

5 Approche documentaire : Synthèse du méthanol (à rendre en DM pour le 27/02/2019)

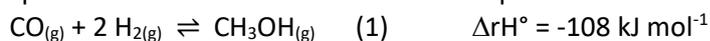
Methanol is an essential ingredient used to produce hundreds of everyday industrial and consumer items. It is also a clean-burning, cost-competitive alternative fuel. Also known as methyl alcohol, methanol is a clear liquid chemical that is water soluble and readily biodegradable.

Document 1. Methanex, world's largest producer and supplier of methanol



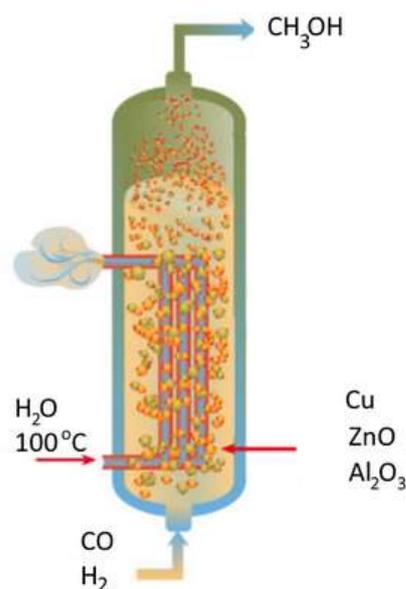
Document 2. Usine Air Liquide de production de méthanol à Tobago et Trinidad (2004)

En 1923, les chimistes allemands Alwin Mittasch et Matthias Pier mettent au point l'hydrogénation sélective du monoxyde de carbone en méthanol catalysée par un mélange d'oxydes de chrome et de manganèse sous une pression allant de 200 à 1 000 bar et des températures de 300-450 °C. La mise au point de nouveaux catalyseurs plus actifs, à base d'oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine, permet actuellement de réaliser cette synthèse en phase gazeuse sous une pression de 50 à 100 bar et à une température de 250°C :

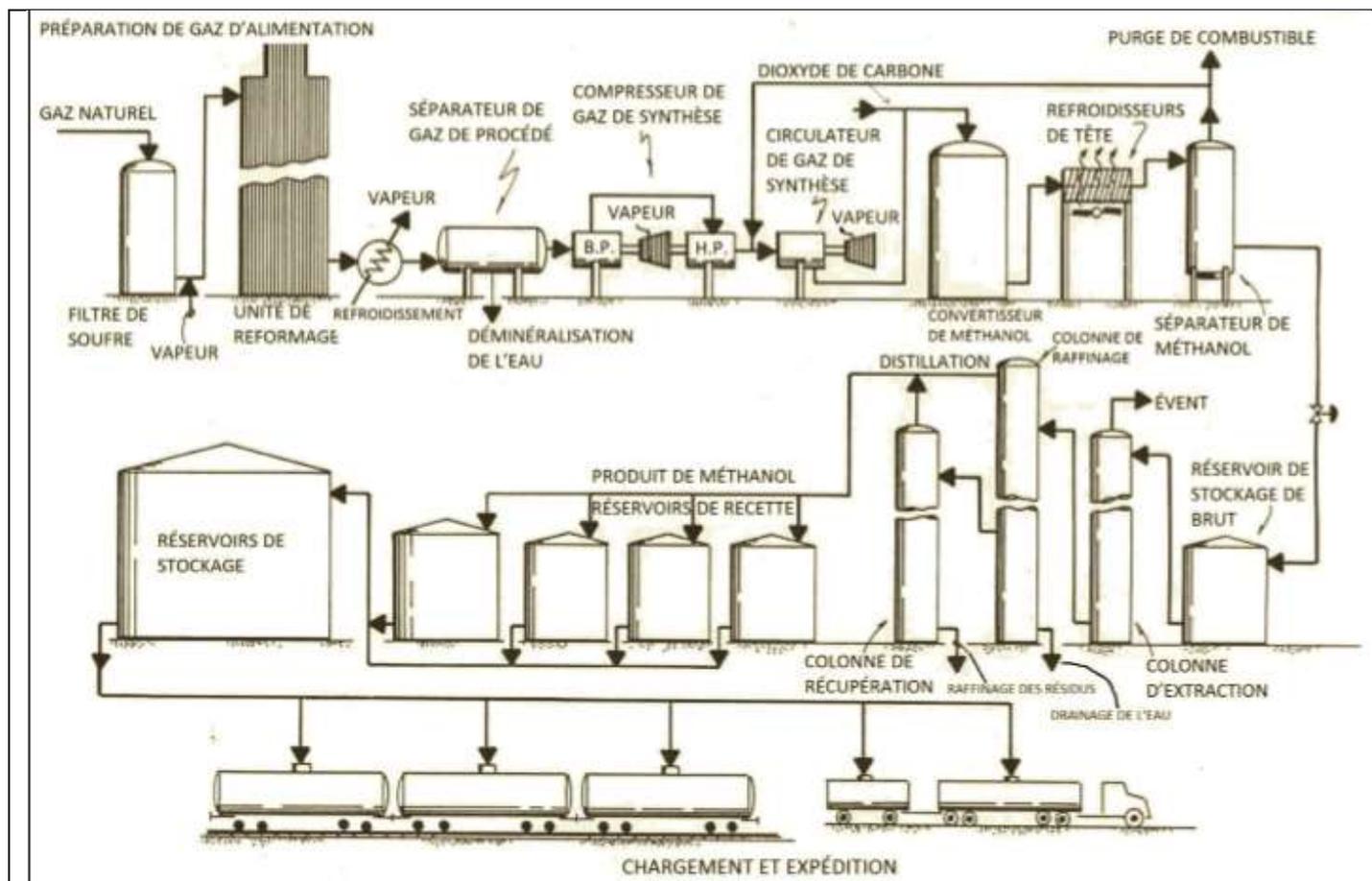


Le méthanol est principalement, à 80 %, synthétisé à partir du gaz naturel, à 17 %, du charbon dans le cas de la Chine et à 3 % à partir de pétrole. Actuellement, les pays aux ressources exploitables à faible coût (Moyen-Orient, Russie pour le gaz naturel, Afrique du Sud, Chine pour le charbon) sont les principaux producteurs : la France ne produit plus de méthanol depuis l'épuisement du gisement de gaz de Lacq.

La formation du gaz de synthèse à partir du méthane produit le mélange $3 \text{H}_2 + \text{CO}$, alors que la synthèse de méthanol requiert un mélange $2 \text{H}_2 + \text{CO}$. L'excès d'hydrogène peut être réduit en injectant dans le réacteur du dioxyde de carbone qui est transformé en méthanol et eau. Le mélange final contient 75 % de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle).



Document 3. Synthèse du méthanol



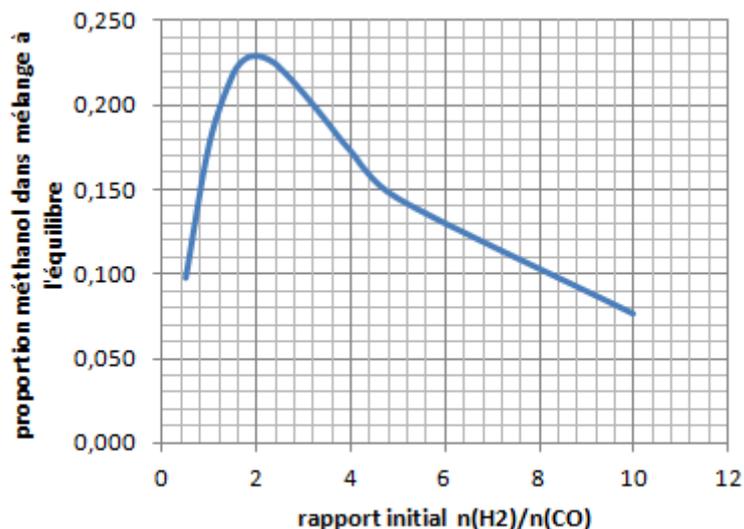
Document 4. Schéma de fabrication (source : Methanex)

En 2012, la production mondiale est de 60,6 millions de tonnes dont 26,5 millions de tonnes en Chine et 5,5 millions de tonnes à Trinidad et Tobago avec 7 usines. En 2012, la production de l'Union européenne est de 1,6 million de tonnes dont 967 459 tonnes en Allemagne.

La société française Air Liquide est leader mondial dans l'ingénierie de la production de méthanol à partir du méthane, c'est-à-dire en pratique du gaz naturel. En effet cette synthèse consomme des quantités très importantes d'oxygène dont l'Air Liquide est un des plus gros producteurs mondiaux. L'ingénierie d'unité de grande taille est protégée sous le nom de « Megamethanol ». Plusieurs unités ont été installées aux États-Unis en 2014, pays où le gaz naturel est très bon marché et où la production de méthanol est un moyen de valoriser le gaz de schiste.

Le plus grand débouché du méthanol est son utilisation comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40% du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé en produits aussi divers que des matières plastiques, des résines (dont certaines entrent dans la fabrication du contreplaqué), des peintures, des explosifs, etc. Le méthyltertiobutyléther, utilisé depuis les années 90 à la place du plomb tétraéthyle comme additif antidétonant dans les essences, consomme 19% du méthanol produit, suivi de l'acide acétique (10%). Le méthanol (ou plus rarement, l'éthanol) est également utilisé comme composant dans la transestérification des triglycérides pour produire une forme de biodiesel. Signalons enfin que l'alcool à brûler, outre environ 90 % d'éthanol, renferme de 5 à 10 % de méthanol. Le méthanol est utilisé dans des piles à combustible. Contrairement au dihydrogène, le méthanol, liquide à température ambiante, constitue un moyen simple et efficace de stockage de l'énergie.

Document 5. La production mondiale de méthanol (Source : Société chimique de France)



Document 6. Rendement de la synthèse

Après l'hydrogène, le biométhane et les autres biocarburants, le méthanol pourrait à son tour faire parler de lui. En exploitant les émissions de CO_2 de centrales géothermiques, il pourrait fournir un carburant écologique pour nos transports.

L'Islande possède une douzaine de volcans actifs, des geysers et des sources chaudes. L'énergie géothermique y est donc très utilisée pour chauffer les bâtiments. Mais les émissions de ces volcans contiennent du CO_2 , d'où l'idée folle de les convertir en carburant !

La centrale géothermique de Svartsengi, sur la péninsule de Reykjanes, dans le sud-ouest de l'Islande, fonctionne depuis 1977 en cogénération. D'une puissance de 76,5 MW électrique et de 150 MW pour le chauffage, elle était la candidate idéale. L'entreprise Carbone Recycling International (CRI) capte désormais le CO_2 émis par cette centrale pour former un nouveau carburant renouvelable, le « vulcanol », ou plus simplement du méthanol ! L'usine alimentée par le volcan tourne pour démontrer la faisabilité de la technologie. Une quantité équivalente à la consommation de dizaines de milliers de voitures a déjà été produite.

La centrale géothermique est alimentée par de l'eau chauffée par les roches chaudes souterraines, à proximité du volcan.... Le dioxyde de carbone émis par cette nouvelle usine provient notamment de la décomposition dans l'eau des roches carbonatées souterraines.

Pour produire du méthanol à partir de dioxyde de carbone, il faut aussi de l'hydrogène. Cet hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau, grâce à l'électricité produite par la même centrale géothermique. La réaction entre l'hydrogène et le dioxyde de carbone forme ensuite le méthanol. Lors de sa combustion, il réémettra le CO_2 utilisé pour sa production et de l'eau.

Contrairement aux carburants traditionnels, la combustion du méthanol n'émet donc pas de monoxyde de carbone, de suies ou de substances cancérigènes. Ce méthanol peut être mélangé à l'essence pour propulser des véhicules classiques. Des voitures électriques pourraient également utiliser ce carburant. « Si nous voulons passer des moteurs à combustion au véhicule électrique, des piles à combustible à méthanol deviendront un élément important pour les futurs véhicules à batterie avec extension d'autonomie – avec l'avantage supplémentaire que ces véhicules peuvent utiliser l'infrastructure de stations-services déjà existante », explique KC Tran, PDG et co-fondateur de carbone Recycling International.

À l'heure actuelle, environ 20 millions de tonnes de méthanol sont utilisés dans le monde chaque année, mais la plupart sont issues d'énergies fossiles. Selon le co-fondateur de Carbone Recycling International : « Le méthanol obtenu à partir de combustibles fossiles est déjà disponible à de faibles coûts et en grandes quantités. Mais le méthanol est également en train de devenir la source la plus polyvalente de carburant vert sur la planète, car il peut être fabriqué à partir de CO_2 recyclé, de biométhane, ou de déchets solides issus de la biomasse, même à partir de déchets municipaux non triés. » Pour ceux qui n'auraient pas de volcan sous la main, pas de panique : le méthanol peut être produit en grandes quantités ailleurs, par exemple dans les incinérateurs de déchets ménagers. Alors, entre le biométhane, le méthanol, l'hydrogène et l'électricité d'origine renouvelable, n'aurions-nous pas là une occasion de propulser nos transports de façon plus propre ?

Document 7. Le méthanol, un carburant écologique grâce aux volcans ? (Source :Techniques Ingénieur 2014)

1) En appliquant les lois de Van't Hoff et de Le Chatelier indiquer si la réaction de synthèse du méthanol à partir de CO et de H₂ est favorisée à haute ou basse pression, à haute ou basse température. Commenter la valeur de pression choisie et plus particulièrement la valeur de température choisie.

Comment expliquez-vous qu'actuellement la synthèse industrielle ait lieu à 250°C et non plus 450°C comme au début du 20^è siècle ? Quel en est l'avantage ?

Quel est le rôle du courant d'eau représenté sur le schéma du réacteur dans le document 1 ?

2) En écrivant l'expression du quotient de réaction, montrer que la synthèse est favorisée si on élimine le méthanol à fur et à mesure de sa formation et si on limite les gaz inertes.

3) En vous appuyant sur les documents 1 et 2, en écrivant les équations-bilan des réactions chimiques en jeu, justifier l'ajout de dioxyde de carbone dans le gaz de synthèse.

4) On réalise la synthèse du méthanol à partir de CO et H₂ sous une pression $P = 50$ bar et à une température de 530 K. A 530 K la constante de l'équilibre est $K^\circ = 1,35 \cdot 10^{-3}$.

Ecrire le tableau d'avancement de la réaction (1) pour des quantités initiales 1 mol de CO et b mol de H₂. On notera x la quantité de méthanol à l'équilibre. On cherche à déterminer la proportion r de méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre.

Ecrire la relation entre K° , x, P et P° .

5) Quels sont les rôles actuels et futurs du méthanol ?

On présentera sous forme de schéma la méthode de production de méthanol dans l'usine islandaise.