



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006539A4

NUMERO DE DEPOT : 09200575

Classif. Internat. : C10G C07C

Date de délivrance le : 11 Octobre 1994

## Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 19 Juin 1992 à 14H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
avenue de Bois Préau 4, F-92502 RUEIL MALMAISON(FRANCE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -  
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR A BASE DE COBALT.

INVENTEUR(S) : Chaumette Patrick, Côte de la Jonchère 34, F-78380 Bougival (FR); Verdon Catherine, rue Eugène Labiche 54, F-92500 Rueil Malmaison (FR)

PRIORITE(S) 19.06.91 FR FRA 9107634

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 11 Octobre 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

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

La présente invention est relative à un procédé catalytique de fabrication d'hydrocarbures à partir de mélanges CO-H<sub>2</sub> ou CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (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 C<sub>5</sub><sup>+</sup> (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-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 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 le chrome, ces métaux étant dispersés sur un support choisi  
15 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 ledit brevet que la présence de thorium à l'état de thorine  
25 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 préférentiellement choisi parmi la famille des tamis  
30 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 C<sub>5</sub><sup>+</sup> et présentent une très forte teneur en oléfines (40 à 50% poids selon les coupes hydrocarbonnées).

5

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.

10

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.

15

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, CO<sub>2</sub>) et d'hydrogène, également appelé gaz de synthèse, en un mélange d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés contenant au moins 80% poids d'hydrocarbures C<sub>5</sub><sup>+</sup> par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés.

25

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,

35

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 dispersés sur un support.

5

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, Ln (où Ln est une terre rare, c'est-à-dire un élément de numéro atomique compris entre 57 et 71 inclus).

10

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

15

. 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, l'imprégnation à sec, la coprécipitation, la gélification, le mélange mécanique ou le greffage de complexes organométalliques.

30

Parmi ces techniques, les techniques d'imprégnation ou 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.

35

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  
5 formé par les éléments du support, permet d'obtenir un catalyseur de conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures à la fois stable, actif et sélectif en hydrocarbures  $C_5^+$ .

Une méthode préférée de préparation du catalyseur  
10 selon l'invention consiste par exemple à imprégner un support au moyen d'au moins une solution aqueuse (ou dans au 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,  
15 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 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  
20 ses sels, d'un complexe formé avec les acétyl acétonates, et tout autre dérivé inorganique ou organométallique contenant 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  
25 suite.

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  
30 d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ou le metatungstate d'ammonium par exemple.

Après chaque imprégnation du cobalt et éventuellement du ou des éléments additionnels M ou N sur le support  
35 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.

5

Une autre méthode de préparation préférée selon l'invention consiste en la préparation d'un gel contenant le cobalt et les éléments M et N. Cette préparation par gélification se fait selon toute technique connue de l'homme du métier. Cependant, deux méthodes de préparation par gélification sont préférées selon l'invention.

Une des méthodes préférées de gélification 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 en substituant le sel de fer tel que décrit dans ledit brevet par un sel de cobalt. Ainsi le gel contenant du cobalt, les éléments M et N et le support peut être préparé de la façon décrite ci-après.

20

Une solution aqueuse A de sel de molybdène, de préférence du paramolybdate d'ammonium, présentant une concentration comprise entre 1 et 2,5 atom.g de molybdène par litre est introduite dans un réacteur et agitée à une température inférieure à 20°C. A cette solution A est ajoutée une solution aqueuse B contenant un sel de cobalt, préférentiellement du nitrate de cobalt, à une concentration supérieure à 1 atom.g par litre. Une suspension colloïdale est alors obtenue. Cette suspension peut éventuellement être durcie lors d'un réchauffement lent sous agitation faible ( $v < 1000$  rpm). Un vieillissement effectué à une température supérieure à 10°C résulte en l'obtention d'un gel homogène. Si nécessaire, le gel peut être déshydraté à une température comprise entre 40 et 150°C, de préférence entre 50 et 90°C. Il est ensuite 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 et 200°C, puis calciné, par exemple sous un courant d'azote ou d'air à une température comprise par exemple entre 200 et 800°C. Le support peut être introduit à tout étape de la préparation telle que décrite ci-dessus ; il est de préférence introduit dans la solution A ou dans la solution B, préférentiellement sous une forme finement divisée c'est-à-dire telle que les grains ont une taille inférieure à 250 µm de préférence.

10

Une autre des méthodes préférées de gélification est décrite ci-après.

Elle consiste en la préparation d'un gel obtenu en mélangeant une solution A contenant un composé organométallique, de préférence un alcoxyde de l'élément précurseur du support, dissous dans un solvant organique, de préférence un alcool, et une solution aqueuse B contenant un sel de cobalt, au moins un sel d'élément M et au moins un sel d'élément N et contenant également un acide minéral qui accélère la gélification tel que par exemple l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. Lesdits sels de cobalt et d'éléments M et N sont par exemple des halogénures, des nitrates, des acétates, des oxalates, des sulfates, des complexes formés avec un polyacide ou un acide alcool et ses sels ou des complexes formés avec les acétylacétonates, ou tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse. Le mélange des solutions A et B sous agitation en présence dudit acide conduit à l'obtention d'un gel qui est formé en moins de 10 mn et à une température comprise entre 20 et 80°C. Le gel ainsi formé est séparé des solvants résiduels par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par centrifugation ou filtration, puis séché, par exemple sous un courant d'azote ou d'air à une température comprise entre 80 et

200°C, et enfin calciné, par exemple sous un courant d'air ou d'azote à une température comprise entre 200 et 800°C.

5 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 préparation d'une solution d'imprégnation à partir d'un gel solide amorphe et d'alkanolamine, puis à imprégner un support avec cette solution.

10

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  
15 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  
20 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 C<sub>5</sub><sup>+</sup> par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés, à partir d'un gaz de synthèse. La présente invention concerne donc  
25 également un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse en présence d'un catalyseur préparé selon l'invention.

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

Le catalyseur, chargé dans un réacteur, est tout d'abord préréduit par mise en contact avec un mélange de gaz  
35 inerte (azote par exemple) et d'au moins un composé 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.

5 La préréduction est menée entre 150°C et 600°C, de  
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  
10 déroule en phase liquide.

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

La vitesse volumétrique horaire est habituellement  
comprise entre 100 et 10 000 volumes de gaz de synthèse par  
20 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<sub>2</sub>: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.

25 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  
30 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.

35 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  
5 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  
10 toutefois en limiter la portée.

#### EXEMPLE 1: Catalyseur A

Un support silice est imprégné (étape a) ) par une  
15 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) ).

20 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) ).

25 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  
30 l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, et le volume  
poreux du support par le volume poreux du support imprégné  
de cobalt.

On dépose ensuite 3% poids de potassium (élément N)  
35 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).

5           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 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 3: Catalyseur C

La préparation du catalyseur C diffère de celle décrite dans l'exemple 1 en ce que l'on dépose simultanément 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 sodium par rapport au poids de silice selon les étapes a) à e).

EXEMPLE 4: Catalyseur D

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 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).

5           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  
10 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)  
15 à e), puis 0,8 % poids de potassium par rapport au poids de silice selon le protocole décrit dans les étapes a) à e)

EXEMPLE 6: Catalyseur F

La préparation du catalyseur F diffère de celle  
20 décrite dans l'exemple 3 en ce que l'on dépose 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  
25 d'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté selon les étapes a) 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

30 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 ,  
35 par imprégnation avec une solution contenant à la fois du 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).

5           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 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 d'oxyde de titane selon le protocole 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 d'oxyde de cérium 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-alumine selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

5                    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,  
10 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'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis dans un second temps 0,2 % poids de potassium par  
15 rapport au poids de silice, par imprégnation avec une solution de nitrate de potassium, selon le protocole décrit dans les étapes a) à e).

20                    EXEMPLE 12: Catalyseur L

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,  
25 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 tetrahydraté, selon les étapes a) à e), puis dans un second temps 0,5 % poids de cuivre par  
30 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

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 tetrahydraté, 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).

## EXEMPLE 14: Catalyseur P

140 ml d'une solution contenant 49,05 g d'heptamolybdate d'ammonium (0,28 moles  $\text{MoO}_3$ ) sont introduits dans un réacteur agité contenant 300 ml d'eau refroidie à 8°C (solution A). Une solution contenant 233 g de nitrate de cobalt hexahydraté (0,80 moles  $\text{Co}^{2+}$ ) et 1,6 g de nitrate de potassium (0,016 moles  $\text{K}^+$ ), 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  $\text{MoO}_3$ ) et 21,8 g de métatungstate d'ammonium à 92,05 %  $\text{WO}_3$  (0,086 moles  $\text{WC}_3$ ) 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  $\text{Co}^{2+}$ ) et 1,6 g de nitrate de potassium (0,016 moles  $\text{K}^+$ ), 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.

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 Q obtenu contient 21,6 % poids de cobalt, 8,3 % poids de molybdène, 7,9 % poids de tungstène et 0,3 % poids de potassium par rapport au poids de silice.

## EXEMPLE 16 (comparatif): Catalyseur R

450 g (5,70 moles) d'hydrogénocarbonate d'ammonium sont dissous dans 3 litres d'eau distillée et agités  
5 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 d'ammonium (4 mmoles) et 89,25 g de nitrate de zinc hexahydraté (0,30 mole), dissous dans 750 ml d'eau  
10 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 (pH= 7,5 à 8,0). Le précipité fin qui en résulte reste suspendu dans la solution agitée pendant toute la période  
15 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 une seconde fois, avant de sécher le précipité dans un four à 150°C pendant 16 heures. Le précipité séché est ensuite  
20 traité sous azote de la manière suivante:

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

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

30

## EXEMPLE 17 (Comparatif): Catalyseur S

18,75 g d'acétylacétonate de cobalt ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ ; 52,5 mmoles) sont dissous dans 750 ml d'acétone. La solution  
35 est ajoutée lentement dans un bécher contenant 60 g de  $\text{CeO}_2$ , une forte agitation est maintenue, puis le mélange est

évaporé lentement sous vide au ROTAVAPOR jusqu'à obtenir une 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  
5 sous air dans une étuve à 150°C. Le produit séché est ensuite calciné sous azote dans les conditions suivantes:

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

EXEMPLE 18 (comparatif): Catalyseur T

15

12,5 g de nitrate de cobalt hexahydraté sont dissous dans de l'acétone (53 mmoles) et ajoutés à une solution contenant 25 g de nitrate de lanthane hexahydraté dissous dans l'acétone (57,7 mmoles). La solution est ajoutée  
20 lentement à 50 g de cérine (CeO<sub>2</sub>) sous agitation et avec un broyage simultané jusqu'à obtenir une pâte consistante. Cette pâte 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 la vitesse de 450°C à 3°C/mn,
- Palier de 6 heures à 450°C,
- Refroidissement jusqu'à l'ambiante à la vitesse de  
30 10°C/mn.

Les catalyseurs décrits dans les exemples 1 à 18 sont testés en phase gazeuse dans une unité pilote fonctionnant en continu et opérant sur 20 cm<sup>3</sup> de catalyseur.

35

Les catalyseurs A à L et O à Q (exemples 1 à 15 selon l'invention) sont préalablement réduits in situ jusqu'à

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.

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

- Montée de la température ambiante à 125°C à la vitesse de 2°C/mn,
- 10 - Palier de 2 heures à 125°C,
- 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,
- 15 - Refroidissement jusqu'à la température ambiante.

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

- 20 - 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
- 25 vitesse de 10°C/mn.

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

- 30 - Température comprise entre 200 °C et 240°C
- Pression 2MPa
- Vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 600 h<sup>-1</sup> et 2000 h<sup>-1</sup>
- 35 - H<sub>2</sub>:CO = 2:1

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

5 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.

10 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.

15 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<sup>-1</sup>).

20 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  
25 Le tableau 3 présente la distribution des hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés synthétisés dans ces conditions.

30 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  
35 atomes de carbone par molécule (hydrocarbures C<sub>5</sub><sup>+</sup>). 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  
5 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.

10

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 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, d'où une  
15 proportion d'hydrocarbures C<sub>5</sub><sup>+</sup> formés inférieure à 80 % 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 <sup>2</sup> /g)
1	A	5	Mo	1,5	K	3	SiO <sub>2</sub>	65
2	B	10	Mo	3	K	0,6	SiO <sub>2</sub>	55
3	C	25	Mo	2,6	Na	0,8	SiO <sub>2</sub>	38
4	D	30	Mo	1,1	K	0,7	SiO <sub>2</sub>	80
5	E	30	Mo	5	K	0,8	SiO <sub>2</sub>	260
6	F	50	Mo	10	K	0,5	SiO <sub>2</sub>	65
7	G	30	W	1,1	Na	1	SiO <sub>2</sub>	55
8	H	20	Mo	1,3	K	2	TiO <sub>2</sub>	30
9	I	25	Mo	1,5	K	0,6	CeO <sub>2</sub>	75
10	J	30	Mo	2,0	Na	0,6	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
11	K	20	Mo	1,1	K	0,2	SiO <sub>2</sub>	55
12	L	30	Mo	2,6	Cu	0,5	SiO <sub>2</sub>	55
13	O	25	Mo	2	U	1	SiO <sub>2</sub>	55
17 (comparatif)	S	5,2	--	--	--	--	CeO <sub>2</sub>	75
18 (comparatif)	T	5,1	--	--	La	15,9	ZnO	75

TABLEAU 2 : CONVERSION DU GAZ DE SYNTHÈSE EN HYDROCARBURES

Catalyseur	Température (°C)	V.V.H. (h <sup>-1</sup> )	CONV.CO (% Vol.)	Productivité * (kg/(m <sup>3</sup> 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 m<sup>3</sup> de catalyseur et par heure.

TABLEAU 3 : DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA REACTION

CATALYSEUR	HYDROCARBURES PRODUITS (% POIDS)				
	C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
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 C<sub>5</sub><sup>+</sup> par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés, à partir d'un mélange constitué d'oxydes de carbone (CO,CO<sub>2</sub>) et d'hydrogène, appelé gaz de synthèse, en présence d'un catalyseur préparé par gélification contenant du cobalt, au moins un élément M 10 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 praséodyme et le néodyme, dans lequel le cobalt et les 15 éléments M et N sont dispersés sur 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
- 20 . 0,01 - 15 % pour l'élément N

2. Procédé selon la revendication 1 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 25 les éléments suivants: Si, Al, Ti, Zr, Sn, Zn, Mg, Ln (où Ln est une terre rare).

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

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

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 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.

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

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 H<sub>2</sub>:CO compris entre 1:1 et 3:1.

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 H<sub>2</sub>:CO compris entre 1,2:1 et 2,5:1.

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

plusieurs hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone par molécule.

5 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.

10 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.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 4115  
BE 9200575

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X	WO-A-86 00296 (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	C10G2/00 C07C1/04
D,X	& US-A-4 632 941 (UNION CARBIDE) -----	1-7	
A	US-A-4 039 302 (BATTELLE DEVELOPMENT CORP.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C10G C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 Février 1994		De Herdt, O	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1  
EPO FORM 1503 01.82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4115  
BE 9200575

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-02-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-8600296	16-01-86	US-A- 4579830	01-04-86
		AU-B- 585873	29-06-89
		AU-A- 4549785	24-01-86
		CA-A- 1241630	06-09-88
		DE-A- 3566394	29-12-88
		EP-A, B 0187818	23-07-86
		JP-T- 61502545	06-11-86
		US-A- 4632941	30-12-86
US-A-4632941	30-12-86	US-A- 4579830	01-04-86
		AU-B- 585873	29-06-89
		AU-A- 4549785	24-01-86
		CA-A- 1241630	06-09-88
		DE-A- 3566394	29-12-88
		EP-A, B 0187818	23-07-86
		JP-T- 61502545	06-11-86
		WO-A- 8600296	16-01-86
US-A-4039302	02-08-77	AUCUN	