

Perspectives de la synthèse Fischer-Tropsch

par A. Deluzarche, R. Kieffer,
J.-P. Hindermann, G. Jenner,
A. Kiennemann, G. Lefebvre *
et A. Chauvel *

(Laboratoire de chimie organique appliquée, ERA au CNRS n° 826 et GRECO-CO, Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg et * Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, B. P. 311, 92506 Rueil-Malmaison)



Franz Fischer
(19 mars 1877-1^{er} décembre 1947)

Les événements pétroliers de 1973 ont mis en évidence la fragilité de notre approvisionnement pétrolier et aussi, dans une certaine mesure, le caractère fini de nos ressources en matières premières face à une explosion démographique qui conduira à 5,5-6 milliards d'êtres humains en l'an 2000 et à une pression intolérable quelques décennies plus tard si rien n'est fait pour endiguer la croissance des naissances.

La situation était cependant prévisible et les avertissements n'avaient pas manqué. En France,

par exemple, T. Gaudin écrivait, en 1971 (1), dans la revue du Ministère du Développement Industriel et Scientifique « *Le caractère vital des approvisionnements... font de la décennie qui s'ouvre une période cruciale de l'économie des matières premières... ce qui est l'objet d'échange peut aisément devenir l'objet de conflit* ».

Quant à l'avenir, B. Ploton (SNEA) (2) s'exprime ainsi « ... *A des échanges plus rapprochées d'ici 1990 et qui nous concernent beaucoup plus directement dans notre mode de vie et notre vie professionnelle le panorama énergétique est sombre. A défaut d'actions rapides, le monde serait confronté à un choix entre deux voies aussi déplaisantes l'une que l'autre : un laisser faire fondé sur un modus vivendi entre pays consommateurs qui repousserait la pénurie pétrolière à 10 ou 15 ans et qui déboucherait nécessairement sur une croissance ralentie et ne résoudrait aucun problème, ou bien une prise de conscience des pays consommateurs qui s'engageraient dans une politique volontaire d'économies d'énergie et de mise en œuvre d'énergies de substitution qui assureraient le relai du pétrole. Dans un premier cas cette attitude laxiste pourrait faire illusion pendant un certain temps mais elle entraînerait rapidement un déséquilibre entre l'offre et la demande et, par là même, un ralentissement de la croissance économique de la planète avec tous les risques sociaux voire même de déstabilisation qu'il comporte. L'autre voie nous conduit à des années d'effort pendant lesquelles les pays industriels doivent investir dans les économies d'énergie ou dans les énergies de substitution au détriment de leur niveau de consommation. Mais ces années d'effort permettraient de retrouver*

l'indépendance énergétique et d'affronter l'avenir sous de bien meilleures auspices ».

Il s'agit donc, dès maintenant, de préparer un futur qui est proche, à la fois dans le domaine énergétique avec une attention toute particulière pour le problème des carburants dont dépendent agriculture et transports, et pour celui des produits de base pour l'industrie chimique organique. Les sources de carbone disponibles sont nombreuses : gaz, pétroles conventionnels et lourds, schistes et sables bitumineux, charbon, biomasse, roches calcaires et CO₂ de l'air. Leurs transformations en CO, CO₂, H₂ poseront chaque fois un problème particulier, mais celui-ci étant résolu, on aboutira à un système simple à larges possibilités réactionnelles (gaz de synthèse) et dont toute revalorisation en aval, valorisera en amont la matière première carbonée de départ.

Les réactions CO, H₂, depuis la découverte historique (1902) de la catalyse (et méthanation) par Sabatier, se sont développées par les synthèses du méthanol et de Fischer-Tropsch. Une tendance actuelle est de grouper sous les noms de ces deux savants l'ensemble des réactions du gaz de synthèse. Nous adopterons ce mode de désignation.

La gamme des produits obtenus est très large : méthane, alcanes (essentiellement non ramifiés), mais aussi isobutane, alcènes (surtout α), aromatiques, méthanol, *n*-alcools, esters, acides, cétones, aldéhydes, polyméthylène, éthylène-glycol, glycérol, ceci couvrant catalyses hétérogène et homogène.

La connaissance des mécanismes réactionnels sur supports solides, dont on peut espérer un meilleur choix des systèmes et conditions catalytiques, a fait, depuis quelques années, de grands progrès (3). Un point essentiel, qui ressort de ces mécanismes, est une croissance de chaîne suivant une répartition de Schulz-Flory ce qui introduit une bonne sélectivité pour les C₁ (CH₄, CH₃OH) mais conduit, dans les autres cas, à une répartition large.

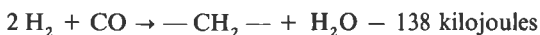
I. Synthèse de Fischer-Tropsch sous l'angle énergétique

Il s'agit de trois aspects :

- récupération des calories,
- transport de calories,
- carburants.

I.1. Récupération des calories

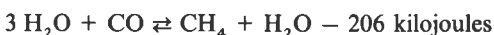
La réaction de Fischer-Tropsch peut être représentée (alcanes) par l'équation simple :



Cet effet thermique se répétant à chaque groupement CH₂, ceci fait comprendre l'importance de la récupération des calories et aussi la difficulté de les évacuer. Aux réalisations allemandes (procédé Arge : 2 052 tubes réacteurs noyés dans de l'eau) ont succédé des procédés en lit fluidisé (Hydrocol, Kellog) utilisés, pour le dernier, dans Sasol I en Afrique du Sud (conjointement à des unités Arge) et constituant la technologie de Sasol II et III.

I.2. Transport de calories

La réaction de méthanation :



est exothermique. Il en a résulté l'idée de pouvoir transporter des calories de réacteurs nucléaires (où la transformation électrique ne se fait qu'avec un rendement d'environ 40 %) vers des zones fortement urbanisées. On combine ainsi l'hydroreformation endothermique du méthane et la réaction de méthanation. L'ensemble constitue le procédé Adam et Ève [*L'actualité chimique*, 1978, 10 (décembre), 18 et 1979, 8 (octobre), 27].

Il est évident que, si cette dernière peut être admise au niveau d'un combustible, elle est de peu d'intérêt pour un produit de base pour l'industrie chimique où la sélectivité est hautement souhaitée.

Il en résulte que les exceptions à la répartition de Schulz-Flory sont extrêmement intéressantes. Les causes en sont variées et leur connaissance, intimement liée aux mécanismes réactionnels, doit constituer un des axes essentiels de pensée dans les études futures sur la réaction de Fischer-Tropsch.

Il y a d'ailleurs lieu de bien distinguer les vraies exceptions à la répartition de Schulz-Flory d'artefacts qui sont de nature variée et pas tellement exceptionnels.

Parmi les exceptions à la répartition statistique on peut imaginer :

1. la formation initiale d'un produit intermédiaire qui suit ensuite une croissance de chaîne qui n'est pas une polymérisation. Ce produit primaire peut être du méthanol et des analogues pourraient être aussi faites entre le procédé Mobil (4) (méthanol Zéolithe ZSM 5 aromatiques) la synthèse d'aromatiques sur Al₂O₃ (plus ou moins dopé) (5), Al₂O₃, SiO₂ dopé (6) et l'isosynthèse (ThO₂, Al₂O₃) (7);
2. la plurimécanisticité sur le même catalyseur (surface homogène ou hétérogène), par exemple : catalyseur « au fer ». En régime de fonctionnement, on a Fe, Fe₃O₄ avec plusieurs mécanismes de croissance de chaîne : formiates, carbone de surface et peut-être l'espèce formyle pour le fer (3). On peut retrouver le même phénomène pour des catalyseurs bimétalliques avec aussi des spillovers d'espèces d'un métal à l'autre;
3. des réactions de terminaison différentes conduisant à des produits différents : alcanes, alcènes, alcools... par des réactifs parfois différents (H₂, H₂O);
4. l'apparition de cristallites métalliques dont la taille est telle qu'elle limitera la croissance de chaîne.

I.3. Carburants

I.3.A. Carburants gazeux

La méthanation est une réaction bien connue. Le catalyseur est, en général, du nickel à haute concentration sur Al₂O₃. Il n'y a pas de difficultés majeures par dépôt de coke mais, en revanche, deux problèmes interviennent :

- Le catalyseur est sensible à l'empoisonnement par les dérivés sulfurés. Des systèmes résistant au soufre pourraient donc présenter un intérêt bien que l'avantage économique ne soit pas établi.
- L'exothermicité de la réaction est élevée (26 % des calories disponibles dans la combustion du méthane). Une possibilité est d'opérer en milieu liquide (8) ce qui contrôle la température. Une autre voie est de récupérer des calories de haut niveau en effectuant la réaction à 800 °C [synthèse adiabatique à haute température de White (9)], mais un catalyseur résistant au frittage reste à découvrir.

I.3.B. Carburants liquides

I.3.B. a. Procédé Fischer-Tropsch (orientation alcanes, isoalcanes, oléfines)

C'est la voie historiquement développée en Allemagne. Cependant toutes les usines installées dans le monde, y compris l'usine française d'Harnès Kuhlman, ont fermé sauf les installations de la société Sasol (Afrique du Sud), créées et développées pour des raisons politiques. Sasol I (1955), Sasol II (1980), Sasol III (1982) se sont succédées. La technologie des deux dernières (lit fluidisé) est la même et différente de celle de Sasol I (lits fixe et fluidisé). Le procédé serait économiquement valable mais les conditions de

l'Afrique du Sud sont particulières (gisement de charbon à ciel ouvert, par exemple).

Les installations allemandes fonctionnaient avec des catalyseurs au cobalt et donnaient une répartition large d'hydrocarbures (essentiellement des *n*-alcane) avec des teneurs faibles en alcènes. Il y avait très peu de dérivés oxygénés et l'indice d'octane relativement bas nécessitait des coupes avec des effluents de pyrogénéation ou d'hydrogénation de la houille.

Les catalyseurs plus modernes au fer donnent en lit fixe (procédé Arge) plus d'oléfines avec un résultat meilleur en octane. On a encore une répartition large d'hydrocarbures mais avec de plus des dérivés oxygénés.

Les différences de résultats entre le cobalt et le fer sont explicables du point de vue mécanistique. Le cobalt est un métal dissociant l'oxyde de carbone et la formation des hydrocarbures peut être attribuée, au moins pour une bonne part, à des réactions de polymérisation. Le « fer », en revanche, comme nous l'avons évoqué plus haut, est constitué en régime de fonctionnement par Fe, Fe₃O₄. Il en résultera une plurimécanisticité avec, à partir de carbone de surface : alcanes, alcènes et, en provenance d'intermédiaires oxygénés : alcools, alcènes, alcanes.

Si la formation de carburants pour moteur à explosion (essence) doit être privilégiée, plusieurs possibilités s'offrent :

• Variations dans la technologie du procédé

On favorisera les hydrocarbures à bas poids moléculaires (essence) en travaillant en lit fluidisé plutôt qu'en lit fixe. C'est la voie suivie par la Sasol, Sasol II et III utilisant uniquement la technique en lit fluidisé pour augmenter la production d'essence.

Dans la figure 1, nous donnons le schéma de fabrication pour Sasol II et III.

Le tableau 1 (10) permet de comparer les conditions opératoires et les performances des procédés Arge en lit fixe et Synthol en lit entraîné. On constate que le procédé en lit entraîné fournit une essence (fraction C₅-C₁₁) de meilleure qualité, mais avec un rendement plus faible que le procédé en lit fixe, lequel est mieux adapté à l'obtention de combustible pour moteurs Diesel.

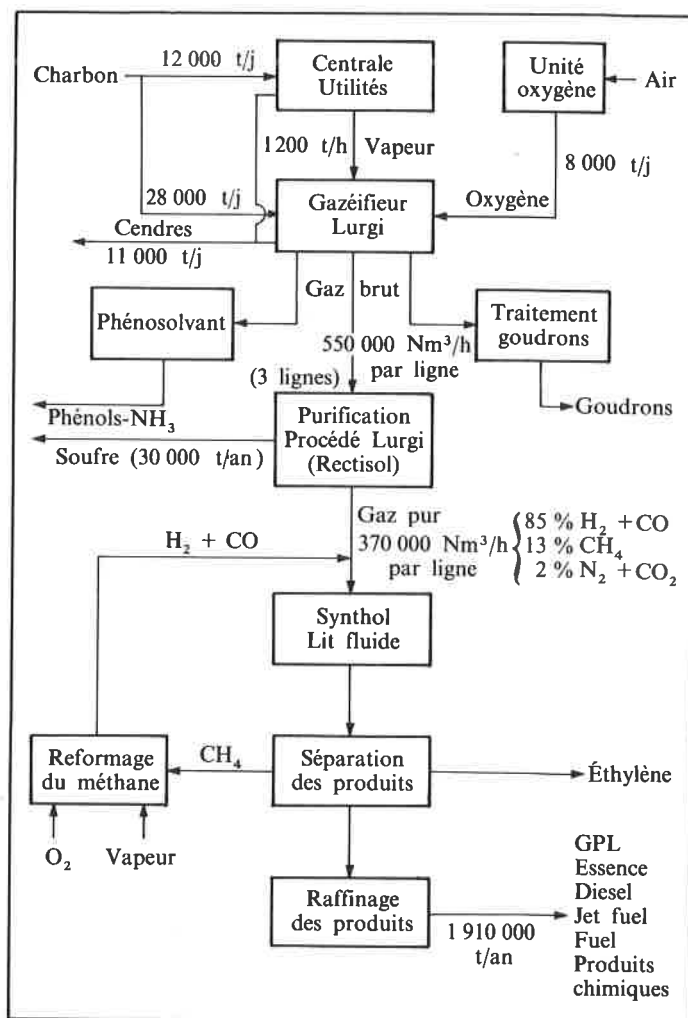


Figure 1. Synthèse Fischer-Tropsch : Sasol II et III.

Tableau 1. Performances des procédés utilisant la synthèse Fischer-Tropsch.

Procédé Arge	Procédé Synthol
Technique : lit fixe	Technique : lit entraîné
Rapport H ₂ /CO : 1,7	Rapport H ₂ /CO : 3
Pression 10 ⁵ Pa : 26	Pression 10 ⁵ Pa : 22
Température (°C) : 220 à 240	Température (°C) : 320 à 340
Catalyseur : alcalinisé, précipité 100 Fe, 5 Cu, 5 K ₂ O, 25 SiO ₂	Catalyseur : fritté, Fe ₃ O ₄ + oxydes Al, Ti, Cr, Mg, K fondus dans l'arc électrique, réduits par H ₂ à 400-500 °C sous 10 bars
réduit par H ₂ jusqu'à 25 % de Fe libre	
Rendements (C ₃ ⁺ /Nm ³ CO + H ₂) 185	Rendements (C ₃ ⁺ /Nm ³ CO + H ₂) 119

Distribution des produits

Produits	% Poids dans total	% Poids oléfines	Produits	% Poids dans total	% Poids oléfines
C ₁	7,8	—	C ₁	13,1	—
C ₂	3,2	23	C ₂	10,2	43
C ₃	6,1	64	C ₃	16,2	79
C ₄	4,9	51	C ₄	13,2	76
C ₅ -C ₁₁	24,8	50	C ₅ -C ₁₁	33,4	70
C ₁₂ -C ₂₀	14,7	40	C ₁₂ -C ₂₀	5,1	60
C ₂₀	36,2	~ 15	C ₂₀	—	—
Alcools-cétones	2,3	—	Alcools-cétones	7,8	—
Acides gras	—	—	Acides gras	1,0	—

Nombre d'octane clair de l'essence	55	Nombre d'octane clair de l'essence	88
Indice de cétane du carburant diesel	65	Indice de cétane du carburant diesel	50

Un temps de contact plus court peut intervenir dans le procédé en lit entraîné, mais ceci n'explique pas la proportion élevée de dérivés iso (40 %) obtenus avec cette technique par rapport à ce que donne le lit fixe (5 %). L'acidité du catalyseur n'est pas en cause. Dans le procédé Hydrocol, on obtenait 25 % de composés iso avec de la magnétite alcalinisée. Il est certain qu'il y a là un domaine où des recherches sont souhaitées.

● Réaction en milieu liquide

Le procédé a été développé initialement par Köbel (11). Le catalyseur (fer) finement divisé est en suspension dans un bain d'huile ou même d'eau (synthèse de Köbel-Engelhardt).

Selon Köbel, on obtient plus de 80 % d'hydrocarbures à point d'ébullition inférieur à 200 °C (80 % d'oléfines) en travaillant à températures élevées (276-278 °C). Les résultats indiqués par Köbel traduisent cependant un écart à la répartition de Schulz-Flory avec des sélectivités plus élevées en C_5-C_{11} .

A notre connaissance, il n'y a pas encore eu, à l'heure actuelle, d'études sur la désactivation et l'élimination des chaînes en croissance par le solvant et éventuellement l'eau formée, bien qu'en principe cette dernière soit éliminée avec les produits de réaction.

Köbel indique que son catalyseur peut fonctionner avec un gaz riche en CO sans qu'il y ait de trouble par des dépôts de carbone. On doit noter cependant que le catalyseur doit être réactivé par oxydation.

L'utilisation d'une phase liquide, si elle présente des avantages, impose aussi des contraintes. Les viscosité et tension superficielles doivent être faibles pour contrôler la taille des bulles de gaz et les transferts de masse. Ceci peut conduire à préférer des métaux non supportés à des taux ne dépassant pas 10 %.

● Utilisation de catalyseurs appropriés

Nous avons déjà évoqué les différences entre le fer et le cobalt ainsi que l'empoisonnement dû aux produits sulfurés. Signalons qu'une augmentation des produits légers a été obtenue en utilisant le nitruure de fer (20), le fer additionné de promoteurs, K, Au, Co, Ti, V, Mn, Mo, Co, Cu, Zn, $CuAl_2O_3$.

Il est intéressant de remarquer que bon nombre de ces systèmes : nitruure de fer, fer dilué (Au, Cu, Zn), système empoisonné donnent aussi une orientation alcools (et aussi alcènes).

En diluant du cobalt (12) (métal donnant en principe des hydrocarbures) par du cuivre, on peut, au moins pour une part, assurer la synthèse d'alcools C_1-C_5 .

I.3.B. b. Orientation aromatique

La synthèse d'aromatiques et de dérivés iso, en se limitant à l'essence, est d'un grand intérêt car on améliore beaucoup l'indice d'octane.

● Procédé Mobil (partant du méthanol) (4)

Le passage du méthanol sur une zéolithe particulière (ZSM-5) donne un carburant riche en aromatiques et isoalcanes. Un arrêt à C10 environ est observé dans la croissance de chaîne et la désactivation par le coke est lente. L'indice d'octane recherché est supérieur de deux points à celui d'une essence obtenue par synthèse Fischer-Tropsch.

● Procédé partant de CO, H_2

Un catalyseur multifonctionnel est requis, cependant des difficultés expérimentales apparaissent en raison de l'incompatibilité des différentes fonctions du catalyseur. Deux voies sont possibles : mélange d'un catalyseur Fischer-Tropsch ($Fe/Al_2O_3, ThO_2$, carbure de fer) avec la ZSM-5 et mélange d'un catalyseur de synthèse du méthanol avec la ZSM-5.

La deuxième possibilité s'intègre bien avec le procédé Mobil classique. Dans le cas de la première, le méthanol et des oléfines C_1-C_4 , ainsi que les alcanes correspondants formés dans une première étape, sont transformés en aromatiques, de telles réactions étant possibles avec la ZSM-5.

Dans le but de tourner les brevets Mobil, on a pu remplacer la zéolithe par Al_2O_3, SiO_2 (6). Une telle opération renouvelle la synthèse des aromatiques sur Al_2O_3 déjà décrite dans trois brevets de la Standard Oil of Indiana (5).

I. 3. B. c. Orientation alcools

● Méthanol

Il représente une grande importance actuelle (13 millions de t 1981) et une potentialité future en tant que matière première et carburant avec pour ce dernier cas des avantages et des inconvénients.

On a comparé l'intérêt économique qu'offrirait le transport du gaz naturel sous forme de méthanol au moyen de tankers par rapport à son acheminement par méthanière (15). Il faut distinguer les applications auxquelles le méthanol est destiné. En ce qui concerne ses usages comme combustible, quelle que soit la distance considérée le transport de méthanol ne peut concurrencer celui du gaz naturel. En ce qui concerne l'usage carburant, la voie méthanol assure une meilleure valorisation du produit de départ que le gaz naturel combustible. En outre, par suite de l'autoconsommation des méthanières, l'influence de la distance sur le coût de la thermie délivrée est moins sensible pour le transport du méthanol que pour celui du gaz naturel. Enfin, le débouché méthanol chimique est le plus intéressant à condition que l'état du marché autorise l'implantation de capacités de production importantes.

L'usage du méthanol pur dans les moteurs imposera cependant une modification de ceux-ci en raison de sa chaleur latente de vaporisation élevée et de sa possibilité de former des tampons de vapeur (14). Une solution envisageable est de l'utiliser pour produire un mélange CO, H_2 pouvant alimenter le moteur (14). Après les catalyseurs oxyde de zinc, oxyde de chrome développés par la B.A.S.F., ce sont, maintenant, les catalyseurs oxyde de cuivre, oxyde de zinc supporté ou non sur alumine qui sont commerciaux, alors qu'apparaissent de nouvelles directions de recherches avec le palladium/ SiO_2 , Rh/Fe/ SiO_2 ou Rh/Terres rares (16).

● Alcools supérieurs (C_2-C_3)

Ils sont utilisables comme matières premières de synthèses, comme carburant automobile, comme substituant du butane, comme combustibles pour turbines à gaz pour la production d'électricité de pointe et pourraient intervenir dans le transport du charbon en suspension par pipe-line. En tant que carburant, ils présentent sur le méthanol l'avantage de ne pas donner de démixtion en présence d'eau. On peut les utiliser comme compatibilisant du méthanol ajouté aux essences, mais aussi, seuls, pour améliorer l'indice d'octane sans addition de plomb (14, 15). Des recherches fondamentales et appliquées sont actuellement poursuivies dans ce domaine.

La synthèse des alcools est envisageable de plusieurs manières :

1. Synthèse directe à partir de CO, H_2

Les travaux dans ce domaine sont nombreux. Les résultats les plus intéressants correspondent au brevet IFP (17) où le catalyseur $Co_1, Cu_1, Cr_{0,8}, K_{0,09}$ montre à la fois activité et sélectivité pour les alcools C_1-C_5 en évitant l'usage des métaux précieux (Rh, Pd). Un pilote utilisant ce type de catalyseur est en fonctionnement à Solaize (France).

Il faut de plus noter que, dans la synthèse des alcools, la conversion doit être élevée ou la méthanation absente, de manière à ne pas diluer le gaz de synthèse à chaque passe si le recyclage s'impose.

2. Homologation du méthanol en éthanol

● Catalyse homogène : le meilleur catalyseur actuel semble être un cobalt-ruthénium [$CO_2(CO)_8, RuCl_3$] (18) qui donne une conversion de 53,5 % du méthanol et une sélectivité de 79,5 % en éthanol à côté surtout d'acétate d'éthyle. On peut accroître la sélectivité en augmentant la pression.

● Catalyse hétérogène : c'est par exemple le cas d'un catalyseur Rh, Mo, Cr, SiO_2 (19) qui donne éthanol, propanol, acétate d'éthyle.

A l'heure actuelle, on ne dispose, ni en catalyse homogène, ni en

catalyse hétérogène, d'un catalyseur rigoureusement sélectif en éthanol. Si on vise uniquement un carburant au lieu d'une matière première ceci n'est pas un inconvénient.

3. Obtention d'acide acétique (par exemple : procédé Monsanto) puis réduction

● Catalyse homogène : sous $300 \cdot 10^5$ Pa avec RuCl_3 on obtient des sélectivités élevées (jusqu'à 95 %) en acétate d'éthyle (20).

II. Synthèse de Fischer-Tropsch sous l'aspect produits de base pour l'industrie chimique organique

Nous avons vu précédemment les cas des aromatiques et alcools. Deux autres possibilités sont importantes : alcènes (éthylène, propène) et éthylène glycol.

II.1. Alcènes (éthylène, propène, en particulier)

Les travaux sont nombreux, on peut envisager :

1. vapocraquage des effluents de synthèse de Fischer-Tropsch en lit fixe;

2. déshydratation des alcools obtenus par réactions CO , H_2 ;

3. synthèse directe à partir de CO , H_2 . Un problème important se pose, nous semble-t-il, à ce niveau, et il n'a pas assez retenu l'attention des chercheurs : si on cherche à produire de l'éthylène, la conversion devra être très élevée sinon le problème de la séparation C_2H_4 formé, CO restant se posera et la séparation cryogénique qui en résultera au niveau de l'installation industrielle constituera une part importante des investissements. Le passage par l'éthanol peut donc sembler préférable.

Des résultats très intéressants ont cependant été obtenus par Blanchard, Petit, Vanhove, Morteux et Makambo (22) dans la synthèse d'oléfines C_2 - C_6 c'est-à-dire un domaine où, pour une part, des problèmes de séparation avec CO ne se posaient pas. Le catalyseur au cobalt-manganèse est préparé dans des conditions qui rappellent la méthode de Ziegler-Natta d'obtention d'initiateurs de polymérisation. On travaille en milieu liquide ce qui peut contribuer à réduire la croissance de chaîne et le solvant (*o*-terphényl ou alkylterphényl) est bien adapté à un travail à températures élevées.

4. Passage méthanol-éthylène : la réaction a été développée sur zéolithes (23) et reprise par Guisnet sur divers catalyseurs acides (24).

II.2. Éthylène glycol

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par Union Carbide (25) en catalyse homogène (Rh) en présence de bases organiques et inorganiques. La nature de la base influence beaucoup la sélectivité comme le montrent les résultats suivants (26) (t° : 230°C).

10^5 Pa	Base ajoutée	Sélectivité en éthylène glycol
1 660	Hydroxy-2 pyridine	67,2 %
1 665	Hydroxy-4 pyridine	82,4 %
1 675	Hydroxy-3 pyridine	91,2 %

Dans le procédé Union Carbide, la pression est élevée (beaucoup de résultats sont donnés à $547 \cdot 10^5$ Pa). Aucune conversion n'a été obtenue en dessous de 1 000-1 100 atm (26).

La présence de l'anion $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}^-$ a été reconnue et, quand il est présent, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ est prédominant. Le méthanol, en revanche, est le plus abondant en présence de $\text{Rh}(\text{CO})_4^-$.

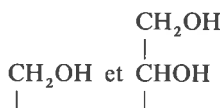
Lors de l'addition de cations électropositifs (Cs^+ , K^+), la

● Catalyse hétérogène : contrairement aux résultats antérieurs (pressions élevées), on a pu obtenir la réduction de l'acide acétique à la pression ordinaire sur fer alcalinisé ou cuivre (21).

Dans la synthèse des alcools, compte tenu des pressions utilisées et de la sélectivité obtenue, le procédé le plus intéressant actuellement est la synthèse directe. Des progrès sont cependant à espérer de l'homologation.

sélectivité en éthylène glycol est maximale pour la composition 6 Rh-1 Cs. Dans le cas du méthanol, il faut 6 Rh pour 2 Cs^+ .

En augmentant la pression ($\approx 3 750 \cdot 10^5$ Pa), le rendement en glycérol peut devenir important (23,1 %) (26). La formation de ce triol plaide pour un mécanisme de croissance qui ne résulterait pas d'interaction entre des espèces formées sur deux sites, ceci conduisant à des espèces :



La stabilisation de ces entités autrement que par la pression, dont l'effet est d'ailleurs mal expliqué, pourrait permettre d'abaisser cette dernière.

Dombeck (27) a pu remplacer le rhodium par le ruthénium en se situant à $800 \cdot 10^5$ Pa. En travaillant à $1 600 \cdot 10^5$ Pa les résultats sont négatifs (28) contrairement au rhodium (26).

II.3. Autres possibilités de CO , H_2

● Esters : catalyseurs à activité réduite As ou Cu (29). Réactions pratiquement pas étudiées.

● Polyméthylène : synthèse par Pichler (30) au ruthénium. En raison du prix élevé de ce métal, la société Du Pont de Nemours (31) a développé des catalyseurs $\text{P}_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{39}$ donnant des polymères (t_f : 127 - 132°C). Les pressions élevées (700 à 1 000 atm) devraient être réduites. Il est intéressant de noter qu'il a été rapporté l'obtention d'éthylène avec MoO_3 , Al_2O_3 (32).

● Isosynthèse : réalisée par Pichler et Ziesecke (7) (t° : 400 - 450°C , $P = 300$ à $600 \cdot 10^5$ Pa, catalyseur ThO_2 , Al_2O_3 20 %). On obtient des aromatiques et de l'isobutane. Un générateur de méthanol combiné à un support acide donne aussi de l'isobutane dans les conditions de l'iso-synthèse (33).

* *

Les réactions que nous avons vues jusqu'ici couvrent uniquement les réactions CO , H_2 avec comme comparaison des réactions du méthanol sur zéolithe. Le champ des possibilités va s'élargir cependant d'une manière considérable si on fait appel à une troisième molécule en plus de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et si on tient compte aussi de l'intervention de CO_2 . Sneed (34) dans cette revue a présenté un large aperçu des possibilités ainsi offertes.

La chimie du gaz de synthèse offre, ainsi, de larges possibilités et nous présente des scénarios de rechange dans le domaine des carburants et des grands produits de base pour l'industrie chimique organique, ceci pour un futur qui peut être proche...

Ainsi s'expliquent les études, souvent coordonnées, lancées un peu partout dans le monde. Nous en citerons trois exemples :

● Japon : la « Research Association for C_1 Chemistry » groupe 15 grandes sociétés chimiques japonaises avec comme objectifs :

éthylène-glycol, éthanol, acide acétique, oléfines (C₂H₄, C₃H₆). Budget total 1980-1987 15 milliards de Yen (35).

• U.S.A. : en catalyse hétérogène, le Département de l'Énergie a reçu 50 projets de recherches sur la chimie du CO (36).

• France : en dehors de la recherche industrielle, le CNRS a permis le regroupement en un GRECO CO des laboratoires français universitaires et CNRS travaillant la chimie des C₁.

III. Aspects économiques de quelques synthèses Fischer-Tropsch

Nous reprendrons, ici, quelques-unes des synthèses évoquées dans les chapitres précédents dans le but d'en situer l'intérêt économique par rapport aux procédés actuels.

Le gaz de synthèse, dont la composition et plus exactement le rapport volumique H₂/CO varie avec les productions envisagées (tableau 2), peut être obtenu au départ de sources hydrocarbonées diverses : gaz naturel, naphta, résidus pétroliers, charbon, bois.

Tableau 2. Rapports H₂/CO relatifs à diverses synthèses type Fischer-Tropsch.

Synthèses	Rapports H ₂ /CO
Méthanol.....	2 à 2,2 *
Méthanol + alcools lourds.....	
Alcools Oxo :	
2 étapes.....	1 à 1,2
1 étape.....	2
Méthanation.....	3
Éthylène, Ruhrchemie.....	0,83
Éthylène, Shell-Lummus.....	1,0
Éthanol, Shell.....	2
Éthanol, Union Carbide.....	2
Éthylèneglycol, Chevron.....	1/1
Éthylèneglycol, Union Carbide.....	1/1
L.P.G.....	1/1

* Dans le cas de la synthèse du méthanol, le gaz de synthèse renferme 5 % de CO₂ dont le but est de consommer l'hydrogène en excès dans le gaz de synthèse par la réaction $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$.

La figure 2 fournit, pour une capacité de production de 2.10⁶ Nm³/j de gaz de synthèse de rapports H₂/CO compris entre 1/1 et 3/1, le prix de vente minimal rentable en F/Nm³ du gaz en fonction de la charge d'origine. On constate que la source hydrocarbonée de base a une grande importance sur le prix du gaz obtenu et que, si pour les rapports élevés H₂/CO le gaz naturel et le naphta constituent la charge idéale, en revanche le charbon et les résidus pétroliers lourds sont plus intéressants pour les synthèses nécessitant un rapport H₂/CO = 1/1. Dans les conditions actuelles, la pyrolyse flash du bois conduit à un gaz de synthèse non compétitif.

Sur la base de données économiques encore éparpillées et souvent incomplètes, on a tenté de calculer, pour certains procédés du type Fischer-Tropsch, le montant des investissements et le prix de vente minimal rentable du produit obtenu. Pour faciliter les comparaisons, les investissements globaux ont été ramenés à la tonne de produit obtenu en supposant un amortissement linéaire des installations, sur 10 ans pour les produits chimiques et sur 15 ans pour les carburants, avec des taux de rentabilité interne respectivement de 15 et de 12 %.

Les synthèses considérées sont :

• Synthèse de l'éthylène par le procédé Ruhrchemie qui est une modification du procédé Fischer-Tropsch orienté vers la production d'oléfines légères et par le procédé Shell-Lummus qui consiste à fabriquer l'éthanol par homologation du méthanol (procédé Shell) puis à déshydrater l'éthanol en lit fluidisé (procédé Lummus).

Il est certain que le temps presse et que la diminution actuelle des prix pétroliers ne saurait (peut-être) faire illusion. Checkh Yamani ne vient-il pas de déclarer (22-03-82) « *Maintenant je vous mets en garde contre le risque d'une pénurie et de hausses de prix plus importantes que celles des années passées* » et il semble avoir les moyens de sa politique.

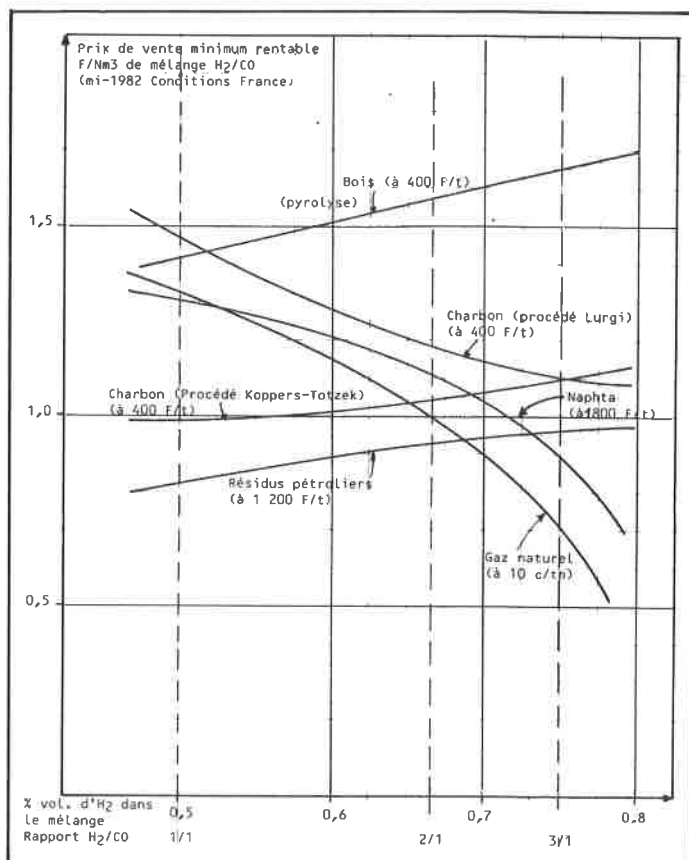


Figure 2. Coûts comparés des mélanges H₂/CO selon leur origine (capacité de production : 2.10⁶ Nm³/jour).

- Synthèse de l'éthanol en une seule étape à partir de CO + H₂ en présence de catalyseur au rhodium sur silica-gel à 300 °C sous 10⁵ Pa (procédé Union Carbide) ou par homologation du méthanol (procédé Shell).
- Synthèse de l'éthylèneglycol à partir de gaz de synthèse sur catalyseur au rhodium (procédé Union Carbide) ou en présence de HF (procédé Chevron).
- Synthèse du méthanol par le procédé ICI utilisant un catalyseur à base d'oxydes de cuivre et de zinc :
- Procédé alcools lourds IFP sur catalyseur à base d'oxydes de cuivre et de cobalt et synthèse de L.P.G. (éthane-propane) à partir de gaz de synthèse sur catalyseur Fischer-Tropsch.

On a donné, en outre, les investissements et les prix de vente minimaux pour les essences issues soit du procédé Mobil ex-méthanol sur zéolithe du type ZSM 5, soit de la synthèse Fischer-Tropsch. On trouvera, sur la figure 3, sur chacune des échelles de coût d'investissement et de prix de vente un niveau qui correspond à la situation actuelle par les procédés pétrochimiques classiques (ligne en traits-points). Il ressort de ce tableau que certains des procédés examinés, type Fischer-Tropsch, sont voisins de la compétitivité avec les techniques industrielles actuelles. Le procédé d'obtention de l'éthanol par homologation du méthanol apparaît même plus intéressant que l'hydratation de l'éthylène, pour autant que les performances indiquées soient directement transposables au niveau industriel.

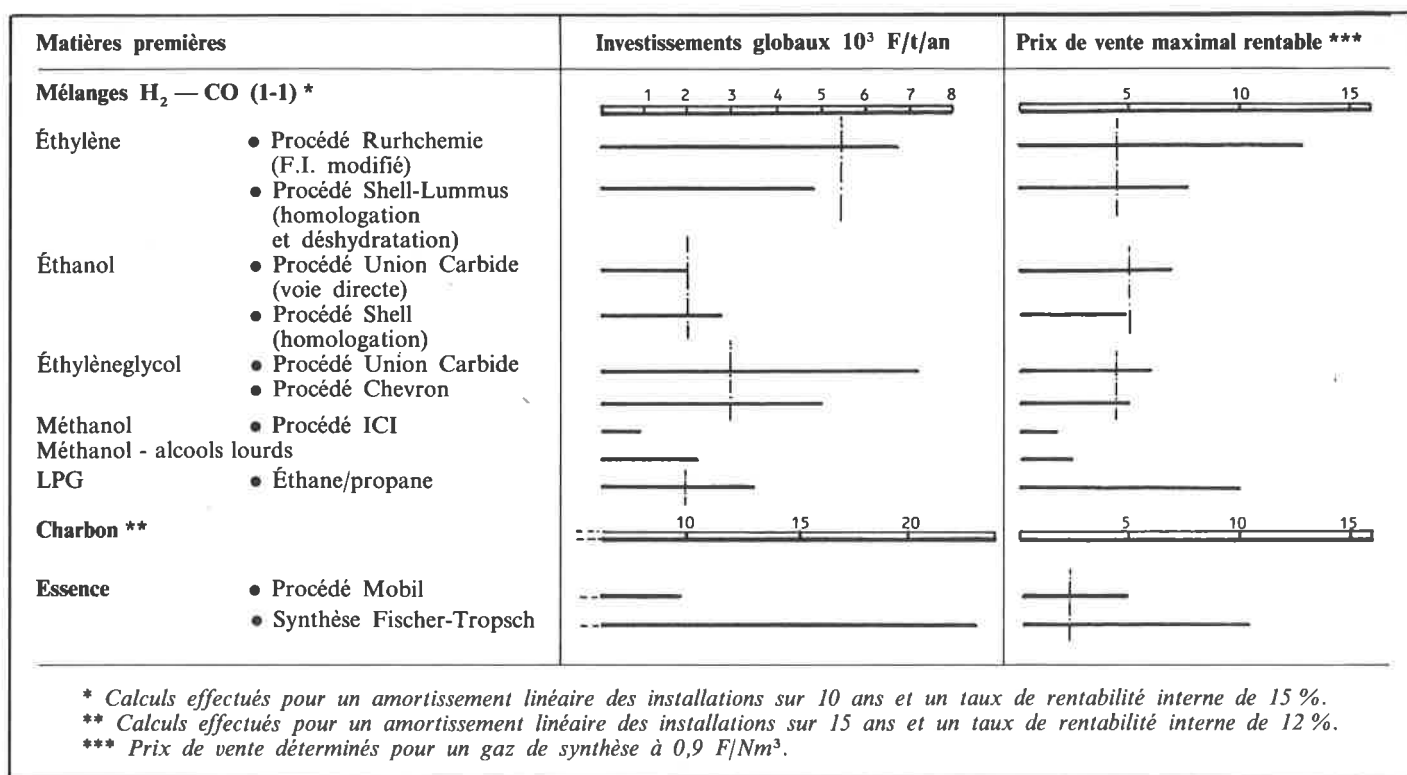


Figure 3.

Bibliographie

- (1) T. Gaudin, D.I.S., sept.-oct. 1971.
- (2) B. Ploton, *L'hydrocarbure*, 1977, **154**, 5.
- (3) A. Deluzarche, J. P. Hindermann et R. Kieffer, *J. Chem. Research*, 1981, (S) 72, (M) 934.
- (4) S. L. Meisel, J. P. Cullough, C. H. Lechthaler et P. B. Weisz, *Chemtech.*, 1976, **6**, 86; W. W. Keeding et S. A. Butter (Mobil), brevet U.S. 3911041 (1975).
- (5) H. S. Seeling (Standard Oil of Indiana), brevet US 2768961 (1956).
- (6) Shell, brevet allemand 2947980 (1980).
- (7) H. Pichler et K. H. Ziesecke, *Brennstoff Chemie*, 1949, **30**, 13; E. M. Cohn, *Catalysis*, Reinhold, New York, 1960, **4**, 443.
- (8) Quang, Sugier, Commereuc et Chauvin, demande de brevet français, n° 8114811.
- (9) G. A. White, T. R. Roszkowski et D. W. Stanbridge (R. M. Parsons Company), *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1974, **19** (3), 1.
- (10) M. E. Dry et J. C. Hoogendoorn, Catalysis and surface Science Conference, First, Berkeley, 16-18 juillet 1980.
- (11) H. Kölbl et M. Ralek, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1980, **21** (2), 225; H. Kölbl, P. Ackermann et F. Engelhardt, Proc. 4th. World Petroleum Congress, Rome, 1955, sect. IV 16, paper 9.
- (12) A. Deluzarche, A. Kiennemann, R. Kieffer, E. Ramarosan et A. Thoumas, travaux non publiés.
- (13) G. Lefebvre et P. Leprince, *Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole*, 1975, **230**, 28; M. Schwoob, *Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole*, 1975, **230**, 17; M. Schwoob, *Pétrole et Techniques*, 1978, **253**, 29; R. C. Robson, *Informations Chimie*, 1977, **166**, 181.
- (14) P. Eyzat, *Pétrole et Techniques*, 1978, **253**, 21; P. Eyzat, *Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole*, 1975, **230**, 31.
- (15) D. L. Banquy, *Pétrole et Techniques*, 1978, **253**, 13; J. Reboul et A. des Royeries, *Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole*, 1975, **230**, 22.
- (16) K. Klier, *Catalysis of Organic Reactions*, W. R. Moser, éditeur M. Dekker, New York, 1981, 195.
- (17) A. Sugier et E. Freund (Institut Français du Pétrole), brevet US 4122110 (1978), brevet français 2369234 (1978), brevet allemand 2748097 (1978).
- (18) Catalytica Associates Inc. Review of PERC, Program n. FE 7983, U.S. Dept. of Energy, Contrat, 1978, EF-77-C-1, 2536.
- (19) Shell, brevet européen, 33212 (1981).
- (20) N. Novotny et I. L. Mader, *Catalysis of Organic Reactions*, W. R. Moser, éditeur M. Dekker, New York, 1981, 269.
- (21) J. P. Hindermann, R. Kieffer, J. C. Bernier et A. Deluzarche, *J. Chem. Research*, 1980 (S), 173, (M) 4643; A. Deluzarche, A. Kiennemann, J. Cressely et D. Farkhani, résultats non publiés.
- (22) D. Vanhove, P. Makambo et M. Blanchard, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1979, p. 606; M. Blanchard, D. Vanhove, A. Mortreux et F. Petit, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, p. 908; D. Vanhove, P. Makambo et M. Blanchard, *J. Chem. Research*, 1980, (S) 333.
- (23) C. D. Chang et A. J. Silvestri, *J. Catal.*, 1977, **47**, 249.
- (24) Bum Jong Anh, J. Armando, G. Perot et M. Guisnet, *C.R. Acad. Sci., Série C*, 1979, **288**, 245.
- (25) Union Carbide. Nombreux brevets, par exemple brevets allemands 2426411, 2426495 (1975), 2541314, 2531070, 2531103, 2531149, 2531131 (1976), 2643971, 2643897 (1977), 2743630 (1978); brevet US 3944588 (1976)...
- (26) A. Deluzarche, R. Fonseca, G. Jenner et A. Kiennemann, *Erdöl und Kohle*, 1979, **32**, 313.
- (27) B. D. Dombek, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 136, 6855, **103**, 6508.
- (28) G. Jenner, P. Andrianary, A. Kiennemann et A. Deluzarche, résultats non publiés.
- (29) H. H. Storch, Fischer-Tropsch and related syntheses, Wiley, New York, 1951. Ruhrchemie, brevet US 2816418 (1957).
- (30) H. Pichler et B. Firnhaber, *Brennstoff Chemie*, 1963, **44**, 33.
- (31) W. Balthis (Du Pont), brevet US, 2813418 (1957), 2817577 (1957).
- (32) BASF, brevet allemand 896338 (1953).
- (33) A. Deluzarche, A. Kiennemann, R. Kieffer et J. Varela, résultats non publiés.
- (34) R. A. Sneed, *L'actualité chimique*, 1979, **1**, 31; R. A. Sneed, *L'actualité chimique*, 1979, **2**, 22.
- (35) Documentation 1981, Research Association for C₁ Chemistry, Akiyama Bldg. 2-3-22 Toranomon, Minato-ku, Tokyo, 105 Japon.
- (36) Summary of DOE-BES, 6-7 mai 1981. National Bureau of Standards, Gaithersbury (U.S. Department of Energy).