

# Perspectives offertes par la gazéification souterraine, sous pression, dans le domaine de la carbochimie \*

par R. Cyprès  
(Professeur à la Faculté des sciences appliquées de l'Université Libre de Bruxelles).

## I. Introduction



Dans le cadre de cet exposé, nous nous placerons dans l'hypothèse de départ que des expériences à échelle suffisante et de durée prolongée auraient démontré que la gazéification sous pression est réalisable et que le gisement se comporte comme un gazogène souterrain.

Cette condition préalable étant posée (j'espère qu'elle sera bientôt une réalité), je me propose d'examiner si le gaz produit qui aura une composition et des caractéristiques particulières déterminées par les conditions optimales de la gazéification souterraine telle qu'on se propose de l'entreprendre, peut être employé pour la synthèse chimique.

On connaît les possibilités qu'offre dans ce domaine la gazéifica-

tion du charbon extrait. Le charbon est gazéifié sous pression soit par la vapeur d'eau soit par l'hydrogène.

Au départ du gaz de synthèse, on peut réaliser la fabrication de méthane (Substitute Natural Gas) ou d'autres composés chimiques comme le méthanol. L'hydrogénation à haute température du charbon vise la synthèse directe du méthane.

L'étude du prix de revient du gaz de gazéification souterraine sous pression a été faite par Ledent (1).

Son emploi dans la chimie industrielle de grande synthèse sera économique dans la mesure où le coût du gaz produit, sera inférieur à celui du gaz de gazogène produit dans les meilleures conditions technologiques par gazéification du charbon extrait, rendu sur le lieu de son traitement.

Par conséquent, s'il peut être produit à un prix assez intéressant pour être brûlé en centrale électrique, il le sera aussi pour être utilisé comme matière première de synthèse, à condition que sa composition, notamment sa dilution, ne grève pas de manière excessive les frais de fabrication du produit élaboré.

On peut poser le problème de l'utilisation du gaz de gazéification souterraine sous pression, en chimie industrielle, de plusieurs manières :

1. Que peut-on envisager comme carbochimie avec les gaz produits dont la composition est fixée par les conditions d'optimisation économique de la gazéification souterraine ? ou, inversement,
2. Quelles sont les conditions de gazéification réalisables ou vers lesquelles il faut tendre, pour produire un gaz qui puisse être intéressant du point de vue carbochimique ? ou encore,
3. Quelles sont les techniques disponibles qui permettraient, dans des conditions industrielles et économiques acceptables de transformer le gaz en bon gaz de synthèse ?

## II. Nature et caractéristiques des gaz de gazéification souterraine sous pression

La composition des gaz sortant est fonction de la nature du comburant de gazéification, des réactions secondaires et de la pression.

On peut caractériser les gaz en disant qu'ils seront constitués principalement, de CO, dilué dans l'azote; que leur composition variera en fonction de la nature du comburant qu'on pourra économiquement et technologiquement employer, et des réactions secondaires qu'on peut prévoir en raison de facteurs cinétiques et thermodynamique dépendant de la température et de la pression; enfin que les gaz sortent sous pression.

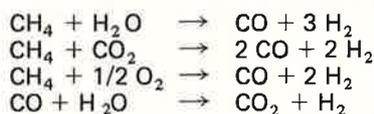
Dans le cas de la gazéification par l'air sous pression, les gaz produits ont une teneur en CO de 20 à 25 %, et de 3 à 5 % de H<sub>2</sub>. Le reste est principalement de l'azote.

Cette composition peut être modifiée en faisant varier la nature du fluide comburant. On peut envisager les variantes suivantes :

Comburant	Gaz de gazéification
Air	CO (+N <sub>2</sub> )
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	CO + H <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CO
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>

\*Conférence faite à la Journée d'étude concernant le développement d'un procédé de gazéification souterraine sous haute pression, organisée par la Société de Chimie Industrielle à l'I.N.I.E.X. le 21 octobre 1977.

Les réactions secondaires suivantes doivent être envisagées



Elles se produisent d'ailleurs aussi dans la gazéification de charbon extrait. Elles font que dans les installations de gazéification du charbon sous pression par le procédé Lurgi (par exemple), la composition des gaz produits varie avec les conditions expérimentales (température, pression, forme et dimension du gazogène, degré d'enrichissement en oxygène du comburant, teneur en eau, etc...).

L'influence de la pression sur la vitesse de réactions de gazéification est illustrée par les études que nous en avons faites par thermogravimétrie sous pression. La figure 1 montre l'influence de la pression partielle d'O<sub>2</sub> sur la vitesse d'oxydation et les figures 2 et 3 sur celle d'hydrogénation d'un coke de lignite, à différentes températures, en fonction du degré d'usure (8) (9) (10).

L'influence de la pression sur la vitesse de gazéification est donnée par la relation

$$v = k_T \cdot p^n$$

dans laquelle :

v = vitesse de réaction

k<sub>T</sub> = constante de vitesse à la température T (K)

p = la pression partielle du gaz réagissant.

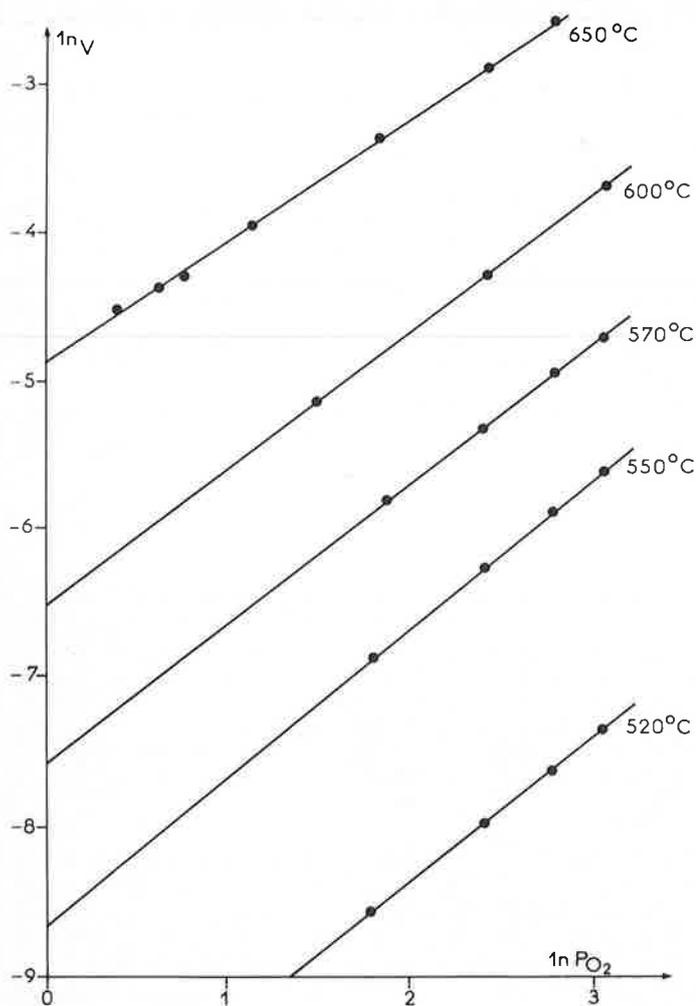


Figure 1. Influence de la pression partielle d'O<sub>2</sub> sur la vitesse d'oxydation.

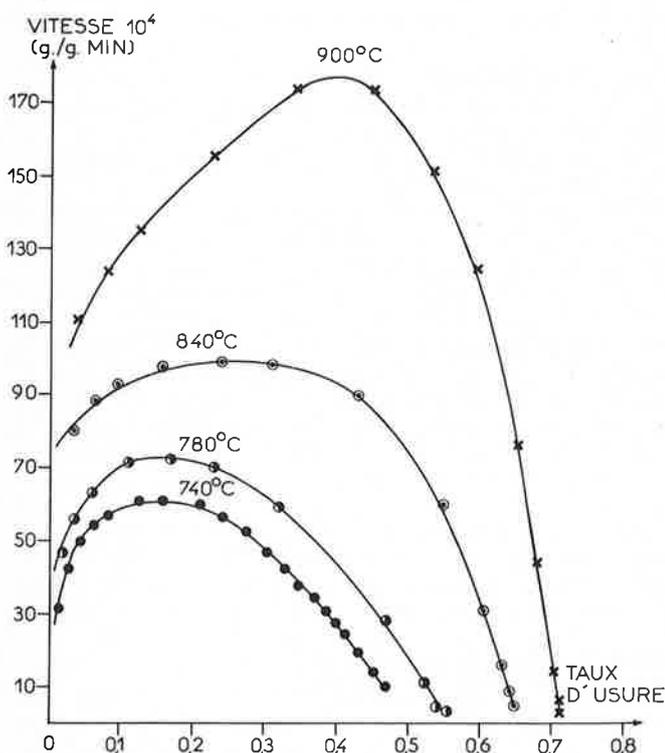


Figure 2. Vitesse d'hydrogénation en fonction du taux d'usure à 6 atm.

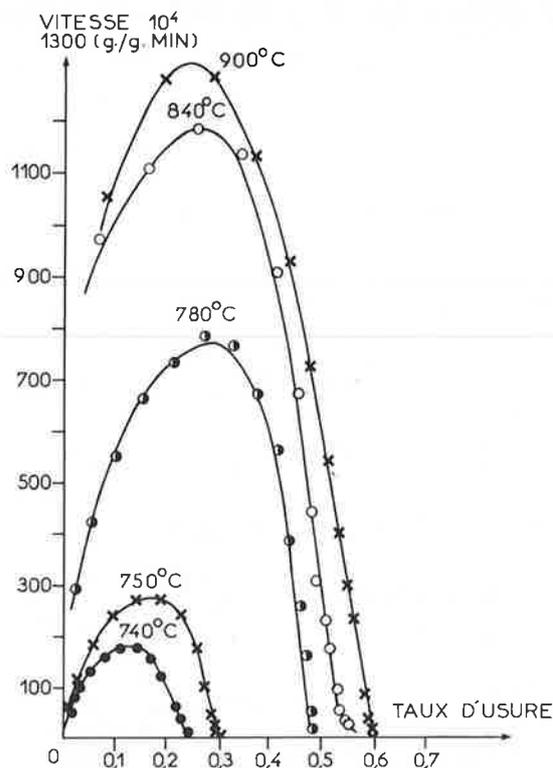


Figure 3. Vitesse d'hydrogénation en fonction du taux d'usure à 21 atm.

Comme  $k_T$  est donné par l'équation d'Arrhénius,

$$k_T = k_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

dans laquelle :

$k_o$  est le facteur de fréquence  
 $E$ , l'énergie d'activation  
 $R$ , la constante des gaz,

$$\text{on a : } v = k_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot p^n$$

Si la pression augmente, la vitesse de la réaction croît. Mais si la réaction est exothermique comme c'est le cas dans l'oxydation et l'hydrogénation du carbone, la quantité de chaleur libérée par unité de temps augmente provoquant une forte élévation de température, ce qui entraîne à son tour une modification défavorable de l'équilibre des réactions.

Ainsi par exemple l'équilibre bien connu CO/CO<sub>2</sub> est déplacé en faveur de CO, car la réaction CO<sub>2</sub> + C → 2 CO est endothermique ( $\Delta H = + 39$  kcal/mole).

Mais les figures 2 et 3 montrent que des facteurs cinétiques non prévisibles au départ peuvent avoir une grande influence sur la vitesse de la réaction.

Nos recherches sur la cinétique de l'hydrogénation directe du carbone ont montré qu'à pression constante on observe en fonction du taux d'usure, c'est-à-dire du degré d'avancement de la gazéification, deux phénomènes très caractéristiques qui se reproduisent pour toutes les pressions étudiées. La vitesse d'hydrogénation à pression constante augmente d'abord avec le temps, donc avec le taux d'usure, passe par un maximum, puis décroît pour devenir nulle quand 65 à 70 % du carbone a été gazéifié. Il reste près de 30 % de carbone non gazéifié, par l'hydrogène. Si on dégaze l'échantillon, en abaissant la pression, la réaction repart mais s'arrête assez rapidement. Ces faits suggèrent

qu'il y a saturation par le méthane de la surface du carbone dans les pores de petites dimensions.

H<sub>2</sub> peut diffuser dans les micropores mais le méthane qui s'y forme est piégé, ne peut désorber, et la réaction s'arrête. Cependant cette explication ne reflète probablement qu'une partie de la vérité. Nous étudions l'hydrogénation des différents carbones et macéraux du charbon car nous pensons que les différents constituants d'un coke ne sont pas également hydrogénables. Ces recherches sont actuellement en cours.

Ces expériences sont citées ici pour illustrer le fait que des facteurs cinétiques imprévus, liés à l'utilisation de la pression, pourraient apparaître quand on fera en vraie grandeur la gazéification sous pression. Nous ne pensons pas que l'oxyréactivité, l'influence de ce qui a été observé pour l'hydrogénaréactivité puisse être aussi important.

Quoiqu'il en soit les cycles de pression envisagés pour la gazéifica-

### III. Valorisation chimique des gaz

#### III.1. Production et séparation d'hydrogène

##### III.1.1. Production

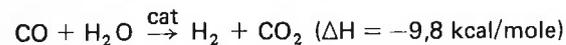
On connaît toute l'importance de l'hydrogène dans l'industrie chimique. Sa consommation augmente dans le monde de 11 à 12 % par an, en particulier à cause de son emploi dans la fabrication d'ammoniac et la désulfuration des combustibles liquides. A plus long terme on peut prévoir de vastes besoins pour l'hydrogénation des combustibles solides, ou des fractions lourdes des pétroles.

On a aussi avancé souvent ces dernières années l'idée qu'il pourrait devenir le meilleur combustible ou carburant non polluant. Elle est défendue par ceux qui prônent les avantages de "macro" centrales nucléaires de quelque 2 à 3 000 magawatts à construire sur des îles artificielles ou d'autres sites appropriés. Leurs promoteurs invoquent la possibilité d'utiliser le courant de nuit, pour faire l'électrolyse de l'eau et transporter l'hydrogène à basse température le long de lignes de transport de courant, permettant ainsi de réduire les pertes d'électricité au cours de celui-ci.

L'hydrogène se liquéfiant à -253 °C, le problème est évidemment plus attrayant en théorie qu'en pratique. On a étudié aussi des cycles thermiques compliqués permettant de produire l'hydrogène.

En réalité, l'hydrogène est extrêmement important, non pas comme carburant, ce qui reste encore à démontrer, vu les inconvénients qu'il présente mais par ses multiples utilisations comme matière première en chimie industrielle.

Il est bien connu qu'on produit de l'hydrogène par la très simple réaction exothermique de conversion catalytique du CO par la vapeur d'eau.



Comme le CO est le constituant utile le plus important du gaz de gazéification souterraine par l'air ou l'oxygène avec ou sans insufflation de vapeur d'eau, on peut considérer que si le procédé INIEX donne de bons résultats pour la gazéification, c'est la meilleure voie pour fabriquer de l'hydrogène. C'est pourquoi il faut étudier dans cette optique les différents aspects de la conversion catalytique sous pression du CO.

Il y a intérêt à connaître de manière approfondie la cinétique de la réaction sous pression en présence de catalyseurs opérant à la température couramment employée de 400 à 500° et les catalyseurs dits de basse température entre 200 et 250°. A basse température l'équilibre de la réaction exothermique est déplacé vers la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

Nous avons étudié les phénomènes de vieillissement des catalyseurs

tion favoriseront la désorption, du moins par rapport à la pression maximale.

La troisième caractéristique des gaz produits par le procédé INIEX, est qu'ils sortent sous pression. Son originalité, en matière de gazéification souterraine est d'opérer à pression élevée. Il en résulte que les gaz seront disponibles à la sortie du gisement, considéré comme un gazogène souterrain, également sous pression. C'est probablement leur caractéristique la plus importante. Le travail de compression d'un gaz est proportionnel au logarithme du rapport des pressions.

Même si on envisage des synthèses à des pressions plus élevées que celles de la gazéification, la plus grande partie du travail de compression donc la dépense énergétique et les investissements correspondants, sera économisée.

Ce facteur doit être également pris en considération pour l'enrichissement éventuel des gaz ou leur transport à distance vers des lieux d'utilisation.

basse température, sous pression (2) (3). L'ensemble des résultats de ces recherches faisant l'objet d'une thèse de doctorat qui sera défendue probablement dans le courant de 1978, n'a pas encore été publié. Signalons seulement qu'on a obtenu d'excellentes conversions dans des conditions extrêmement défavorables. On a étudié sur ces catalyseurs, la conversion sous pression de mélanges de CO dilué dans 90 à 98 % de H<sub>2</sub>. Le taux de conversion est malgré cela très bon, car l'équilibre de la réaction à 200° est très favorable.

Nous pensons que la conversion du CO contenu dans les gaz de gazéification souterraine en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> peut se faire dans de bonnes conditions. L'élimination du CO<sub>2</sub> est d'autant plus facile par dissolution dans l'eau ou dans les éthanol-amines, que le gaz se trouve sous pression. Si on veut produire de l'hydrogène pur ou enrichi, il faut cependant séparer l'azote, provenant de l'air de gazéification.

##### III.1.2. Séparation de l'azote et de l'hydrogène

Différents procédés peuvent être pris en considération.

###### a. Liquéfaction fractionnée

La liquéfaction des gaz a été largement utilisée pour l'extraction de l'hydrogène des gaz de cokerie.

La figure 4 représente le schéma classique d'une installation de liquéfaction de gaz de cokerie.

Le gaz est introduit sous 25 atmosphères de pression à la base du faisceau tubulaire. La chambre de réfrigération est divisée en deux parties : l'une, dans laquelle circule le CH<sub>4</sub> et CO liquéfié ; l'autre dans laquelle circule H<sub>2</sub>. Sous 1 atmosphère de pression CH<sub>4</sub> se liquéfie à -164 °C, CO à -191,5 °C et H<sub>2</sub> à -253 °C. Le mélange liquide sous pression de CH<sub>4</sub> et CO est détendu et se refroidit vers -190°. L'hydrogène circule dans le faisceau tubulaire et est refroidi, au voisinage de cette température, mais détendu dans le cylindre. Il se refroidit au voisinage de -200 °C, provoquant dans le gaz H<sub>2</sub> encore sous 25 atmosphères la liquéfaction des composés plus facilement condensables que H<sub>2</sub>.

Un appareil courant permet de traiter 1 000 m<sup>3</sup> de gaz par heure en produisant 460 m<sup>3</sup> d'hydrogène contenant 1,5 % de CO. Le gaz résiduaire de la déshydrogénation du gaz de cokerie appelé "restgas" contient environ 75 % de CH<sub>4</sub>.

###### b. Adsorption sélective sous pression

Très récemment le Bergbauverein à Essen, a présenté les résultats de recherches effectuées sur la séparation de mélanges gazeux par adsorption sous pression sur tamis moléculaires à base de coke activé et son application à la séparation de l'hydrogène des gaz de four à coke (4).

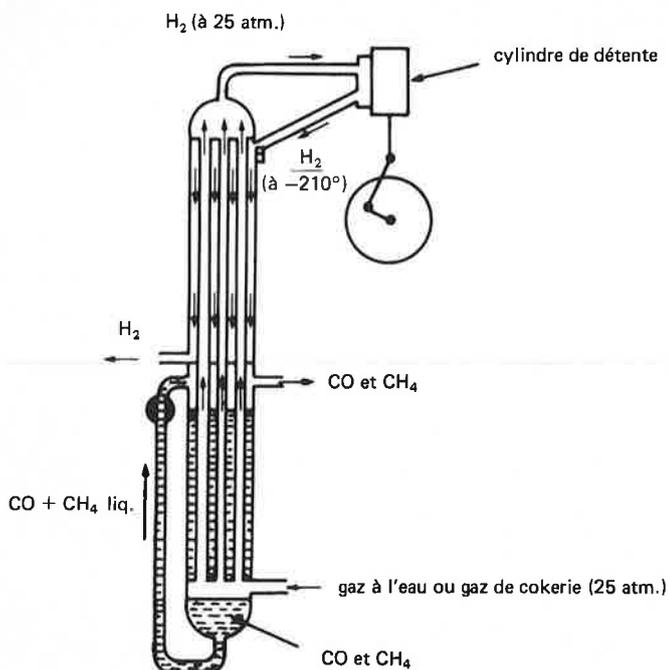


Figure 4. Séparation de l'hydrogène par liquéfaction.

Le procédé est basé sur des cycles d'adsorption sous pression et de désorption à pression inférieure. Le charbon actif de porosité déterminée, est saturé sous pression par passage du mélange gazeux. L'hydrogène est moins adsorbé que les autres constituants. Quand la saturation est atteinte on arrête l'alimentation et on abaisse la pression. Le gaz adsorbé est libéré: Le gaz non adsorbé sous pression est enrichi en  $H_2$ . Le gaz qui désorbe lors de la détente est enrichi en constituants plus lourds que  $H_2$ . Dans le cas qui nous occupe ici le fait de disposer d'un gaz déjà sous pression permet de faire l'économie d'au moins une partie de la consommation énergétique correspondant au travail de compression.

L'hydrogène qui diffuse sous pression et n'est que peu adsorbé sort de l'appareil à la pression élevée. Seuls les gaz désorbés doivent être recomprimés pour être recyclés, si le taux d'hydrogène qu'ils contiennent nécessite le retraitement.

Le Centre de recherche allemand a déjà construit trois installations pilotes. La première produit  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  d'hydrogène d'une pureté de 96 à 99 %.

D'après leurs auteurs, les perspectives économiques de ce procédé comparées à la liquéfaction fractionnée sont favorables pour les

petites unités surtout si elles ne doivent pas travailler en continu. L'investissement serait moins important.

Pour les grosses installations, la compétitivité leur semble moins assurée.

Il serait intéressant de procéder avec les chercheurs du Bergbauverein à Essen, à une estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement dans le cas spécifique où on disposerait d'un gaz à 20 - 25 bars de pression, pour l'alimentation d'une installation de séparation ou d'enrichissement d'hydrogène par leur procédé. Il faudrait aussi examiner si la méthode est applicable économiquement au traitement de grandes quantités de gaz.

### III.2. Synthèses spécifiques de Fischer-Tropsch

L'obtention d'hydrogène et donc de gaz de synthèse  $CO + H_2$  au départ des gaz de gazéification souterraine sous pression simplifie beaucoup le problème posé. Toutes les fabrications qui utilisent de très grandes quantités d'hydrogène, de monoxyde de carbone ou de leur mélange (le gaz de synthèse) entrent en ligne de compte. Ce sont :

- les grandes industries de l'hydrogène : synthèse de l'ammoniac  $NH_3$ , hydrogénation des huiles lourdes de pétrole, raffinage hydrogénant de désulfuration des combustibles liquides, etc...
- les synthèses spécifiques au départ de mélanges de  $CO$  et  $H_2$ . Deux fabrications offrent certainement le plus grand marché potentiel : la synthèse du méthane  $CH_4$  (substitut du gaz naturel en voie d'épuisement) et celle du méthanol  $CH_3OH$  (utilisable comme carburant automobile).

D'autres synthèses sont évidemment aussi possibles.

- les applications spécifiques de  $CO$ .

Nous ne traiterons pas de la synthèse de l'ammoniac, suffisamment discutée et connue, ni de l'hydrogénation des huiles lourdes. Pour ces applications il s'agit simplement de pouvoir remplacer l'hydrogène produit à partir d'hydrocarbures par de l'hydrogène produit à partir du gaz de gazéification souterraine.

Pour cela, il faudra transporter le gaz vers les lieux d'utilisation où sont localisées les industries existantes. On retrouve l'élément positif de la conversion sous pression suivie d'une séparation de l'hydrogène sous pression qui permettra de réduire le coût du transport à distance en économisant le travail de compression.

#### Synthèses spécifiques au départ de mélange $CO - H_2$

Les synthèses de composés organiques au départ de  $CO$  et  $H_2$  par le procédé Fischer-Tropsch sont déjà fort anciennes. C'est en 1923 que Franz Fischer et Hans Tropsch ont observé que le fer métallique additionné d'alcalins permet d'obtenir à partir de  $CO$  et d' $H_2$  vers  $400-450 \text{ }^\circ\text{C}$  et 100 à 150 atm. un mélange de composés organiques qu'ils appelèrent "synthol". Il était

Tableau I. Reactions of carbon monoxide and hydrogen

	Catalysts	Promoters	Temperature $^\circ\text{C}$	Pressure, atm	Product
A. Methane synthesis	Ni Fe, Co, Ni	$ThO_2, MgO$ $ThO_2, MgO,$ $Al_2O_3,$ $K_2O$	250-500 150-350	1 1-30	Chiefly methane Paraffinic and olefinic hydrocarbons varying from methane to waxes, plus small to large quantities of oxygenated products
B. Fischer-Tropsch synthesis	Ru		150-250	100-1 000	High-molecular-weight paraffinic hydrocarbons
C. Methanol synthesis	$ZnO, Cu, Cr_2O_3, MnO$		200-400	100-1 000	Methanol
D. Higher alcohol synthesis	Same as in C	Alkali	300-450	100-400	Methanol and higher alcohols
E. Iso synthesis	$ThO_2, ZnO + Al_2O_3$	$K_2O$	400-500	100-1 000	Saturated branched hydrocarbons
F. Oxo synthesis	Co, Fe		100-200	100-200	Oxygenated organic compounds

constitué de composés oxygénés et d'un peu d'hydrocarbures. Ils observèrent aussi qu'en abaissant la pression vers 7 atm. la proportion d'hydrocarbures augmentait et celle d'alcools diminuait.

Les développements ultérieurs ont porté principalement sur les catalyseurs utilisés : en 1931 on a introduit le catalyseur Ni-ThO<sub>2</sub> précipité sur kieselguhr, puis en 1937 le Fe précité en milieu alcalin, amélioré en 1943 de manière telle que sa haute activité permettrait de travailler à 10 atm. et 220 °C.

Le tableau I, reproduit du traité déjà ancien de Storch et ses collaborateurs (5), donne un aperçu des diverses synthèses possibles et des conditions auxquelles elles sont obtenues.

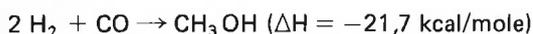
### III.2.1. Synthèse du méthanol

La production du méthanol présente un intérêt majeur car il est un carburant automobile de valeur.

Il a été fabriqué industriellement depuis longtemps à partir du charbon via le gaz de synthèse.

Les procédés employés ont fait l'objet depuis 5 à 10 ans d'études approfondies, qui les ont améliorés.

La synthèse du méthanol consiste à traiter sous pression un mélange stœchiométrique de H<sub>2</sub> et de CO, entre 200 et 400 °C sur des catalyseurs Cu - ZnO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO, MnO suivant la réaction exothermique.



Les progrès réalisés ces dernières années ont permis d'abaisser sensiblement les pressions de travail. Alors qu'au cours de la période 1930-1945 on utilisait des pressions qui variaient de 200 à 400 bar, les procédés appelés de basse pression, travaillent entre 50 et 85 bar : en 1966 I.C.I. a mis en service une première unité de production opérant à 50 bar avec un catalyseur de cuivre très actif permettant la conversion par un seul passage dans un réacteur à double lit. Lurgi a également mis un procédé au point utilisant un réacteur spécial tubulaire rempli de catalyseur entouré d'eau bouillante sous pression destinée à éliminer les calories libérés par la réaction exothermique. Ce système permet de travailler dans des conditions isothermes requises pour une production optimale de méthanol.

Tous les efforts ont tendu vers l'obtention de catalyseurs suffisamment actifs pour avoir une vitesse de réaction élevée ou tout au moins acceptable à basse température et des pressions ne dépassant pas 100 bar car la réaction est impossible à pression atmosphérique et à température élevée : K<sub>T</sub> est environ de 10<sup>-2</sup> à 200 °C et 10<sup>-4</sup> à 400 °C. La figure 5 donne le pourcentage de méthanol théorique à l'équilibre entre 1 et 1 000 bar pour différentes températures.

Il résulte de ce qui précède que la synthèse industrielle du méthanol est une chose bien connue. On a d'ailleurs produit depuis 1923 des dizaines de millions de tonnes de méthanol de synthèse. Le coût du CO est fonction de la source de carbone, du procédé de gazéification employé, et des investissements. Pratiquement partout le CO est employé sur le lieu de sa production.

Dans notre cas, le CO sera dilué dans l'azote même si l'hydrogène lui, était d'abord totalement ou partiellement séparé de l'azote. Ceci ne semble cependant être un inconvénient : des études faites à la Ruhrchemie pendant la dernière guerre sur l'influence de la dilution du gaz de synthèse par des gaz inertes, sur le rendement en "fraction liquide" dans les synthèses de Fischer-Tropsch en général, on montré un effet favorable. La dilution par l'azote augmenterait le rendement de la synthèse. Cette observation s'explique par le fait que la réaction étant exothermique, la dilution permet d'éviter des surchauffes locales à la surface du catalyseur, élévation de température qui entraîne une diminution du rendement.

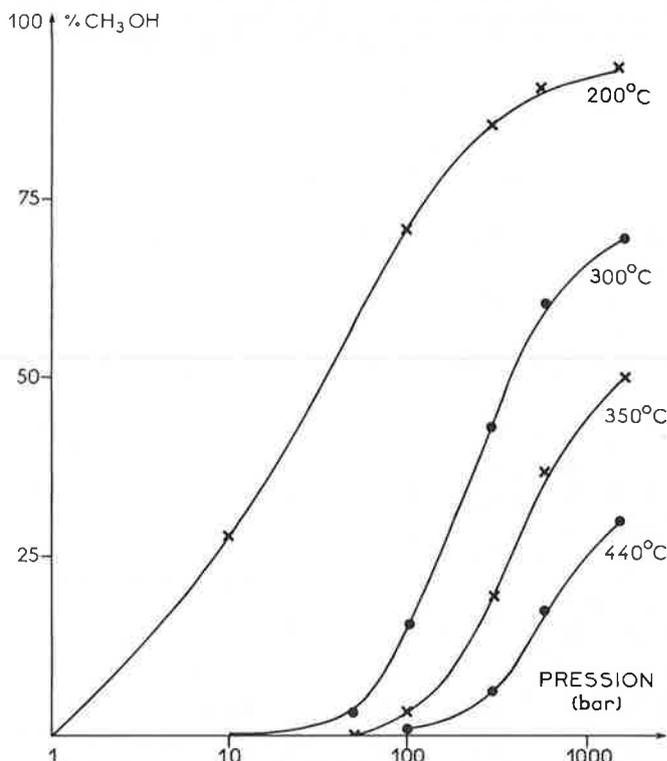


Figure 5. Pourcentage de méthanol à l'équilibre.

Par contre, la dilution entraîne une diminution de la conversion volumique, exprimée en litres de gaz de synthèse convertis par litre de catalyseur et par heure.

L'influence de la dilution des gaz réactifs par l'azote, dans la synthèse du méthanol, devrait être étudiée de manière plus approfondie en vue de l'utilisation à cette fin, du gaz de gazéification souterraine, par l'air. Le même problème se pose d'ailleurs si l'on veut utiliser dans le même but du gaz de gazogène, produit par la gazéification à l'air et non à l'oxygène, du charbon extrait.

L'intérêt à terme, de la synthèse à grande échelle du méthanol est considérable.

Dès avant la crise du pétrole, de nombreux groupes de travail s'occupant de pollution atmosphérique ont examiné quels étaient les carburants qui pourraient remplacer l'essence afin d'éliminer la pollution due à la présence de goudron, de résidus imbrûlés et de monoxyde de carbone, dans les gaz d'échappement.

On estime actuellement que le méthanol est le meilleur carburant automobile, non ou peu polluant, possible.

Il a d'ailleurs déjà été utilisé à grande échelle dans le passé.

En 1937, il a été produit en Europe 650 000 tonnes de méthanol comme carburant moteur. Il peut être employé en mélange avec l'essence, sans grandes difficultés, ou à l'état pur, ce qui nécessite une adaptation des véhicules.

On a déjà fait beaucoup d'études sur les rendements des moteurs automobiles fonctionnant au méthanol. La plus intéressante, parce que faite à grande échelle, a été réalisée par Volkswagen soutenu par le Ministère de la Recherche et de la Technologie de l'Allemagne Fédérale. Quarante-cinq voitures ont parcouru 1 480 000 km et ont consommé 150 000 l. d'un mélange de 85 % d'essence et de 15 % de méthanol. L'essai a été parfaitement concluant.

On peut résumer ainsi les conclusions de cette étude :

- l'économie de carburant réalisée est de l'ordre de 3 % ;
- la réduction du CO dans les gaz d'échappement est de 45 % ;

Au point de vue des transformations à apporter à la conception des véhicules, il semble que l'adaptation des véhicules neufs pour le fonctionnement avec un mélange d'essence et de méthanol est

possible à peu de frais. Aucun problème particulier d'usure, de corrosion ou de distribution ne semble s'être manifesté.

L'emploi du méthanol pur au lieu d'un mélange d'essence et de méthanol pourrait poser des problèmes un peu plus importants.

● D'une part, à raison des fortes propriétés antidétonantes du méthanol, on peut augmenter le rendement du moteur et sa puissance par une élévation du taux de compression. Mais d'autre part, il s'avère que le méthanol, à basse température, a une tension de vapeur trop faible pour former convenablement un mélange combustible dans le carburateur. La forte chaleur de vaporisation du méthanol accentue encore cet inconvénient. Par conséquent, les constructeurs envisagent pour l'emploi du méthanol pur, des dispositifs qui devront être mis en œuvre surtout dans les pays froids.

Aux U.S.A. aussi, des travaux et des options sont prises dans l'orientation méthanol. La "Southern California First National Bank" et la "Foundation for Ocean Research" ont, dans une étude intitulée "The Introduction of Methanol as a new Fuel into the United States Economy" (mars 1976), suggéré des investissements dans le secteur du méthanol.

● D'autre part, la Mobil Oil a mis au point un procédé de fabrication d'octane à partir de méthanol. Ils préparent la fabrication à grande échelle de méthanol à partir de charbon, afin que la technologie actuelle puisse en être adaptée au gigantisme nécessaire du secteur carburant automobile.

Tant que la circulation automobile se fera en employant de l'essence, le méthanol sera converti en octane.

La société Mobil Oil prévoit qu'à partir du moment où un réseau routier suffisamment dense de distribution de méthanol vaudra la peine d'être mis en place en raison du développement des moteurs fonctionnant au méthanol, il suffira simplement de supprimer la conversion du méthanol en essence pour assurer le relais.

Il est possible, par le méthanol de garantir l'approvisionnement en carburant automobile. Celui-ci peut être produit à partir du charbon, par sa gazéification. Mais on disposera des mêmes gaz, par la gazéification souterraine sous pression, dans l'hypothèse où celle-ci serait devenue opérationnelle à grande échelle. Il y aurait là une immense possibilité : celle d'assurer le relais carbochimique du pétrole pour l'approvisionnement en carburant automobile, quand les hydrocarbures liquides naturels viendront à manquer.

### III.2.2. Synthèse du méthane (SNG)

On connaît l'importance des recherches menées dans le monde, tant en Europe qu'aux U.S.A., visant à développer des procédés industriels de fabrication du méthane par gazéification de combustibles solides, charbon ou lignite.

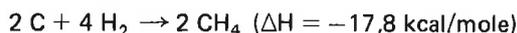
La nécessité de s'engager résolument dans cette voie vient encore d'être réaffirmée dans le rapport, qui vient de paraître, du groupe d'études "Workshop on Alternative Energy Strategies, (W.A.E.S.)", intitulé "Energie — Perspectives mondiales 1985-2000" (6). Ce groupe d'étude international a travaillé pendant deux ans. Patronné par le Massachusetts Institute of Technology, il groupait 75 experts universitaires, industriels et gouvernementaux de 15 pays différents.

Ses conclusions confirment les nombreuses analyses antérieures, d'autre comités d'experts ou personnalités diverses, à savoir que le charbon comme tel ou par sa gazéification et sa liquéfaction est mondialement la principale ressource énergétique alternative, à côté de l'énergie nucléaire.

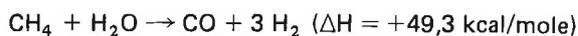
Le but poursuivi dans la transformation du charbon en méthane, est de produire un gaz riche, identique au gaz naturel, dont on sait que les réserves surtout dans les pays industriels sont limitées, et destiné à le remplacer. On l'a appelé le "Substitute Natural Gas" (S.N.G.) dénomination traduite parfois en français par "gaz naturel substitué" (G.N.S.). Cette substitution du méthane

naturel par le méthane de synthèse doit permettre d'utiliser sans modification tout le réseau actuellement existant de distribution et de stockage de gaz naturel, tant à usage domestique qu'industriel.

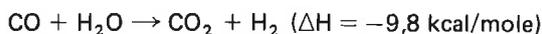
Les deux voies expérimentées sont celles de l'hydrogénation directe,



avec recyclage de l'un des  $\text{CH}_4$  pour produire l'hydrogène par les réactions

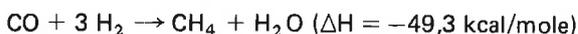


et



fournissant les 4  $\text{H}_2$  nécessaires à l'hydrogénation.

L'autre voie plus classique est celle de la synthèse de Fischer-Tropsch, par la réaction exothermique,



C'est la réaction inverse de celle utilisée dans le réformage par la vapeur d'eau du méthane, indiquée plus haut, pour produire de l'hydrogène.

Il apparaît immédiatement que si la fabrication du méthane à partir du charbon extrait, donc gazéifié en surface dans des installations qui requièrent des investissements considérables et des frais de fonctionnement élevés, est nécessaire à l'avenir et économiquement rentable dans un contexte général, a fortiori, si la gazéification souterraine sous pression permet de produire les mêmes gaz  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  à un prix inférieur, alors leur conversion en  $\text{CH}_4$  fournira celui-ci à meilleur marché. C'est le prix de revient du gaz de synthèse qui détermine le prix du méthane, puisque, en première approximation, les installations de conversion sont les mêmes, quelle que soit l'origine du gaz.

### III.2.3. Production simultanée de méthane et de méthanol

On a développé ces dernières années la production simultanée de méthanol et de méthane en raison des avantages économiques que cette alternative présente (7).

En élevant la pression de travail et le rapport  $\text{H}_2$  à  $\text{CO}$ , on obtient dans les gaz de purge plus de méthane, à côté du gaz de synthèse non converti qu'il ne s'en forme dans la fabrication du méthanol seul.

Dans ce dernier cas, le  $\text{CH}_4$  formé est reconverti, par la vapeur d'eau en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  et les gaz n'ayant pas réagi sont recyclés. Dans le procédé mixte on fait le contraire : on ne recycle rien dans le réacteur de synthèse de  $\text{CH}_3\text{OH}$  mais on envoie, après séparation, du méthanol produit, les gaz  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$ , dans le réacteur de synthèse de  $\text{CH}_4$  où s'effectue la conversion dans les conditions optimales de méthanation, du  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  en  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les avantages que présente la fabrication simultanée de méthanol et de méthane, résultent d'un accroissement de l'efficacité thermique de l'ensemble.

Elle permet de réduire la consommation de charbon de 18 %. Dans la fabrication du méthane, le rendement thermique est d'environ 65 à 68 %, c'est-à-dire qu'à peu près un tiers du charbon mis en œuvre est utilisé au chauffage. Dans le procédé mixte une partie de la chaleur de la réaction exothermique de synthèse du méthanol est utilisée pour la gazéification endothermique du charbon par la vapeur d'eau.

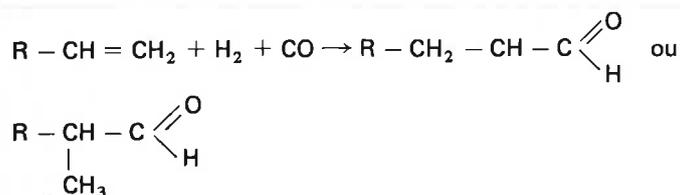
D'autre part les investissements sont réduits de 22 % en raison de la suppression du recyclage des gaz de purge et de la suppression

qui en résulte de l'hydrocraquage du méthane formé en même temps que le méthanol. C'est ce dernier point qui est important en ce qui concerne les applications chimiques de la gazéification souterraine puisque le charbon est gazéifié dans le gisement.

### III.3. Synthèses diverses

#### Oxosynthèse

Le nom de cette synthèse vient du mot allemand "oxierung". Elle consiste à fabriquer des cétones et des aldéhydes par addition de CO et H<sub>2</sub> sur un alcène, suivant la réaction



On peut ainsi obtenir un aldéhyde possédant un carbone de plus que l'hydrocarbure de départ.

Les aldéhydes peuvent être oxydés, par les moyens conventionnels en acides.

#### Synthèse des isoparaffines

Pichler a montré qu'en utilisant comme catalyseurs des oxydes non réductibles par l'hydrogène (ThO<sub>2</sub>) et en travaillant à des températures voisines de 450 °C et des pressions élevées, jusqu'à 1 000 bar, on pouvait faire la synthèse directe des hydrocarbures

## IV. Conclusions et bibliographie

Je n'ai pas voulu faire un exposé de science fiction.

J'ai voulu discuter des possibilités d'adapter de grandes fabrications connues de la chimie industrielle, aux conditions qui sont supposées être celles dans lesquelles les gaz de la gazéification souterraine sous pression, seront disponibles dans un avenir que je souhaite proche.

Il faut répéter que tout ceci n'est que discussion tant qu'on n'aura pas démontré par une expérience de gazéification à vraie grandeur et d'une durée suffisante, que le procédé INIEX fonctionne de manière satisfaisante.

Si le gaz peut être produit à un prix de revient avantageux, il est certain qu'un développement d'une carbochimie utilisant de grandes quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène pour la fabrication de produits de grande consommation, comme le méthane, le méthanol et l'ammoniac, est économiquement possible.

Si elle doit s'ériger dans un périmètre proche des gisements, il faudra choisir les implantations en fonction de la durée de production garantie de gaz. Dans le cas contraire, il faudra soigneusement étudier le transport à distance des gaz. Des progrès tellement considérables ont été faits dans ce domaine que bien des solutions peuvent être envisagées.

Il ne faudrait cependant pas commettre l'erreur de lier au départ la gazéification souterraine, à la carbochimie. L'écoulement de produits chimiques est soumis à des lois et des conditions diverses et mouvantes. Il faut d'abord assurer l'utilisation en centrale électrique du gaz produit comme cela est projeté actuellement. Après on pourra adjoindre des fabrications carbochimiques, quand on sera entré dans la phase industrielle de la gazéification souterraine sous pression.

Le plus urgent est de faire les expériences qui prouveront qu'un gisement de charbon peut se comporter comme un gazogène sec sous pression.

aliphatiques ramifiés (les isoparaffines), directement à partir de CO et H<sub>2</sub>.

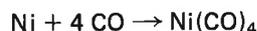
Ceci est indiqué seulement pour illustrer la gamme de possibilités qu'offre le gaz de synthèse.

Certaines tendances se manifestent actuellement de combiner la fabrication d'un ou deux composés principaux, comme on l'a vu, avec d'autres productions, en somme d'amplifier ce mouvement. On a élaboré des projets d'unités produisant en plus du méthane et du méthanol, des alcools supérieurs, de l'ammoniac, etc...

#### Synthèse des métaux carbonyles

Pour parler d'applications spécifiques du CO on pourrait citer la synthèse de composés métaux-carbonyles du type Ni(CO)<sub>4</sub>, (Co(CO)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub> et hydrocarbonyles du type Fe(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub> ou Co(CO)<sub>4</sub>H.

Ils sont fabriqués par la réaction directe du monoxyde de carbone sur les métaux correspondants. Par exemple :



Dans le domaine de la catalyse homogène, les complexes carbonyles des métaux de transition sont intéressants tant par leur spécificité que par l'éventail de leurs utilisations.

Cependant nous ne pensons pas qu'il faille prendre ces fabrications en considération pour discuter d'un avenir d'une carbochimie basée sur les gaz de gazéification du charbon. Leur prix de revient n'est pas déterminé par le prix du CO.

Autre chose serait de pouvoir utiliser les gaz réducteurs à la réduction directe des oxydes de fer. Mais je ne voudrais pas aborder cette question ici. Elle n'est pas de ma compétence et ne peut être traitée à la légère.

#### Bibliographie

- (1) P. Ledent, "Perspectives économiques de la gazéification sous haute pression" Ann. Mines de Belgique, février 1977.
- (2) G. Leherste, P.H. Duvigneaud et R. Derie, Étude du vieillissement de catalyseurs Cu/ZnO de conversion CO/CO<sub>2</sub> à basse température. *Ind. Chim. Belg.* 1974, **39**, 573.
- (3) G. Leherste, R. Derie et P.H. Duvigneaud, Textural and Structural Parameters influencing the ageing of Cu/ZnO LTS catalysts. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous catalysts. C7 (10 pp.), Éd. Société chimique de Belgique, 1975.
- (4) K. Knoblauch, "Adsorptive Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas und seine Verwendung für die Kohlehydratierung". Communication à la XXI<sup>e</sup> Table Ronde C.C.E. "Valorisation chimique et physique du charbon", Bruxelles, novembre 1977.
- (5) H. Storch, N. Columbic et R.B. Anderson, "The Fischer Tropsch and related Synthesis" John Wiley and Sons, 1951, N.-Y., p. 7.
- (6) "Workshop on Alternative Energy Strategies (W.E.E.S.)" Energie. Perspectives mondiales 1985-2000. Mc. Graw Hill, 1977.
- (7) P.F.H. Rudolph, "Coal gazification" *Energiespectrum*, 1977, p. 311.
- (8) C. Coenraets, Étude de l'influence de la pression sur l'oxydation des carbones par la thermogravimétrie isotherme. Travail de fin d'études Ing. Civ. Lab. chimie industrielle, Faculté des Sciences Appliquées U.L.B. Juillet 1977.
- (9) R. Cyprès, M. Ghodsi et J.P. Lempereur, "Étude de l'hydrogénation directe des carbones, par la microthermogravimétrie isotherme à pression atmosphérique". Communication présentée à la XX<sup>e</sup> Table Ronde CCE "Hydrogénation du charbon", Liège, Nov. 1976.
- (10) R. Cyprès, M. Ghodsi et J.P. Lempereur, "Étude par thermogravimétrie sous pression de l'hydrogénation des carbones". Travaux non encore publiés.