# L'avenir de l'acétylène comme matière première de l'industrie chimique

Alain Brion, Louis Brun, Jean-Pierre Souviron

▶ **To cite this version:**

Alain Brion, Louis Brun, Jean-Pierre Souviron. L'avenir de l'acétylène comme matière première de l'industrie chimique. Sciences de l'ingénieur [physics]. 1963. hal-01910063

**HAL Id: hal-01910063**

**https://minesparis-psl.hal.science/hal-01910063**

Submitted on 31 Oct 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES
Bibliothèque
N°
I.E.1
[102]

Consultation
sur place

MAI 1963

# L'AVENIR DE L'ACETYLENE COMME MATIERE PREMIERE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1 [102]

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES
Bibliothèque
N°
I.E.1

Directeur de dossier : M. BOURDILLAT

Direction des Industries Chimiques

**Consultation sur place**

Alain A. BRION
Louis L. BRUN
Jean-Pierre J.P. SOUVIRON

# S O M M A I R E

I - PARTIE -

CHAPITRE 1 - Avertissement

2 - Exposé du problème et conclusion de l'étude

3 - Méthode d'étude

II - PARTIE -

CHAPITRE 4 - L'acétylène - Importance économique - Prix de revient

5 - Les matières premières concurrentes - Prix de revient

6 - Le chlorure de vinyle

7 - L'acétaldehyde

8 - L'acétate de vinyle

9 - L'acrylonitrile

10 - Les dérivés chlorés

III - PARTIE - Annexes

Pagination des graphiques.

| | | |
|---|---|---|
| 18 bis | ⟶ | p. 19 |
| 21 bis | ⟶ | p. 22 |
| 22 bis | ⟶ | p. 25 |
| 2. ter | ⟶ | p. 26 |
| 22 4 | ⟶ | p. 27 |
| 17 bis | ⟶ | p. 33 |
| 35 | ⟶ | p. 34 |
| 42 bis | ⟶ | p. 49 |
| aux abstinence | ⟶ | p. 50 |
| 46 bis | ⟶ | p. 53 |
| 44 ter | ⟶ | p. 54 |
| 56 bis | ⟶ | p. 61 bis |
| 56 ter | ⟶ | p. 61 ter |

# PREMIERE PARTIE

## CHAPITRE I

### AVERTISSEMENT

# AVERTISSEMENT

Cette étude est présentée en trois parties :

La première, dont la lecture pourra suffire à celui qui est davantage intéressé par les résultats et les conclusions d'ensemble que par les méthodes d'investigation qui y mènent, constitue l'essentiel : elle s'attache à présenter, avec le moins de mots possible, la situation actuelle de la chimie de l'acétylène et son avenir, tel qu'il résulte des études détaillées que nous avons entreprises.

La seconde, qui s'adresse aux lecteurs plus particulièrement intéressés par le sujet, présente dans le détail les méthodes d'étude employée et les applications que nous leur avons données :

1 - sur l'acétylène et ses concurrents,

2 - sur les grands intermédiaires de la chimie actuellement produits à partir de l'acétylène.

La troisième est composée d'annexes, qui précisent certains points que nous n'avons pas jugé utile de développer dans la seconde partie, ou qui donnent au lecteur des renseignements chiffrés de production actuelle dans le monde.

Enfin, nous n'avons pu joindre à cette étude qu'une bibliographie sommaire, puisque nous n'avons disposé que de six mois pour la réunir.

Nous terminerons cet avant-propos en remerciant les sociétés chimiques françaises qui ont bien voulu nous aider, en nous conseillant utilement dans notre difficile tâche d'information.

# P R E M I E R E  P A R T I E

## C H A P I T R E  II

- L'ACETYLENE
- EXPOSE DU PROBLEME
- CONCLUSIONS DE L'ETUDE

## L'AVENIR de l'ACETYLENE COMME MATIERE PREMIERE dans l'INDUSTRIE CHIMIQUE.

En 1961, l'industrie chimique française a consommé 100.000 tonnes d'acétylène pour un coût d'environ 110 millions de nouveaux francs. Le problème est de savoir ce que deviendront ce tonnage et cette valeur dans les années à venir.

Cet acétylène sert pour :

60 % à la production du chlorure de vinyle
15 % " " " des dérivés chlorés proprement dits
20 % " " " des dérivés acétiques
5 % " " " de l'acrylonitrile.

Nous allons pour chacun de ces produits étudier les débouchés futurs et la concurrence que font à l'acétylène les autres grands intermédiaires dans la fabrication de ces produits.

1) Chlorure de vinyle

$\alpha$) débouchés : progression lente

$\beta$) concurrence :

Il y a 3 procédés : - ex-acétylène seul
- ex-éthylène seul
- procédé mixte (50 % acétylène, 50 % éthylène).

Le procédé à l'acétylène seul semble condamné. On peut difficilement trancher entre le procédé mixte et le procédé à l'éthylène seul. De toute façon, la totalité des installations françaises marchant à l'acétylène seul, on peut prévoir que l'extension de ces usines se fera à l'éthylène, de façon à se rapprocher du procédé mixte. A plus long terme, les usines actuelles seront remplacées par des usines utilisant - au mieux pour l'acétylène - le procédé mixte. Donc le tonnage d'acétylène consacré au chlorure de vinyle ira - pensons-nous - en décroissant.

2) Dérivés chlorés - Néoprène

α) débouchés

Ces produits sont de plus en plus fortement concurrencés par d'autres, non fabriqués à partir d'acétylène. On peut prévoir une progression modérée.

β) concurrence

Les productions de trichloréthylène et perchloréthylène concurrentes utilisent des produits comme le propane, propylène ou dichloréthane et aboutissent - semble-t-il - à des prix de revient inférieurs.

Quant au néoprène, monopole Dupont de Nemours, on ne peut envisager pour le moment une usine en France le fabriquant.

Au total, les dérivés chlorés absorberont un tonnage décroissant d'acétylène.

3) Acétaldehyde - Acétate de vinyle - Dérivés acétiques

α) débouchés : progression modérée.

β) concurrence :

a) acétaldehyde : 3 procédés concurrents (acétylène, éthylène, alcool). Dans les conditions actuelles, le procédé à l'éthylène est nettement plus rentable.

b) acétate de vinyle : 3 procédés concurrents (acétylène, acétaldehyde, éthylène). Sans avoir de chiffres précis, il semble que le procédé à l'acéthylène soit le moins avantageux.

c) acide acétique : 2 procédés concurrents (acétylène, coupe d'essences légères). Même conclusion que pour l'acétate de vinyle.

Les dérivés acétiques représentent pour l'acétylène un marché qui ira probablement en se rétrécissant.

...

4) Acrylonitrile

$\alpha$ ) débouchés : multiples et en pleine expansion.

$\beta$ ) concurrence : Deux familles de procédés concurrentes (acétylène, propylène)

Les installations qui se montent utiliseront sûrement le propylène.

5) Produits nouveaux

L'acétylène étant un corps hautement réactif, il donne et donnera naissance à de nouveaux produits. Mais ceux-ci étant toujours davantage spécialisés, nous ne pensons pas que des débouchés nouveaux puissent nécessiter à court ou moyen terme des tonnages très importants d'acétylène.

Conclusion -

Dans les conditions actuelles de prix d'acétylène, d'éthylène et de propylène, l'acétylène semble condamné.

Dans les années à venir, les prix d'éthylène et de propylène évolueront à peu près sûrement de façon telle que l'acétylène perdra son rôle de grand intermédiaire chimique si son prix de revient ne s'abaisse pas nettement en dessous de 0,80 Fr le kg. (prix actuel entre 1,1 et 1,2Fr).

Nous ne savons pas si et comment cela se réalisera. Cela exige une nette amélioration du rendement des réactions et une diminution de la consommation énergétique.

Des premiers progrès pourront sans doute être observés dans les procédés de fabrication ex-hydrocarbures et surtout à l'arc électrique. A long terme, la fabrication d'acétylène dans des jets de plasma assurera peut-être encore à l'acétylène une place de choix parmi les grands intermédiaires chimiques.

# PREMIERE PARTIE

## CHAPITRE III

## METHODE D'ETUDE

## METHODES d'ETUDE et PLAN d'ENSEMBLE

### 1. Les méthodes

Nous nous sommes placés dans le cadre économique le plus général, en calculant les prix de revient des différents produits qui nous intéressent. Cette méthode générale nous a semblé comporter deux avantages fondamentaux :

1°/ elle élimine les rentes que possèdent actuellement certaines sociétés : brevets d'invention, existence de contrats particuliers (électricité, valorisation de sous-produits), possibilités de revamping de vieilles unités.

2°/ elle donne une idée quantitative et non seulement qualitative ; c'est un moyen de pouvoir dire si un procédé est meilleur qu'un autre, et de combien. Chiffrer la différence permet d'être plus affirmatif dans les conclusions, et de tenir compte d'ajustements futurs dûs à une conjoncture économique non entièrement prévisible.

Le premier point peut être discuté ; cependant, si l'on se place à un échelon global, il ne faut pas accorder une trop grande importance aux conditions locales et particulières. Certes des contrats spécifiques d'énergie ou de marchés, les structures et les implantations de sociétés déjà existantes peuvent dans certains cas exercer une influence déterminante. Mais il n'y a aucune raison pour que, globalement, ces circonstances particulières favorisent systématiquement tel procédé plutôt que tel autre. La simple considération d'une grille de prix de revient ne suffit évidemment pas à décider de l'établissement d'un four à carbure dans la région des Alpes ou d'un atelier d'acétylène ex gaz naturel dans les Pyrénées, par exemple. Nous pensons qu'elle peut toutefois servir à dessiner la physionomie générale prévisible de l'industrie chimique française, sans vouloir en déterminer individuellement tous les traits.

Cette méthode propose un cadre unique pour des produits très divers. Or les données sont autant de cas particuliers. Il a donc fallu systématiser, sans trop s'éloigner de la réalité. Nous avons procédé à l'établissement d'une grille de prix de revient, dont les facteurs les plus significatifs et variables dans l'espace et le temps constituent dans une discussion ultérieure des paramètres que l'on fait varier dans des limites cohérentes avec la situation actuelle ou prévisible. Ces limites nécessitent parfois des études de digression que nous n'avons pas considéré comme hors du sujet, tant les problèmes sont étroitement liés.

Nous allons successivement examiner le cadre et son application.

A - Le cadre

Les prix de revient se présenteront sous la forme suivante :

Matières premières

Entrées
Sorties

Utilités

Oxygène
Eau
Vapeur
Electricité
Combustible
Produits chimiques et solvants
Catalyseur

Main d'oeuvre
Frais généraux
Frais commerciaux
Entretien
Amortissements et charges financières.

---

Les conditions économiques choisies comme référence sont celles de la France en 1963. Aussi notre pays occupera-t-il une position privilégiée dans cette étude. Aussi souvent que nos modestes moyens d'information nous le permettront, nous nous pencherons sur la situation à l'étranger, après avoir parlé de la France.

Passons en revue les éléments que nous avons cités, en précisant les modes de calcul.

1. Matières premières

Le $m^3$ de gaz naturel est compté à 7,5 centimes.

Le coût des matières premières et celui de valorisation des sous-produits de sortie sont souvent des éléments importants dont l'influence est linéaire.

2. Utilités

Oxygène : le $m^3$ est compté à 7 centimes, ce qui ne tient pas compte de l'amortissement des Oxytons. L'investissement correspondant sera pris en compte dans l'investissement total.

Electricité : le Kwh est compté à 0,046 Fr. C'est un tatif marginal EDF pour un gros consommateur industriel. Toutefois, dans les fabrications qui consomment beaucoup d'électricité, comme c'est le cas pour l'acétylène ex carbure, on considérera le prix du Kwh comme un paramètre qu'on fera varier jusqu'à 0,010 Fr.

Vapeur : la tonne est comptée à 0,15 Fr, et ce prix tient compte de l'amortissement des installations de production.

Eau refroidie : 0,025 Fr/m3.

Combustible : il est évalué à la thermie, 0,92 centimes par thermie ; ce prix coïncide avec le prix du m3 de gaz naturel cité plus haut.

3. Main d'oeuvre

1°/ Le coût correspond à 25.000 Fr/homme/an. Ce coût englobe toutes les charges et intègre les différences de qualification. Lorsque, pour certains procédés étrangers, il n'a pu être rassemblé aucune information concernant ce poste, il a été pris égal à 4 % du prix de revient. Cette évaluation forfaitaire concorde avec les 25.000 Fr/homme/an ; dans les cas connus d'installations de moyenne importance.

2°/ Pour faire intervenir l'influence de la taille, on a pris la formule :

$$\frac{M1}{M2} = \frac{(Q1)}{Q2}^{0,2}$$

M1 et M2 étant les dépenses globales de main d'oeuvre nécessaire pour assurer des productions annuelles de Q1 et Q2 tonnes.

4. Frais généraux

Le montant de ces frais peut varier dans de grandes proportions d'un produit à l'autre et d'une société à l'autre. Il convient de distinguer les frais d'usine et ceux de siège. Si les premiers sont relativement constants (0,5 % du prix de revient environ, avec cette remarque qu'en toute rigueur il faudrait les rapporter à la valeur ajoutée), il

n'en est pas de même des seconds. En admettant toutefois que la morale et la statistique se conjuguent pour établir que si une société fait moins de recherches elle devra payer davantage de royalties pour exploiter les procédés découverts par les autres, il semble que 10 % du prix de revient soit un ordre de grandeur raisonnable.

5. Frais commerciaux

Le caractère plus ou moins élaboré du produit fabriqué joue une grande importance. Ce poste peut varier de 2 % à 10 % du prix de revient, suivant qu'il s'agit d'un intermédiaire pratiquement autoconsommé ou d'un produit fini commercialisé. Tous les produits que nous étudierons sont des matières de base ou de grands intermédiaires, qui justifient un pourcentage faible du prix de revient : 2 %.

6. Entretien

Il est estimé à 4 % des investissements totaux, annuellement. Toutefois, pour certains procédés particuliers (acétaldehyde par le procédé Wacker par exemple), il faut prendre un chiffre plus élevé.

7. Amortissement et charges financières

Les chiffres fréquemment publiés par les constructeurs correspondent à des investissements "battery limits", c'est-à-dire, en première approximation, à une installation qui s'implante dans un complexe déjà existant. Pour passer aux investissements nécessaires à la construction d'une usine ex-nihilo, il faut majorer de 30 %, et dans certains cas de 50 %.

Pour établir un prix de revient moyen, il est nécessaire de raisonner à annuités constantes. D'autre part, en raison de l'évolution rapide des techniques dans ce domaine de la chimie, il faut amortir rapidement. Nous avons choisi 7 ans, ce qui correspond à une charge annuelle de 18,7 % des investissements totaux. Plus généralement, pour un amortissement sur n années, avec des annuités constantes, nous avons établi que le pourcentage est de :

$$7 \left( 1 + \frac{1}{1{,}07^{\,n} - 1} \right)$$

Tous ces pourcentages ont été calculés avec un taux d'intérêt de 7 %. Il se justifie en France, par les données suivantes :

les émissions d'actions se font en général avec un premier dividende de 5 %, et l'impôt sur les BIC est de 50 %.

les émissions d'obligations se font avec un taux d'intérêt de 5% et sont soumises pratiquement à un accord préalable du Crédit National.

les prêts à long terme les plus avantageux sont consentis par le Crédit National à un taux de 7 %.

En tenant compte de ces données, avec les ratios souhaitables entre les divers capitaux à long terme, on arrive à un loyer moyen de l'argent de 7 %.

Dans les autres pays, le taux d'intérêt est souvent différent et un des aspects de la concurrence qu'ils peuvent faire à l'industrie chimique française tient à des possibilités d'emprunter à meilleur compte : C'est souvent le cas des U.S.A. et de l'Italie.

Enfin, l'influence de la capacité est traduite par la formule :

$$\frac{I1}{I2} = \left(\frac{Q1}{Q2}\right)^{a}$$

I1 et I2 étant les investissements totaux correspondant à des installations de capacités respectives Q1 et Q2, et à un coefficient voisin de 0,7 :

| | |
|---|---|
| 0,6 | pour l'acétylène |
| 0,67 | pour l'éthylène |
| 0,70 | pour l'acrylonitrile |
| 0,71 | pour le chlorure de vinyle |

Maintenant que nous avons présenté le cadre nous allons préciser de quelle façon nous l'avons appliqué.

B. Son application

Pour se faire une idée de l'avenir de l'acétylène dans l'industrie chimique, nous avons étudié ses débouchés. Il sert presqu'exclusivement à préparer des produits intermédiaires, dont les principaux sont :

le chlorure de vinyle
l'acétaldehyde
l'acrylonitrile
l'acétate de vinyle,

et qui représentent plus de 80 % des débouchés chimiques. Le reste

est constitué de produits divers parmi lesquels deux ont plus particulièrement retenu notre attention :

les solvants chlorés et le néoprène.

Pour chacun de ces produits, nous avons étudié les procédés de fabrication qui entrent en concurrence avec celui qui part de l'acétylène. Pour chaque procédé, nous avons établi une grille de prix de revient, dont les résultats modulés par la variation des paramètres d'étude, sont confrontés. Nous essayons alors de tirer les conclusions, d'abord sur la situation actuelle, puis sur une situation future, dont on connaîtrait les éléments conjecturels.

Ce mode d'étude a dégagé une concurrence dans les matières premières de départ entre l'acétylène, l'éthylène et le propylène, et leurs prix de revient sont des éléments souvent déterminants pour le choix.

Aussi avons-nous fait une étude préalable de cex prix et tenté de la projeter à moyen terme, et si possible à long terme.

2. Plan d'ensemble

Deux chapitres, l'un sur l'acétylène, l'autre sur l'éthylène et le propylène, permettent de présenter les procédés de fabrication et leur évolution et de dégager des fourchettes de prix de revient, qui serviront de cadre aux études de prix faites sur les autres produits.

Viennent ensuite les études des produits fabriqués à partir de l'acétylène :

le chlorure de vinyle
l'acétaldehyde
l'acrylonitrile
l'acétate de vinyle
les solvants chlorés et le néoprène.

Enfin, nous avons rassemblé dans un dernier chapitre tous les résultats obtenus, en donnant notre opinion sur l'avenir de l'acétylène dans l'industrie chimique, tel qu'il ressort des études de détail qui ont précédé.

Rappelons que les Annexes apportent des précisions sur les points de détail et qu'une bibliographie sommaire renvoie le lecteur intéressé et spécialiste de ces questions à des ouvrages généraux ou à des articles très techniques parus récemment dans diverses revues.

# D E U X I E M E  P A R T I E

## C H A P I T R E  IV

L'ACETYLENE - son importance économique
- ses débouchés
- prix de revient des procédés de fabrication.

## ACETYLENE

A - La production française d'acétylène 1961 a été de 150.000 tonnes. Sur ces 150.000 tonnes, 100.000 tonnes environ sont destinées à la production chimique proprement dite.

Les principaux dérivés de l'acétylène sont :

- le chlorure de vinyle, les dérivés chlorés, l'acétaldehyde et autres dérivés acétiques, l'acrylonitrile.

Le tableau suivant indique les pourcentages du tonnage d'acétylène destiné à la fabrication chimique qui va à tel ou tel produit, en France et aux U.S.A.

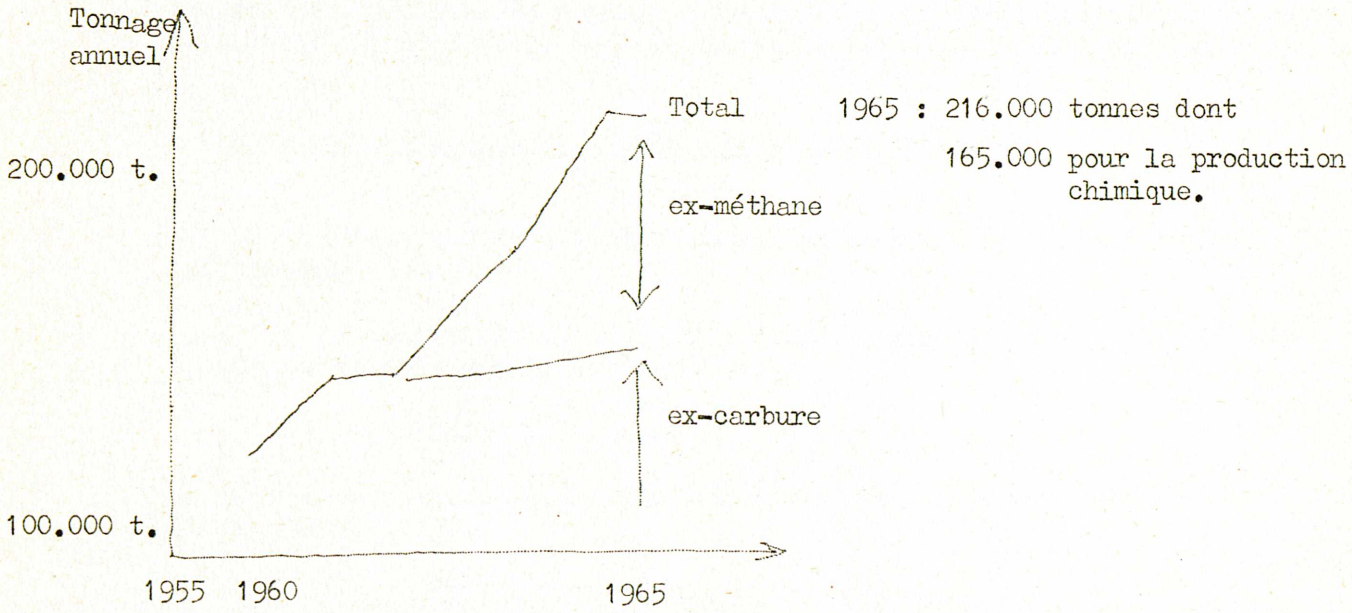
| | France | U.S.A. |
|---|---|---|
| Chlorure de vinyle . . . . . | 60 % | 30 % |
| Dérivés chlorés . . . . . | 15 % | 11 % |
| Néoprène . . . . . | 0 | 23 % |
| (acétaldehyde (acétate de vinyle (5 %) . . . . . (dérivés acétiques | 20 % | 8 % |
| Acrylonitrile . . . . . | 5 % | 18 % |
| Divers . . . . . | - | 10 % |

Les deux marchés sont assez différents, mais dans les deux cas la prédominance du chlorure de vinyle est suffisamment nette pour que le chlorure de vinyle ait fait l'objet d'une étude plus poussée que les autres produits.

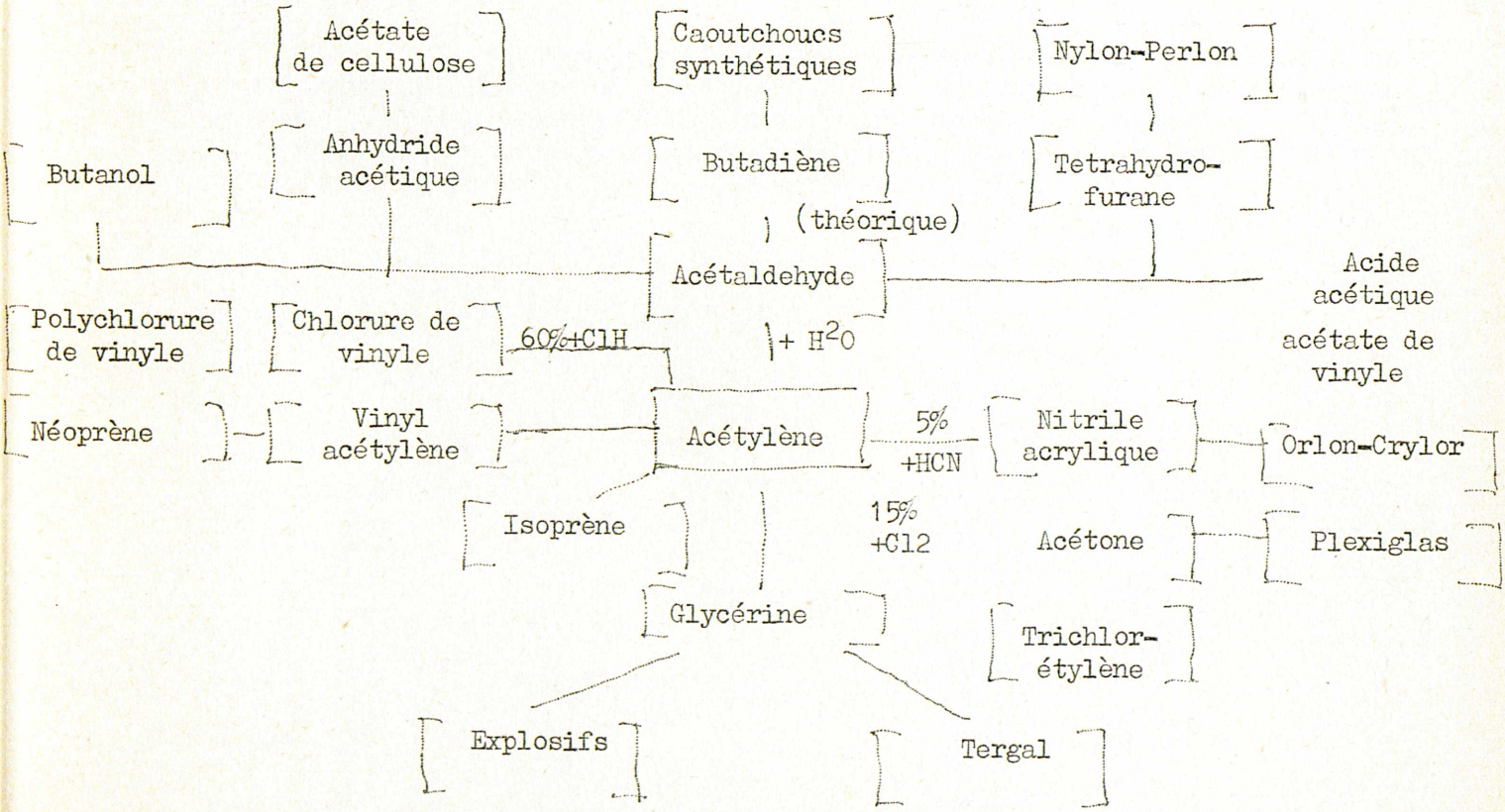
Note 1 : Capacité de production des principaux producteurs d'acétylène en 1960 :

| | | |
|---|---|---|
| U.S.A. . . . . | 590.000 t. | (dont 410.000 ex-carbure) |
| Allemagne de l'Ouest | 550.000 t. | ( " 340.000 " " ) |
| Japon . . . . . | 400.000 t. | ( " 380.000 " " ) |
| Italie . . . . . | 220.000 t. | ( " 55.000 " " ) |
| France . . . . . | 130.000 t. | |

Note 2 : Prévisions du 4ème Plan - Consommation d'acétylène en France




Note 3 : Schéma de la chimie des dérivés de l'acétylène



B - Prix de revient de l'acétylène.

Il y a deux grandes sources d'acétylène : le carbure de calcium et les hydrocarbures. En France, actuellement, 88 % de l'acétylène est ex-carbure (70 % aux U.S.A., 60 % en Allemagne de l'Ouest, 25 % en Italie).

I - Production d'acétylène à partir du carbure de calcium

C'est la source traditionnelle et encore la plus importante. (cf tableau).

Le carbure de calcium est préparé en faisant réagir dans un four électrique le coke sur de la chaux vive :

$$CaO + 3C \longrightarrow C^2Ca + CO$$

Le carbure de calcium est ensuite décomposé par l'eau pour obtenir de l'acétylène :

$$C^2Ca + 2\ H^2O \longrightarrow C^2H^2 + (HO)^2\ Ca$$

L'acétylène ainsi obtenu contient des impuretés, principalement de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène pyosphoreux que l'on peut éliminer par lavages avec une solution de chromate alcalin, par barbotage dans de l'eau chlorée ou par passage sur du charbon actif.

La consommation d'énergie a été réduite dans les fours modernes à environ 9 Kwh par $m^3$ d'acétylène, ce qui est proche de la valeur théorique ; ont été également adoptés des fours fermés pour récupérer le CO qui se développe au cours de la réaction dans le four, et des générateurs à sec d'acétylène pour utiliser l'hydroxyde de calcium.

.....

Production de carbure de calcium en milliers de tonnes/an

| Pays | 1953 | 1960 | Pays | 1960 |
|---|---|---|---|---|
| Japon | 586 | 1.210 | Yougoslavie | 73 |
| Allemagne de l'Ouest | 725 | 1.101 | Afrique du Sud | 60 |
| U.S.A. | 720 | 995 | Hollande | 54 |
| Allemagne de l'Est | 684 | 888 | Bulgarie | 32 |
| Russie | 500 | 500 | Autriche | 25 |
| France | 214 | 447 | Argentine | 20 |
| Canada | 400 | 324 | Brésil | 15 |
| Pologne | 198 | 321 | Chili | 15 |
| Italie | 224 | 290 | Mexique | 13 |
| Gde-Bretagne | 108 | 216 | Portugal | 12 |
| Corée du Nord | ? | 150 | Hongrie | 10 |
| Chine | 25 | 150 | Australie | 10 |
| Roumanie | 30 | 140 | Israël | 10 |
| Belgique | 59 | 106 | Indes | 10 |
| Tchécoslovaquie | 57 | 104 | Finlande | 7 |
| Espagne | 22 | 81 | Formose | 7 |
| Norvège | 56 | 80 | Philippines | 5 |
| Suède | 70 | 79 | Corée du Sud | 3 |
| Suisse | 65 | 75 | Grèce | 2 |

Total 1953 : 5.000.000 tonnes

1960 : 7.650.000 tonnes

La caractéristique essentielle de ce procédé est sa grosse consommation d'énergie électrique. Le coût du kwh est un élément déterminant du prix de revient. Toutes les usines de ce type ont des contrats particuliers de fourniture de courant. D'une part c'est la conséquence des tarifs spéciaux consentis (*) par l'E.D.F. à celles qui avaient leur propre courant avant la nationalisation et, d'autre part, les fours à carbure servent à "aplanir les pointes" de production d'électricité d'une région et consomment donc des kilowatts-heure à tarif marginal réduit. Dans une première approche, nous prendrons le kwh à 3 centimes ; nous le considérerons ensuite comme un paramètre variable.

Exemple de prix de revient d'une tonne d'acétylène :

Capacité : 50.000 T/an

Investissements "battery limits"

$(I = 58\ 10^6$ partie four
$(I = 9{,}6\ 10^6$ partie production et purification

$I = 67{,}6\ 10^6$

Investissements complets :

$I = 67{,}6\ 10^6 \times 1{,}3 = 88\ 10^6$

Matières premières :

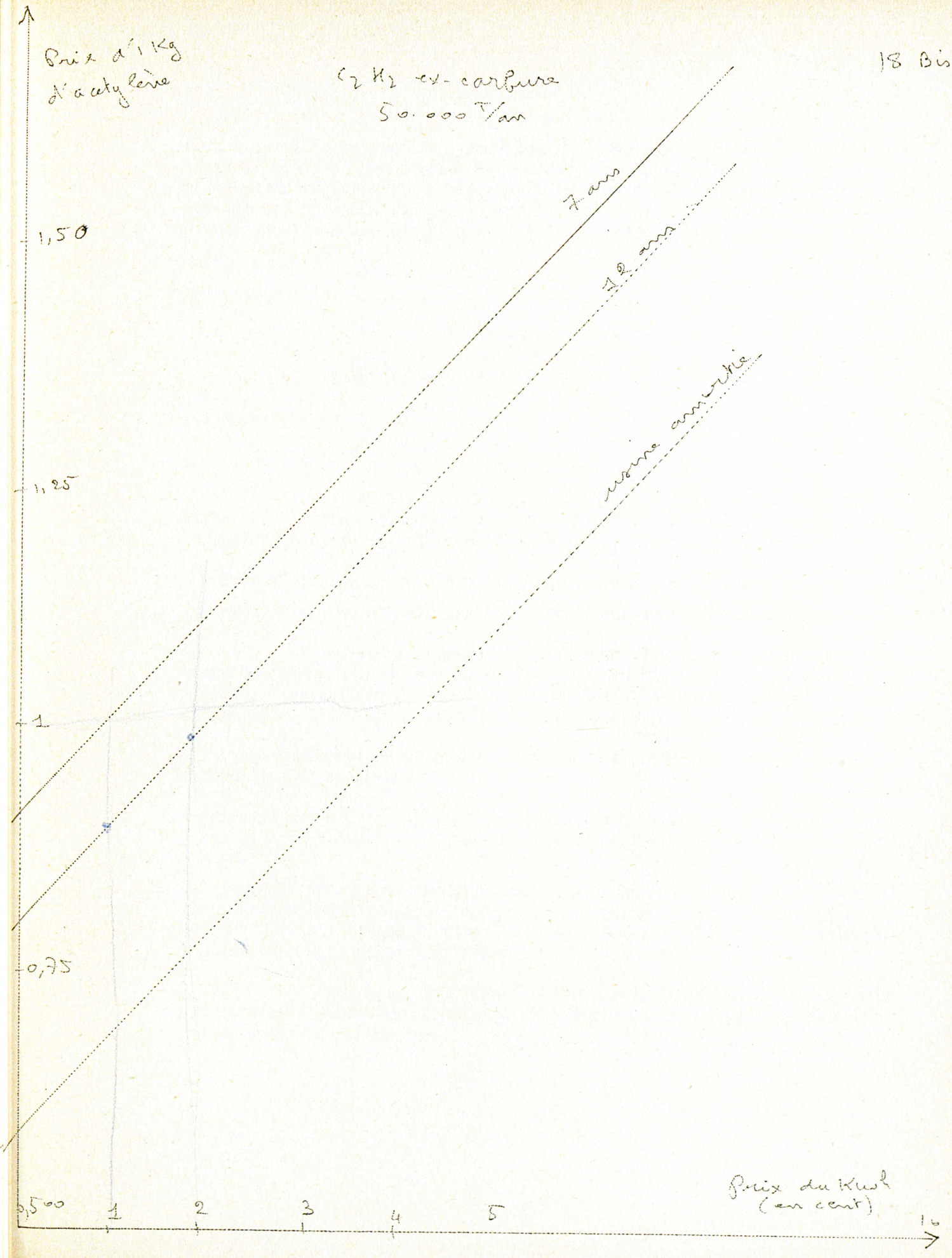
| | | | |
|---|---|---|---|
| chaux | 19 Fr/tonne | 3,090 tonnes | 57,5 |
| coke | 120 Fr/ " | 2,070 " | 248 |

Utilités :

| | | | |
|---|---|---|---|
| pâte | 300 Fr/tonne | 70,5 Kg | 21 |
| électricité | 0,03Fr/kwh | 10.790 | 321 |

| | |
|---|---|
| Main d'oeuvre . . . . . | 53 |
| Frais commerciaux . . . . . | 24 |
| Frais généraux . . . . . | 120 |
| Entretien (4 % des investissements) . . . . . | 70,5 |
| (CHarges financières ( (18,7 % des investissements). . . | 329 |
| (Amortissements ( | |
| Total ..... | 1.244 |

(*) art.8 de la loi de nationalisation.


Prix d'1 Kg d'acétylène
$C_2H_2$ ex-carbure
50.000 T/an
7 ans
12 ans
Durée amortie
1,50
1,25
1
0,75
0,500
1
2
3
4
5
Prix du Kwh (en cent)
15

Soit un prix de revient de 1,25 Fr le kg d'acétylène. Ce chiffre pourra paraître élevé en comparaison des chiffres avancés par des producteurs d'acétylène ex-carbure. On remarquera cependant qu'il devient 1,15 si on amortit les installations en 12 ans au lieu de 7, et tombe à 1,00 Fr si on néglige les frais généraux et les frais commerciaux.

Soit $x$ le prix du kwh et $n$ le nombre d'années sur lequel on amortit.

On aura, pour une tonne d'acétylène :

$$= 594 + 10.800\ x + 123\ \left(\frac{1}{1,07^{\,n} - 1} + 1\right)$$

(cf figure 1)

II - Production d'acétylène à partir d'hydrocarbures -

Il existe de nombreuses méthodes d'obtention d'acétylène à partir d'hydrocarbures (cf tableau). La réaction est endothermique et nécessite l'apport de calories, d'où deux familles de procédés :

$\alpha$ ) apport externe de calories (ex : procédés à l'arc électrique)

$\beta$) apport interne de calories (ex : oxydation partielle du méthane).

On pourra trouver en annexe quelques détails sur les nombreux procédés. Malgré leur diversité, ces procédés cherchent à obtenir à la fois le meilleur rendement en acétylène et le meilleur rendement énergétique. C'est là un problème difficile car :

- les hydrocarbures ne se transforment en acétylène qu'à haute température (1.200° minimum).

- l'acétylène ne doit rester à température élevée qu'un temps très court, car il a tendance à se décomposer extrêmement vite en carbone et hydrogène.

La trempe nécessaire se traduit généralement par une grosse perte de calories. Notons en outre que l'emploi de catalyseurs ne peut améliorer le procédé car il favorise l'obtention des produits finaux les plus stables, c'est-à-dire carbone et hydrogène.

Une bonne valorisation des gaz résiduaires est un impératif qui nécessite généralement la mise en oeuvre de ces procédés au sein de vastes ensembles chimiques.

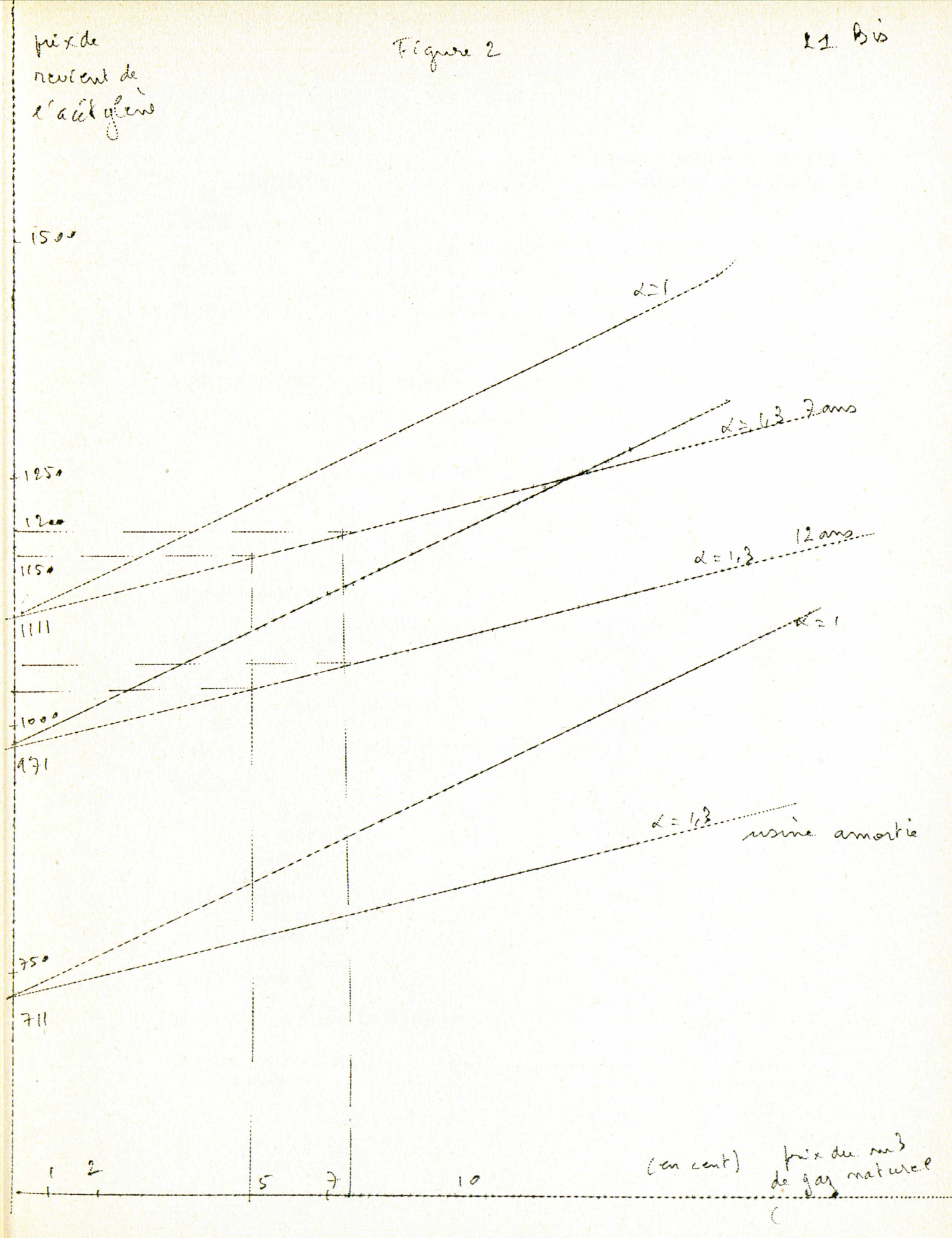
Pour établir le prix de revient approximatif de cette famille de procédés, nous choisirons un cas classique d'installation de 50.000 tonnes/an d'acétylène à partir de méthane utilisant le procédé de la B.A.S.F.

Usines à oxydation partielle

(voir référence)

| Compagnie | Lieu | Date d'entrée en fabrication | Capacité tonnes/an |
|---|---|---|---|
| Procédé B.A.S.F. : | | | |
| MONSANTO | Texas City, USA | 1953 | 40.000 |
| SIC EDISON | Venise, Italie | 1953 | 50.000 |
| SOC ITAL SERIE ACETICA SINTETICA | Milan, Italie | 1953 | 20.000 |
| AMERICAN CYANAMID | Fortier, La. USA | 1955 | 50.000 |
| ROHM & HAAS | La Porte, Texas | 1957 | 16.000 |
| MONOCHEM | Geismar, La. USA | 1962 | 40.000 |
| KYOWA GAZ KAGAGU KOGYO K K | Ube, Japon | 1961 | 9.000 |
| Union Carbide : | | | |
| UNION CARBIDE | Texas City, USA | 1953 | 35.000 |
| UNION CARBIDE | Seadrift, Texas | | |
| UNION CARBIDE | S Charleston, W Va | 1959 | 57.000 |
| UNION CARBIDE | Whiting, Ind. | 1959 | 57.000 |
| UNION CARBIDE | Torrance, Calif. | | |
| AZIENDA NAZIONALE INDROGENAZIONE COMBUSTIBILI | Ravenne, Italie | 1960 | 20.000 |
| Dow : | | | |
| DOW CHEMICAL | Freeport, Texas | 1958 | 20.000 |
| Montecatini : | | | |
| MONTECATINI | Novare, Italie | 1955 | 6.000 |
| DIAMOND ALKALI | Freeport, Texas | 1961 | 15.000 |
| NISSIN CHEMICAL | Teyama, Japon | | |
| MONTECATINI | Brindisi, Italie | 1962 | 26.000 |
| DUSIKARRY CECHY | Most, Tchécoslovaquie | | |
| ZJEDNOCZEMIE CHEMICZNEJ | Tarnow, Pologne | | |

Figure 2


prix de revient de l'acétylène
1500
1250
1200
1150
1111
1000
971
750
711
α=1
α=1,3 7 ans
α=1,3 12 ans
α=1
α=1,3
usine amortie
1
2
5
7
10
(en cent)
prix du m3 de gaz naturel

| Compagnie | Lieu | Date d'entrée en fabrication | Capacité tonnes/an |
|---|---|---|---|
| **Procédé SBA** | | | |
| H.B.L. | Carling, France | 1959 | 8.000 |
| TENNECO | Houston, Texas | 1962 | 45.000 |
| SURSIMDO CHEMICAL | Nühama, Japon | 1962 | 8.000 |
| TECHMASLUMPORT | Lisichanskü, Russie | | |
| **Hoechst HTP** | | | |
| FARBWERKE HOECHST | Francfort, Allemagne | 1961 | 45.000 |

Investissements "battery limits" 82,5 $10^6$ Fr

complets 107 $10^6$ Fr

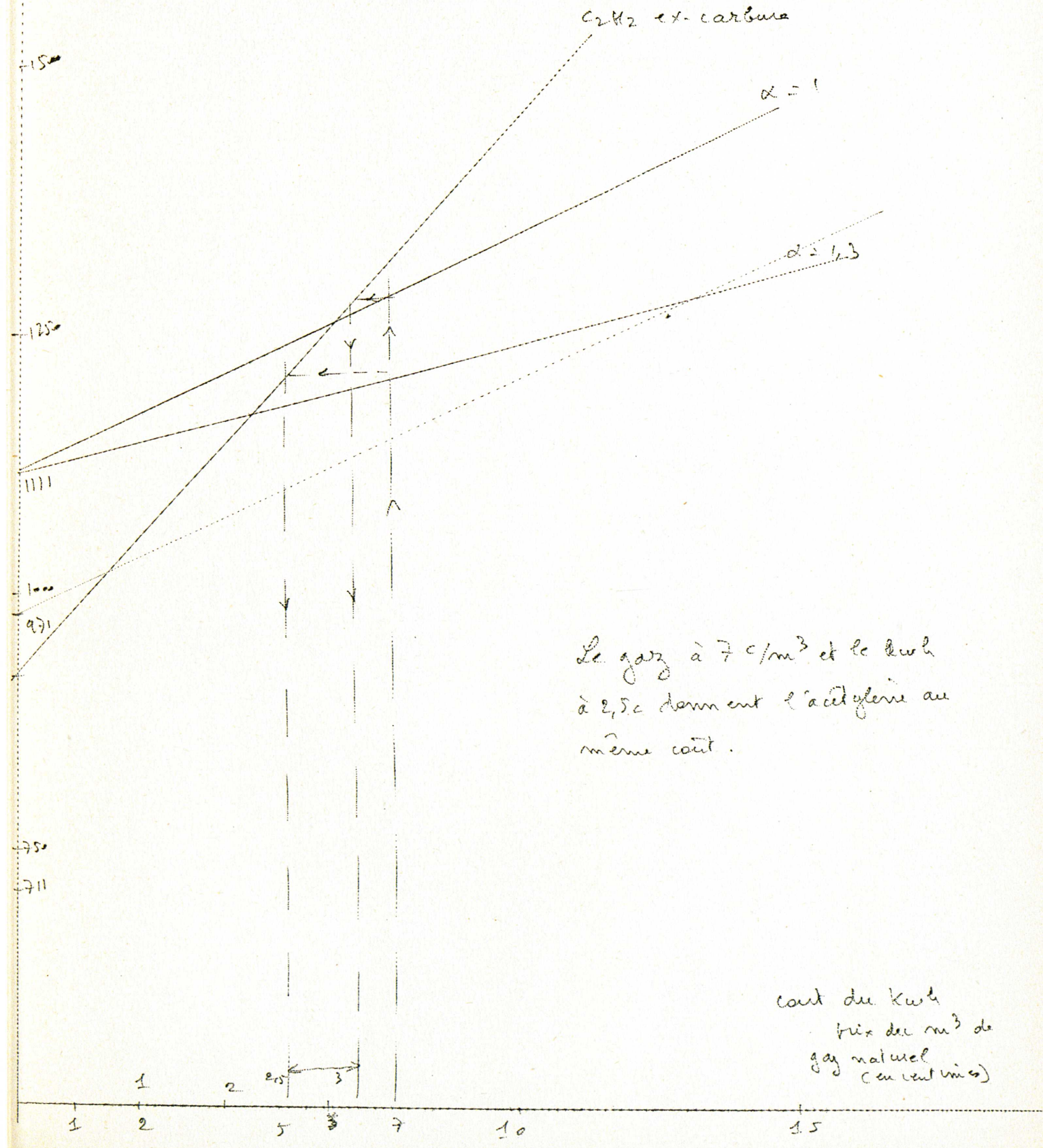
**Pour 1 tonne de $C_2H_2$**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Matières premières | | | | |
| Entrées | Gaz naturel | 0,07 Fr/m3 | 6.000 m3 | 420 |
| | Oxygène | 0,07 Fr/m3 | 3.500 m3 | 245 |
| | Solvant | 6 Fr/Kg | 6 Kg | 36 |
| Sorties | Gaz résiduaires (3.100 Th/m3 - 8.800 m3 coefficient de valorisation 1,3) | | 3,9 tonnes | - 326 |
| Utilités | | | | |
| | Thermies | 0,92 c | 3.500 Th | 32 |
| | Electricité | 0,046 | 2.500 kwh | 115 |
| | Eau refroidie | | | 23 |
| Main d'oeuvre | | | 60 personnes | 30 |
| Frais commerciaux | | | | 24 |
| Frais généraux | | | | 120 |
| Entretien (4 % des investissements) | | | | 86 |
| Charges financières<br>Amortissements | 18,7 % des investissements | | | 400 |
| | | | | 1.531 |
| | | | | - 326 |
| | | | | 1.205 |

prix de revient de l'acétylène

# Amortissement en 7 ans

(figure 3)




Le gaz à 7 c/m³ et le kwh à 2,5 c donnent l'acétylène au même coût.

coût du kwh

prix du m³ de gaz naturel (en centimes)

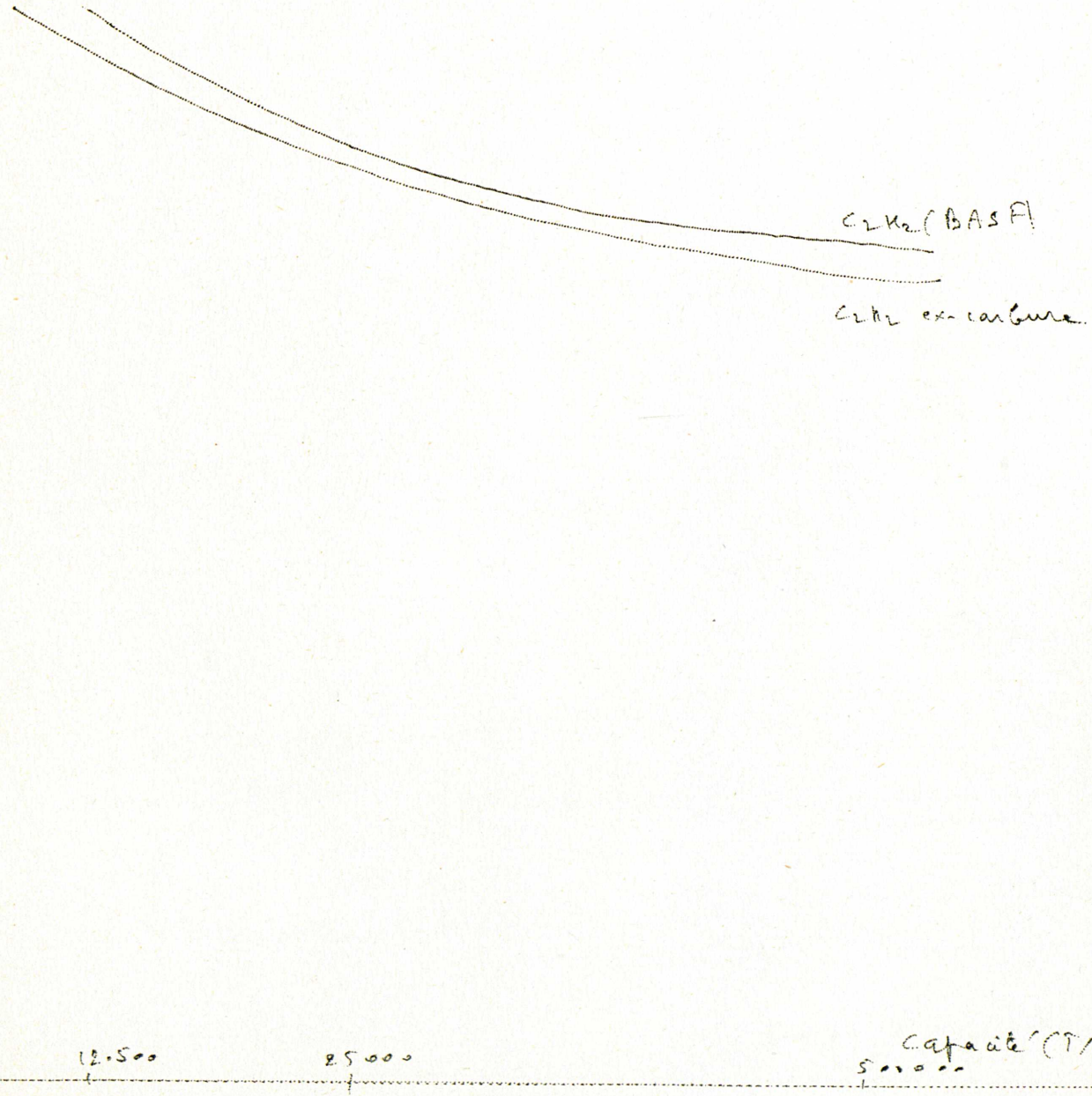
2.2 TCR

$C_2H_2$

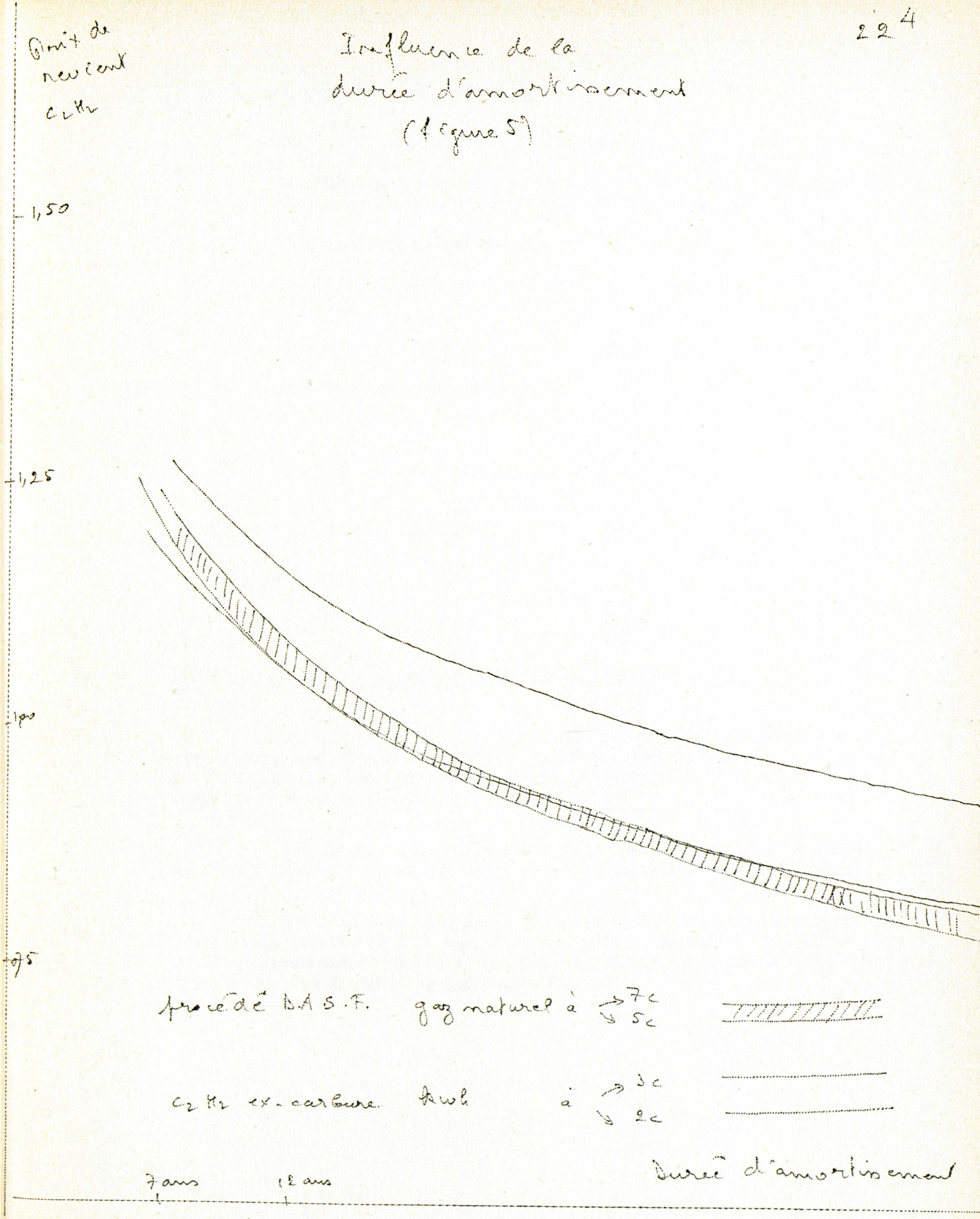
Influence de la capacité

(figure 4)

Prix de revient $C_2H_2$



# Influence de la durée d'amortissement (figure 5)



Soit de l'acétylène à 1,20 Fr le kg.

Si nous supposons que l'amortissement se fait sur 12 ans et non plus sur 7 ans, nous aboutissons à un prix de revient de 1,07 Fr.

Soit - x le prix du m3 de gaz naturel

- $\alpha$ le coefficient de valorisation des gaz résiduaires ($1 < \alpha < 1,3$ et on suppose que $\alpha$ est indépendant de x)

- n le nombre d'années sur lequel on amortit l'installation

- P le coût d'une tonne d'acétylène

on a :

$$P = 858 - x\ (6.000 - 3.500\,\alpha) + \frac{147}{1,07^{n} - 1}$$

La figure 2 illustre cette formule.

---

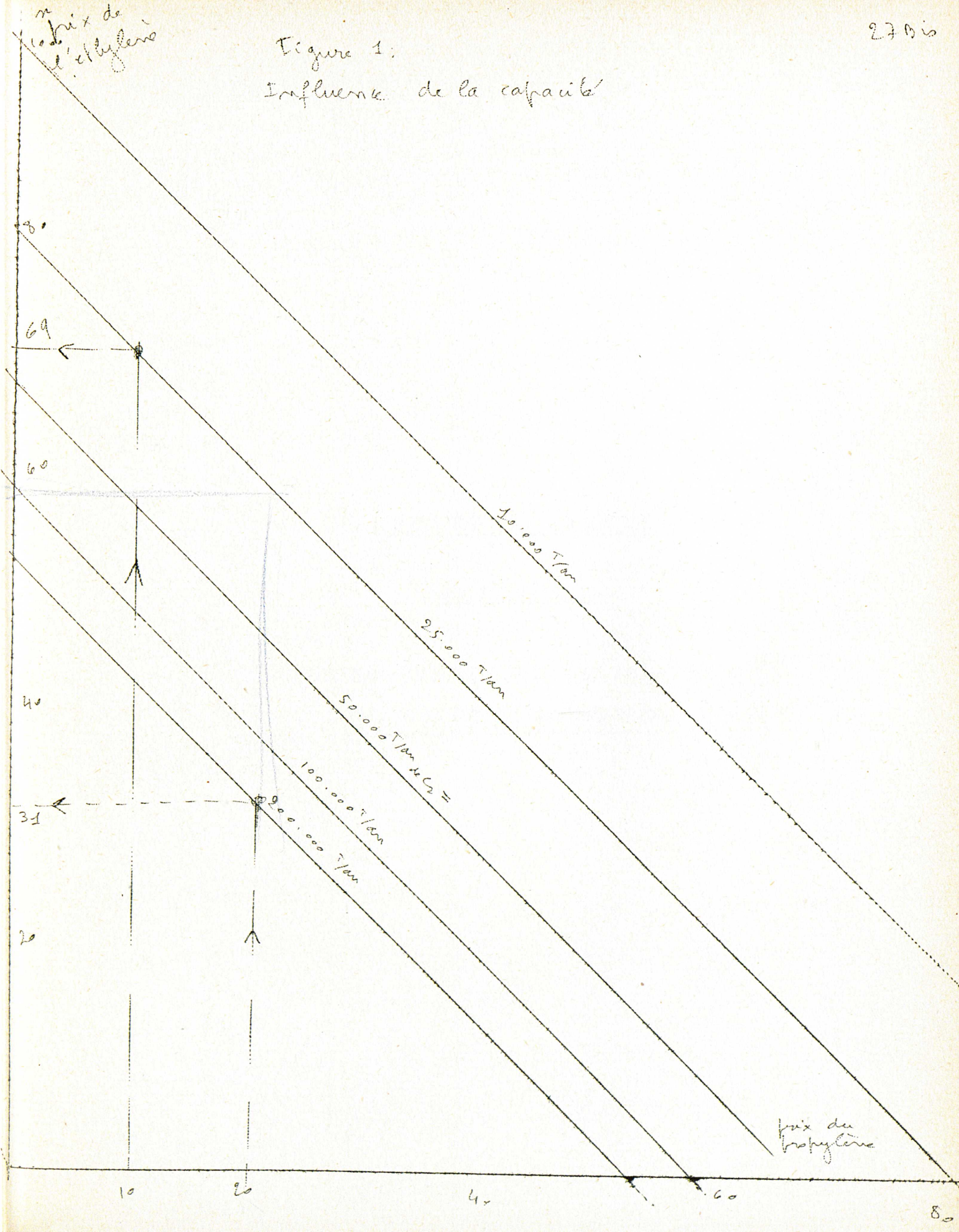
III - Comparaison des 2 procédés de fabrication (figures 3, 4, 5)

Les figures ci-jointes montrent que, dans les conditions économiques actuelles, les deux procédés arrivent à des prix de revient tout à fait comparables. Des circonstances particulières pourront déterminer le choix de l'un ou de l'autre.

Dans la suite de cette étude nous prendrons un prix de revient de l'acétylène de 1 Fr, ce qui est, à l'heure actuelle, un prix minimum.

Les résultats ultérieurs de cette étude restent valables même si l'acétylène valait 0,8 Fr le kg. Or un tel prix ne saurait en aucun cas être réalisé ex-carbure et nécessiterait des améliorations technologiques très importantes des procédés ex-hydrocarbures.

Figure 1 :
Influence de la capacité



# D E U X I E M E  P A R T I E

## C H A P I T R E  V

## LES MATIERES PREMIERES CONCURRENTES DE L'ACETYLENE

## PRIX DE REVIENT ETHYLENE-PROPYLENE

Tableau des plus importants procédés de production des principaux dérivés de l'acétylène

| Voie concurrente | Dérivé | Voie par l'acétylène |
|---|---|---|
| Ethylène (addition de $Cl_2$) | Chlorure de vinyle | Addition d'HCl |
| Ethylène (oxydation directe) | Acétaldehyde | addition d'$H_2O$ |
| Sous produit de la fabrication d'éthylène-glycol par le dichloréthane | Trichloréthylène | acétylène ⟶ tetrachloréthane ⟶ trichloréthylène |
| Aldehyde + anhydride (ex-éthylène) | Acétate de vinyle | addition d'acide acétique |
| aucune | Néoprène | acétylène ⟶ monovinylacétylène ⟶ chloroprène ⟶ néoprène |
| Propylène + $NH_3$ + $O_2$ | Acrylonitrile | addition HCN |

Il ressort de ce tableau que les matières premières concurrentes de l'acétylène sont l'éthylène et le propylène.

.....

## Etablissement d'un prix de revient de l'éthylène et du propylène.

Ce chapitre a pour but d'établir, pour l'éthylène et le propylène, un prix de revient dont la donnée sera reprise dans les calculs de rentabilité de divers procédés où l'acétylène rentre en compétition avec ces deux corps.

---

Nous avons pris pour cela une installation-type à l'heure actuelle : un steam-cracking d'essences légères fournissant à la fois éthylène et propylène.

Soit tout d'abord une capacité - normale à l'échelle française de 50.000 tonnes/an d'éthylène et de 53.500 tonnes/an de propylène. Les calculs seront faits pour 1 tonne d'éthylène, ce qui correspond à 1,07 tonne de propylène.

Le prix de revient de l'ensemble éthylène-propylène s'établit comme suit :

Investissements : 81,5 $10^6$ Fr

Matières premières :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Entrées | (Naphta | 0,11 Fr/Kg | 6.500 Kg | | 720 |
| | (Gaz oil | 0,15 Fr/Kg | 240 Kg | | 36 |
| Sorties valorisées au prix de la thermie | (Produits en $C_4$ | 0,09 Fr/Kg | 650 Kg | - | 58,5 |
| | (Gaz | 0,092Fr/Kg | 1.230 Kg | - | 115 |
| | (Résidu + slops | 0,11 Fr/Kg | 300 Kg | - | 33 |
| | ( Essence | 0,185 Fr/Kg | 2.370 Kg | - | 438 |
| | Bilan matières premières | | | | 111,5 |

Notons que ce poste des matières premières n'est pas rigide car la marche du steam-cracking peut s'adapter aux conditions économiques. Nous avons pris la marche optimum dans les conditions économiques actuelles.

Utilités :

| | | |
|---|---|---|
| Produits chimiques + solvants + catalyseurs + divers | | 50 |
| Vapeur | 1,7 tonne | 2,5 |
| Eau | 540 m3 | 13,5 |
| Electricité | 118 Kwh | 5,5 |
| Combustible | 1.180 Kg | 110 |
| Total matières premières + utilités | | 211,5 |

Soit $p_1$ le prix de revient de la tonne d'éthylène

$p_2$ " " " de propylène

$50.000\ p_1 + 50.000 \times 1,07\ p_2$ doivent équilibrer les dépenses de :

| | | |
|---|---|---|
| Entretien + amortissements | 18,5 | $10^6$ |
| Matières premières + utilités | 211,5 | x 50.000 |
| Main d'oeuvre | 30 | x 50.000 |
| Frais généraux / Frais commerciaux | 12 % | 60 x 50.000 |
| Frais commerciaux proportionnels à la valorisation du propylène au-dessus du prix à la calorie | 20 | $\times \frac{5}{1.000} \times 50.000 \times 1,07\ (p_2 - 100)$ |

$$p_1 + p_2 = 660$$

On a donc 1 Kg d'éthylène et 1 Kg de propylène pour 0,66 Fr.

41

Influence de la capacité.

Soient $I_1$ et $I_2$ les investissements correspondant à des capacités de production $Q_1$ et $Q_2$. On a :

$$\frac{I_1}{I_2} = \left[\frac{Q_1}{Q_2}\right]^{0,6}$$

Le coefficient 0,6 est inférieur à celui habituellement utilisé pour d'autres installations. Cela tient en particulier au fait que le coût des installations de séparation est à peu près indépendant du tonnage.

Les figures 1 et 2 illustrent l'influence de la taille.

Comparons par exemple une installation française de 25.000 tonnes/an, vendant le propylène au coût de la thermie et une installation de 200.000 tonnes/an (comme il en existe aux U.S.A.) valorisant le propylène à 0,20 Fr/Kg (le propylène obtenu est impur et contient 8 % de propane mais peut être utilisé tel quel dans la préparation de l'acrylonitrile).

1ère installation ⟶ éthylène à 0,69 Fr/Kg

2ème " ⟶ " à 0,31 Fr/Kg

soit des prix allant du simple au double.

Remarques : 1) Un calcul simple montre qu'une usine de 200.000 tonnes/an marchant à 60 % de sa capacité aboutit aux mêmes prix de revient qu'une usine de 25.000 tonnes/an marchant à pleine capacité.

2) La faible capacité moyenne des installations françaises constitue un lourd handicap. Si l'industrie chimique veut lutter sur le marché international elle ne pourra le faire qu'avec des outils aussi puissants que ceux de ses concurrents.

.....

Conclusions

A l'heure actuelle, en France, on peut estimer à 0,60 Fr/Kg et 0,30 Fr/Kg les prix d'éthylène et de propylène (1). Les calculs effectués l'ont généralement été sur ces bases.

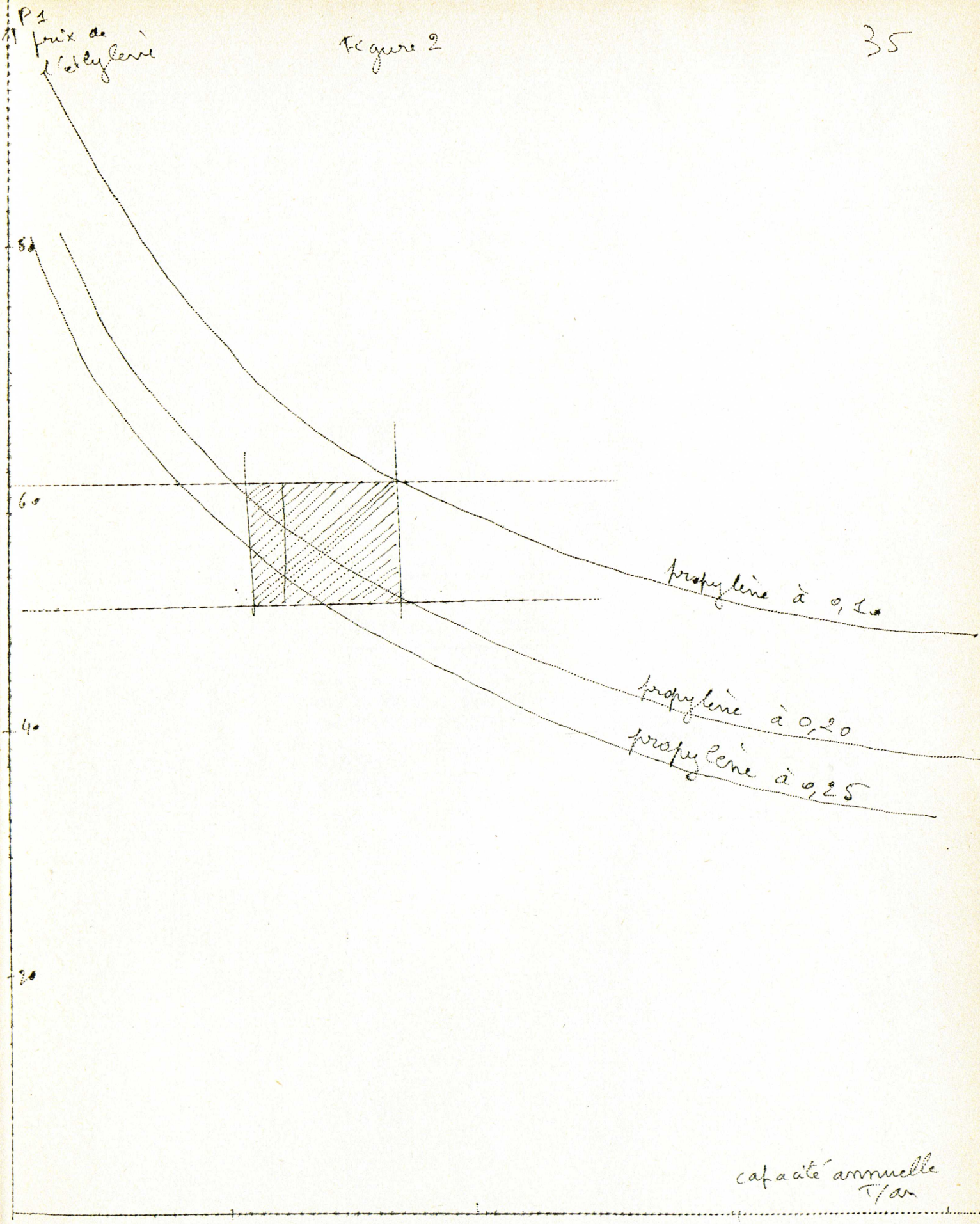
Mais les augmentations de production prévues (250.000 tonnes/an d'éthylène en 1965 contre 115.000 tonnes en 1962 250.000 tonnes/an de propylène en 1965 contre 150.000 tonnes en 1962) et la concurrence internationale abaisseront ces prix à coup sûr : on peut s'attendre pour les années à venir à un prix de 0,45 Fr pour l'éthylène et 0,20 à 0,25 Fr pour le propylène.

*

* *

(1) Il est entendu qu'il s'agit du prix de propylène à 90 %, impropre à la polymérisation. En première approximation, le coût du propylène pur (99 %) est supérieur de 0,1 à 0,15 Fr/Kg de celui du propylène industriel (coût de purification).

Figure 2


P1
prix de l'éthylène
80
60
40
20
propylène à 0,10
propylène à 0,20
propylène à 0,25
capacité annuelle T/an
25.000
50.000
75.000
100.000

# D E U X I E M E  P A R T I E

## C H A P I T R E  VI

## LE CHLORURE DE VINYLE

- ses débouchés,
- ses différents procédés de fabrication
- valorisation de l'acide chlorhydrique
- étude économique comparée des procédés
- conclusions
- avenir.

## CHLORURE de VINYLE

C'est un des débouchés les plus importants pour l'acétylène. En France, il représente une consommation annuelle de 55.000 tonnes, soit plus de 40 % de la production française d'acétylène et plus de 60 % de l'acétylène destiné aux produits chimiques. Dans les autres pays, si sa production représente une grosse consommation d'acétylène, le pourcentage de la production utilisée est plus faible, mais reste important.

Il est employé pour sa plus grande part dans la fabrication du polychlorure de vinyle (PVC) et des alcools polyvinyliques. La part du PVC, supérieure à 90 % en France, égale à 95 % aux U.S.A., est tellement importante qu'une étude des débouchés du PVC suffit à prévoir la production de monomère (VC) nécessaire dans les prochaines années.

Dans le monde, les principaux producteurs sont :

| | | |
|---|---|---|
| les U.S.A. | 450.000 | tonnes/an |
| le Japon | 400.000 | " " |
| la Grande-Bretagne | | |
| l'Allemagne | | |
| l'Italie | 240.000 | " " |
| la France | 110.000 | " " |

(chiffres de production de 1961.

La France est relativement en avance dans ce domaine, puisque sa production est le quart de la production américaine. Il faut donc s'attendre à une progression moins rapide dans cette branche que dans d'autres. On peut dire que l'évolution de production prévue par le Plan est trop optimiste :

| | 1962 | 1963 | 1964 | 1965 | |
|---|---|---|---|---|---|
| PVC | 160.000 | 190.000 | 215.000 | 250.000 | tonnes/an |
| VC | 176.000 | 209.000 | 236.000 | 275.000 | " " |

Il semble qu'une production de 200.000 tonnes/an de VC en 1965 soit assez difficile à atteindre.

On trouvera en annexe le détail des productions de VC aux U.S.A., en Italie et en France, par sociétés et par procédés.

Le VC peut être produit par 3 voies différentes :

- à partir d'acétylène, par addition d'HCl ; voie directe, sans sous-produits, la plus utilisée.

- à partir d'éthylène, par addition de chlore ; on produit du dichloréthane (DE), qui par cracking donne du VC et de l'HCl, sous-produit dont la valorisation difficile constitue une entrave au développement de ce procédé.

- à partir d'acétylène et d'éthylène, procédé mixte ("in-balance process"), ainsi appelé car il utilise les deux matières premières conjointement, l'HCl nécessaire à l'acétylène étant le sous-produit de la réaction du chlore sur l'éthylène.

Nous examinerons successivement les trois procédés. La discussion des éléments principaux du prix de revient nous conduira à une étude plus détaillée, permettant de préciser l'évolution, sinon réelle, du moins économiquement souhaitable de cette branche de la chimie.

## A - Les différents procédés de fabrication du VC

### I - Procédé à l'acétylène

On trouvera en annexe une description détaillée du procédé.

Eléments du prix de revient :

La capacité a été prise égale à 25.000 tonnes/an : elle correspond à la taille des installations que l'on construit actuellement en France, et nous a semblé convenir à une discussion orientée davantage vers une situation future que vers les problèmes que posent les anciennes installations, plus petites, mais déjà amorties, qui existent en France. C'est une capacité courante dans les autres pays et il ne semble pas qu'il puisse être envisagé de construire une installation neuve plus petite. Par ailleurs, une installation beaucoup plus grande ne serait pas en rapport avec les besoins marginaux de l'Europe, actuellement plutôt suréquipée.

Le prix des matières premières :

L'acétylène est compté à 1 Fr/Kg.

Le chlore est compté à 0,26 Fr/Kg, dans la discussion on le fera varier entre 0,20 et 0,30 Fr/Kg.

L'hydrogène est compté à 0,10 Fr/m3.

La main-d'oeuvre est évaluée à 20 hommes.

Les frais commerciaux ne représentent que 2 % du prix de revient, car la production est généralement autoconsommée pour la fabrication du PVC.

Enfin, les frais généraux représentent 10 % du prix de revient, l'entretien 4 % des investissements, les amortissements et les charges financières 18,7 %, ce qui correspond à un amortissement sur 7 ans par annuités constantes.

On trouve un prix de revient de 0,99 Fr/Kg.

Le prix de vente actuel est de 0,80 à 0,90 Fr/Kg. Avec la pression exercée par la concurrence internationale, on peut prédire une baisse probable de ce prix jusque vers 0,70 Fr/Kg. Dans ces conditions, avec les hypothèses énoncées plus haut, il est impossible de produire de façon rentable du VC à partir d'acétylène.

VC ex-acétylène

Capacité : 25.000 tonnes/an.
Investissements battery-limits : 14,5 millions de Fr
Investissements complets : 18,85 " } pour une capacité de 22.500 tonnes/an.

Investissements complets pour une capacité de 25.000 tonnes/an :

$$I = 18,85 \times (1,11)^{0,72} = 20,4 \text{ millions de Fr.}$$

Matières premières :

| | | | |
|---|---|---|---|
| acétylène | 1 Fr/Kg | 440 Kg | 440 |
| chlore | 0,26 " | 610 Kg | 159 |
| hydrogène | 0,10 Fr/m3 | 200 m3 | 20 |
| Catalyseur | 15 Fr/Kg | 1,6 Kg | 24 |
| Electricité | 0,046 Fr/kwh | 110 kwh | 5 |
| Main-d'oeuvre | | | 40 |
| Entretien : | 4 % I | | 32 |
| Frais généraux : | 10 % du prix de revient | | 98 |
| Amortissements et charges financières : | 18,7 % I | | 153 |
| Frais commerciaux | 2 % du prix de revient | | 20 |
| PRIX de REVIENT : Fr/tonne de VC | | | 991 |

II - Procédé à l'éthylène

Eléments du prix de revient :

La capacité a été prise égale à 25.000 tonnes/an, comme précédemment. Elle constitue à la fois une réalité actuelle au point de vue dimension, et une base de comparaison directe avec les résultats obtenus pour l'autre procédé.

Les investissements pris résultent de la confrontation cohérente de deux sources différentes. Dans le premier cas, pour une installation de 25.000 tonnes/an de VC, ce qui correspond à 43.000 tonnes/an de DE, on avait des investissements complets de 15 millions de Fr. Dans le second cas, la somme des investissements d'une installation de DE de 24.000 tonnes/an et d'une installation de cracking de DE en VC de 15.000 tonnes/an, représentait après correction due à la capacité, 13,2 millions de Fr. Nous avons retenu un total de 14 millions de Fr, répartis en 4 millions pour la chloration de 43.000 tonnes/an, et 10 millions pour le cracking de 25.000 tonnes/an.

Le prix des matières premières :

L'éthylène est compté à 0,60 Fr/kg.

Le chlore est compté à 0,26 Fr/kg.

L'acide chlorhydrique a été valorisé à 0,10 Fr/kg dans une première approche.

La main-d'oeuvre a été répartie au prorata d'un personnel de 12 hommes pour la chloration et de 20 hommes pour le cracking.

Les frais commerciaux, les amortissements, les charges financières, les frais généraux et l'entretien ont été évalués d'après les mêmes règles que pour le procédé à l'acétylène.

On trouve un prix de revient de 0,90 Fr/Kg.

Pour l'établissement de ce prix de revient, on voit que la difficulté essentielle est d'estimer la valeur de l'HCl produit. Parmi toutes les solutions envisagées, il en est une qui retient l'attention : c'est l'emploi de cet HCl pour produire du VC par addition sur de l'acétylène, premier procédé étudié plus haut. Un tel schéma de fabrication nous a semblé mériter une étude plus approfondie et l'établissement d'un prix de revient. Cette étude a l'avantage de faire ressortir les problèmes actuels de la fabrication du VC.

## Fabrication du VC ex-éthylène

Il faut deux étapes :

1 - Fabrication du DE :

Elle se fait par combinaison directe du chlore et de l'éthylène en présence d'un catalyseur

$$C_2H_4 + Cl_2 = CH_2Cl - CH_2Cl$$

Le chlore gazeux sec barbotte dans du dibromure d'éthylène, puis est amené dans une tour de chloruration, maintenue à 40-50°, où il se combine à l'éthylène ; le mélange gazeux passe dans un condenseur, le dibromure d'éthylène se liquéfie et retourne en fabrication. Le DE brut alimente une colonne de fractionnement qui fournit un produit pur.

Parmi les autres procédés utilisés, on peut citer l'emploi du chlorure ferrique comme catalyseur, la combinaison du chlore et de l'éthylène se faisant à une température de 135°.

2 - Cracking du DE :

Il se fait entre 240 et 350°. On obtient du VC et de l'HCl.

## VC ex-éthylène

Capacité : 25.000 tonnes/an

Investissements :

1ère source : Investissements complets pour 25?000 tonnes/an de 15.000.000 de Fr.

2ème source : Investissements complets pour une installation de production de 24.000 tonnes/an de DE : 2,1 millions de Fr.

soit pour 43.000 tonnes/an :

$$2,1 \times \frac{43}{24} = 3,2 \text{ millions de Fr.}$$

pour une installation de cracking de DE produisant 15.000 tonnes/an de VC, investissements complets de 7 millions de Fr, soit pour 25.000 tonnes/an :

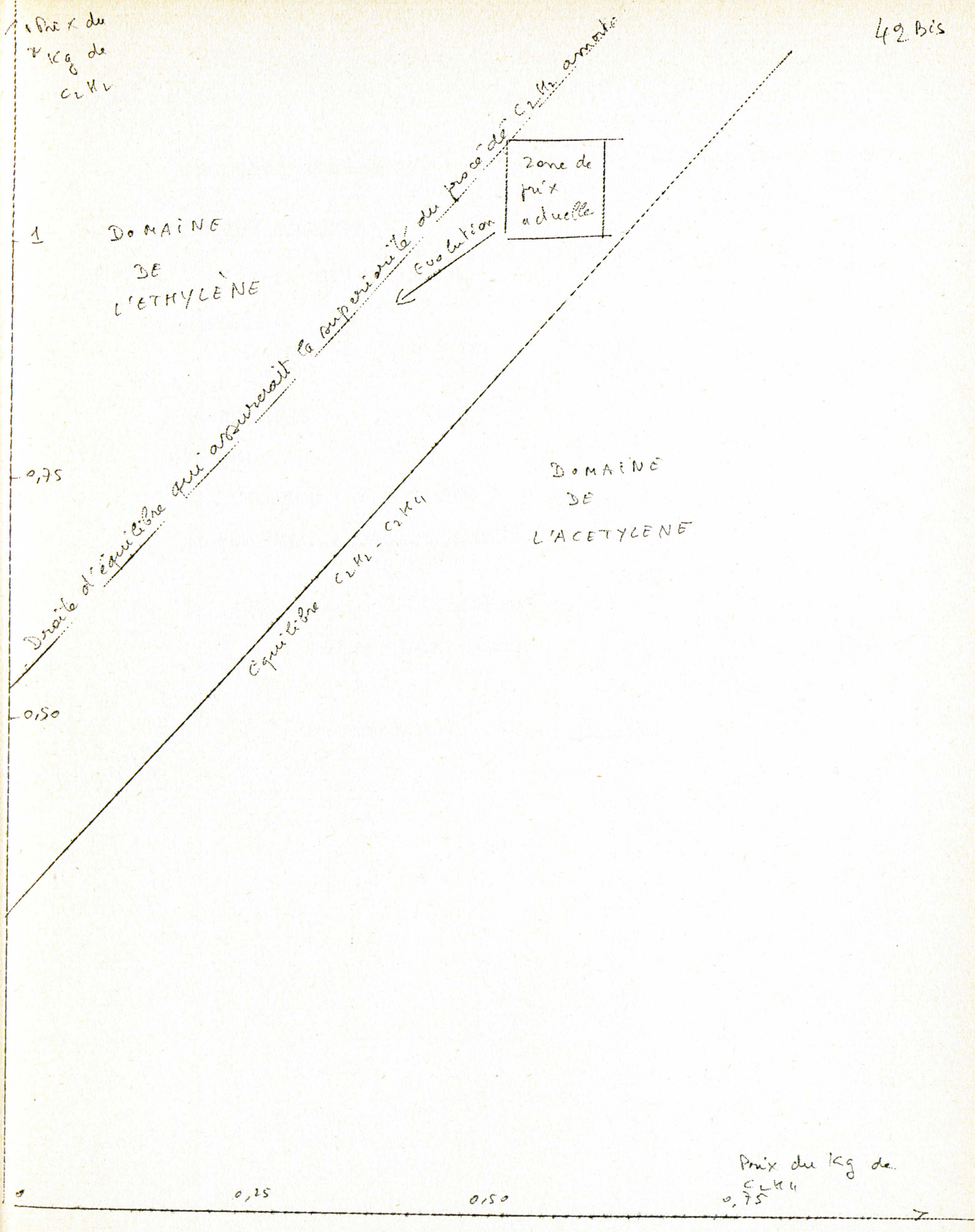
$$7 \times \frac{25}{15}^{0,7} = 10 \text{ millions de Fr}$$

Au total 10 + 3,2 = 13,2 millions de Fr

On prendra 14 millions de Fr, répartis en :
4 " " pour la chloration
10 " " pour le cracking.

---

| 1ère phase : chloration | | pour 1 tonne de DE | | pour 1,72 |
|---|---|---|---|---|
| **Matières premières** | | | | |
| Ethylène | 0,60 Fr/kg | 290 Kg | 174 | 300 |
| Chlore | 0,26 Fr/Kg | 735 Kg | 191 | 328 |
| **Utilités** | | | | |
| Electricité | 0,046 Fr/kwh | 8 kwh | 0,4 | 0,7 |
| Vapeur | 0,15 Fr/tonne | 120 kg | 0,1 | 0,2 |
| Eau | | 65 m3 | 2,6 | 4,5 |
| Divers | | | 1 | 2 |
| **Main d'oeuvre** | | 12 hommes | 12,5 | 21,5 |
| **Entretien** | 4 % I | | 3,7 | 6,4 |
| **Frais généraux** | 10 % du prix de revient | | 46,- | 84,- |
| **Amortissements et charges financières** | | | | |
| | 18,7% I | | 17,4 | 30,- |
| **Frais commerciaux** | 2 % du prix de revient | | 10 | 17,- |
| | Total . . . . . | | 458,7 | 790,3 |


Prix du kg de C2H2
1
DOMAINE DE L'ETHYLÈNE
Droite d'équilibre qui assurerait la coexistence du procédé C2H2 ancien
Evolution
Zone de prix actuelle
0,75
0,50
Equilibre C2H2 - C2H4
DOMAINE DE L'ACETYLENE
0
0,25
0,50
0,75
Prix du kg de C2H4

2ème phase : cracking

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Matières premières : | | | | |
| DE | 0,459 Fr/kg | 1.720 Kg | 790 | |
| Sortie HCl | 0,10 Fr/kg | 623 Kg | | 62,3 |
| Utilités : | | | | |
| Electricité | 0,046 Fr/Kwh | 30 kwh | 1,3 | |
| Vapeur | 0,15 Fr/tonne | 2 tonnes | 0,3 | |
| Main-d'oeuvre : | 20 hommes | | 30 | |
| Entretien : | 4% I | | 16 | |
| Frais généraux : | 10% du prix de revient | | 90 | |
| Amortissements et charges financières : | | | | |
| | 18,7% I | | 75 | |
| Frais commerciaux : | 2 % du prix de revient | | 18 | |
| PRIX de REVIENT Fr/tonne . . . . . | | | 955,6 | - 62,3 |
| | | | = 893,6 | |

PRIX de REVIENT du VC : 0,8936 Fr/Kg.

3 - Procédé mixte ("in-balance process")

Le problème soulevé au paragraphe 2 est la valorisation de 15.500 tonnes/an d'HCl. Aussi avons-nous jugé préférable d'établir le prix de revient du VC d'une installation marchant au procédé mixte en produisant 25.000 tonnes/an de VC ex-acétylène et 25.000 tonnes/an ex-éthylène. Il ne faudra pas perdre de vue que cela représente globalement une capacité double de celle que nous avons envisagée dans les deux précédents procédés.

Le prix de revient d'une tonne de VC ex-éthylène sans compter la valorisation de HCl est de 955,6 %. Celui d'une tonne de VC ex-acétylène, sans payer l'HCl est de :

991 - 179 = 812 Fr

D'où le prix de revient global du procédé mixte :

½ (955,6 + 812) = 088,8 Fr.

On trouve un prix de revient de 0,88 Fr/Kg.

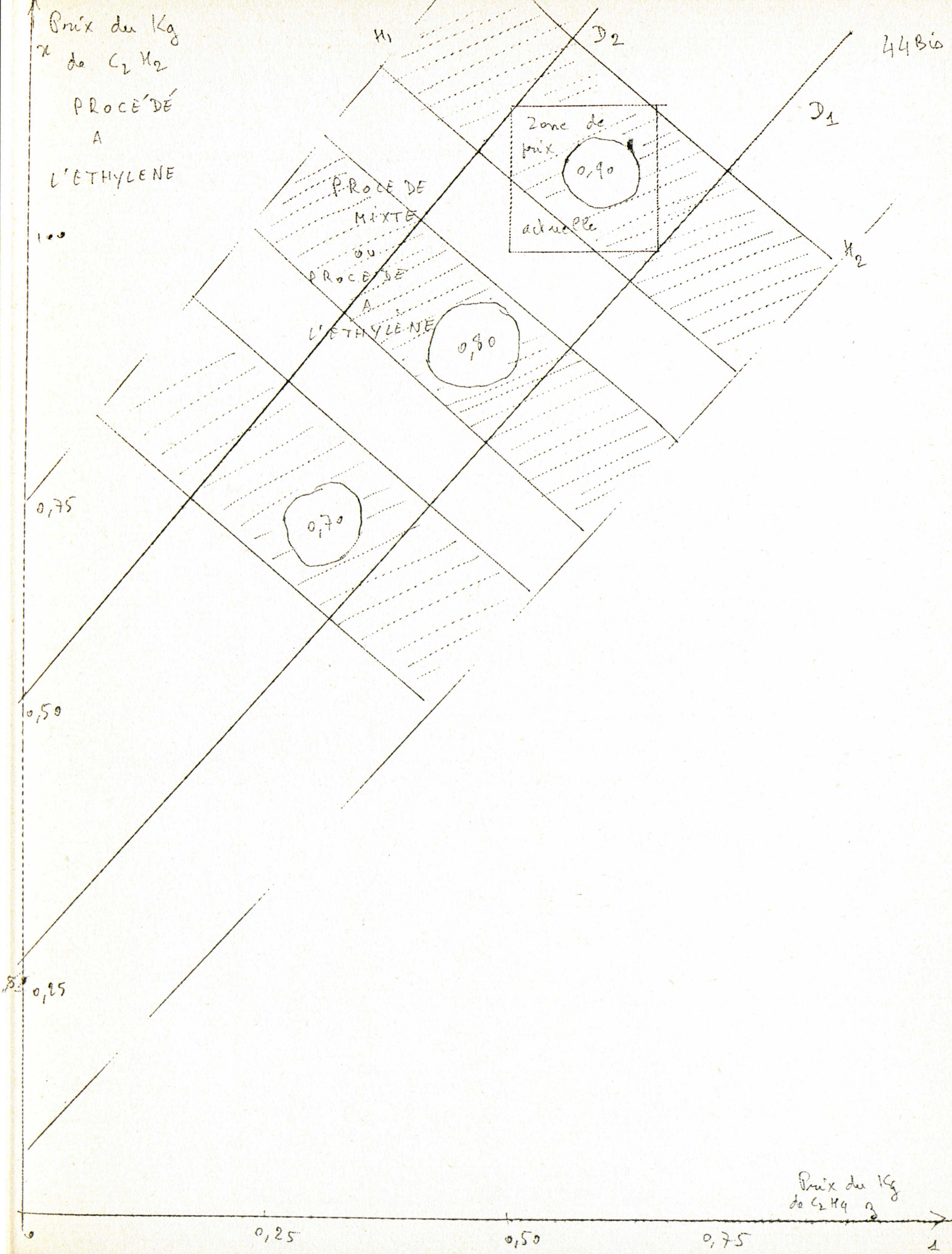
Remarques -

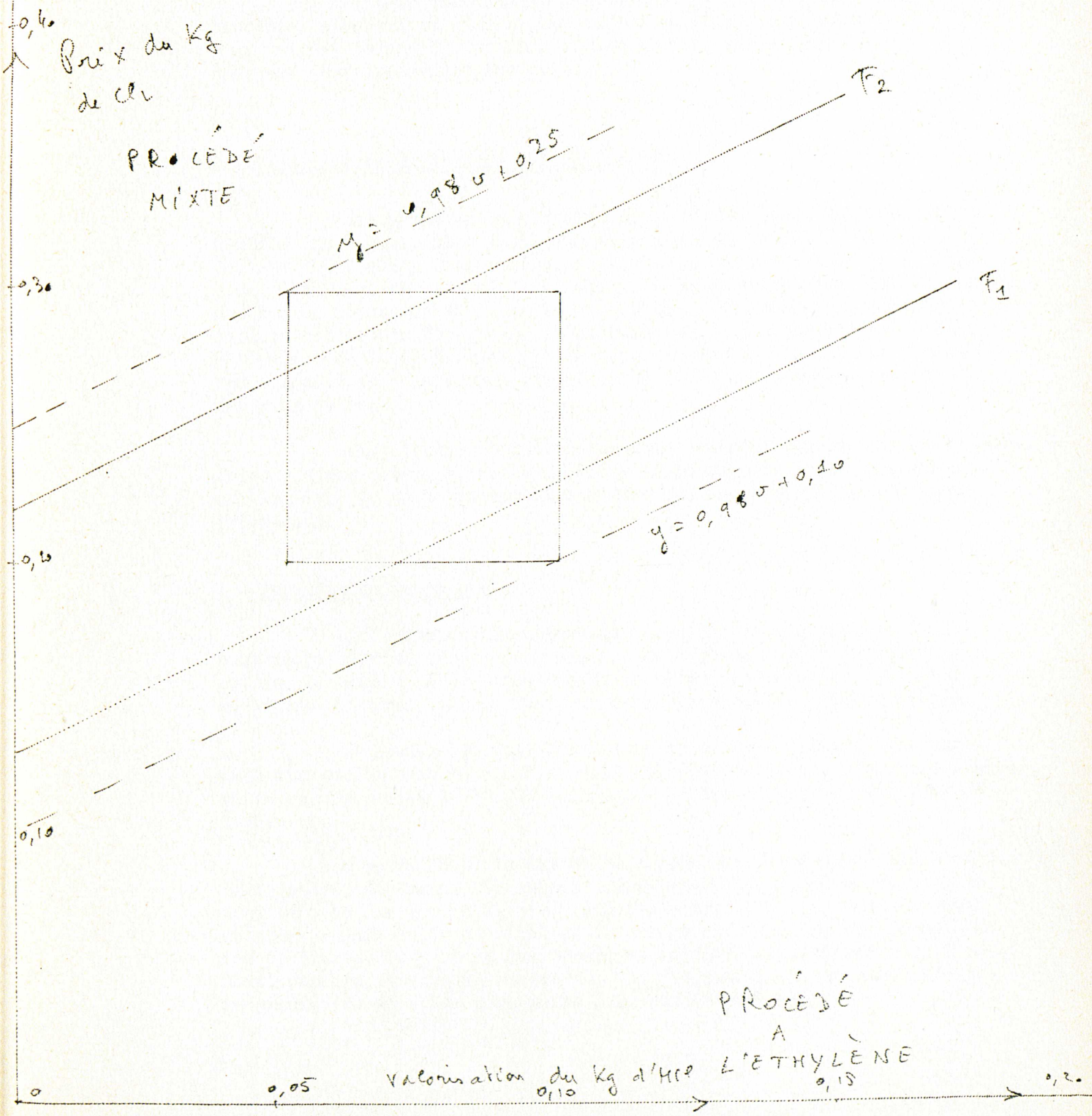
1 - Nous n'avons pas tenu compte de la diminution des investissements due à la suppression d'une installation fabriquant HCl à partir de chlore et d'hydrogène.

2 - Si l'on faisait le calcul pour une installation de 12.500 tonnes/an ex-acétylène + 12.500 tonnes/an ex-éthylène, on trouverait, tous calculs faits, un prix de revient de 0,94 Fr/kg.

3 - Ce procédé peut devenir plus avantageux si l'on arrive à mettre au point une fabrication du VC par un procédé mixte en phase diluée.

L'acétylène est obtenu par cracking : il est à 8 % environ dans les gaz effluents. On peut alors utiliser le procédé mixte sur ces gaz avant épuration ou après épuration avant concentration. Cette deuxième méthode est expérimentée en installation pilote au Marly par la S.B.A. On emploie un catalyseur sélectif, pour éviter une réaction parasite avec l'oxyde de carbone, et HCl est réinjecté dans le mélange. Le rapport optimum éthylène/acétylène est égal à 1,2 ; il est situé au milieu de la plage de 0,5 à 2 qu'on peut obtenir par cracking du gaz naturel ou de gaz de cokerie. Il peut être encore plus avantageux si l'on trouve un bon cata-


Prix du Kg de $C_2H_2$
PROCÉDÉ A L'ETHYLENE
$H_1$
$D_2$
$D_1$
$H_2$
Zone de prix actuelle
0,90
PROCÉDÉ MIXTE OU PROCÉDÉ A L'ETHYLENE
0,80
0,70
1,00
0,75
0,50
0,25
0,95
Prix du Kg de $C_2H_4$
0
0,25
0,50
0,75
1


0,40
Prix du Kg de Cl
PROCÉDÉ MIXTE
$T_2$
$y_2 = 0,98 v + 0,25$
0,30
$T_1$
$y_1 = 0,98 v + 0,10$
0,20
0,10
0
0,05
0,10
0,15
0,20
valorisation du Kg d'HCl
PROCÉDÉ A L'ETHYLÈNE

lyseur permettant de soutirer directement le VC, HCl n'étant plus qu'un intermédiaire in situ.

Avant de passer à une discussion plus approfondie de ces 3 procédés, nous allons étudier les autres valorisations possibles de HCl pour définir de façon plus précise les limites entre lesquelles il convient de faire varier son prix.

B - Valorisation de l'acide chlorhydrique

Nous avons vu le procédé mixte. Mis au point par MONSANTO et CARBIDE aux U.S.A., il a aussi été adopté par la GOODRICH CHEMICAL en Juillet 1959, qui a construit alors une usine de production de VC ex DE à Calvert City, et utilisé l'HCl sorti de cette usine pour fabriquer dans ses autres usines le VC à partir d'acétylène. En Italie, la SICEDISON produit 1/3 de son VC à partir d'acétylène et 2/3 à partir de DE, dans ses usines de Porto-Marghera et Mantoue. En France, la Société VINYLACQ envisagerait de coupler son installation de VC ex-acétylène avec un cracking de DE.

Mais d'autres solutions existent ou sont sur le point d'exister. Nous en avons retenu 4, parce qu'elles ne représentent pas trop des cas particuliers et sont susceptibles d'être utilisées par n'importe quel producteur.

1 - Fabrication de chlore

Une valorisation intéressante est la fabrication de chlore, surtout si l'on se trouve dans une conjoncture de marché déficitaire en chlore, ne serait-ce que localement. En effet, le transport du chlore, en wagons-citernes, est un facteur non négligeable du prix du chlore.

La France est actuellement en retard par rapport aux autres pays dans cette branche. Elle produit 350.000 tonnes/an, alors que l'Allemagne en produit déjà 700.000 tonnes/an, et les U.S.A. 4,5 millions de tonnes/an.

D'autre part, le marché du chlore est étroitement lié à celui de la soude. En France, le chlore est fabriqué par électrolyse de ClNa pour 87%, de ClK pour 8 %, et de sel fondu pour 5 %. La soude est donc un sous-produit de la fabrication du chlore et l'appoint est fourni par les soudières. La part de ces dernières ne fait que diminuer actuellement, car les besoins en chlore vont en croissant, et seulement 1/6 de la production de soude proviendra des soudières en 1965.

On comprend dans ces conditions l'importance d'un procédé de fabrication de chlore sans faire de soude. Différents procédés sont à l'étude ; on peut citer, parmi d'autres, les procédés de Nora, I.F.P. et Shell.

a - Procédé de Nora

C'est l'électrolyse de HCl. Il faut pour avoir une bonne rentabilité de l'électricité à bon marché. Une usine de 2 tonnes/jour est utilisée par MONSANTO à Anniston, Alabama.

b - Procédé I.F.P.

C'est l'oxydation de HCl par un mélange d'acides nitrique et sulfurique en phase liquide, qui libère du chlore. Il n'existe pas encore d'installation pilote. Les principales difficultés que soulève le procédé, sont la récupération de NO2, la séparation des acides dilués et la concentration de l'acide sulfurique.

c - Procédé Shell

Ce serait le plus intéressant. Il reprend le vieux procédé Deacon, qui date de 1868, basé sur la réaction :

ClH + Oxygène = Chlore + eau.

Elle peut s'effectuer indifféremment avec de l'air ou de l'oxygène, ce dernier étant économiquement préférable. Un catalyseur spécial a permis de porter la conversion à 75 %. Une installation pilote de 14.000 tonnes/an existe à Pernis depuis 2 ans.

En conclusion, la pénurie locale possible de chlore permettrait avec la fabrication de chlore à partir d'HCl :

- une bonne valorisation de HCl, allant peut-être jusqu'à 0,15 Fr/kg.

- la réduction de la consommation extérieure en chlore du procédé de fabrication du VC ex-éthylène, à peu près de moitié, comme il en résulte du schéma suivant :

$$C_2H_4 + Cl_2 = DE$$

$$= VC + HCl$$

$$HCl + 1/4\,O_2 = \tfrac{1}{2} H_2O + \tfrac{1}{2} Cl_2$$

---

$$C_2H_4 = \tfrac{1}{2} Cl_2 + \frac{1}{4} O_2 = VC + \tfrac{1}{2} H_2O$$

2 - Fabrication de plomb tétraéthyle

C'est une solution en honneur aux U.S.A. Elle consiste à effectuer une réaction d'addition de HCl sur de l'éthylène, pour obtenir du chlorure d'éthyle, matière première de la fabrication du plomb tétraéthyle.

L'AMERICAN CHEMICAL a démarré en 1960, à Watson en Californie, une usine de fabrication de VC à partir d'un courant d'hydrocarbures gazeux comprenant de l'éthane et de l'éthylène qui, par addition de chlore, donne du DE et d'autres produits chlorés ; le cracking du DE donne du VC et de l'HCl que l'on fait réagir sur de l'éthylène pour obtenir du chlorure d'éthyle.

L'ETHYL CORPORATION, dans ses gigantesques usines de Baton Rouge, Louisiana, produit du VC ex DE et utilise de la même façon son HCl effluent. Elle construit une seconde usine à Houston, Texas, basée sur le même procédé.

3 - Oxychloruration de produits organiques

Les réactions d'oxychloruration, qui font réagir ensemble de l'HCl et de l'oxygène, n'ont jusqu'à présent pas fait l'objet de réalisations industrielles confirmées. Cependant, avec l'éthylène dans certaines conditions opératoires, on obtient du DE. Un tel procédé de fabrication du DE existerait déjà au stade industriel aux U.S.A. Des recherches dans cette voie sont activement poursuivies en Angleterre, en Allemagne et en France (St-Gobain).

4 - Procédé israélien de fabrication d'acide phosphorique

On peut utiliser l'HCl pour fabriquer l'acide phosphorique par le procédé I.M.I. (Israël Mining Industries), qui utilise la réaction :

$$(PO\ 4)_2Ca_3 + 6\ HCl = 2\ PO_4H_3 + 3\ CaCl_2$$

Malheureusement, le marché d'acide phosphorique à 75 %, dont le prix de vente est élevé, est très réduit : de l'ordre de 2.000 tonnes/an. Il faut donc s'attendre à devoir l'écouler sur le marché de l'acide dilué, dont le prix de vente est de l'ordre de 0,70 Fr l'unité de P2 05. Une étude de prix de revient, dont le détail sortirait du cadre de notre objet, donnerait comme influence du prix de HCl dans le prix de revient de l'acide phosphorique une formule qui serait :

$$2\ x + 0,60 = \text{prix de l'unité de } P^2O^5$$

soit, avec le prix énoncé plus haut, une valorisation x du kg d'HCl de 0,05 Fr.

En conclusion, il ne serait pas raisonnable dans l'état actuel des choses, de prendre une valorisation de HCl supérieure à 0,20 Fr/kg. Disons même que si ce problème n'est pas résolu de façon satisfaisante d'ici peu, le marché va être inondé d'HCl, qu'on ne pourra pas écouler. Dans les calculs qui vont faire l'objet du prochain chapitre, nous devrons envisager ce que deviennent les différents procédés, avec une valorisation nulle de HCl.

## C - Etude critique et comparée des différents procédés

Nous avons vu que les principaux facteurs sont :

le prix x du kg d'acétylène

le prix y du kg de chlore

le prix z du kg d'éthylène

le prix v du kg d'HCl auquel on peut le valoriser.

Nous allons d'abord comparer le procédé à l'acéthylène avec celui à l'éthylène, pour mieux situer leurs avantages respectifs. Comme il ressortira de cette étude que l'acétylène seul n'est pas, dans l'état actuel des choses, rentable, nous étudierons ensuite la comparaison entre le procédé mixte et celui de l'éthylène seul. Nous verrons alors qu'il est très difficile de conclure en faveur de l'un des deux procédés de façon catégorique.

### 1 - Comparaison acétylène-éthylène

Soit P1 le prix de revient de la tonne de VC ex-acétylène, P2 celui de la tonne de VC ex-éthylène. On a :

$$P1 = 392 + 440\ x = 610\ y$$

$$P2 = 328 + 550\ z + 1260\ y - 623\ v$$

Plaçons-nous dans les conditions les plus défavorables pour l'éthylène, c'est-à-dire avec une valorisation faible de HCl et un prix élevé du chlore :

$$v = 0$$

$$y = 0,30$$

$$P1 = 575 + 440\ x$$

$$P2 = 706 + 500\ z$$

La courbe d'indifférence entre les deux procédés est la droite d'équation P1 = P2, dans le plan (x, z) où une zone représente l'état actuel du marché de l'acétylène et de l'éthylène.

$$x = 1,14\ z + 0,30$$

La zone de prix actuelle étant :

x entre 1 et 1,10

z entre 0,50 et 0,60, on voit que cette zone est entièrement située dans le domaine où le procédé à l'éthylène est le plus rentable. L'évolution actuelle des prix ne fait que renforcer ce phénomène.

1ère conclusion : si l'on doit construire une usine neuve, il faut choisir le procédé à l'éthylène de préférence à celui à l'acétylène.

Voyons maintenant s'il est rentable de conserver une usine marchant à l'acétylène, déjà amortie.

En retirant les amortissements et les charges financières de P1, il vient :

$$P'1 = 239 + 440\ x + 610\ y$$

La droite P'1 = P2 qui laisserait la zone de prix actuelle dans le domaine de l'acétylène a pour équation :

$$x = 1,14\ z + 0,53$$

Cherchons si l'on peut trouver une zone de prix du chlore et de valorisation de HCl compatibles avec cette équation.

P'1 = P2 donne :

$$x = 1,14\ z + 0,20 + 1,48\ y - 1,42\ v$$

soit $0,33 + 1,48\ y - 1,42\ v$, équation d'une droite tracée dans le plan (y, v). On voit que les 9/10 de la zone actuelle (y entre 0,20 et 0,30) ; v entre 0,05 et 0,10, ce qui est même plutôt faible) sont situés dans le domaine où l'on ne peut pas conclure en faveur de l'acétylène.

2ème conclusion : il vaut pratiquement mieux construire une usine neuve marchant à l'éthylène que d'entretenir une ancienne usine à l'acétylène déjà amortie.

Nous concluerons donc que l'acétylène employé seul pour la production du VC n'est pas rentable. Il nous reste à envisager son avenir dans le procédé mixte, en concurrence avec le procédé à l'éthylène seul.

2 - Comparaison procédé mixte - procédé à l'éthylène

Soit P3 le prix de revient de la tonne de VC ex procédé mixte.

$P3 = 350 + 220\ x + 250\ z + 630\ y$

$P2 = 328 + 500\ z + 1260\ y - 623\ v$

Cherchons les cas où il y a indifférence entre les deux procédés.

P2 = P3 donne :

$x + 1{,}14\ z + 2{,}87\ y - 2{,}83\ v - 0{,}10$

Ce sont, dans le plan (x, z) des droites parallèles à la direction (1 ; 1,14). Le domaine représentant la conjoncture actuelle est bien figuré par le carré :

x entre 1,00 et 1,15

z entre 0,50 et 0,65

Pour que l'on puisse trancher en faveur de l'un ou de l'autre des procédés, il faut que ces droites D d'équilibre soient toutes situées ou en dessous de DI, d'équation :

$x = 1{,}14\ z + 0{,}27$, et alors le procédé à l'éthylène est le meilleur, ou au dessus de D2, d'équation :

$x = 1{,}14\ z + 0{,}53$, et alors le procédé mixte est le meilleur.

En étudiant ces deux cas limites, nous allons montrer que l'on ne peut pas affirmer la supériorité de l'un des procédés sur l'autre.

1er cas :

Supposons que le procédé à l'éthylène soit le meilleur :

Alors, les droites D seraient situées au dessous de D1. Or, l'équation de D1 s'écrit, puisque sur les droites D

P2 = P3, $x = 1{,}14\ z + 2{,}87\ y - 2{,}83\ v - 0{,}10$

avec $x = 1{,}14\ z + 0{,}27$

d'où $y = 0,98\ v + 0,13$, équation d'une droite FI dans le plan (v, y). Si les droites D du plan (Z, x) sont au dessous de D1, dans le plan (v, y) la droite FI doit être située au dessus du domaine représentatif du marché du chlore et de la valorisation de HCl. Ce n'est pas le cas. Donc le procédé à l'éthylène n'est pas le meilleur.

2ème cas :

Supposons que le procédé mixte soit le meilleur

A D2, correspond dans le plan (v, y) une droite F2, d'équation $y = 0,98\ v + 0,22$ et un raisonnement analogue au précédent montre que le procédé mixte n'est pas le meilleur.

Essayons de préciser ces conclusions, que nous avons établies pour une zone de prix de l'acétylène et de l'éthylène comprise dans la bande des 2 droites D1 et D2. Nous allons délimiter les domaines représentatifs du marché qui permettent de conclure en faveur de l'un des procédés. Nous allons trouver 2 frontières H1 et H2 englobant la bande D1, D2. Entre D1 et D2, on ne peut pas préférer systématiquement un procédé à l'autre ; au dessus de H1, l'acétylène est très cher, l'éthylène très bon marché, et le procédé à l'éthylène s'impose ; au dessous de H2, l'acéthylène est très bon marché, léthylène est cher et le procédé mixte s'impose, à moins qu'alors le procédé à l'acétylène seul ne soit meilleur. L'éloignement de la zone de prix actuelle par rapport à ces frontières H1 et H2 permettra de préciser si l'incertitude sur le choix peut ou non longtemps subsister.

Une zone de prix sera caractérisée par un carré de 0,15 Fr/kg de côté, et les coordonnées de son centre X et Z. Cherchons les lieux H1 et H2.

Lieu H1

C'est celui qui sépare le domaine où l'éthylène est le meilleur de celui où ne peut pas décider.

Le domaine des prix doit être au-dessus de la droite D1 d'équation :

$$x - X = 1,14\ (z - Z) - 0,13$$

Comme P2 = P3, on a :

$$X - 1,14\ Z - 0,13 = 2,87\ y - 2,83\ v - 0,10$$

et puisqu'on est dans le domaine du procédé à l'éthylène, dans le plan (v, y) on est au dessus de la droite

$$y = 0,98\ v + 0,25$$

d'où $0,25 = 0,35\ X - 0,40\ Z - 0,01$

$\underline{X = 1,14\ Z + 0,74}$ , lieu H1 cherché.

Lieu H2

Le raisonnement est le même, les équations sont successivement :

$x - X = 1,14\ (z - Z) + 0,13$

$X - 1,14\ Z + 0,13 = 2,87\ y - 2,83\ v - 0,10$

$y = 0,98\ v + 0,10$

$\underline{X = 1,14\ Z + 0,06}$ , lieu H2 cherché.

On voit que la bande H1, H2, englobe toutes les zones de prix de l'acétylène raisonnablement envisageables. Même dans un avenir assez lointain, il y a indifférence entre les deux procédés, puisqu'elle existe dans la fourchette :

x de 0,70 à 1,20 Fr/kg

z de 0,30 à 0,70 Fr/kg

y de 0,20 à 0,30 Fr/kg

v de 0 à 0,20 Fr/kg

Une solution du problème orientée vers l'éthylène ne pourrait à la rigueur être envisagée à long terme, sous les conditions très restrictives suivantes :

éthylène très bon marché (0,30 à 0,35 Fr/kg)

acétylène cher (plus de 1 Fr/kg)

chlore très bon marché (pas plus de 0,20 Fr/kg)

valorisation de HCl supérieure à 0,20 Fr/kg.

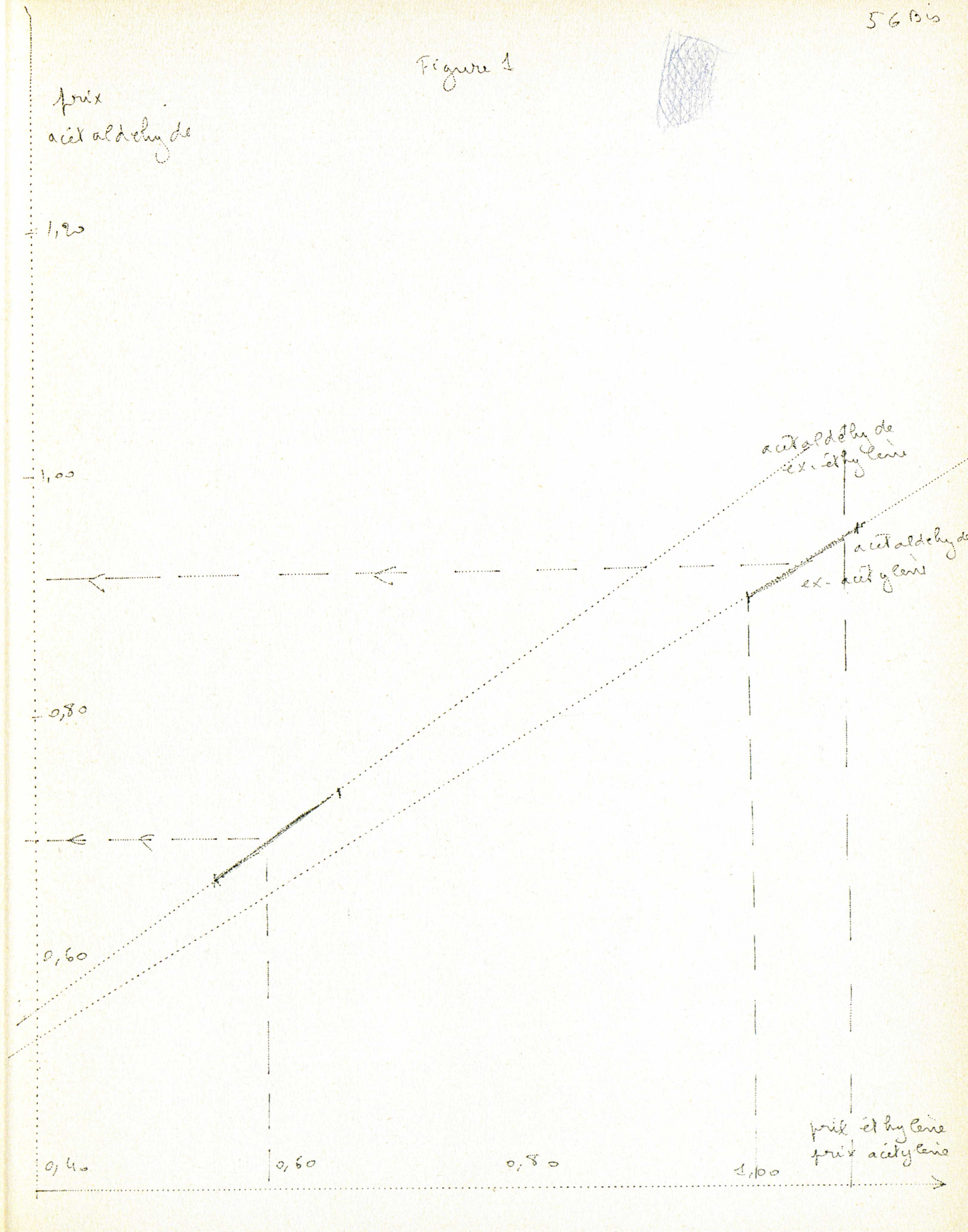
Si l'on attend, comme nous l'avons vu, un bon procédé de fabrication du chlore à partir de HCl, pour avoir une valorisation intéressante de HCl, les deux dernières conditions énoncées sont un peu contradictoires et il serait illusoire de s'attendre à une rapide supériorité du procédé à l'éthylène.

Il nous reste, pour être complets, à préciser l'évolution du prix de revient du VC, pour avoir une meilleure vue à long terme sur ses débouchés.

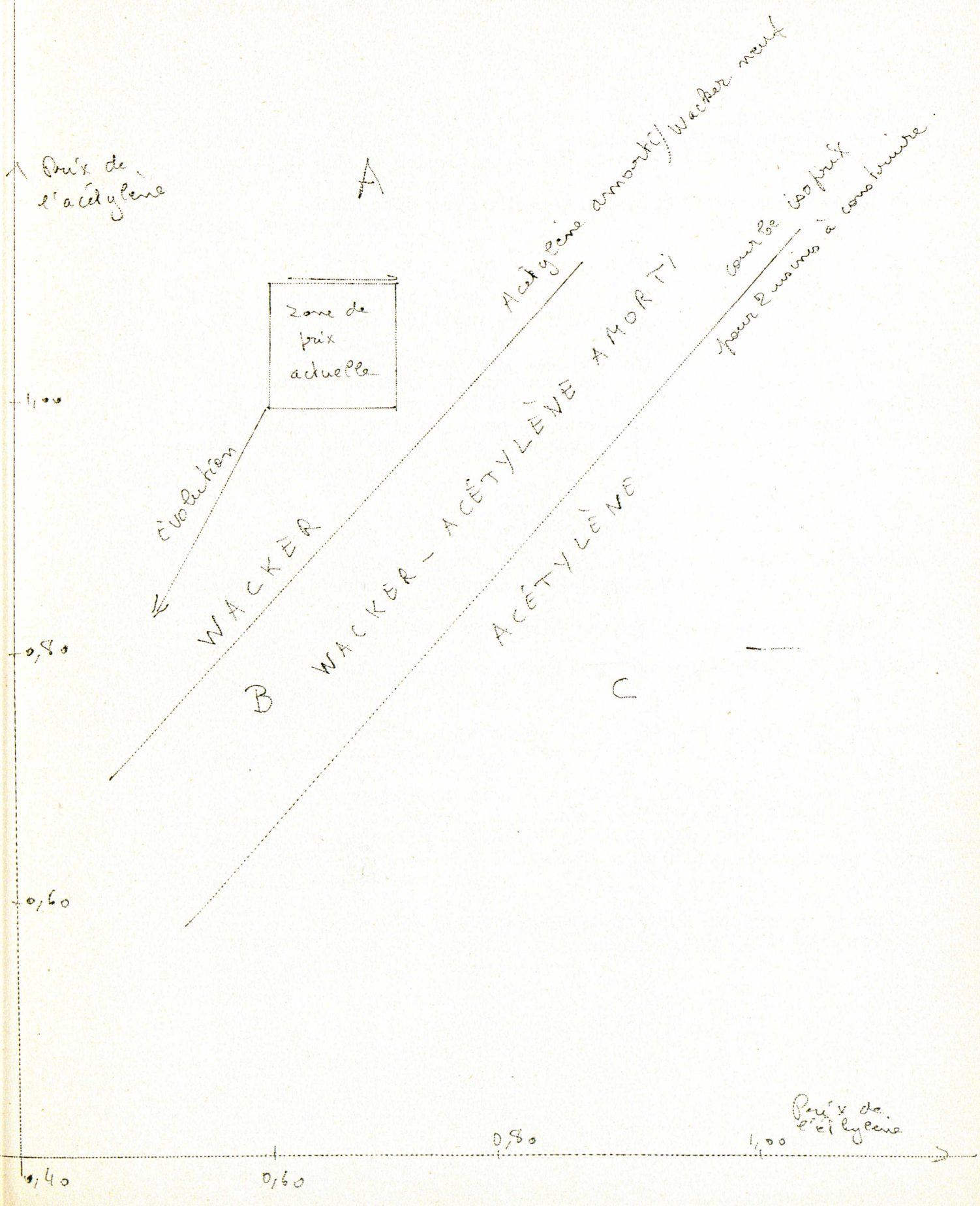
3 - Evolution des prix du VC

Dans la bande H1, H2, cherchons à préciser en fonction du

Figure 1


prix
acétaldehyde
1,20
1,00
0,80
0,60
acétaldehyde
ex-éthylène
acétaldehyde
ex-acétylène
0,40
0,60
0,80
1,00
prix éthylène
prix acétylène

5 6 Ter


Prix de l'acétylène
A
zone de prix actuelle
évolution
WACKER
B
WACKER - ACÉTYLÈNE AMORTI
ACÉTYLÈNE
C
Acétylène amorti/Wacker neuf
courbe isoprix pour 2 usines à construire
1,00
0,80
0,60
0,40
0,80
0,60
1,00
Prix de l'électricité

domaine des prix, le prix de revient du VC. Comme il y a indifférence entre le procédé mixte et celui à l'éthylène, nous raisonnerons sur la formule du prix de revient du procédé mixte.

Nous avons tracé sur le graphique les zones correspondant à un prix de revient de :

0,70 0,80 0,90 Fr/kg

en faisant varier le prix du chlore entre 0,20 et 0,30 Fr/kg.

Il apparaît que dans les conditions actuelles on produit le VC aux alentours de 0,90 Fr/kg, si l'on veut un amortissement rapide (7 ans). Il semble, compte tenu de l'évolution probable des prix de l'acétylène et de l'éthylène, qu'on puisse espérer descendre ce prix de revient vers 0,80 Fr/kg, mais pas beaucoup plus bas.

## Conclusions

Rappelons que la production de VC ne va pas dans les prochaines années progresser très vite, pour deux raisons :

1 - La France est relativement en avance dans ce domaine ;

2 - Le PVC va de plus en plus être concurrencé par le polyéthylène.

Or, à l'heure actuelle, il est prévu qu'en fin 1963, plus de 2/3 de la production française de VC seront obtenus à partir d'acétylène.

Il résulte de cette étude que le procédé mixte étant plus avantageux et les perspectives de production relativement stables, la plus grande partie des augmentations de production sera faite dans des installations existantes marchant à l'acétylène et s'adjoignant une installation de taille égale à l'éthylène.

Il ne faut donc pas attendre dans les années à venir pour l'acétylène un débouché supérieur au débouché actuel pour la production de VC, soit 55.000 tonnes/an.

# II$^{ème}$ P A R T I E

## CHAPITRE 7 : L'ACETALDEHYDE

- IMPORTANCE DU DEBOUCHE POUR L'ACETYLENE
- SES EMPLOIS
- SES PROCEDES DE FABRICATION - ETUDE COMPAREE
- CONCLUSION

# A C E T A L D E H Y D E

## I - IMPORTANCE DU DEBOUCHE POUR L'ACETYLENE -

Production française 1962 : 85.500 T.

dans les usines suivantes :

- Groupe RHONE-POULENC = Péage de Roussillon (Isère)
- Usines de Melle = Melle (Deux-Sèvres)
- Acétalacq ex-acétylène = Pardies (Basses-Pyrénées 24.500 T/an)
- Derethyl = Usine du Villard

de plus, à Lavera, Rhône-Poulenc a actuellement une usine en cours de démarrage. Sa capacité est de 22.400 T/an d'acétaldéhyde ex-éthylène par le procédé Wacker.

Production 1960 :

| | |
|---|---|
| - U.S.A. | 600.000 T. |
| - Allemagne | 300.000 T. |
| - France | 43.000 T. |
| - Italie | 47.000 T. |
| - Pays-Bas | 11.000 T. |
| - Japon | 80.000 T. |

En 1965, il est prévu que la production d'acétaldéhyde en France consommera 20.500 T d'acétylène soit environ 13 % de l'acétylène destiné à l'industrie chimique.

Emplois -

L'acétaldéhyde intervient comme matière intermédiaire dans un grand nombre de fabrication. Il est entièrement autoconsommé pour obtenir de l'acide acétique, du butanol normal, de l'éthyl-hexanol et quelques dérivés secondaires (glyoxal, pentaérythrite, acétals, éthylamines...) (cf. en annexe : le détail des procédés chimiques).

Prévisions de marché -

a) Prévisions du Plan pour la production d'acétaldéhyde -

| | 1959 | 1960 | 1961 | 1962 | 1963 | 1964 | 1965 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Production d'acétaldéhyde | 46.100 | 53.900 | 72.100 | 85.500 | 100.500 | 112.700 | 124.500 |
| Acétaldéhyde ex-éthylène | 0 | 0 | 0 | 0 | 24.000 | 37.000 | 60.000 |

Par différence on obtient la production d'acétaldéhyde de ex-acétylène et alcool.

46.100 53.900 72.100 85.500 76.500 75.700 64.500

on voit donc qu'à partir de 1962 toute l'augmentation de production d'acétaldéhyde se fera à partir de l'éthylène. Le Plan prévoit en 1965 pour l'acétaldéhyde une consommation de 20.500 T d'acétylène, soit 13 % du marché.

b) - L'acide acétique est le débouché le plus important de l'acétaldéhyde. Il est dès lors intéressant d'analyser les perspectives de débouché de l'acide acétique. Or, on peut faire à ce sujet deux remarques :

1/ La production d'acide acétique est à peu près stabilisée aux U.S.A. (3 % de croissance par an), en Italie, en Allemagne de l'Ouest et plus généralement en Europe occidentale.

Le 4ème Plan, qui prévoyait une augmentation totale pour la France de 25 % de 1959 à 1965, n'a pas été réalisée en 1961 (32.200 tonnes produites contre 35.900 Tonnes prévues). Par suite de ce retard, les chiffres prévus par le Plan (52.800 T en 1965) peuvent apparaître comme assez optimistes.

2/ Il existe un nouveau procédé Distillers (G.B.) qui conduit directement de la coupe d'essence légère de pétrole à l'acide acétique et autres acides organiques et "shunte" par conséquent le passage par l'acétaldéhyde.

Ce procédé sera employé en France par les Sociétés RHONE-POULENC et PROGIL à PONT-de-CLAIX. Cette usine doit entrer en production courant 1963 (production annuelle prévue : 15.000 T/an).

L'acide acétique représente donc pour l'acétaldéhyde un marché, au mieux stabilisé et qui, ira peut-être en décroissant.

Au total, on peut donc prévoir pour l'acétaldéhyde un marché en légère progression. Il nous reste à voir si cela se traduira par une consommation d'acétylène également en légère progression.

## ETUDE DES PROCEDES DE FABRICATION D'ACETALDEHYDE

La matière de base principale pour la préparation de l'acétaldéhyde est restée en Europe l'acétylène. Dans les pays où l'alcool éthylique était disponible, s'est imposé le procédé consistant à oxyder ou déshydrogéner l'alcool. L'éthylène, facilement accessible comme matière de base pétrochimique, est de plus en plus utilisé comme matière première pour l'éthanol.

Enfin le développement que la pétrochimie a pris en Europe dans la dernière décade et l'augmentation de la production d'éthylène qui en est résultée, ont montré l'intérêt de la production directe d'aldéhyde à partir d'éthylène.

### 1 - Déshydrogénation d'alcool éthylique par voie d'oxydation ménagée

$$C^2H^5OH + \tfrac{1}{2}\, O^2 \qquad CH^3\, CHO + H^2O$$

Ce procédé est largement employé dans certains pays riches en alcool comme le Brésil ou aux U.S.A. à partir d'éthanol de synthèse. En France, bien que l'industrie chimique consomme annuellement plus d'un million d'hectolitres d'alcool, aucune production d'alcool de synthèse n'est actuellement envisagée.

L'alcool d'origine agricole est en effet cédé à l'industrie chimique dans des conditions qui ont fréquemment varié au cours de ces dernières années. C'est ainsi qu'en 1960, le prix a été relevé pour réduire l'écart entre le prix d'achat de l'alcool agricole par l'Etat et le prix de cession à l'industrie chimique. En 1961, le prix de cession a été par contre abaissé pour faciliter l'écoulement des excédents agricoles, mais il est prévu qu'à la fin de 1963, le contingent annuel à bas prix sera ramené à 550.000 hl. Dans ces conditions, la fabrication d'alcool à partir d'éthylène n'est pas envisagée en France.

Mais, comme en France l'alcool est livré à un prix (0,37 F/1) qui est un prix d'écoulement inférieur au prix de revient, on a donc intérêt a priori à fabriquer l'acétaldéhyde à partir de l'alcool.

### 2 - Synthèse de Reppe (pour mémoire ) -

$$HC \equiv CH + CH\ 3\ OH \qquad CH\ 2 \equiv CH - O - CH\ 3$$

$$CH\ 2 = CH - O - CH\ 3 + H\ 2\ O \qquad CH\ 3 - CH - O + CH\ 3\ OH$$

$$S\ O\ 4\ H\ 2\ dilué$$

Le méthanol est régénéré.

3 - Procédé à partir d'acétylène -

$$C_2H_2 + H_2O \qquad CH_3CHO$$

Hydratation de l'acétylène en phase liquide.

Ctalyseurs : sels de mercure et acide sulfurique.

ch en annexe : la description chimique du procédé
: l'établissement du prix de revient

Si x est le prix du kilog d'acétylène, on a pour l'aldéhyde la formule suivante :

$$P_1 = 0{,}62\,x + 0{,}273$$

Si on suppose que l'usine est déjà amortie, on aboutit pour l'aldéhyde à :

$$P'_1 = 0{,}62\,x + 0{,}170$$

4 - Procédé à partir d'éthylène -

Oxydation directe - Procédé Wacker

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad CH_3CHO \qquad H = -52 \text{ Kcal}$$

Si y est le prix du kilog d'éthylène

$$P_2 = 0{,}675\,y + 0{,}285$$

cf en annexe - la description du procédé
- l'établissement du prix de revient.

---

ACETALDEHYDE EX C2 H2 ..... 30.000 T/an

Investissements pour 23.600 T/an

| | | |
|---|---|---|
| Battery limits | 11,2 | $10^6$ |
| tout compris | 14 | $10^6$ |

Donc pour 30.000 T/an $\dfrac{I}{14\ 10^6} = \left(\dfrac{30.000}{23.600}\right)^{0,7} = 1{,}18$

$I = 16{,}5 \cdot 10^6$ F

Pour une tonne d'acétaldéhyde :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Matières premières : | | | | |
| | Acétylène | 1 F | 620 Kgs | 620 |
| | Eau | | 420 Kgs | |
| | Mercure (catalyseur) | 25 F/Kg | 0,6 Kg | 15 |
| | Calories | 0,92 c/Th | 700 th | 7 |
| M.O. : | 24 hommes | | | 20 |
| | Frais généraux | | | 90 |
| | Entretien, Charges financières, Amortissements | 22,7 % des Inv. | | 125 |
| | Frais commerciaux | 2 % P.R. | | 16 |
| | | | | 893 |

On voit que le paramètre le plus important est, de loin, le coût X de l'acétylène

$$P_1 = 0,62 x + 0,273$$

Pour une usine amortie, on a :

$$P'_1 = 0,62 x + 0,170$$

## ACETALDEHYDE

## PROCEDE WACKER

Procédé à l'oxygène : 30.000 T/an

Battery limits $I_1 = 10,1\ 10^6$ F

Totaux : $I_1$ + 50 % $I_1$ $I = 15\ 10^6$ F

Matières premières :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ethylène | 0,60 | 675 Kg | 400 |
| Oxygène | 7 c/M3 | 290 M3 | 21 |
| Hcl + Cata | | | 7,5 |
| Eau | 3 c/M3 | 300 M3 | 9 |
| Vapeur | 15 c/T | 1,6 T | 0,2 |
| Electricité | 4,66 /Kw | 210 Kw | 0,6 |

Main d'oeuvre : 1 chimiste, 1 contremaître, 18 ouvriers — 25

Frais généraux — 68

| | | |
|---|---|---|
| Entretien (6 % au lieu de 4 %) | 24,7 % des investissements | 123 |
| Charges financières | | |
| Amortissements | | |
| Frais commerciaux | | 12 |
| | | 685,3 |

Ici également c'est le prix de l'éthylène y qui est le paramètre le plus important.

Soit $P_2$ le prix du kilog de l'acétaldéhyde

$$P_2 = 0,675\ y + 0,285$$

## Comparaison des procédés ex-acétylène et ex-éthylène

Nous voyons (figure I) que pour un prix courant d'acétylène de 1,00 - 1,10 NF et pour un prix d'éthylène de 0,60 NF, on aboutit pour l'acétaldéhyde à des prix respectivement de 0,90 NF et 0,70 NF, soit une marge importante en faveur du procédé Wacker.

Cherchons maintenant (figure 2) les conditions de prix de l'acétylène et de l'éthylène qui aboutissent au même prix pour l'acétaldéhyde.

$$P_1 = P_2$$

$$0{,}62\ x + 0{,}273 = 0{,}675\ y + 0{,}285$$

$$x = 1{,}09\ y + 0{,}02 \qquad D_1$$

cherchons de même à aboutir à un même prix d'acétaldéhyde à partir d'une usine procédé Wacker neuve et d'une usine à l'acétylène déjà amortie.

$$P'_1 = P_2$$

$$0{,}62\ x + 0{,}170 = 0{,}675\ y + 0{,}285$$

$$x = 1{,}09\ y + 0{,}18 \qquad D_2$$

Sur un plan (x,y) traçons les droites $D_1$ et $D_2$. Elles divisent le plan en 3 domaines A, B, C.

En A, le procédé Wacker est le plus économique

en B, le procédé à l'acétylène " " à la condition que l'usine soit déjà amortie

en C, c'est le procédé à l'acétylène qui est le plus avantageux même avec une usine neuve, à amortir.

Or, les prix actuels d'acétylène et d'éthylène et les prix prévisibles à plus ou moins court terme sont situés franchement dans le domaine A.

On en conclut que le procédé Wacker est nettement plus intéressant que le procédé à l'acétylène. L'écart est tellement net qu'il semble difficile que des conditions locales particulières puissent justifier la construction d'une usine d'acétaldéhyde à l'acétylène.

*
*  *

En conclusion, nous estimons que l'acétaldéhyde est un produit qui, dans les prochaines années, ne néfessitera aucun tonnage supplémentaire d'acétylène. Ajoutons que la concurrence internationale risque de mettre les usines françaises utilisant l'acétylène dans une position difficile.

## CHAPITRE 8 : L'ACETATE DE VINYLE

- IMPORTANCE ECONOMIQUE
- PROCEDES DE FABRICATION
- PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DES PRODUITS DERIVES
- CONCLUSION.

## ACETATE DE VINYLE

La France est le 4ème pays producteur d'acétate de vinyle monomère après les Etats-Unis, l'Allemagne Fédérale et le Japon. Rhône-Poulenc en est l'unique fabricant en ses installations du Réage de Roussillon (Rhône). Les chiffres donnés par le Plan sont les suivants :

| 1959 | 1960 | 1961 | 1962 | 1963 | 1964 | 1965 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15.000 T. | 18.000 T. | 23.000 T. | 28.000 T. | 35.000 T. | 41.000 T. | 45.000 T. |

Les importations sont quasi nulles. Notre étude du marché des dérivés de l'acétate nous conduit à des prévisions plus faibles. Thône-Poulenc ne dévoile pas sa production et les estimations sont entachées d'erreur. En prenant le chiffre de 0,32 Kg d'acétylène pour 1 1 Kg de VA, le VA représente en 1961 : 7.300 T de C2 H2, soit seulement 5 % de notre production d'acétylène. A ce titre les perspectives du VA influent peu sur celles du C2 H2.

En annexe figurent quelques renseignements relatifs aux pays étrangers. Ils appellent les commentaires suivants :

Aux Etats-Unis le taux moyen d'accroissement de la production entre 1955 et 1962 a été de 14 % l'an. Il devrait se maintenir aux alentours de 8 % jusqu'en 1965 (14). Les capacités réelles sont déjà difficiles à connaître, futures elles le sont encore plus : ainsi en 1962 : 3 projets d'usines nouvelles n'ont pas été réalisés. A leur place se sont créées 4 installations toutes de capacités voisines de 20.000 T/an. Les producteurs traditionnels (Union Carbide, Aireo etc...) n'ont pas modifié leurs capacités. Les chiffres (174.000 T au 1/1/61, 260.000 T au 1/1/63 confirment l'essor exceptionnel du VA aux Etats-Unis.

En Allemagne la production est très concentrée, assurée essentiellement par Hoechst. Capacité totale : 90.000 T.

Avec 67.000 T/an en septembre 1960 celle du Japon était la moitié environ de la capacité de production de tous les pays d'Europe réunis. Elle a dû augmenter considérablement, depuis, avec celle de l'alcool polycinylique (cf. annexe).

Au 5ème rang des producteurs de VA la Grande-Bretagne, puis l'Italie, la Suisse, etc...

Les techniques de fabrication de l'acétate monomère, hormis le procédé Wacker classique sont, soit à l'étude, soit mal connues. Des comparaisons de prix de revient doivent alors s'appuyer sur de nombreuses hypothèses et ne peuvent permettre de conclure avec certitude en faveur de l'un ou de l'autre procédé. Nous ne ferons que les esquisser.

Par contre nous étudierons sustématiquement les dérivés du VA dans le but de tracer l'évolution du VA et vérifier les prévisions du PLAN.

## PREPARATION DE L'ACETATE DE VINYLE MONOMERE

Sont envisagés successivement les procédés au départ de l'acétylène et ceux qui n'y font pas appel. Ces derniers sont peu développés ou encore à l'étude. Les détails sont en annexe.

1/ Estérification de l'acétylène par l'acide acétique -

C'est la réaction $C_2H_2 + CH_3COOH$ acétate de vinyle + 270 Kcal/Kg de VA

a) Procédé en phase liquide (pour mémoire) : $C_2H_2$ barbotte dans de l'acide acétique glacial. On ne l'utilise plus.

b) Procédé en phase gazeuse (0,32 Kg de $C_2H_2$ pour 1 Kg d'acétate) ou "Procédé Wacker". Il est traditionnel et peu d'installations, semble-t-il n'y font pas appel. C'est, aujourd'hui encore, le seul utilisé en France. On fait réagir du $C_2H_2$ en carbure sur de l'acide à l'état de vapeur.

c) Procédé en phase gazeuse ex $C_2H_2$ d'oxydation partielle ou "Procédé B.k b". Une seule usine, celle de Geismar (U S A) fonctionne selon ce principe. Jusqu'à ce jour la purification de l'acétylène d'oxydation partielle de gaz naturel posait de gros problèmes. Ils viennent d'être résolus. Le procédé Blow-Knox & Borden Chemical (16) utilise un catalyseur non dévoilé. L'abaissement annoncé de 30 % du prix de revient semble exagéré.

2/ Procédés non à l'acétylène -

Il n'existe pas à notre connaissance de fabrication s'appuyant sur la réaction

antaldéhyde + acide acétique acétate de vinyle + eau (1)

dans laquelle les matières premières seraient bon marché. Deux méthodes, l'une industrielle, l'autre encore de laboratoire y parviennent indirectement. Leur caractère fondamental commun est de n'exiger à aucun stade l'emploi d'acétylène.

a) Procédé "Celanese" au départ d'acétaldéhyde et anhydride acétique :

On ne sait rien de précis à son sujet. Il a été mis au point et rendu industriel par la "Celanese Chemical C°". La réaction:

anhydride + aldéhyde acétate de vinyle + acide acétique (2)

passe par l'intermédiaire du diacétate d'éthylidène

$(CH_3CO)_2 = O + CH_3\ C\ HO \qquad CH_3 - CH - (CH_3CO_2)_2$

La réaction inverse a lieu en laboratoire entre 200° et 270° c. Par contre au-dessus de 300°

$CH_3 - CH - (CH_3CO)_2$ acétate de vinyle + acide acétique

Dans le but d'une étude de prix de revient il serait bon de savoir si on isole effectivement le diacétate.

L'acide acétique apparaît comme sous-produit. On peut :

- l'utiliser dans la fabrication d'anhydride acétique par deshydration directe à 600° - 700° ou par l'intermédiaire du cetène CH 2 = c = O (procédé Wacker - chemie) que l'on fait agir sur de l'acide selon

CH 2 = C = O + CH 3 C O O H  2 (C H 3 CO) 2 = O (anhydride) (3)

La combinaison de (2) et (3) redonne bien (1).

Par le procédé Wacker-Hoechst on a l'aldéhyde ex-éthylène puis l'acide acétique par oxydation de l'aldéhyde. Il est donc techniquement sinon économiquement possible de produire de l'AV à partir d'éthylène et d'oxygène seuls.

- le valoriser dans la fabrication d'AV par le procédé Wacker.

A l'usine de Pourpa (U S A) installée dans une région productrice de gaz naturel un procédé d'oxydation du n-butane (dû à Celanese également) conduit à la fois à l'acide et l'aldéhyde acétique parmi 11 produits dont la séparation est très coûteuse (21). La première usine de ce genre en Europe vient d'être mise en marche par Hüls (20.000 T de CH 3 COO H/an). Il serait possible d'y greffer la fabrication d'AV par les procédés Wacker ou Celanese ou mixte selon les conclusions de l'étude de prix de revient.

Un autre procédé (usines de Melle) réalise le passage direct de l'acétaldéhyde, de l'acétaldéhyde à l'anhydride et l'acide en proportions respectives théoriques de 70 % et 30 %, pratiques de 60 % et 40 %. La production d'AV sur les lieux semble indiquée.

b) <u>Passage direct de l'éthylène à l'acétate de vinyle</u> -

Les Allemands, les Japonais et les Français poursuivent des recherches dans cette voie. Les rendements obtenus en laboratoire ne sont pas encore satisfaisants. Comme il se forme de l'eau que l'on est obligé de déplacer par du cétène ou de l'anhydride acétique pour faciliter la réaction, le processus suivant peut se concevoir :

3 CH 3 COO H + C2 H4  2 CH 3 - COO - CH = CH 2 + 2H2 O

Le procédé serait de même type que celui de Wacker Chemie, seulement à partir d'éthylène au lieu d'acétylène. On utilise un catalyseur au palladium.

## LES APPLICATIONS DE L'ACETATE DE VINYLE

### Perspectives par débouché

Le monomère est entièrement polymérisé après adjonction d'ingrédients variés. Il est le point de départ de la fabrication de :

- l'acétate de polyvinyle (PVA c), les alcools polycinyliques dont le plus important dérive de l'alcool méthylique (PVA), les acétals avec le butyral comme chef de file, des copolymères divers et des produits pharmaceutiques.

Les renseignements chiffrés concernant les Etats-Unis et le Japon sont reportés en annexe. Aux Etats-Unis l'acétate de polyvinyle est (avec 73.000 T. de monomère en 1962 sur un total de 145.000 T) et restera de loin le plus gros débouché du VA. Au Japon par contre on a mis depuis la guerre l'accent sur l'alcool polyvinylique qui sert de base à la fibre vinylon (13). C'est un succédané du coton. Air Reduction, Hoechst et Rhône-Poulenc en ont acheté les brevets.

| | | |
|---|---|---|
| Pour produire 1 Kg d'acétate de plyvinyle il faut en moyenne | 1 Kg | de monomère |
| " " 1 Kg d'alcool polyvinylique il faut en moyenne | 2 " | de PVAc |
| " " 1 Kg de vinylon il faut en moyenne | 1 " | de PVA |

Nous étudierons successivement l'acétate de polyvinyle en émulsion d'où dérivent peintures et colles, le PVA, les acétals etc.. en nous livrant chaque fois à des estimations des productions actuelles et futures pour chacun de ces débouchés.

## LES ACETATES DE POLYVINYLE EN EMULSION

Ils sont le résultat de la polymérisation à des degrés variés - d'où une gradation dans les viscosités - du monomère en présence d'un agent émulsifiant que maintient en suspension des particules de densité voisine de 1,1. Les noms commerciaux des émulsions par fabricant sont donnés en annexe. Elles se différencient par la nature des agents antimouillants, fungicides etc... qu'on y ajoute. Elles contiennent en moyenne 55 % de VA.

On importe un peu de PVAc en France (Mowilith de Hoechst), mais beaucoup de producteurs achètent le monomère à Rhône-Poulenc.

Les peintures -

Le vernis de base contient essentiellement un filmogène. Depuis une quinzaine d'années le PVAc tend à y remplacer les huiles traditionnelles (de lin, de soja, etc...) ou des résines de synthèse : urée-formol, polyuréthanes,etc... Il est en compétition avec les résines acryliques qui connaissent une certaine vogue outre Atlantique et en Allemagne. La supériorité des "Acryliques" n'est guère amnifeste qu'en laboratoire. Dans les usages courants aucune différence n'est sensible. Leur prix les handicape et la formule "commerciale" consiste à les mélanger en faible proportion à des vernis à l'acétate.

Sur un total de 480.000 T en 1961, les peintures à l'huile et aux glycérophtaliques occupent la première place avec 100.000 T.

Les peintures à base d'acétate ne représentent encore que 30.000 T. Le PVAc y entre pour 20 % en moyenne ce qui lui fait un débouché de 6.000 T. Elles servent comme peintures d'intérieur et d'extérieur dans les maisons d'habitation. A ce titre leur développement est lié.

- pour les peintures neuves au rythme de construction des logements.

- pour les peintures d'entretien aux perspectives de rajeunissement de la population dans une certaine mesure.

Aux U.S.A. des produits au styrène-butadiène (pliolith de Goodyear) alimentent pour moitié le marché des peintures. Ils sont, contrairement aux produits normaux au PVAc, insensibles à l'attaque alcaline du ciment ou de la chaux. Cependant ils sont très chers; Rhône-Poulenc vient d'ailleurs de sortir un copolymère à l'acétate de polyvinyle de bonne tenue sur le ciment.

Le propiofan (de BASF) donne un film plus souple que les peintures à l'acétate, mais il résiste mal à la chaleur et son usage reste limité aux pays froids.

En conclusion, les peintures à l'acétate prêtes à l'emploi sont d'une extrême commodité. A l'heure actuelle les produits récents ne peuvent leur faire concurrence. Il leur reste à gagner du terrain sur les peintures à l'huile encore meilleur marché.

La consommation annuelle globale de peintures a progressé au taux moyen de 5 à 6 % depuis 58 avec tendance à l'accélération. Celle des peintures à l'acétate avec :

16.000 T en 1959, 20.000 T en 1960, 30.000 T en 1961

a crû beaucoup plus vivement et bien au-delà de ce que donne le tableau relatif aux U S A (cf annexes) pour la même période. Les consommations par tête dans 5 pays sont données ci-dessous :

| Consommation total de peinture/Habt. | U S A | G.B. | Suède | France | Allemagne |
|---|---|---|---|---|---|
| | 17 Kgs | 15,4 | 11 | 10 | 9,2 |

La France a un retard important sur les U S A et la Grande Bretagne. Il semble donc raisonnable d'appliquer le coefficient 3 (contre 1,95 = $\frac{43}{22}$ aux USA) à la consommation de peintures au PVAc en France en 1961 pour avoir la consommation en 1965, soit :

30.000 x 20 % x 3 = $\frac{18.000\ T}{6.000}$ de VA pour peintures en 1965 contre en 1961

Les colles -

Celles qui sont à base de PVAc contiennent en outre de l'amidon, une résine urée-formol stabilisée et un copolymère anylique. On distingue :

- les colles pour papier (sacherie, emballages divers, couchage, etc...)

Il leur correspond actuellement 2.000 T/an de VA.

En raison de notre retard sur des pays comparables la quantité de papier consommée doit beaucoup augmenter. Nous estimons à 3.500 T. de VA pour colles la consommation de 65.

- Colles pour textiles (encollages, apprêts). Encore peu employées : 500 T/an de VA. Le PVAc y a des concurrents sérieux. Prévisions : 600 T. de VA en 65.

- Colles pour bois (bois lattés, plaqués, lamifiés etc...). Elles font appel actuellement à 2.600 T de VA. L'utilisation de planches sous toutes leurs formes doit beaucoup se développer.

Prévisions : 4.000 T de VA en 65

- Colles pour reliure : le marché de la reliure est destiné à croître comme celui des livres. Seulement les colles "hot melt" two shot (dont l'application se fait en deux temps) et qui employaient beaucoup d'acétate se voient substituer les colles "hot melt" one shot contenant un copolymère de type elvax (cf infra) et à prise instantanée. Dans ce dernier la proportion d'acétate est faible.

Consommation actuelle de VA : 600 T - prévision 500 T de VA en 65

Colles pour non tissés : leur emploi démarre en France. Il est promis à s'étendre beaucoup.

Aujourd'hui 600 T de VA - prévision 1.200 T de VA en 1965.

En résumé : la consommation actuelle de VA dans les colles avoisine 6.300 tonnes. Elle sera au moins de

9850 // 10.000 tonnes en 1965.

## L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (PVA) ET LES ACETALS

### L'ALCOOL POLYVINYLIQUE -

On le fabrique à partir de PVAc en grains. Ce dernier dérive de la polymérisation en suspension du VA après addition de CH 3 OH. L'acétate de méthyle qui se forme également est d'un réemploi difficile. Usages dans :

- les colles, seul ou associé à du PVAc; pour l'encollage de fibres.

- les "films solubles à l'eau" qui aux USA donnent des conditionnements pour produits détergents. Solution peu en faveur chez nous car elle en limite la consommation ! On a trouvé à ces films un débouché analogue dans les insecticides.

- les films que l'on interpose entre la matrice et l'objet à mouler en matière plastique. Le démoulage est plus aisé.

Enfin il entre poids pour poids dans la fabrication de vinylon chez les Japonais. Le vinylon pourrait s'implanter en France dans la confection de textiles. Il y entrerait en association avec de la laine. On le préfère au coton pour ses propriétés mécaniques et sa coloration plus aisée.

La consommation actuelle de VA dans l'alcool polyvinylique est voisine de 3.000 T/an. Si la France se lance, comme les USA envisagent de le faire (cf annexés) dans la fabrication du vinylon cela peut ouvrir un marché nouveau de 2.000 K/an au moins de VA (13). Nous restons modérés dans nos prévisions :

5.000 T de VA en 65

### LES ACETALS -

Ils résultent de l'action d'aldehydes sur le PVA. Ce sont principalement.

- le butyral : on en fait la feuille intercalaire des verres triplex. La législation française ne les impose pas comme aux USA ou en Allemagne. Pour l'instant, les verres triplex n'équipent que les véhicules destinés à l'exportation. Une simple loi pourrait ouvrir à l'acétate un gros débouché.

- le formol polyvinylique : sert à la confection de vernis "émaillage" pour moteurs. Rhône-Poulenc et Shawinigan restent inégalés.

Nous n'avons pas d'indications sur le chiffre, faible, de la production d'acétals.

## LES COPOLYMERES

### L'ACETOCHLORURE DE VINYLE -

On l'utilise :

- dans les disques (15 % d'acétate, 85 % de VC) - 500 T de VA/an.

- dans des revêtements pour sol après addition de plastifiant.

- dans les feuilles pour contre-portes de réfrigérateurs. Le styrène - butadiène lui fait concurrence, car il est moins cher. Mais il présente souvent une odeur.

- dans la fabrication d'objets moulés; cet usage se développe car les produits obtenus résistent bien aux chocs et offrent un bel aspect.

### Le COPOLYMERE ACETATE-CHLORURE-ALCOOL POLYVINYLIQUE -

Il a la propriété unique de se dissoudre dans tous les solvants habituels. Deux seuls fabricants au monde :
Rhône-Poulenc et Union Carbide
(Rhodopas AXRH) (vinylite VAGH)

C'est un produit filmogène susceptible de beaucoup d'applications (peintures etc...) dans un marché à peine entamé.

### Pour mémoire -

Le copolymère acétate de vinyle (20 %) - éthylène (80 %) développé par Du Pont (Elvax) consomme peu d'acétate, non plus que le polyvinylpyrrholidone substitut de plasma sanguin.

En 1961 il entrait 1500 T d'acétate de vinyle dans les copolymères, dont le tiers pour la fabrication des disques. La vente de ces derniers dans des libre-services offre de bonnes perspectives au VA. On peut estimer à 3.000 T la consommation de VA en 1965.

## CONCLUSION

Elle porte sur deux points successivement.

Perspectives de la demande d'acétate de vinyle -

Cumulons les chiffres approximatifs avancés dans l'étude sur les dérivés de l'acétate. Nous trouvons par usage de ce dernier :

| | en 1961 | en 1965 |
|---|---|---|
| Peintures au PVAc | 6.000 T | 18.000 T. |
| Colles au PVAc | 6.300 T | 10.000 T |
| Alcool polyvinylique | 2.000 T | 5.000 T |
| Copolymères | 1.500 T | 3.000 T |
| | 15.800 T | 36.000 T |

A cela il convient d'ajouter :

| | | |
|---|---|---|
| Les acétals | ? | ? |
| Les exportations | 2.000 | ? |
| importations | + 145 T | ? |

Les importations, négligeables jusqu'à ce jour en monomère, pourraient croître par le biais des peintures au PVAc protégées en France : les Hollandais sont des concurrents de taille sur ce marché. La concurrence des Allemands peut s'exercer plus directement sur le marché du PVAc. Leurs émulsions sont appréciées. Celle des Italiens est vive.

Compte non tenu des acétals on trouve donc

18.000 T en 1961 chiffre qui diffère un peu de celui (global) donné par le Syndicat des Matières Plastiques :

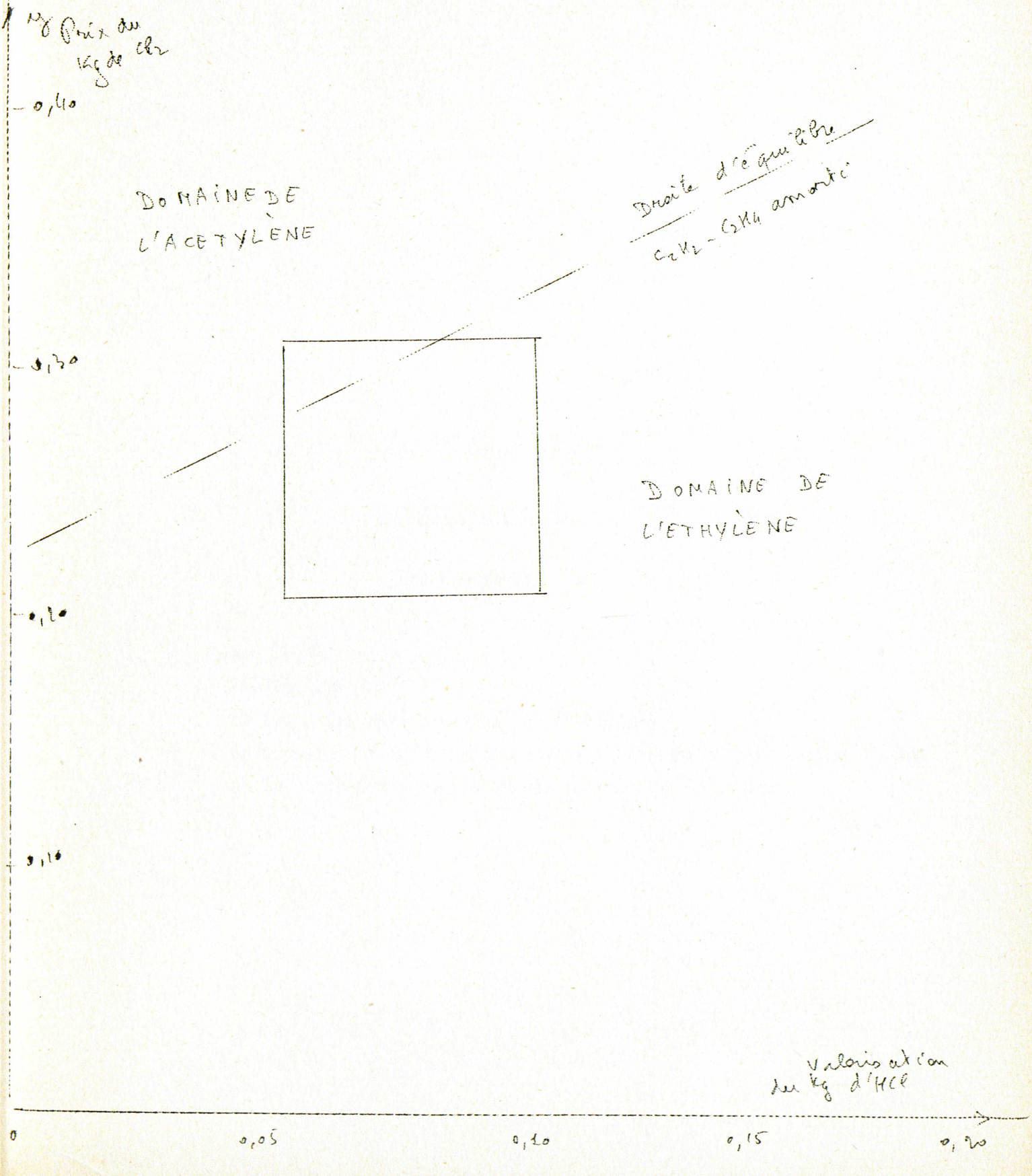
20.000 T
mais plus de celui du plan : 23.000 T.

Quoi qu'il en soit, le chiffre de 45.000 T de VA pour 1965 avancé par le Plan semble exagéré.

Perspectives du C 2 H 2 dans la production de l'acétate de vinyle -

Elles sont liées aux possibilités de développement de procédés de fabrication de VA ne faisant pas appel à l'acétylène. Nous connaissons trop peu ces derniers pour nous livrer à des pronostics précis. Il semble seulement qu'il faudra quelques années avant qu'ils soient appliqués en France. Notre confiance se fonde sur l'importance actuelle du procédé Wacker dans tous les pays y compris les Etats-Unis.

L'acétylène doit donc conserver au pire dans les 3 ou 4 années à venir un débouché à peu près constant dans l'acétate de vinyle, soit 7.000 T. Hypothèse très pessimiste, puisque la production de ce dernier croîtra sensiblement.



y Prix du kg de Cl2
0,40
0,30
0,20
0,10
DOMAINE DE L'ACETYLÈNE
Droite d'équilibre
C2H2 - C2H4 amorti
DOMAINE DE L'ETHYLÈNE
Valorisation du kg d'HCl
0
0,05
0,10
0,15
0,20

# D E U X I E M E  P A R T I E

## C H A P I T R E  9

## L'ACRYLONITRILE

- Ses emplois
- Les différents procédés de fabrication
- Comparaison entre le procédé à l'acétylène et celui au propylène
- La situation actuelle et ses perspectives d'avenir.

## ACRYLONITRILE

De 1945 à juillet 1961, l'acrylonitrile connut une rapide expansion. Les U.S.A. et le Japon prirent une grande avance dans ce domaine, et alors qu'en Europe, les installations démarraient ou s'agrandissaient, une brutale chute des prix de 35 % vint briser cet essor. Aussi l'acrylonitrile connaît-il actuellement une crise très grave, dont l'issue paraît très incertaine.

Il a de nombreux emplois, dont les principaux sont :

- les caoutchoucs synthétiques, qui représentaient en 1948 85 % des débouchés de l'acrylonitrile aux U.S.A. Nés pendant la guerre, ils sont tous à base de copolymère butadiène-acrylonitrile (de 20 à 45 % d'acrylonitrile).

- les fibres acryliques, dont l'Orlon fut la première introduite sur le marché par Du Pont aux U.S.A. De nombreux produits analogues à base de copolymères à teneurs en acrylonitrile différentes ont depuis été créés : de l'Acrilan, de Chemstrad, à 85 %, au Dinel, de l'Union Carbide, à 40 %.

- les résines synthétiques, comme les résines alkydes glycérophtaliques modifiées par des copolymères styrène-acrylonitrile qui accélèrent le séchage des peintures.

- des dérivés organiques divers, obtenus en utilisant l'acrylonitrile comme agent de cyancéthylation : celle du coton, si elle aboutit, utilise 1 kg d'acrylonitrile pour 3 kg. de coton, et assurerait à l'acrylonitrile un nouveau débouché considérable.

Au total, les débouchés sont multiples, et eux-mêmes en pleine expansion. Ils ne peuvent que favoriser une augmentation rapide de la production.

Les principaux producteurs dans le monde étaient en 1961 :

| | |
|---|---|
| les U.S.A. ..... | 200.000 T/an |
| le Japon ..... | 25.000 T/an |
| l'Allemagne ..... | 15.000 T/an |
| la G-B ..... | 12.000 T/an |
| la France ..... | 8.000 T/an |
| l'Italie ..... | 3.000 T/an |

La fabrication exige des investissements importants et des conditions locales d'approvisionnement en matière de base difficiles à concilier.

Le prix de revient reste assez élevé en France et, depuis la baisse des prix de vente, très supérieur aux prix pratiqués aux U.S.A.

Néanmoins, cette baisse est susceptible de stimuler la recherche et conduire à la découverte de nouvelles applications. Il semble qu'elle ne puisse être à long terme que bénéfique au développement de ce produit.

On trouvera en Annexe I un détail des productions d'acrylonitrile dans le monde, par sociétés et par procédés.

L'acrylonitrile peut être produit par 4 voies différentes, qui se distinguent par la matière première de départ :

- à partir d'acétylène, par addition d'acide cyanhydrique (HCN), préparé par le procédé Andrussow, par exemple, avec du méthane et de l'ammoniac.

- à partir du propylène, soit par action de l'ammoniac et d'oxygène avec un catalyseur, et production intermédiaire d'acroléine (Sohio Route), soit par action de l'oxyde d'azote avec un catalyseur de déshydrogénation (Du Pont process).

- à partir d'oxyde d'éthylène, par addition d'HCN et déshydratation.

- à partir d'acétaldéhyde, on fabrique, par addition d'HCN du lactonitrile, que l'on déshydrate.

On trouvera en Annexes 2,3, 4 et 5 des précisions sur ces différents procédés.

Le procédé à l'oxyde d'éthylène, le plus ancien, n'est plus guère utilisé que par l'Union Carbide, et le procédé à l'acétaldéhyde n'existe qu'à l'échelle semi-industrielle dans une installation de 30 T/mois à Knapsack. Actuellement, la concurrence faite à l'acétylène vient du propylène, et nous allons examiner cette concurrence de façon plus détaillée. Une étude comparée des prix de revient nous permettra de mieux saisir les éléments actuels de la situation, et d'envisager son évolution.

## A - Les différents procédés de fabrication de l'acrylonitrile -

Rappelons que nous limitons cette étude au procédé à l'acétylène et à celui au propylène. Nous avons établi les prix de revient relatifs à ces 2 procédés, avec une variante pour le propylène : on peut en effet partir, soit de propylène pur, à 99 %, soit d'un mélange de propylène et de propane, dans des proportions allant jusqu'à 50 % de propylène et 50 % de propane. Nous avons pris le cas du propylène pur et celui d'un mélange à 75 % de propylène.

I - Procédé à l'acétylène -

Eléments du prix de revient :

La capacité a été prise égale à 10.000 T/an dans une première approche. La fabrication de l'acrylonitrile exigeant des investissements importants, l'influence de la capacité est très grande, et il semble que celle que nous avons choisie représente assez bien celle que l'on envisagerait de construire éventuellement en France. Importante, elle n'est pas disproportionnée avec les besoins du marché français.

Les marières premières :

L'acétylène est compté à 1 Fr/kg.

L'ammoniac est compté à 0,32 Fr/kg, prix courant lorsqu'on en effectue la synthèse dans des conditions économiques normales.

Le méthane est compté à 0,14 Fr/kg, soit 0,10 Fr/m3.

Les utilités :

Electricité à 0,046 Fr/Kwh, vapeur à 0,15 Fr/t.

La main-d'oeuvre, les frais généraux, l'entretien, les frais commerciaux, les amortissements et les charges financières ont été calculés d'après les règles que nous avons précisées par ailleurs.

On trouve un prix de revient de 2,70 Fr/Kg.

Avec les anciennes conditions ve vente (23 cents/lb, soit 2,55Fr/kg), la fabrication de l'acrylonitrile par cette voie n'est donc pas rentable, avec un rythme d'amortissements rapide. Depuis juillet 1961, avec un prix de vente tombé à 14 cents ½, soit 1,60 Fr/kg, on comprend qu'Ugilor à Carling ait dû arrêter sa fabrication.

## Prix de revient de l'acrylonitrile ex-acétylène

Capacité choisie : 10.000 t/an

Investissements : pour 27.000 t/an, 125 millions de F.

Pour 10.000 t/an on trouve des investissements complets de 62,5 millions de Fr.

---

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Matières premières :** | | | |
| Acétylène | 1 Fr/kg | 600 kg | 600 |
| Ammoniac | 0,32 Fr/kg | 500 kg | 160 |
| Méthane | 0,14 Fr/kg | 500 kg | 70 |
| **Utilités :** | | | |
| Electricité | 0,046 Fr/Kwh | 460 Kwh | 17,5 |
| Vapeur | 0,15 Fr/t | 22 t | 3,2 |
| **Main-d'oeuvre :** | 4 % du P.R. | | 100 |
| **Frais généraux :** | 10 % du P.R. | | 270 |
| **Entretien :** | 4 % de I | | 250 |
| **Amortissements et charges financières :** | | | |
| | 18,7% de I | | 1170 |
| **Frais commerciaux:** | 2 % du P.R. | | 54 |
| | P.R. Fr/t d'acrylonitrile .. | | 2694,7 |

2 - Procédé au propylène -

A. Mélange 75 % propylène, 25 % propane.

La capacité est la même que précédemment : 10.000 t/a.

Les matières premières :

On se heurte à 2 difficultés : le prix du mélange propylène - propane, et le prix d'évaluation des sous-produits.

Le mélange a été compté à 0,20 Fr/kg. Cette valeur résulte de l'étude que nous faisons par ailleurs sur la fabrication de l'éthylène par steam-cracking. Le prix du propylène est lié à celui de l'éthylène. Il ne saurait être question de le compter au prix de l'équivalence thermie (0,10 Fr/kg environ) ni de le compter au prix du propylène pur, qui exige une séparation délicate, encore que ce prix lui-même n'ait pas actuellement une grande signification. Nous croyons qu'un prix de 0,20 Fr/kg tient à la fois compte du fait que le marché du propylène impur est bien inférieur à sa production, et du fait que le développement actuel de la chimie du propylène le valorise et nous interdit de le compter à son équivalence thermie. De toute façon, dans l'étude qui suivra, nous ferons varier ce prix.

Parmi les sous-produits, nous avons cru bon de séparer du reste l'acétonitrile, qui sort en quantités appréciables, et est susceptible d'une bonne valorisation. Shell, à Pernis, l'achète à 1,65 Fr/kg, et toute la quantité produite peut être vendue facilement ; la production étant actuellement, et de loin, inférieure aux besoins. Nous l'avons donc compté à ce prix de 1,65 Fr/kg. Le reste a été compté au prix du mélange entrant, les pertes et les dégradations équilibrant les valorisations.

L'ammoniac a été compté à 0,32 Fr/kg.

Les utilités ont fait l'objet d'une évaluation forfaitaire, résultant d'une étude comparée avec celle que l'I.F.P. a faite pour l'isoprène.

Les autres postes sont évalués d'après les règles déjà citées.

On trouve un prix de revient de 2,36 Fr/kg.

Un tel prix est déjà plus compatible avec le marché, mais ne peut supporter longtemps la baisse actuelle. Nous verrons plus loin s'il est possible d'atteindre dans des conditions très spéciales le prix de vente actuel.

## Prix de revient de l'acrylonitrile ex-propylène

(Mélange 75 % propylène, 25 % propane)

Capacité : 10.000 t/an

Investissements : pour 27.000 t/an, 150 millions de Fr.

Pour 10.000 T/an, avec un coefficient de 0,7, on trouve des investissements complets de 75 millions de F.

---

Matières premières :

1° Entrées

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Propylène | 0,20 Fr/kg | 1,54 t | 410 | |
| Propane | | 0,51 t | | |
| Ammoniac | 0,32 Fr/kg | 0,625 t | 200 | |

2° Sorties

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acétonitrile | 1,65 Fr/kg | 151 kg | | 250 |
| Reste | 0,20 Fr/kg | 1,25 t | | 250 |
| | | Bilan matières .... | 610 - | 500 |
| | | soit : | 110 | |

| | |
|---|---|
| Utilités : | 180 |
| Catalyseur et produits chimiques | 20 |
| Main-d'oeuvre | 62 |
| Frais généraux | 240 |
| Entretien | 300 |
| Amortissements et charges financières | 1400 |
| Frais commerciaux | 50 |
| P.R. Fr/tonne ..... | 2362 |

B. Propylène pur.

Seul le bilan matières premières diffère. Toutes les hypothèses exposées précédemment restent supposées, en particulier en ce qui concerne l'évaluation des sous-produits. Subsiste le problème du prix du propylène pur.

Le prix actuel est d'environ 0,40 Fr/kg. A Gonfreville, il est disponible, à 93 % de pureté, à 0,43 Fr/kg. Au Péage de Roussillon, il est disponible à 0,40 Fr/kg. Ce serait à notre sens une erreur, dans un calcul dont les conclusions sont orientées vers l'avenir, de compter le propylène à un tel prix. Dès que la demande en propylène va devenir suffisante pour créer un marché et une réelle concurrence entre les vendeurs, il faut s'attendre à une chute des prix du propylène. Nous avons justifié le prix de 0,20 Fr/kg. pour le propylène impur ; un écart de 0,20 Fr/kg pour le propylène pur nous semble exagéré, et nous avons pris un prix de 0,30 Fr/kg pour le propylène pur.

On trouve un prix de revient de 2,50 Fr/kg.

L'écart défavorable pour le procédé au propylène pur provient des coûts variables, et ne peut guère être modifié par la capacité, le rythme d'amortissements, où même les prix des matières premières. En faisant varier le prix du propylène, et en gardant un écart de 0,10 Fr/kg pour la purification et le passage du propylène à l'état pur, il subsiste un écart entre les 2 procédés au propylène d'environ 0,10 à 0,15 Fr/kg en faveur du procédé qui part d'un mélange propylène-propane.

L'étude plus détaillée qui va suivre portera donc sur une comparaison entre le procédé à l'acétylène et le procédé au propylène qui utilise un mélange propylène-propane.

## Prix de revient de l'acrylonitrile ex-propylène

(propylène pur)

Capacité : 10.000 t/an

Investissements complets : 75 millions de Fr, comme dans le cas du mélange propylène-propane.

---

Matières premières :

1° Entrées

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Propylène | 0,30 Fr/kg | 1,44 t | 432 | |
| Ammoniac | 0,32 Fr/kg | 0,58 t | 186 | |
| 2° Sorties | | | | |
| Acétonitrile | 1,65 Fr/kg | 106 kg | | 175 |
| Reste | 0,30 Fr/kg | 0,64 t | | 192 |
| | | Bilan matières ..... | 618 | - 367 |
| | | soit .... | 251 | |

Autres postes :

| | |
|---|---|
| Voir annexe 7 | 2252 |
| P.R. Fr/tonne ..... | 2503 |

B - Comparaison entre le procédé à l'acétylène et celui au propylène

Comme nous l'avons dit, nous étudierons la concurrence faite à l'acétylène par le procédé au propylène qui utilise un mélange 75 % propylène-25 % propane.

1° - Le prix de revient de l'acrylonitrile ex-acétylène comprend 2 postes qui dépassent de très loin les autres et représentent 65% du total:

- l'acétylène, 70 % des frais variables et 22 % du total,
- les amortissements et les charges financières, plus de 40% du total.

Aussi prendrons-nous comme variable le prix x du kg.d'acétylène. Comme dans les autres études, nous le ferons varier entre 0,80 et 1,20 Fr/kg. En ce qui concerne le 2ème poste, on peut le faire varier, soit en changeant la capacité, soit en changeant le rythme d'amortissement ; nous ferons varier, soit en changeant la capacité, soit en changeant le rythme d'amortissement ; nous ferons varier la capacité Q de 5.000 à 20.000 t/an, et la durée d'amortissement n de 7 à 12 ans, en remarquant qu'il serait imprudent de construire une usine neuve marchant à l'acétylène et amortie sur plus de 10 ans, car le procédé au propylène, à première vue plus avantageux, risque de créer une concurrence accrue mettant en difficulté les prix de revient de l'acrylonitrile ex-acétylène (c'est d'ailleurs ce qui se passe actuellement sur le marché mondial).

Soit PI le prix de revient de la tonne d'acrylonitrile ex acétylène

$$PI = 825 + 600\,x + \frac{1.000.000}{Q} + 0{,}07\left(1 + \frac{I}{1{,}07^{n} - I}\right)\frac{99.000}{Q^{0{,}3}}$$

$$\text{Si } n = 7,\quad PI = 825 + 600\,x + \frac{1.000.000}{Q} + \frac{18.500}{Q^{0{,}3}}$$

$$\text{Si } n = 12,\quad PI = 825 + 600\,x + \frac{1.000.000}{Q} + \frac{12.500}{Q^{0{,}3}}$$

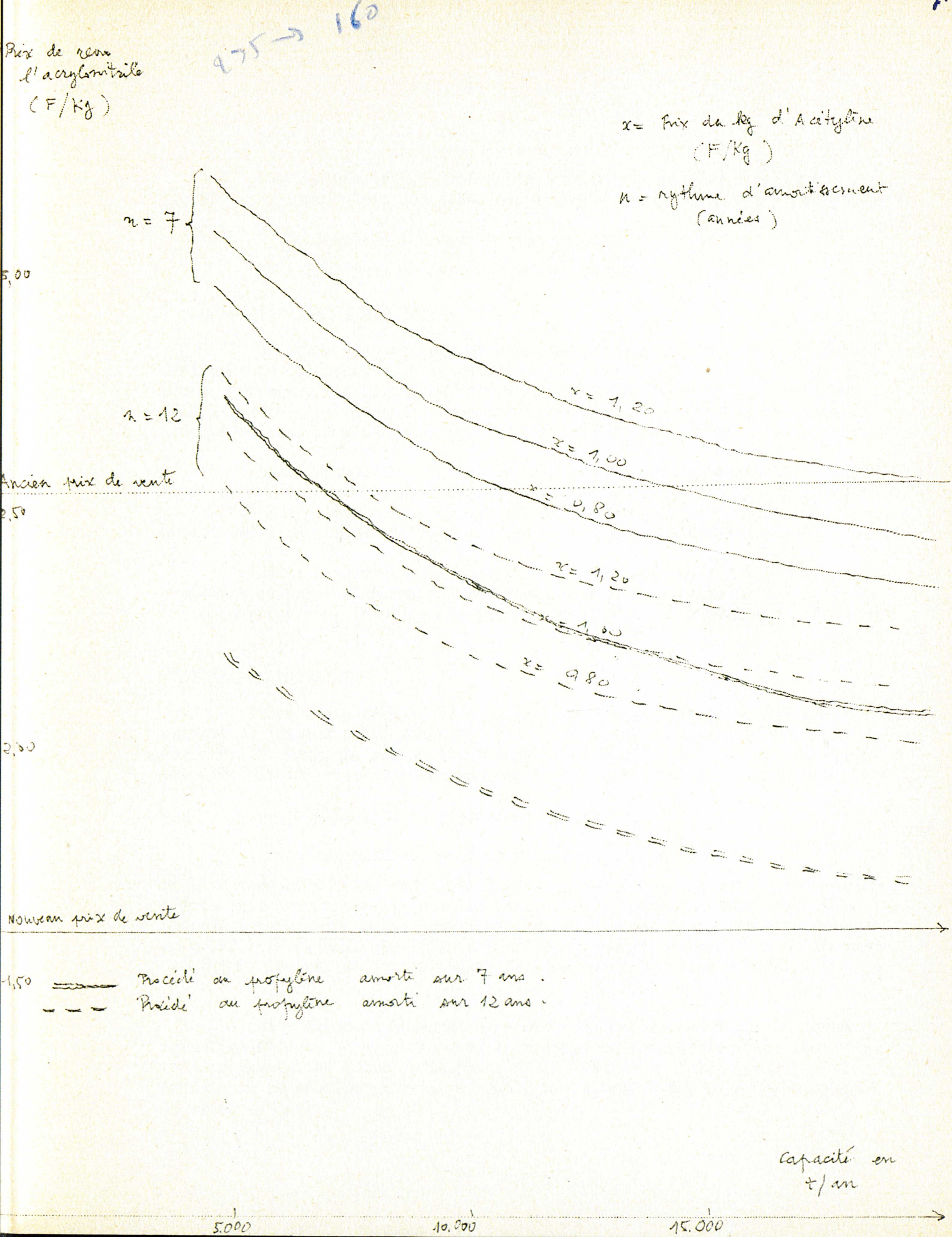
2°- Le prix de revient de l'acrylonitrile ex propylène comprend un poste primordial : les amortissements et charges financières, 60% du total. Comme précédemment, nous ferons varier la capacité Q et la durée d'amortissement n, avec la remarque parallèle à celle que nous avons faite plus haut : ce procédé est avantagé car, plus nouveau, il paraît menacer sérieusement le procédé à l'acétylène et peut le concurrencer grâce à un amortissement plus long que lui permet une espérance de désuétude plus lente.

Soit P2 le prix de revient de la tonne d'acrylonitrile :

$$P2 = 900 + \frac{620.000}{Q} + 0{,}07\left(I + \frac{I}{1{,}07^{n} - I}\right)\frac{119.000}{Q^{0{,}3}}$$

$$\text{Si } n = 7 \text{ ans},\quad P2 = 900 + \frac{620.000}{Q} + \frac{22.200}{Q^{0{,}3}}$$

$$\text{Si } n = 12 \text{ ans}.\quad P2 = 900 + \frac{620.000}{Q} + \frac{15.000}{Q^{0{,}3}}$$



275 → 160
Prix de revu l'acrylonitrile (F/Kg)
x = Prix du kg d'Acétylène (F/Kg)
n = rythme d'amortissement (années)
n = 7
n = 12
5,00
Ancien prix de vente
2,50
2,00
x = 1,20
x = 1,00
x = 0,80
x = 1,20
x = 1,00
x = 0,80
Nouveau prix de vente
1,50
Procédé au propylène amorti sur 7 ans.
Procédé au propylène amorti sur 12 ans.
Capacité en t/an
5.000
10.000
15.000

Nous allons tracer toutes les courbes sur un même diagramme (Q, PI ou P2) pour mieux conclure. Les 2 problèmes qui nous préoccupent sont :

1° Quel est le procédé le plus rentable ?

2° A quel prix de revient peut-on arriver ?

1° Choix entre les 2 procédés :

A rythme d'amortissement égal, le procédé au propylène est indiscutablement le meilleur. Avec un amortissement sur 7 ans, le prix de revient par le propylène est 0,20 Fr/kg inférieur à celui du procédé à l'acétylène, quelle que soit la capacité. Avec une durée d'amortissement supérieure, l'écart est encore plus grand puisque les investissements sont plus élevés.

Les 2 procédés ne peuvent entrer en concurrence que si l'on choisit pour eux des rythmes d'amortissement différents. Ainsi, le prix de revient du procédé à l'acétylène amorti sur 12 ans, et du procédé au propylène amorti sur 7 ans, sont pratiquement égaux quelle que soit la capacité.

Cette situation explique que les installations à l'acétylène, plus anciennes et presque amorties, subsistent et aient pu résister à la concurrence du propylène, tant que les prix de vente étaient supérieurs à 2,40Fr/kg.

2° Prix de revient :

Nous avons signalé tout au long de cette étude la baisse spectaculaire de juillet 1961, amenant les prix de vente du marché mondial à environ 1,60 Fr/kg. Le réseau de courbes tracé sur le diagramme montre qu'il est très difficile d'atteindre un prix de revient aussi bas, qui nécessite :

- l'utilisation du procédé au propylène

- une capacité énorme : de l'ordre de 20.000 T/an.

si l'on veut construire une usine neuve. Il reste entendu qu'on peut atteindre ce prix avec une usine complètement amortie, par n'importe lequel des procédés, puisque le poste amortissements et charges financières représente au moins 1 Fr/kg. Mais une telle situation ne saurait durer. Il faut s'attendre à voir le prix de l'acrylonitrile remonter d'ici peu à 2 Fr/kg.

Nous allons maintenant consacrer un chapitre à ce qui se passe actuellement dans cette branche de la chimie, et essayer de tirer les conclusions à long terme, à la suite d'une étude à la fois historique et technique, nécessaire pour tenir compte des éléments les plus importants de la crise actuelle.

C - La situation actuelle et ses perspectives d'avenir -

La situation peut être caractérisée par 2 phénomènes contradictoires :

1. L'acrylonitrile connait une pleine expansion de ses débouchés, qui devrait lui permettre un essor considérable : c'est ce qui s'est passé de 1945 à 1961.

2. La brutale chute des prix de juillet 1961 a provoqué l'arrêt brusque de plusieurs installations, créant ainsi une stagnation dans la production, qui dure depuis 2 ans.

La crise actuelle met face à face les producteurs américains et les producteurs européens. Aux U.S.A., il existe une surcapacité qui a permis de provoquer la baisse des prix. L'Europe, qui est en retard sur les U.S.A. n'a pu supporter cette chute des prix : Huls et Bayer en Allemagne, I.C.I. en Grande-Bretagne et Ugilor en France ont dû arrêter leur fabrication, et ont cherché des solutions de rechange. Ils utilisaient presque tous le procédé à l'acétylène.

Le procédé au propylène s'est avéré préférable au point de vue rentabilité : le prix de revient est de 10 à 20 % moins cher. Il existe 2 licences : le procédé Sohio et le procédé Distillers, qui ne semblent différer que par des détails d'appareillage, à tel point qu'on peut se demander si le dernier des 2 est valable. Sohio demande 50.000 $ pour donner des précisions sur son procédé, et environ 4 % du prix de revient comme royalties, ce qui le rend d'application assez délicate actuellement, si le prix de vente reste à 1,60 Fr/kg. Le procédé Distillers a été acheté par Ugilor qui l'expérimente en pilote à Pierre Bénite ; Bayer essaie de son côté un procédé à base de propylène également. Mais la carbochimie est pauvre en propylène ; il faut une raffinerie possédant un steam-cracking ; il semble que la raffinerie de Sarrelouis en Sarre résoudra ce problème pour la France et l'Allemagne.

Pour être complets, signalons que les recherches activement poursuivies par les producteurs à l'heure actuelle ont conduit à des résultats prometteurs. Celanese aurait amélioré le rendement du procédé Sohio, pour amener la conversion en acrylonitrile à 60 %. Distillers aurait mis au point l'oxydation directe du propylène en acide acrylique, ce qui supprime le stade acrylonitrile dans les polymérisations et les copolymérisations ultérieures.

Il reste que les débouchés de l'acrylonitrile ont un bel avenir. De nouvelles applications sont sans cesse trouvées et l'aspect provisoire de la baisse des prix qui a résulté de l'étude du chapitre précédent laisse supposer qu'un marché moins fluctuant et plus normal devrait s'instaurer bientôt, avec un prix de vente de l'ordre de 2 Fr/kg, permettant un nouvel essor de la production. De toute façon, dans le cadre qui nous intéresse, l'avenir de l'acétylène est assez bouché, et les nouvelles installations qui se monteront utiliseront sûrement le propylène.

# D E U X I E M E  P A R T I E

## C H A P I T R E  10

## LES DERIVES CHLORES AUTRES QUE LE NEOPRENE

### PERSPECTIVE DU DEBOUCHE OFFERT PAR LES DERIVES CHLORES A l'ACETYLENE

## DERIVES CHLORES

DEUX REMARQUES PRELIMINAIRES :

1 - Le Chlorure de vinyle fait l'objet d'une étude séparée ainsi que le néoprène.

2 - Les conclusions auxquelles nous avons pu arriver au sujet de l'avenir du débouché que représentent pour l'acétylène les dérivés chlorés, ne sont pas basées sur une étude détaillée des prix de revient de divers procédés, étude qui serait d'ailleurs relativement arbitraire dans un domaine aussi mouvant. Elles sont plutôt le reflet de l'impression générale dominante dans les milieux industriels chimiques français.

*
* *

On trouvera en annexe la description des modes de fabrication et des emplois des principaux dérivés chlorés de l'acétylène.

Retenons les deux plus importants : le trichloréthylène et le perchloréthylène. Ils représentent à l'heure actuelle environ 15 % des débouchés chimiques de l'acétylène.

Le trichloréthylène CHCl = CCl$_2$,- ininflammable, est utilisé pour le dégraissage et le nettoyage en teinturerie. Il est également le point de départ de la synthèse de l'acide monochloracétique $CH_2Cl - CO_2H$ et de l'acide glycolique $CH_2OH - CO_2H$.

L'acide monochloracétique est un terme intermédiaire dans la fabrication de matières colorantes (indigo) de produits pharmaceutiques (veronal, adrénaline) et de dérivés cellulosiques (carboxyméthylcellulose).

Le perchloréthylène $CCl_2 = CCl_2$ est un excellent solvant, analogue au trichloréthylène. Il est obtenu à partir du pentachloréthane $CH\ Cl_2 - CCl_3$, lui-même fabriqué à partir du trichloréthylène (en ce qui concerne les procédés ex-acétylène).

Prévisions de production du Plan -

| | 1959 | 1961 | 1965 |
|---|---|---|---|
| Trichloréthylène ..... | 62.000 | 81.000 | 110.000 |
| Perchloréthylène ..... | 22.600 | 32.700 | 59.200 |

Nous constatons que la progression du perchloréthylène est plus rapide que celle du trichloréthylène. En effet, les productions sont dans les rapports de 3 à 1 en 1959 et de 2 à 1 en 1963. Aux U.S.A., on assiste actuellement à un boom sur le perchloréthylène.

Or, pour la fabrication du perchloréthylène, il est apparu un nouveau procédé qui est réputé aboutir à un prix de revient du perchloréthylène d'environ 25 % moins élevé que celui obtenu par chloruration de l'acéthylène.

Ce procédé aboutit au perchloréthylène par chloruration directe à partir de propane ou de propylène etddonne également simultanément du tétrachlorure de carbone, important solvant qui est également utilisé dans les extincteurs d'incendie et surtout dans la préparation des chloro-fluorométhanes qui sont les propulseurs des aérosols.

Dans ces conditions on peut prévoir qu'une bonne partie de l'augmentation de production du perphloréthylène ne se fera pas à partir de l'acétylène.

Ajoutons que des études sont effectuées pour la production du trichloréthylène à partir de produits autres que l'acétylène, en particulier par chloration du dichloréthane.

D'autre part, il risque d'apparaître très bientôt le trichloréthane 111 (méthylchloroforme), concurrent très sérieux car il n'est pas toxique, est moins actif sur les fibres textiles et bout plus bas que le tri. Il sortira le jour où l'on aura trouvé le stabilisant adéquat.

Le trichloréthylène est également obtenu comme sous-produit de la fabrication d'éthylène-glycol à partir du déchloréthane, donc d'éthylène. Aux U.S.A., ce procédé représente 10 % du tonnage du trichloréthylène produit.

---

| | | |
|---|---|---|
| Trichloréthylène ..... | Sociétés : | Nobel-Bozel<br>Pechiney<br>Solvay |
| Perchloréthylène ..... | " | Nobel-Bozel<br>Pechiney<br>Progil<br>Solvay |

D'autre part, l'avenir des dérivés chlorés comme détergents peut être compromis à longue échéance par leur trop grande pollution des eaux.

CONCLUSION - Il est dangereux de se montrer catégorique dans un domaine aussi mouvant que celui des plastifiants et des solvants. Nous pensons toutefois que la part de l'acétylène ira en décroissant.

# C H A P I T R E 11

## LE NEOPRENE

- GENERALITES
- FABRICATION DU NEOPRENE
- PROPRIETES ET APPLICATIONS
- LES PERSPECTIVES DE MARCHE
- CONCLUSIONS.

# LE NEOPRENE (POLYCHLOROPRENE)

## GENERALITES

C'est le premier caoutchouc synthétique d'application générale fabriqué industriellement aux U.S.A. Le polychloroprène découvert par Du Pont en 1923 a été lancé sous le nom de néoprène. Pendant la guerre il concourait pour moitié à la production des caoutchoucs synthétiques. Depuis, sa progression n'a plus lieu qu'au taux de 2% / an. Cette situation atteint l'ensemble du marché des caoutchoucs synthétiques relativement saturé.

Le néoprène est en France entièrement importé. On en consomme environ 10.000 T. L'acétylène est le seul point de départ de sa fabrication. C'est pourquoi son étude figure au dossier.

Aux Etats-Unis, Du Pont assure encore aujourd'hui la totalité de la fabrication du polychloroprène dans deux installations.

| Capacité en 62 : | Production en 62 : |
|---|---|
| 145.000 T. | 115.000 T. |

La production consomme 23 % de l'acétylène chimique, soit 136.000 T de $C_2H_2$.

De grosses sociétés ont renoncé à accéder au marché du néoprène. Cela vaut d'autant plus pour les années à venir.

Du PONT possède encore une usine en IRLANDE et des participations dans une usine au JAPON. Il existe au JAPON un producteur de polychloroprène indépendant. Enfin en République Fédérale BAYER s'est mis à la fabrication du polychloroprène qu'il appelle "PERBUNAN".

# FABRICATION DU NEOPRENE

Les détails sont rares dans la littérature en ce qui concerne cette fabrication.

Les généralités nous permettent d'évaluer à $\frac{136.000}{115.000} \neq 1,2$ kg. le poids d'acétylène nécessaire pour produire 1 kg. de néoprène.

## Fabrication du monomère

Le C2 H2 est dimérisé en vinylacétylène $HC \equiv C - C H = CH 2$

Par hydrochloruration, ce dernier conduit au chloroprène monomère

$$H 2 C = \underset{cl}{C} - CH = CH 2$$

L'analogie de structure entre chloroprène et isoprène (unité élémentaire de la chaîne de caoutchouc naturel, s'étend aux propriétés élastiques des polymères. Cependant le remplacement du groupement méthyle CH 3 pour un cl lui confère des propriétés particulières vis-à-vis des agents chimiques.

## Fabrication du polymère

Au stade de la polymérisation effectuée en émulsion aqueuse on introduit par le jeu des agents modificateurs de chaîne, le degré et la température de polymérisation etc... les modifications qui conduisent aux 42 variétés de néoprène actuellement en usage aux U.S.A.

L'émulsion obtenue selon qu'elle est séchée ou non donne du caoutchouc ou du latex (d'où l'on tire des adhésifs).

## PROPRIETES ET APPLICATIONS DU NEOPRENE

Propriétés -

On trouvera quelques détails en annexe. Ses principales qualités sont :

- ses propriétés élastiques,

- sa résistance aux huiles, aux solvants, à la lumière solaire, à l'ozone.

Son défaut principal : sa forte conductivité.

En résumé, il a la réputation d'un matériau polyvalent.

Applications -

Ce sont les mêmes en France qu'aux U.S.A. La diversification y est moindre.

1 - Fils et câbles -

Le néoprène en constitue avantageusement la gaine extérieure. En câblerie il prend la tête de tous les caoutchoucs. Utilisations principales :

- câbles de chantier, E D F, mines. Seules peuvent être entièrement en néoprène, les gaines de fils fonctionnant sous bas voltage.

2 - Articles moulés pour l'industrie automobile -

Supports de moteur et autres amortisseurs de vibration, joints, etc... toutes pièces réclamant une bonne tenue à la compression, aux huiles, à la chaleur.

3 - Les adhésifs -

Le néoprène représente 80 % des élastomères utilisés dans les colles "caoutchouc". Il donne une très bonne adhérence sur le verre, les métaux, les matières plastiques : collage des joints de portière, des semelles de chaussures, des revêtements pour meubles, etc...

4 - Les pneumatiques -

La résistance du néoprène à l'abrasion et aux flexions répétées explique son emploi dans la composition des flancs de certains pneumatiques.

5 - Divers -

Semelles spéciales antidérapantes, tuyaux de transport d'air comprimé (l'air chaud y est souvent mêlé d'huile) dont le chloroprène forme le tube et la robe extérieure, courroies de tout type, etc...

## LE MARCHE DU POLYCHLOROPRENE - SES PERSPECTIVES

Des tableaux donnent en annexe le pourcentage des consommations de néoprène dans les diverses branches aux U.S.A. et en France. Ci-dessous quelques chiffres relatifs aux consommations globales :

| | 1955 | 1961 | 1962 | 1967 |
|---|---|---|---|---|
| France | 2.500 | 9.200 | 9.800 | ? |
| U.S.A. | 73.000 | 81.000 | 81.000 | 87.000 |

Un graphique figure la courbe de la consommation en France.

On constate aux U.S.A. l'importance croissante de la branche des objets moulés pour l'automobile, décroissante de celle des fils et câbles.

Pour des répartitions en emplois très différents en France, la même tendance se manifeste dans les mêmes branches qu'aux U.S.A. (les 43 % relatifs aux fils et câbles indiquent une augmentation passagère qui s'avère non confirmée).

Les adhésifs conservent leur rang, la branche des pneumatiques semble à son point bas. Nous allons en voir les raisons.

Concurrence des autres élastomères -

1) Dans les fils et câbles -

Le chlorure de vinyle qui se passe de vulcanisation est très utilisé en Italie et en Allemagne (Pirelli, Somens). Il a l'inconvénient de donner des gaines rigides. Seulement son emploi est très simple. Il se répand en France surtout dans la branche des câbles fixes.

Le polyéthylène réticulé (General Electric, Thomson) a de meilleures caractéristiques électriques que le néoprène. Son prix de revient est aussi inférieur.

Le polyéthylène chlorosulfoné (hypalon de Du Pont) : ses caractéristiques électriques sont meilleures que celles du néoprène, sa résistance aux intempéries est le double, sa durée de vie à une température donnée le triple. Sa stabilité de teinte est exceptionnelle. Mais il est plus cher que le néoprène.

Conclusion - Sur le plan technique ces produits peuvent concurrencer dangereusement le néoprène. Leurs caractéristiques sont nettement meilleures dans des conditions déterminées d'emploi.

2) Automobiles et biens mécaniques -

Le néoprène y est d'emploi courant et donne entière satisfaction. Son emploi peut s'étendre dans le secteur des biens mécaniques.

S'il faut une résistance aux hautes températures le "VIBON" (élastomère fluoré Du Pont) lui est bien supérieur. On préfèrera ce dernier dans des emplois précis (pièces pour pompes, etc...).

A plus longue échéance, le caoutchouc éthylène-propylène-butadiène (E P R) est à craindre. Une usine de 14.000 T. d'E P R va démarrer chez Du Pont.

3) Pneumatiques -

D'autres systèmes de protection des flancs sont à l'étude qui suppriment le néoprène. Cependant des fabricants (Hutchinson, Kléber-Colombes) se sont lancés dans la fabrication du pneu type X. Le néoprène peut y avoir sa part.

## C O N C L U S I O N

Pour des usages sévères, dans des conditions déterminées, d'autres d'autres caoutchoucs synthétiques seront préférés au néoprène malgré leur prix plus élevé.

Cependant dans des conditions d'emploi rigoureuses mais non exceptionnelles, les propriétés bien connues du polychloroprène doivent lui assurer un débouché croissant au taux de 5 % à 10 %/an environ (ce taux correspond sensiblement à ce que donne la courbe extrapolée de la consommation de néoprène).

A plus longue échéance, les inquiétudes qui se font jour sur le compte du marché de l'automobile valent pour le polychloroprène ; d'autant que des élastomères, concurrents meilleur marché, s'installent sur le marché américain.

Pour qu'une usine produisant du polychloroprène se monte en France, elle doit être assurée de débouchés suffisants. Or, la demande est satisfaite puisque les exportations de néoprène de Du Pont vers l'Europe décroissant depuis 1961 et que l'excédent de capacité de production se maintient.

En conclusion, Du Pont par sa bonne connaissance du marché français et Bayer par son implantation géographique favorable vont faire face à la demande croissante de polychloroprène. Dans ce contexte, il est peu probable que l'acétylène français trouve un nouveau débouché dans cet élastomère.