

Pétrochimie et chimie biosourcée

La pétrochimie va connaître dans les années qui viennent des bouleversements structurels et conjoncturels, liés au développement des gaz de roche-mère aux États-Unis et à des tensions de plus en plus fortes sur la disponibilité et le prix de certains intermédiaires. Une réelle opportunité existe pour intensifier le développement d'une industrie chimique nouvelle basée sur la transformation de la biomasse, déjà concrétisée mais qui nécessitera une maturation de plusieurs années.

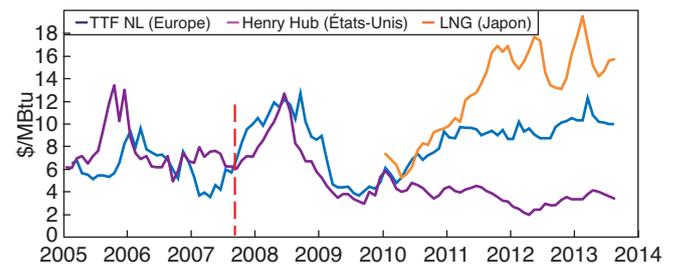
L'arrivée massive sur le marché américain de gaz et de pétroles issus de roches-mères est à l'origine d'une nouvelle dynamique industrielle dans ce pays. La pétrochimie américaine, dopée par des charges abondantes et peu onéreuses, connaît un regain de compétitivité et déplace les équilibres internationaux de cette industrie mondialisée.

Impacts de la production de pétrole et de gaz de roche-mère aux États-Unis sur le prix des hydrocarbures

C'est à partir de 2007-2008 que l'exploitation des gaz de roche-mère prend son essor aux États-Unis et permet, d'abord d'enrayer le déclin, puis d'augmenter la production locale. Les États-Unis, importateurs nets de gaz naturel, devraient retrouver l'autosuffisance vers 2020 avant de devenir exportateurs nets. La production de gaz de roche-mère pourrait y représenter près de la moitié de la production locale (au total près de 850 Gm³/an) à un horizon de 20 ans.

Cette évolution a bouleversé les équilibres gaziers mondiaux. Avant 2007, le gaz américain était statistiquement plus cher que le gaz européen de 2 \$ ou 3 \$/MBtu, mais depuis 2010, ces deux marchés divergent : le gaz américain oscille entre 2 \$ et 5 \$/MBtu, tandis que le gaz européen, encore largement indexé au pétrole, se stabilise autour de 10 \$/MBtu, soit un écart probablement pérenne avec les États-Unis de l'ordre de 6 \$/MBtu. Quant à l'Asie, elle importe son gaz au prix fort, soit près de 16 \$/MBtu (fig. 1).

Fig. 1 – Évolution des prix du gaz naturel dans le monde

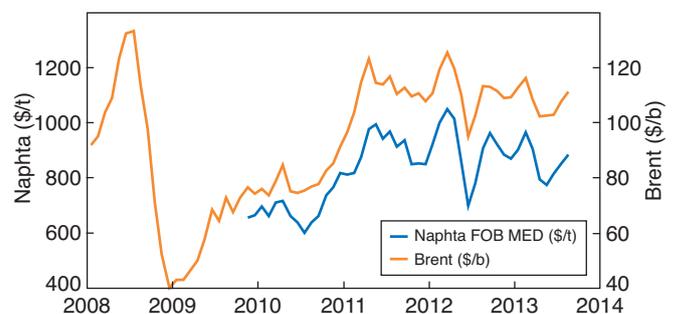


Source : Platts et Reuters

Le réveil de la pétrochimie aux États-Unis

En Europe, les pétrochimistes sont pénalisés par un cours du Brent se maintenant au-dessus de 100 \$/b (fig. 2), et donc par un prix du naphta (une coupe issue de la distillation du pétrole) élevé et représentant plus de 80 % de la charge des vapocraqueurs.

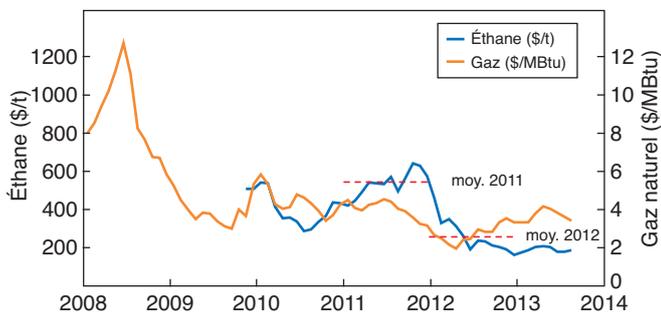
Fig. 2 – Prix du naphta et du pétrole en Europe



Source : Reuters

Pétrochimie et chimie biosourcée

Fig. 3 – Prix de l'éthane et du gaz naturel aux États-Unis



Source : Reuters

Inversement, les vapocraqueurs américains sont avantagés par les développements actuels sur le gaz de roche-mère local très orientés sur les gisements associant une production de liquides (LGN), et par les prix bas sur le marché (fig. 3) car alimentés à près de 70 % par de l'éthane et des GPL, des sous-produits de l'industrie gazière donc tirés vers le bas par l'abondance du gaz naturel américain.

La valeur du mélange d'oléfines (tab. 1) obtenu au vapocraqueur est peu sensible à la nature de la charge ou à la zone géographique, le marché des oléfines étant largement globalisé : 1250 \$ à 1350 \$/t entre 2011 et 2012. L'écart énorme entre le prix du naphta en Europe et celui de l'éthane aux États-Unis se répercute donc directement sur la marge du vapocraqueur.

Entre 2011 et 2012, la marge brute de l'éthane aux États-Unis a varié entre 600 \$ et 1000 \$/t d'oléfines produites, tandis que la marge brute du naphta en Europe n'atteignait que 30 \$ à 50 \$/t. Déduction faite des frais fixes, le cours international des oléfines avoisine donc leur coût marginal de production en Europe, ce qui laisse peu de place à de futurs investissements et pose même la question de l'arrêt de certains vapocraqueurs, tel que celui de Carling en France.

Inversement aux États-Unis, la tendance au déclin amorcée depuis 2001 pour des raisons économiques s'est

Tableau 1

Sélectivité en oléfines selon la charge du vapocraqueur

Charge	Éthane	Naphta
Éthylène	94 %	59 %
Propylène	2 %	26 %
Butènes	4 %	15 %
Total	100 %	100 %

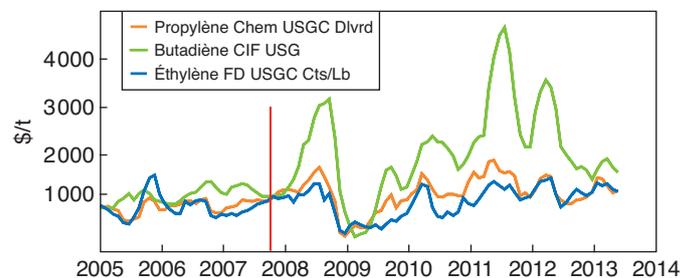
Source : IFPEN

inversée vers 2009, grâce à l'afflux de condensats à bas coût issus de l'exploitation des roches-mères. Des capacités "en sommeil" ont été remises en route en substituant une partie de la charge naphta par de l'éthane, permettant de retrouver peu ou prou le niveau de production de 2000. L'augmentation de la production de condensats dans le futur justifie de nouvelles capacités de vapocraquage (près de 10 Mt d'éthylène d'ici à 4 ans).

Conséquences sur le marché des oléfines "lourdes"

L'afflux de gaz de roche-mère a également déséquilibré la production mondiale d'oléfines lourdes. À isoproduction d'éthylène (le produit principal), la substitution totale du naphta par de l'éthane réduit la production de butadiène d'un facteur 6 et celle de propylène d'un facteur 20. Des sources alternatives de propylène existent : procédé FCC en raffinerie, déshydrogénation du propane (8 projets annoncés à 5 ans aux États-Unis), substitution du polypropylène par d'autres polymères. Ces solutions ne seront sans doute pas suffisantes pour écarter des tensions sur cette oléfine.

Fig. 4 – Évolution du prix des oléfines aux États-Unis



Source : Platts

Quant au butadiène, qui souffre à la fois d'une offre contrainte (la production mondiale de butadiène est fixée par la demande en éthylène) et d'une demande plutôt en croissance (près de 60 % de la demande en butadiène sert à satisfaire l'industrie des pneumatiques où il est difficilement substituable), il a subi des variations très fortes depuis 2009, avec une tendance globale à la hausse : depuis 2010, son cours aux États-Unis oscille entre 1500 \$/t et 4500 \$/t, tandis que l'éthylène est resté beaucoup plus stable (fig. 4). Pour limiter les risques liés à la disponibilité pour l'industrie des pneumatiques, un certain nombre de développements de procédés innovants ont donc été lancés, parmi lesquels le projet BioButterfly (production de butadiène biosourcé, une coopération Michelin-IFPEN-Axens).

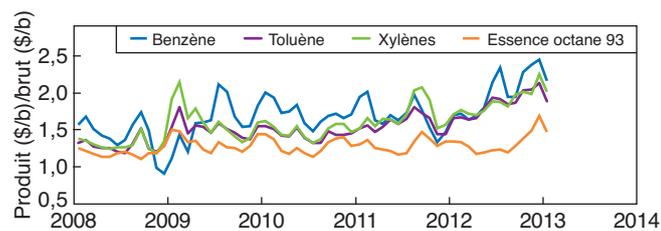
Pétrochimie et chimie biosourcée

Impact sur le marché des aromatiques

Le marché des aromatiques a été affecté par la révolution des hydrocarbures de roche-mère. Sur les deux dernières années, tandis que le prix de l'essence aux États-Unis restait cohérent avec celui du pétrole brut, on a vu le benzène et les xylènes s'apprécier de près de moitié par rapport à une valeur de référence 2008 (fig. 5). Dans un contexte de forte demande asiatique et nord-américaine, cette tension semble reliée à l'afflux massif de gaz et de pétroles de roche-mère sur le territoire américain :

- d'une part, la substitution d'une partie du naphta utilisé par les vapocraqueurs américains par de l'éthane issu des gaz de roche-mère a réduit de près de 40 % la production d'essence de pyrolyse, et donc celle du benzène (dont il est issu pour moitié) de près de 550 kt/an, soit 10 % de la production totale américaine, un manque compensé par des importations ;

Fig. 5 – Évolution du prix des aromatiques aux États-Unis



Source : Platts

- d'autre part, avec le développement des pétroles de roche-mère légers (près de 2 Mb/j fin 2012) plus riches en naphta et avec les surplus de naphta dégagés par leur substitution par l'éthane, une minorité de raffineries a pu rencontrer des goulots d'étranglement dans la production d'essences (déficit d'octane et capacités de reforming limitées). Il semble qu'elles aient eu recours à l'ajout temporaire d'aromatiques (dont l'indice d'octane est excellent), d'où la tension observée sur ce marché, et le doublement du cours de l'alkylat, un autre additif pro-octane. Toutefois, les aromatiques étant beaucoup mieux valorisés dans la chimie que comme base d'essence et la majorité des raffineries américaines possédant des surcapacités de production d'essence, les aromatiques devraient retrouver à moyen terme le chemin de la pétrochimie, et les tensions du marché s'atténuer.

De manière plus générale, la pétrochimie va connaître dans les années à venir des bouleversements au niveau de la disponibilité et du prix de ses grands intermédiaires.

Ces incertitudes vont inciter les industriels aval à sécuriser les matières premières qu'ils utilisent en diversifiant leurs approvisionnements. Enfin, au-delà de la volonté d'un affranchissement envers les matières premières d'origine fossile, les principaux enjeux et déterminants pour le développement d'une chimie ex-biomasse sont d'ordre sociétal, environnemental et technologique. Ces incitations d'ordre stratégique devraient faire émerger, à l'horizon 2020-2025, une nouvelle chimie d'origine non fossile qui s'approvisionnera en biomasse.

Les grands défis de l'essor de la chimie biosourcée

Alors que l'ONU prévoit une population mondiale pouvant dépasser 9 milliards à l'horizon 2050, cette évolution démographique sera très spatialisée (ralentissement en Europe et en Chine, hausse en Afrique et en Inde). Les défis agricoles, énergétiques et alimentaires seront donc propres à chaque bassin régional. Aujourd'hui, la production agricole pourrait être quantitativement suffisante pour satisfaire les besoins des populations, même si les grandes régions productrices ne correspondent pas à celles de forte demande. Ainsi, cette production restera suffisante à condition que des efforts soient faits en termes de régularité de la production dans le temps, d'amélioration de la répartition géographique des productions et de limitation du gaspillage des ressources (l'ONU pour l'alimentation et l'agriculture estime que près de 50 % de la production alimentaire mondiale est perdue par gaspillage).

Cette évolution démographique s'accompagnera indéniablement de besoins accrus en énergie et en produits de consommation (actuellement issus de la pétrochimie), auxquels la biomasse est un élément de réponse. Ressource renouvelable, la biomasse reste cependant limitée, et une question se pose sur la hiérarchisation de ses usages dans le souci d'en limiter les conflits.

L'utilisation de matières premières végétales s'inscrit aussi dans le souhait d'une industrie plus respectueuse de l'environnement, avec pour fer de lance la diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES). De nombreuses politiques climatiques incitent donc les industriels à améliorer leur efficacité énergétique et à diminuer l'empreinte carbone globale de leur activité, en limitant notamment le recours aux produits d'origine fossile. Cependant, l'exploitation accrue de la biomasse, à des fins alimentaires, énergétiques ou industrielles, peut avoir de multiples conséquences : sur le bilan GES du fait des changements d'usage des sols induits directs ou indirects (cf. les discussions actuelles sur le changement

Pétrochimie et chimie biosourcée

d'affectation des sols indirect – CASI) pour les biocarburants en Europe notamment), sur les ressources en eau et sur la biodiversité, qui doit nécessairement être préservée afin d'assurer la durabilité de la ressource.

Enfin, la conversion de la biomasse pour la production de produits directement substituables à ceux issus de la pétrochimie passe par un remaniement plus ou moins profond des procédés classiques. La diversification et l'optimisation des procédés de biotechnologie blanche sont un enjeu majeur, et de nombreuses entreprises spécialisées en ingénierie métabolique, en biologie moléculaire, voire en génie génétique, ont vu le jour ces dernières années. La sélection et l'identification de biocatalyseurs adéquats (micro-organismes ou enzymes) sont essentielles et rendues d'autant plus complexes que les industriels souhaitent se tourner vers des voies de synthèse modulables (diversité des matières premières et des produits). Le développement des procédés biosourcés à moyen terme (environ dix ans) passera par de lourds investissements et nécessitera des partenariats industriels entre spécialistes de la biomasse, des biotechnologies et de la chimie.

La mise en place de nouveaux schémas industriels

La transition d'une industrie fortement dépendante des ressources fossiles vers une industrie biosourcée est entraînée dans le sillage de l'industrialisation de la production de biocarburants de 2^e génération. À l'image des raffineries traditionnelles, un nouveau concept technologique et industriel émerge, celui de bioraffinerie. Ces unités d'un genre nouveau permettent de traiter de manière simultanée diverses ressources végétales, pour les valoriser en une gamme de produits et en capter une plus haute valeur ajoutée (carburant, énergie, chimie, alimentation, fertilisants, papier, etc.). Mais elles permettent aussi une diminution de l'empreinte environnementale des procédés de transformation en optimisant les rendements massiques et énergétiques.

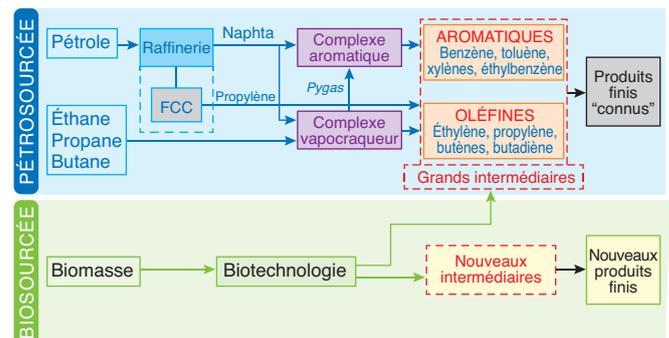
À titre d'exemple, la bioraffinerie de Pomacle-Bazancourt près de Reims abrite une plateforme de recherche en biotechnologies blanches et un complexe industriel regroupant une sucrerie, des unités de production de glucose, amidon et éthanol, ainsi que le pilote du projet de production de biocarburants de 2^e génération Futurol, opéré par le consortium Procethol 2G dont IFPEN fait partie.

Toutefois, la mise en place de telles infrastructures est complexe, car elle passe par l'articulation de filières professionnelles très différentes : transformateurs de

biomasse en amont (amidonniers, sucriers, producteurs d'huiles végétales, bois) et (bio)chimistes en aval. La construction et l'opération d'une bioraffinerie impliquent donc la création de nouvelles chaînes industrielles, favorisant les économies locales en permettant l'optimisation de l'utilisation des ressources végétales (ressources non mobilisées par les industries traditionnelles de l'agroalimentaire, du papier et du bois) ainsi que le renforcement de la cohésion territoriale avec la mise en place de circuits logistiques courts.

Les intermédiaires chimiques produits par voie de synthèse végétale dans les bioraffineries peuvent ensuite s'insérer dans les chaînes classiques de transformation, ou bien être transformés dans des chaînes dédiées, pour permettre la production de produits finis connus ou nouveaux (fig. 6). Dans le cas des voies de transformation dédiées, de nombreux procédés de chimie conventionnels sont cependant utilisés.

Fig. 6 – Intégration dans les schémas classiques



Source : IFPEN

Filières et transformation de la biomasse

La biomasse peut être subdivisée en trois catégories pour quatre filières (fig. 7) : amidon, sucre, huile et lignocellulose.

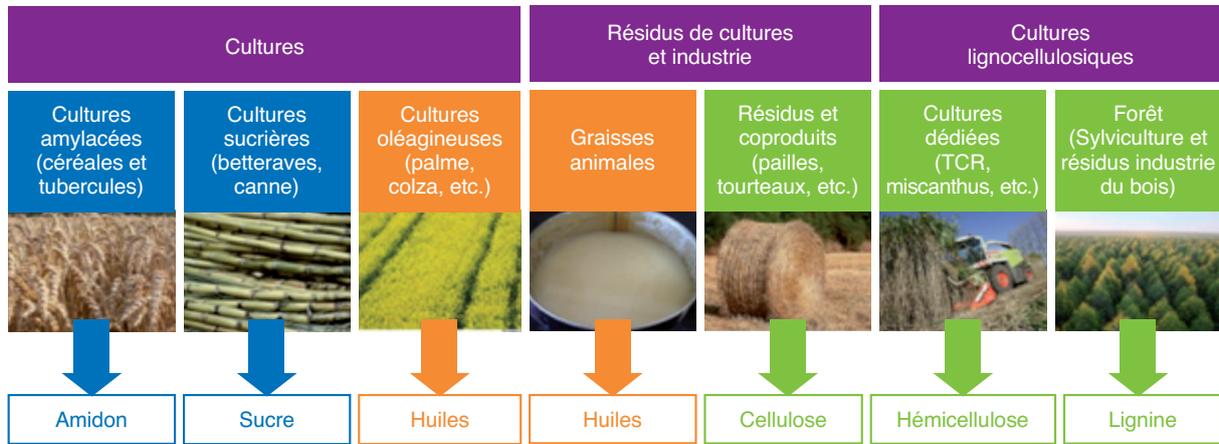
Les algues pourraient constituer une quatrième catégorie de biomasse, mais leurs usages préférentiels se limitent aux produits alimentaires, mais aussi pharmaceutiques et cosmétiques en raison des lipides ou des molécules très fonctionnalisées qu'elles contiennent.

Afin de pouvoir récupérer à des fins industrielles l'énergie chimique emmagasinée ainsi que les composés organiques présents dans la biomasse, celle-ci doit subir deux étapes de transformation (fig. 8) :

- un prétraitement mécanique et chimique qui permet la réduction en éléments de base des structures

Pétrochimie et chimie biosourcée

Fig. 7 – Catégories et constituants de la biomasse

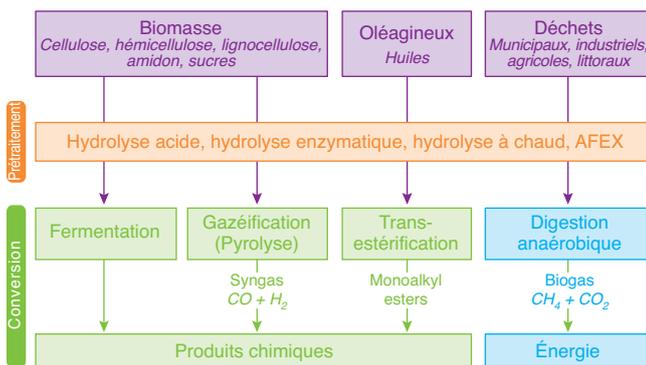


Source : IFPEN ; BIPE

polymériques complexes qui composent la matière végétale. En effet, les levures, bactéries et autres biocatalyseurs utilisés dans les procédés de conversion ne sont capables — pour l’instant — d’agir que sur des monomères. Les procédés de prétraitement les plus courants sont les hydrolyses (simples, enzymatiques ou acides) et les traitements à l’ammoniaque (procédé AFEX, *Ammonia Fiber Explosion*) ;

- conversion des molécules dépendant de la valorisation souhaitée. Une fermentation, une pyrolyse ou une transestérification seront employées pour la production d’intermédiaires chimiques ou de carburants, tandis qu’une méthanisation sera conduite pour une valorisation énergétique.

Fig. 8 – Possibilités de valorisation de la biomasse



Source : IFPEN ; D. Sengupta & R.W. Pike, *Chemicals from Biomass*

Intérêt autour de molécules plateformes biosourcées

Il existe une quasi infinité de molécules synthétisables à partir de biomasse, à des degrés plus ou moins avancés

de transformation. De nombreuses études se sont penchées sur l’identification de ces biomolécules plateformes (intermédiaires pour la synthèse de plusieurs dérivés), avec pour ambition l’évaluation selon plusieurs critères de leur potentiel de succès dans l’industrie chimique future (par exemple US Department of Energy, 2004 et 2009 ; Commission européenne, Brew 2006). Les critères d’évaluation retenus dans ces études sont analogues et portent sur :

- l’intensité de la recherche sur la biomolécule et son degré de développement ;
- le potentiel de substitution à des molécules pétrochimiques homologues ou celui de ses dérivés ;
- la diversité de ses dérivés et leurs applications ;
- le degré de maturité des marchés potentiels ;
- le niveau de complexité des procédés engagés dans la production et de celle des dérivés ;
- l’estimation du coût de production ;
- la possibilité de produire la biomolécule et ses dérivés en quantité suffisante pour des marchés de masse ou de forte valeur ajoutée ;
- l’applicabilité des procédés de fabrication à une gamme étendue de molécules.

Même si ces critères sont déterminants dans l’essor d’une chimie biosourcée, le marché des polymères (fig. 9) est un autre élément de motivation pour les industriels. En effet, les polymères couvrent de nombreux domaines d’application, et englobent notamment l’ensemble des élastomères et des matières plastiques, dont les marchés respectifs s’élevaient à près de 30 et 300 Mt en 2012 (American Chemical Society ; Plastics Europe).

Pétrochimie et chimie biosourcée

Fig. 9 – Molécules plateformes et polymères

ACIDES	ALCOOLS
Ac. acrylique → Polyacrylates	1,4-butanediol → PBS
Ac. adipique → Nylon 6,6	Isobutanol → PET
Ac. succinique → PBS, 1,4-butanediol	n-butanols → PB-1
FDCA → PEF	
OLÉFINES	AROMATIQUES
Éthylène → PE	BTX → PET
Propylène → PP	Paraxylène → PET
Isobutylène → PIB, paraxylène	ISOPRENOÏDES
Éthylène glycol → PET	Isoprène → PI
	Farnésène → Plastiques

PP : Polypropylène, PIB : Polyisobutène, PBS : Polyisobutène succinate, PB-1 : Polybutène-1, PI : Polyisoprènes.

Source : IFPEN ; Nexant

Le polyéthylène (PE) est le plastique le plus courant (30 % des matières plastiques) et il présente à ce titre un intérêt pour les industriels désirant se placer sur le secteur biosourcé. Des unités de production de bioéthylène à partir de bioéthanol de canne à sucre existaient déjà au Brésil dans les années 1980 et produisaient 150 kt/an de bioéthylène pour la production de PVC et de PE. Mais avec la chute des prix des produits pétroliers au début des années 1990, les productions se sont arrêtées et c'est Braskem en 2010 qui sera le premier à produire de nouveau du bioéthanol pour la fabrication de PE (200 kt/an). Un nouveau procédé (Atol™) de production de bioéthylène à partir de bioéthanol, développé par Total Petrochemicals, IFPEN et Axens, est commercialisé depuis 2013.

Outre la taille importante des marchés auxquels s'adresse la substitution des polymères existants par leur version biosourcée, des biopolymères d'un genre nouveau offrent d'autres perspectives en termes de caractéristiques techniques, et pourraient modifier ces marchés

en profondeur. Le polyéthylène furanoate (PEF) pourrait en être un exemple : obtenu intégralement à partir de matières premières végétales, il est un concurrent sérieux du polyéthylène téréphtalate (PET) qui représente près de 20 % des matières plastiques. Développé par la joint-venture franco-allemande Avantium/Alpla Werke Lehner, le PEF devrait être disponible commercialement en 2016.

Un tissu industriel en construction

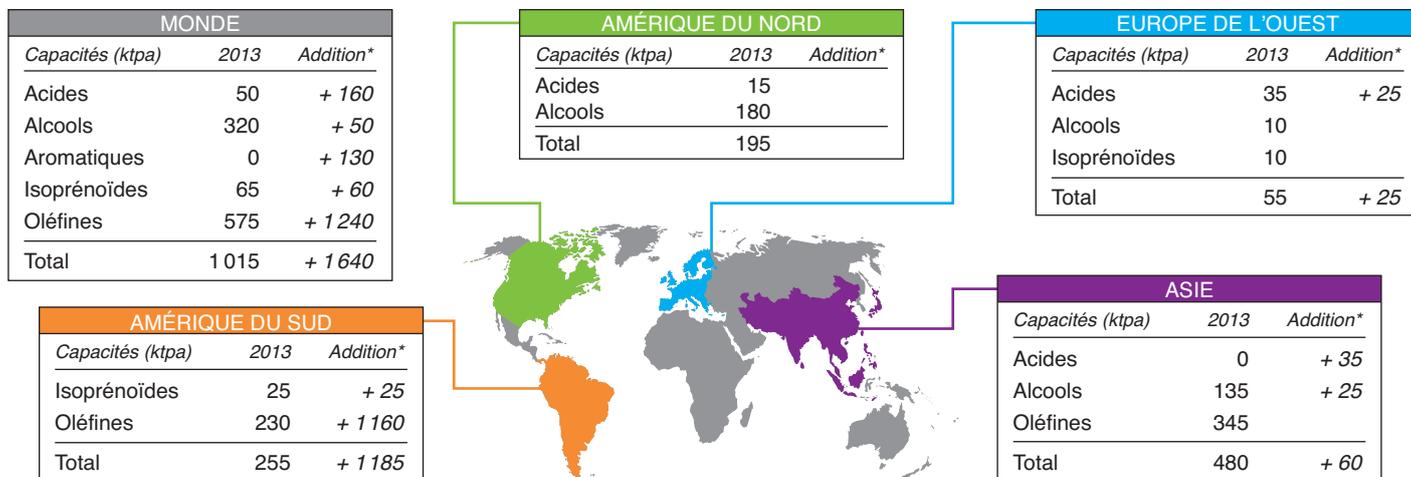
Certains intermédiaires sont disponibles dans leur version biosourcée (fig. 10), comme l'éthylène glycol (MEG, monomère pour la production de PET), produit à partir de sucre de canne par India Glycol depuis plus de 20 ans (120 kt/an depuis 1989). Cette société fournit d'ailleurs la société Coca-Cola pour la production de ses bouteilles PlantBottle® en PET d'origine végétale.

L'Asie est actuellement la région la plus productive, entraînée par l'Inde (MEG) et surtout la Chine, qui produit des sucres cellulosiques dédiés à la synthèse de butanols (industrie automobile — élastomères —, peintures, lubrifiants, plastiques, carburants, etc.).

En Amérique du Sud, l'intégralité des unités de production actuelles se situe au Brésil, où la ressource végétale est abondante et où devrait se situer la majorité des unités à venir (principalement éthylène pour la production de PE).

Il est à noter cependant que la figure 10 ne tient pas compte des capacités de biométhanol existantes ou à venir, dont la production est pourtant bien implantée en Europe, notamment en Suède et aux Pays-Bas (450 kt/an).

Fig. 10 – Production de produits de commodité ex-biomasse



*Additions pour la période 2014-2015, 370 ktpa en localité encore indéfinie.

Source : IFPEN ; Nexant

Exemples de produits biosourcés commercialisés

The Coca-Cola Company : une question d'image

Entourée d'une communication et d'un marketing d'envergure, Coca-Cola a lancé en 2010 son concept PlantBottle®, bouteilles de PET d'origine biosourcée. D'après la société, 2,5 milliards de bouteilles PlantBottle® ont été fabriquées en 2010, permettant une économie de l'ordre de 60 000 barils de pétrole.

Pour l'instant, ce PET n'est en réalité biosourcé qu'à hauteur maximale de 30 % (composé entrant dans la composition du PET et fabriqué à partir de canne à sucre, l'autre monomère étant le paraxylène). Le géant s'est par ailleurs entouré de trois sociétés de biotechnologies (Gevo, Virent et Avantium) travaillant chacune sur une voie de synthèse biosourcée du paraxylène. Ce consortium devrait permettre à Coca-Cola d'atteindre son objectif d'un PET PlantBottle® d'origine 100 % végétale à l'horizon 2020.

Nike : une chaussure aux performances accrues

Nike a récemment révélé une de ses toutes dernières innovations : la GS Football Boot, dont la semelle est

composée de Pebax® Renu (bioélastomère développé par Arkema) et de Pearlthane® (biopolyuréthane développé par Merquinsa). Chaussure réservée aux professionnels, Nike annonce que ces biopolymères lui confèrent des performances améliorées et permettent d'alléger son poids de 15 %, faisant d'elle la plus légère et la plus performante au monde.

Be.e® : un scooter "écologique" pour les citadins

Dévoilé en juillet 2013, le Be.e® se vante d'être le premier scooter électrique dont le châssis est construit intégralement à partir de biorésines composites. Conçu par Waarmakers et fabriqué par Van.Eko (sociétés néerlandaises), il est constitué d'une monocoque en biorésine Nabasco®, matériau composite (fibres de chanvre et de lin renforcées par des polyesters et autres additifs) commercialisé par NPSP Compositen, et d'un électromoteur logé dans la roue arrière. S'il semble que les polyesters utilisés soient encore d'origine fossile, il ne fait nul doute que l'activité effervescente dans le domaine des biopolyesters pourra permettre l'utilisation de résines composites biosourcées dans leur intégralité. Van.Eko précise que ce petit scooter est irréprochable en termes d'émissions et d'empreinte carbone, et peut faire l'objet d'une valorisation thermique en fin de vie.

Le bioéthanol en est aussi absent car il est souvent comptabilisé comme biocarburant et non comme plateforme potentielle pour la chimie, bien que sa production s'élevait déjà à 17 Mtep en 2006 (AIE). De plus, le bioéthanol produit pour la chimie est directement utilisé pour la fabrication d'autres produits (Braskem par exemple produit directement du PE), et n'est pas pour l'instant commercialisable séparément.

On peut enfin mentionner des projets menés par des entreprises européennes ou américaines (Dow, Solvay, Amyris, BioAmber, etc.) au Brésil ou en Asie, et plus particulièrement en Thaïlande où les ressources sont abondantes et les marchés régionaux en forte croissance.

En conclusion

Au-delà de la nécessaire maturation et mise en place d'une industrie chimique nouvelle basée sur la transformation

de la biomasse, le développement de cette chimie biosourcée à venir dépend de deux critères essentiels pour les industriels :

- la disponibilité des matières premières végétales en quantité suffisante et à des prix compétitifs d'une part ;
- les perspectives de croissance pour les marchés de ces produits biosourcés d'autre part.

Ce développement est d'autant plus motivé que la pétrochimie va connaître dans les années qui viennent des bouleversements structurels et conjoncturels liés au développement des gaz de roche-mère aux États-Unis. Des tensions de plus en plus fortes devraient avoir lieu sur la disponibilité et le prix de certains grands intermédiaires tels que le propylène, le butadiène ou le benzène.

Fabio Alario – fabio.alario@ifpen.fr
Pierre Marion – pierre.marion@ifpen.fr
Mylène Tourigny
Manuscrit remis en décembre 2013