

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 154 018

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

23 11185

⑤① Int Cl⁸ : B 01 J 23/72 (2023.01), B 01 J 23/755, 20/30, 21/12,
C 01 B 32/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.10.23.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.04.25 Bulletin 25/16.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR.

⑦② Inventeur(s) : CABIAC Amandine, BOUALLEG
Malika, ASENSIO REVERT Juan Manuel et BERLIET
Adrien.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

⑦④ **CONVERSION DU CO2 EN PRESENCE D'UN
CATALYSEUR DE NICKEL ET DE CUIVRE.**

⑦⑤ La présente invention concerne un procédé d'hydrogé-

nation du CO₂ par réaction du gaz à l'eau inverse (RWGS) par mise en contact d'une charge d'un mélange gazeux com-
prenant du CO₂ et de l'hydrogène avec un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et de cuivre et un

support de silice ou de silice-alumine, ladite phase active se
présentant sous la forme de nanoparticules bimétalliques
répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x = 1$ et y compris entre
1 et 3, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en
nombre inférieur à 10 nm avec un écart-type relatif à la taille
desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit dia-
mètre moyen.

FR 3 154 018 - A1



Description

Titre de l'invention : **CONVERSION DU CO₂ EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR DE NICKEL ET DE CUIVRE**

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de conversion du gaz à l'eau inverse (RWGS ou Reverse Water Gas Shift selon la terminologie anglo-saxonne) en présence d'un catalyseur bimétallique à base de nickel et de cuivre supporté.

Etat de la technique

[0002] Les solutions actuelles pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et lutter contre le réchauffement climatique sont variées et font l'objet de nombreuses recherches dans le monde académique et industriel. L'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés actuels, le développement des énergies renouvelables, le captage, stockage et l'utilisation du dioxyde de carbone (CO₂) en sont des exemples.

[0003] Le CO₂ est un composé thermodynamiquement stable et sa valorisation en produits chimiques, reste complexe bien que certains exemples existent. On citera au niveau industriel la synthèse de l'urée pour la production de fertilisants ou de plastiques, et à un stade de recherche avancé la production de polycarbonates.

[0004] L'hydrogénation du CO₂ est une voie de valorisation intéressante qui permet de produire, selon les conditions opératoires du méthanol, du monoxyde de carbone, eux même pouvant réagir et donner accès à une grande diversité de composés.

[0005] La réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (appelée aussi ici RWGS ou Reverse Water Gas Shift selon la terminologie anglo-saxonne), permet ainsi de transformer le CO₂ en monoxyde de carbone (CO) en présence d'hydrogène. Le sous-produit principal de l'hydrogénation du CO₂ en CO est le méthane, dont la sélectivité est favorisée à basse température et en présence d'un excès d'hydrogène. Les matériaux oxydes seuls ou mixtes (spinelles, composites CeO₂, CuO/ZnO/Al₂O₃), les métaux nobles (Pt, Pd) ou non nobles (Cu, Ni, Fe, Co) mono ou bimétalliques supportés sur des oxydes généralement réductibles (TiO₂, ZrO₂, CeO₂) sont connus pour catalyser sélectivement la réaction de RWGS (Chen et al. Frontiers in Chemistry, 8,709, 2020).

[0006] La réaction de RWGS est réversible et endothermique. Elle est donc thermodynamiquement favorisée à haute température, généralement supérieure à 600°C. Cependant, l'opérabilité à haute température est coûteuse et une désactivation importante des catalyseurs est observée.

[0007] Il existe un besoin pour développer des catalyseurs actifs, sélectifs et stables pour la conversion du CO₂.

[0008] Le nickel est un métal actif pour la conversion du CO₂, cependant l'adsorption forte

du CO sur les nanoparticules métalliques oriente la réaction vers la production sélective de méthane et non de monoxyde de carbone. De plus, les catalyseurs à base de nickel supporté se désactivent lors de l'hydrogénation du CO₂ à haute température en raison de la formation de coke. Ces catalyseurs ont donc fait l'objet de recherches pour améliorer leurs performances catalytiques. Pour améliorer la sélectivité en CO, Hou et al. ont diminué la taille des particules de nickel en observant que des atomes isolés de nickel supportés sur des nanotubes de carbone permettent de convertir sélectivement le CO₂ en CO par électrocatalyse en phase aqueuse à température ambiante (Hou et al. Applied Catalysis B : Environmental, 271, 2020, 118929). Une autre voie d'amélioration de la sélectivité est de préparer des catalyseurs bimétalliques en associant le nickel à un autre métal. On cite par exemple l'ajout de cuivre, de cobalt ou l'ajout d'alcalins. Ainsi Yan Liu et Dazhuang Liu (International Journal of Hydrogen Energy, Volume 24, Issue 4, 1999, pages 351-354) ont étudiés des systèmes bimétalliques Cu-Ni/Al₂O₃ préparés par co-imprégnation de sels nitrates sur alumine gamma pour la réaction de RWGS à basse température.

- [0009] De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que la mise en œuvre d'un catalyseur bimétallique supporté dont la phase active est à base de nickel et de cuivre, selon un ratio Ni/Cu spécifique, et une taille de nanoparticules bimétalliques de très faible diamètre, avec une distribution en taille de particules très étroite, obtenu selon un procédé de préparation bien particulier par voie colloïdale, permet d'améliorer significativement la sélectivité d'hydrogénation du CO₂ en CO par RWGS.

Objets de l'invention

- [0010] La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation du CO₂ par réaction du gaz à l'eau inverse (RWGS) par mise en contact d'une charge d'un mélange gazeux comprenant du CO₂ et de l'hydrogène avec un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et de cuivre et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire, ladite phase active se présentant sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec x=1 et y compris entre 1 et 3, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, avec un écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0°C et 600°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, à un ratio molaire hydrogène/CO₂ compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 h⁻¹ et 40000 h⁻¹.
- [0011] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, la phase active dudit catalyseur se présente sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec x = 1 et y = 1.
- [0012] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, la phase active dudit ca-

talyseur se présente sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x = 1$ et $y = 3$.

- [0013] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le catalyseur comprend une teneur en nickel comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.
- [0014] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le catalyseur comprend une teneur en cuivre comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur.
- [0015] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le diamètre moyen en nombre des nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre, mesuré par microscopie électronique en transmission, est inférieur à 10 nm, et l'écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules est compris entre 20% et 50% dudit diamètre moyen.
- [0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, les nanoparticules bimétalliques dudit catalyseur sont à l'état réduit.
- [0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le support dudit catalyseur est choisi parmi l'alumine, la silice, et la silice-alumine.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit catalyseur est obtenu par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0019] i) on met en contact un système catalytique se présentant sous la forme d'une suspension colloïdale comprenant une pluralité de nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, avec un écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, avec un support comprenant au moins un oxyde réfractaire pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- [0020] ii) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température inférieure à 250°C, de préférence une pression inférieure à 0,001 MPa, pour obtenir un catalyseur ;
- [0021] iii) optionnellement, on calcine le catalyseur obtenu à l'étape ii) à une température comprise entre 250°C et 500°C pour obtenir un catalyseur calciné ;
- [0022] iv) optionnellement, on réduit le catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape iii) par mise en contact avec un gaz réducteur pour obtenir un catalyseur réduit.
- [0023] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit système catalytique de l'étape i) est obtenu par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0024] a) on approvisionne séparément au moins un précurseur organométallique à base de nickel et au moins un précurseur organométallique à base de cuivre ;
- [0025] b) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue

de l'étape a) en présence d'un solvant, d'au moins un premier agent stabilisant et d'au moins un second agent stabilisant pour obtenir une suspension colloïdale, ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :

- [0026] b1) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence du solvant pour obtenir une première solution ;
- [0027] b2) on met en contact la première solution obtenue à l'issue de l'étape b1) avec au moins un premier agent stabilisant pour obtenir une deuxième solution ;
- [0028] b3) on met en contact la deuxième solution obtenue à l'issue de l'étape b2) avec au moins un deuxième agent stabilisant, différent du premier agent stabilisant, pour obtenir la suspension colloïdale ;
- [0029] c) on chauffe ladite suspension colloïdale obtenue à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 180°C sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,01 MPa et 1 MPa pour obtenir ledit système catalytique.
- [0030] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit précurseur organométallique à base de nickel est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de nickel(II) $[\text{Ni}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II) $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{PrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{I}}\text{Pr}]_2$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)*n*-butylcarbodiimide] de nickel (II), $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{PrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{I}}\text{Pr}]_2$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II), $[\text{Ni}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]_2]$; le bis-(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$.
- [0031] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit précurseur organométallique à base de cuivre est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{PrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{I}}\text{Pr}\}_2$; le bis-[N,N'-di(isopropyl) *n*-butylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{PrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{I}}\text{Pr}\}_2$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]\}_2$.
- [0032] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, ledit premier agent stabilisant et/ou ledit second agent stabilisant sont choisis parmi les acides carboxyliques, les anions carboxylates, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les cations ammonium primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires, les amides, les esters, les alcools, les alcoolates, les thiols, les thiolates, saturés ou insaturés, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone.
- [0033] Selon un ou plusieurs modes de réalisation selon l'invention, le premier agent stabilisant est l'acide palmitique et le second agent stabilisant est l'hexadecylamine.

Description détaillée de l'invention

Définitions

- [0034] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef

D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- [0035] Dans la présente description, on entend, selon la convention IUPAC, par micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, c'est à dire 0,002 μm ; par mésopores les pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 2 nm, c'est à dire 0,002 μm et inférieur ou égal à 50 nm, c'est à dire 0,05 μm et par macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, c'est à dire 0,05 μm .
- [0036] Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.
- [0037] La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote selon la norme ASTM D3663-03, méthode décrite dans l'ouvrage Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.
- [0038] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques de nickel et de cuivre est déterminé par microscopie électronique en transmission (MET ou Transmission Electron Microscopy selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0039] La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X ou par spectroscopie d'induction à plasma couplée à un spectromètres d'émission atomique (ICP-AES ou *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0040] Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, le terme « sensiblement » correspondent à une approximation de $\pm 10\%$, préférablement de $\pm 5\%$, très préférablement de $\pm 2\%$, d'une valeur de référence telle qu'une distance, une vitesse, un débit, une teneur en composés, une température, une pression, etc.

1. Procédé d'hydrogénation du CO₂ par RWGS

- [0041] La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation du CO₂ par réaction du gaz à l'eau inverse (RWGS) par mise en contact d'une charge d'un mélange gazeux comprenant du CO₂ et de l'hydrogène avec un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et de cuivre et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire, ladite phase active se présentant sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec x = 1 et y compris entre 1 et 3, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, avec un écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, lequel procédé étant réalisé

à une température comprise entre 0°C et 600°C, à une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, à un ratio molaire hydrogène/CO₂ compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 h⁻¹ et 40000 h⁻¹.

- [0042] Dans le procédé selon l'invention, le CO₂ est sélectivement hydrogéné en monoxyde de carbone par réaction RWGS en présence d'un catalyseur spécifique tel que décrit ci-après. Les effluents contiennent du CO, de l'eau, et éventuellement de l'hydrogène et du CO₂ non convertis. Des sous-produits de la réaction, tels que le méthane, le méthanol ou d'autres alcools, des alcènes, des éthers et/ou des alcanes peuvent également être présents dans l'effluent issu de la réaction de RWGS.

La charge

- [0043] Le CO₂ contenu dans la charge du mélange gazeux peut provenir de diverses sources. Le CO₂ nécessaire peut être fourni par une unité de séparation d'un flux comprenant du CO₂ (e.g. fumées de combustion) ou une unité de captage de CO₂ (e.g. le CO₂ présent dans l'air).

- [0044] L'hydrogène nécessaire pour la conversion du CO₂ peut être produit par une unité d'électrolyse de l'eau, ladite eau pouvant provenir l'effluent de l'unité réactionnelle de RWGS et optionnellement des unités avalées (par exemple unités de Fischer-Tropsch (FT) ou de synthèse d'alcools). Préférentiellement, l'utilisation de l'unité d'électrolyse de l'eau pour traiter l'eau produite par l'unité réactionnelle de RWGS permet en outre de minimiser l'impact environnemental du procédé. Ainsi le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'apport d'hydrogène externe, par exemple produit par vaporeformage de gaz naturel. L'électrolyseur peut fonctionner avec de préférence une électricité bas carbone, ce qui contribue au caractère renouvelable du gaz de synthèse et des hydrocarbures qui seront produits ensuite à partir de ce gaz de synthèse. En outre, l'eau utilisée pour la production d'hydrogène peut provenir au moins en partie du recyclage de l'eau produite par la réaction de RWGS, ce qui présente l'avantage de limiter l'apport extérieur en eau.

- [0045] Le ratio molaire hydrogène/ CO₂ est de préférence compris entre 0,1 et 10, de manière préférée entre 0,5 et 5, de manière encore préférée entre 1 et 3, et de manière encore plus préférée entre 1 et 2.

- [0046] Le mélange gazeux constituant la charge peut contenir, en plus du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, d'autres éléments gazeux comme de la vapeur d'eau, des alcanes comme le méthane, le propane et/ou l'isobutane.

Mise en œuvre

- [0047] La mise en œuvre technologique du procédé de RWGS est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge, i.e. le mélange gazeux comprenant du CO₂ et de l'hydrogène, dans au moins un réacteur à lit fixe ou à lit

fluide. De manière préférée, le réacteur est à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré.

- [0048] La charge peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs réinjection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur.
- [0049] Dans un mode de réalisation selon l'invention, la réaction de RWGS est mise en œuvre avec un ratio molaire hydrogène/ CO_2 compris entre 0,1 et 10, de manière préférée entre 0,5 et 5, de manière encore préférée entre 1 et 3, et de manière encore plus préférée entre 1 et 2, une température comprise entre 0°C et 600°C , de préférence entre 25°C et 600°C , et de manière encore plus préférée entre 30°C et 550°C , une vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise entre 100 h^{-1} et 40000 h^{-1} , de préférence entre 2000 h^{-1} et 20000 h^{-1} , et une pression est comprise entre 0,1 MPa et 5,0 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 4,0 MPa, et de manière encore plus préférée entre 0,1 MPa et 3,0 MPa.
- [0050] De manière préférée, le catalyseur est préalablement traité thermiquement dans le réacteur sous atmosphère réductrice avant l'injection de la charge, à une température comprise entre 100°C et 600°C , de manière préférée entre 150°C et 500°C et pour une durée comprise entre 30 minutes et 12 heures.

2. Système catalytique

- [0051] Le système catalytique permettant d'obtenir le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention se présente sous la forme d'une suspension colloïdale comprenant, de préférence constituée par, une pluralité de nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x=1$ et y compris entre 1 et 3, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, de préférence inférieur à 9 nm, préférentiellement inférieur à 7 nm, plus préférentiellement inférieur à 5 nm, encore plus préférentiellement inférieure à 4 nm, et de manière encore plus préférée inférieure ou égal à 3 nm, et en ce que l'écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules est inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, de préférence compris entre 20% et 50%, plus préférentiellement entre 20% et 35%, et encore plus préférentiellement entre 22% et 28%.
- [0052] Dans un mode de réalisation $x=1$ et $y=1$.
- [0053] Dans un autre mode de réalisation selon l'invention $x=1$ et $y=3$.
- [0054] L'Homme du métier connaît les techniques adaptées pour déterminer le diamètre moyen des particules et il connaît également le degré d'incertitude existant sur ces mesures. Par exemple, le diamètre moyen des particules d'un ensemble, l'écart-type et la distribution des tailles peuvent être déterminés par des études statistiques à partir

d'images de microscopie, et en particulier par microscopie électronique en transmission (MET). Le diamètre moyen en nombre est calculé sur au moins 250 nanoparticules. L'écart-type est calculé comme la racine carrée de la variance.

[0055] Avantageusement, les nanoparticules bimétalliques du catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention sont à l'état réduit, c'est-à-dire à l'état de valence zéro.

3. Procédé de préparation du système catalytique

[0056] Le système catalytique est préparé selon un procédé de préparation particulier, comprenant au moins les étapes suivantes :

[0057] a) on approvisionne séparément au moins un précurseur organométallique à base de nickel et au moins un précurseur organométallique à base de cuivre ;

[0058] b) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence d'un solvant, d'au moins un premier agent stabilisant et d'au moins un second agent stabilisant pour obtenir une suspension colloïdale, ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :

[0059] b1) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence du solvant pour obtenir une première solution ;

[0060] b2) on met en contact la première solution obtenue à l'issue de l'étape b1) avec au moins un premier agent stabilisant pour obtenir une deuxième solution ;

[0061] b3) on met en contact la deuxième solution obtenue à l'issue de l'étape b2) avec au moins un deuxième agent stabilisant, différent du premier agent stabilisant, pour obtenir la suspension colloïdale ;

[0062] c) on chauffe ladite suspension colloïdale obtenue à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 180°C sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,01 et 1 MPa pour obtenir ledit système catalytique.

[0063] Les étapes a) à c) sont décrites plus en détail ci-après.

Etape a)

[0064] Selon l'étape a) du procédé de préparation du système catalytique, on approvisionne séparément au moins un précurseur organométallique à base de nickel et au moins un précurseur organométallique à base de cuivre.

[0065] Plus particulièrement, lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'étape a) sont choisis parmi les complexes de métaux de transition de nickel et de cuivre, neutres ou chargés, contenant un ou plusieurs ligands organiques ou inorganiques.

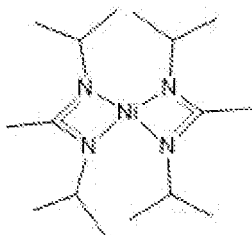
[0066] Lorsque ledit précurseur organométallique est choisi parmi les complexes de métaux de transition de nickel, l'état d'oxydation du nickel dans le complexe est 0, 1, 2, 3 ou 4. De préférence l'état d'oxydation du nickel dans le complexe est 2.

[0067] Lorsque ledit précurseur organométallique est choisi parmi les complexes de métaux de transition de cuivre, l'état d'oxydation du cuivre dans le complexe est 0, 1, 2 ou 3.

De préférence l'état d'oxydation du cuivre dans le complexe est 2.

- [0068] Avantageusement, les complexes de métaux de transition peuvent contenir des ligands neutres, anioniques ou cationiques. Les ligands peuvent former des liaisons simples, doubles ou triples avec le centre métallique. Les ligands peuvent être identiques ou différents entre eux, liés ou non entre eux, et sont de préférence choisis parmi un groupement hydruure, fluorure, chlorure, bromure, iodure, un composé organique, de préférence un alkyle, cyclique ou non, ayant de 1 à 15 atomes de carbone (en C1-C15) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments et/ou un ou plusieurs liaisons multiples, et/ou un composé organique, de préférence un aryle substitué ou non, ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C4-C15) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments, ou un aryle substitué ou non ayant entre 4 et 15 atomes de carbone (en C4-C15) comprenant ou non un ou plusieurs hétéroéléments.
- [0069] L'atome donneur, c'est-à-dire celui qui forme les liaisons avec le centre métallique, peut être choisi parmi les éléments H, C, N, O, Si, P, S, F, Cl, Br, I. De préférence, l'atome donneur est choisi parmi le N ou le O.
- [0070] Dans un cas particulier non-limitatif, le complexe organométallique peut être choisi parmi des complexes de coordination plurinucléés contenant deux ou plus de deux métaux, lesquels peuvent être identiques ou différents. Les complexes plurinucléés peuvent être liés entre eux par un ou plusieurs ligands pontant, et/ou par la formation de liaisons chimiques de type métal-métal.
- [0071] Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsque ledit précurseur organométallique est à base de nickel, ledit précurseur est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de nickel(II) $[\text{Ni}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II) $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)*n*-butylcarbodiimide] de nickel (II), $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II), $[\text{Ni}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]_2]$; le bis-(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$. De préférence, ledit précurseur organométallique à base de nickel est le complexe bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II) $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$ dont la structure chimique est représentée ci-après :

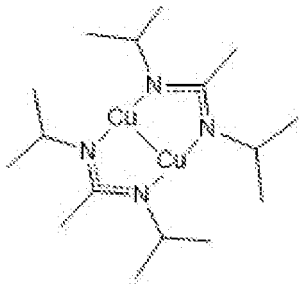
- [0072] [Chem.1]



- [0073] Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsque ledit précurseur organomé-

tallique est à base de cuivre, ledit précurseur est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$; le bis-[N,N'-di(isopropyl) *n*-butylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{Cy}]\}_2$. De préférence, ledit précurseur organométallique à base de cuivre est le complexe bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$ dont la structure chimique est représentée ci-après :

[0074] [Chem.2]



[0075] Le solvant peut être choisi parmi les solvants organiques et en particulier parmi les éthers, les alcools, les solvants chlorés et les hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques ou non, cycliques ou non. De préférence, le solvant est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, les mono-oléfines ou dioléfines comportant de préférence 4 à 20 atomes de carbone, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'orthoxylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le dichlorométhane, le chlorobenzène, le méthanol, l'éthanol, purs ou en mélange, et les liquides ioniques. Dans le cas où le solvant est un liquide ionique, il est avantageusement choisi parmi les liquides ioniques décrits dans les brevets US 6,951,831 B2 et FR 2895406 B1.

Etape b)

[0076] Selon l'étape b) du procédé de préparation du système catalytique, on met en contact lesdits précurseurs organométalliques de nickel et de cuivre approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence d'un solvant, d'au moins un premier agent stabilisant et d'au moins un second agent stabilisant pour obtenir une suspension colloïdale.

[0077] Le rôle du premier agent stabilisant est de former un complexe stabilisant avant la phase de nucléation mais aussi de stabiliser les nanoparticules en suspension obtenues après la phase de nucléation.

[0078] Le rôle du second agent stabilisant est d'initier la phase de nucléation permettant la formation des nanoparticules bimétalliques en suspension tout en jouant un rôle de stabilisant une fois que les nanoparticules en suspension ont été formées.

[0079] Plus particulièrement, l'étape b) comprend les sous-étapes suivantes :

- [0080] b1) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence d'un solvant pour obtenir une première solution ;
- [0081] b2) on met en contact la première solution obtenue à l'issue de l'étape b1) avec un premier agent stabilisant pour obtenir une deuxième solution ;
- [0082] b3) on met en contact la deuxième solution obtenue à l'issue de l'étape b2) avec un deuxième agent stabilisant, différent du premier agent stabilisant, pour obtenir la suspension colloïdale.
- [0083] A l'étape b1) le solvant peut être identique ou différent, de préférence identique, du ou des solvant(s) utilisé(s) éventuellement à l'étape a). Le solvant peut être choisi parmi les solvants organiques et en particulier parmi les éthers, les alcools, les solvants chlorés et les hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques ou non, cycliques ou non. De préférence, le solvant est choisi parmi l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, les monooléfines ou dioléfines comportant de préférence 4 à 20 atomes de carbone, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'orthoxylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le dichlorométhane, le chlorobenzène, le méthanol, l'éthanol, purs ou en mélange, et les liquides ioniques. De préférence, le solvant est le mésitylène. Dans le cas où le solvant est un liquide ionique, il est avantageusement choisi parmi les liquides ioniques décrits dans les brevets US 6,951,831 B2 et FR 2895406 B1.
- [0084] A l'étape b2) le premier agent stabilisant peut être choisi parmi les acides carboxyliques, les anions carboxylates, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les cations ammonium primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires, les amides, les esters, les alcools, les alcoolates, les thiols, les thiolates, saturés ou insaturés, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone.
- [0085] De préférence, ledit premier agent stabilisant est l'acide palmitique.
- [0086] A l'étape b3), le deuxième agent stabilisant peut être choisi parmi les acides carboxyliques, les anions carboxylates, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les cations ammonium primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires, les amides, les esters, les alcools, les alcoolates, les thiols, les thiolates, saturés ou insaturés, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone.
- [0087] De préférence, le deuxième agent stabilisant est l'hexadecylamine.
- [0088] De préférence, le ratio molaire entre les agents stabilisants approvisionnés à l'étape b) et lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'étape a) est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 10, de préférence compris entre 0,05 et 5, et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 1,5.
- [0089] De préférence, le ratio molaire entre le premier agent stabilisant et lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'étape a) est inférieur à 0,5, plus préférentiellement compris entre 0,1 et 0,3.

[0090] De préférence, le ratio molaire entre le second agent stabilisant et lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'étape a) est inférieur à 1,5, plus préférentiellement compris entre 0,8 et 1,2.

Etape c)

[0091] Après l'étape b) de mise en contact, on chauffe ladite suspension colloïdale obtenue à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 180°C, de préférence entre 30°C et 170°C, sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,01 MPa et 1 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 0,3 MPa, pour obtenir ledit système catalytique, de préférence pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, de préférence entre 2 et 20 heures.

[0092] La concentration desdits précurseurs organométalliques contenues dans la solution obtenue à l'issue de l'étape c) est inférieure ou égale à 1 mol/L, de préférence entre 0,001 mol/L et 0,1 mol/L, et de manière très préférée entre 0,025 mol/L et 0,75 mol/L.

[0093] Un des avantages du procédé de préparation du système catalytique utilisé pour préparer le catalyseur mis en œuvre dans le procédé RWGS selon l'invention est que les particules bimétalliques sont déjà à l'état réduit, c'est-à-dire à l'état de valence zéro. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser une étape de réduction du catalyseur avant sa mise en œuvre dans le procédé de RWGS.

4. Procédé de préparation du catalyseur

[0094] Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention, comprenant une phase active à base de nickel et de cuivre, et un support poreux comprenant au moins un oxyde réfractaire, est obtenu selon un procédé de préparation comprenant au moins les étapes suivantes :

[0095] i) on met en contact un système catalytique selon l'invention avec un support comprenant au moins un oxyde réfractaire pour obtenir un précurseur de catalyseur ;

[0096] ii) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température inférieure à 250°C, de préférence à une pression inférieure à 0,001 MPa, pour obtenir un catalyseur ;

[0097] iii) optionnellement, on calcine le catalyseur obtenu à l'étape ii) à une température comprise entre 250°C et 500°C pour obtenir un catalyseur calciné ;

[0098] iv) optionnellement, on réduit le catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape iii) par mise en contact avec un gaz réducteur pour obtenir un catalyseur réduit.

[0099] De préférence, l'étape i) de mise en contact est réalisée par imprégnation du support avec un volume de suspension colloïdale compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

[0100] Le précurseur du catalyseur obtenu à l'issue de l'étape i) est ensuite séché à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15°C et 180°C, plus préfé-

rentiellement entre 30°C et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50°C et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70°C et 140°C, pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 heure et 12 heures, et de façon plus préférée pendant une durée comprise entre 0,5 heure et 5 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

- [0101] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.
- [0102] Après séchage, le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape ii) peut être calciné à une température comprise entre 250°C et 600°C, de préférence entre 350°C et 550°C, pendant une durée typiquement comprise entre 0,5 et 24 heures, de façon préférée pendant une durée comprise entre 0,5 et 12 heures, et de façon encore plus préférée pendant une durée comprise entre 0,5 à 10 heures, de préférence sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration. On obtient un catalyseur calciné.
- [0103] Le catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape iii) (optionnelle) peut être réduit. Cette étape est de préférence réalisée en présence d'un gaz réducteur, soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur où est réalisée la transformation catalytique, soit ex-situ. De manière préférée, cette étape est effectuée à une température comprise entre 80°C et 450°C, de manière encore plus préférée entre 100°C et 400°C.
- [0104] La réduction est réalisée en présence d'un gaz réducteur comprenant entre 25% en volume et 100% en volume d'hydrogène par rapport au volume total du gaz réducteur, de préférence 100% volume d'hydrogène. L'hydrogène est éventuellement complété par un gaz inerte pour la réduction, de préférence de l'argon, de l'azote ou du méthane.
- [0105] La réduction comprend généralement une phase de montée en température puis un palier.
- [0106] La durée du palier de réduction est généralement comprise entre 1 heure et 40 heures, de préférence entre 2 heures et 20 heures.
- [0107] La Vitesse Volumétrique Horaire (V.V.H) est généralement comprise entre 150 et 3000, de préférence entre 300 et 1500 litres de gaz réducteur par heure et par litre de catalyseur.

5. Catalyseur

- [0108] Le catalyseur utilisé dans le cadre du procédé selon l'invention est un catalyseur bi-métallique comprenant, de préférence constitué par, une phase active à base de nickel

et de cuivre, et un support poreux comprenant au moins un oxyde réfractaire.

- [0109] La teneur en nickel est généralement comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 10% poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 7,5% poids.
- [0110] La teneur en cuivre est généralement comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 10% poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 7,5% poids.
- [0111] Le diamètre moyen en nombre des nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre, mesuré par microscopie électronique en transmission, est généralement inférieur à 10 nm, de préférence inférieur à 9 nm, préférentiellement inférieur à 7 nm, plus préférentiellement inférieur à 5 nm, encore plus préférentiellement inférieur à 4 nm, et de manière encore plus préférée inférieur ou égal à 3 nm, étant entendu que l'écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules est inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, de préférence compris entre 20% et 50%, plus préférentiellement entre 20% et 35%, et encore plus préférentiellement entre 22% et 28%.
- [0112] Selon l'invention, ladite phase active dudit catalyseur se présente sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x=1$ et y compris entre 1 et 3. Dans un mode de réalisation selon l'invention, $x=1$ et $y=1$. Dans un autre mode de réalisation selon l'invention $x=1$ et $y=3$.
- [0113] La surface spécifique du catalyseur est généralement comprise entre 10 m²/g et 450 m²/g, de préférence entre 25 m²/g et 400 m²/g, de façon plus préférée entre 45 m²/g et 370 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 85 m²/g et 350 m²/g.
- [0114] Le volume poreux total du catalyseur est généralement compris entre 0,1 ml/g et 1 ml/g, de préférence compris entre 0,2 ml/g et 0,9 ml/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,3 ml/g et 0,8 ml/g.

6. Support

- [0115] Le support comprend au moins un oxyde réfractaire, de préférence sélectionné dans le groupe constitué par les oxydes de magnésium, de titane, de zirconium, d'aluminium, de silicium.
- [0116] De préférence, le support est à base d'alumine, de silice, ou de silice-alumine. De préférence le support est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine. Plus préférentiellement, le support est constitué de silice-alumine.
- [0117] Lorsque le support est à base d'alumine, on entend qu'il comprend au moins 95%, de préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids d'alumine par rapport au poids du support. L'alumine présente généralement une structure cristallographique du type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.
- [0118] Lorsque le support est à base de silice, on entend qu'il comprend au moins 95%, de

préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids de silice par rapport au poids du support. La silice présente généralement une structure cristallographique amorphe, mais peuvent contenir de la silice cristallisée quartz, tridymite, cristobalite seule ou en mélange. La silice peut être de la silice fondue.

- [0119] Lorsque le support est à base de silice-alumine, la teneur en silice est comprise entre 1 et 95% en poids, de manière préférée entre 5 et 90% et de manière encore préférée de 10 et 80% en poids par rapport au poids total du support. La teneur en alumine est comprise entre 1 et 95% en poids, de manière préférée entre 5 et 90% en poids et de manière encore préférée entre 10 et 80% en poids par rapport au poids total du support. La silice-alumine peut être préparée par toute méthode connue de l'Homme de l'art comme la méthode sol-poudre, sol-gel, par coprécipitation, ou encore par cogélification. La silice-alumine contient selon son mode de préparation des domaines de structure cristallographique amorphe et de type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.
- [0120] Le support à base de silice, d'alumine, ou de silice-alumine peut comprendre des impuretés telles que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence l'alumine, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum ou encore du soufre.
- [0121] La surface spécifique du support est généralement comprise entre 10 m²/g et 400 m²/g, de préférence entre 30 m²/g et 400 m²/g, de façon plus préférée entre 50 m²/g et 370 m²/g, et encore plus préférentiellement entre 90 m²/g et 350 m²/g.
- [0122] Le volume poreux du support est généralement compris entre 0,1 ml/g et 1,2 ml/g, de préférence compris entre 0,3 ml/g et 1 ml/g, et de manière très préférée compris entre 0,5 ml/g et 0,9 ml/g.
- [0123] Le diamètre médian mésoporeux du support est avantageusement compris entre 3 nm et 25 nm, et de préférence entre 6 nm et 20 nm, et de manière particulièrement préférée compris entre 8 nm et 18 nm.
- [0124] Le support du catalyseur se présente généralement sous la forme de grains ayant avantageusement un diamètre compris entre 0,5 mm et 10 mm. Les grains peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 mm et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, le support se présente sous la forme d'extrudés de diamètre compris entre 0,5 mm et 10 mm, de préférence entre 0,8 mm et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 mm et 2,5 mm et de longueur comprise entre 0,5 mm et 20 mm. On entend par « diamètre » des extrudés le diamètre du cercle

circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le support peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, de préférence trilobés ou quadrilobés. La forme des lobes peut être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

Exemples

- [0125] L'invention va maintenant être illustrée via les exemples ci-après qui ne sont nullement limitatifs.
- [0126] Exemple 1 : Système catalytique préparé par imprégnation de sels métalliques de Ni et de Cu (ratio molaire Ni/Cu=1) (non conforme)
- [0127] Une solution aqueuse de précurseurs de nickel et de cuivre est préparée en dissolvant du nitrate de nickel (NiNO_3 , fournisseur Strem Chemicals®) et du nitrate de cuivre (CuNO_3 , fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée.
- [0128] Cette solution est préparée de sorte à obtenir au final un ratio Ni/Cu=1 sur le catalyseur final. La solution obtenue est imprégnée à sec sur 10 grammes de silice-alumine (SA) avec une teneur en alumine de 80% en poids par rapport au poids total du support et présentant une surface spécifique de 300 m^2/g , un volume poreux de 0,6 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 7 nm. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.
- [0129] Le catalyseur A est ainsi obtenu et caractérisé.
- [0130] La teneur en éléments métalliques, c'est-à-dire en nickel et cuivre, est de 4,4% en poids par rapport au poids du catalyseur final (Ni=2,1% poids et Cu=2,3% poids).
- [0131] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques déterminé par Microscopie en Transmission (MET) sur 250 nanoparticules mesurées est de 14 nm avec un écart type de 4,18 (60,6%).
- [0132] Par ailleurs, le rapport visé théoriquement de Ni/Cu est de 1. Sur 250 nanoparticules comptées 55 sont composées seulement de nickel, et le ratio molaire Ni/Cu mesurée par EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) permettant l'analyse de la composition des particules mesurées varie entre 2 et 12.
- [0133] Exemple 2 : Système catalytique à base de nickel seul préparé par voie colloïdale (non conforme)
- [0134] Dans une boîte-à-gants, une solution de 342 mg (1 mmol Ni) du complexe $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{PrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{I}}\text{Pr}]_2$ dans 8 mL de mésitylène est préparée et introduite dans une bouteille Fisher-Porter de 120 mL de capacité. Ensuite, 51 mg (0,2 mmol) d'acide palmitique dissous dans 8 mL de mésitylène sont ajoutés dans le milieu sous agitation. Enfin, une solution de 241 mg (1 mmol) de 1-hexadécylamine dissous dans 4 mL de mésitylène est introduite dans le Fisher-Porter. La bouteille est ensuite fermée et sortie

de la boîte-à-gants, pressurisée à 0,2 MPa d'H₂, et le milieu réactionnel est chauffé à 150°C pendant 18 heures sous agitation.

- [0135] À la fin de la réaction, une goutte de la solution colloïdale est déposée sur une grille d'analyse par Microscopie en Transmission.
- [0136] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques déterminé par Microscopie en Transmission (MET) sur 250 nanoparticules mesurées est de 5,9 nm avec un écart type de 2,1 (35,6%).
- [0137] Exemple 3 : Système catalytique bimétallique NiCu par voie colloïdale (ratio molaire Ni/Cu=1)
- [0138] Dans une boîte-à-gants, une solution de 171 mg (0,5 mmol Ni) du complexe [NiⁱPrNC(CH₃)NⁱPr]₂ dans 4 mL de mésitylène et une solution de 102 mg (0,5 mmol Cu) du complexe {CuⁱPrNC(CH₃)NⁱPr}₂ dans 4 mL de mésitylène sont préparées. Ces deux solutions sont introduites dans une bouteille Fisher-Porter de 120 mL de capacité sous agitation. Ensuite, 51 mg (0,2 mmol) d'acide palmitique dissous dans 8 mL de mésitylène sont ajoutés dans le milieu sous agitation. Enfin, 241 mg (1 mmol) de 1-hexadecylamine dissous dans 4 mL de mésitylène sont introduits dans le Fisher-Porter. La bouteille est sortie de la boîte-à-gants et pressurisée à 0,2 MPa d'H₂ et elle est chauffée à 120°C pendant 18 heures sous agitation.
- [0139] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques déterminé par Microscopie en Transmission (MET) sur 250 nanoparticules mesurées est de 6,9 nm avec un écart type de 1,7 (24,6%).
- [0140] Le rapport Ni/Cu visé théoriquement est de 1. Sur 10 particules comptées, le rapport Ni/Cu mesurée par EDS fluctue de 1 à 2.
- [0141] Exemple 4 : Système catalytique bimétallique Ni₃Cu par voie colloïdale (ratio molaire Ni/Cu=3) (non conforme)
- [0142] Cette synthèse est identique à celle décrite dans l'exemple 3, sauf pour le fait qu'une solution de 257 mg (0,75 mmol Ni) du complexe [NiⁱPrNC(CH₃)NⁱPr]₂ dans 4 mL de mésitylène et une solution de 51 mg (0,25 mmol Cu) du complexe {CuⁱPrNC(CH₃)NⁱPr}₂ dans 4 mL de mésitylène sont utilisées à la place.
- [0143] À la fin de la réaction, une goutte de la solution colloïdale est déposée sur une grille d'analyse par Microscopie en Transmission.
- [0144] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques déterminé par Microscopie en Transmission (MET) sur 250 nanoparticules mesurées est de 5,0 nm avec un écart type de 0,8 (34,8%).
- [0145] Le rapport Ni/Cu visé théoriquement est de 3. Sur 10 particules comptées, le rapport Ni/Cu mesurée par EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, qui permet l'analyse de la composition des particules mesurées) fluctue de 2 à 4.
- [0146] Exemple 5 : Système catalytique bimétallique NiCu₃ par voie colloïdale (ratio

moltaire Cu/Ni=3)

- [0147] Cette synthèse est identique à celle décrite dans l'exemple 3, sauf pour le fait qu'une solution de 85 mg (0,25 mmol Ni) du complexe $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$ dans 4 mL de mésitylène et une solution de 153 mg (0,75 mmol Cu) du complexe $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$ dans 4 mL de mésitylène sont utilisées à la place.
- [0148] À la fin de la réaction, une goutte de la solution colloïdale est déposée sur une grille d'analyse par Microscopie en Transmission.
- [0149] Le diamètre moyen des nanoparticules bimétalliques déterminé par Microscopie en Transmission (MET) sur 250 nanoparticules mesurées est de 6,5 nm avec un écart type de 1,8 (27,7%).
- [0150] Le rapport Cu/Ni visé théoriquement est de 3. Sur 10 particules comptées, le rapport Cu/Ni mesurée par EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, qui permet l'analyse de la composition des particules mesurées) fluctue de 2 à 4.
- [0151] Exemple 6 : Imprégnation des systèmes catalytiques sur un support poreux
- [0152] Dans un tube de Schlenk sous argon, une solution contenant les nanoparticules colloïdales dans le mésitylène est mise en contact avec un support en visant une teneur massique théorique en phase active de 5% poids par rapport au poids total du catalyseur. Dans une expérience type, une solution contenant 50 mg de métal est mise en contact avec 950 mg de support. La suspension est trempée dans un bain d'ultrasons pendant 20 minutes à température ambiante. Ensuite, le solvant est évaporé sous vide à 150 °C. Le solide obtenu est lavé deux fois avec 5 mL de toluène puis est séché sous vide à température ambiante pendant au moins une heure.
- [0153] Le support utilisé pour l'ensemble des catalyseurs B à E est le même que celui utilisé pour le catalyseur A selon l'exemple 1, c'est-à-dire une silice-alumine dénommée SA avec une teneur en alumine de 80% en poids par rapport au poids total du support et qui présente une surface spécifique de 300 m²/g, un volume poreux de 0,6 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 7 nm.
- [0154] Le catalyseur B est ainsi obtenu après imprégnation de la solution issue de l'exemple 2.
- [0155] Le catalyseur C est ainsi obtenu après imprégnation de la solution issue de l'exemple 3.
- [0156] Le catalyseur D est ainsi obtenu après imprégnation de la solution issue de l'exemple 4.
- [0157] Le catalyseur E est ainsi obtenu après imprégnation de la solution issue de l'exemple 5.
- [0158] Les teneurs en Cu et Ni pour les catalyseurs A à E sont mesurées par ICP-AES et sont répertoriées dans le tableau 1 ci-après.

[0159] [Tableaux1]

Catalyseur	Composition	Diamètre moyen (nm)	Teneur Ni (% poids)	Teneur Cu (% poids)
A	NiCu	14	2,1	2,3
B	Ni	5,9	4,2	-
C	NiCu	6,9	2,0	2,1
D	Ni ₃ Cu	5,0	2,9	0,9
E	NiCu ₃	6,5	1,0	2,9

[0160] Exemple 7 : Tests catalytiques, performances en hydrogénation du dioxyde de carbone

[0161] Les catalyseurs décrits dans les exemples ci-dessus sont testés pour la réaction d'hydrogénation du CO₂ par RWGS.

[0162] Les catalyseurs sont testés avec une unité Avantium® comprenant 16 réacteurs en parallèle en acier inoxydable, de diamètre interne 2 mm et de longueur 560 mm. La réaction est opérée en phase gaz, à une pression de 1,2 bar absolu (0,12 MPaa). Les gaz d'alimentation sont du CO₂ et de l'hydrogène avec un rapport molaire H₂/CO₂ de 1,1. Le CO₂ et l'H₂ sont co-injectés en flux descendant (down-flow selon la terminologie anglo-saxonne) et mélangés en amont de la tête de réacteur. La charge comprenant le mélange gazeux contenant du CO₂ et de l'hydrogène est ensuite chauffée à 300°C dans la première partie du réacteur. Le catalyseur est chargé sous la forme d'extrudés de diamètre 1,6 mm. La masse de catalyseur chargée par réacteur est de 100 mg, correspondant à une hauteur de chargement de 6 cm à 15 cm selon le catalyseur.

[0163] En sortie d'unité, les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

[0164] Les produits observés sont majoritairement le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H₂), le dioxyde de carbone non converti (CO₂), le méthanol (CH₃OH), le méthane (CH₄), et des traces de produits hydrocarbonés (alcènes, alcanes) et des alcools autres que le méthanol.

[0165] Les performances du catalyseur sont définies par la conversion en CO₂ et la sélectivité en CO.

[0166] La conversion en CO₂ est définie selon la formule suivante :

[0167]
$$\text{Conversion de CO}_2 (\%) = 100 \times [Q(\text{CO}_2)_{\text{entrée}} - Q(\text{CO}_2)_{\text{sortie}}] / [Q(\text{CO}_2)_{\text{entrée}}]$$

[0168] avec :

- $Q(\text{CO}_2)_{\text{entrée}}$: débit molaire entrée de CO₂ en NmL/min
- $Q(\text{CO}_2)_{\text{sortie}}$: débit molaire sortie de CO₂ en NmL/min

[0169] La sélectivité molaire en CO (appelée aussi ici SCO) est définie selon la formule suivante :

[0170] $SCO (\%) = Q (CO)_{\text{sortie}} / (Q (CO_2)_{\text{entrée}} - Q (CO_2)_{\text{sortie}})$

[0171] Pour chaque test, les catalyseurs A à E sont préalablement traités à pression atmosphérique à 300°C, pendant 4 heures avec un débit d'hydrogène de 12,5 Nml/min par réacteur soit une V.V.H. d'environ 10000 h⁻¹.

[0172] La charge de mélange molaire H₂/CO₂ = 1,1 est ensuite injectée dans le réacteur à 300°C pendant 4 heures avec un débit de gaz de 12,5 Nml/min par réacteur soit une V.V.H. d'environ 10000 h⁻¹.

[0173] La température est alors augmentée jusqu'à 500°C par incréments de température de 25°C avec une rampe de 300°C.h⁻¹ entre chaque palier. Pour chaque nouvelle température, les analyses sont déclenchées après 1 heure de stabilisation sous charge. La durée totale de chaque palier est de 4 heures.

[0174] Le protocole de test permet de connaître l'évolution de conversion avec la température et de la sélectivité en CO avec la conversion.

[0175] Une première série de test est réalisée sur les catalyseurs A à E. Les résultats figurent dans le tableau 2 ci-après.

[0176] [Tableaux2]

Catalyseur	Composition	Diamètre moyen (nm)	Conversion CO ₂ à 500°C (%)	Sélectivité CO à 500°C (%)
A	NiCu/SA	14	36	29
B	Ni/SA	5,9	30	35
C	NiCu/SA	6,9	35	90
D	Ni ₃ Cu/SA	5,0	33	60
E	NiCu ₃ /SA	6,5	32	99

[0177] Les catalyseurs A et B présentent des conversions intéressantes mais une sélectivité limitée en CO contrairement aux catalyseurs C et E. Des tailles de particules trop importantes dû à une préparation de type co-imprégnation à sec de sels métalliques (catalyseur A) conduit à des tailles de particules trop élevées et donc à une sélectivité en CO limitée. Le Ni seul (catalyseur B) malgré des tailles de particules correctes est également peu sélectif au vu de ses propriétés électroniques. Par ailleurs, le catalyseur D est actif pour la réaction de conversion du CO₂ mais on observe une diminution significative de la sélectivité en CO. Seuls les catalyseurs C et E préparés par imprégnation d'une solution colloïdale de cuivre et de nickel avec un ratio spécifique entre les précurseurs organométalliques, suivi d'une imprégnation à sec sur une silice alumine SA présentent les meilleurs résultats en termes de conversion du CO₂ et sélectivité en CO.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'hydrogénation du CO_2 par réaction du gaz à l'eau inverse (RWGS) par mise en contact d'une charge d'un mélange gazeux comprenant du CO_2 et de l'hydrogène avec un catalyseur comprenant une phase active à base de nickel et de cuivre et un support comprenant au moins un oxyde réfractaire, ladite phase active se présentant sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x = 1$ et y compris entre 1 et 3, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, avec un écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0°C et 600°C , à une pression comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, à un ratio molaire hydrogène/ CO_2 compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 h^{-1} et 40000 h^{-1} .
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la phase active dudit catalyseur se présente sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x = 1$ et $y = 1$.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la phase active dudit catalyseur se présente sous la forme de nanoparticules bimétalliques répondant à la formule Ni_xCu_y avec $x = 1$ et $y = 3$.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le catalyseur comprend une teneur en nickel comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur comprend une teneur en cuivre comprise entre 0,1 et 15% en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le diamètre moyen en nombre des nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre, mesuré par microscopie électronique en transmission, est inférieur à 10 nm, et en ce que l'écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules est compris entre 20% et 50% dudit diamètre moyen.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les nanoparticules bimétalliques dudit catalyseur sont à l'état réduit.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le support dudit catalyseur est choisi parmi l'alumine, la silice, et la silice-

alumine.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit catalyseur est obtenu par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- i) on met en contact un système catalytique se présentant sous la forme d'une suspension colloïdale comprenant une pluralité de nanoparticules bimétalliques à base de nickel et de cuivre, lesdites nanoparticules ayant un diamètre moyen en nombre inférieur à 10 nm, mesuré par microscopie électronique en transmission, avec un écart-type relatif à la taille desdites nanoparticules inférieur ou égal à 50% dudit diamètre moyen, avec un support comprenant au moins un oxyde réfractaire pour obtenir un précurseur de catalyseur ;
- ii) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température inférieure à 250°C, de préférence à une pression inférieure à 0,001 MPa, pour obtenir un catalyseur ;
- iii) optionnellement, on calcine le catalyseur obtenu à l'étape ii) à une température comprise entre 250°C et 500°C pour obtenir un catalyseur calciné ;
- iv) optionnellement, on réduit le catalyseur calciné obtenu à l'issue de l'étape iii) par mise en contact avec un gaz réducteur pour obtenir un catalyseur réduit.

[Revendication 10]

Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit système catalytique de l'étape i) est obtenu par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- a) on approvisionne séparément au moins un précurseur organométallique à base de nickel et au moins un précurseur organométallique à base de cuivre ;
- b) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence d'un solvant, d'au moins un premier agent stabilisant et d'au moins un second agent stabilisant pour obtenir une suspension colloïdale, ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :
 - b1) on met en contact lesdits précurseurs organométalliques approvisionnés à l'issue de l'étape a) en présence du solvant pour obtenir une première solution ;
 - b2) on met en contact la première solution obtenue à l'issue de l'étape b1) avec au moins un premier agent stabilisant pour obtenir une deuxième solution ;

b3) on met en contact la deuxième solution obtenue à l'issue de l'étape b2) avec au moins un deuxième agent stabilisant, différent du premier agent stabilisant, pour obtenir la suspension colloïdale ;
 c) on chauffe ladite suspension colloïdale obtenue à l'issue de l'étape b) à une température comprise entre 25°C et 180°C sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,01 MPa et 1 MPa pour obtenir ledit système catalytique.

- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit précurseur organométallique à base de nickel est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de nickel(II) $[\text{Ni}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II) $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)*n*-butylcarbodiimide] de nickel (II), $[\text{Ni}[\text{iPrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_2]$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide] de nickel(II), $[\text{Ni}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]_2]$; le bis-(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans lequel ledit précurseur organométallique à base de cuivre est choisi parmi le bis-(hexaméthylidisilazane) de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{hmds})_2]$; le bis-[N,N'-di(isopropyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$; le bis-[N,N'-di(isopropyl) *n*-butylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{iPrNC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]\}_2$; le bis-[N,N'-di(cyclohexyl)méthylcarbodiimide de cuivre(I)] $\{\text{Cu}[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]\}_2$.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel ledit premier agent stabilisant et/ou ledit second agent stabilisant sont choisis parmi les acides carboxyliques, les anions carboxylates, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les cations ammonium primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires, les amides, les esters, les alcools, les alcoolates, les thiols, les thiolates, saturés ou insaturés, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le premier agent stabilisant est l'acide palmitique et le second agent stabilisant est l'hexadecylamine.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 925675
FR 2311185

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	MAXIME LORTIE ET AL: "Synthesis of CuNi/C and CuNi/[gamma]-Al₂O₃Catalysts for the Reverse Water Gas Shift Reaction", INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 2015, 1 janvier 2015 (2015-01-01), page 1, XP055532670, New York ISSN: 1687-8078, DOI: 10.1155/2015/750689 * page 2, colonne de droite, alinéa 2.1 - page 3, alinéa 3; tableau 1 * * page 3, colonne de droite, alinéa 2.3; figure 4 * -----	1 - 14	B01J 20/30 B01J 21/12 B01J 23/72 B01J 23/755 C01B 32/40 B01J 23/75
A	SHAFIEE PARISA ET AL: "Promoted Ni-Co-Al₂O₃ nanostructured catalysts for CO₂ methanation", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 47, no. 4, 19 novembre 2021 (2021-11-19), pages 2399-2411, XP086909768, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.10.197 [extrait le 2021-11-19] * tableau 1 * ----- -/-	1 - 14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 avril 2024		Beckmann, Oliver	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 925675
FR 2311185

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WU H. C. ET AL: "Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway", CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY , vol. 5, no. 8 1 janvier 2015 (2015-01-01), pages 4154-4163, XP055785938, UK ISSN: 2044-4753, DOI: 10.1039/C5CY00667H Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cy/c5cy00667h * abrégé; page 4151 * * page 4155, colonne de gauche, alinéa 2.1 - page 4156, colonne de gauche, alinéa 1; figures 1,2 * * page 4156, colonne de gauche, alinéa 2.2; figures 4,6 * * page 4161, colonne de gauche, alinéa 4.1 * * * page 4161, colonne de droite, alinéa 4.5 * * * page 4162, colonne de gauche, alinéa 5. - colonne de droite * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 3 045 412 A1 (INST NAT DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE [FR] ET AL.) 23 juin 2017 (2017-06-23) * page 17, ligne 23 - page 18, ligne 11 * * page 18, ligne 12 - ligne 24; figure 1; exemple 1 * -----	10-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 avril 2024		Beckmann, Oliver	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

FR 2311185 FA 925675

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30 - 04 - 2024

ni de l'Administration française

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82