

La valorisation du butadiène et des coupes C₄

Relations avec les déficits en isobutène et en propylène

Bernard Torck* expert à la direction stratégie-économie-programme

Summary : *Upgrading of butadiene and crude C₄ stream - Connections with shortages in isobutene and propylene.*

The evolution of the outlets for C₄ cuts from ethylene plants shows quite contradictory results. On one hand, European and Asiatic petrochemists are more constrained to recycle this type of effluent, which contains butadiene and isobutene, to the steam cracker.

Likewise, the demand for isobutene for MTBE¹ production is such that it has to be produced by the dehydrogenation of isobutane.

This situation is effectively caused by the surplus of butadiene, a by-product of ethylene, and for which the demand is not increasing as fast as the demand for ethylene.

To improve cracking performances during the recycling of the C₄ cut, butadiene is more and more selectively hydrogenated. Under these conditions, rather than cracking it, the new processes could make it possible to better upgrade it.

Indeed, after selective hydrogenation, most of the cut can be transformed into MTBE by implementing the new n-butene isomerisation process into isobutene.

Another upgrading scheme consists in transforming isobutene into MTBE and n-butenes into propylene by metathesis with ethylene.

In a context in which its price has dropped sharply, butadiene should find new applications by its conversion into high-value added products.

Mots clés : *MTBE, butadiène, propylène, métathèse, isomérisation.*

Key-words : *MTBE, butadiene, propylene, metathesis, isomerization.*

L'évolution du marché des coupes C₄ laisse apparaître actuellement des faits assez contradictoires. D'une part, le surplus de butadiène contraint les pétrochimistes européens et asiatiques à recycler au vapocraqueur de plus en plus de coupes C₄, contenant du butadiène et de l'isobutène. D'autre part, la demande en isobutène pour la production de MTBE¹ est telle qu'on est obligé de l'obtenir par la voie coûteuse de la déshydrogénation de l'isobutane.

Le vapocraquage représente la principale source de coupe C₄ pour la chimie. Historiquement cette coupe, obtenue par craquage de naphta, présentait beaucoup d'intérêt pour l'Europe du fait de sa haute teneur en butadiène et du marché important aux États-Unis qui permettait d'écouler les surplus européens. La modification progressive des charges de steam cracking aux États-Unis, de l'éthane vers des charges plus lourdes telles que le naphta, a engendré, dès 1986, un surplus de butadiène au niveau mondial conduisant à une dépréciation de ces coupes telle qu'elles sont de plus en plus recyclées au craqueur.

Les opérations de craquage catalytique et thermique dans les raffineries conduisent à des quantités beaucoup

plus importantes d'oléfines en C₄. Ces coupes présentaient beaucoup moins d'intérêt du fait de l'absence de butadiène.

Toutefois, par suite du développement considérable des essences sans plomb et des mesures du Clean Air Act concernant l'introduction de composés oxygénés dans les essences, les butènes sont largement utilisés pour la production de MTBE et d'alkylats.

L'ensemble de ces oléfines et dioléfines en C₄ est donc caractérisé par une demande globale relativement faible et surtout par des excédents de butadiène et par une demande très forte en isobutylène pour le MTBE.

Disponibilités

Les butènes sont pour l'essentiel issus des coupes C₄, soit de craquage catalytique, soit de vapocraquage (tableau I).

* Institut Français du Pétrole, Direction Stratégie-Économie-Programme, BP 311, 92506 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.66.19. Fax : 01.47.52.70.14.

Le développement important des demandes en éthylène et propylène, et celui non moins notable, et en pleine croissance du craquage catalytique, ont eu et auront pour conséquences immédiates une disponibilité accrue en sous-produits oléfiniques, tels que les coupes C₄.

Tableau I - Butènes : production, consommation (1 000 t/an).

	États-Unis	Europe de l'Ouest	Japon	Total	%
Production					
Craquage catalytique	15 600	4 500	1 250	21 350	69
Vapocraquage	1 500	2 000	1 400	4 900	16
Autres	3 700	1 000		4 700	15
Total	20 800	7 500	2 650	30 950	100
Importation					
	950			950	
Total	21 750	7 500	2 650	31 900	
Consommation carburants					
MTBE	13 600	4 300	1 100	19 000	59
Alkylation	6 800	1 600	150	8 550	27
Autres (essence, GPL)	250	600	700	1 550	5
Consommation chimie					
<i>n</i> -butènes	500	500	300	1 300	4
Isobutène	600	500	400	1 500	5
Total	21 750	7 500	2 650	31 900	100

Dans une moindre mesure, les butènes peuvent provenir d'opérations plus ponctuelles telles que l'oligomérisation ou la dimérisation de l'éthylène en ce qui concerne le butène-1 (procédé alphanol), la déshydrogénation de l'isobutane ou la déshydratation de l'alcool *t*-butylique dans le cas de l'isobutène. Dans ce dernier cas, l'alcool est le co-produit de la fabrication de l'oxyde de propylène par oxydation du propylène à l'aide de l'hydroperoxyde de *t*-butyle, provenant lui-même de l'oxydation de l'isobutane. Cette production à partir d'alcool est relativement importante aux États-Unis et en Europe par suite de la demande en MTBE.

La composition des coupes C₄ dépend du type de craquage. Le tableau II fournit des compositions types des coupes C₄ obtenues d'une part par vapocraquage de naphta en fonction de la sévérité² d'autre part par craquage catalytique (FCC)³.

Ces coupes contiennent de 15 à 30 % d'isobutène. Lorsqu'elles proviennent du vapocraqueur, elles se caractérisent par des teneurs élevées en butadiène (de 35 à 50 %) et faibles en butanes. Après extraction du butadiène, la coupe contient de 45 à 50 % d'isobutène. Les coupes de craquage catalytique se distinguent par la quasi-absence de butadiène, par une teneur relativement faible en isobutène, et par des teneurs relativement élevées en isobutane. Elles sont donc intéressantes pour la production d'alkylats.

Tableau II - Compositions typiques des coupes C₄ (% poids).

Sévérité	Vapocraquage		FCC
	moyenne	élevée	
C ₃	0,3	0,3	0,5
<i>n</i> -Butane	5,2	2,8	11,0
Isobutane	1,3	0,6	33,0
Butène-1	16,0	13,7	12,0
Butènes-2	11,9	10,6	25,0
Isobutène	27,4	22,2	18,0
Butadiène	37,0	47,5	0,1
Acétyléniques	0,4	1,8	
C ₅	0,5	0,5	0,4

Les quantités disponibles de butènes sont de 32 millions de tonnes par an pour les trois grandes régions industrialisées (tableau I). Ils sont produits essentiellement (69 %) par le craquage catalytique.

Les disponibilités en isobutène sont de ce fait relativement faibles et de l'ordre de 11 millions de tonnes pour les trois régions industrialisées considérées. Ses possibilités d'utilisation sont toutefois fortement conditionnées par les débouchés du butadiène. En effet, si ce dernier n'est pas extrait, l'ensemble de la coupe est recyclée au vapocraquage et l'isobutène n'est plus disponible.

Par ailleurs, les quantités de coupe C₄ et de butadiène que l'on peut obtenir par vapocraquage dépendent de la charge utilisée. Le tableau III présente l'influence de la nature de la charge sur les rendements des différentes coupes obtenues par craquage : l'éthylène et le propylène, qui sont recherchés pour les polymères, les coupes C₄ contenant le butadiène et les essences de pyrolyse qui sont de moins en moins appréciées du fait de leur nature oléfinique et du faible indice d'octane moteur qui les caractérisent.

Tableau III - Rendements du vapocraquage (% poids).

Charge	Éthane	Propane	<i>n</i> -Butane	Butanes	Naphta	Gazole
Éthylène	80,0	42,0	40,0	30,0	33,8	26,0
Propylène	1,9	15,7	19,0	20,0	14,4	16,1
Coupe C ₄	2,6	4,3	9,5	17,0	10,5	11,0
(butadiène)	(1,8)	(3,0)	(3,5)	(6,2)	(4,1)	(5,5)
Essence	1,6	6,7	7,1	8,0	21,2	22,2
C ₃ =/C ₂ =	0,02	0,37	0,47	0,67	0,43	0,62

Les capacités de production de butadiène sont, au niveau mondial, égales à 8,7 millions de tonnes par an (tableau IV).

Le butadiène est en majeure partie (81 %) obtenu par extraction au solvant des coupes C₄. Aux États-Unis et en Europe de l'Est, il a été également produit par déshydrogénation de butane (ou de butènes) et les possibilités de production par cette voie représentent encore 15 % des capacités mondiales.

Tableau IV - Butadiène : capacités mondiales et production (1 000t/an).

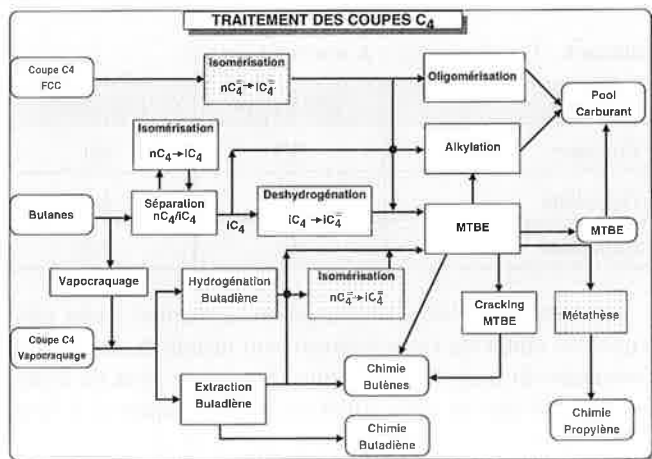
Région	Capacité	Production	% utilisation	Export. net	Import. net
États-Unis	2 330	1 840	79		435
Europe de l'Ouest	2 320	1 879	81	240	
Asie	2 120	1 844	87	100	
Europe de l'Est	1 770	832	47	2	
Moyen-Orient	130	105	81	93	
Total	8 670	6 500	75		

Utilisations et demande

Traitement des coupes C₄ de vapo-craquage

La chimie utilise essentiellement les coupes C₄ des vapo-craqueurs pour les dérivés du butadiène et de l'isobutène et pour la production de butène-1 de haute pureté. Un schéma de séparation de ces composés est donné dans la figure 1. Le butadiène est extrait par distillation extractive avec des solvants très sélectifs, tels que la méthylpyrrolidone, la diméthylformamide ou l'acétonitrile, de manière à respecter les spécifications très sévères en acétyléniques pour la qualité polymérisation. La coupe C₄ débarrassée de butadiène, appelée raffinat 1, est utilisée comme source d'isobutène. Ce dernier est extrait par production de MTBE ou d'alcool *t*-butylique, laissant une coupe C₄ résiduelle contenant butène-1 et butènes-2, appelée raffinat 2. L'isobutène de haute pureté, utilisé en polymérisation, est obtenu par craquage du MTBE ou déshydratation de l'alcool *t*-butylique.

Le butène-1 est produit à partir du raffinat 2 par simple fractionnement, par distillation extractive ou par adsorption sur tamis moléculaire.

Figure 1 - Traitement des coupes C₄.

Traitement des coupes C₄ de raffinerie

Les coupes C₄ sont en général utilisées à l'intérieur de la raffinerie pour la production de composants d'essence à haut indice d'octane tels que MTBE ou alkylats. Lorsqu'il n'y a

pas suffisamment d'isobutane pour l'alkylation, les coupes C₄ sont polymérisées pour la production d'essences où elles sont additionnées directement au carburant. Elles peuvent être également tout simplement mélangées au GPL ou parfois brûlées comme fuel. Comme ces coupes sont beaucoup moins riches en butènes, particulièrement en isobutène, elles sont relativement peu utilisées pour la chimie, sauf pour la production d'oligomères.

Globalement, les utilisations chimiques des butènes ne représentent que 9 % de la consommation totale.

Butadiène

L'utilisation principale du butadiène est le caoutchouc synthétique avec environ 70 % pour les différentes formes de caoutchouc : styrène-butadiène, polybutadiène, nitrile et polychloroprène.

La demande en butadiène aux États-Unis a été relativement forte, présentant un taux de croissance de 4,5 % par an entre 1985 et 1989. La production de pneus y a augmenté, du fait de l'augmentation du nombre de voitures. Toutefois, la demande sera moins importante à l'avenir. La croissance prévue est de 1,2 %/an d'ici 2005. En Europe, elle est attendue se stabiliser aux environs de 2 %/an, du fait de la stagnation du marché des pneumatiques, tandis qu'au Japon une croissance de 0,8 % par an seulement est envisagée d'ici 2005. La demande doit toutefois être beaucoup plus élevée dans la région Asie/Pacifique où les taux de croissance seront supérieurs à 8 %/an. Ces pays devraient avoir, en 2005, un poids dans la production aussi important que les États-Unis.

Historiquement, l'Europe est la région qui a souvent eu des excédents de butadiène. En 1983, ses exportations représentaient environ 80 % du marché interrégional. Les États-Unis ont importé jusqu'à 400 000 tonnes par an. En 1985, les importations américaines ont considérablement diminué par suite d'un alourdissement des charges de vapo-craqueurs. Les pourcentages des charges naphta et éthane sont passés respectivement de 10 et 47 % à 17 et 43 %. Par ailleurs, le Japon qui était importateur de butadiène est devenu exportateur en 1987. Depuis 1994, les États-Unis sont à nouveau de gros importateurs. Mais le taux d'utilisation des capacités reste peu élevé, puisqu'il est en moyenne égal à 75 %. La production mondiale progresse relativement peu, à 6,5 millions de tonnes par an.

Du fait de l'apparition de surplus de butadiène au niveau mondial, les prix ont été considérablement revus à la baisse. Historiquement, aux États-Unis le rapport des prix du butadiène et de l'éthylène était compris entre 1,5 et 1,8, tandis qu'en Europe et au Japon il se situait entre 1,2 et 1,3. En 1986, les prix sont tombés en-dessous de celui de l'éthylène, pour atteindre des valeurs 0,5 à 0,7 fois plus faibles. Ces prix sont également influencés par les cours du caoutchouc naturel, fortement conditionnés par les conditions climatiques.

Isobutène

La demande en isobutène a considérablement changé ces dernières années par suite, en particulier, de la demande très forte en MTBE. Jusqu'en 1989, l'évolution des capacités mondiales de production de MTBE est directement liée à

celles des essences sans plomb. Le Clean Air Act, adopté en 1990 aux États-Unis, définit un nouveau plan de lutte contre la pollution atmosphérique qui envisage entre autres l'introduction de composés oxygénés dans les essences pour lutter contre la pollution dans les grandes villes par l'oxyde de carbone et l'ozone. Pour les 40 agglomérations américaines ne respectant pas les teneurs en oxyde de carbone, les essences doivent contenir 2,7 % p. d'oxygène, ou 15 % de MTBE, durant les 4 mois d'hiver depuis novembre 1992. En ce qui concerne les agglomérations ne respectant pas les teneurs en ozone, des essences reformulées contenant 2 % p. d'oxygène, sont utilisées toute l'année depuis 1995. Actuellement, ces essences reformulées représentent 30 % de la totalité des essences consommées aux États-Unis.

La mise en application du Clean Air Act a contribué à favoriser l'introduction dans les essences, de composés tels que l'éthanol ou le MTBE. Ces composés qui étaient recherchés jusqu'alors comme composants à haut indice d'octane pour les essences sans plomb, voient s'ouvrir à eux un nouveau champ d'application dans les essences reformulées grâce à leurs propriétés antipollution.

Dans ce contexte, la demande en MTBE a augmenté avec des taux supérieurs à 15 %/an.

L'installation des capacités de production de MTBE (figure 2) qui atteignent actuellement 20 Mt/an (10 millions de tonnes installées depuis 1990) pour satisfaire la demande due au Clean Air Act, s'est ralenti mais pourrait connaître un nouveau développement si les spécifications attendues en Europe pour les carburants devenaient plus sévères et si le supercarburant sans plomb de qualité 98 conservait en Europe une part de marché importante.

Les disponibilités en isobutène des vapocraqueurs (SC)⁴ dans le raffinat 1 ne seront pas suffisantes pour répondre à une telle demande. Le MTBE sera produit de plus en plus à partir d'isobutène de raffinerie (figure 2). Dans ce cas encore, il ne sera pas toujours possible de disposer de cet isobutène parce que les quantités disponibles sont trop faibles

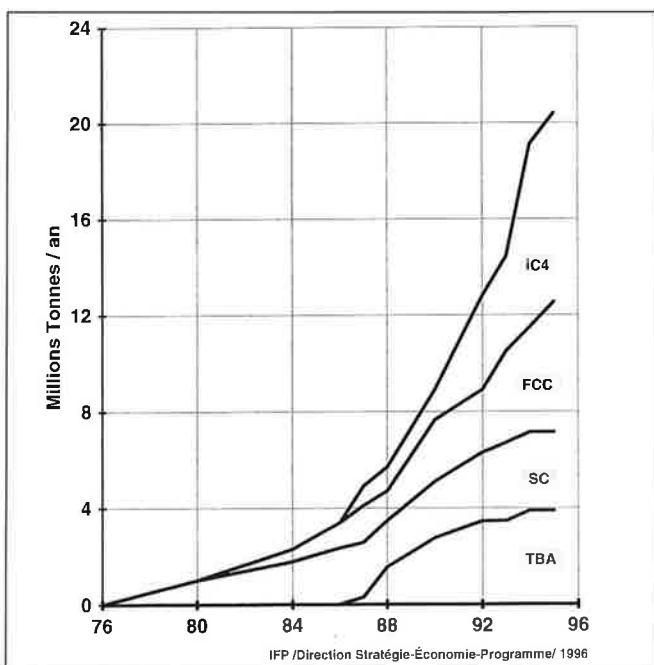


Figure 2 - MTBE : capacités mondiales.

ou déjà utilisées en alkylation. En ayant recours uniquement à l'isobutène produit dans les unités de craquage, la production potentielle de MTBE serait de l'ordre de 13 Mt/an. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres sources telles que l'isobutane. Déjà actuellement 38 % du MTBE est produit à partir de butanes et 19 % à partir d'alcool *t*-butylique (TBA).

Puisque la production de raffinat 1 est directement liée à celle de butadiène, le déficit en isobutène de vapocraquage pourrait encore être accru si la coupe C₄ continuait à être recyclée directement au vapocraqueur par manque de débouchés pour le butadiène, entraînant une diminution de 15 à 20 % des disponibilités en isobutène.

n-Butènes

En dehors de l'isobutène, dont la demande s'accroît également pour les applications chimiques, caoutchouc Butyl et lubrifiants, seulement une faible partie des butènes sont séparés pour la chimie.

Le butène-1 est utilisé comme comonomère dans les polyéthylènes. Les butènes-2 servent à la production de méthyléthylcétone via l'alcool *s*-butylique, ou à l'obtention d'octènes pour plastifiants par dimérisation par exemple par le procédé Dimersol. Une partie des butènes résiduels trouvent des applications dans les carburants, soit après alkylation par l'isobutane, soit par addition directe bien que ce débouché devrait avoir tendance à diminuer par suite des réglementations sur les tensions de vapeur des essences.

Nouveaux développements

L'évolution des surplus potentiels de butadiène au niveau mondial est directement liée au fait que ce dernier est essentiellement obtenu comme coproduit de l'éthylène et du propylène dans le vapocraquage.

Les prévisions sur les taux de croissance concernant la consommation des principales oléfines sont données dans le tableau V.

Tableau V - Taux de croissance du marché (% par an).

	1983-1994	1995-2000
Éthylène	5,3	4,0
Propylène	6,0	4,8
Butadiène	2,2	3,3

Bien que l'éthylène reste le produit principal, celui pour lequel les unités de vapocraquage sont installées, les taux de croissance du propylène sont plus élevés que ceux de l'éthylène, 4,8 % par an entre 1995 et 2000, comparé à 4 %/an pour l'éthylène ; mais l'on prévoit surtout un développement assez faible du butadiène, avec un taux, 3,3 %/an, inférieur à celui de l'éthylène et a fortiori du propylène.

Il faut donc s'attendre à un déficit en propylène et à une augmentation des surplus de butadiène dans les pays où les charges des vapocraqueurs sont constituées essentiellement par le naphta, principalement en Europe et en Asie.

Pour disposer au mieux du butadiène et de la coupe C₄ dans laquelle il se trouve, il existe diverses possibilités telles que : le cocraquage avec ou sans hydrogénation, mais aussi leur transformation en MTBE ou en propylène.

Cocraquage

Le cocraquage de la coupe sans traitement a été une solution à court terme pour se débarrasser des surplus de butadiène dans les années 80, principalement en recyclant la totalité de la coupe C₄ au craqueur. C'est un moyen peu onéreux qui ne nécessite pas d'investissements importants, mais il peut entraîner des problèmes de polymérisation et de cokage si l'on ne prend pas garde d'injecter correctement la coupe dans le four. Ces problèmes peuvent également dépendre des conditions de fonctionnement du craqueur et de la teneur de la coupe dans la charge à l'entrée du four, teneur qui ne devrait pas dépasser 10 %.

La coupe C₄ est au plus valorisée au prix du naphta, excepté si la demande en éthylène est limitative, auquel cas la valorisation pourrait être inférieure à celle du naphta.

Le principal inconvénient du cocraquage de la coupe C₄ réside dans le fait que d'une part l'isobutène est perdu pour la production de MTBE et que, par ailleurs du fait de la présence d'isobutène et de butadiène dans la charge du vapocraqueur, les rendements en propylène et en éthylène ne sont pas optimisés. La présence d'isobutane dans une charge de butanes conduit en effet à des rendements plus élevés en coupe C₄ et moins élevés en éthylène (*tableau III*).

Hydrogénation

L'hydrogénation de la coupe C₄ est un moyen qui permet de résoudre un bon nombre des problèmes qui sont apparus avec le craquage de ces coupes contenant du butadiène. Elle a pour objectif non seulement d'hydrogéner les acétyléniques et le butadiène en butènes, mais également de modifier la répartition des butènes obtenus et éventuellement d'hydrogéner ces derniers. C'est la solution qui est de plus en plus adoptée dans les années 90 en Europe et en Asie.

L'hydrogénation totale conduit à un mélange de butanes. Elle est envisagée lorsqu'il y a un déficit en naphta et un excédent d'hydrogène sur le site. Le mélange de butanes peut alors être recyclé sans problèmes au vapocraqueur ou être vendu sur le marché des GPL. 17 unités d'hydrogénation totale ont été démarrées entre 1990 et 1995, particulièrement en Corée du Sud, au Japon, en Australie... où les demandes en éthylène et propylène sont très grandes, où les débouchés du butadiène et des butènes ne sont pas considérables et où il existe un déficit de charges de vapocraqueur (*tableau VI*).

L'hydrogénation est partielle lorsqu'elle transforme le butadiène en butènes 1 et 2 avec une hydrogénation minimale des butènes en butanes. Au cours de l'hydrogénation, les acétyléniques sont éliminés, l'isobutène est pratiquement inerte et l'on peut orienter la répartition des butènes soit vers le butène-1, soit vers les butènes-2.

L'hydrogénation partielle peut donc être une étape intermédiaire pour une meilleure valorisation des butènes vers le MTBE, le propylène ou le butène-1.

Tableau VI - Unités d'hydrogénation de butadiène.

Région	Nombre d'unités		Total
	partielle	totale	
Europe de l'Ouest	11	1	12
Asie	3	14	17
Autres	1	2	3
Total	15	17	32

En effet, le principal objectif de l'hydrogénation du butadiène est la récupération de l'isobutène contenu dans ce raffinat-1 bis pour la production de MTBE. Du fait de la très forte demande en MTBE, les producteurs européens ont tendance à s'orienter vers une telle voie.

L'ensemble des capacités d'hydrogénation, présentées dans le *tableau VI*, devraient totaliser en l'an 2000, en Europe, 600 000 t/an de butadiène hydrogéné, et sur le reste du monde environ 850 000 t/an.

Les nouveaux craqueurs de naphta en Arabie Saoudite, Inde, Malaisie et Indonésie ont reporté l'installation des unités d'extraction de butadiène et démarreront avec des unités d'hydrogénation. Au Japon, dans le nouveau vapocraqueur de Maruzen, une partie de la coupe C₄ est totalement hydrogénée et les butanes sont recyclés au craquage. Les vapocraqueurs de naphta en Corée qui sont en construction, possèdent à la fois les unités d'extraction et d'hydrogénation de butadiène.

Les procédés d'hydrogénation sont proposés essentiellement par IFP et Lummus. IFP a licencié une vingtaine de ces unités.

Lorsque le butadiène est hydrogéné et après extraction de l'isobutène par synthèse MTBE, l'effluent que l'on pourrait appeler raffinat 2 bis, contient 90 % de *n*-butènes, soit 55 % de butène-1, soit 80 % de butènes-2 selon le type d'hydrogénation. L'optimisation de l'hydrogénation vers un maximum de butène-1 peut contribuer à mieux rentabiliser l'extraction de butène-1 recherché comme comonomère de l'éthylène pour la production de certains polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE). Cette extraction est assez concurrencée par d'autres voies de production d'alphaoléfinés : les procédés de production d'alphaoléfinés linéaires (C₄-C₂₄) par oligomérisation de l'éthylène et le procédé IFP alphasol de dimérisation de l'éthylène.

Les butènes contenus dans le raffinat 2 bis, bien que n'ayant pas de débouchés très importants, peuvent trouver néanmoins de bonnes valorisations, grâce à de nouvelles technologies récemment mises au point :

- l'isomérisation des butènes,
- la métathèse.

Isomérisation des *n*-butènes

Du fait du taux de croissance très élevé de la demande en MTBE d'ici l'an 2000, un grand nombre de sociétés ont mis au point des procédés de transformation des *n*-butènes en isobutène par isomérisation à haute température. Parmi ces sociétés, on peut citer : Lyondel Petrochemical, IFP, Mobil/BP et UOP.

La production de MTBE à partir de butènes consiste à extraire l'isobutène par réaction avec le méthanol et isomériser les *n*-butènes résiduels en un mélange *n*-isobutène. Dans cette alternative, il faut remarquer que l'ensemble des insaturés de la coupe C₄, butadiène et butènes peuvent être transformés en MTBE. La présence de butanes dans la coupe nécessite toutefois d'effectuer une purge de manière à éviter leur accumulation. L'isomérisation des butènes s'effectue avec cokage et il est donc nécessaire de régénérer le catalyseur.

Cette nouvelle voie entre en compétition avec la chaîne de production de MTBE à partir d'un mélange de butanes, où il faut séparer l'isobutane du mélange de butanes, isomériser le *n*-butane en isobutane, et déshydrogéner l'isobutane en isobutène (figure 1). Cette dernière opération s'effectue également avec cokage et régénération du catalyseur.

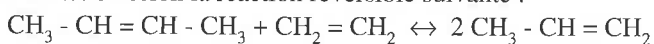
Une analyse économique comparative de ces deux procédés d'obtention de MTBE montre que, pour des capacités identiques, les investissements seraient deux fois moins importants dans le cas de l'isomérisation des butènes et que le coût de production, hors matière première, serait de 30 à 40 % moins élevé.

La rentabilité et la compétition des deux voies dépendent en majeure partie du prix des matières premières, butanes et raffinat 2 ou 2 bis, qui représente environ 70 % du coût de production. Dans un contexte où la valorisation du raffinat 2 est faible en cocracking avec du naphta, où le prix des butanes est soutenu et où le rapport des prix MTBE/supercarburant est au voisinage de 1,5, il est plus intéressant de produire du MTBE à partir de *n*-butènes qu'à partir de butanes et la valorisation des *n*-butènes est supérieure à celle qu'ils trouveraient dans le vapocraquage.

Métathèse - Procédé MÉTA-4

La métathèse est une autre voie de valorisation des butènes vers le propylène. La coupe C₄ est tout d'abord hydrogénée pour transformer le butadiène en butènes et pour hydroisomériser le butène-1 en butènes-2 (figure 3). Les teneurs en isobutène et butènes-2 sont respectivement égales à 22 et 62,5 % mole. Ce raffinat 1 bis est tout d'abord envoyé dans une unité pour extraire l'isobutène par réaction avec le méthanol pour donner du MTBE. Le raffinat 2 bis ainsi obtenu peut alors être transformé par métathèse en propylène, selon par exemple le procédé MÉTA-4 (IFP/CPC).

La métathèse du raffinat 2 permet d'augmenter la quantité de propylène obtenue dans les vapocraqueurs. Le rendement en propylène est relativement faible si le raffinat 2 est seul à réagir. Il est considérablement augmenté si l'éthylène est mis en réaction selon la réaction réversible suivante :



La coupe C₄ résiduelle contenant les butanes peut ensuite être recyclée au vapocraqueur.

La composition de la charge et les quantités de produits obtenues, en particulier propylène et MTBE, données en pourcentage de la coupe C₄, sont présentées dans le tableau VII.

Le tableau VIII présente la distribution des principaux produits d'un vapocraqueur fonctionnant à basse sévérité ou à haute sévérité avec ou sans le procédé MÉTA-4.

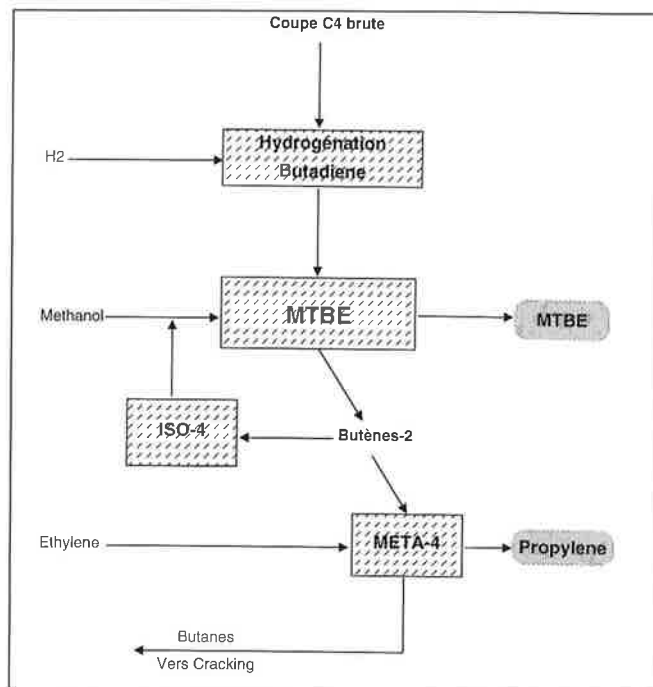


Figure 3 - Valorisation coupe C₄ brute en MTBE et propylène, via hydrogénation, isomérisation et métathèse.

Tableau VII - Procédé MÉTA-4 : transformation de la coupe C₄ en MTBE et propylène (% poids).

	Charge	Produits
Butanes	5,1	
Isobutène	27,8	
Butadiène	39,2	
Butènes	27,4	
Acétyléniques	0,5	
Total	100,0	
Hydrogène	2,5	
Éthylène	25,0	
Méthanol	15,0	
Fuel gaz		4,0
Propylène		76,5
Coupe C ₄		17,0
MTBE		42,5
C ₅ +		8,5

Tableau VIII - Vapocraquage de naphta : intérêt du procédé MÉTA-4.

	Haute sévérité	Basse sévérité	Haute sévérité avec MÉTA-4
Éthylène	33,8	27,7	31,2
Propylène	14,4	16	22,4
Coupe C ₄	10,5	12,6	0
C ₃ =/C ₂ =	0,43	0,6	0,72

La diminution de la sévérité du craquage permet, certes, d'augmenter le rendement en propylène et le rapport propylène/éthylène mais au détriment du rendement en éthylène. En mettant en œuvre le procédé MÉTA-4 sur un craqueur fonctionnant à haute sévérité, le rendement en propylène est augmenté de 55 % et le rapport propylène/éthylène passe de 0,43 à 0,72 pour une baisse du rendement en éthylène relativement faible. Par ailleurs, il a été possible de produire du MTBE. Cette chaîne de procédés : hydrogénation du butadiène, synthèse MTBE et procédé MÉTA-4 est donc très adaptée pour répondre simultanément aux demandes accrues de MTBE et de propylène.

Nouvelles applications

Si le cocraquage était et reste une solution à court terme, l'hydrogénation peut être considérée comme une solution à moyen terme et la solution à plus long terme devrait être l'utilisation de cette molécule, particulièrement active, parce que possédant deux doubles liaisons, pour sa transformation en produits à haute valeur ajoutée, surtout si le prix du butadiène continuait à être bas.

En dehors des nouvelles compositions de résines où le butadiène trouve un débouché, le butadiène a commencé à trouver de nouvelles applications par exemple dans la production de cyclododécatriène utilisé pour la fabrication de nylons spéciaux.

Mitsubishi a mis au point un procédé de synthèse de butanediol-1,4 par acétoxylation du butadiène. Le diacétate intermédiaire peut conduire au butanediol ou au tétrahydrofurane.

L'application de la réaction de Diels-Alder permet de transformer le butadiène en vinylcyclohexène, intermédiaire pour l'obtention de styrène. Dans le procédé Dow, le vinylcyclohexène est transformé directement en styrène par une déshydrogénation oxydante, tandis que, dans le procédé DSM, la déshydrogénation conduit à l'éthylbenzène, qui peut alors être converti en styrène par les procédés conventionnels.

La réaction du butadiène avec le cyclopentadiène conduit à l'éthylidène norbornène, de plus en plus utilisé comme comonomère dans la production d'élastomère éthylène/propylène (EPDM). Un autre comonomère ayant la même utilisation est le hexadiène-1,4 obtenu par réaction de l'éthylène avec le butadiène.

Le diméthyl-2,6 naphthalène dicarboxylate est utilisé comme comonomère pour la production de polyéthylène-naphhténate (PEN). Appartenant à la famille des polyesters, le film PEN possède, par rapport au PET (polyéthylène

téréphtalate) une meilleure stabilité et une grande résistance thermique. Le diméthyl-2,6 naphthalène carboxylate est synthétisé par oxydation du diméthyl-2,6 naphthalène dont la fabrication est réalisée par un nouveau procédé en trois étapes dont la première est la réaction entre le butadiène et l'orthoxylène.

Une nouvelle utilisation qui pourrait voir le jour prochainement consiste en la dimérisation du butadiène pour produire soit du *n*-octanol selon le procédé Kuraray, soit de l'octène-1, selon le procédé Shell.

Enfin, l'acide adipique pourrait être produit par carbonylation du butadiène selon des brevets de BASF.

Conclusion

La valorisation des coupes C₄ de vapocraquage a été, depuis quelques années, affectée par les surplus de butadiène, occasionnés par une forte demande en éthylène et une régression relative du marché des pneumatiques.

Le cocraquage de ces coupes, avec ou sans hydrogénation, s'est trouvé être une solution à court terme pour éliminer l'excédent de butadiène.

Dans le même temps, on accroissait le déficit en isobutène dont les quantités disponibles à la sortie des craqueurs ne sont déjà pas suffisantes pour répondre à la forte demande en MTBE consécutive à la pénétration des essences sans plomb dans le monde et aux mesures du « Clean Air Act » aux États-Unis.

Pour améliorer la valorisation de ces coupes, et compte tenu que l'excès de butadiène est le plus souvent hydrogéné, diverses solutions peuvent être avantageusement mises en œuvre :

- soit les *n*-butènes sont isomérisés en isobutène pour augmenter la production de MTBE,
- soit ces *n*-butènes sont transformés en propylène de manière à augmenter le rapport propylène/éthylène des vapocraqueurs, dans un contexte où la demande en propylène est plus forte que celle en éthylène.

A plus long terme, le butadiène devrait trouver, compte tenu de sa réactivité, de sa disponibilité et de son prix, de nouveaux débouchés, en particulier le styrène, le *n*-octanol, l'EPDM et le polyéthylènenaphhténate (PEN).

Notes

1. MTBE : methyl-tetra-butyl ether.
2. FCC : fluid catalytic cracking (craquage catalytique fluide).
3. SC : steam cracking (vapocraquage).
4. Dans le vapocraquage du naphtha, la sévérité est fonction des conditions opératoires pour obtenir plus ou moins d'éthylène.