

Xavier MACHURON-MANDARD

Promo 86

Pourrons-nous « défossiliser » l'industrie pétrolière ?

De l'éthylène sans pétrole...

A l'origine étaient le monoxyde et le dioxyde de carbone, dans l'atmosphère terrestre, plus quelques autres molécules simples telles que l'azote et l'eau. Et puis il y avait le Soleil...

De ces associations primitives, de ces interactions rayonnement-matière sont apparues les molécules nécessaires à l'apparition de la vie, puis la vie et la photosynthèse. En résulte aujourd'hui la vie sur Terre, et un ensemble complexe de substances hydrocarbonées et d'édifices moléculaires que l'on retrouve entre autres sous forme de matières fossiles comme le charbon et le pétrole. Tout chimiste s'émerveille devant le chemin parcouru depuis la création de notre planète, depuis son environnement chimique primitif jusqu'au monde actuel...

Aujourd'hui, nous sommes à un tournant de l'histoire de l'humanité. Nous sommes peut-être menacés d'extinction, avec d'autres espèces vivantes d'ailleurs, du fait de notre utilisation excessive de toutes les ressources de la planète et notamment des substances fossiles hydrocarbonées dont l'emploi comme combustibles est responsable de l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère et de son réchauffement. Ce carbone, à l'origine de la vie sur Terre, est donc désormais regardé comme un poison qui menace l'équilibre fragile de notre Terre et sa capacité à nous héberger. Pouvons-nous pour autant bannir cet élément de nos industries, après que nous ayons décrété il y a quelques années que les matériaux carbonés offraient de nouvelles perspectives à notre monde technologique ? Certes, ce qu'il nous faut bannir ce sont les émissions de dioxyde de carbone, nous le savons, pas les substances et matériaux à base de carbone.

La chimie du carbone, la chimie organique c'est la vie, et elle reste naturellement essentielle pour l'espèce humaine. Cet élément nous constitue et nous sert sous de multiples formes qui resteront encore pour longtemps indispensables.

Beaucoup des substances et matériaux artificiels constitués en partie de carbone sont des composés issus de l'industrie pétrochimique dépendante de l'or noir.

Comment dès lors anticiper l'épuisement de cette matière première et assurer l'avenir de la « pétrochimie » et de la chimie organique sans pétrole ?

Pour préserver cette chimie, nous pouvons déjà économiser nos ressources, notamment en recyclant la matière. Cela s'applique déjà aux matières plastiques et aux polymères en tous genres, dont le recyclage fait désormais partie de nos habitudes.

Mais les besoins sont immenses en quantités et en diversités moléculaires pour satisfaire les demandes de l'industrie chimique et pharmaceutique, le recyclage ne suffit pas.

Il nous faudra donc produire certains des composés actuellement tirés du pétrole... sans pétrole... Est-ce une gageure ? Que dit le chimiste ?

Vers une photosynthèse artificielle.

L'invention par la nature de la photosynthèse pourrait être qualifiée de miraculeuse, comme tout processus biochimique d'ailleurs, tant la complexité des édifices moléculaires et des processus réactionnels est impressionnante et leur efficacité admirable. Transformer le dioxyde de carbone en édifices plus complexes, très complexes même, pour aboutir in fine, après de nombreuses étapes et de nombreuses années au pétrole est du

point de vue du chimiste une œuvre de synthèse extraordinaire. Et nous avons bénéficié depuis longtemps du stock de matières premières ainsi offertes par la nature. Mais ce stock s'épuise, nous le savons, et la nature ne se régénère pas aussi vite que nous lui soutirons son trésor moléculaire.

Sur la base des ressources connues, les estimations nous annoncent qu'au rythme de la consommation actuelle, le pétrole arrivera à épuisement dans environ 50 ans, le gaz d'ici 60 ans et le charbon dans une centaine d'années.

Mais pourrions-nous imiter la nature pour régénérer ces stocks ou fabriquer au moins certains composés, les plus importants ? C'est bien ce que nous faisons très souvent, imiter la nature. Suivre son exemple est non seulement inspirant mais futé, car cette nature a étudié depuis plus longtemps que nous une multitude de voies de synthèse, et elle a sélectionné les meilleures bien souvent.

Prendre exemple sur la nature pour utiliser le dioxyde de carbone ou le monoxyde, l'imiter si possible pour transformer ces oxydes gazeux en hydrocarbures, ne serait-ce pas là une solution pour remplacer en partie ce pétrole promis à l'épuisement ?

Mais quoi faire avec ce CO ou ce CO₂ ? Vers quels produits porter nos efforts de synthèse, et comment ?

Un candidat se présente : l'éthylène, et une méthode : électrochimique. Tout d'abord, l'éthylène est une cible économique et industrielle pertinente, vu l'importance de cette molécule comme matière première pour la production de nombreux autres produits, réactifs ou polymères. Et le prix de l'éthylène, associé à son volume de production place cette substance parmi

les produits industriels majeurs de l'industrie chimique, devant l'ammoniac même (voir tableau 2 en fin d'article).

L'enjeu est donc de taille !

Dans le monde entier, de nombreuses équipes de scientifiques s'attèlent à ce sujet important. En France, au Collège de France, des travaux sont conduits sous la direction du Professeur Marc Fontecave (Laboratoire de chimie des processus biologiques, CNRS/Collège de France). Cet article s'en fait l'écho.

Des cellules électrochimiques à membranes perméables aux gaz sont étudiées, permettant l'électro-réduction du dioxyde ou du monoxyde de carbone en éthylène. Elles reposent sur l'utilisation de catalyseurs nano-particulaires à base de cuivre (Figure 1) favorisant l'activation des oxydes de carbone pour réaliser un couplage carbone-carbone et la production in fine d'éthylène.

Le fonctionnement de ces électrolyseurs reposant sur l'utilisation d'un compartiment anodique en solution aqueuse alcaline (1M KOH) (Figure 2), l'électro-réduction directe du dioxyde de carbone (selon l'équation : $2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2$) est moins favorable que celle du monoxyde de carbone ($2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$) car une perte de dioxyde se produit par formation d'ion carbonate dans l'anolyte. Le monoxyde de carbone, lui, ne réagit pas avec les ions hydroxyde et est peu soluble dans l'eau. Les pertes par réaction ou dissolution dans l'anolyte en sont par conséquent négligeables. Une étape préalable d'électro-réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone est donc favorable ($2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}_2$), elle est réalisée avec des rendements faradiques proches de 100 % grâce à des cellules électrochimiques en phase oxydes solides fonctionnant à haute température (SOEC, Solid Oxide Electrolysis Cell).

A l'heure actuelle, l'électro-réduction du monoxyde de carbone est obtenue avec des rendements faradiques d'environ 68 % pour des densités de courant de quelques 100 mA/cm², ce qui correspond à la production d'un peu moins de 100 g d'éthylène par heure pour une électrode de 1 m². Des résultats supplémentaires démontrent par ailleurs l'obtention de rendements faradiques analogues avec des densités de courant 10 fois plus grandes (i.e. 1000 mA/cm²). Cela permettrait d'atteindre une production de 1 kg d'éthylène par heure pour une électrode de 1 m².

En comparaison, la production d'aluminium par électrolyse selon le procédé Hall-Héroult est

réalisée avec un rendement faradique d'environ 95 % dans des cuves en graphite (cathode) équipées d'une vingtaine d'anodes soumises à une densité de courant de 800 mA/cm² (la densité de courant cathodique dépend de la géométrie des cuves mais reste du même ordre de grandeur). Un site industriel tel que celui de la société Aluminium Dunkerque (qui occupe 65 hectares sur la commune de Loon-Plage, près de Dunkerque) produit environ 284 000 t d'aluminium par an. La production mondiale d'aluminium, qui approchait les 60 Mt en 2015, nécessite donc approximativement plus de 200 sites de production analogues à l'usine de Dunkerque (considérée comme la plus grande d'Europe pour la production d'aluminium).

Si nous transposions ces chiffres et faisons une estimation grossière pour la production d'éthylène, dans l'état actuel des connaissances et de l'état de la technique, la production annuelle de 300 Mt d'éthylène (projection à 2030) nécessiterait quelques 2600 sites industriels identiques à l'usine Aluminium Dunkerque. Ce chiffre approximatif est important mais n'est pas obligatoirement prohibitif au vu de l'enjeu industriel.

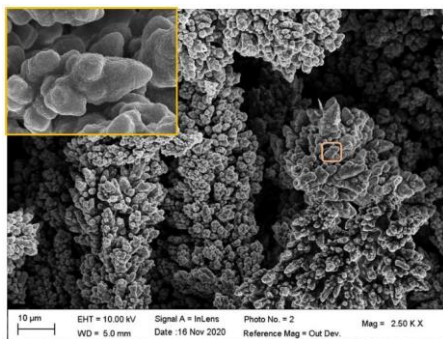


Figure 1 : Structure dendritique de nano-particules d'oxyde de cuivre déposées sur une cathode en graphite, le cuivre (Cu⁰) servant de catalyseur pour l'électro-réduction du monoxyde de carbone et la fabrication d'éthylène (Source : Ngoc-Huan Tran, Hong Phong Duong, Gwenaëlle Rousse, Sandrine Zanna, Moritz W. Schreiber, and Marc Fontecave ; ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (28), 31933-31941)

Naturellement, avant d'envisager un déploiement du procédé à grande échelle, de nombreux axes d'amélioration doivent être étudiés pour augmenter entre autres la sélectivité du catalyseur et réduire la production de co-produits tels que le dihydrogène, ou plus généralement pour optimiser les différentes parties de l'électrolyseur et réaliser un pilote industriel. L'utilisation de sources d'électricité totalement renouvelables

pour alimenter ces électrolyseurs serait par ailleurs une nécessité rendant le procédé compatible avec les exigences d'un développement durable.

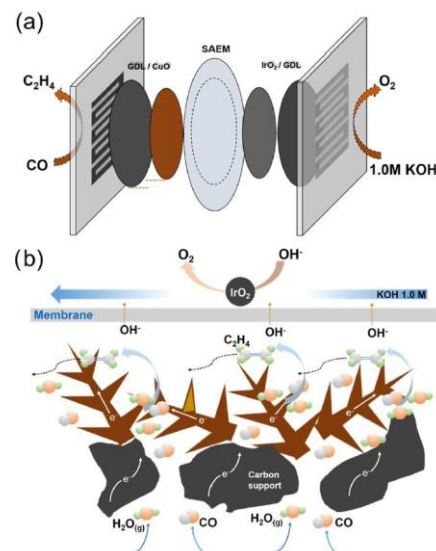


Figure 2 : Schéma (a) de l'électrolyseur à membrane anodique et (b) du mécanisme de conversion CO-éthylène favorisé par l'utilisation d'un catalyseur dendritique de nano-particules d'oxyde de cuivre. (Source : Ngoc-Huan Tran, Hong Phong Duong, Gwenaëlle Rousse, Sandrine Zanna, Moritz W. Schreiber, and Marc Fontecave ; ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (28), 31933-31941)

Mais pourquoi s'intéresser à l'éthylène en particulier ?

L'éthylène est à la base d'un grand nombre de molécules et de matières synthétisées par l'industrie chimique, ce qui fait peut-être de cette substance le précurseur le plus important de la chimie organique.

Dans l'industrie pétrochimique, l'éthylène est obtenu :

- à partir de gaz naturel riche en éthane, par pyrolyse ou craquage à température élevée. Dans ce procédé, la proportion d'éthylène dans le mélange de gaz résultant est d'environ 45 % ;
- à partir du naphta, provenant de la distillation fractionnée du pétrole, par vapocraquage. La proportion d'éthylène dans le mélange obtenu est d'environ 25 % (Tableau 1).

L'éthylène peut être utilisé directement comme monomère dans la production du polyéthylène (haute et basse densité). Il est également à la source de substances telles que :

- le chlorure de vinyle ;

Tableau 1 : Production d'éthylène par vapocraquage de naphta

Vapocraquage de naphta :			
Influence de la température de sortie du four sur les rendements (%) en produits de pyrolyse			
Température de sortie du four	815°C	835°C	855°C
H ₂	0,66	0,74	0,81
CH ₄	13,82	15,65	17,40
C ₂ H ₄	24,71	27,06	29,17
C ₃ H ₆	17,34	16,28	14,44
C ₄ H ₆	4,18	4,17	3,99
C ₆ H ₆	4,89	5,90	7,08
C5-200°C Fraction de distillation de températures d'ébullition comprises entre celle du pentane (36°C) et 200°C	22,64	20,89	20,01
Autres produits	11,76	9,31	7,10

Source : Techniques de l'Ingénieur

- l'éthylbenzène ;
- l'oxyde d'éthylène ;
- l'éthanol.

Ces dernières sont elles-mêmes utilisées pour produire :

- du polychlorure de vinyle (PVC), matière plastique parmi les plus anciennes ;
- du styrène, par déshydrogénation de l'éthylbenzène, et du caoutchouc styrène-butadiène (SBR). Le styrène conduit ensuite naturellement au polystyrène, avec lequel on produit entre autres du polystyrène expansé ou des matières plastiques. À partir du caoutchouc SBR, on obtient par ailleurs d'autres copolymères, comme le styrène-butadiène-styrène (SBS) ;
- de l'éthylène glycol, à partir d'oxyde d'éthylène ((CH₂)₂O), puis des fibres polyester par réaction de l'éthylène glycol avec l'acide téréphtalique. L'éthylène glycol sert également dans la formulation d'antigels ;
- du polytétrafluoroéthylène (PTFE), plus connu sous son nom commercial de Téflon, utilisé industriellement dans une grande variété d'applications du fait de ses propriétés d'isolant électrique, de son inertie chimique et de ses propriétés tribologiques exceptionnelles. Il est notamment connu du grand public comme revêtement anti-adhérent pour les poêles de cuisson et dans la fabrication de joints d'étanchéité.

En 2018, la production mondiale d'éthylène était estimée à environ 180 millions de tonnes

par an (Mt/an) et devrait dépasser les 300 Mt/an d'ici 2030² avec comme zones de production : l'Asie continentale pour 25 % de la capacité mondiale, l'Amérique du Nord et le Moyen-Orient pour chacun 20 %, l'Europe pour environ 15 %, l'Asie-Pacifique pour 10 %, et les 10 % restants pour le reste du monde. Naturellement, les crises sanitaires et militaires qui ébranlent le monde depuis quatre ans pourraient amener des bouleversements dans cette répartition, tant la notion d'indépendance énergétique et industrielle est de nouveau présente dans l'esprit de chacun.

L'éthylène constitue donc l'une des matières premières majeures de l'industrie chimique, devant l'ammoniac, les BTX et le méthanol, tant en volume de matière qu'en marché financier (Tableau 2).

On le voit sur cet exemple, même si la richesse moléculaire du pétrole reste importante pour

la pétrochimie, l'industrie chimique organique pourrait trouver des palliatifs pour certaines substances dont nous serions privés avec la baisse, voire la fin de la production du pétrole. Dans ces cas peut-être encore limités, la chimie organique pourrait donc se priver de pétrole. Encore faut-il que les développements industriels de ces nouveaux procédés devancent la raréfaction progressive, voire l'épuisement de l'or noir et que l'énergie nécessaire à ces transformations soit compatible avec la dimension durable et économique de ces nouvelles industries. Nous sommes donc engagés probablement là encore dans une course que nous gagnerons grâce à la créativité du chimiste... ou pas. Mais l'espoir est là, toujours, et nous comptons sur notre communauté scientifique pour apporter des solutions aux questions et problèmes de notre temps. De nombreux challenges pour les chimistes ingénieurs, de grands enjeux pour les ingénieurs chimistes.

Tableau 2 : Production mondiale et marché pour quelques produits industriels majeurs.

Produit	Production mondiale estimée (Mt/an) (D'après "The Future of petrochemicals, OCDE/IEA 2018" et "Ngoc-Huan Tran et al. Applied Materials & Interfaces 2022 14 (28), 31933-31941")	Prix spot approximatif janvier 2022 (\$/t) (D'après "L'usine nouvelle, Pétrochimie cotation, janvier 2022")	Volume annuel du marché (M\$/an) (Au vu du prix spot de janvier 2022)
Ammoniac	185	1 120	207 200
Méthanol	100	380	38 000
Ethylène	180	1 310	235 800
Benzène, toluène, xylènes (BTX)	110	990	108 900

1. The Future of petrochemicals, OCDE, 2018

2. <https://www.usinenouvelle.com/article/marche-de-l-ethylene-des-perspectives-en-demi-teinte.N1225207>