

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 145 561

21 N° d'enregistrement national : 23 00957

51 Int Cl⁸ : C 01 B 3/38 (2023.01), C 10 K 3/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.02.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.08.24 Bulletin 24/32.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ENERGO Société par actions simpli-
fiée — FR.

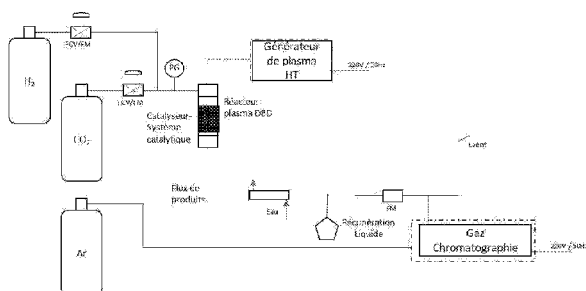
72 Inventeur(s) : MIKHAIL Maria et ABOUD Johnny.

73 Titulaire(s) : ENERGO Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : FREDERIC GAILLARDE PROPRIETE
INTELLECTUELLE - FGPI.

54 Réaction inversée de conversion du gaz à l'eau par plasma catalyse.

57 La présente invention concerne un procédé de
conversion chimique d'un mélange de gaz comprenant du
dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la
réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ en
présence d'un système catalytique, encore appelé cataly-
seur, activé par plasma froid (par exemple généré par dé-
charge à barrière diélectrique DBD). Elle concerne
également un système catalytique ainsi que l'utilisation d'un
tel système catalytique, activé par plasma froid, pour pro-
duire des molécules à haute valeur ajoutée, tel que le mo-
noxyde de carbone (CO).



FR 3 145 561 - A1



Description

Titre de l'invention : Réaction inversée de conversion du gaz à l'eau par plasma catalyse

Domaine technique

[0001] La présente invention relève du domaine de la conversion chimique, en particulier de la conversion chimique du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ en présence d'un système catalytique activé par un plasma froid, par exemple généré par "décharge à barrière diélectrique", dite DBD. L'invention concerne en particulier ledit procédé de conversion, ledit système catalytique, ainsi que l'utilisation d'un tel système catalytique pour produire des molécules à haute valeur ajoutée, tel que le monoxyde de carbone (CO).

Etat de la technique antérieure

[0002] La réaction de déplacement inverse du gaz à l'eau (voir Equation (1)) suscite une attention croissante pour la synthèse de produits chimiques et de carburants de valeur. La réaction inversée du gaz à l'eau (dite « RWGS » pour Reverse Water Gaz Shift) est l'une des plus prometteuses pour la conversion du CO₂ en CO, qui, en présence de H₂ (par exemple comme gaz de synthèse), peut être utilisée pour la synthèse du méthanol, de l'éther di-méthylique (DME) et des carburants Fischer-Tropsch [1], [2].

[0003] $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = 41,09 \text{ kJ/mol}$ (Eq. 1)

[0004] La réaction RWGS suit un processus modérément endothermique, qui doit être exploité à des températures élevées. Par ailleurs, la conversion du CO₂ à l'équilibre est limitée à ~23 % à 300°C et 1 MPa [1], [2]. Pour atteindre une conversion du CO₂ de 50 %, une température de plus de 700°C est nécessaire avec une composition stœchiométrique du gaz d'alimentation. En outre, la réaction RWGS est toujours accompagnée d'un processus de méthanation compétitif, ce qui diminue l'efficacité de l'utilisation du gaz de synthèse qui suit.

[0005] Actuellement, la conversion catalytique est la stratégie la plus largement utilisée pour la réaction RWGS. Différents types de catalyseurs ont été employés. Cependant, le coût élevé des métaux nobles demeure une contrainte majeure pour leur application à grande échelle [1], [2], [3], [4]. Par conséquent, des efforts supplémentaires sont encore nécessaires pour développer des catalyseurs efficaces avec une activité et une stabilité plus élevée et des processus potentiels pour surmonter la cinétique lente et réduire la température de réaction.

[0006] Certains documents de l'art antérieur décrivent la conversion catalytique par plasma froid couplé à un catalyseur, présentée comme une alternative prometteuse pour les mélanges CO₂/H₂ par rapport à la catalyse thermique à pression atmosphérique et à

température ambiante. Les résultats rapportés jusqu'à présent ne montrent cependant pas un rendement énergétique et une activité catalytique suffisamment élevés [5], [6], [7], [8], [9].

[0007] L'article de Zeng, et al. [10] "Plasma-Catalytic CO₂ Hydrogenation at Low Temperatures," publié en avril 2016, *IEEE Transactions on Plasma Science*, décrit l'utilisation de catalyseurs à base de cuivre et/ou de manganèse sur support Al₂O₃ pour la réaction d'hydrogénation du CO₂ via plasma DBD. Les rendements catalytiques et énergétiques ne sont pas suffisamment élevés pour être exploités à grande échelle.

[0008] L'objet de la présente invention est notamment de proposer un procédé de conversion chimique du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS en présence d'un système catalytique qui présente des rendements catalytiques et énergétiques élevés, et susceptible d'être exploité à grande échelle.

Résumé de l'invention

[0009] Un **premier objet** de la présente invention est un procédé de conversion chimique d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ en présence d'un système catalytique, encore appelé catalyseur, comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer, ledit catalyseur étant activé par plasma froid. Selon un mode de réalisation, le plasma froid est un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD).

[0010] Un **second objet** de la présente invention est un système catalytique, encore appelé catalyseur, permettant de convertir un mélange de gaz comprenant du CO₂ et du H₂ en CO selon la réaction RWGS. Ce système catalytique, qui peut par exemple être activé par un plasma DBD, permet de résoudre tous les inconvénients de l'art antérieur présents dans le procédé thermique (Température et Pression élevées) et capable de synthétiser du CO à partir de CO₂ et de H₂ dans des conditions atmosphériques avec un rendement élevé par rapport aux études décrites dans l'art antérieur.

[0011] Selon un mode préféré de réalisation, ledit catalyseur comprend :

[0012] - un support comprenant de l'alumine,

[0013] - au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer et l'autre comprend préférentiellement du cuivre ; et

[0014] - au moins un troisième promoteur sélectionné dans le groupe consistant en les métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux alcalinoterreux, les lanthanides, et leurs mélanges.

[0015] Un **troisième objet** de la présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur activé par plasma froid pour la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS, ledit ca-

talyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer.

[0016] La présente invention permet de surmonter tous les inconvénients des procédés traditionnels de catalyse thermique, tels que décrits dans l'art antérieur, et d'obtenir ainsi des rendements catalytiques et énergétiques élevés, et est ainsi susceptible d'être exploitée à grande échelle.

Description des figures

[0017] D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit, qui est purement illustrative et non limitative, et qui doit être lue en regard des dessins annexés :

[0018] [Fig.1] Schéma fonctionnel PFD d'un réacteur DBD. Réacteur de catalyse par plasma pour la conversion chimique d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO_2) et du dihydrogène (H_2) selon la réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. La [Fig.1] illustre le dispositif expérimental (schéma PFD) utilisé dans un exemple, la réaction inversée de conversion du gaz à l'eau (réaction RWGS), par un procédé plasma DBD couplé à un système catalytique (également appelé catalyseur de manière équivalente) selon un mode de réalisation de la présente invention.

[0019] **[Tableau 1]** Tableau illustrant l'activité catalytique de plusieurs catalyseurs testés en plasma DBD. Le [Tableau 1] indique en particulier les résultats de l'activité catalytique obtenus en termes de conversion de CO_2 et de sélectivité en CO.

Définitions

[0020] L'expression "compris entre ... et ..." (par exemple, une plage de valeurs) doit être entendue comme incluant les limites (par exemple, les valeurs limites de cette plage de valeurs).

[0021] Toute description en lien avec un mode de réalisation est applicable et interchangeable avec l'ensemble des autres modes de réalisation de l'invention.

[0022] L'expression "et/ou" doit être entendue comme signifiant "et" et "ou" ; par exemple, l'expression "A et/ou B" doit être entendue comme signifiant soit A et B, soit seulement A, ou seulement B.

[0023] L'expression "N, M et/ou P" doit être entendue comme signifiant "N et/ou M et/ou P".

[0024] L'expression "N, M et P" doit être entendue comme signifiant "N et M et P".

[0025] Lorsqu'un élément ou un composant est inclus dans et/ou sélectionné dans une liste d'éléments ou de composants, il doit être compris que cet élément ou composant individuel peut être sélectionné et combiné avec d'autres éléments individuels, ou peut être sélectionné pour constituer un sous-groupe de deux ou plusieurs éléments ou composants explicitement énumérés ; également, tout élément ou composant cité dans

une liste d'éléments ou de composants peut être omis de cette liste.

- [0026] Le terme « DBD – Décharge à Barrière Diélectrique » désigne, dans la présente invention, une décharge électrique créée entre deux éléments électriquement conducteurs séparés par un ou plusieurs éléments diélectriques.
- [0027] Le terme « diélectrique » désigne, dans la présente invention, un matériau isolant électrique qui permet d'assurer une isolation électrique entre le réseau haute tension associé à l'électrode et le tube électriquement et thermiquement conducteur connecté à la masse via le réacteur. Ce type de matériau isolant électrique est également utilisé à l'intérieur de la cellule DBD afin de générer un plasma par Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) en favorisant l'accumulation de charges électriques sur la surface de ce matériau.
- [0028] Le terme « catalyseur » ou « système catalytique » désigne, dans la présente invention, un matériau promouvant la réaction chimique des espèces réactives, par exemple des fluides de réactifs.
- [0029] Le terme « plasma-catalyse » désigne, dans la présente invention, le procédé qui met en œuvre une décharge électrique de plasma couplé à un catalyseur.
- [0030] Dans le cadre de la présente invention, les termes « Reverse Water Gas Shift », « RWGS », « réaction RWGS » ou « équation RWGS » désignent la réaction de conversion inversée du gaz à l'eau selon l'équation (1).
- [0031] Le terme « hydrogène » doit être entendue comme signifiant « dihydrogène » ou « H₂ ».
- [0032] Le terme « support » ou « support du catalyseur » désigne, dans la présente invention, un matériau solide ou mélange de matériaux solides caractérisé par une surface spécifique élevée, sur lequel le(s) promoteur(s) est(sont) déposé(s).
- [0033] Le terme « promoteur » ou « promoteur du catalyseur » désigne, dans la présente invention, un matériau solide ou mélange de matériaux solides ajouté à la surface du matériau support, généralement en petites quantités, visant à accroître l'efficacité et les performances du catalyseur.
- [0034] Naturellement, l'invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de réalisation de l'invention sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

Description détaillée de l'invention

- [0035] **Procédé de conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS**
- [0036] Un **premier objet** de la présente invention concerne un procédé de conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ caractérisé en ce qu'il est réalisé

en présence d'un catalyseur, activé par plasma froid, ledit catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer. Ce procédé vise à produire des molécules à haute valeur ajoutée, tel que le monoxyde de carbone (CO).

- [0037] Le procédé de conversion d'un mélange de gaz comprenant du CO₂ et du H₂ selon ladite équation RWGS (Eq. 1) est réalisé en présence du système catalytique de la présente invention, ainsi que d'un plasma froid, de préférence un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD). La synergie de la catalyse par plasma dans ce procédé montre un grand potentiel pour la synthèse directe du monoxyde de carbone (CO), un gaz à haute valeur ajoutée utilisé pour la synthèse du méthanol, de l'éther diméthylque (DME) et des carburants Fischer-Tropsch, à partir du CO₂ et en présence de dihydrogène.
- [0038] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le catalyseur est placé entre les électrodes d'un réacteur DBD, permettant aux espèces gazeuses de circuler à travers le catalyseur, et est activé par des décharges électriques à haute tension (de l'ordre de kV) d'une durée de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde. Cette polarisation, combinée à l'adsorption, la désorption et l'interaction catalyseur/gaz, donne lieu à la formation du plasma, ainsi qu'à son activation et la production d'hydrogène. L'énergie électrique fournie au lit fixe sous forme de haute tension sinusoïdale ou pulsée, crée des courants multiples sur les ondes porteuses HV (haute tension), pendant la polarisation positive et négative. Ces streamers de quelques centaines de picosecondes à quelques dixièmes de nanosecondes, sont responsables de la polarisation négative ou positive des sites catalytiques.
- [0039] Avant l'étape de conversion du mélange de gaz, le système catalytique selon l'invention, dans le cas où ses composants sont sous forme oxydés, est avantageusement réduit *in situ* sous plasma froid, préférentiellement un plasma DBD, sous H₂ comme gaz de décharge.
- [0040] Lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, un fort champ électrique est créé, ce qui active ledit système catalytique, plus particulièrement entre les grains dudit système catalytique ou à proximité, en amont ou en aval du système catalytique, dans le flux de gaz. Ce fort champ électrique est typiquement entre 10³ et 10¹⁰ V/m et peut varier dans le temps. Il permet l'ionisation d'une partie du gaz et l'excitation d'atomes et de molécules présents dans la phase gazeuse. Les parois du réacteur peuvent être typiquement constituées d'un matériau métallique ; alternativement, dans le cas où un réacteur DBD est préférentiellement utilisé pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention, les parois du réacteur sont constituées d'un matériau diélectrique tel que le quartz, l'alumine ou la céramique. Le réacteur peut avantageusement être de forme cylindrique. En plus de la création d'un état de plasma froid, le fort champ

électrique créé est responsable de la polarisation négative ou positive des sites catalytiques. Cette polarisation induit des réactions d'adsorption et de désorption, ce y compris à basse température (par exemple à des températures inférieures à 450°C, voire inférieure à 400°C). Selon le procédé conventionnel sans polarisation, la température de travail est plus élevée, généralement de l'ordre de 700°C à 1000°C.

[0041] Le réacteur comprend au moins une entrée permettant son alimentation en gaz à convertir, comprenant du CO₂ et du H₂ et une sortie pour évacuer les produits formés, notamment du CO.

[0042] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le dihydrogène (H₂) est en excès par rapport au dioxyde de carbone (CO₂). Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le ratio dihydrogène (H₂)/ dioxyde de carbone (CO₂) dans le mélange de gaz à convertir varie entre 1 et 5, par exemple entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3.

[0043] Dans une variante de l'invention, le système catalytique de l'invention est activé par un plasma DBD en fournissant une puissance électrique inférieure à 30-35 W/g de système catalytique (à savoir le système catalytique présent dans le réacteur, c'est-à-dire dans le lit catalytique).

[0044] La réaction de conversion est avantageusement réalisée à une pression proche ou égale à la pression atmosphérique (10⁵ Pa), par exemple à une pression entre 1.10⁴ Pa et 3.10⁵ Pa. La réaction de conversion peut être réalisée dans des conditions pseudo-adiabatiques, c'est-à-dire sans isolation thermique et sans chauffage externe, ou dans des conditions isothermes, c'est-à-dire avec isolation thermique et/ou chauffage externe.

[0045] Selon une variante de réalisation du procédé de l'invention, le plasma DBD est généré par application d'une tension entre les deux électrodes comprise entre 1 et 25kV, préférablement entre 5 et 15 kV, et/ou avec une fréquence comprise entre 1 kHz à 100 kHz. La vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV) peut notamment être comprise entre 1000 h⁻¹ et 150000 h⁻¹, préférablement inférieure à 100000 h⁻¹.

[0046] Un système de refroidissement peut être présent entre le contenant destiné à recevoir les produits générés par la réaction de conversion et la sortie du réacteur de sorte à condenser et à éliminer l'eau susceptible de se former pendant la réaction de conversion.

[0047] **Catalyseur selon l'invention**

[0048] Un **second objet** de la présente invention porte sur un catalyseur pour la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante : CO₂ + H₂ → CO + H₂O, ladite conversion étant réalisée en présence d'un plasma froid et ledit catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer.

- [0049] Selon un mode préféré de réalisation, ledit catalyseur comprend :
- [0050] - un support comprenant de l'alumine ;
- [0051] - au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer et l'autre comprend préférentiellement du cuivre ; et
- [0052] - au moins un troisième promoteur sélectionné dans le groupe consistant en les métaux de transition, les métaux alcalinoterreux, les lanthanides, les métaux alcalins et leurs mélanges.
- [0053] Dans le cadre de la présente invention, les termes « système catalytique » et « catalyseur » sont équivalents et interchangeables. Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit système catalytique est appelé système catalytique bi/tri métallique. Il est à noter que la notion de catalyseur bimétallique et de catalyseur trimétallique, concerne notamment les espèces présentes dans le catalyseur sans tenir compte du support utilisé. Par exemple, lorsque le catalyseur est dopé par deux promoteurs, on parle ici d'un catalyseur bimétallique ; lorsque le catalyseur est dopé par trois promoteurs, on parle ici d'un catalyseur trimétallique.
- [0054] Le support utilisé dans le cadre de la présente invention est notamment choisi pour sa capacité à adsorber les réactifs et plus particulièrement le CO₂, pour sa stabilité thermique et pour sa surface spécifique élevée visant à favoriser l'interface plasma-catalyseur, qui permet d'offrir diverses voies de réaction dans la chimie de surface. Il est également choisi pour ses propriétés diélectriques qui peuvent impacter les propriétés du plasma et modifier le comportement de décharge du plasma DBD, lorsque celui-ci est utilisé, le champ électrique et la densité électronique en raison de la permittivité diélectrique et de l'effet de polarisation qui donne lieu au champ électrique local.
- [0055] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le support du système catalytique comprend de l'alumine ; notamment, le support peut être constitué d'alumine. Selon un mode de réalisation, le support est un oxyde d'alumine. Ainsi, le support du système catalytique peut, en outre, comprendre d'autres composants, par exemple un oxyde mixte et/ou de cérium et/ou de zirconium.
- [0056] Le catalyseur de la présente invention comprend au moins un support. Le catalyseur peut notamment comprendre plusieurs supports, en d'autres mots, plusieurs matériaux support, par exemple deux ou trois matériaux supports distincts.
- [0057] Le(s) support(s) utilisé(s) dans le cadre de la présente invention peut(peuvent) être un(des) support(s) commercialement disponible(s).
- [0058] Le choix du(des) support(s) peut s'avérer important étant donné qu'il(s) impacte(nt) les propriétés physicochimiques (basicité, acidité, réductibilité, mobilité de l'oxygène due à la présence de défauts inhérents présents sur ladite surface...), ainsi que les propriétés texturales (volume poreux, diamètre des pores, surface spécifique...) et les

propriétés électriques (permittivité, conductivité...), qui vont à leur tour moduler les performances catalytiques du système.

[0059] Un mode de préparation du support du système catalytique est détaillé ci-dessous.

[0060] Le système catalytique selon l'invention permet de produire des molécules à haute valeur ajoutée comme le monoxyde de carbone (CO), lors de la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'hydrogène (H₂) selon la réaction RWGS, en présence d'un système catalytique et d'un plasma froid, de préférence un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD), tout en améliorant les performances catalytiques de la réaction RWGS, c'est-à-dire le taux de conversion du CO₂ et la sélectivité vers le produit désiré CO.

[0061] A cet effet, le système catalytique selon la présente invention comprend au moins deux promoteurs, c'est-à-dire deux ou plusieurs promoteurs. Dans le cadre de la présente invention, le promoteur se trouve sous n'importe lequel de ses états d'oxydation et notamment sous forme métallique ou sous forme d'oxyde. Ledit promoteur agit comme un dopant et impacte les propriétés physicochimiques, texturales ainsi que conductrices du système catalytique. Le promoteur selon l'invention possède avantageusement des propriétés physicochimiques de surfaces adéquates pour aider à fixer les réactifs ainsi que des propriétés diélectriques adéquates qui permettent d'améliorer la conductivité du système catalytique résultant et qui conduisent à des taux de conversion du CO₂ élevés.

[0062] Selon un mode de réalisation de la présente invention, lesdits au moins deux promoteurs sont sélectionnés dans le groupe consistant en les métaux de transition, préférentiellement les au moins deux promoteurs comprennent du cuivre et/ou du fer. Dans le cadre de la présente invention, le cuivre et/ou le fer se trouve(nt) sous n'importe lequel de ses états d'oxydation et notamment sous forme métallique ou sous forme d'oxyde (CuO ou Cu₂O et/ou FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄). Selon un mode de réalisation de la présente invention, lesdits au moins deux promoteurs sont le cuivre et/ou le fer sous forme métallique et/ou sous forme d'oxyde.

[0063] La teneur massique en promoteurs, comprenant préférentiellement cuivre et/ou fer, varie avantageusement entre 0,1 % et 40 % en poids par rapport au poids du support, de préférence entre 0,5 % et 35 % en poids, entre 1 % et 30 % en poids, entre 2 % et 25 % en poids par rapport au poids du support. Selon un mode de réalisation, le catalyseur contient au moins 2 % en poids, au moins 3 % en poids, au moins 4 % en poids ou au moins 5 % en poids d'au moins un promoteur, de préférence de chacun des deux promoteurs, par rapport au poids total du support. De manière particulièrement avantageuse, le catalyseur comprend environ 5 % ± 1 % en poids de cuivre et/ou environ 5 % ± 1 % en poids de fer par rapport au poids du support. Par convention, un catalyseur comprenant 5 % en poids de cuivre et 5 % en poids de fer sur un support

alumine est noté « 5Cu5Fe/Al ».

- [0064] Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est tel que :
- [0065] - le deuxième promoteur comprend du cuivre; et/ou
- [0066] - le support comprend de l'alumine.
- [0067] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est tel que :
- [0068] - les promoteurs comprennent du cuivre et du fer ; et
- [0069] - le support comprend de l'alumine.
- [0070] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le système catalytique selon la présente invention comprend au moins deux promoteurs, c'est-à-dire deux promoteurs ou plus, par exemple trois promoteurs.
- [0071] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le catalyseur comprend au moins un troisième promoteur sélectionné dans le groupe consistant en les métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux alcalinoterreux, les lanthanides, et leurs mélanges.
- [0072] Le au moins un troisième promoteur peut ainsi être sélectionné dans le groupe consistant en les métaux alcalins tel que le césium, les métaux de transition tel que le manganèse, les métaux alcalinoterreux tels que le calcium et le strontium, les lanthanides tel que le lanthane, et leurs mélanges. Dans le cadre de la présente invention, le au moins un troisième promoteur se trouve sous n'importe lequel de ses états d'oxydation et notamment sous forme métallique ou sous forme d'oxyde.
- [0073] Dans le cadre de la présente invention, les métaux alcalins peuvent être sélectionnés dans le groupe consistant en le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium. Lorsque le promoteur est un métal alcalin, celui-ci est, de préférence, le potassium ou le césium, et de manière encore plus préférée, le césium.
- [0074] Dans le cadre de la présente invention, les métaux de transition peuvent notamment être sélectionnés dans le groupe consistant en le cobalt, le cuivre, l'argent, le molybdène, le fer, le vanadium, le manganèse, le chrome, l'yttrium, le titane, le tantale, le zinc et le zirconium. Lorsque le promoteur est un métal de transition, celui-ci est, de préférence, l'yttrium ou le manganèse, et de manière encore plus préférée, le manganèse.
- [0075] Dans le cadre de la présente invention, les métaux alcalinoterreux peuvent être sélectionnés dans le groupe consistant en le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le radium. Lorsque le promoteur est un métal alcalinoterreux, celui-ci est, de préférence, le calcium ou strontium, et de manière encore plus préférée, le calcium.
- [0076] Dans le cadre de la présente invention, les lanthanides peuvent être sélectionnés dans le groupe consistant en le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium,

l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium. Lorsque le promoteur est un lanthanide, celui-ci est, de préférence, le cérium ou le lanthane, et de manière encore plus préférée, le lanthane.

- [0077] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le au moins un troisième promoteur est sélectionné dans le groupe consistant en le calcium, le césium, le lanthane, le strontium, le manganèse et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le au moins un troisième promoteur est sélectionné dans le groupe consistant en le manganèse, le césium et/ou leurs mélanges.
- [0078] Selon un mode de réalisation, le catalyseur est trimétallique, dopé par 3 promoteurs dont le premier comprend du cuivre et le deuxième comprend du fer, leur teneur massique dans le système catalytique est supérieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids du support, et le troisième promoteur comprend du césium, sa teneur massique dans le système catalytique est supérieure ou égale à 3 % en poids par rapport au poids du support.
- [0079] Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur est trimétallique, dopé par 3 promoteurs dont le premier est le cuivre et le deuxième est le fer, leur teneur massique dans le système catalytique est préférentiellement d'environ $5\% \pm 0.2\%$ en poids par rapport au poids du support, alors que le troisième promoteur le césium, sa teneur massique dans le système catalytique est préférentiellement d'environ $3\% \pm 0.5\%$ en poids par rapport au poids du support.
- [0080] Le système catalytique peut se présenter sous différentes formes (billes, monolithes, poudres...). Dans le cas de poudres, les grains formant la poudre peuvent par exemple avoir une taille moyenne comprise entre 1 μm et 1 mm, par exemple entre 100 μm et 1 mm, notamment entre 200 μm et 800 μm , préférentiellement environ $600 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$. La taille des grains peut notamment être adaptée en fonction de l'échelle de production utilisée. Le système catalytique peut également se trouver sous forme de billes (notamment par compression de la poudre dans un moule) ayant une taille moyenne inférieure à 5 cm.
- [0081] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le support et aux moins deux promoteurs forment un mélange homogène. On entend par là que les promoteurs sont répartis uniformément dans la totalité du volume du catalyseur. Selon ce mode de réalisation, si le catalyseur comprend un troisième promoteur, le support et aux moins deux promoteurs forment un mélange homogène.
- [0082] **Procédé de préparation du système catalytique**
- [0083] La préparation du système catalytique selon la présente invention peut se faire selon différents procédés.
- [0084] Le système catalytique peut notamment être préparé par un procédé comprenant la mise en contact du support avec des précurseurs de chacun des au moins deux

promoteurs. Cette étape permet de former un solide comprenant le support et les au moins deux promoteurs. Le procédé comprend optionnellement une étape de calcination du mélange ainsi obtenu. L'étape de mise en contact est éventuellement précédée d'une étape de modification du support. Par ailleurs, l'étape optionnelle de calcination est éventuellement suivie d'une étape de réduction du mélange calciné. L'étape de réduction peut être réalisée *in situ* dans le dispositif de plasma non thermique sous hydrogène.

- [0085] L'étape de mise en contact du support avec un précurseur de chaque promoteur, préférentiellement le cuivre et le fer, et éventuellement un précurseur d'au moins un troisième promoteur, peut être réalisée par plusieurs méthodes de préparation par exemple par imprégnation, par coprécipitation ou bien par d'autres méthodes telles que la réaction sol-gel ou la méthode hydrothermale, mettant ainsi en contact le support avec un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et un précurseur d'au moins un troisième promoteur. Les deux premiers modes de réalisation spécifiques (encore appelés sous-variantes) sont décrits ci-dessous plus en détail.
- [0086] Selon un mode de réalisation, le catalyseur est tel qu'il comprend au moins deux promoteurs qui comprennent du cuivre et du fer, possiblement un troisième promoteur. Selon ce mode de réalisation, le précurseur du cuivre, le précurseur du fer et le précurseur du troisième promoteur peuvent être tout composé chimique, ou mélange de composés chimiques, contenant le métal utilisé comme métal actif/ promoteur et plus particulièrement peut être un sel dudit métal, un oxyde dudit métal ou un mélange de ceux-ci, de préférence un sel dudit métal ou un mélange de sels dudit métal. Le sel (désigne un sel non hydraté ou un sel hydraté, voire multi-hydraté) dudit métal peut être par exemple choisi parmi le chlorure, le nitrate, le sulfate, le carbonate, l'acétate, l'acétylacétonate, le tartrate, et le citrate dudit métal et leurs mélanges, de préférence le nitrate dudit métal. Dans le cas où le promoteur est un mélange de plusieurs métaux, le précurseur peut être un mélange de différents types de sels et/ou d'oxydes de ces métaux.
- [0087] Ainsi, selon une première variante de réalisation du procédé de préparation du catalyseur, le procédé de préparation du système catalytique selon l'invention comprend :
- [0088] - une étape de mise en contact du support comprenant de l'alumine, avec un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et possiblement un ou plusieurs précurseurs du(des) autre(s) promoteur(s), et
- [0089] - optionnellement, une étape de calcination du mélange ainsi obtenu,
- [0090] - optionnellement, une étape de réduction du mélange calciné obtenu à l'étape précédente.
- [0091] Selon une deuxième variante de réalisation du procédé de préparation du catalyseur, le procédé de préparation du système catalytique selon l'invention comprend :

- [0092] - une étape de mise en contact du support comprenant de l'alumine avec un précurseur du cuivre, un précurseur de fer et possiblement un ou plusieurs précurseurs du(des) autre(s) promoteur(s), et
- [0093] - une étape de calcination du mélange ainsi obtenu,
- [0094] - optionnellement, une étape de réduction du mélange calciné obtenu à l'étape précédente.
- [0095] Selon une troisième variante de réalisation du procédé de préparation du catalyseur, le procédé de préparation d'un système catalytique selon l'invention comprend :
- [0096] - une étape de mise en contact du support comprenant de l'alumine, avec un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et possiblement un ou plusieurs précurseurs du(des) autre(s) promoteur(s),
- [0097] - une étape de calcination du mélange ainsi obtenu, et
- [0098] - une étape de réduction du mélange calciné obtenu à l'étape précédente.
- [0099] L'étape de mise en contact des composants peut notamment être réalisée par imprégnation. Plus précisément, selon cette première sous-variante de réalisation, le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0100] 1) une étape de préparation du support, et
- [0101] 2) une étape de mise en contact des composants par imprégnation.
- [0102] L'étape 1) de préparation du support comprend elle-même les sous-étapes suivantes :
- [0103] 1.1) préparation d'une suspension comprenant un précurseur d'alumine ou bien comprenant un précurseur d'oxyde d'alumine.
- [0104] Selon cette l'étape 1.1), le précurseur de support correspond à un précurseur d'alumine ou un mélange de plusieurs précurseurs.
- [0105] 1.2) mélange de la suspension résultant de l'étape 1.1).
- [0106] L'addition de ces précurseurs se fait notamment à température ambiante, par exemple entre 20 à 25°C, avec un mélange en continu, pendant 30 min à plusieurs heures, par exemple pendant 30 min à 3h.
- [0107] 1.3) récupération du solide obtenu à l'étape 1.2) par élimination de l'excès d'eau, notamment par évaporation de l'eau ou filtration, puis séchage du solide résultant.
- [0108] L'étape de séchage peut notamment être réalisée à une température inférieure à 150°C, typiquement à une température d'environ 100°C, par exemple pendant une durée variante entre 5h et 48h.
- [0109] 1.4) calcination du solide résultant de l'étape 1.3) pour conduire au support.
- [0110] Le produit résultant de l'étape 1.3) est calciné, par exemple à une température comprise entre 300°C et 600°C. Cette étape de calcination peut être réalisée pendant 3h ou plus, par exemple pendant une durée variante entre 3h à 6h. Cette étape entraîne la décomposition thermique des nitrates afin d'obtenir des oxydes.
- [0111] L'étape 2) de mise en contact des composants comprend elle-même les sous-étapes

suivantes :

- [0112] 2.1) préparation d'une suspension aqueuse comprenant un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et un ou plusieurs précurseurs d'autres promoteurs.
- [0113] Au cours de cette étape, une masse appropriée de chaque précurseur est ajoutée à un volume approprié de solvant, par exemple de l'eau. Par « masse appropriée » et « volume approprié », on entend les quantités de précurseurs et de solvant adéquates (notamment de l'eau) pour obtenir les teneurs massiques désirées en cuivre et en promoteur dans le système catalytique final.
- [0114] 2.2) ajout du support résultant de l'étape 1) à la solution aqueuse résultant de l'étape 2.1) pour donner une suspension.
- [0115] 2.3) mélange de la suspension résultant de l'étape 2.2).
- [0116] L'addition de ces précurseurs se fait à température ambiante, par exemple entre 20 à 25°C, avec un mélange en continu, pendant 30 min à plusieurs heures, par exemple pendant 30 min à 3h.
- [0117] 2.4) récupération du solide comprenant le support, le cuivre, le fer et les promoteurs obtenu à l'étape 2.3) par élimination de l'excès d'eau, notamment par évaporation de l'eau ou filtration, puis séchage du solide résultant.
- [0118] L'étape de séchage peut être réalisée par exemple à une température inférieure à 150°C, typiquement à une température d'environ 100°C, par exemple pendant une durée allant de 7h à 48h.
- [0119] 2.5) calcination du solide résultant de l'étape 2.4) pour conduire au système catalytique.
- [0120] Le produit résultant de l'étape 2.4) est calciné, par exemple à une température comprise entre 300°C et 600°C. Cette étape de calcination peut être réalisée pendant 3h ou plus, par exemple pendant une durée variante entre 3h à 6h. Cette étape entraîne la décomposition thermique des nitrates afin d'obtenir des oxydes.
- [0121] Cette première sous-variante de réalisation est également appelé procédé d'imprégnation par voie humide. Elle consiste à imprégner le support avec le précurseur de cuivre, le précurseur de fer et le précurseur d'au moins un troisième promoteur.
- [0122] L'étape de mise en contact des composants peut alternativement être réalisée par co-précipitation. Plus précisément, selon une deuxième sous-variante de réalisation, le procédé de préparation du système catalytique comprend :
- [0123] 1') une l'étape de préparation de support, et
- [0124] 2') une étape de mise en contact du support avec un précurseur du cuivre, du fer et du au moins un troisième promoteur, cette mise en contact étant réalisée par co-précipitation.
- [0125] L'étape 1') de préparation de support consiste à préparer une solution aqueuse

comprenant un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et les précurseurs des autres promoteurs. Cette étape est identique à l'étape 2.1) du procédé d'imprégnation par voie humide décrit précédemment.

- [0126] L'étape 2') de mise en contact des composants comprend elle-même les sous-étapes suivantes :
- [0127] 2.1') ajout du support à la solution résultant de l'étape 1') pour donner une suspension
- [0128] Cette étape est identique à l'étape 2.2) du procédé d'imprégnation par voie humide décrit précédemment.
- [0129] 2.2') ajout d'une base à la suspension résultante de l'étape 2.1').
- [0130] Durant cette étape, une base est ajoutée à la suspension résultant de l'étape 2.1'). Cette base est avantageusement un sel d'hydroxyde, tel que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium, préférentiellement l'hydroxyde de sodium. Elle peut être utilisée sous forme d'une solution, notamment aqueuse. La base est ajoutée progressivement goutte à goutte jusqu'à ce que le pH de la suspension (constituée d'un solide en suspension dans une solution liquide) soit compris entre 8 et 12, préférentiellement environ égal à 10. L'étape 2.2') peut être réalisée à une température comprise entre 60°C et 100°C, notamment entre 70°C et 90°C, de préférence environ égale à 80°C.
- [0131] 2.3') mélange de la suspension résultant de l'étape 2.2').
- [0132] Cette étape vise à faire précipiter l'hydroxyde de cuivre, l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde du métal utilisé comme autre promoteur à la surface du support. Le mélange, notamment par agitation, est par exemple réalisé à une température comprise entre 60°C et 100°C, de préférence environ égale à 80°C. Cette étape de mélange peut être réalisée pendant une durée de 2h ou plus, typiquement pendant environ 3h.
- [0133] 2.4') récupération du solide comprenant le support, le cuivre et le promoteur obtenu à l'étape 2.3') et sa calcination pour conduire au système catalytique.
- [0134] Cette étape est identique à l'étape 2.5) du procédé d'imprégnation par voie humide.
- [0135] Cette deuxième sous-variante de réalisation permet de faire précipiter de l'hydroxyde de cuivre, de l'hydroxyde de fer et de l'hydroxyde du métal utilisé comme troisième promoteur à la surface du support.
- [0136] Eventuellement, l'étape de mise en contact des composants peut également être réalisée par d'autres méthodes de préparation telles que la réaction sol-gel ou la méthode hydrothermale, mettant ainsi en contact le support avec un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et un précurseur d'au moins un troisième promoteur. Plus précisément, selon une troisième sous-variante de réalisation, l'étape de mise en contact du support avec un précurseur de cuivre, un précurseur de fer et un précurseur d'au moins troisième promoteur peut être réalisée par réaction sol-gel ou par réaction

hydrothermale.

[0137] **Utilisation du système catalytique selon la présente invention**

[0138] La présente invention concerne également l'utilisation d'un catalyseur activé par plasma froid pour la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, ledit catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer.

[0139] La présente invention concerne en particulier l'utilisation du système catalytique de la présente invention, ainsi que d'un plasma froid, de préférence un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD), pour convertir un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS.

[0140] Les inventeurs se sont, en effet, rendu compte que la combinaison d'un système catalytique selon la présente invention, et d'un plasma froid, de préférence un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD), montrait une efficacité accrue pour convertir un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS.

[0141] La présente invention concerne également l'utilisation du système catalytique selon l'invention pour la production de monoxyde de carbone (CO), à partir d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et de dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS.

Liste des documents cités

[0142] [1] Miriam González-Castaño; Bogdan Dorneanu; Harvey Arellano-García; (2021).

The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective.

Reaction Chemistry & Engineering, <https://doi.org/10.1039/d0re00478b>

[0143] [2] Liu, HX., Li, SQ., Wang, WW. et al. Partially sintered copper-ceria as excellent catalyst for the high-temperature reverse water gas shift reaction. Nat Commun 13, 867 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28476-5>

[0144] [3] Abdallah.I. M. Rabee, Dan Zhao, Sebastian Cisneros, Carsten R. Kreyenschulte, Vita Kondratenko, Stephan Bartling, Christoph Kubis, Evgenii V. Kondratenko, Angelika Brückner, Jabor Rabeah, Role of interfacial oxygen vacancies in low-loaded Au-based catalysts for the low-temperature reverse water gas shift reaction, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 321, 2023, 122083, ISSN 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122083>.

[0145] [4] Chen Xiaodong, Chen Ya, Song Chunyu, Ji Peiyi, Wang Nannan, Wang Wenlong, Cui Lifeng, Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction, Frontiers in Chemistry, (8), 2020, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00709>

- [0146] [5] Lina Liu, Jing Dai, Ziyang Yang, Yuanling Li, Xintai Su, Zhikun Zhang, Plasma-catalytic carbon dioxide conversion by reverse water-gas shift over $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-derived bimetallic catalysts, *Chemical Engineering Journal*, Volume 431, Part 1, 2022, 134009, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134009>.
- [0147] [6] Yuhai Sun, Junliang Wu, Yaolin Wang, Jingjing Li, Ni Wang, Jonathan Harding, Shengpeng Mo, Limin Chen, Peirong Chen, Mingli Fu, Daiqi Ye, Jun Huang, and Xin Tu. *JACS Au* 2022 2 (8), 1800-1810. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00028>
- [0148] [7] Guido Giammaria, Leon Lefferts, Synergy between dielectric barrier discharge plasma and calcium oxide for reverse water gas shift, *Chemical Engineering Journal*, Volume 392, 2020, 123806, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123806>.
- [0149] [8] Shanshan Xu et al 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 233001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abe9e1>
- [0150] [9] Lina Liu, Sonali Das, Tianjia Chen, Nikita Dewangan, Jangam Ashok, Shibo Xi, Armando Borgna, Ziwei Li, Sibudjing Kawi, Low temperature catalytic reverse water-gas shift reaction over perovskite catalysts in DBD plasma, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 265, 2020, 118573, ISSN 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118573>.
- [0151] [10] Y. Zeng and X. Tu, "Plasma-Catalytic CO₂ Hydrogenation at Low Temperatures," in *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 44, no. 4, pp. 405-411, April 2016, doi: 10.1109/TPS.2015.2504549.
- [0152] **Exemples**
- [0153] L'invention est maintenant décrite plus en détail en référence aux exemples suivants, dont le but est simplement illustratif et non destiné à limiter la portée de l'invention.
- [0154] **Préparation du système catalytique par imprégnation par voie humide**
- [0155] A. Préparation des différents systèmes catalytiques
- [0156] Plusieurs supports ont été utilisés pour préparer divers systèmes catalytiques identifiés plus précisément dans le tableau 1 ci-dessous :
1. Un oxyde de cériine commercial de Solvay (Nre002, Solvay)
 2. Un oxyde d'alumine commercial (Al200, Surface spécifique=200m²/g, Saint Gobain) ;
 3. Un oxyde d'alumine commercial (Al220, Surface spécifique=220m²/g, Saint Gobain) ;
 4. Un oxyde d'alumine commercial (Al260, Surface spécifique=260m²/g, Saint Gobain) ;
 5. Un oxyde mixte cériine zircone commercial (Sigma Aldrich CZ) ;
- [0157] Les différents systèmes catalytiques exemplifiés, tels que listés dans le tableau 1 ci-

dessous, sont préparés par imprégnation par voie humide. Les systèmes catalytiques sont dopés par un ou plusieurs promoteurs préparés à partir d'une solution aqueuse et choisis parmi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et CsNO_3 , (tous commerciaux, Sigma-Aldrich).

- [0158] Par exemple, pour la préparation du système catalytique 8i « $5\text{Cu}5\text{Fe}3\text{Cs}/\text{Al}200$ » (un des systèmes catalytiques selon l'invention), la teneur en cuivre (Cu) est de 5% massique par rapport au poids du support, celle en fer (Fe) est de 5% massique par rapport au poids du support et celle en césium (Cs) est de 3% massique par rapport au poids du support. Ledit support est à base d'alumine (Al200).
- [0159] Les masses des sels de cuivre, de fer et/ou des précurseurs utilisés sont dissoutes dans un volume de 50 ml d'eau, à température ambiante et sous agitation. La masse adéquate de support (par exemple alumine) est ajoutée à la solution aqueuse contenant le mélange des sels métalliques et maintenue sous agitation pendant 2 heures. Par exemple, pour la préparation du système catalytique 8i « $5\text{Cu}5\text{Fe}3\text{Cs}/\text{Al}200$ » (un des systèmes catalytiques selon l'invention), 0,19 g de nitrate de cuivre (ce qui représente une teneur de 5% en poids de cuivre par rapport au poids du support), 0,36 g de nitrate de fer (ce qui représente une teneur de 5% en poids de fer par rapport au poids du support), 0,044 g de nitrate de césium (ce qui représente une teneur de 3% en poids de césium par rapport au poids du support) et 1 g de support Al200 sont mélangés selon la procédure précédente. Le mélange est alors placé dans un évaporateur rotatif à 65°C, afin d'éliminer l'excès d'eau.
- [0160] Après imprégnation et évaporation de l'eau, tous les échantillons sont collectés, séchés dans un four à 100°C pendant 8 h, puis calcinés sous air à 550°C pendant 4 h avec une rampe de température de 10°C/min. Après calcination, les échantillons de système catalytique sont broyés à la main et tamisés jusqu'à une taille de grain moyenne comprise entre 50 et 200 μm .
- [0161] B. Conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO_2) et de dihydrogène (H_2) selon la réaction RWGS en présence des différents systèmes catalytiques
- [0162] La procédure suivie, par exemple en présence du catalyseur 8i, est la suivante : 362 mg de catalyseur à base de l'alumine contenant du Cu, du Fe et de Cs sont placés entre les deux électrodes du réacteur DBD. Un plasma DBD non thermique à une fréquence de 70 kHz est créé entre les deux électrodes : une électrode cylindrique en cuivre placée à l'intérieur d'un tube en alumine (3 mm de diamètre), entourée d'un tube en quartz coaxial (10 mm de diamètre interne, 1 mm d'épaisseur), et un fil d'acier enroulé autour de la surface extérieure du tube en quartz, agissant comme électrode de masse (mise à la terre via un condensateur externe de 2 nF). Dans cette configuration, une décharge est soutenue dans un espace de 2,5 mm, couvrant une longueur d'environ 1

cm. Avant l'essai catalytique, les systèmes catalytiques sont réduits *in situ* sous plasma DBD non thermique sous H₂ comme gaz de décharge pour une durée de 60 minutes.

[0163] Correspondant à une GHSV (Gas Hourly Space Velocity) de 17000 h⁻¹, le réacteur est alimenté avec un mélange gazeux comprenant du dioxyde de carbone et du dihydrogène (Ratio H₂/CO₂= 1/1) avec un débit total de 120 ml/min STP (Standard Temperature and Pressure) (60 ml/min STP CO₂ et 60 ml/min STP H₂), à pression atmosphérique et à une température de 20°C.

[0164] Sans plasma, aucune modification de la composition des gaz de sortie n'est observée. Lorsque le plasma est allumé, et après stabilisation, une production de monoxyde de carbone (CO) est obtenue à la sortie du réacteur.

[0165] L'activité et la sélectivité des différents systèmes catalytiques testés sont mesurées et reportées dans le tableau 1.

[0166] Les équations suivantes ont été utilisées pour estimer la performance catalytique et calculer la conversion du CO₂ et la sélectivité en CO :

$$[0167] \quad X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} * 100 \text{ (Eq. 2)}$$

$$[0168] \quad S_{CO} = \frac{F_{CO}^{out}}{F_{CO}^{out} + F_{CH_4}^{out}} * 100 \text{ (Eq. 3)}$$

[0169] où Fⁱⁿ et F^{out} désignent respectivement le débit d'entrée et de sortie (mol/s) de l'espèce considérée à l'entrée et à la sortie du réacteur.

[0170] C. Résultats

[0171] Le tableau 1 ci-dessous liste les catalyseurs testés dans le cadre des présents essais (« c » indique un catalyseur comparatif ; « i » indique un catalyseur selon l'invention) et indique les résultats de l'activité catalytique obtenus en termes de conversion de CO₂ et de sélectivité en CO.

#	<u>Catalyst</u>	<u>CO₂ conversion</u> [%]	<u>Sélectivité CO [%]</u>
1c	5Co/MgO	9,02 %	67,20 %
2c	5Ni/MgO	4,03 %	56,08 %
3i	5Fe5Co/MgO	27,59 %	98,44 %
4i	5Cu5Fe/CeO ₂	28,37 %	99,32 %
5i	5Cu5Fe/Al200	36,42 %	99,57 %
6i	5Ni5Fe/Al200	19,97 %	64,15 %
7i	5Cu5Fe3Ca/Al200	34,82 %	99,64 %
8i	5Cu5Fe3Cs/Al200	47,20 %	99,88 %
9i	5Cu5Fe3Cs/Al220	32,72 %	99,73 %

10i	5Cu5Fe3Cs/Al260	10,33%	99,48%
11i	5Cu5Fe3Cs/Nre002	28,74%	99,72%
12i	5Cu5Fe3Cs/CZ	33,67%	99,58%
13i	5Cu5Fe3La/Al200	38,15%	99,82%
14i	5Cu5Fe3La2Cs/Al200	36,70%	99,84%
15i	5Cu5Fe3Mn/Al200	40,89%	99,86%
16i	5Cu5Fe3Mn2Cs/Al200	32,23%	99,77%
17i	5Cu5Fe3Sr/Al200	23,96%	99,52%
18i	15Fe5Cs2k/Al200	35,51%	99,84%
19i	10Cu15Fe4,5Cs/Al200	33,72%	99,77%

Tableau 1

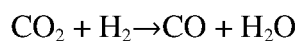
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante :
- $$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$
- caractérisé en ce qu'il est réalisé en présence d'un catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer, ledit catalyseur étant activé par plasma froid.
- [Revendication 2] Procédé de la revendication 1, selon lequel le catalyseur contient au moins 2 % en poids d'au moins un promoteur, de préférence de chacun des deux promoteurs, par rapport au poids total du support.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, selon lequel :
- le deuxième promoteur comprend du cuivre ; et/ou
 - le support comprend de l'alumine.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon lequel le plasma froid est un plasma généré par décharge à barrière diélectrique (DBD).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel le ratio dihydrogène (H₂) /dioxyde de carbone (CO₂) dans le mélange de gaz à convertir varie entre 1 et 5, de préférence entre 1 et 3.
- [Revendication 6] Catalyseur pour la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante :
- $$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$
- ladite conversion étant réalisée en présence d'un plasma froid et ledit catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer.
- [Revendication 7] Catalyseur selon la revendication 6, selon lequel :
- le deuxième promoteur comprend du cuivre ; et/ou
 - le support comprend de l'alumine.
- [Revendication 8] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, selon lequel la teneur massique en promoteurs varie entre 0,1 % et 40 % en poids par rapport au poids du support, de préférence entre 0,5 % et 35 % en poids.
- [Revendication 9] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, comprenant au moins un troisième promoteur sélectionné dans le groupe consistant en les métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux alcali-

noterreux, les lanthanides, et leurs mélanges.

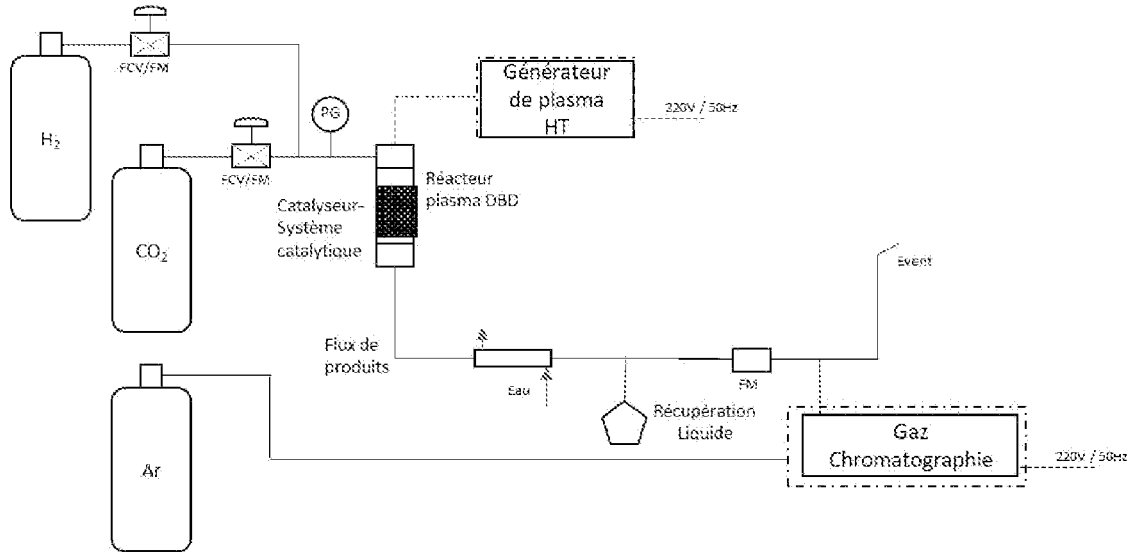
[Revendication 10] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, selon lequel le support et les au moins deux promoteurs forment un mélange homogène.

[Revendication 11] Utilisation d'un catalyseur activé par plasma froid pour la conversion d'un mélange de gaz comprenant du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂) selon la réaction RWGS suivante :



ledit catalyseur comprenant au moins un support et au moins deux promoteurs dont l'un comprend du fer.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 917617
FR 2300957

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		
X, D	<p>LIU LINA ET AL: "Low temperature catalytic reverse water-gas shift reaction over perovskite catalysts in DBD plasma", APPLIED CATALYSIS B. ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 265, 28 décembre 2019 (2019-12-28), XP086005629, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2019.118573 [extrait le 2019-12-28]</p> <p>* abrégé *</p> <p>* Section 3.2.1; page 8 *</p> <p>* Section 3.2.3; page 11 *</p> <p>* Section 3.2.2 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 2, 4-6, 8-11	C01B 3/38 C10K 3/00
X, D	<p>LIU LINA ET AL: "Plasma-catalytic carbon dioxide conversion by reverse water-gas shift over La_{0.9}Ce_{0.1}B_{0.5}B'_{0.5}O₃-[delta] perovskite-derived bimetallic catalysts", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 431, 4 décembre 2021 (2021-12-04), XP086915913, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.134009 [extrait le 2021-12-04]</p> <p>* abrégé *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 2, 4, 5, 8-11	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C01B B01J</p>
X	<p>WO 2022/217284 A1 (LANZATECH INC [US]) 13 octobre 2022 (2022-10-13)</p> <p>* alinéas [0034], [0038], [0040] *</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1, 3-7, 9, 11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 novembre 2023		Alvarez Rodriguez, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</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>			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 917617
FR 2300957

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		
X	<p>YANG L ET AL: "CO2 valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO2-Al2O3 catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 593, 31 janvier 2020 (2020-01-31), XP086068714, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2020.117442 [extrait le 2020-01-31] * abrégé * * Section 4. Conclusions * * tableau 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	6-9,11	
X	<p>CHEN C-S ET AL: "Study of iron-promoted Cu/SiO2 catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 257, no. 1, 10 janvier 2004 (2004-01-10), pages 97-106, XP004483872, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00637-9 * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	6,8,11	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 novembre 2023		Alvarez Rodriguez, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</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>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2300957 FA 917617**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-11-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022217284 A1	13-10-2022	AU 2022253493 A1	12-10-2023
		CA 3213766 A1	13-10-2022
		KR 20230142655 A	11-10-2023
		US 2022325217 A1	13-10-2022
		WO 2022217284 A1	13-10-2022
