

P. Courty ¹
 J.-P. Arlie ¹
 A. Convers ¹
 P. Mititenko ¹
 A. Sugier ¹

Le procédé I.F.P. de production d'alcools C₁-C₆ à partir du gaz de synthèse

Les procédés de valorisation du gaz de synthèse, qu'il soit obtenu à partir de charbon, de résidu pétrolier, de bois, de biomasse, de gaz naturel ou associé, constituent un des objectifs de recherche essentiels de l'Institut Français du Pétrole.

La production d'alcools est intéressante dans ce cadre pour diverses raisons : thermodynamique favorable, faible production de sous-produits, conditions économiques intéressantes.

Outre l'objectif initial de production d'alcools à usage chimique, une autre possibilité, beaucoup plus intéressante en termes de volumes, est apparue récemment : la mise au point d'un procédé compétitif de production d'un mélange d'alcools en C₁-C₆ utilisable comme constituant des carburants.

Le méthanol, qui est obtenu aisément à partir du gaz de synthèse, ne peut être employé seul en mélange dans les essences en raison de la facilité avec laquelle il est susceptible de provoquer la séparation d'une phase riche en eau ainsi que de sa tendance à provoquer le « vapor-lock » (vaporisation dans le carburateur).

On peut éviter ces deux inconvénients en incorporant un co-solvant dans le mélange essence-méthanol. Le procédé I.F.P. fournit le mélange d'alcools susceptible de jouer ce rôle de co-solvant. Les études ont montré (1) qu'un mélange de 15-20 % en poids d'alcools C₂ et de 80-85 % de méthanol est suffisant pour prévenir les séparations de phase dans les conditions climatiques françaises.

Les principaux procédés de production des alcools C₁-C₆ (tableau 1)

La voie la plus ancienne, encore valable, consiste à opérer sous pression élevée (2, 3) en présence de catalyseurs chrome-zinc-potassium. La conversion par passe est élevée, mais on obtient un mélange contenant seulement 10-20 % de C₂ dans le méthanol. En outre, les pressions de 20-28 MPa nécessaires impliquent des investissements et des coûts de production relativement élevés.

Une autre voie toujours étudiée est celle des catalyseurs alcalins à base de cuivre analogues à ceux utilisés pour la synthèse du méthanol. Des températures élevées (jusqu'à 380 °C) et des pressions fortes (jusqu'à 15 MPa) sont nécessaires pour que la teneur en alcools supérieurs atteigne 20 à 30 % dans le produit obtenu. La tendance à la recristallisation du cuivre aux températures élevées réduit l'activité et la durée de vie du catalyseur et favorise la formation d'hydrocarbures.

Le procédé développé par l'I.F.P. (4) consiste à employer un catalyseur à haute activité, opérant dans les conditions d'une synthèse du méthanol à basse pression et susceptible de permettre l'ajustement de la teneur en alcools supérieurs dans le produit obtenu.

Tableau 1. Systèmes catalytiques et conditions opératoires possibles pour la production d'alcools C₁-C₆ à partir de gaz de synthèse.

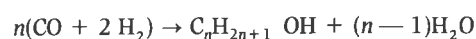
Catalyseur (formule de base)	Température °C	Pression MPa	Vitesse volumique	Teneur en C ₂ , % en poids
Cr Zn K	370-430	20-28	5 000-10 000	10-20
Cu Zn K (+ Al, Cr...)	350-400	10-15	3 000-8 000	20-30
Cu Co	270-320	6-10	3 000-6 000	25-50

Le procédé I.F.P.

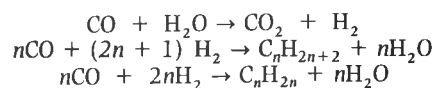
La chimie en jeu

Le procédé produit *sélectivement* des alcools *linéaires* de C₁ à C₆-C₈. Il se fonde sur les réactions suivantes :

● Réaction principale :



● Réactions secondaires :



La plupart de ces réactions sont fortement exothermiques : le tableau 2 montre que pour 1 atome-gramme de carbone transformé en alcool C₂-C₆, la chaleur de réaction est environ moitié celle de la réaction de méthanation et largement supérieure à celle de la formation du méthanol.

L'élimination (et la récupération) de cette chaleur sera donc une des caractéristiques importantes du procédé. La cinétique de la réaction globale correspond à une croissance de chaîne obéissant à une distribution Schulz-Flory.

Le catalyseur

Le catalyseur I.F.P. est un mélange homogène d'oxydes contenant cuivre et cobalt comme éléments principaux. Ils sont associés avec (au moins) un autre métal pris parmi les suivants : Al, Ce, Cr, Fe,

¹ Institut Français du Pétrole, B.P. 311, 92506 Rueil Malmaison Cedex.

Tableau 2. Chaleur de réaction.

	$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ΔH_{298}° (pour $1/n \text{ mol. C}_n\text{OH}$)
C_1OH	— 90,47	— 90,47
C_2OH	— 254,98	— 127,50
$n\text{C}_3\text{OH}$	— 408,09	— 136,03
$n\text{C}_4\text{OH}$	— 572,37	— 143,09
(CH_4)	(— 205,95)	(— 205,95)

La, Mn, Pr, Nd, Y, Zn et au moins un composé alcalin ou alcalino-terreux.

La teneur en alcools lourds du mélange d'alcools obtenus dépend de la nature des métaux M et des rapports Co/Cu et Co/ Σ M, ainsi que de la nature et de la concentration de l'alcalin. La phase alcoolique peut ainsi comprendre, suivant les cas, de 20 à environ 50 % d'alcools C_2 en poids.

La réaction donne également un certain nombre de sous-produits : hydrocarbures, esters méthyliques et éthyliques, cétones, etc.; plus la teneur en alcools C_2 augmente, plus la proportion de ces sous-produits augmente et, comme le poids moléculaire moyen augmente, il en résulte qu'au-delà d'une certaine limite de la teneur en alcools lourds, la sélectivité de la transformation de CO en alcools devient inacceptable.

Le catalyseur I.F.P. a une résistance mécanique élevée qui permet d'en envisager l'emploi dans un procédé en phase liquide à lit bouillonnant. Les suspensions fines de catalyseur sont également utilisables pour un procédé en phase liquide plus traditionnel, en suspension.

Section de réaction

En dehors des limites thermodynamiques théoriques, la contrainte principale pour le taux de conversion réside dans l'élimination de la chaleur de réaction. L'optimisation des conditions de marche du procédé passe par le contrôle efficace de la température du lit catalytique.

Pour ce faire, on peut avoir recours à un système multi-lits, avec trempe intermédiaire, ou à un réacteur multitubulaire à refroidissement externe pour les procédés en phase vapeur, soit à un refroidissement direct dans le cas des procédés en phase liquide en suspension ou à lit agité.

Le réacteur adiabatique à lits multiples est préféré pour les grandes capacités. La figure 1 donne le nombre théorique de lits adiabatiques en fonction du taux de conversion par passe et de l'accroissement de température acceptable dans l'épaisseur du lit.

En pratique, pour aboutir à la conversion de 90 % environ du gaz frais, deux réacteurs en série sont utilisés (figure 2) avec refroidissement intermédiaire. En raison de la faible conversion par passe (12-18 %) un taux élevé de recyclage est nécessaire.

Section de séparation

La teneur en eau du mélange d'alcools obtenus varie entre 5 et 35 % en poids. Ce chiffre est fonction de la teneur en $\text{C}_2 + \text{OH}$, de la teneur en CO_2 dans le gaz de synthèse entrant, de son extraction ou non de l'effluent recyclé, du taux de recyclage lui-même.

L'eau se forme essentiellement lors de la synthèse des alcools supérieurs et, dans une moindre mesure, dans des réactions secondaires telles que celles conduisant aux hydrocarbures (en revanche, la réaction de conversion du CO réduit sa pression partielle dans les conditions du procédé).

L'extraction de l'eau et la purification de la phase alcoolique sont

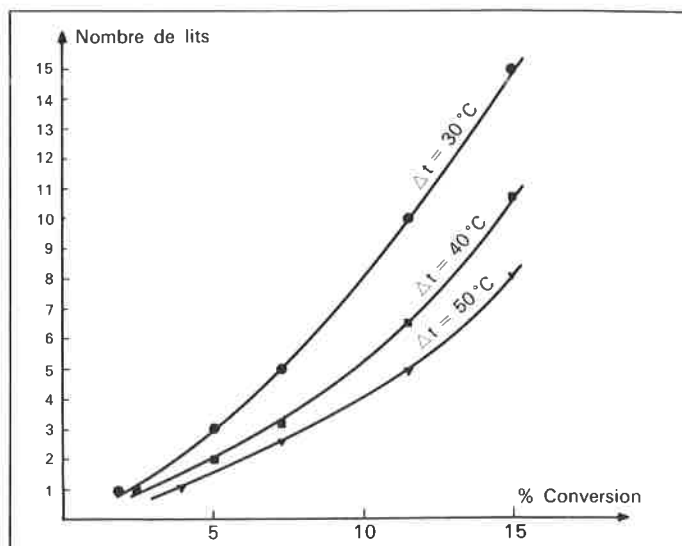


Figure 1. Nombre de lits d'un réacteur adiabatique en fonction du taux de conversion.

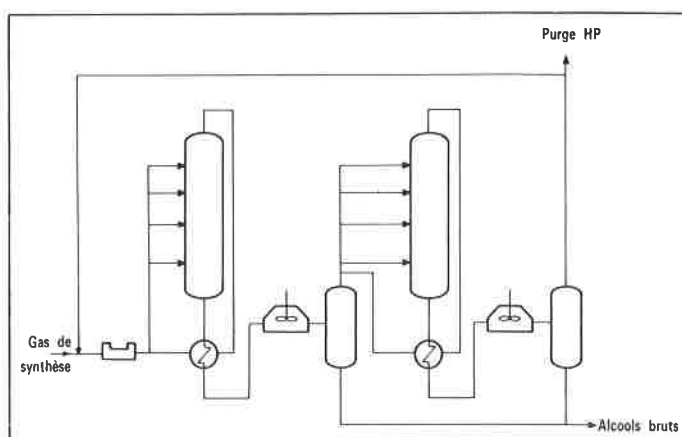


Figure 2. Section de réaction.

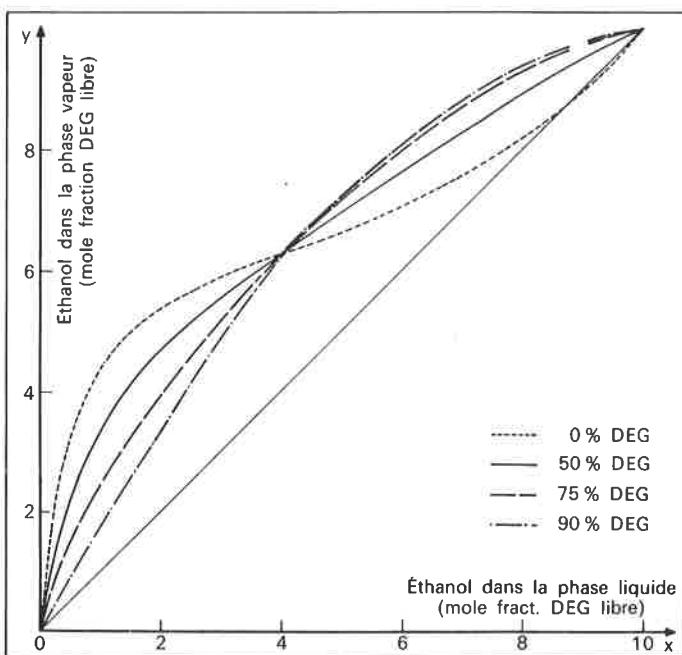


Figure 3. Équilibre liquide-vapeur du mélange H_2O -éthanol-DEG.

réalisées par distillation extractive couplée avec une séparation par hétéroazéotrope. Parmi les solvants industriels disponibles, le

diéthylèneglycol offre un bon compromis entre sélectivité, stabilité thermique, prix et coût de fonctionnement.

L'influence de quantités croissantes de DEG sur les mélanges eau-alcool a été déterminée par mesure directe dans les cas de l'éthanol et du *n*-propanol (figures 3 et 4) et les courbes lissées à partir d'un modèle thermodynamique NRTL. La figure 5 représente cette réaction de fractionnement. Dans la première colonne, les alcools légers : C₁, C₂, C₃ sont extraits du mélange alcools bruts + solvant + eau; l'eau et les alcools lourds sont entraînés à la vapeur dans une seconde colonne qui régénère le solvant. En tête, on recueille un mélange qui après condensation donne deux phases riches, l'une en eau, l'autre en alcools lourds. Celles-ci sont « strippées » à nouveau dans les colonnes 3 et 4. Le solvant recueilli en pied de la colonne 2 subit une déshydratation complémentaire (non représentée sur la figure) par une boucle d'hydrogène avant d'être recyclé.

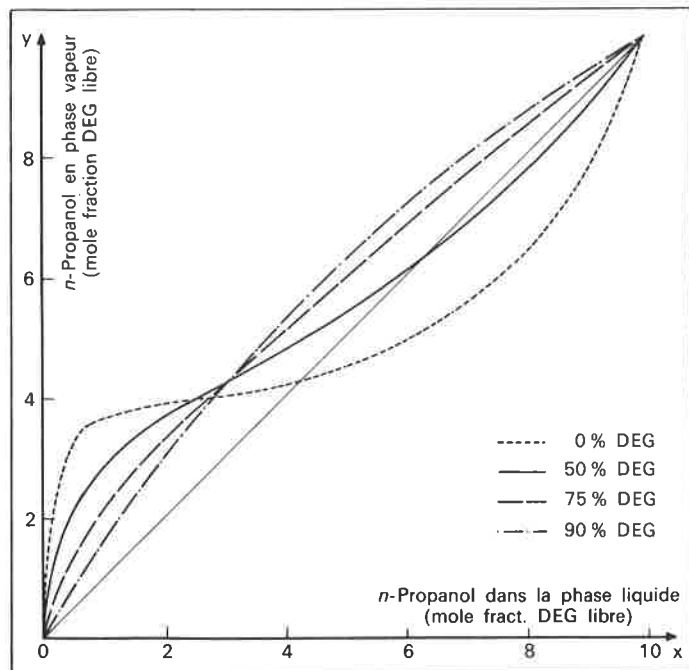


Figure 4. Équilibre H₂O-*n*-propanol-DEG.

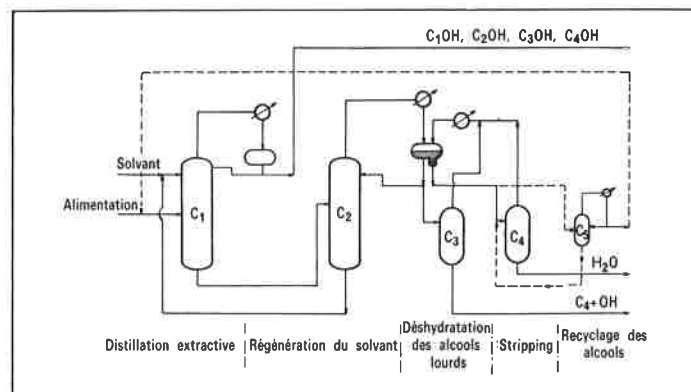


Figure 5. Purification.

Les possibilités du procédé I.F.P.

Domaine des conditions opératoires

Avant de décrire différentes variantes possibles du procédé, il est important de résumer les observations que l'on peut faire à propos des résultats expérimentaux déjà obtenus.

La présence de CO₂ n'affecte pas le rendement en alcools supérieurs (c'est un aspect positif du procédé, comparativement aux

Tableau 3

Composition du gaz de charge : H₂/CO = 2-2,5
CO₂ : 0-1- %
Intervalle de température : 260-320 °C
Intervalle de pression : 6-10 MPa
Intervalle de vitesse volumique : 3 000-6 000 h⁻¹

Résultats	par passe	Total
Conversion du CO (la conversion du CO en CO ₂ , dépendant de la pression partielle de CO ₂ dans le gaz de charge, n'est pas prise en compte)	12-18	90 ⁺
Sélectivité en alcools : $\left(\frac{\text{moles CO transformés en alcools} \times 100}{\text{moles CO consommées}} \right)$	70-75	

Caractéristiques des produits :

Alcools,	% en poids	Composition du gaz de purge, après récupération de CO et H ₂
CH ₃ OH	50-70	CH ₄ : 70-72 %
<i>n</i> C ₂ H ₅ OH	16-23	C ₂ : 13-16 %
<i>n</i> C ₃ H ₈ OH	8-14	C ₃ : 6-9 %
<i>n</i> C ₄ H ₁₀ OH	4-7	C ₄ + C ₅ : 2-3 %
<i>n</i> C ₅ H ₁₂ OH	2-3	
C ₆ .OH	1,5-3	

techniques travaillant sous haute pression où le CO₂ doit être réduit au minimum dans le gaz de synthèse frais (3).

L'influence du rapport H₂/CO est importante, mais au-delà de larges limites : un rapport H₂/CO > 4 réduit la sélectivité en alcools lourds. Un rapport H₂/CO < 1 réduit le taux de conversion global et de toutes façons ne saurait être maintenu aisément en raison de la stœchiométrie des réactions en jeu.

Le tableau 3 résume les conditions et les résultats caractéristiques obtenus lorsque l'on recherche une teneur en C₂.OH de 30 à 50 % dans le mélange brut d'alcools obtenus.

Variantes du procédé

Le gaz de synthèse peut être obtenu à partir de diverses matières premières qui influent sur la composition du gaz obtenu. Les diverses étapes du procédé dépendront donc, dans une large mesure, de la source de matière de base choisie.

Deux cas extrêmes sont traités brièvement ici : la production du gaz de synthèse à partir du méthane ou des GPL d'une part, de la gazéification du charbon, d'autre part.

● Alcools à partir du gaz naturel ou du GPL (figure 6)

Le gaz naturel, après purification convenable, est mélangé avec le gaz de purge de la boucle de synthèse et du CO₂ de son unité d'extraction (une quantité supplémentaire de CO₂ peut être amenée de l'extérieur de l'unité). Après le reformage à la vapeur, le CO₂ est extrait en partie (et recyclé comme on l'a vu). Le gaz obtenu contient alors 4-8 % de CO₂ (son rapport H₂/CO est compris entre 2 et 3) après compression et addition de gaz de purge, il est envoyé à la synthèse. Ce schéma permet de minimiser les pertes en carbone (sous forme de CO₂).

● Alcools à partir de charbon:

La figure 7 donne un schéma simplifié, partant d'une gazéification du charbon.

Le procédé comprend alors les étapes suivantes :

● une unité de gazéification (à l'oxygène et à la vapeur) d'un combustible solide (charbon, coke de pétrole, sable bitumineux), avec sa section de purification;

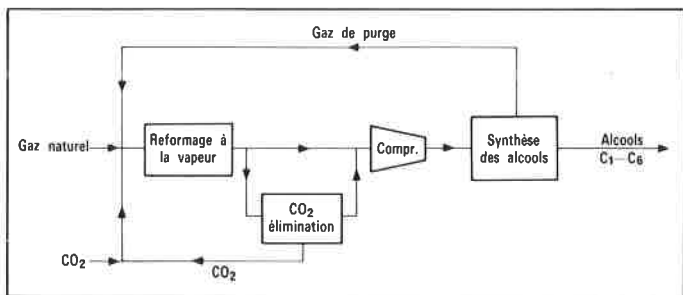


Figure 6. Synthèse des alcools C_1-C_6 à partir du gaz naturel.

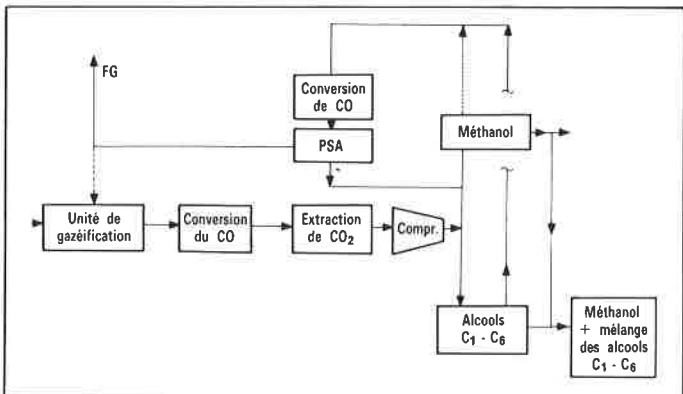


Figure 7. Synthèse des alcools C_1-C_6 à partir du procédé de gazéification du charbon.

- une unité de conversion à la vapeur du CO en excès
- une extraction du CO_2
- une boucle de synthèse I.F.P.

Le complexe peut également comporter une unité classique de méthanol. Celui-ci peut être, soit mélangé aux alcools supérieurs I.F.P., soit utilisé à d'autres usages (formaldéhyde, acide acétique etc.).

L'unité de récupération du gaz de purge opère la conversion à la vapeur du CO en hydrogène qui peut être purifié dans une installation d'absorption sur tamis moléculaires.

La production conjointe de méthanol (possible également sur matière première gaz naturel) permet de donner au complexe la meilleure adaptabilité aux conditions du marché.

Aspects économiques

La comparaison a été faite entre les coûts de production de méthanol-fuel, d'une part, et d'un mélange contenant 30-40 % en poids d'alcools C_2-C_6 d'autre part, à partir du gaz naturel. La taille retenue pour les unités est de 1 800 t/j. Pour le méthanol, on a retenu le schéma le plus économique offert par les bailleurs de procédé (5, 6). Le CO_2 additionnel a été pris à coût nul (il en faut environ 12 k.moles par tonne de méthanol, dans le cas du gaz naturel, contre 6,3 k.moles seulement par tonne d'alcools C_1-C_6).

Nos estimations de coût sont résumées ci-dessous. Les investissements s'élèvent respectivement à 164 et 298 M\$. La différence s'explique pour l'essentiel par la taille plus grande du reformer, de l'extraction du CO_2 ainsi que par la section de fractionnement de la boucle de synthèse dans le cas de la production d'alcools supérieurs.

La figure 8 illustre la sensibilité du coût de production en fonction du prix du gaz. Pour du gaz naturel à 3-4,5 \$/MMBtu, le prix de vente correspondant est de 186 à 233 \$/t pour MeOH et 325 à 400 \$/t pour le mélange d'alcools C_1-C_6 . Ce prix s'entend pour un taux d'actualisation de 15 % après impôts.

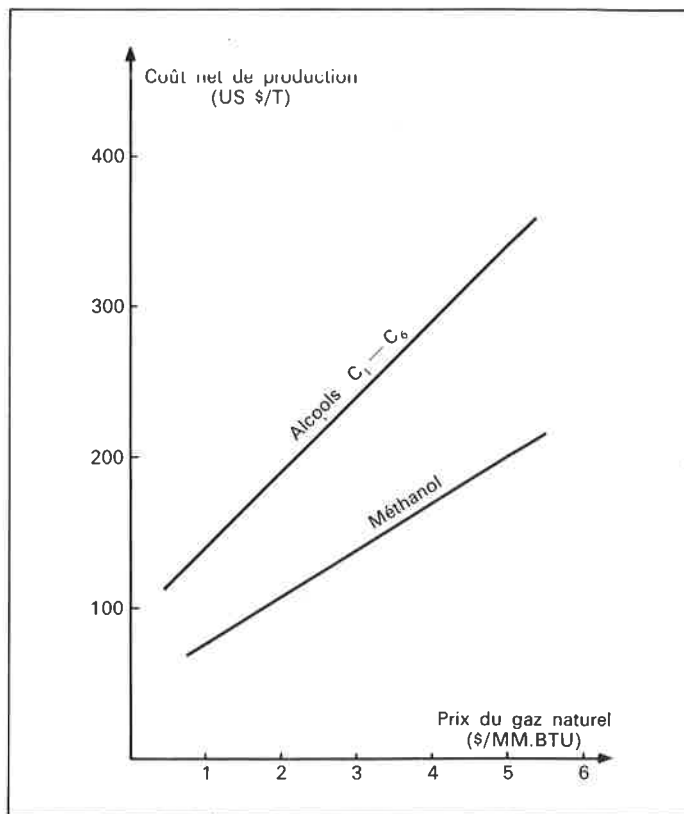


Figure 8. Influence des prix du gaz naturel sur le coût net de la production d'alcool.

Avec un prix élevé du gaz naturel, il est possible d'envisager l'emploi de fuel lourd ou de charbon pour le chauffage du four de reformage. Dans ce cas, avec du gaz à 4,5 \$/MMBtu et du charbon à 2,5 \$/MMBtu, le prix de vente deviennent 195 \$/t pour MeOH et 340 pour les alcools C_1-C_6 (contre 233 et 400). La faisabilité de cette solution est à l'étude. Le PCI de méthanol est de 15,85 GJ/m³ contre 17,94 GJ/m³ pour le mélange d'alcools C_1-C_6 . Cet avantage contrebalance, en partie, le coût de production plus élevé des alcools supérieurs. Lorsque ceux-ci sont destinés à être additionnés au super-carburant comme compatibilisant.

L'ordre de grandeur du prix d'un mélange équivalent d'alcools C_2-C_6 , obtenus par les voies pétrochimiques classiques, est de 700-800 \$/t. Le procédé I.F.P., de son côté, conduit à produire ces mêmes alcools C_2-C_6 à un coût, 540 à 800 \$/t, qui est compatible avec l'emploi dans le pool carburants, à condition que le gaz naturel de départ soit à un prix raisonnable (3-4,5 \$/MMBtu).

Le mélange brut de ces alcools supérieurs et de méthanol peut être ajouté directement au supercarburant à raison de 8 % en volume (dont environ 5,3 % de MeOH) en présence de 0,1 % d'eau sans que l'on observe de séparation de phase, même à -20 °C.

Bibliographie

- (1) A. Sugier, P. Mikitenko, D. V. Quang, 2nd world Congress of Chem. Eng., Montréal 1981, oct. 4-9.
- (2) G. Natta, V. Colombo, I. Pasquon, Catalysis, Vol. V, Reinhold New York 1957.
- (3) C. S. Brandon, R. W. Duhl, D. R. Miller, B. R. Thakker (Vulcan Cincinnati Inc.), Fifth Alcohol Fuel Symposium, Auckland (New-Zealand), May 82.
- (4) Ph. Courty, D. Durand, E. Freund, A. Sugier, Int. Symp. Catalytic Reactions of one-carbon molecules, Bruges (Belgium), June 82.
- (5) J. A. Camps et al., ACS. Symp. Ser., 1979, 116, 123.
- (6) E. Supp, H.P. March 81, 60 (3), 71.