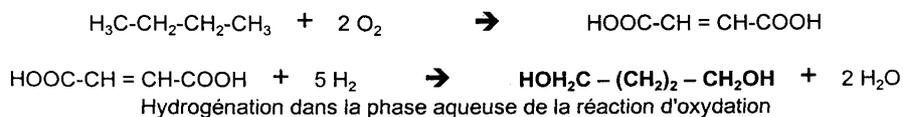
2 – Procédé MITSUBISHI par acétoxylation du butadiène.



3 – Procédé à partir de propylène.



4 – Procédé GEMINOX à partir de n-butane.



3 - 8 - PRÉPARATION DU MONOMÈRE DU POLYPROPYLÈNE.

Le **propylène** est un gaz dans les conditions normales. Son point d'ébullition est de - 47,5°C sous la pression atmosphérique et son point de fusion est de - 185°C. La température critique est de 92°C et la pression critique de 4,6 Mpa. Il est très soluble dans l'alcool.

Il existe trois mode d'obtention du propylène :

- * Le propylène est un sous-produit de la production de l'**éthylène** par steam cracking du naphta. C'est ce procédé qui représente la plus grande part de la production.
- * On obtient également du propylène comme sous-produit dans la fabrication des essences par cracking catalytique
- * Un procédé plus récent est le procédé OLEFLEX de déshydrogénation sélective catalysée du **propane**. Les traces de **propanediène** et de **méthyl acétylène** qui se forment sont séparées et recyclées.



Afin d'obtenir le degré de pureté requis pour la polymérisation, le propylène brut doit être soigneusement purifié d'impuretés polaires et insaturées.

Part des trois procédés dans la production mondiale du propylène

Source : Informations Chimie - Mars 1997

En milliers de tonnes	1984	1990	1995	2000
STEAM CRACKING	16 906	18 400	21 125	46 600
CRACKING CATALYTIQUE	5 568	6 150	6 700	16 000
DESHYDROGENATION	6	297	410	2 800

Figure 3 – 8

PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE L'ACRYLONITRILE

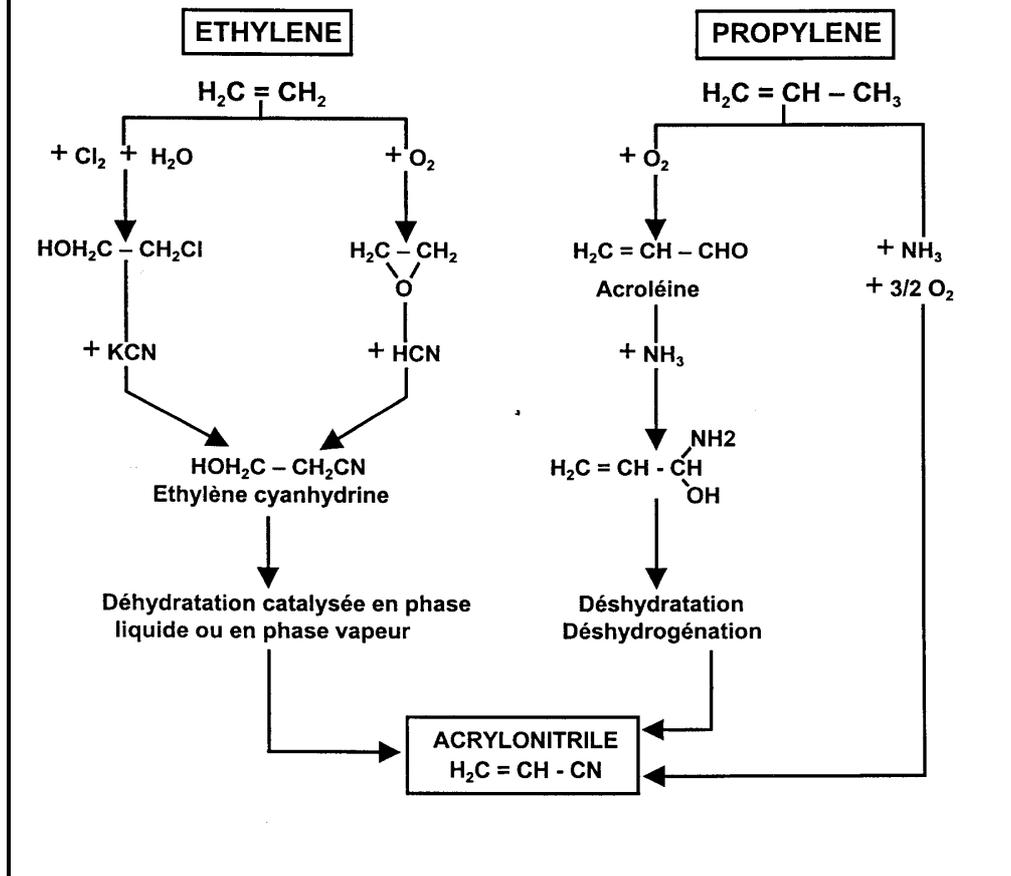


Figure 3 – 9

TENDANCES DU MARCHÉ MONDIAL POUR QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES DES FIBRES SYNTHÉTIQUES

Source : TECHNON

Milliers de tonnes	1999	2000	2002	2004	2006
p. xylène					
Production	14 838	16 438	18 343	20 556	23 058
% des capacités	80,9	77,8	80,4	87,2	96,8
P.T.A.					
Production	19 013	20 473	23 417	26 621	30 242
% des capacités	85,9	88,0	92,7	98,7	109,7 ?
M.E.G.					
Production	11 371	12 263	13 593	15 018	16 645
% des capacités	87,8	84,9	86,6	90,2	95,0
Acrylonitrile					
Production	4 636	4 823	5 120	5 442	5 792
% des capacités	86,1	87,4	90,0	90,0	90,0
Caprolactame					
Production	3 530	3 700	3 925	4 125	4 340
% des capacités	87,2	88,7	92,5	91,1	92,7

ANNEXE UNE

COMPLÉMENT SUR LE VAPO-CRAQUAGE ET LE RÉFORMAGE CATALYTIQUE POUR L'OBTENTION DE PRODUITS AROMATIQUES EN RAFFINERIE

1 – INTRODUCTION.

En Europe et au Japon, les hydrocarbures liquides représentent la quasi-totalité des matières premières destinées à la pétrochimie : 100% au Japon et plus de 80% en Europe. On utilise des fractions légères appelées aussi "naphtas" dont l'intervalle de distillation se situe entre 35 et 175°C. Ces produits conviennent aussi bien à la production d'hydrogène qu'à celle des intermédiaires chimiques pour les plastiques, les fibres et les résines.

Avec les distillations les opérations primaires réalisées en raffinerie sont, par ordre d'importance :

- La pyrolyse, ou craquage à la vapeur, qui est la source d'hydrocarbures insaturés et aromatiques.
- La conversion en hydrogène et gaz carbonique, soit par traitement catalytique par la vapeur d'eau, soit par oxydation partielle.
- L'aromatisation, ou reforming catalytique, source d'hydrocarbures aromatiques.

2 – LE CRAQUAGE A LA VAPEUR.

Le craquage à la vapeur permet de produire les principaux hydrocarbures oléfiniques : éthylène, propylène, butadiène,... et aromatiques tels que benzène, toluène et pour une faible part xylènes.

Par une série de réactions endothermiques, les hydrocarbures initiaux sont transformés en un mélange complexe par chauffage à 800-850°C en présence de vapeur d'eau dans un rapport voisin de 0,5 en poids. Après refroidissement à la sortie du four (et récupération d'environ la moitié de l'énergie engagée), le mélange est envoyé dans une section de séparation à basse température : -17 à -100°C, où s'opère la séparation des principaux constituants. Pour certains d'entre eux (butadiène, benzène, toluène) on doit faire appel à des procédés très sélectifs : distillation extractive pour le butadiène et extraction par solvant pour les deux autres. On élimine l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique par traitement à la soude ou avec une amine organique, les acétyléniques par hydrogénation et l'eau par absorption sur alumine.

Selon les conditions opératoires on obtient par rapport au poids initial engagé:

- 25 à 30% d'éthylène.
- 14 à 18% de propylène.
- 3,5 à 4,2% de butadiène
- 6 à 7,5% de benzène.
- 3 à 4,5% de toluène
- de petites quantités de xylènes.

Les autres produits sont utilisés pour la chauffe ou soumis à de nouvelles purifications pour en retirer, par exemple, de l'isoprène, de l'isobutène ou du cyclopentadiène.

3 – AROMATISATION OU "REFORMING" CATALYTIQUE.

Le reforming produit des hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène et xylènes. En Europe et au Japon, une grande partie d'entre eux provient du craquage à la vapeur des essences si bien que l'on a recouru à ce procédé surtout pour produire des xylènes que le craquage à la vapeur ne fournit qu'en trop faibles quantités.

Aux USA, où se pratique plutôt le craquage des gaz légers: éthane, propane, sans formation de composés benzéniques, le reforming catalytique est largement utilisé. Il consiste à convertir certains constituants d'une essence en hydrocarbures aromatiques par action d'un catalyseur constitué de platine déposé sur une silico-alumine. Son action est double :

- Il déshydrogène les cycloparaffines $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3 H_2$
- Il cyclise les paraffines et isoparaffines $CH_3 - C(CH_3)H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH_3 + 4 H_2$

Du mélange obtenu, on extrait, à l'aide de solvant sélectif, les hydrocarbures aromatiques. Cette méthode permet en particulier de produire l'ortho et le para xylène utilisé pour les matières premières de polyesters. La séparation des isomères des xylènes (ortho-, méta-, para- qui ne peut être réalisée par de simples distillations du fait de leur point d'ébullition trop voisins, est effectuée soit par cristallisation fractionnée, soit par adsorption sélective sur solide.