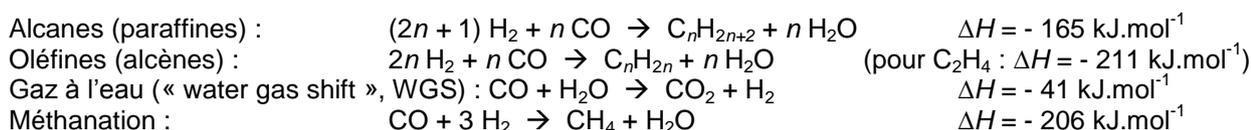


Complément à l'article « La synthèse de Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites », Baptiste Voillequin et Francis Luck (*L'Act. Chim.*, 2011, 350, p. 16)

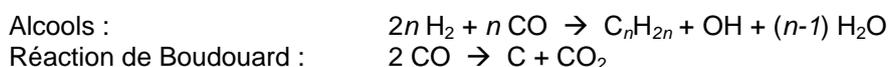
Encadré 1

La synthèse de Fischer-Tropsch : réactions, catalyseurs et conditions opératoires

Réactions principales (exothermiques)



Réactions secondaires



La distribution des hydrocarbures peut être décrite par l'équation d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) : $m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1}$; m_n représentant la fraction molaire d'un hydrocarbure de longueur de chaîne n et α la probabilité de croissance de chaîne indépendante de n . α détermine la distribution des produits Fischer-Tropsch en termes de nombres d'atomes de carbone. Les facteurs de croissance de chaîne dépendent des conditions de réaction et du type de catalyseur. Pour les métaux Ru, Co et Fe, les gammes d' α sont respectivement de 0,85-0,95, 0,80-0,95, et 0,50-0,70.

N.B. : dans l'équation donnée page 23 de l'article, f_1 et f_2 sont les fractions massiques se rapportant aux distributions α_1 et α_2 respectivement.

Des écarts importants à la distribution ASF sont rapportés dans la littérature :

- un rendement relativement élevé de méthane,
- un rendement relativement faible en éthylène,
- une modification du paramètre de croissance de chaîne α et une décroissance exponentielle du rapport oléfines/paraffines quand le nombre de carbone augmente.

De tels écarts sont principalement causés par des réactions secondaires des α -oléfines, qui peuvent se réadsorber sur les sites actifs de la surface du catalyseur, et continuer à croître par propagation avec un monomère ou être désorbées sous forme d'hydrocarbures.

Un catalyseur à base de cobalt opéré à 220 °C sous 20 bar en réacteur slurry conduit à la distribution typique de produits suivante [1] :

Composés	Fraction massique (%)
CO ₂	< 2
CH ₄	< 5
Paraffine	65-70
Oléfines	15
dont α -oléfines	14
dont 2-oléfines	1
1-alcools	4
1-alcools ramifiés	0,03
2-alcools	0,005 +
Aldéhydes	0,06
Cétones	0,2

Composition de la coupe hydrocarbures (%)

GPL (C ₃ -C ₄)	11,4 %
Essence (C ₅ -C ₈)	17,9 %
Diesel (C ₉ -C ₁₆)	31,6 %
Distillats lourds (C ₁₇ -C ₂₅)	20,2 %
Cires (C ₂₆ +)	17,0 %

Catalyseurs et conditions opératoires des procédés industriels de la synthèse de Fischer-Tropsch

Composition des catalyseurs au cobalt :

- Phase active : environ 15-20 % de cobalt.
- Promoteur de réduction du cobalt : 0,1-0,5 % de Pt, Ir, Ru ou Re.
- Supports : alumine ou silice développant des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 300 m²/g.
- Promoteurs ajoutés au support : oxydes des métaux des groupes IIIB, IVB, VB du classement périodique, pour augmenter la durabilité du support (résistance à l'attrition et au frittage) ou apporter un effet catalytique complémentaire (acido-basicité).

Ces catalyseurs sont produits sous deux formes différentes, adaptées aux réacteurs triphasiques dans lesquels ils sont mis en œuvre :

- des extrudés cylindriques de faible diamètre, employés dans des réacteurs en lit fixe multitubulaire (jusqu'à 100 000 tubes garnis de catalyseurs par réacteur), plongés dans de l'eau sous pression pour garantir un échange de chaleur efficace ;
- des particules de quelques centaines de micromètres de diamètre, utilisées dans les réacteurs « slurry bubble column reactor » garnis d'épingles de refroidissement.

Ces catalyseurs effectuent la synthèse de Fischer-Tropsch à une température voisine de 225 °C sous des pressions de 20 à 40 bar, à partir d'un gaz de synthèse présentant un rapport H₂/CO légèrement supérieur à 1. Leur durée de vie peut atteindre deux ans.

Composition type des catalyseurs au fer pour procédé Fischer-Tropsch basse température (220-240 °C) :

Ces catalyseurs sont obtenus par précipitation de nitrates par Na₂CO₃ (Fe₂O₃ 89 %, SiO₂ 7,5 %, CuO 2 %, K₂O 1,5 %). Ils se présentent sous forme d'extrudés mis en œuvre dans les réacteurs multitubulaires du type ARGE (Ruhrchemie-Lugi) en fonctionnement depuis le milieu des années 1950 à Sasolburg (Afrique du Sud).

Des variantes de ces catalyseurs, sous forme de particules de quelques centaines de micromètres de diamètre, sont utilisées dans les réacteurs biphasiques gaz-solide dans les procédés à haute température, destinés à la production d'oléfines et d'essence, et fonctionnant à 340 °C sous 20 bar (réacteurs « Sasol advanced synthol » et « synthol circulating fluidized bed »).

Le point commun entre ces catalyseurs à base de fer est la transformation rapide de la phase initiale oxyde de fer en différents carbures de fer : d'abord pseudo-cémentite Fe₃C rapidement convertie en carbure de Hagg Fe₅C₂, lui-même lentement transformé en carbure d'Eckstrom-Adcock Fe₇C₃ [2].

- [1] Piché, S., Fongarland, P., Khodakov, A.Y., Schweich, D., *8th World Congress of Chemical Engineering*, **2009**.
- [2] Dry M., Fischer-Tropsch Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, A.P. Steynberg, M.E. Dry (eds), Elsevier, **2004**, 152, p. 533.

Encadré 2

Enjeux industriels et économiques de la SFT

Mittasch et Schneider ont découvert dès 1913 chez BASF que le cobalt pouvait catalyser la conversion d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides saturés et insaturés [1]. Cette invention n'a pas été immédiatement exploitée à l'échelle industrielle en raison de cette production de mélanges complexes d'hydrocarbures et de produits oxygénés. Cependant, Franz Fischer et Hans Tropsch ont repris un peu plus tard ces travaux initiaux au Kaiser Wilhelm Institut de Müllheim an der Ruhr pour les combiner avec leurs propres concepts sur la transformation des formiates à l'aide de catalyseurs basiques. Grâce à l'emploi de rapports H_2/CO plus élevés, une fraction liquide appelée « synthol » fut produite. Après l'acquisition en 1934 d'une licence du procédé Fischer-Tropsch par Ruhrchemie AG, le catalyseur de référence Co-ThO₂-MgO supporté sur Kieselguhr fut utilisé très rapidement dans neuf unités industrielles sous licence Ruhrchemie en Allemagne, en France, au Japon et en Mandchourie, pour produire principalement des oléfines, des alcools et des aldéhydes, plutôt que des carburants.

La génération suivante d'unités Fischer-Tropsch construites par Sasol en Afrique du Sud à partir de 1955, pour convertir les abondantes ressources locales de charbon en oléfines, alcools et carburants, s'est basée sur le procédé « synthèse moyenne pression au fer » inventé par Fischer et Pichler [2] et commercialisé par Ruhrchemie et Lurgi (procédé ARGE : lit fixe multitubulaire). Depuis cette époque, les relances de projets industriels d'unités de synthèse de Fischer-Tropsch ont systématiquement coïncidé avec des prix élevés du pétrole :

- l'unité GTL (« gas to liquids ») construite par Shell à Bintulu (Malaisie) en 1993 (12 500 barils/j*), avec la technologie lit fixe multitubulaire/catalyseur cobalt ;
- l'usine GTL Pearl de Shell à Ras Laffan (Qatar), à nouveau en lit fixe multitubulaire, devant entrer en production en 2011 : 140 000 barils/j de produits GTL, et 120 000 barils/j d'éthane, de GPL et de condensats ;
- les unités GTL de Sasol/Chevron (« Sasol slurry phase distillate » avec catalyseur cobalt) à Ras Laffan (Oryx) en 2008 et Escravos (Nigeria) en 2012 (chacune d'une capacité de 34 000 barils/j).



Vue aérienne site GTL Pearl en construction (février 2009). © Shell.

Ces unités fournissent des produits de haute qualité sans équivalent commercial, comme un carburant diesel à indice de cétane très élevé et totalement exempt de soufre et d'aromatiques, une fraction de cires à haut point de fusion utilisées dans les colles thermofusibles, etc.

La Chine compte quant à elle sur ses ressources charbonnières pour développer à terme ses propres procédés CTL. Mises au point à l'Institut de Chimie du Charbon de Taiyuan (Shanxi), trois unités de démonstration développent les procédés catalytiques au cobalt puis au fer et ont permis de produire le premier baril chinois de produits CTL en décembre 2008. Ces unités, construites et exploitées par trois producteurs nationaux de charbon, sont situées à Ordos (Mongolie intérieure, 4 000 et 4 500 barils/j) et Changzhi (Shanxi, 4 000 barils/j). Relancée en juin 2010 après une opération de maintenance approfondie, cette dernière a vu sa capacité de production portée à 210 000 t/an.

En vue de diversifier les matières premières aptes à être converties en carburants, des ressources naturelles comme le bois, les déchets agricoles et les liqueurs noires de papeteries peuvent être converties d'abord en gaz de synthèse par gazéification, puis en carburants, oléfines et composés oxygénés par le procédé « biomass-to-liquids » (BTL) mettant en œuvre la synthèse de Fischer-Tropsch. Différentes variantes de ce procédé font en ce moment l'objet de projets de démonstration en Allemagne (unité de démonstration Choren à Freiberg), en Scandinavie, ainsi qu'en France avec le projet BioTFuel (Total, Sofiproteol, CEA, IFP, Axens et Uhde) et le démonstrateur de Bure-Saudron (Meuse) avec les partenaires CEA, CNIM, Air Liquide/Lurgi et Choren. Ces deux projets visent à optimiser différentes parties de la chaîne du procédé BTL, notamment la logistique, la gazéification de la biomasse (par ajout d'hydrogène lors de la gazéification de la biomasse), les étapes de purification du gaz de synthèse et la durabilité des catalyseurs de synthèse de Fischer-Tropsch.

Enfin, aux États-Unis, Velocys développe une technologie originale de micro-/milliréacteurs catalytiques, destinés au vaporeformage du méthane en gaz de synthèse et à la synthèse de Fischer-Tropsch [3]. De telles unités pourraient être économiques pour une capacité de 500 barils/j, notamment pour les applications BTL, en raison d'un rendement nettement plus élevé de la synthèse de Fischer-Tropsch, dont les causes ne sont pas encore clairement élucidées (vitesse de gaz élevée, excellent échange thermique, optimisation de l'activation du catalyseur, etc.) [4].

Par ailleurs, le traitement combiné de biomasse et de charbon par gazéification et synthèse de Fischer-Tropsch offre, selon le National Energy Technology Laboratory (États-Unis), des avantages significatifs en termes d'émission de gaz à effet de serre : ainsi, le mélange de 92 % (en masse) de charbon et de 8 % de biomasse (« coal and biomass to liquids », CBTL) produirait des carburants jugés compétitifs avec un coût du baril \geq 93 dollars. Dans cette configuration, le gazole émettrait 20 % de gaz à effet de serre de moins que le gazole issu de pétrole brut [5].

*1 baril = 159 litres (42 gallons US).

[1] Casci J.L., Lok C.M., Shannon M.D., *Catal. Today*, **2009**, *145*, p. 38.

[2] Fischer F., Pischler H., *Abh. Kenntn. Kohle*, **1937**, *13*, p. 407.

[3] Atkinson D., McDaniel J., *Int. Sugar J.*, **2009**, *111*, p. 192.

[4] Cao C., Hu J., Li S., Wilcox W., Wang Y., *Catal. Today*, **2009**, *140*, p. 149.

[5] « Affordable, low-carbon diesel fuel from domestic coal and biomass », Rapport DOE/NETL-2009/1349, 14/01/2009.