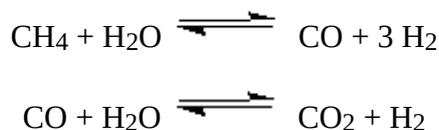


METHANOL 2012

Matières premières : 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](#). Les unités de production sont situées à proximité des gisements de gaz naturel, des gazoducs ou, en Chine, des mines de charbon.

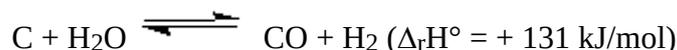
FABRICATION INDUSTRIELLE

- Dans un premier temps, le gaz naturel subit un [reformage catalytique](#) en présence de vapeur d'[eau](#). Le bilan des transformations est résumé par les deux équilibres suivants qui donnent le gaz de synthèse :



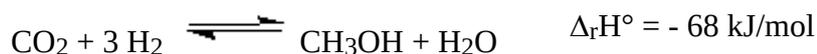
Ce reformage étant la principale source de [dihydrogène](#), il est approfondi dans le chapitre consacré à ce gaz.

Lorsque le gaz naturel est remplacé par le [charbon](#), comme cela est principalement le cas en Chine, la gazéification du charbon permet d'obtenir du gaz de synthèse selon la réaction suivante :



Cette réaction qui permettait, avant le développement de l'utilisation du [gaz naturel](#), d'obtenir le gaz de ville, appelé également gaz à l'eau ou [gaz manufacturé](#), est ainsi de nouveau mise en œuvre à grande échelle. Depuis 1983, aux Etats-Unis, [Eastman](#) produit ainsi du gaz de synthèse destiné à la synthèse de méthanol, à Kingsport, dans le Tennessee avec une capacité de production de 165 000 t/an.

- Le [gaz de synthèse](#), obtenu vers 830°C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : [H₂](#) (72 %), [CO](#) (13 %), [CO₂](#) (8 %), impuretés (eau, [méthane](#)). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de [cuivre](#) et de [zinc](#) sur [alumine](#) (durée de vie de 3 ans) :



Les réactions étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel par une trempe (introduction de [diazote](#) froid dans le réacteur).

- 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).

Les capacités de production des usines les plus modernes peuvent atteindre 5 400 t/jour.

Schéma des étapes de production du méthanol sur le site de la société [Methanex](#).

Biométhanol :

Du bio-méthanol peut être produit à partir de diverses sources, par exemple le [biogaz](#), les liqueurs noires de l'industrie papetière mais la source la plus importante, exploitée commercialement, est actuellement la [glycérine](#) (C₃H₅(OH)₃). La société [Bio MCN](#) produit, à partir de glycérine brute, sous produit de la fabrication de [biodiesel](#), du méthanol, à Delfzijl, aux Pays Bas avec une capacité de production de 200 000 t/an qui devrait atteindre 600 000 t/an en 2016. La glycérine brute est purifiée, puis craquée pour donner du gaz de synthèse qui est converti en méthanol.

En Islande, [Carbon Recycling International](#) (CRI) produit du biométhanol, 4 000 t/an, à partir d'émissions géothermiques de [dioxyde de carbone](#) et de [dihydrogène](#) produit par électrolyse de l'[eau](#). Ce procédé est intéressant lorsque l'[électricité](#) est produite à bas coût, comme cela est le cas en Islande grâce à la [géothermie](#).

Au Canada, la société [Enerkem](#), construit, à Edmonton, en Alberta, une usine de fabrication de biométhanol à partir de déchets urbains, avec une capacité de production, prévue en 2014, de 30 000 t/an.

En Suède, la société [Chemrec](#), construit, à Pitea, une usine de gazéification des liqueurs noires sous-produites par l'industrie papetière, destinée à produire du méthanol transformé en diméthyléther, avec une capacité de production de 140 000 t/an de biométhanol.

PRODUCTIONS : capacités annuelles de production, en 2012, exprimées en milliers de t/an.

Monde : 96 489.

Chine	50 000	Malaisie	2 430
Arabie Saoudite	7 135	Vénézuéla	2 370
Trinidad et Tobago	6 500	Oman	2 350
Iran	5 260	Allemagne	1 840
Russie	4 292	Etats-Unis	1 395

Source : ICIS

En 2012, la production mondiale est de 60,589 millions de t dont 26,5 millions de t en Chine et 5,491 millions de t à [Trinidad et Tobago](#) avec 7 usines.

En Chine, en 2010, 66 % de la production provient du [charbon](#), 23 % du [gaz naturel](#) et 11 % du [gaz de cokerie](#).

En 2012, la production de l'Union européenne est de 1,6 million de t dont 967 459 t en Allemagne.

En dehors de la Chine, les principaux pays producteurs sont les plus importants pays producteurs de [gaz naturel](#) (Arabie Saoudite, Iran, Russie...). Depuis le développement de la production de gaz de schiste aux Etats-Unis, on assiste à un retour de la production dans ce pays (les capacités de production étaient de 3,7 millions de t/an, en 2003) avec diverses usines en construction ou qui redémarrent avec des capacités de production qui pourraient atteindre 4,85 millions de t en 2016 :

- [Methanex](#) redéploie des unités de production chiliennes, à Geismar, en Louisiane, avec une capacité de production prévue, fin 2014, de 990 000 t/an.
- [Orascom](#) (Egypte) a acheté à Eastman Chemical, et redémarre l'usine, arrêtée en 2004, de Beaumont, au Texas, avec une production de 750 000 t/an.
- [LyondellBasell](#) redémarre fin 2013, son usine de Channelview, au Texas, arrêtée depuis 2003, avec une capacité de production de 780 000 t/an.
- [Celanese](#) construit, en joint venture avec [Mitsui](#), une usine avec une capacité de production de 1,3 million de t/an, prévue mi-2015, à Clear Lake, au Texas.

Commerce international : il a porté, en 2012, sur 23,860 millions de t.

Principaux pays exportateurs, en 2010, en milliers de t :

- Trinidad & Tobago : 6 172 (5 549, en 2012) à 76 % vers les Etats-Unis,
- Arabie Saoudite : 4 207 à 24 % vers le Japon, 18 % vers la Chine,
- Iran : 3 803 à 57 % vers la Chine,
- Oman : 1 275 à 53 % vers la Chine,
- Russie : 1 210 à 66 % vers la Finlande.

Principaux pays importateurs, en 2010, en milliers de t :

- Etats-Unis : 6 441 (5 120, en 2012) à 73 % de Trinidad & Tobago, 13 % du Venezuela, 8 % de Guinée Equatoriale,
- Chine : 5 189 (5 640, en 2012) à 42 % d'Iran, 8 % du Qatar,
- Union européenne à 15 : 5 066 à 23 % de Trinidad, 12 % d'Iran, 11 % d'Arabie Saoudite, 9 % de Guinée Equatoriale,
- Japon : 1 919 à 52 % d'Arabie Saoudite, 17 % de Malaisie.

Principaux producteurs : en milliers de t/an de capacités de production, en 2012, hors sociétés chinoises :

Methanex (Canada)	9 460	Sabic (Arabie Saoudite)	3 070
IPCC (Iran)	5 000	Mitsubishi Gas Chemical (Japon)	2 550
Methanol Holdings (MHTM) (Trinidad)	4 000	Petronas (Malaisie)	2 430

Source : rapports de sociétés

A partir de gaz naturel, [Methanex](#) a produit, en 2012, 4,071 millions de t de méthanol :

- En Nouvelle Zélande, à Motunui et Waitara Valley, avec une capacité de production de 2,43 millions de t/an et une production, en 2012, de 1,108 million de t.
- A Trinidad et Tobago avec les sociétés Titan et à 63,1 % Atlas et des capacités respectives de production de 875 000 t/an et 1,1 million de t/an et une production, en 2012, respectivement de 470 000 t et 481 000 t.
- En Egypte, à Damiette, avec 60 % de la société EMethanex et une capacité propre de production de 760 000 t/an et une production, en 2012, de 557 000 t.
- Au Chili, à Punta Arenas, avec une capacité de production de 2,81 millions de t/an dans quatre unités et une production, en 2012, de 313 000 t. Les unités de production fonctionnant à partir de gaz naturel argentin, les difficultés d'approvisionnement entraînent la migration, aux Etats-Unis, d'une partie des unités de production.
- Au Canada, dans la province d'Alberta, à Medicine Hat, avec une capacité de production de 470 000 t/an et une production, en 2012, de 481 000 t.

- Aux Etats-Unis, à Geismar, en Louisiane, avec une capacité de production prévue, fin 2014, de 990 000 t/an issue du redéploiement d'unités de production chiliennes.

Mitsubishi Gas Chemical produit en propre, au Japon, à Niigata, avec 60 000 t/an et participe à des joints venture à Brunei (50 %), avec 850 000 t/an de capacité totale, à Jubail, en Arabie Saoudite, dans Saudi Methanol Company (23,5 %), avec 4,9 millions de t/an de capacité totale et à Jose, au Vénézuéla, dans 23,75 % de Metor, avec 1,6 million de t/an de capacité totale.

SITUATION FRANCAISE : en 2012.

- La France ne produit pas de méthanol.

- Exportations : 2 603 t à 49 % vers l'Allemagne, 11 % la Slovénie, 10 % la Suisse.

- Importations : 709 953 t à 36 % d'Egypte, 24 % de Trinidad et Tobago, 8 % de Norvège, 8 % de Belgique.

UTILISATIONS :

Consommation : dans le monde, en 2012 : 64,575 millions de tonnes dont 31 millions de t en Chine et 6 millions de t aux Etats-Unis.

Secteurs d'utilisation : en 2012

Formaldéhyde	30,0 %	Diméthyléther	7,3 %
Additif ou substitut à l'essence	14,3 %	Dichlorométhane	3,1 %
<u>MTBE</u>	13,2 %	Méthacrylate de méthyle	2,4 %
Source d'oléfines	9,1 %	Méthylamines	2,2 %
Acide acétique	8,8 %	<u>Biodiesel</u>	1,9 %

Source : Methanol Institute

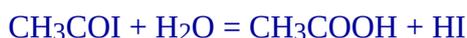
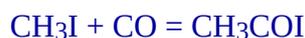
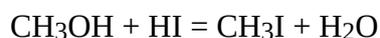
- Le méthanal (formaldéhyde) est actuellement le principal débouché du méthanol, mais ce dernier est de plus en plus utilisé dans les carburants, soit directement, soit après transformation en méthyltertiobutyléther (MTBE). En Chine, en 2011, la consommation dans les carburants a été de 7 millions de t, le carburant le plus utilisé, M15, contenant 15 % de méthanol.

- Le formaldéhyde, est principalement commercialisé sous forme de formol, solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde. C'est un constituant des colles urée-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde destinées à la fabrication du contre-plaqué, des panneaux de particules...

- La production d'alcènes ou oléfines (éthylène, propylène...) à partir de méthanol se développe en Chine, ce pays, riche en charbon mais relativement pauvre en ressources pétrolières produit ainsi des oléfines à partir de charbon en passant par la production de méthanol. Le procédé MTO (Methanol-To-Olefins) développé par Honeywell UOP et Ineos permet à partir de méthanol de produire des oléfines à l'aide d'un catalyseur silico-alumino-phosphate (SAPHO-34). Le rendement en éthylène (C2) et propylène (C3) peut être augmenté jusqu'à 89 % à l'aide du procédé OCP (Olefin Cracking Process), développé par Total et UOP, de craquage des oléfines plus lourdes (de C4 à C6) en C2 et C3. Une unité de démonstration a été construite par Total, en 2008, à Feluy en Belgique, permettant à partir du méthanol d'obtenir du polyéthylène et du polypropylène en passant

par l'éthylène et le propylène. En 2012, 16 projets de production d'oléfines à partir de méthanol sont en cours de construction en Chine dont 4 ont commencé à produire avec une capacité de production de 1,76 million de t.

- L'acide acétique (CH₃COOH) est principalement formé par carbonylation du méthanol, en trois étapes, en passant par la formation d'iodométhane. La carbonylation est catalysée par des catalyseurs au [rhodium](#), dans le procédé Monsanto ou à l'[iridium](#) plus récemment.



Il est utilisé pour synthétiser l'acétate de vinyle, l'anhydride acétique, l'acide téréphthalique et le téréphthalate de diméthyle destiné à fabriquer le polyéthylènetéréphthalate (PET)...

- Le diméthyléther peut entrer, jusqu'à 20 %, dans le gaz de pétrole liquéfié (butane et propane).

- Le méthanol est utilisé dans des piles à combustible. En 2012, la consommation mondiale dans ce secteur est de 7 000 t. Il existe deux types de piles :

- Les piles RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell) où le méthanol est reformé pour produire le dihydrogène qui alimentera la pile.
- Les piles DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile et ne nécessite pas d'être reformé.

Contrairement au [dihydrogène](#), le méthanol, liquide à température ambiante, constitue un moyen simple et efficace de stockage de l'énergie.

- Parmi les autres débouchés, on peut citer la fabrication du formiate de méthyle, de méthylamines, du [méthyl mercaptan](#), du [biodiesel](#) par transestérification qui par ailleurs produit de la [glycérine](#) qui peut être transformée à son tour en biométhanol...

- Le méthanol est utilisé pour aider à la dénitrification des [eaux](#) usées avant leur rejet dans l'environnement. Il accélère l'activité des bactéries anaérobies des stations d'épuration qui transforment les ions nitrate en [diazote](#).

- L'alcool à brûler contient, outre environ 90 % d'éthanol, de 5 à 10 % de méthanol, destiné à le dénaturer.

TOXICITÉ :

Le méthanol est un composé classé toxique (pictogramme T) : la dose létale (DL₅₀) est comprise entre 6 et 14 g/kg de divers animaux (rat, chat, chien...) par voie orale et de 16 g/kg de lapin par voie cutanée. Une absorption de 100 à 250 mL peut-être mortelle pour l'homme, bien que des cas de mort soient survenus pour moins de 30 mL. Une absorption moindre peut causer la cécité.

Le méthanol étant volatil, il faut se protéger de ses vapeurs dont la concentration létale (CL₅₀) est de 65 000 ppm (sur le rat). La valeur moyenne limite d'exposition (VME) est de 200 ppm et la valeur limite d'exposition (VLE) est de 1 000 ppm, valeurs inférieures au seuil de détection olfactif qui est d'environ 2 000 ppm.

En France, le méthanol est généralement dénaturé avec 3,5 % d'un mélange complexe (obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et diverses impuretés) et 1 % de 2-propanol qui donnent un goût et une odeur désagréables.