

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 871 075**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 04178**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : B 01 J 33/00, C 10 G 2/00 // (B 01 J 33/00, 23:75,  
23:42) (B 01 J 33/00, 21:12)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.04.05.

③0 Priorité : 26.04.04 US 60565468.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.12.05 Bulletin 05/49.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SASOL TECHNOLOGY PROPRIETARY LIMITED — ZA.

⑦2 Inventeur(s) : VAN BERGE PETER JACOBUS et  
BARRADAS SEAN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : GERMAIN ET MAUREAU.

⑤4 CATALYSEUR.

⑤7 Un procédé pour préparer un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt consiste à introduire un précurseur de composant modificateur soluble de formule  $Mc(OR)_x$ , où Mc est un composant modificateur choisi dans le groupe comprenant Si, Ti, Cu, Zn, Zr, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W ou La, R est un groupe alkyle ou acyle, et x est un entier ayant une valeur de 1 à 5, sur et/ou dans un précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt comprenant un support catalytique préformé poreux supportant du cobalt sous forme oxydée. Le précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt modifié résultant est réduit pour obtenir un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt.

FR 2 871 075 - A1



La présente invention concerne les catalyseurs. Elle concerne en particulier un procédé pour préparer un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt, et un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch préparé au  
5 moyen de ce procédé.

Lorsqu'un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch obtenu à partir d'un support catalytique préformé, partiellement soluble dans une solution aqueuse acide ou neutre, par imprégnation en phase de suspension aqueuse de  
10 cobalt comme composant catalytique actif sur le support catalytique, séchage du support imprégné, calcination du support imprégné séché pour obtenir un précurseur catalytique, et réduction du précurseur catalytique pour obtenir un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch, est  
15 utilisé pour une synthèse Fischer-Tropsch dans une colonne à bulles triphasique, il se produit une contamination du produit cireux obtenu lors de la synthèse Fischer-Tropsch par une matière particulaire ultrafine enrichie en cobalt. Ce produit cireux est défini comme le produit hydrocarboné  
20 qui est un liquide dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch appliquées et qui est retiré comme tel du réacteur. On pense que cette contamination du produit cireux résulte de l'un des mécanismes suivants ou des deux :

25 - La dissolution du support lors de l'étape d'imprégnation à base aqueuse peut entraîner une précipitation et un revêtement grossier du matériau de support par une couche amorphe physiquement liée sur laquelle le cobalt va se déposer à l'issue de l'étape  
30 d'imprégnation. La présence de cette couche physiquement liée contribue à l'insuffisance d'ancrage des cristallites de cobalt actives de la synthèse Fischer-Tropsch, et

facilite à terme le délogement et l'élimination de la matière particulaire ultrafine riche en cobalt du catalyseur poreux lors d'une synthèse Fischer-Tropsch prolongée dans un réacteur à colonne à bulles triphasique.

5           - Le catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch est susceptible de subir une attaque hydrothermique inhérente aux conditions réelles de synthèse, c'est-à-dire des conversions de gaz de synthèse de plus de 50% à une pression de fonctionnement moyenne lorsque le gaz de  
10 synthèse n'est pas indûment dilué. Une attaque hydrothermique réussie du matériau de support exposé (et non protégé) entraîne une contamination du produit cireux obtenu, par une matière particulaire ultrafine riche en cobalt.

15           Les brevets EP 1058580 et WO 02 07883 indiquent comment traiter un support catalytique préformé par un composant modificateur, pour obtenir un support catalytique modifié moins soluble dans des solutions aqueuses neutres et acides. Un catalyseur de synthèse  
20 Fischer-Tropsch est ensuite formé à partir du support catalytique modifié, au moyen d'une imprégnation en phase de suspension aqueuse d'un composant catalytique actif comme le cobalt (Co) sur le support catalytique modifié, du séchage du support imprégné, suivi de calcination de  
25 celui-ci pour obtenir un précurseur catalytique, et enfin de la réduction du précurseur catalytique. Lorsque le catalyseur résultant est utilisé pour produire de la cire dans une réaction de synthèse Fischer-Tropsch en colonne à bulles triphasique, la production continue d'un produit  
30 cireux propre, c'est-à-dire d'un produit cireux sensiblement exempt de matière particulaire ultrafine, soit submicronique, enrichie au cobalt est possible.

Bien que les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch obtenus par ces procédés donnent de bons résultats, leur fabrication nécessite par conséquent de devoir ajouter un composant modificateur aux supports catalytiques préformés  
5 avant d'imprégner ceux-ci. Un objet de la présente invention est donc d'obtenir un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch rendant possible la production continue de produit cireux propre (c'est-à-dire de produit cireux contenant moins de 50 ppm en masse de cobalt total), mais  
10 ne nécessitant pas l'ajout d'un composant modificateur immédiatement après la production du support préformé à partir duquel le catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch est formé.

Ainsi, selon un premier aspect de l'invention, il est  
15 prévu un procédé pour préparer un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt, ledit procédé comprenant les étapes consistant à introduire un précurseur de composant modificateur soluble de formule  $Mc(OR)_x$ , où Mc est un composant modificateur choisi dans le groupe  
20 comprenant Si, Ti, Cu, Zn, Zr, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W ou La, R est un groupe alkyle ou acyle, et x est un entier ayant une valeur de 1 à 5, sur et/ou dans un précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base  
25 de cobalt comprenant un support catalytique préformé poreux supportant du cobalt sous forme oxydée, dans lequel le support catalytique est choisi parmi l' $Al_2O_3$ , le dioxyde de titane, la magnésie, la silice-alumine et l'oxyde de zinc, pour obtenir un précurseur catalytique de synthèse  
30 Fischer-Tropsch à base de cobalt modifié ; et

à réduire ce précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt modifié pour obtenir un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt.

En particulier, l'introduction du précurseur de  
5 composant modificateur sur et/ou dans le précurseur catalytique peut être effectuée par une imprégnation comme l'imprégnation en phase de suspension ou l'imprégnation à humidité naissante, ou par dépôt chimique en phase vapeur.

Le précurseur de composant modificateur est alors  
10 soluble dans un solvant aqueux approprié, tel qu'un solvant organique.

L'invention s'étend à un catalyseur de Fischer-Tropsch obtenu grâce au procédé du premier aspect de l'invention.

Le support catalytique préformé poreux peut, en  
15 particulier, se présenter sous forme de particules. En principe, il peut être un élément quelconque parmi l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), la magnésie ( $\text{MgO}$ ), la silice-alumine et/ou l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Le  
20 support a de préférence un diamètre de pore moyen situé entre 8 et 50 nanomètres, de préférence entre 10 et 15 nanomètres. Le volume poreux du support peut se situer entre 0,1 et 1 ml/g, de préférence entre 0,3 et 0,9 ml/g. La taille moyenne des particules peut se situer entre 1 et  
25 500 micromètres, de préférence entre 10 et 250 micromètres, plus particulièrement encore entre 45 et 200 micromètres.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le matériau préféré pour le support, l'invention étant détaillée ci-après en référence à un support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Lorsque le support catalytique préformé est en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
30 ce dernier peut être, en principe, un quelconque support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par exemple, ce support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être celui

que commercialise la société allemande SASOL GmbH sous la marque Puralox SCCa 2/150. Le Puralox SCCa 2/150 (marque déposée) est un support en  $Al_2O_3$  séché par atomisation et composé d'un mélange d' $Al_2O_3$  gamma et delta.

5 A un support catalytique préformé poreux tel que décrit précédemment, on ajoute donc du cobalt sous forme oxydée, afin de former le précurseur catalytique. Par exemple, on peut imprégner le support catalytique, notamment au moyen d'une imprégnation en suspension  
10 aqueuse ou d'une imprégnation à humidité naissante, d'un précurseur du cobalt, puis le calciner de manière à oxyder ce précurseur de cobalt, pour obtenir ainsi le précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt.

Le support, avant son imprégnation, est de préférence  
15 un support non traité. Autrement dit, on n'aura de préférence pas traité ce support avant de l'utiliser aux fins de produire le précurseur catalytique, par exemple en lui rajoutant un composant modificateur pour éliminer sa susceptibilité à une attaque hydrothermique lors d'une  
20 synthèse Fischer-Tropsch faisant intervenir le catalyseur et/ou pour assurer une protection contre la dissolution du support lors d'une étape de préparation du catalyseur par imprégnation en phase aqueuse.

Une attaque hydrothermique est définie comme le  
25 frittage du support en  $Al_2O_3$  lors de la synthèse Fischer-Tropsch provoqué par une exposition à une température élevée et à l'eau. Ce frittage peut se produire comme le propose un modèle selon M.F.L. Johnson dans la revue Journal of Catalysis, n°123 (1990), pages 245 à 259.  
30 L' $Al_2O_3$  utilisé pour ce modèle se présentait sous forme d'agrégats de particules de forme indéterminée. Par exemple, les particules individuelles étaient considérées

comme étant des sphères équivalentes ayant des diamètres entre 5 et 14 nm pour des surfaces variant entre 120 m<sup>2</sup>/g et 283 m<sup>2</sup>/g. Pour que ces agrégats présentent une résistance mécanique, il fallait non seulement que les particules individuelles soient au contact les unes des autres, mais que ces particules soient chimiquement liées au moyen de liaisons Al-O-Al, dans un réseau tridimensionnel. Johnson suggère que les particules se développent, c'est-à-dire se cristallisent, grâce à une élimination successive de l'eau de deux groupes hydroxyles de surface résidant sur des particules adjacentes, à proximité d'une zone de contact. Celle-ci entraîne la formation de nouvelles liaisons Al-O-Al, et le rapprochement de plusieurs groupes hydroxyles avec une possibilité accrue de ces condensations. Ces condensations consécutives entraînent un agrandissement des pores. Avec le temps, les petites particules forment de grosses particules. L'eau joue un rôle important dans l'accélération du frittage hydrothermique du support. Elle maintient la concentration du groupe hydroxyle à la surface du support, accroissant ainsi la possibilité d'une élimination de deux groupes hydroxyle adjacents et de frittage.

Il a été démontré par M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, et H. Al-Zaid dans *Preparation of Catalysts V*, G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange et B. Delmon (éd.), aux éditions scientifiques Elsevier, Amsterdam, page 155 à 163, qu'un élargissement des pores était observé pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une température de 150°C en présence d'eau. Par ailleurs, au cours de ces expériences, il a été proposé un cycle d'hydroxylation-déshydroxylation, censé entraîner des particules plus grandes et agglomérées de manière

lâche. Il pouvait provoquer une faible cohésion entre les particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une perte de résistance mécanique.

On a ainsi découvert avec étonnement qu'en modifiant un précurseur catalytique à l'aide d'un composant  
5 modificateur selon l'invention, on obtenait un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch réussi, c'est-à-dire un catalyseur ne produisant pas de matière particulaire ultrafine riche en cobalt en quantité significative (soit plus de 50 ppm en masse de cobalt total dans le produit  
10 cireux) lors d'une synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur à colonne à bulles avec suspension.

Chose étonnante, on a maintenant découvert que la modification d'un précurseur catalytique, préparé sur un matériau de support préformé soluble dans des solutions  
15 aqueuses neutres et acides, suffisait à produire un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch en phase de suspension permettant de garantir la production d'un produit cireux sans cobalt (c'est-à-dire de moins de 50 ppm en masse) lors d'une synthèse prolongée dans un  
20 réacteur à phase de suspension. La modification d'un précurseur catalytique de cobalt, préparé à l'aide d'un matériau de support catalytique préformé non modifié ou pur, a montré que le catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch en phase de suspension de cobalt ne produisait pas  
25 de particules ultrafines riches en cobalt lors de la synthèse Fischer-Tropsch en réacteur à colonne à bulles avec suspension. Ce résultat permet d'étayer l'hypothèse selon laquelle le mécanisme d'attaque hydrothermique lors de la synthèse Fischer-Tropsch en phase de suspension en  
30 conditions réalistes est principalement responsable de la formation d'une contamination du produit cireux par des particules ultrafines (soit < 1 µm) riches en cobalt. Si

la formation de particules ultrafines lors d'une synthèse Fischer-Tropsch prolongée en phase de suspension est principalement due au mécanisme d'attaque hydrothermique, ce contaminant du produit cireux ne sera enrichi au cobalt qu'au premier stade de la dégradation du catalyseur. Cela s'explique par le fait que cette attaque vise la surface du catalyseur.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le précurseur du composant modificateur peut être, en particulier, un précurseur de composant modificateur à base de silicium, par exemple un composé ou un agent de silicium organique, de sorte que le composant modificateur est le silicium (Si). Le composé de silicium organique peut être le tétraéthoxysilane (« TEOS ») ou le tétraméthoxysilane (« TMOS »).

Lorsqu'on utilise un précurseur de composant modificateur à base de silicium, on peut alors l'employer dans une quantité telle que le niveau de silicium du précurseur catalytique modifié résultant soit au moins 0,06 atomes de Si par nanomètre carré du précurseur catalytique, de préférence au moins 0,13 atomes de Si par nanomètre carré du précurseur catalytique, et de préférence encore au moins 0,26 atomes de Si par nanomètre carré du précurseur catalytique.

Le recouvrement de la surface par le silicium choisi ne doit pas non plus entraîner de paramètre structurel indésirable du catalyseur fraîchement réduit, comme l'indique le brevet US 6 462 098. Le rayon de pore moyen (exprimé en m) du catalyseur fraîchement réduit doit rester supérieur à  $((L_{\min})^2 \theta \varphi) \times 10^{-19}$  (Equation 1) et inférieur à  $((L_{\max})^2 \theta \varphi) \times 10^{-18}$  (Equation 2), où :

$L_{\min}$  est la taille minimale des particules du précurseur catalytique modifié par le silicium, exprimée en m ;

5  $L_{\max}$  est la taille maximale des particules du précurseur catalytique modifié par le silicium, exprimée en m ;

$\theta$  est la masse volumique du site actif, exprimée comme étant le nombre d'atomes de la surface de cobalt métallique par  $m^2$  de surface du catalyseur fraîchement  
10 réduit ; et

$\varphi$  est la fraction de vide des particules du catalyseur fraîchement réduit.

Le composé ou agent de silicium organique peut être dissous dans un solvant d'imprégnation, généralement un  
15 solvant organique capable de dissoudre le composé de silicium, comme l'éthanol, l'acétone ou le propanol. Le précurseur catalytique peut être mélangé à la solution résultante pour former un mélange de traitement. Ce mélange de traitement peut être maintenu à une température  
20 élevée pendant un certain temps pour imprégner l'agent modificateur dans et/ou sur le précurseur catalytique. Cette température élevée peut être égale au point d'ébullition du solvant d'imprégnation, ou proche de celui-ci. L'imprégnation peut être effectuée à pression  
25 atmosphérique, et le délai pendant lequel s'opère l'imprégnation peut aller d'une minute à 20 heures, de préférence d'une minute à 5 heures. L'excédent de solvant ou de solution peut ensuite être éliminé. L'élimination de cet excédent de solvant ou de solution peut être effectuée  
30 sous un vide de 0,01 à 1 bar (pression absolue, ci-après désignée par (a)), de préférence de 0,01 à 0,1 bar (a), et à une température égale au point d'ébullition du solvant,

par exemple au moyen d'un matériel de séchage connu, équipé de dispositifs de mélange, et dont la température de chemise est donc plus élevée que le point d'ébullition du solvant.

5 Le précurseur catalytique est donc composé d'oxyde de cobalt supporté sur le support catalytique.

Pour obtenir le précurseur catalytique, une seule étape de traitement comprenant l'imprégnation du support par un précurseur du cobalt (de préférence le nitrate de cobalt,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), et la calcination du support imprégné, peut suffire pour obtenir un chargement souhaité de cobalt sur le support ; toutefois, le précurseur calciné peut être soumis, s'il le faut pour obtenir un chargement en cobalt souhaité, c'est-à-dire optimal, à au moins une étape de traitement supplémentaire, par exemple une seconde étape, comprenant l'imprégnation du support par traitement du précurseur catalytique issu de la première étape ou étape de traitement initiale avec du cobalt ou un précurseur de celui-ci de sorte qu'on obtient une seconde imprégnation du précurseur catalytique avec du cobalt ou ses précurseurs, suivie d'une calcination du précurseur catalytique imprégné. Ce précurseur catalytique sera ensuite traité avec le composant modificateur comme décrit ci-dessus.

25 Dans un mode de réalisation de l'invention, les première et seconde étapes de traitement peuvent être effectuées par imprégnation en phase de suspension, ainsi que le décrit le brevet US 6 455 462.

Ainsi, lors de chacune des étapes de traitement, 30 l'imprégnation par suspension du support avec le précurseur de cobalt est initialement effectuée à une température située entre 60°C et 95°C avec application

graduelle de vide, jusqu'à ce qu'un état d'humidité naissante soit atteint pour le support ; on applique ensuite un vide maximal de <20 kPa(a) tout en vérifiant que la température ne tombe pas à moins de 60°C, jusqu'à  
5 ce qu'on atteigne une perte par calcination inférieure à 90% de la valeur de la perte par calcination sous humidité naissante, après quoi on calcine le support séché imprégné.

Lors de l'une ou l'autre ou des deux étapes de  
10 traitement, un dopant capable d'augmenter la réductibilité du cobalt, ou un précurseur de ce dopant, peut être ajouté. Ainsi, un sel précurseur hydrosoluble de palladium (Pd) ou de platine (Pt) peut être ajouté. Le palladium ou le platine agit donc comme un dopant capable d'augmenter  
15 la réductibilité du cobalt. La proportion en masse du palladium ou du platine métallique au cobalt métallique peut se situer de 0,01:100 à 0,3:100.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les première et seconde étapes de traitement peuvent être  
20 effectuées par imprégnation à humidité naissante, comme le décrit l'exemple 65 du brevet US 5733839. Ainsi, à chaque étape de traitement, le support catalytique préformé est soumis à l'imprégnation à humidité naissante d'une solution du composant catalytique actif de son précurseur,  
25 égale au volume poreux du support catalytique préformé, suivie d'une calcination du support imprégné sans séchage pour produire le précurseur catalytique.

Selon un deuxième aspect de l'invention, il est prévu un procédé permettant d'obtenir un produit hydrocarboné  
30 Fischer-Tropsch, ledit procédé consistant à soumettre un gaz de synthèse composé de H<sub>2</sub> et de CO à une réaction Fischer-Tropsch dans un procédé de synthèse d'hydrocarbure

par suspension, en présence d'un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt selon le premier aspect de l'invention, afin d'obtenir le produit hydrocarboné Fischer-Tropsch.

5 L'invention s'étend également à un produit Fischer-Tropsch hydrocarboné obtenu grâce au procédé du deuxième aspect de l'invention.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est prévu un procédé permettant d'obtenir un produit Fischer-Tropsch amélioré, ledit procédé consistant à soumettre un gaz de synthèse composé de  $H_2$  et de  $CO$  à une réaction Fischer-Tropsch dans un procédé de synthèse d'hydrocarbure par suspension, en présence d'un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt selon le premier aspect de l'invention, afin d'obtenir un produit hydrocarboné Fischer-Tropsch, et à soumettre au moins une partie de ce produit hydrocarboné Fischer-Tropsch à un hydrotraitement pour obtenir le produit Fischer-Tropsch amélioré.

L'invention s'étend en outre à un produit Fischer-Tropsch amélioré obtenu grâce au procédé du troisième aspect de l'invention.

On peut ainsi améliorer des hydrocarbures de Fischer-Tropsch pour obtenir des produits plus intéressants, en soumettant tout ou partie du produit hydrocarboné à l'hydrotraitement, qui peut comprendre le fractionnement et/ou la conversion. Le terme « hydrotraitement » désigne une ou plusieurs opérations lors desquelles la structure moléculaire d'au moins une partie de l'hydrocarbure est modifiée, et comprend à la fois un traitement non catalytique (par exemple le vapocraquage) et un traitement catalytique (par exemple le craquage catalytique) dans lequel une fraction est mise au contact d'un catalyseur

adapté. En présence d'hydrogène comme réactif, ces étapes de traitement portent généralement le nom d'hydroconversion et comprennent, par exemple, l'hydroisomérisation, l'hydrocraquage, l'hydrodéparaffinage, l'hydrorafinage et l'hydrotraitement, toutes ces étapes étant réalisées dans des conditions bien connues des ouvrages relatifs à l'hydroconversion des hydrocarbures d'alimentation, comprenant les hydrocarbures d'alimentation riches en paraffines. Des exemples illustratifs, mais non limitatifs, des produits les plus intéressants formés grâce à cette conversion comprennent un ou plusieurs produits parmi les pétroles bruts synthétiques, le combustible liquide, les oléfines, les solvants, les huiles lubrifiantes, industrielles ou pharmaceutiques, les hydrocarbures cireux, les mélanges d'hydrocarbures contenant de l'azote et de l'oxygène, et similaires. Le « combustible liquide » comprend un ou plusieurs produits parmi l'essence automobile, le gazole, le carburéacteur, et le kérosène, tandis que « l'huile lubrifiante » comprend, par exemple, les liquides pour automobile, réacteur, turbine et transfert métallique, et similaires.

L'invention va ci-après être décrite au moyen d'un exemple non limitatif et en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

la figure 1 est un graphe de la teneur en cobalt d'un produit cireux secondaire filtré par rapport au nombre de jours en circuit, pour un produit cireux fabriqué à l'échelle d'une unité pilote ; et

la figure 2 est un graphe des masses volumiques de solides de l'eau décantée après interaction entre des catalyseurs de cobalt supportés sur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et de

l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifié par de la silice et de l'eau à 200°C et à 15,5 bar(g), en fonction du temps.

#### EXEMPLE 1

##### Préparation du précurseur catalytique A (précurseur catalytique comparatif)

Un précurseur catalytique de cobalt supporté a été préparé sur un support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur, en l'occurrence un support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  séché par atomisation, de marque Puralox SCCa 2/150 (volume poreux = 0,48 ml/g), sous forme de particules sphériques, commercialisé par la société allemande Sasol GmbH, Überseering 40, 22297, Hambourg, Allemagne. Une solution de 17,4 kg de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 9,6 g de  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ , et 11 kg d'eau distillée a été mélangée avec 20,0 kg du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur, en ajoutant le support à la solution. Lors d'une première étape d'imprégnation, la suspension a été introduite dans un séchoir à vide conique et mélangée en continu. La température de cette suspension a été augmentée pour atteindre 60°C après quoi un vide de 20 kPa (a) a été appliqué. Pendant les trois premières heures de l'étape de séchage, qui avait commencé une fois que le vide de 20 kPa (a) avait été appliqué, la température a été progressivement augmentée pour atteindre 95°C au bout de 3 heures. Ensuite, lors d'une étape de séchage suivante, le séchage a été réalisé de manière plus énergique, en l'occurrence la pression a été diminuée à 7 kPa(a). L'étape de séchage a pris fin au bout de 7 heures, et le support imprégné séché résultant a été immédiatement chargé dans un calcinateur à lit fluidisé. Le chargement a duré environ 1 à 2 minutes, et la température est restée à son point de consigne d'environ 75°C. La vitesse d'arrivée

de l'air a été maintenue à 23 kg/h (vitesse spatiale = 1,02 m<sup>3</sup><sub>n</sub> air/kg de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)/h). La température du lit fluidisé a été augmentée à une vitesse de 0,4°C/min pour atteindre une température maximale de 250°C. Cette

5 température a été maintenue à 250°C pendant 6 heures. Pour obtenir un catalyseur avec un chargement de cobalt de 30 g de Co/100 g de support, une seconde étape d'imprégnation a été réalisée. Une solution de 9,4 kg de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O, 15,7 g de (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et 15,1 kg d'eau distillée a été

10 mélangée avec 20,0 kg du précurseur catalytique provenant des premières imprégnation et calcination, en ajoutant le précurseur catalytique à la solution. La température de cette suspension a été augmentée pour atteindre 60°C après quoi un vide de 20 kPa (a) a été appliqué. Pendant les

15 trois premières heures de l'étape de séchage, qui avait commencé une fois que le vide de 20 kPa (a) avait été appliqué, la température a été progressivement augmentée pour atteindre 95°C au bout de 3 heures. Ensuite, lors d'une étape de séchage suivante, le séchage a été réalisé

20 de manière plus énergique, en l'occurrence la pression a été diminuée à 7 kPa(a). L'étape de séchage a pris fin au bout de 7 heures, et le support imprégné séché résultant a été immédiatement chargé dans un calcinateur à lit fluidisé. Le chargement a duré environ 1 à 2 minutes, et

25 la température est restée à son point de consigne d'environ 75°C. La vitesse d'arrivée de l'air a été maintenue à 23 kg/h (vitesse spatiale = 1,95 m<sup>3</sup><sub>n</sub> air/kg de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O)/h). La température du lit fluidisé a été augmentée à une vitesse de 0,4°C/min pour atteindre une

30 température maximale de 250°C. Cette température a été maintenue à 250°C pendant 6 heures pour obtenir un précurseur catalytique.

EXEMPLE 2Préparation du précurseur catalytique modifié B

Un précurseur catalytique de cobalt a été préparé de manière similaire au précurseur catalytique A, et modifié ensuite avec de la silice, pour obtenir un précurseur catalytique modifié B. Un procédé d'imprégnation a été  
5 utilisé pour réaliser cette modification. Ainsi, du silicium, sous forme de TEOS (tétraéthoxysilane, 2,5 kg) comme précurseur, a été ajouté à 20 L d'éthanol à 60°C. L'éthanol a donc servi de solvant d'imprégnation. 20 kg du précurseur catalytique A de l'exemple 1, ont été ajoutés à  
10 cette solution, laquelle a ensuite été maintenue à 50°C-75°C pendant 1 heure. Ensuite, le solvant a été éliminé sous vide à 0,03-0,2 bar(a), avec une température de chemise du matériel de séchage de 95°C. L'étape de séchage a pris fin au bout de 2 heures, et le support imprégné  
15 séché résultant a été immédiatement chargé dans un calcinateur à lit fluidisé. Le chargement a duré environ 1 à 2 minutes, et la température est restée à son point de consigne d'environ 75°C. La température du lit fluidisé a été augmentée à une vitesse de 0,4°C/min pour atteindre  
20 une température maximale de 250°C. Le matériau séché et imprégné a été calciné à l'air à 250°C pendant 6 heures dans le calcinateur à lit fluidisé à une vitesse spatiale de 0,9 m<sup>3</sup><sub>n</sub> air/kg de précurseur catalytique/h pour obtenir un précurseur catalytique modifié, en l'occurrence le  
25 précurseur catalytique modifié B. La teneur en silicium a été évaluée par analyse à 0,8 atomes de Si/nm<sup>2</sup> de précurseur catalytique.

EXEMPLE 3

Synthèse Fischer-Tropsch avec phase de suspension en  
laboratoire

Des précurseurs catalytiques de cobalt (modifiés ou non modifiés) ont été réduits avant la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur tubulaire à une vitesse spatiale de l'hydrogène de 200 ml<sub>n</sub> d'hydrogène/g de catalyseur/h et à la pression atmosphérique. La température a été augmentée à 425°C à 1°C/min, après quoi des conditions isothermes ont été maintenues pendant 16 heures. Le catalyseur comparatif A a donc été obtenu à partir du précurseur catalytique A, alors que le catalyseur B a été obtenu à partir du précurseur catalytique modifié B.

Entre 10 g et 30 g du catalyseur réduit résultant, variant de 38 µm à 150 µm, ont été mis en suspension dans 300 ml de cire fondue et chargés dans un réacteur à agitation continue d'une capacité utile de 500 ml. Le gaz d'alimentation était composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone selon un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO de 1,5/1 à 2,3/1. Ce réacteur était chauffé électriquement et des vitesses d'agitateurs suffisamment élevées ont été employées afin de supprimer toute limite de transfert de masse gaz-liquide. Le débit d'alimentation était contrôlé au moyen de débitmètres massiques de Brooks, et des vitesses spatiales allant de 2 à 4 m<sup>3</sup><sub>n</sub>/kg<sub>cat</sub>h ont été employées. Des analyses par chromatographie gazeuse des gaz permanents ainsi que des hydrocarbures volatils aériens ont été utilisées afin de caractériser les spectres de produit.

Les cycles d'essai en laboratoire ont été réalisées dans des conditions de synthèse Fischer-Tropsch réalistes :

Température du réacteur : 220°C  
Pression du réacteur : 20 bar

18

% conversion (H<sub>2</sub> + CO) : 50-70 %

Composition du gaz d'alimentation :

H<sub>2</sub> : env. 50 % vol.

CO : env. 25 % vol.

5                   Autres : Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et/ou CO<sub>2</sub>

Après avoir appliqué une équation cinétique de Fischer-Tropsch à base de cobalt rapporté, telle que :

$$\Gamma_{FT} = (K_{FT}P_{H_2}P_{CO}) / (1 + K P_{CO})^2$$

10

on a estimé le facteur pré-exponentiel dérivé d'Arrhenius de K<sub>FT</sub> pour chacun des passages rapportés. En définissant l'activité Fischer-Tropsch intrinsèque relative comme (facteur pré-exponentiel du catalyseur X après essai de réduction)/(facteur pré-exponentiel du catalyseur A), où X est le catalyseur A ou B, on a pu comparer les activités Fischer-Tropsch intrinsèques des catalyseurs de cobalt. L'activité Fischer-Tropsch intrinsèque relative initiale est déterminée au bout de 15 heures en circuit, comme indiqué sur le Tableau 1. On voit bien que la modification du précurseur catalytique n'a pas eu d'influence significative sur les caractéristiques Fischer-Tropsch intrinsèques par rapport au catalyseur de cobalt supporté non traité, le catalyseur A.

25

Tableau 1 : comparaison de performance d'une synthèse Fischer-Tropsch en réacteur à agitation continue en laboratoire entre des catalyseurs préparés sur un catalyseur de cobalt non traité (catalyseur A) et modifié par de la silice (catalyseur B)

Numéro de cycle	233\$ Catalyseur A	193 (SR3) Catalyseur B
<u>Conditions de synthèse :</u>		
Masse de catalyseur calcinée	20,6	12,6
Temp. du réacteur (°C)	221,0	220,2
Pression du réacteur (bar)	20,0	20,9
Temps d'utilisation(h)	15,0	15,0
<u>Composition du gaz d'alimentation :</u>		
H <sub>2</sub> (% vol)	52,2	51,6
CO (% vol)	26,4	26,4
(Autres = Ar, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> )		
<u>Vitesse spatiale du gaz synthétique</u>		
(H <sub>2</sub> + CO) (m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /kg <sub>cat</sub> .h)	3,0	3,8
<u>Pressions partielles réacteur</u>		
<u>(bar) :</u>		
H <sub>2</sub>	4,5	5,0
CO	2,5	2,9
H <sub>2</sub> O	4,8	4,7
CO <sub>2</sub>	0,3	0,3
<u>Performance de la synthèse :</u>		
Conversion : (% gaz synthétique)	68,3	65,7
Facteur d'activité Fischer-Tropsch spécifique intrinsèque relatif	1,0	1,2
% de sélectivité du CH <sub>4</sub> en atome C	4,3	6,7
%CO de la quantité totale de CO transformée en CO <sub>2</sub>	3,3	1,5

EXEMPLE 4Essais de synthèse Fischer-Tropsch en unité pilote

Lors d'un cycle d'essai confidentiel de synthèse Fischer-Tropsch en unité pilote, utilisant 5 kg du catalyseur A dans un réacteur à colonne à bulles d'une hauteur de 11 m avec recyclage externe, le produit cireux secondaire filtré a viré au gris au bout d'une dizaine de jours en circuit et la teneur en cobalt a augmenté pour atteindre 350 ppm en masse au bout de 25 jours en circuit, comme le montre la figure 1. Ce produit cireux secondaire filtré est défini comme étant le produit cireux obtenu lors du cycle d'essai de synthèse Fischer-Tropsch et

soumis à une première étape de séparation des solides, puis à une filtration secondaire ex-situ au moyen de papier filtre Whatmans 42 (marque déposée).

Le cycle d'essai a été réalisé dans des conditions de  
5 synthèse Fischer-Tropsch réalistes :

Température du réacteur : 230°C  
Pression du réacteur : 20 bars  
% conversion (H<sub>2</sub> + CO) : 50-80 %  
Composition du gaz d'alimentation :

10 H<sub>2</sub> : env. 50 % vol.  
CO : env. 25 % vol.  
Autres : Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et/ou CO<sub>2</sub>

Le cycle d'essai en unité pilote a été répété avec le catalyseur B, avec une quantité identique de catalyseur B  
15 et dans les mêmes conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Le cycle d'essai de synthèse Fischer-Tropsch en unité pilote réalisé sur le catalyseur B a indiqué une amélioration sensible par rapport à la contamination par des particules de cobalt submicroniques du second produit  
20 cireux secondaire filtré (Figure 1). Au bout de 67 jours en circuit, le catalyseur B à 0,8 atomes de Si/nm<sup>2</sup> de précurseur catalytique ne présentait pas de cobalt dans le produit cireux secondaire filtré.

Ces résultats ont indiqué que la modification d'un  
25 précurseur catalytique de cobalt supporté sur de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur par la silice (dont le précurseur est le TEOS) permet d'obtenir un catalyseur réussi qui produit, dans des conditions Fischer-Tropsch réalistes, un produit cireux propre, contenant très peu de contamination au cobalt ou  
30 pas du tout. L'hypothèse de la réussite de la démonstration de ce catalyseur de cobalt modifié peut être présentée de la façon suivante :

Comme établi ci-dessus, une attaque hydrothermique est définie comme étant le frittage d'un support, par exemple en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , résultant d'une exposition à une température élevée et à de l'eau. Celui-ci peut entraîner  
5 une faiblesse de cohésion entre les particules d'alumine et une perte de résistance mécanique. Cette perte de résistance mécanique peut entraîner la génération de particules ultrafines riches en cobalt dues aux turbulences régnant dans le réacteur à colonne à bulles  
10 avec suspension, et la contamination du produit cireux obtenu lors de la synthèse Fischer-Tropsch. L'attaque hydrothermique et le frittage pouvant être un processus graduel, les niveaux élevés de cobalt observés dans le catalyseur de cobalt non modifié (catalyseur A) n'ont été  
15 observés qu'au bout de 15 jours en circuit.

La modification par la silice du catalyseur de cobalt finalement préparé peut entraîner la modification des groupes hydroxyles à la surface du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du catalyseur par formation de liaisons Si-O-Al. Après  
20 décomposition des groupes organiques du précurseur de silicium, une monocouche de silice peut recouvrir la surface du catalyseur. La silice peut empêcher le frittage du support par le blocage des « sites » au niveau desquels le frittage pourrait commencer. La présence de silice sur  
25 la surface peut également empêcher la transformation du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , composé de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , support choisi pour la présente invention, en  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cette transformation peut être provoquée par un frittage et une perte de surface. Elle correspond à un meilleur  
30 agencement des ions aluminium selon une phase plus cristalline, soit une phase  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dû à des mouvements de diffusion des atomes associés au phénomène

de frittage, comme le décrivent P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, et M. Soustelle dans Applied Catalysis, 34 (1987), page 225. La silice peut donc empêcher la cristallisation/transformation du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et empêcher la génération de particules ultrafines.

D'autres travaux d'expérimentation, réalisés en vue d'étayer cette hypothèse, sont présentés dans l'exemple 5.

#### EXEMPLE 5

Un support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et un support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifié avec de la silice (préparés comme le décrit l'exemple 1 du brevet EP 1058580) ont été ajoutés à de l'eau respectivement à  $20^\circ\text{C}$  et à  $60^\circ\text{C}$ , et agités pendant 6 heures. Des analyses chimiques de la solution réalisées après sa filtration au moyen d'un filtre de  $0,22 \mu\text{m}$  Millipore (marque déposée), ont montré que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'était dissous, mais seulement légèrement. Une expérience similaire a été réalisée sur des catalyseurs de cobalt préparés à partir de ces supports en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifié avec de la silice. Ces catalyseurs de cobalt ont été préparés comme le décrit l'exemple 1 du brevet US 6455462. Aucune différence significative n'a été trouvée dans les niveaux de cobalt et d'aluminium restant dans les catalyseurs. Il est resté respectivement 99,91% et 99,98% d'aluminium sur les deux catalyseurs et il est resté respectivement 99,44% et 99,38% de cobalt sur les deux catalyseurs.

Des expériences ont ensuite été réalisées sur les catalyseurs A et B à  $200^\circ\text{C}$  dans des enceintes autoclaves, et des échantillons des solutions ont été prélevés au bout de 2, 4 et 6 heures. Cet essai a été réalisé dans le but de simuler des conditions de synthèse Fischer-Tropsch,

bien que les échantillons aient été trempés dans de l'eau et qu'une phase aqueuse séparée soit absente les conditions Fischer-Tropsch réelles.

Les solutions n'ont pu être filtrées en raison de la nature extrêmement fine des particules qui ont bloqué le papier filtre de 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore (marque déposée). Les masses volumiques de suspension des solutions à 2, 4 et 6 heures sont présentées sur le Tableau 2.

Tableau 2 : analyses chimiques des solutions après interaction avec les catalyseurs A et B à 200°C

Echantillon	Masse volumique de la suspension (mg/ml)		
	2 heures	4 heures	6 heures
Catalyseur A	115,2	-	238,2
Catalyseur B	12,8	21,6	37,6

Le tableau 2 est illustré visuellement sur la figure 2.

Sur la figure 2, on voit bien que la modification par de la silice du support en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a eu une influence significative sur la capacité du catalyseur de cobalt supporté sur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifié par de la silice à résister à une attaque de vapeur/eau surchauffée. Cette expérience était un essai sévère sur les catalyseurs, en l'occurrence à 200°C et avec une pression partielle de l'eau de 16,2 bar(a), et doit être considérée comme un essai accéléré.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt, ledit procédé comprenant les étapes consistant à introduire un précurseur de composant modificateur soluble de formule  $Mc(OR)_x$ , où Mc est un composant modificateur choisi dans le groupe comprenant Si, Ti, Cu, Zn, Zr, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W ou La, R est un groupe alkyle ou acyle, et x est un entier ayant une valeur de 1 à 5, sur et/ou dans un précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt comprenant un support catalytique préformé poreux supportant du cobalt sous forme oxydée, dans lequel le support catalytique est choisi parmi l' $Al_2O_3$ , le dioxyde de titane, la magnésie, la silice-alumine et l'oxyde de zinc, pour obtenir un précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt modifié ; et

à réduire ce précurseur catalytique de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt modifié pour obtenir un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt.

20

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel Mc est le Si.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on utilise une quantité suffisante du précurseur de silicium de sorte que le niveau de silicium du précurseur catalytique modifié est d'au moins 0,06 atome de Si par nanomètre carré de surface du précurseur catalytique.

25

4. Procédé selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans lequel la quantité de précurseur de silicium utilisée est telle que le rayon de pore moyen (exprimé en m) du catalyseur fraîchement réduit reste supérieur à  
5  $((L_{\min})2\theta\varphi) \times 10^{-19}$  (Equation 1) et inférieur à  $((L_{\max})2\theta\varphi) \times 10^{-18}$  (Equation 2), où :

$L_{\min}$  est la taille minimale des particules du précurseur catalytique modifié par le silicium, exprimée en m ;

10  $L_{\max}$  est la taille maximale des particules du précurseur catalytique modifié par le silicium, exprimée en m ;

$\theta$  est la masse volumique du site actif, exprimée comme étant le nombre d'atomes de la surface de cobalt métallique par  $m^2$  de surface du catalyseur fraîchement  
15 réduit ; et

$\varphi$  est la fraction de vide des particules du catalyseur fraîchement réduit.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 incluse, dans lequel l'introduction du précurseur de silicium sur et/ou dans le précurseur catalytique est effectuée en dissolvant ledit précurseur dans un solvant d'imprégnation ; en mélangeant le précurseur catalytique  
25 avec la solution résultante pour former un mélange de traitement ; en maintenant le mélange de traitement à une température élevée pendant un certain temps pour imprégner le silicium dans et/ou sur le précurseur catalytique ; et en éliminant l'excédent de solvant.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 incluse, dans lequel le support catalytique préformé poreux du précurseur catalytique est l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 5 7. Catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt tel qu'obtenu grâce au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 incluse.
8. Procédé permettant d'obtenir un produit hydrocarboné Fischer-Tropsch, ledit procédé consistant à soumettre un  
10 gaz de synthèse composé de  $\text{H}_2$  et de CO à une réaction Fischer-Tropsch dans un procédé de synthèse d'hydrocarbure par suspension, en présence d'un catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch à base de cobalt selon la revendication 7,  
15 afin d'obtenir le produit hydrocarboné Fischer-Tropsch.
9. Produit carboné Fischer-Tropsch tel qu'obtenu grâce au procédé de la revendication 8.
- 20 10. Procédé permettant d'obtenir un produit Fischer-Tropsch amélioré, ledit procédé consistant à soumettre un gaz de synthèse composé de  $\text{H}_2$  et de CO à une réaction Fischer-Tropsch dans un procédé de synthèse d'hydrocarbure par suspension, en présence d'un catalyseur de synthèse  
25 Fischer-Tropsch à base de cobalt selon la revendication 7, afin d'obtenir un produit hydrocarboné Fischer-Tropsch, et à soumettre au moins une partie de ce produit hydrocarboné Fischer-Tropsch à un hydrotraitement pour obtenir le produit Fischer-Tropsch amélioré.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'hydrotraitement comprend le fractionnement et/ou la conversion.
- 5 12. Produit Fischer-Tropsch amélioré, tel qu'obtenu grâce au procédé de la revendication 10.

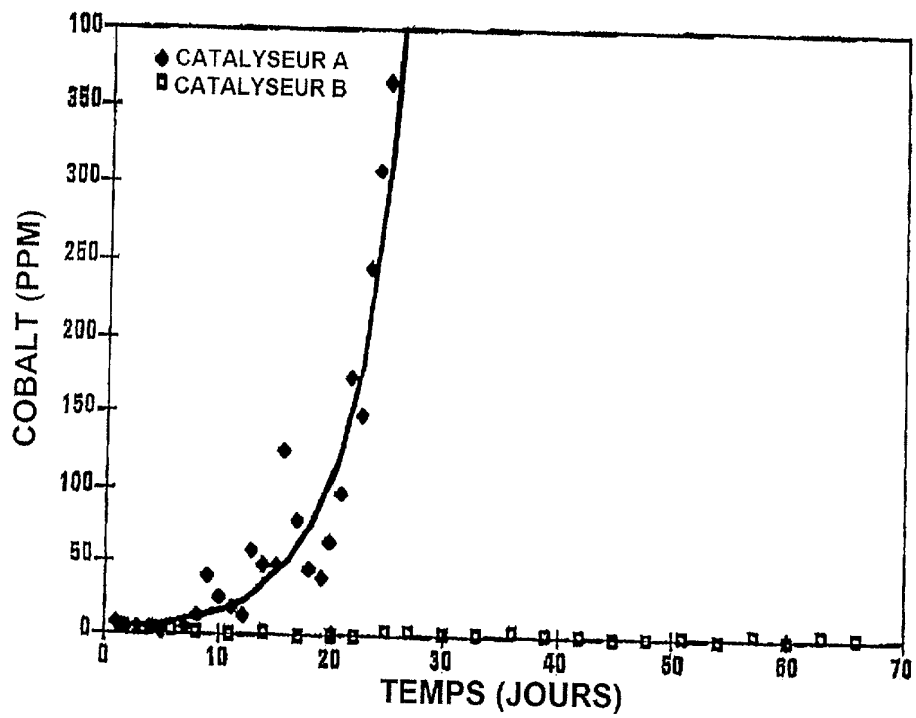


FIG 1

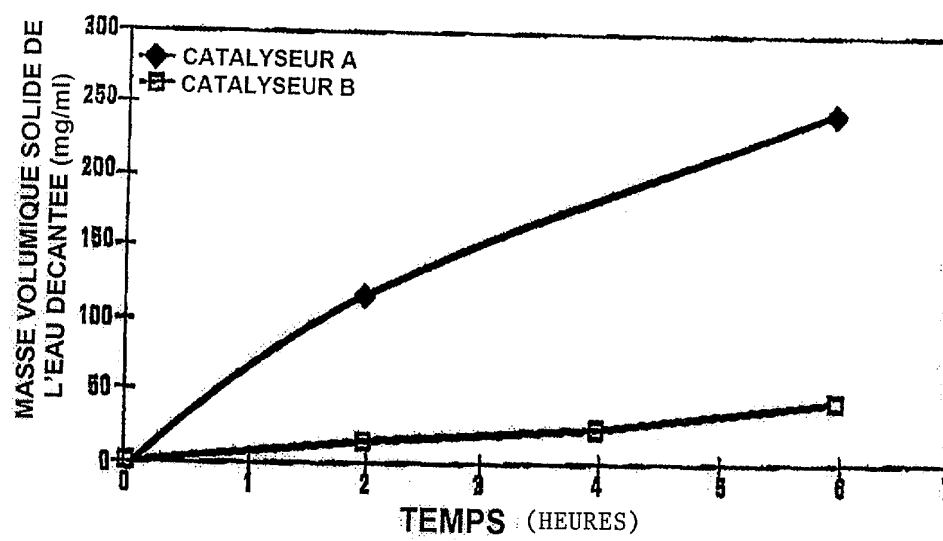


FIG 2