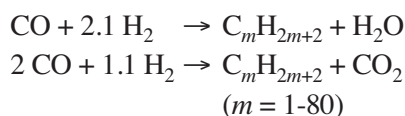


Éditorial

LE PROCÉDÉ FISCHER-TROPSCH

Franz Fischer et Hans Tropsch ont découvert dans les années 1920 que les catalyseurs métalliques à base de cobalt et de fer pouvaient favoriser la production d'hydrocarbures et d'alcools à partir de gaz de synthèse.

La réaction qui porte les noms de ces deux scientifiques (réaction Fischer-Tropsch, ou F-T) conduit à la synthèse de paraffines, selon les équations suivantes :



Elle fait partie d'un groupe de nombreuses réactions utilisant le gaz de synthèse comme réactif et permettent d'obtenir une grande variété de produits.

Une multitude d'excellents articles ont été écrits sur cette réaction et sur les procédés développés tout d'abord en Allemagne pendant les années 1930 et 1940, puis en Afrique du Sud à partir des années 1950. Un article complet au sujet de la technologie du procédé FT a été publié récemment¹. L'objectif de ce numéro de *Oil & Gas Science and Technology* n'est pas de reproduire le travail bibliographique très détaillé effectué par tous ces éminents auteurs, mais de présenter certains des défis de cette technologie et les résultats obtenus à l'IFP au cours du développement d'un procédé propre en partenariat avec l'ENI.

Historique

L'intérêt porté à la réaction Fischer-Tropsch comme moyen de produire des hydrocarbures à usage industriel a varié au cours des cinquante dernières années. Dans les années 1950 et 1960, seule l'Afrique du Sud a travaillé sur les procédés utilisant cette technologie et les a développés, en raison de son environnement économique et politique particulier. La matière première était alors le charbon. Le procédé était basé sur des catalyseurs à base de fer utilisés à basse ou haute température et les produits finaux étaient principalement de l'essence et divers produits chimiques. Dans d'autres parties du monde, le pétrole était quasiment la seule matière première utilisée pour la production de carburants et de produits chimiques, en raison de sa grande disponibilité et de son coût relativement bas.

Pendant la crise du pétrole des années 1970, et en raison de la flambée des prix qui a accompagné cette crise, de nombreux pays développés (États-Unis, Japon, Europe) se sont intéressés au procédé Fischer-Tropsch et ont accompli un travail considérable afin de développer des catalyseurs et des procédés, dans le but de produire des carburants et des produits chimiques liquides à partir de diverses matières premières, en utilisant le gaz de synthèse comme produit intermédiaire. L'objectif de ces efforts était de réduire la dépendance de ces pays envers le pétrole comme source de carburants et de produits chimiques.

(1) *Fischer-Tropsch Technology* (2004) (Studies in Surf. Sci. Catal. **153**), Steynberg A., Mark Dry M. (éds.), Elsevier.

La baisse du prix du pétrole au milieu des années 1980 a réduit, voire interrompu, la plupart des tentatives visant à atteindre une phase de démonstration industrielle ou de commercialisation et seuls quelques acteurs du marché (comme Shell²) ont poursuivi leurs efforts.

Depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt a été suscité par le concept selon lequel le gaz naturel, qui présente d'énormes réserves, peut être transformé en hydrocarbures liquides au moyen de la technologie F-T.

De fait, le gaz naturel n'est pas aussi facile à transporter que le pétrole et il ne peut pas être utilisé de manière aussi directe que les liquides dérivés du pétrole dans les moteurs à combustion classiques. D'un autre côté, des travaux préliminaires ont démontré que du gazole et du carburéacteur d'excellente qualité pouvaient être obtenus grâce à l'hydrotraitement des produits bruts du procédé Fischer-Tropsch. Au cours de la même période, il a été clairement démontré que la transformation directe du méthane en hydrocarbures C₂+ n'était pas encore réalisable techniquement.

Ces facteurs ont débouché sur le concept d'un complexe GTL (Gas-to-Liquid – du gaz vers les liquides), une grande unité capable de transformer le gaz naturel (issu de champs de gaz naturel spécialement éloignés des marchés) en précieux carburants liquides.

Ce concept a pris de l'ampleur dans les années 2000 et s'est étendu aux complexes CtL (Coal-to-Liquid – du charbon aux liquides) et BtL (Biomass-to-Liquid – de la biomasse aux liquides), comme moyen d'utiliser n'importe quelle ressource contenant du carbone pour produire des liquides, à travers la gazéification et la synthèse F-T, suivies d'un traitement de raffinage complémentaire pour mise des produits aux spécifications commerciales. L'acronyme XtL est même utilisé aujourd'hui comme terme générique pour décrire ces procédés, le X intégrant aussi les résidus et les déchets.

Par conséquent, si l'on considère son développement actuel et son développement potentiel futur, la réaction Fischer-Tropsch constitue un lien très important entre une vaste gamme de ressources contenant du carbone d'une part, et des carburants propres d'autre part, ainsi que divers produits chimiques.

Une chaîne XtL

Dans toute chaîne XtL destinée à produire des carburants, cinq blocs principaux sont toujours présents :

- réception/conditionnement de la charge brute (y compris la purification potentielle) ;
- gazéification de la charge, conduisant au gaz de synthèse brut ;
- purification du gaz de synthèse et ajustement aux spécifications Fischer-Tropsch ;
- synthèse Fischer-Tropsch, conduisant aux produits bruts (principalement des hydrocarbures) ;
- raffinage et mise aux spécifications des produits bruts pour en faire des carburants commercialisables.

La synthèse Fischer-Tropsch se caractérise principalement par :

Le catalyseur et les conditions d'opération

La réaction doit être catalysée soit par des composés du cobalt, dispersés sur des transporteurs de surface élevée, soit par des composés du fer, généralement fondus ou précipités ; les catalyseurs sont habituellement activés avant la réaction. Ces catalyseurs sont sensibles aux poisons comme le soufre, ce qui implique par conséquent une purification absolue du gaz de synthèse ou de la ressource carbonée initiale dans le cas du gaz naturel.

(2) Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T. (1990) The Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS), *Catal. Lett.* **7**, 253-270 ; Van Wechem V.M.H., Senden M.M.G. (1994) Conversion of Natural Gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS) in *Natural Gas Conversion II* (Studies in Surf. Sci. Catal. **81**), Curry-Hyde H.E., Howe R.F. (éds.), Elsevier, pp. 43-71

En fonction du métal utilisé, le rapport molaire H_2/CO doit être ajusté : environ 2,0 pour le cobalt, une plage large (0,7 à 2,0) pour le fer.

Des pressions moyennes (15-30 bars) sont utilisées dans tous les cas, de même que des températures basses (210-240 °C) pour les catalyseurs à base de cobalt, tandis que des températures basses (220-250 °C) ou élevées (320-350 °C) peuvent être utilisées pour les catalyseurs à base de fer.

Problèmes thermiques

La réaction Fischer-Tropsch est une réaction extrêmement exothermique (environ 40 kcal/mole CO), ce qui rend difficile la gestion de la chaleur dégagée dans les réacteurs.

Composition et utilisation des produits

Alors que les réactifs sont simples et gazeux (CO , H_2) dans les conditions de la réaction, les produits sont un mélange de produits gazeux (hydrocarbures légers, eau, CO_2) et de produits liquides (hydrocarbures moyens et lourds). Parmi les produits, on compte principalement des hydrocarbures (paraffines et alcènes), mais aussi des alcools et d'autres produits oxygénés. Il y a toujours une large distribution de chaque classe de produit organique, conformément aux lois de la polymérisation (la théorie de distribution Anderson-Schulz-Flory ou ASF). Cela a un fort impact sur le schéma de valorisation vers des carburants et des produits chimiques.

Présentation de ce numéro spécial

Ce numéro spécial de *Oil & Gas Science and Technology* aborde certains aspects de la synthèse Fischer-Tropsch et de la valorisation des produits bruts comme décrit ci-dessous.

Certains articles se concentrent sur les catalyseurs à base de cobalt utilisés dans la synthèse Fischer-Tropsch à basse température dans un réacteur en phase liquide

La surface du catalyseur est l'endroit où se produit la réaction ; le catalyseur doit par conséquent être conçu, préparé et caractérisé soigneusement afin d'en obtenir les meilleures performances possibles tout au long de sa durée de vie. Les trois premiers articles traitent de la préparation, de la promotion et de la caractérisation détaillée des catalyseurs à base de cobalt par des techniques spécifiques.

Le réacteur est l'endroit où s'opère la transformation chimique, en présence du catalyseur ; le réacteur doit donc être conçu de sorte que le catalyseur puisse exprimer toutes ses performances.

L'association de catalyseurs en poudre et du réacteur en phase liquide est reconnue comme une manière efficace de produire potentiellement de grandes quantités d'hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne pour une valorisation en distillats moyens très demandés pour le marché des carburants.

Les principaux avantages de cette technologie sont :

- un bon transfert de chaleur, qui garantit une bonne isothermicité dans tout le volume du réacteur ;
- une faible limitation de la diffusion à l'intérieur des particules du catalyseur ;
- une faible perte de pression le long du réacteur ;
- la possibilité d'une extrapolation à grande échelle.

Une des principales difficultés est la complexité hydrodynamique du réacteur. Le quatrième article décrit la modélisation complète d'un tel réacteur.

Un autre aspect important de la synthèse F-T est la production de molécules présentant des nombres d'atomes de carbone très divers et, même dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, la formation d'alcools et d'alcènes. Un article est consacré à l'analyse complète de tous ces produits.

La partie raffinage se concentre sur l'hydrocraquage et l'hydroisomérisation des cires brutes paraffiniques produites par la réaction Fischer-Tropsch avec des catalyseurs à base de cobalt à basse température. Ces transformations permettent de produire des carburants de bonne qualité (principalement diesel) ainsi que des bases de lubrifiants.

Au cours du développement du procédé propre IFP-ENI, des efforts considérables ont été consacrés à la conception de catalyseurs à base de cobalt et du réacteur en phase liquide ainsi qu'à la transformation sélective des paraffines brutes en carburant. Cette revue contient un certain nombre de résultats obtenus au cours de ce travail de développement.

François Hugues

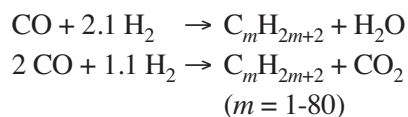
*Chef de projet Fischer-Tropsch 1998 - 2007
Direction Conception Modélisation Procédés
Institut français du pétrole, IFP-Lyon - France*

Editorial

THE FISCHER-TROPSCH PROCESS

The Fischer-Tropsch reaction has been known since the 1920's with the discovery by Franz Fischer and Hans Tropsch that metallic catalysts based on cobalt and iron can promote the reaction of syngas leading to hydrocarbons and alcohols.

The Fischer-Tropsch reaction for the synthesis of paraffins is formally written as follow:



The Fischer-Tropsch (FT) reaction is part of a group of numerous reactions using syngas as a reactant, leading to a large variety of products.

There have been many excellent reviews written on the reaction and the processes developed first in Germany during the 1930's and 40's then in South Africa from the 50's. Recently a complete review of the FT process technology has been published¹. The aim of this issue of *Oil & Gas Science and Technology* is not to duplicate the very detailed bibliographic work performed by all these distinguished authors, but rather to present some of the challenges of this technology and the results obtained at IFP during the common development with their partner ENI of a proprietary process.

History of Fischer-Tropsch Development

Interest in the Fischer-Tropsch reaction as a means of producing industrially useful hydrocarbons has varied in the last 50 years. In the 1950's and 60's only South Africa, due to the particular economical and political environment, worked on and developed processes using this technology. The raw material was coal, the process was based on iron catalysts used either at low or high temperature, and the end products were mainly gasoline and various chemicals. In all other parts of the world, oil was almost the only raw material for the production of fuels and chemicals, due to its wide availability and relatively low cost.

During the oil crisis of the 1970's, with corresponding price escalation, many developed countries (USA, Japan, Europe) showed an interest in the Fischer-Tropsch process and performed quite significant work on developing catalysts and processes, with the aim of producing liquid fuels and chemicals from a variety of raw products, through the syngas as intermediate. The aim of these efforts was to reduce the dependency of these nations on oil as a source of fuels and chemicals.

The oil price decrease in the mid 80's strongly reduced and even stopped most of the attempts to reach an industrial demonstration or a commercial stage, and only a few players (such as *Shell*²) pursued their efforts.

(1) *Fischer-Tropsch Technology* (2004) (Studies in Surf. Sci. Catal. **153**), Steynberg A., Mark Dry M. (eds.), Elsevier.

(2) Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T. (1990) The Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS), *Catal. Lett.* **7**, 253-270; Van Wechem V.M.H., Senden M.M.G. (1994) Conversion of Natural Gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS) in *Natural Gas Conversion II* (Studies in Surf. Sci. Catal. **81**), Curry-Hyde H.E., Howe R.F. (eds.), Elsevier, pp. 43-71.

Since the early 90's, interest was renewed by the concept that natural gas, representing huge reserves, could be transformed into liquid hydrocarbons using FT technology.

In fact, natural gas is not as easy to transport as oil, and can not be used as directly as oil-derived liquids in conventional combustion engines. On the other hand, it was demonstrated from early work that excellent diesel and jet fuel can be obtained from the hydro-processing of Fischer-Tropsch raw products. At the same period, it was clearly shown that the direct transformation of methane to C₂+ hydrocarbons was not yet technically feasible.

These considerations led to the concept of a GtL (Gas-to-Liquid) complex, a large unit able to transform natural gas (especially from fields that are far from markets) into valuable liquid fuels.

This concept was enlarged in the years 2000 to CtL (for Coal-to-Liquid) and BtL (for Biomass-to-Liquid), as a means of using any carbon-containing resources to produce liquids, through gasification and FT synthesis, following by upgrading. XtL is now even used as generic term to describe all these processes, X standing also for residues or wastes.

Therefore, looking at present and potential future development, the Fischer-Tropsch reaction stands as a very important link from a large range of carbon-containing resources to clean fuels and various chemicals.

Fischer-Tropsch Synthesis in an XtL chain

In any XtL chain aimed at producing fuels, five main blocks are always present:

- raw feed reception / conditioning (including possibly purification),
- feed gasification, leading to raw syngas,
- syngas purification and adjustment to Fischer-Tropsch specifications,
- Fischer-Tropsch synthesis, leading to raw products (mainly hydrocarbons),
- raw products upgrading to fuels.

Major features of the Fischer-Tropsch synthesis are:

The catalyst and operating conditions

The reaction needs to be catalyzed by either cobalt compounds, which are dispersed on high surface-area carriers, or iron compounds, usually fused or precipitated; the catalysts are usually activated prior to reaction. Such catalysts are sensitive to poisons such as sulfur, which makes it necessary to use pure syngas, and therefore imposes a thorough purification of the syngas, or the gasification feed in the case of natural gas.

Depending of the metal used, the H₂/CO molar ratio has to be adjusted: ca. 2.0 for Co, a wide range (0.7 to 2.0) for Fe.

Medium pressures (15-30 bar) are used in all cases, and low temperatures (210-240°C) for Co catalysts while both low temperatures (220-250°C) and high temperatures (320-350°C) can be used for Fe catalysts.

Thermal issues

The Fischer-Tropsch reaction is a very exothermic one (ca. 40 kcal/mole CO), which makes the heat management in any Fischer-Tropsch reactor a challenge.

Products composition and use

While the reactants are simple and gaseous (CO, H₂), under the reaction conditions the products are a mixture of gaseous products (light hydrocarbons, water, CO₂) and liquid ones (medium & heavy hydrocarbons). Among the products, although hydrocarbons are the main ones (paraffins and olefins), alcohols and other oxygenates are also present. There is always a wide distribution of each class of organic product, following a polymerization law (the ASF distribution). This has a strong impact of the upgrading route to fuels and chemicals.

Presentation of this Special Issue

This special issue of *Oil & Gas Science and Technology* will deal with some selected aspects of Fischer-Tropsch synthesis and upgrading of raw products as described below.

Articles on the Fischer-Tropsch reaction focus on cobalt-based catalysts used in low temperature Fischer-Tropsch synthesis in liquid phase (slurry type) reactor.

The catalyst surface is the place where the reaction occurs and therefore the catalyst has to be designed, prepared and characterized with much attention, in order to obtain the best performance from it over its life time. The first three articles deal with the preparation, promotion and detailed characterization by specific techniques of Co-based catalysts.

The synthesis reactor is the place where the catalyst will operate the chemical transformation, and it should be designed so that the catalyst expresses all its performances.

The association of powdered catalysts and liquid phase reactor (slurry type) has been recognized as an efficient way to produce potentially large amounts of long chain paraffinic hydrocarbons for further upgrading into middle distillates.

The main advantages of this technology are:

- good heat transfer, providing good isothermicity over the whole reactor volume,
- low diffusional limitation inside the catalyst particles,
- a low pressure drop along the reactor,
- the possibility of large scale extrapolation.

One of the main challenges is the complexity of the reactor hydrodynamics. The fourth article describes the complete modeling of such a reactor.

Another important aspect of FT synthesis is the production of molecules with a wide range of carbon number and, even in case of cobalt catalysts, the formation of alcohols and olefins. An article is devoted to the complete analysis of all these products.

The upgrading part focuses on hydrocracking and hydroisomerization of the paraffinic raw waxes produced by Fischer-Tropsch with Co-catalyst at low temperature. These transformations allow production of high quality fuels (mainly diesel) as well as lubricant bases.

During the development of the proprietary IFP-ENI process, much effort has been devoted to the design of Co-catalysts and liquid phase reactor, and on the selective upgrading of raw paraffins to fuel. In this review selected papers are gathered from this development work.

François Hugues

*Fischer-Tropsch project leader 1998-2007
Process Design and Modeling Division
Institut français du pétrole, IFP-Lyon - France*