

# Conversion chimique du gaz naturel

## L'état de l'art

Alain Kiennemann et Philippe Courty

### Summary

### Chemical conversion of natural gas: state of art

The chemical conversion of natural gas via syngas into hydrocarbons and alcohols is reviewed. The history of the process, the thermodynamical and kinetic limitations, the various reaction mechanisms, the important operating parameters are studied and perspectives are evoked.

### Mots-clés

**Gaz de synthèse, Fischer-Tropsch, alcools, catalyseurs.**

### Key-words

**Synthesis gas, Fischer-Tropsch synthesis, alcohols, Fischer-Tropsch catalysts.**

Les réserves mondiales prouvées en gaz naturel sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut : 131 000 Mtep comparé à 143 000 [1] (Mtep : millions de tonnes équivalent pétrole). La conversion directe du méthane par activation de la liaison C-H après élimination des impuretés [composés soufrés, azotés, chlorés, métaux lourds (Hg, Pb, As)] et des hydrocarbures légers C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> est possible, mais reste peu développée et conduit à des produits fabriqués en faible tonnage [2].

Par contre, la transformation indirecte du méthane via le gaz de synthèse offre des débouchés économiquement intéressants avec un procédé industriel de forte capacité (méthanol : 30 Mt/an) et un autre à fort potentiel : le procédé GTL (gas to liquids) [3].

Le gaz de synthèse est obtenu à partir de méthane par plusieurs procédés industriels [3] tels que le vaporeformage ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ ), l'oxydation partielle ( $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ ), le reformage autothermique, auxquels il convient d'ajouter le vaporeformage avec CO<sub>2</sub>. La stœchiométrie H<sub>2</sub>/CO est ajustée en fonction du procédé de conversion choisi par action de la température sur la réaction de conversion du CO ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) et/ou par élimination de H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> (figure 1). La production du gaz de synthèse est une opération cruciale pour l'économie du procédé Fischer-Tropsch puisqu'elle représente entre 55 et 60 % des investissements pour une unité de production d'hydrocarbures lourds (Shell Middle Distillate Synthesis) [4].

### Historique des procédés fondés sur la transformation du gaz de synthèse (Fischer-Tropsch et méthanol)

La synthèse d'hydrocarbures à partir de CO/H<sub>2</sub> est connue depuis 1902 lorsque Sabatier et Senderens obtiennent du méthane avec des catalyseurs à base de cobalt et de nickel [5]. Des brevets de BASF montrent l'intérêt des catalyseurs au cobalt promus aux alcalins pour la synthèse d'hydrocarbures et d'alcools [6]. Cependant, ce sont les travaux de F. Fischer et H. Tropsch, à partir de 1923, qui vont donner toute son importance industrielle à la réaction en confirmant l'intérêt des catalyseurs au fer et au cobalt pour la synthèse d'hydrocarbures liquides et de dérivés oxygénés [7]. L'historique du développement industriel du Fischer-Tropsch a été récemment décrit en détails [8] et de nombreux ouvrages et revues anciens et récents développent de multiples aspects de la synthèse Fischer-Tropsch (FT) et de la réactivité du gaz de synthèse : catalyseur, réactivité, réacteur, mécanisme, cinétique, études économiques [9-22].

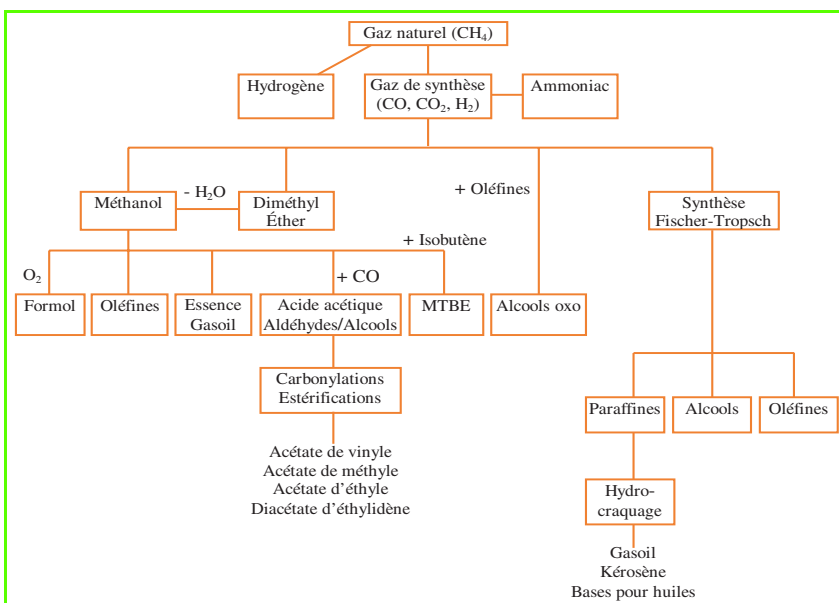


Figure 1 - Différentes voies de conversion chimique du gaz via (CO + H<sub>2</sub>) [3].

La première installation industrielle a été effectuée en 1935 par Ruhrchemie. Le développement des procédés à moyenne pression avec des catalyseurs au fer (1937) et au cobalt (1939) peut être considéré comme la base de réalisations plus récentes : Arge Process, Sasol (1955) ou Shell Technology (Malaisie, 1993). Selon le catalyseur (Co ou Fe), différents types de réacteurs ont été successivement développés [8] allant du lit fixe refroidi par de l'eau sous pression, au réacteur multitubulaire, au réacteur à lit fluidisé avec ou sans lit circulant et au réacteur avec catalyseur en suspension (« slurry »). Les plus récentes technologies de réacteurs ont permis les réalisations industrielles récentes (Shell, 500 000 t/an) et sous-tendent les projets récemment annoncés (e.g. 850 000 t/an pour Sasol/Phillips au Qatar [8]). Actuellement, la synthèse FT basse température, en réacteur « slurry » avec un catalyseur à base de cobalt, fait partie des procédés les plus efficaces pour la production de distillats moyens propres. Un regain d'intérêt spectaculaire est lié aux évolutions des coûts du pétrole et du gaz, mais aussi à des aspects environnementaux (augmentation de la sévérité du raffinage, besoins en carburant diesel sans soufre, azote, métaux, aromatiques et à haut cétane, stabilité chimique des catalyseurs et adsorbants en catalyse DéNO<sub>x</sub>).

Pour le méthanol, deux types de catalyseurs ont été développés : les catalyseurs à base de ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23] pour une synthèse haute pression et haute température (> 200 bars, 400 °C), puis les catalyseurs basse pression, basse température (60 bars, 280 °C), à base de Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24]. Ces derniers, étudiés dès 1928, se sont révélés très sensibles au soufre et au chlore, et n'ont pu être développés qu'après la mise au point des techniques d'épuration du gaz de synthèse. Le catalyseur Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est celui essentiellement utilisé pour la production actuelle d'environ 30 millions de tonnes par an de CH<sub>3</sub>OH.

Les alcools supérieurs, mélanges d'alcools C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, sont obtenus par deux voies : une voie directe à partir de CO/H<sub>2</sub> et une synthèse indirecte par homologation d'alcools (essentiellement catalyse homogène) [22]. Pour la synthèse directe, les catalyseurs employés sont de trois types : soit des catalyseurs Fischer-Tropsch d'hydrocarbures (Co, Fe) modifiés pour orienter la réaction vers les oxygénés (addition de cuivre, d'alcalins), soit des catalyseurs de synthèse de méthanol (Cu, Zn, Cr, Al) modifiés par l'ajout de promoteurs alcalins et utilisés dans des conditions opératoires différentes (H<sub>2</sub>/CO < 2, pression et température élevées), soit des catalyseurs particuliers (MoS<sub>2</sub>) opérant en présence de sulfure d'hydrogène (0,05-0,1 % vol.).

L'IFP, en partenariat avec Idemitsu Kosan, a développé le procédé et les catalyseurs Co-Cu correspondants jusqu'à opérer en 1987 au Japon une unité de démonstration de capacité 20 barils/jour et à valider les alcools dopés d'octane obtenus par une série d'essais sur flotte automobile [18].

## Limitations thermodynamiques et cinétiques

### Réactions mises en jeu

Les réactions mises en jeu sont décrites par les équations du tableau I.

Tableau I - Réactions mises en jeu pour les limitations thermodynamiques et cinétiques.

<b>Méthanation</b>	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_R = - 214,6 \text{ kJ (227 } ^\circ\text{C)}$	(1)
	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	(2)
<b>Formations d'alcane</b>	$n \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$	(3)
	$2n \text{CO} + (n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{CO}_2$	(4)
<b>Formation d'oléfines</b>	$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$	(5)
	$n \text{CO} + n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{CO}_2$	(6)
<b>Formation d'alcools</b>	$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$	(7)
	$(2n-1) \text{CO} + (n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{CO}_2$	(8)
<b>Conversion du CO</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (water gas shift) $\Delta H_R = - 39,7 \text{ kJ (227 } ^\circ\text{C)}$	(9)
<b>Disproportionnation du CO</b>	$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ (équilibre de Boudouard) $\Delta H_R = -133,9 \text{ kJ (227 } ^\circ\text{C)}$	(10)
	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (dépôt de coke)	(11)

### Thermodynamique et cinétique

Exception faite de la synthèse du méthanol, les réactions du gaz de synthèse n'ont pas lieu aux conditions d'équilibre ou proches de celles-ci. En conséquence, les conclusions tirées de la thermodynamique sont d'une application limitée. La thermodynamique des réactions du gaz de synthèse a été discutée en détail par Storch *et al.* [9], et il est possible de déterminer en fonction de la température les variations d'énergie libre (kJ par mole de CO) pour les paraffines, les oléfines ou les alcools [10]. Les conclusions majeures qui peuvent être obtenues en étudiant cette variation sont les suivantes :

a) La formation de méthane, ainsi que la disproportionnation de CO (en CO<sub>2</sub> + C) sont largement favorisées thermodynamiquement par rapport à la formation des hydrocarbures supérieurs, des oléfines et des alcools avec l'ordre suivant : alcanes > alcènes > alcools.

b) Pour les alcènes, l'éthylène est l'alcène C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> le moins favorisé en-dessous de 430 °C. Si les alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou les alcools sont les produits désirés, le catalyseur doit alors permettre un contrôle cinétique et il est important que l'équilibre thermodynamique ne soit pas atteint. Ainsi, le méthanol, qui dans la plupart des cas est le produit thermodynamiquement défavorisé, est cependant obtenu avec une sélectivité ≥ 99 % sur un catalyseur Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17]. Il est ainsi montré que l'obtention du contrôle cinétique pour les produits en C<sub>1</sub> n'est pas le problème majeur, ce qui n'est pas le cas pour les produits autres qu'en C<sub>1</sub> et généralement la distribution des produits FT (nombre de carbone) est extrêmement large.

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés pour expliquer cette large distribution de produits [9, 12, 25-26]. La formation des hydrocarbures peut être modélisée par

une polymérisation à la surface du catalyseur, le monomère  $\text{CH}_x$  étant produit *in situ* à partir de CO et de  $\text{H}_2$ . La formation de l'entité monomérique ( $\text{CH}_x$ , probablement  $x = 2$ ) résulte de plusieurs réactions élémentaires se déroulant en surface : chimisorption de CO et de  $\text{H}_2$ , rupture de la liaison C-O, transfert d'hydrogène vers l'atome de carbone pour former les espèces  $\text{CH}_x$  et vers l'oxygène chimisorbé pour donner  $\text{H}_2\text{O}$ . La combinaison de deux entités  $\text{CH}_x$  initie la croissance de chaîne. Les modèles proposés sont basés sur les hypothèses suivantes :

- la croissance de chaîne s'effectue par additions (insertions) successives d'une même espèce monomère  $\text{CH}_x$  à une chaîne hydrocarbonée  $\text{S}_{C_n}$ , les deux espèces étant liées au même site métallique ;
- la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  est indépendante de la longueur de chaîne hydrocarbonée.

Ce modèle de distribution des hydrocarbures, proposé par Schulz et Flory [25-26] pour la polycondensation et la polymérisation par radicaux libres et adapté par Anderson pour la synthèse FT est connu sous le nom de distribution de Anderson-Schulz-Flory (ASF) [11]. Si les réactions de propagation et de terminaison affectent uniquement l'atome de carbone terminal, la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  sera définie par :

$$\alpha = \frac{v_p}{v_p + v_t}, \text{ avec } v_p \text{ et } v_t \text{ respectivement vitesse de propagation et de terminaison.}$$

Si  $W_n$  est la fraction massique du produit à  $n$  atomes de carbone, alors  $W_n$  est défini par :

$$W_n = \frac{n\alpha^n(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

et il existe une relation entre  $\log \frac{W_n}{n}$  et  $n$  :

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log \alpha + \log \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

La pente de cette droite permet de calculer la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$ .

La répartition des produits formés selon ASF conduit à une large répartition des produits formés avec une sélectivité de 100 % possible pour les seuls produits en  $\text{C}_1$ . La figure 2 montre l'évolution de la distribution des produits avec le degré de polymérisation [11].

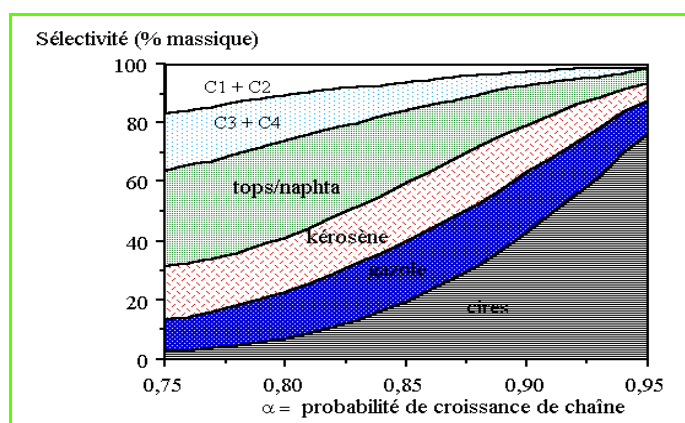


Figure 2 - Évolution de la répartition des produits formés en fonction de la probabilité de croissance de chaîne [11].

La conséquence de cette évolution est la nécessité d'adopter des stratégies différentes selon le nombre de carbones désirés. Par exemple, pour une formation sélective de cires, il sera primordial d'obtenir des valeurs de  $\alpha$

supérieures à 0,95 et de développer des catalyseurs travaillant à basse température (200-220 °C). La formation directe d'hydrocarbures  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  requiert par contre un catalyseur favorisant un  $\alpha$  faible avec le risque de formation de méthane. Pour bien fixer cette valeur de  $\alpha$ , le catalyseur doit travailler à l'état stationnaire car le temps de résidence sur le catalyseur des hydrocarbures lourds est plus long que pour les hydrocarbures légers. L'obtention de l'état stationnaire peut varier de 20 h pour le fer à plus de 100 h pour le cobalt.

Il est également possible de développer des catalyseurs qui ne suivent pas la distribution ASF mais forment des hydrocarbures ramifiés, en particulier les iso- $\text{C}_4$ . Le mécanisme de croissance de chaîne est alors totalement différent et passe vraisemblablement par des précurseurs alcools (isosynthèse) [27].

## Mécanismes réactionnels de la synthèse Fischer-Tropsch

Bien que les mécanismes de la réaction FT aient conduit à de très nombreux travaux, la nature des espèces monomères, synthétisées *in situ* sur la surface catalytique, reste l'objet de débats. Deux grandes familles de mécanismes ont été retenues pour la croissance de chaîne :

- mécanismes le long de la surface (polymérisation, condensation),
- mécanismes à partir de la surface (un ou plusieurs sites) nécessitant l'insertion d'entités oxygénées.

Un schéma général expliquant la formation des hydrocarbures et des alcools peut être retenu [18-19, 28].

Il est évidemment délicat de proposer un mécanisme global pour la formation de la majorité des produits FT :

- hydrocarbures saturés, insaturés, linéaires, ramifiés, à chaîne courte ou longue,
  - alcools : méthanol, alcools supérieurs, autres oxygénés...
- La formation des produits sera influencée par différentes étapes catalytiques telles que :
- chimisorption associative ou dissociative du monoxyde de carbone,
  - possibilité ou non d'insertion de CO dans une liaison métal-carbone ou métal-hydrogène,
  - compétition entre polymérisation et hydrogénation.

La participation par insertion d'autres entités que celles en  $\text{C}_1$ , telles que l'éthylène ou les espèces vinylidène, sont également possibles à côté des schémas plus conventionnels.

On peut aborder le schéma mécanistique 1 en considérant séparément les réactions qui conduisent ou non à la croissance de chaîne.

Pour les hydrocarbures, la croissance de chaîne est obtenue après dissociation partielle de CO chimisorbé sur un site métallique en carbone de surface ( $\text{C}_s$ ) et oxygène de surface ( $\text{O}_s$ ), suivie d'une hydrogénation partielle et d'une polymérisation des espèces carbéniques ( $\text{CH}_x$ ) formées. Les hydrocarbures saturés sont obtenus par hydrogénation totale des espèces  $\text{CH}_x$ , les oléfines par un  $\beta$ -élimination d'hydrogène des espèces hydrocarbures adsorbées. Ce mécanisme est celui le plus généralement admis pour la synthèse des hydrocarbures linéaires. Il a été conforté par des travaux utilisant des molécules sondes (diazométhane, hydrocarbures chlorés, oléfines...) [19, 22].

L'insertion d'une molécule de CO non dissociée dans une liaison métal- $\text{CH}_x$  forme une espèce acétyle qui après

hydrogénation conduit à l'éthanol sans rupture de la liaison C-O. Si cette liaison est rompue, l'éthane ou l'éthylène seront formés après hydrogénation totale. L'insertion de CO dans une espèce R-CH<sub>x</sub>-métal explique la formation de l'ensemble des alcools linéaires supérieurs. Par oxydation (sur le support), un équilibre s'instaure entre espèces acyles et carboxylates. Ces dernières peuvent aussi s'hydrogéner en alcools ou hydrocarbures mais sont plus probablement des espèces réservoirs.

Les esters, acides ou cétones, présents souvent comme produits très minoritaires en synthèse FT, peuvent provenir des espèces carboxylates.

La formation des produits oxygénés en C<sub>1</sub> (surtout méthanol, mais aussi formaldéhyde, formiate de méthyle) s'explique aussi par une insertion de CO, soit dans une liaison M-H, soit dans une liaison MO-H. Dans le premier cas, l'espèce formyle sera majoritairement hydrogénée en espèce méthoxy, puis en méthanol ou subsidiairement transformée en espèce CH<sub>x</sub> après rupture de la liaison C-O. Avec intervention du support, l'équilibre formyl-formiate existe également. Ce mécanisme est celui reconnu pour la synthèse du métal sur métal précieux (Pd, Pt) où la concentration d'espèces formyls et d'espèces Pd<sup>nt+</sup> a pu être directement liée à l'activité vers le méthanol [19].

Cependant, sur Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le mécanisme par insertion de CO dans une liaison MO-H est prépondérant avec la formation des formiates (sur cuivre et sur support) et leur hydrogénation successive en espèces dioxyméthyléniques, méthoxy et méthanol. Les espèces sur cuivre sont beaucoup plus actives que celles sur support, comme montré par infrarouge par transformée de Fourier et molécules sondes [29]. En présence de CO<sub>2</sub>, des carbonates sont formés puis réduits en formiates.

Aux différentes possibilités présentées sur le schéma 1, il faut ajouter les formations d'isoolcools (isobutanol) et d'isobutène dont le mécanisme de formation est totalement différent car passant par des réactions d'aldolisation successives à partir d'oxygénés en C<sub>2</sub>. La formation de la première liaison carbone-carbone de ces composés est encore en discussion [30].

## Métaux actifs pour la réaction

La synthèse CO/H<sub>2</sub> nécessite (sauf pour l'isosynthèse) la présence de sites métalliques actifs pour la chimisorption de CO et de H<sub>2</sub> et pour la formation de l'ensemble des produits. L'étape de chimisorption et/ou de dissociation du monoxyde de carbone est cruciale car cela constitue la première orientation de la réaction.

### Chimisorption et dissociation du monoxyde de carbone

La description la plus classique de l'adsorption d'une molécule de CO sur un métal de transition est celle du modèle de Blyholder [31]. Le CO est lié au métal par le carbone perpendiculairement à la surface. La liaison CO-métal est considérée comme la résultante d'un transfert de charge de l'orbitale moléculaire 5σ de plus haute énergie (HOMO) vers les orbitales d libres du métal accompagné d'une rétrodonation des orbitales d du métal vers les orbitales 2π\* non occupées (LUMO) du CO. Le processus d'adsorption a été décrit en détail par ailleurs [19]. La nature du métal joue un rôle important dans la dissociation de CO : CO étant accepteur π, la rétrodonation des orbitales d du métal sera plus importante pour les métaux de transition de la gauche du tableau périodique. Plus cette rétrodonation est forte, plus la liaison métal-CO se renforce, et plus la liaison C-O s'affaiblit favorisant la rupture de la liaison. Cette rupture sera aussi favorisée par d'autres formes de CO chimisorbé : CO ponté sur deux atomes métalliques, CO incliné sur la surface (plusieurs sites métalliques). Ces différents modes de chimisorption de CO s'accompagnent en infrarouge de la diminution du nombre d'ondes : 2 145 pour CO gazeux, 2 100-2 000 pour le CO linéaire, 1 800-2 000 pour le CO ponté, 1 650-1 700 cm<sup>-1</sup> pour le CO incliné sur la surface [19].

### Chimisorption de l'hydrogène

L'hydrogène se chimisorbera dissociativement sur les mêmes sites métalliques que le CO, la co-adsorption compétitive peut modifier les propriétés hydrogénantes du métal et l'hydrogène peut aussi assister la dissociation de CO (cas du Rh). L'électronégativité du support joue également un rôle dans la co-adsorption de CO et H<sub>2</sub> en interagissant avec le métal et en modifiant ses propriétés d'adsorption. Plus le support sera électronégatif (SiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO), plus la rétrodonation du CO vers le métal sera faible et plus le nombre de sites d'adsorption de l'hydrogène sera élevé [32].

### Métaux possibles

Comme montré schéma 1, la formation des hydrocarbures nécessite des métaux dissociant le CO, la synthèse du méthanol des métaux ne dissociant pas le CO et les alcools supérieurs des métaux ou groupe de métaux permettant la dissociation, tout en conservant une partie du CO non dissocié. L'activité hydrogénante modulera les longueurs de chaîne en modifiant le rapport des vitesses de propagation et de terminaison.

Le tableau II montre, pour quelques métaux, les possibilités de chimisorption dissociative ou associative [33].

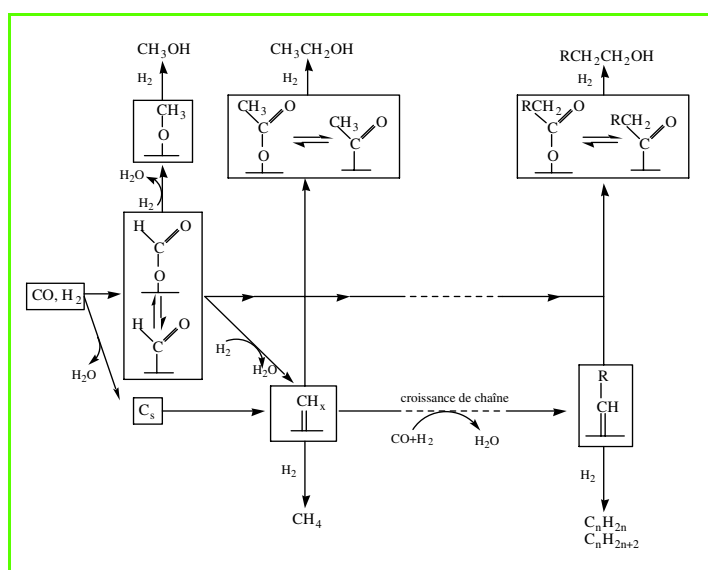


Schéma 1 - Schéma réactionnel global pour la formation des hydrocarbures et des alcools.

Tableau II : Métaux chimisorbant CO selon un mode associatif et dissociatif [33].

VI B	VII B	VIII B			I B
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Dissociation	Association	Dissociation	Association		
Température ambiante		Température usuelle en synthèse FT (200-300 °C)			

Pour les hydrocarbures, les métaux possibles sont les métaux « historiques » : fer, cobalt, nickel, plus le ruthénium, associés à divers promoteurs ( $K_2O$ ) et dispersés sur des supports oxydes tels que  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$ ... L'activité hydrogénante trop forte du nickel conduit essentiellement à la formation de méthane. Historiquement, le fer a été le plus utilisé (SASOL), mais à l'exception du procédé Rentech, les procédés les plus récents (Sasol, Shell, Exxon, Statoil, IFP) utilisent exclusivement le cobalt. Ce dernier a une activité supérieure pour la production des hydrocarbures lourds ( $C_{20}^+$ ) et une meilleure résistance à la désactivation. Le fer forme rapidement des carbures stables alors que les carbures de cobalt sont très instables. L'oxygène de surface est éliminé avec le fer sous forme de  $CO_2$  par conversion du CO avec l'eau formée par la synthèse, alors que le cobalt l'élimine sous forme d'eau.  $Fe_3O_4$  est également stable dans les conditions de synthèse ce qui, avec le fer, favorise la formation d'alcools comme produits secondaires. Les principaux supports utilisés,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , forment à température élevée (500 °C) des silicates ou des aluminates avec le cobalt, ce qui rend le cobalt ainsi utilisé pratiquement irréductible à des températures permettant un contrôle de la taille des particules métalliques. C'est pourquoi les nouvelles formulations incorporent souvent en faible quantité un second métal facilement réductible (Pd, Pt, Rh, Ru) dont la présence permettra de diminuer significativement la température de réduction et d'éviter ainsi la formation d'aluminate ou de silicate de cobalt par réaction à l'état solide.

Pour la synthèse du méthanol, les métaux non dissociatifs tels que le cuivre, base du catalyseur industriel, et les métaux précieux seront privilégiés. Dans le cas du catalyseur  $ZnO-Cr_2O_3$ , la synthèse se fera sur les entités non métalliques par l'intermédiaire des formiates.

Pour les alcools supérieurs, deux types de formulations ont été développés :

- soit les catalyseurs sont des catalyseurs FT modifiés par l'ajout d'un second métal non dissociant (Co-Cu, Ni-Cu, Fe-Cu, Co-Mo),
- soit ce sont des catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés (Cu-Zn-Alcalin, Zn-Cr alcalins) opérant à pression et température élevées.

Les premiers donnent des alcools linéaires, et le cobalt et le cuivre par exemple sont intimement liés ; les seconds, des alcools ramifiés (isobutanol). Les mécanismes sont donc radicalement différents. Les alcools linéaires sont obtenus par insertion de CO dans une espèce  $R-CH_x$ , le méthanol ne participant pas à la croissance de chaîne, le second procédant par aldolisation d'entités oxygénées avec participation du méthanol.

## Caractéristiques des réactions fondées sur CO + H<sub>2</sub>

Les facteurs influençant l'activité et la sélectivité en réaction  $CO/H_2$ , outre le choix initial des métaux ou de leurs combinaisons, sont nombreux.

### Méthode de préparation : imprégnation sur un support préformé, co-précipitation, sol-gel

Elle conditionne directement la nature de la phase métallique et donc le nombre de sites actifs et leur dispersion sur la phase support. D'une manière générale pour les catalyseurs au cobalt, l'activité spécifique croît avec la teneur en métal et la baisse de la dispersion (maximum ~ 15 % du poids en cobalt). L'effet de la dispersion du cobalt est encore discuté. Certains auteurs préconisent un maximum de 15 % du poids en cobalt pour permettre la formation de particules de cobalt assez grosses, diminuer la dispersion, favoriser la dissociation de CO sur des grosses particules métalliques [32, 34]. D'autres recommandent la dispersion du cobalt en montrant que la vitesse de réaction (TOF) est proportionnelle à la dispersion et qu'il n'y a pas d'optimum de dispersion [35]. Bien que cette étude ait été réalisée dans une gamme de dispersion limitée, il semble actuellement se dégager un consensus pour indiquer que la réaction est insensible à la structure. La sélectivité vers les hydrocarbures lourds augmenterait avec une diminution de la dispersion. Il faut en effet un ensemble important d'atomes métalliques pour permettre la croissance de chaîne. Cet effet est sensible lorsqu'on passe des petites vers les grosses particules mais disparaît pour celles-ci. Par contre, pour les catalyseurs de synthèse de méthanol au cuivre, l'activité est proportionnelle à l'aire métallique du cuivre.

### Le choix du support

Le choix du support va conditionner la nature des interactions entre métal et support et celle-ci influencera directement la réductibilité du métal, et donc la masse de métal réellement disponible pour la réaction elle-même. On pourra distinguer les supports conduisant à de fortes interactions métal-support ( $Co/TiO_2$ ), ceux où l'interaction est plus faible mais où le métal peut être inactivé par des traitements thermiques inappropriés conduisant à des structures définies, très difficiles à réduire ( $Co/SiO_2$ ,  $Co/Al_2O_3$  avec formation de silicate ou d'aluminate). Non seulement la nature mais également la texture du support peut jouer un rôle en modifiant le temps de résidence des espèces hydrocarbonées dans les pores. Les supports

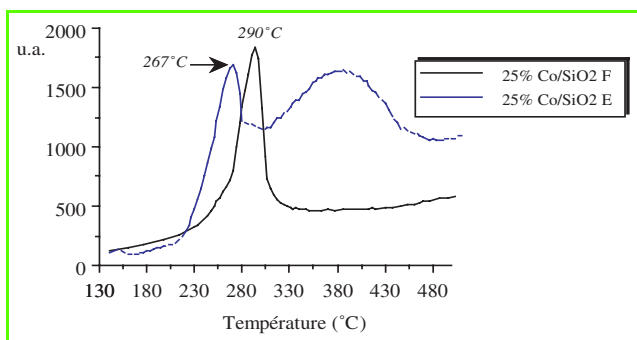


Figure 3 - Profil de réduction (TPR) d'un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> micro- (E) et mésoporeux (F) [36].

microporeux favoriseraient ainsi la croissance de chaîne. L'acidité favoriserait les chaînes courtes en aidant le craquage de chaînes hydrocarbonées et même leur isomérisation pour les plus acides (zéolithes).

### Réductibilité des systèmes

La réductibilité des catalyseurs Fischer-Tropsch est un paramètre crucial faisant intervenir à la fois la nature du support, sa texture, les interactions métal-support, la taille des particules métalliques, la présence ou non de promoteurs métalliques. La figure 3 donne un exemple de profil de réduction entre un support micro- et mésoporeux. On constate alors que les paramètres influençant l'activité et la sélectivité catalytique dépendent les uns des autres, d'où la difficulté du choix et du bon compromis. Cependant, pour la synthèse d'hydrocarbures lourds, il faut une quantité de métal (Co) suffisante (15 à 20 % en poids), pas trop dispersé (taille des particules de 20 à 30 nm), sans interaction trop forte avec le support pour être réductible à une température aussi basse que possible. L'addition de promoteurs (généralement second métal) a pour objectif de faciliter cette réduction.

### Choix des conditions expérimentales

Les paramètres expérimentaux à prendre en compte pour modifier conversion et sélectivité sont : la température, la pression, le rapport H<sub>2</sub>/CO et le temps de contact des réactifs sur le catalyseur.

Le tableau III résume l'influence des paramètres réactionnels sur la sélectivité des catalyseurs composés de cobalt.

Tableau III - Influence des paramètres réactionnels sur la réaction FT.

Paramètres	Sélectivité en méthane	Croissance de chaîne	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
↗ Température	↗	↘	≈ ↗	/
↗ Pression	≈ ↘	↗	↗	/
↗ H <sub>2</sub> /CO	↗	↘	↘	≈ ↗
↗ Vitesse spatiale	↗	↘	*	/

\* ↘ à faible conversion, ↗ à forte conversion, / non déterminé, ≈ relation complexe  
 ↗ accroissement en fonction du paramètre croissant  
 ↘ diminution en fonction du paramètre croissant

La croissance de chaîne hydrocarbone est favorisée par une température basse (200-220 °C). L'augmentation de pression, sans modifier la température, conduit à la fois à des conversions plus élevées et aux hydrocarbures lourds. La gamme de pression va s'échelonner entre 0,5 et 4 MPa. Les températures plus élevées vont favoriser les chaînes courtes (T = 280-320 °C pour les oléfines légères) et les alcools si elles sont conjuguées avec une pression élevée (260-300 °C, 4-8 MPa) pour le méthanol (Cu) et les alcools supérieurs (Co-Cu).

Le rapport H<sub>2</sub>/CO privilégié est généralement voisin de deux. Une augmentation de ce rapport diminuera la probabilité de croissance de chaîne et augmentera le rapport alcane/alcène. Un changement en cours de réaction, par modification de l'état stationnaire de la phase active, peut conduire à une méthanation du CO plus ou moins brutale.

### Conclusions

Les réactions fondées sur la conversion du gaz via le gaz de synthèse (CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) qui ont été survolées dans cet article incluent à la fois la synthèse du méthanol, des alcools supérieurs et des hydrocarbures. La synthèse du méthanol est un procédé industriel bien établi (~ 30 millions t/an) qui utilise les catalyseurs de type Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les débats récents ont surtout porté sur le mécanisme réactionnel et sur l'état du cuivre en cours de réaction.

Les alcools supérieurs (alcools linéaires ou ramifiés) ont été étudiés et développés d'une manière extensive après le premier choc pétrolier avec pour objectif la mise au point de dopes d'octane des essences permettant de substituer les dérivés du plomb, eux-mêmes rendus indésirables par le développement des pots catalytiques et les risques environnementaux liés à l'utilisation des métaux lourds. Les éthers dopes d'octane ayant prévalu, l'intérêt des alcools supérieurs a diminué fortement. Un retour des alcools reste envisageable en raison du bannissement possible du MTBE (méthyl tertiobutyléther), notamment en Californie, les alcools ex (CO + H<sub>2</sub>) venant en parallèle ou en concurrence avec les alcools d'origine agricole.

La synthèse Fischer-Tropsch proprement dite (synthèse d'hydrocarbures) est une réaction très ancienne puisque 2002 correspondra au centenaire de sa découverte. Son essor industriel a été relativement lent et dû, dans un premier temps, à des conditions économiques très particulières (Allemagne, Afrique du Sud). Après une longue période de léthargie, elle a suscité à nouveau beaucoup d'intérêt pendant une décennie (1973-1983) pour des questions de quantité d'approvisionnement. Depuis quelques années, la synthèse

GTL (gas to liquid) connaît un impact médiatique et stratégique important dans le cadre d'une approche quelque peu différente, les objectifs étant de transformer le méthane en produits à valeur ajoutée, par conversion chimique (via CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) et d'améliorer la qualité des carburants diesel et des kérosènes, issus essentiellement du raffinage (moindre teneur en soufre, azote, métaux, aromatiques). Ces dernières

années, les projets sont plus du domaine du génie des procédés (optimisation des réacteurs) que de la catalyse. Ainsi, les catalyseurs de base contiennent toujours du cobalt et du fer. Cependant, ce nouvel intérêt pour la réaction a permis des progrès considérables dans l'optimisation précise des systèmes catalytiques par une meilleure connaissance du rôle du support (nature, interaction, porosité), de l'importance de la réductibilité du rôle des promoteurs (métalliques ou oxydes), mais aussi par une approche plus théorique : acquis sur la chimisorption de CO, de H<sub>2</sub>, des espèces intermédiaires, discussions sur le mécanisme. Cette réaction atteint peu à peu sa maturité et les développements industriels prévus devraient accélérer ce processus. En effet, par rapport aux 2 à 2,3 gigatonnes/an de distillats moyens requis à l'horizon 2020, environ 5 à 7 % pourraient être produits par synthèse Fischer-Tropsch, soit environ 100 millions de t/an, ou 30 à 50 unités de capacité 75 000 barils/jour ou 3 millions de t/an [37-38]. Le développement futur de cet ancien procédé de synthèse d'hydrocarbures ex gaz dépendra, entre autres, des progrès technologiques réalisés en production de gaz de synthèse sur la section réactionnelle, ainsi que des gains sur les investissements et sur les coûts opératoires qu'il devrait permettre.

## Références

- [1] Statistical review of world energy, **1999** (<http://www.bpamoco.com/worldenergy/>).
- [2] Chaumette P., *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1996**, 51, p. 711.
- [3] Courty P., Chaumette P., *Energy Progress*, **1987**, 7, p. 23.
- [4] Tork B., *Pétroles et Techniques*, **1994**, 386, p. 61.
- [5] Sabatier P., Senderens J.B., *C.R. Acad. Sci.*, **1902**, 134, p. 514 et 680.
- [6] Germant Patent 293, **1913**, p. 787 et 295, **1914**, p. 202, attribuées à BASF.
- [7] Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1923**, 4, p. 276 ; **1924**, 5, p. 201 et 217.
- [8] Schulz H., *Appl. Catal.*, **1993**, A 186, p. 3 et références citées.
- [9] Storch H., Golombic N.G., Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New-York, **1951**.
- [10] Natta G., Colombo U., Pasquon I., *Catalysis*, P.H. Emmet (éd.), van Nostrand-Reinhold, **1956**, V, p. 131.
- [11] Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, **1984**.
- [12] Henrici-Olivé G., Olivé S., *The Chemistry of Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer, **1984**.
- [13] Bell A.T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1981**, 23, p. 2031.
- [14] Schulz H., Claeys M., *Applied Catalysis A*, **1999**, 186.
- [15] Vannice M.A., *Catalysis Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (éds), **1982**, 3, p. 139.
- [16] Van der Lee G., Ponc V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1987**, 29, p. 183.
- [17] Bart J.C.S., Sneed R.P.A., *Catal. Today*, **1987**, 2, p. 1.
- [18] Courty P., Forestiere A., Kawata N., Ohno T., Raimbault C., Yoshimoto M., *Industrial Chemicals via C1 Processes, A.C.S. Symp. Series*, **1987**, 328, p. 42 et références incluses.
- [19] Hindermann J.P., Hutchings G.J., Kiennemann A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1993**, 35, p. 1.
- [20] Pichler H., *Adv. Catal.*, **1952**, 4, p. 271.
- [21] Gradassi M.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 119, p. 35.
- [22] Chaumette P., Hughes F., *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1985**, 40, p. 91.
- [23] Natta G., *Catalysis*, P.H. Emmet (éd.), van Nostrand-Reinhold, **1955**, vol. 2.
- [24] Brevets français 1 489 682, **1967** et 2 037 567, **1971**.
- [25] Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, p. 1877.
- [26] Schulz G.V., *Z. Phys. Chem. B*, **1939**, 30, p. 379.
- [27] Pichler H., Ziesecke K.H., Traeger B., *Brennst. Chem.*, **1950**, 31, p. 361.
- [28] Chaumette P., Courty P., Kiennemann A., Ernst B., *Topics in Catalysis*, **1995**, 2, p. 117.
- [29] Chauvin J., Lavalley J.C., Saussey J., Idriss H., Hindermann J.P., Kiennemann A., Chaumette P., Courty P., *J. Catal.*, **1990**, 121, p. 56.
- [30] Kiennemann A., Kieffer R., Idriss H., Chaumette P., Durand D., *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, **1991**, 30, p. 1130.
- [31] Blyholder G., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, p. 2772.
- [32] Fu L., Bartholomew C.H., *J. Catal.*, **1985**, 92, p. 376.
- [33] Broden G., Rhodin T.N., Brucker C., Benbow R., Hurych L., *Surf. Sci.*, **1976**, 59, p. 593.
- [34] Lee W.H., Bartholomew C.H., *J. Catal.*, **1989**, 120, p. 256.
- [35] Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., *J. Catal.*, **1992**, 137, p. 212.
- [36] Ernst B., Chaumette P., Kiennemann A., *Appl. Catal. A*, **1999**, 186, p. 145.
- [37] Courty P., Chaumette P., Raimbault C., *Oil & Gas Science and Tech., Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **1999**, vol. 54, n° 3, p. 357.
- [38] Baudoin C., Gruson J.-P., Courty P., données non publiées, **2002**.



A. Kiennemann

### Alain Kiennemann

est professeur à la Faculté de Chimie de l'université Louis Pasteur\*.



P. Courty

### Philippe Courty

est directeur adjoint du centre de résultats Raffinage et Pétrochimie de l'Institut Français du Pétrole\*\*.

\* Université Louis Pasteur, Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse, UMR CNRS 7515, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.  
Tél. : 03 90 24 27 66. Fax : 03 90 24 27 68.  
E-mail : kiennemann@chimie.u-strasbg.fr

\*\* IFP, 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.  
Tél. : 01 47 52 64 78. Fax : 01 47 52 70 71.  
E-mail : philippe.courty@ifp.fr