

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 677 992

②1 N° d'enregistrement national :

91 07634

⑤1 Int Cl⁵ : C 10 G 2/00

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.06.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.12.92 Bulletin 92/52.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *Chaumette Patrick et Verdon Catherine.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse en présence d'un catalyseur à base de cobalt.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un mélange d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés, contenant au moins 80 % poids d'hydrocarbures C₅⁺ par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés, à partir d'un mélange constitué d'oxydes de carbone et d'hydrogène, en présence d'un catalyseur contenant du cobalt, au moins un élément M additionnel choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène et au moins un élément N additionnel choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes Ia, IIa, Ib, le ruthénium, le palladium, l'uranium, le proséodyme et le néodyme, dans lequel le cobalt et les éléments M et N sont dispersés sur un support.

FR 2 677 992 - A1



La présente invention est relative à un procédé catalytique de fabrication d'hydrocarbures à partir de mélanges CO-H₂ ou CO-CO₂-H₂ (gaz de synthèse).

5 Elle concerne plus particulièrement l'utilisation d'une formulation catalytique permettant de réaliser la conversion du gaz de synthèse en un mélange d'hydrocarbures essentiellement constitué d'hydrocarbures C₅⁺ (c'est-à-dire possédant au moins 5 atomes de carbone par molécule)
10 utilisables en tant que carburant ou combustible liquide.

Il est connu de l'homme du métier que le gaz de synthèse peut être converti en hydrocarbures en présence de catalyseurs contenant des métaux de transition.

15 Cette réaction, opérée à haute température et sous pression, est connue dans la littérature sous le nom de synthèse FISCHER- TROPSCH. Ainsi des métaux du groupe VIII tel que le fer, le ruthénium, le cobalt et le nickel
20 catalysent la transformation de mélanges CO-CO₂-H₂ en hydrocarbures liquides et/ou gazeux.

Les produits préparés par synthèse FISCHER- TROPSCH en présence de ces catalyseurs métalliques présentent une
25 distribution très large en terme de poids moléculaire. Ainsi seulement une faible proportion des produits obtenus se situent dans la gamme des distillats moyens constitués par des fractions kérosène et gasoil, la ou les fractions kérosène étant constituées par un mélange d'hydrocarbures
30 dont les points d'ébullition sont compris entre 140° et 300°C, et la ou les fractions gasoil par un mélange d'hydrocarbures de points d'ébullition compris entre 180° et 370°C lors d'une distillation atmosphérique telle que réalisée par l'homme du métier sur un brut pétrolier.

35

Des efforts importants ont été entrepris depuis 1973 afin d'améliorer le rendement en distillats moyens des procédés basés sur la conversion du gaz de synthèse. En particulier le cobalt, qui est connu en tant que constituant
5 des catalyseurs Fischer-Tropsch depuis les premiers travaux de SABATIER et SENDERENS (J.Soc.Chem.Ind., 21, 504, 1902) et les brevets DE 293 787 (1913) et DE 295 202 (1914), a été à nouveau utilisé plus récemment.

10 Ainsi, le brevet US 4 522 939 revendique un procédé de préparation d'un catalyseur de synthèse de distillats moyens à partir du gaz de synthèse, contenant du cobalt, et au moins un autre métal choisi parmi le zirconium, le titane ou
15 le chrome, ces métaux étant dispersés sur un support choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine ou les silice-alumines. Le molybdène et le tungstène ne sont pas revendiqués en tant que promoteurs du cobalt dans ce brevet.

Le brevet US 4 632 941 concerne un procédé amélioré de
20 conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures utilisant un catalyseur à base de cobalt, avec ou sans thorium et comprenant du molybdène et/ou du tungstène en tant que constituant supplémentaire. Il est par ailleurs indiqué dans
25 ledit brevet que la présence de thorium à l'état de thorie est préférée, la concentration en thorium pouvant varier entre 0,1 et 15% poids par rapport au cobalt, et préférentiellement étant égale à 15% poids. Ledit catalyseur contient également préférentiellement un support
30 préférentiellement choisi parmi la famille des tamis moléculaires tels que les zéolithes, ou les SAPO.

Ce catalyseur est préférentiellement préparé par imprégnation du cobalt et des promoteurs sur ledit support suivie d'une activation en présence d'hydrogène, la
35 coprécipitation du molybdène ou du tungstène conduisant à un catalyseur insuffisamment stable.

Les mélanges d'hydrocarbures synthétisés selon ce procédé ne contiennent que 50 à 72% poids d'hydrocarbures C₅⁺ et présentent une très forte teneur en oléfines (40 à 50% poids selon les coupes hydrocarbonnées).

Les brevets EP 209 980 et EP 261 870 décrivent l'utilisation de catalyseurs à base de cobalt et éventuellement d'un ou plusieurs autres métaux choisis dans le groupe constitué par: le chrome, le nickel, le fer, le molybdène, le tungstène, le zirconium, le gallium, le thorium, le lanthane, le cérium, le ruthénium, le rhénium, le palladium, ou le platine.

Toutefois, ces formulations contiennent de façon obligatoire soit du cérium (EP 209 980), soit du zinc (EP 261 870), le molybdène ou le tungstène ne constituant pas des éléments essentiels de la formulation catalytique.

Il a maintenant été trouvé une composition catalytique, dont les performances sont suffisamment stables, et qui conduit après réduction sous hydrogène à des catalyseurs de conversion d'un mélange d'oxydes de carbone (CO, CO₂) et d'hydrogène, également appelé gaz de synthèse, en un mélange d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés contenant au moins 80% poids d'hydrocarbures C₅⁺ par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés.

Les catalyseurs selon l'invention contiennent du cobalt, au moins un élément M additionnel (par exemple sous forme métallique ou sous forme d'oxyde) choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène et au moins un élément N additionnel (par exemple sous forme métallique ou sous forme d'oxyde) choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes Ia, IIa, Ib (tels que par exemple le sodium, le potassium, le magnésium, le

calcium, le cuivre ou l'argent), le ruthénium, le palladium, l'uranium, le praséodyme et le néodyme, de préférence dans le groupe formé par le sodium, le potassium, le ruthénium, le cuivre et l'uranium, l'ensemble de ces éléments étant
5 dispersés sur un support.

Le support utilisé sera de préférence constitué par au moins un oxyde d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments suivants: Si, Al, Ti, Zr, Sn, Zn, Mg,
10 Ln (où Ln est une terre rare, c'est-à-dire un élément de numéro atomique compris entre 57 et 71 inclus).

Les teneurs en éléments du catalyseur après calcination, exprimées en poids d'élément par rapport au
15 poids de support, sont habituellement les suivantes:

- . de 1 à 60%, et préférentiellement de 5 à 40% en poids de cobalt.
- 20 . de 0,1 à 60% , et préférentiellement de 1 à 30% en poids d'élément M.
- . de 0,01 à 15% et préférentiellement de 0,05 à 5% en poids d'élément N.

25 Le cobalt et les éléments additionnels, qu'on appelle ici encore éléments ou agents modificateurs du cobalt, peuvent être introduits en utilisant toute méthode connue de l'homme du métier telle que, par exemple, l'échange ionique,
30 l'imprégnation à sec, la coprécipitation, la gélification, le mélange mécanique ou le greffage de complexes organométalliques.

Parmi ces techniques, les techniques d'imprégnation ou
35 de gélification sont préférées pour la préparation dudit

catalyseur, car elles permettent un contact intime entre le cobalt et les éléments modificateurs M et N.

5 Il a en effet été trouvé que l'emploi des techniques d'imprégnation ou de gélification du cobalt et du molybdène et/ou du tungstène et d'au moins un élément additionnel N et éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments du support, permet d'obtenir un catalyseur de conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures
10 à la fois stable, actif et sélectif en hydrocarbures C₅⁺.

Une méthode préférée de préparation du catalyseur selon l'invention consiste par exemple à imprégner un support au moyen d'au moins une solution aqueuse (ou dans au
15 moins un solvant approprié) contenant le cobalt, et éventuellement tout ou partie du ou des éléments additionnels M ou N, sous forme par exemple d'un halogénure, d'un nitrate, d'un acétate, d'un oxalate, d'un sulfate, d'un complexe formé avec l'acide oxalique et les oxalates, d'un
20 complexe formé avec l'acide citrique et les citrates, d'un complexe formé avec l'acide tartrique et les tartrates, d'un complexe formé avec un autre polyacide ou acide alcool et ses sels, d'un complexe formé avec les acétyl acétonates, et tout autre dérivé inorganique ou organométallique contenant
25 le cobalt et éventuellement tout ou partie du ou des éléments additionnels M ou N, l'autre partie éventuelle du ou des éléments additionnels M ou N étant imprégnée par la suite.

30 Pour incorporer l'élément M (Mo ou W), il est également possible d'utiliser au moins un molybdate ou au moins un tungstate d'ammonium, tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ou le metatungstate d'ammonium par exemple.

35

Après chaque imprégnation du cobalt et éventuellement du ou des éléments additionnels M ou N sur le support choisi, le produit obtenu est ensuite traité thermiquement, c'est-à-dire séché, par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple sous un courant d'azote ou d'air à une température comprise entre 80°C et 200°C, puis calciné par exemple sous un courant d'air ou d'azote à une température comprise par exemple entre 200°C et 800°C.

10 Une autre méthode de préparation consiste en la préparation d'un gel contenant le cobalt et les éléments M et N selon la technique décrite dans le brevet US 3 846 341 dans lequel le sel de fer est substitué par un sel de cobalt, le support pouvant être ajouté à toute étape de la
15 préparation, et préférentiellement dans les solutions de départ ou dans la solution colloïdale obtenue lors de ladite préparation.

Il est également possible de préparer le catalyseur selon l'invention au moyen de la méthode décrite de façon détaillée dans le brevet US 3 975 302 et qui consiste en la
20 préparation d'une solution d'imprégnation à partir d'un gel solide amorphe et d'alkanolamine, puis à imprégner un support avec cette solution.

25 Le catalyseur pourra éventuellement être mis en forme par tout procédé connu de l'homme du métier, par exemple par extrusion, coagulation en goutte, dragéification ou pastillage. Après cette étape de mise en forme, ledit
30 catalyseur subira éventuellement une ultime activation thermique dans les conditions opératoires précitées.

Les catalyseurs préparés selon les modes opératoires décrits dans l'invention sont particulièrement bien adaptés
35 pour être utilisés dans les procédés de fabrication d'un mélange d'hydrocarbures essentiellement linéaires et

saturés, contenant au moins 80 % en poids d'hydrocarbures C₅⁺ par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés, à partir d'un gaz de synthèse. La présente invention concerne donc également un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir de
5 gaz de synthèse en présence d'un catalyseur préparé selon l'invention.

Les conditions de mise en oeuvre desdits catalyseurs pour la fabrication d'hydrocarbures sont habituellement les
10 suivantes:

Le catalyseur, chargé dans un réacteur, est tout d'abord préréduit par mise en contact avec un mélange de gaz inerte (azote par exemple) et d'au moins un composé
15 réducteur (hydrogène ou monoxyde de carbone par exemple), le rapport molaire composé réducteur:(composé réducteur + gaz inerte) étant de 0,001:1 à 1:1.

La préréduction est menée entre 150°C et 600°C, de
20 préférence entre 200°C et 500°C, entre 0,1 MPa et 10 MPa et à une vitesse volumétrique horaire de 100 à 40 000 volumes de mélange par volume de catalyseur et par heure. Cette préréduction sera préférentiellement menée en phase liquide si, par la suite, la réaction de synthèse d'hydrocarbures se
25 déroule en phase liquide. De préférence, la phase liquide dans laquelle est menée la préréduction sera identique à celle utilisée pour la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures.

La conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures est
30 ensuite opérée sous une pression totale habituellement comprise entre 0,5 MPa et 15 MPa, et de préférence entre 1MPa et 10 MPa, la température étant généralement comprise 150°C et 350°C, et de préférence 170°C et 300°C.

35

La vitesse volumétrique horaire est habituellement comprise entre 100 et 10 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure et de préférence entre 400 et 5 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, et le rapport $H_2:CO$ dans le gaz de synthèse est habituellement compris entre 1:1 et 3:1, de préférence entre 1,2:1 et 2,5:1.

Le catalyseur peut être utilisé en poudre fine calibrée (10-700 μm environ) ou en particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm environ, en présence d'une phase gazeuse, ou d'une phase liquide (dans les conditions opératoires) et d'une phase gazeuse. La phase liquide peut être constituée par un ou plusieurs hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone, de préférence au moins 10 atomes de carbone par molécule.

Les catalyseurs ayant les compositions décrites ci-dessous sont particulièrement actifs et stables dans la réaction de synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse ; ils permettent d'obtenir des hydrocarbures essentiellement paraffiniques, dont la fraction présentant les points d'ébullition les plus élevés peut être convertie avec un rendement élevé en distillats moyens (coupes gasoil et kérosène) par un procédé d'hydroconversion tel que l'hydrocraquage et/ou l'hydroisomérisation catalytiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1: Catalyseur A

Un support silice est imprégné (étape a)) par une solution aqueuse de nitrate de cobalt d'un volume égal au volume poreux du support et contenant la quantité de nitrate de cobalt désirée, soit 5% poids de Co par rapport au poids de silice (tableau 1), puis la solution est lentement évaporée à sec à 80°C (étape b)).

35

La silice imprégnée ainsi obtenue est ensuite séchée pendant environ 1 heure à 100°C (étape c)), et pendant environ 16 heures à 150°C (étape d)), puis calcinée pendant environ 3 heures à 500°C (étape e)).

5

La teneur en élément M désirée, soit 1,5% poids de Mo par rapport au poids de silice (tableau 1), est ensuite déposée selon le protocole décrit dans les étapes a) à e) dans lequel le nitrate de cobalt est remplacé par de l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, et le volume poreux du support par le volume poreux du support imprégné de cobalt.

10

On dépose ensuite 3% poids de potassium (élément N) par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e) dans lequel le nitrate de cobalt est remplacé par du nitrate de potassium, et le volume poreux du support par le volume poreux du support imprégné de cobalt et de molybdène (élément M).

15

20

EXEMPLE 2: Catalyseur B

La préparation du catalyseur B diffère de celle décrite dans l'exemple 1 en ce que l'on dépose successivement sur la silice décrite tableau I, 10% poids de cobalt par rapport au poids de silice, par imprégnation de nitrate de cobalt selon les étapes a) à e), 3% poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté selon les étapes a) à e), puis 0,6% poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e)

25

30

EXEMPLE 3: Catalyseur C

La préparation du catalyseur C diffère de celle décrite dans l'exemple 1 en ce que l'on dépose simultanément
5 sur la silice décrite tableau 1, 25% poids de cobalt et 2,6% poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis 0,8 % poids de
10 sodium par rapport au poids de silice selon les étapes a) à e).

EXEMPLE 4: Catalyseur D

15 La préparation du catalyseur D diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose simultanément sur la silice décrite tableau 1, 30% poids de cobalt et 1,1% poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du
20 nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis 0,7 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

25 EXEMPLE 5: Catalyseur E

La préparation du catalyseur E diffère de celle décrite dans l'exemple 1 en ce que l'on dépose successivement sur la silice décrite tableau 1, 30 % poids
30 de cobalt par rapport au poids de silice, par imprégnation de nitrate de cobalt selon les étapes a) à e), 5% poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté selon les étapes a) à e), puis 0,8 % poids de potassium par rapport au poids de
35 silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e)

EXEMPLE 6: Catalyseur F

La préparation du catalyseur F diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose
5 successivement sur la silice décrite tableau 1, 50 % poids de cobalt par rapport au poids de silice, par imprégnation de nitrate de cobalt selon les étapes a) à e), 10% poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté selon les étapes a)
10 à e), puis 0,5 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

EXEMPLE 7: Catalyseur G

15 La préparation du catalyseur G diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose simultanément sur la silice décrite tableau 1, 30 % poids de cobalt et 1,1 % poids de tungstène par rapport au poids de silice , par imprégnation avec une solution contenant à la fois du
20 nitrate de cobalt et du métatungstate d'ammonium, selon les étapes a) à e), puis 1 % poids de sodium (élément N) par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

25 EXEMPLE 8: Catalyseur H

La préparation du catalyseur H diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose simultanément sur l'oxyde de titane décrit tableau 1, 25 % poids de cobalt
30 et 1,3 % poids de molybdène par rapport au poids d'oxyde de titane , par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis 2 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole
35 décrit dans les étapes a) à e).

EXEMPLE 9: Catalyseur I

La préparation du catalyseur I diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose simultanément sur l'oxyde de cérium décrit tableau 1, 25 % poids de cobalt et 1,5 % poids de molybdène par rapport au poids de zircone, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis 0,6 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

EXEMPLE 10: Catalyseur J

La préparation du catalyseur J diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose simultanément sur la silice-alumine décrite tableau 1, 30 % poids de cobalt et 2 % poids de molybdène par rapport au poids de silice-alumine, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis 0,6 % poids de sodium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

EXEMPLE 11: Catalyseur K

La préparation du catalyseur K diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose dans un premier temps simultanément sur la silice décrite tableau 1, 20 % poids de cobalt et 1,1 % poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis dans un second temps 0,2 % poids de potassium par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution de nitrate de potassium, selon les étapes a) à e),

puis 0,2 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

EXEMPLE 12: Catalyseur L

5

La préparation du catalyseur L diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose dans un premier temps simultanément sur la silice décrite tableau 1, 30 % poids de cobalt et 2,6 % poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, selon les étapes a) à e), puis dans un second temps 0,5 % poids de cuivre par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution de nitrate de cuivre trihydraté, selon les étapes a) à e).

EXEMPLE 13: Catalyseur O

20

La préparation du catalyseur O diffère de celle décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose dans un premier temps simultanément sur la silice décrite tableau 1, 25 % poids de cobalt et 2 % poids de molybdène par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution contenant à la fois du nitrate de cobalt et de l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, selon les étapes a) à e), puis dans un second temps 1 % poids d'uranium par rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution de nitrate d'uranyle hexahydraté, selon les étapes a) à e).

30

EXEMPLE 14: Catalyseur P

140 ml d'une solution contenant 49,05 g d'heptamolybdate d'ammonium (0,28 moles MoO_3) sont introduits dans un réacteur agité contenant 300 ml d'eau refroidie à 8°C

35

(solution A). Une solution contenant 233 g de nitrate de cobalt hexahydraté (0,80 moles Co^{2+}) et 1,6 g de nitrate de potassium (0,016 moles K^+), dissous dans 400 ml d'eau à 15-20°C (solution B), est ensuite ajoutée à la solution A sous agitation. Il est rapidement ajouté à ce mélange 200g de silice en poudre micronique. Une solution colloïdale contenant la silice en suspension est ainsi obtenue à 8°C, le mélange est ensuite réchauffé lentement sous agitation. Un durcissement est observé 20 à 40 minutes après mélange des solutions A et B et de la silice.

Après murissement pendant 2 heures à 30°C, un gel transparent et cristallographiquement amorphe est obtenu. Ce gel est séché pendant 48 heures à 70°C puis 36 heures à 175°C. Le produit obtenu est broyé puis mélangé à 20 ml d'eau. La pâte résultante est extrudée dans une filière en cylindres de diamètre 3,5 mm et de longueur 3 mm. Ces cylindres sont séchés pendant 1 heure à 100°C puis pendant 1 heure à 150°C. Le catalyseur est ensuite calciné à 500°C pendant 3 heures. Le catalyseur P obtenu contient 23,9 % poids de cobalt, 13,3 % poids de molybdène et 0,3 % poids de potassium par rapport au poids de silice.

EXEMPLE 15: Catalyseur Q

130 ml d'une solution contenant 30,65 g d'heptamolybdate d'ammonium (0,174 moles MoO_3) et 21,8 g de métatungstate d'ammonium à 92,05 % WO_3 (0,086 moles WO_3) sont introduits dans un réacteur agité contenant 300 ml d'eau refroidie à 8°C (solution A). Une solution contenant 213,6 g de nitrate de cobalt hexahydraté (0,734 moles Co^{2+}) et 1,6 g de nitrate de potassium (0,016 moles K^+), dissous dans 360 ml d'eau à 15-20°C (solution B), est ensuite ajoutée à la solution A sous agitation. Il est rapidement ajouté 200 g de silice en poudre micronique. Une solution colloïdale contenant la silice en suspension est ainsi obtenue à 8°C,

le mélange est ensuite réchauffé lentement sous agitation modérée, Un durcissement est observé 20 à 40 minutes après mélange des solutions A et B et de la silice.

5 Après murissement pendant 2 heures à 30°C, un gel transparent et cristallographiquement amorphe est obtenu. Ce gel est séché pendant 48 heures à 70°C puis 36 heures à 175°C. Le produit obtenu est broyé puis mélangé à 20 ml d'eau. La pâte résultante est extrudée dans une filière en
10 cylindres de diamètre 3,5 mm et de longueur 3 mm. Ces cylindres sont séchés pendant 1 heure à 100°C puis pendant 1 heure à 150°C. Le catalyseur est ensuite calciné à 500°C pendant 3 heures. Le catalyseur Q obtenu contient 21,6 %
15 tungstène et 0,3 % poids de potassium par rapport au poids de silice.

EXEMPLE 16 (comparatif): Catalyseur R

20 450 g (5,70 moles) d'hydrogénocarbonate d'ammonium sont dissous dans 3 litres d'eau distillée et agités vigoureusement à température ambiante. On ajoute à cette solution une autre solution contenant 30 g de nitrate de cobalt hexahydraté (0,10 moles), 5 g d'heptamolybdate
25 d'ammonium (4 mmoles) et 89,25 g de nitrate de zinc hexahydraté (0,30 mole), dissous dans 750 ml d'eau distillée. La vitesse d'addition de cette seconde solution est d'environ 12 ml/mn. Le pH de la solution de bicarbonate reste raisonnablement constant pendant cette addition
30 (pH= 7,5 à 8,0). Le précipité fin qui en résulte reste suspendu dans la solution agitée pendant toute la période d'addition. Le précipité est ensuite filtré et séché sur un filtre, puis lavé par mise en suspension dans 500 ml d'eau distillée sous agitation vigoureuse. Ce lavage est effectué
35 une seconde fois, avant de sécher le précipité dans un four

à 150°C pendant 16 heures. Le précipité séché est ensuite traité sous azote de la manière suivante:

- 5 - Montée de la température ambiante à 450°C à la vitesse de 30°C/heure,
- Palier de 6 heures à 450°C,
- Refroidissement à 20°C.

10 Le catalyseur R obtenu contient 24,1 % poids de cobalt et 11 % poids de molybdène par rapport au poids d'oxyde de zinc.

EXEMPLE 17 (Comparatif): Catalyseur S

15 18,75 g d'acétylacétonate de cobalt ($\text{Co}(\text{acac})_3$; 52,5 mmoles) sont dissous dans 750 ml d'acétone. La solution est ajoutée lentement dans un bécher contenant 60 g de CeO_2 , une forte agitation est maintenue, puis le mélange est évaporé lentement sous vide au ROTAVAPOR jusqu'à obtenir une

20 pâte. Cette pâte est séchée au bain-marie sous agitation le produit étant simultanément broyé, jusqu'à obtenir une poudre de cérine imprégnée. La poudre est ensuite séchée sous air dans une étuve à 150°C. Le produit séché est ensuite calciné sous azote dans les conditions suivantes:

- 25 - Montée de la température ambiante à 450°C à la vitesse de 0,5°C/mn,
- Palier de 6 heures à 450°C,
- Refroidissement jusqu'à température ambiante à la vitesse
- 30 de 10°C/mn.

EXEMPLE 18 (comparatif): Catalyseur T

12,5 g de nitrate de cobalt hexahydraté sont dissous dans de l'acétone (53 mmoles) et ajoutés à une solution
5 contenant 25 g de nitrate de lanthane hexahydraté dissous dans l'acétone (57,7 mmoles). La solution est ajoutée lentement à 50 g de cérine (CeO_2) sous agitation et avec un broyage simultané jusqu'à obtenir une pâte consistante. Cette pâte est ensuite séchée sous air dans une étuve à
10 150°C. Le produit séché est ensuite calciné sous azote dans les conditions suivantes:

- Montée de la température ambiante à la vitesse de 450°C à 3°C/mn,
- 15 - Palier de 6 heures à 450°C,
- Refroidissement jusqu'à l'ambiante à la vitesse de 10°C/mn.

Les catalyseurs décrits dans les exemples 1 à 18 sont
20 testés en phase gazeuse dans une unité pilote fonctionnant en continu et opérant sur 20 cm³ de catalyseur.

Les catalyseurs A à L et O à Q (exemples 1 à 15 selon l'invention) sont préalablement réduits in situ jusqu'à
25 240°C par un mélange d'hydrogène et d'azote contenant 6 % d'hydrogène dans l'azote, puis par de l'hydrogène pur jusqu'à 350°C, à la pression atmosphérique.

Le catalyseur R (exemple comparatif 16) est réduit
30 sous hydrogène dans les conditions suivantes:

- Montée de la température ambiante à 125°C à la vitesse de 2°C/mn,
- Palier de 2 heures à 125°C,
- 35 - Montée de 125°C à 225°C à la vitesse de 2°C/mn,
- Palier de 2 heures à 225°C,

- Montée de 225°C à 320°C à la vitesse de 2°C/mn,
- Palier de 2 heures à 320°C,
- Refroidissement jusqu'à la température ambiante.

5 Les catalyseurs S et T (exemples comparatifs 17 et 18) sont réduits par de l'hydrogène dans les conditions suivantes

- 10 - Montée de la température ambiante à 400°C à la vitesse de 3°C/mn,
- Palier de 6 heures à 400°C,
- Refroidissement jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 10°C/mn.

15 Les conditions de test des catalyseurs A à L et O à T sont les suivantes:

- Température comprise entre 200 °C et 240°C
- Pression 2MPa
- 20 - Vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 600 h⁻¹ et 2000 h⁻¹
- H₂:CO = 2:1

25 Les performances catalytiques de ces catalyseurs sont décrites dans les tableaux 2 et 3 ci-après.

30 En ce qui concerne les catalyseurs A à L et O à Q, après réduction in-situ jusqu'à 350°C, la température du lit catalytique est réduite à 170°C et le mélange hydrogène-azote est substitué par de l'azote pur.

35 En ce qui concerne les catalyseurs R, S et T, le débit d'hydrogène est substitué par de l'azote, et la température est augmentée de la température ambiante à 170°C à la vitesse de 10°C/mn.

La pression est alors portée à 2 MPa dans le réacteur et le gaz de synthèse (mélange hydrogène- monoxyde de carbone avec un rapport $H_2:CO=2:1$) est alors introduit progressivement de façon à obtenir la vitesse volumique horaire (V.V.H.) désirée (Tableau 2, V.V.H.=600 à 2000 h⁻¹).

Le débit d'azote est ensuite supprimé progressivement et la température ajustée à la valeur désirée (tableau 2, T= 200 à 240°C) avec une vitesse de montée en température de 6°C/mn. Les performances obtenues après 400 heures de stabilisation sous gaz de synthèse sont indiquées tableau 2 Le tableau 3 présente la distribution des hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés synthétisés dans ces conditions.

Le tableau 2 montre que les catalyseurs selon l'invention permettent d'atteindre des conversions élevées du monoxyde de carbone (CO) et des productivités élevées en hydrocarbures. De plus, le tableau 3 indique que plus de 80% poids des hydrocarbures formés avec les catalyseurs selon l'invention, sont des hydrocarbures présentant au moins 5 atomes de carbone par molécule (hydrocarbures C₅⁺). Une proportion importante des hydrocarbures formés se situe donc dans le domaine des distillats moyens (kérosène, gasoil) ou des paraffines solides à température ambiante (cires). La distribution des hydrocarbures obtenue est donc particulièrement bien adaptée à la préparation de distillats moyens , la fraction d'hydrocarbures présentant les points d'ébullition les plus élevés pouvant être convertie, avec un rendement élevé, en distillats moyens, par un procédé d'hydroconversion tel que l'hydrocraquage et/ou l'hydroisomérisation catalytiques.

Les exemples comparatifs des tableaux 2 et 3 indiquent, de plus, que les catalyseurs R, S, et T, dont les compositions sont indiquées tableau 1 conduisent essentiellement à des hydrocarbures C₅-C₁₂, d'où une proportion d'hydrocarbures C₅⁺ formés inférieure à 80 %
5 poids. De plus, des productivités plus faibles que celles observées avec les catalyseurs selon l'invention sont atteintes, particulièrement avec les catalyseurs S et T.

TABLEAU 1 : CATALYSEURS PREPARES PAR IMPREGNATION

EXEMPLE	Catalyseur	% Co	M	% M	N	% N	Support	S.B.E.T. (m ² /g)
1	A	5	Mo	1,5	K	3	SiO ₂	65
2	B	10	Mo	3	K	0,6	SiO ₂	55
3	C	25	Mo	2,6	Na	0,8	SiO ₂	38
4	D	30	Mo	1,1	K	0,7	SiO ₂	80
5	E	30	Mo	5	K	0,8	SiO ₂	260
6	F	50	Mo	10	K	0,5	SiO ₂	65
7	G	30	W	1,1	Na	1	SiO ₂	55
8	H	20	Mo	1,3	K	2	SiO ₂	30
9	I	25	Mo	1,5	K	0,6	CeO ₂	75
10	J	30	Mo	2,0	Na	0,6	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	80
11	K	20	Mo	1,1	K	0,2	SiO ₂	55
12	L	30	Mo	2,6	Cu	0,5	SiO ₂	55
13	O	25	Mo	2	U	1	SiO ₂	55
17 (compa- ratif)	S	5,2	--	--	--	--	CeO ₂	75
18 (compa- ratif)	T	5,1	--	--	La	15,9	CeO ₂	75

TABLEAU 2 : CONVERSION DU GAZ DE SYNTHÈSE EN HYDROCARBURES

Catalyseur	Température (°C)	V.V.H. (h ⁻¹)	CONV.CO (% Vol.)	Productivité * (kg/(m ³ cata.h))
A	240	600	45	56
B	230	800	62	100
C	220	2000	55	220
D	215	2000	75	320
E	200	1800	85	295
F	200	1800	78	270
G	205	2000	58	232
H	230	1800	41	144
I	220	2000	63	252
J	215	1800	79	298
K	220	2000	61	244
L	210	2000	74	296
O	220	2000	81	324
P	200	1800	75	260
Q	220	2000	87	348
R (comparatif)	220	2000	45	175
S (comparatif)	240	600	25	31
T (comparatif)	240	600	18	22

* Productivité totale en hydrocarbures exprimée en kilogrammes par m³ de catalyseur et par heure.

TABLEAU 3 : DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA REACTION

CATALYSEUR	HYDROCARBURES PRODUITS (% POIDS)				
	C ₄ ⁻	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₉	C ₂₀ ⁺	C ₅ ⁺
A	15	35	20	30	85
B	13	33	21	33	87
C	12	27	25	36	88
D	9	20	27	44	91
E	18	33	19	30	82
F	8	12	29	51	92
G	10	18	26	46	90
H	12	28	23	37	88
I	9	24	27	40	91
J	10	29	23	38	90
K	10	14	29	47	90
L	13	23	26	38	87
O	9	23	28	40	91
P	8	9	30	53	92
Q	13	24	22	41	87
R (comparatif)	30	49	14	7	70
S (comparatif)	22	44	19	15	78
T (comparatif)	24	48	16	12	76

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mélange d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés, contenant au moins 5 80 % poids d'hydrocarbures C₅⁺ par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés, à partir d'un mélange constitué d'oxydes de carbone (CO, CO₂) et d'hydrogène, appelé gaz de synthèse, en présence d'un catalyseur contenant du cobalt, au moins un élément M additionnel choisi dans le groupe 10 constitué par le molybdène et le tungstène et au moins un élément N additionnel choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes Ia, IIa, Ib, le ruthénium, le palladium, l'uranium, le praséodyme et le néodyme, dans lequel le cobalt et les éléments M et N sont dispersés sur 15 un support; les teneurs en éléments du catalyseur, exprimées en poids d'élément par rapport au poids de support étant de:

.	1,0	- 60 %	pour le cobalt
.	0,1	- 60 %	pour l'élément M
.	0,01	- 15 %	pour l'élément N

20

2. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le support est choisi dans le groupe constitué par au moins un oxyde d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments suivants: Si, Al, Ti, Zr, Sn, Zn, Mg, Ln (où Ln est une terre rare). 25

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel les teneurs en éléments du catalyseur après calcination, exprimées en poids d'oxyde par rapport au poids 30 de catalyseur calciné sont de:

Cobalt :	5	-	40 %
Elément M:	1	-	30 %
Elément N:	0,05	-	5 %

35

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur est soumis à une préréduction avant

utilisation, ladite préréduction du catalyseur étant effectuée par mise en contact avec un mélange de gaz inerte et d'au moins un composé réducteur en rapport molaire composé réducteur:(composé réducteur + gaz inerte) de
5 0,001:1 à 1:1, ledit composé réducteur étant choisi parmi l'hydrogène et le monoxyde de carbone, la préréduction étant menée entre 150°C et 600°C, entre 0,1 et 10 MPa et à une vitesse volumétrique horaire de 100 à 40 000 volumes de mélange par volume de catalyseur et par heure.

10

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la préréduction est menée entre 200°C et 500°C.

15 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on opère sous une pression comprise entre 0,5 MPa et 15 MPa, à une température comprise entre 150°C et 350°C, avec une vitesse volumétrique horaire comprise entre 100 et 10 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, et un rapport molaire H₂:CO compris entre 1:1
20 et 3:1.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on opère sous une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une température comprise entre 170°C et 300°C, avec une vitesse volumétrique horaire comprise entre 400 et 5 000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure, et un rapport molaire H₂:CO compris entre 1,2:1 et 2,5:1.

30 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la fabrication d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés à partir d'un gaz de synthèse est effectuée en présence d'une phase liquide comprenant un ou
35 plusieurs hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone par molécule.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la préréduction du catalyseur est effectué en présence d'une phase liquide comprenant un hydrocarbure ayant au moins 5 atomes de carbone par molécule.

5

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel la phase liquide comprend au moins un hydrocarbure ayant au moins 10 atomes de carbone par molécule.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9107634
FA 460829

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO-A-8 600 296 (UNION CARBIDE) * revendications 1-11 * * page 7, ligne 25 - ligne 29 * * page 9, ligne 22 - page 10, ligne 2 * * page 10, ligne 22 - ligne 29 * * exemple 1 *	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
D, X	& US-A-4 632 941 (UNION CARBIDE) ---	
A	US-A-4 039 302 (BATTELLE DEVELOPMENT CORP.) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C10G C07C
Date d'achèvement de la recherche 23 MARS 1992		Examineur DE HERDT O. C. E.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)